

(51)Int.Cl.		F I			
A 6 2 D	3/00	(2006.01)	A 6 2 D	3/00	3 0 0
B 0 1 J	20/24	(2006.01)	A 6 2 D	3/00	6 2 0
			B 0 1 J	20/24	Z A B C

請求項の数6 (全9頁)

<p>(21)出願番号 特願2000-219231(P2000-219231)</p> <p>(22)出願日 平成12年7月19日(2000.7.19)</p> <p>(65)公開番号 特開2002-035158(P2002-35158A)</p> <p>(43)公開日 平成14年2月5日(2002.2.5)</p> <p>審査請求日 平成14年3月20日(2002.3.20)</p>	<p>(73)特許権者 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号</p> <p>(74)代理人 100110168 弁理士 宮本 晴視</p> <p>(72)発明者 足立 昌子 兵庫県神戸市東灘区住吉台25-10</p> <p>審査官 服部 智</p> <p>(56)参考文献 特開2000-288386(JP,A)</p> <p>(58)調査した分野(Int.Cl., DB名) A62D 3/00 B01J 20/24</p>
--	---

(54)【発明の名称】スフェロゾーム含有物質からなる農薬除去剤及び農薬除去方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

スフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤。

【請求項2】

スフェロゾーム含有物質が植物由来の廃棄物であることを特徴とする請求項1に記載の非水溶性農薬除去剤。

【請求項3】

植物由来のスフェロゾーム含有廃棄物が食品加工製造工程からのものであることを特徴とする請求項2に記載の非水溶性農薬除去剤。

【請求項4】

食品加工製造工程からのスフェロゾーム含有廃棄物が精穀時、搾油時に発生する物、大豆カスからなる群から選択される少なくとも一種からなることを特徴とする請求項3に記載の非水溶性農薬除去剤。

【請求項5】

スフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤は、多孔質ブロック状、顆粒状に成形されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水溶性農薬除去剤。

【請求項6】

非水溶性農薬を含む被処理物とスフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤をペースト状にして処理することを特徴とする非水溶性農薬を除去被処理物から除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、スフェロゾーム含有物質を用いた被処理物から非水溶性農薬を除去する方法に関する。ここで、農薬とは、農薬取締法で義務づけられている「農薬」と表示され、または農薬として登録されたものである。また、非水溶性農薬とは、水への溶解性が20mg/L以下の農薬をいう。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

環境中に色々な形で入り込む化学物質は、そのままの形でまた予想もつかない形（化学反応などにより変化して）で、そこで生育し、生息している多くの植物および動物に対して、大きな影響を与えて来た。その中には人も含まれることは言うまでもない。前記のような化学物質中には、本来人間の日常生活を豊かにしようとして使われてきた化学物質が含まれていることが、環境汚染物質の問題をより複雑、深刻にしている。

農薬は、農作物や農産物に被害を与える生物を防除する目的などで利用されてきたが、多くの自然観察の中で、生物の住む環境の汚染を引き起こし、そこに生息する生物に対し色々な異常を発現させ、食物連鎖の中で、知らず知らずの内に、かつ徐々に人間を含む生物系への影響をじわじわと及ぼし、ようやく綿密な自然観察の中で大きな警鐘となってきた。

しかし、そのような事態に気づいたときには、既に有害と認められる化学物質は自然界に放出され、また貯蔵されており、それら無害化処理には、過去の生産に要した以上の、技術開発および時間が必要であることが認識されている。

【 0 0 0 3 】

このような中で、該有害性が確認され、種々の形で自然界などに放出された化学物質を除去、無害化する手段の開発研究がされている、そのような中には、微生物を利用するもの、触媒を用いるもの、オゾンや超臨界条件など化学反応を利用するもの、焼却や熱分解など物理化学的手段などを用いるものなどがあるが、装置が大がかりであったり、扱う物質の危険性、処理中に起こる複雑な反応などもあって作業性などの点で問題があった。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明者は、前記問題のない、簡易で作業性、安全性が良く、かつコスト的にも有利な廃棄物を有効に利用できる手段があるのではないかと考えた。従って、本発明の課題は、前記考えを実現する新しい有害物質の除去手段を提供することである。該手段を確立するため、本発明者は、先ず取り扱いが安全である処理手段であること、比較的 low コストで入手でき、かつその供給が安定である処理手段を見出すことを基本にして、鋭意検討した。食文化の反映する中で、多くの植物由来の廃棄物が排出されており、これらの廃棄物の中に、前記有害物質の除去の目的にあった有効な手段はないかと考え、種々の植物由来廃棄物を用いた実験をした結果、植物細胞内に存在する顆粒物質であるスフェロゾームが非水溶性化学物質をよく取り込むことを見出し、これを農薬化合物の除去に利用してみたところ、前記本発明の課題を解決できることを見出した。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の第1は、スフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤である。好ましくは、スフェロゾーム含有物質が植物由来の廃棄物であることを特徴とする前記非水溶性農薬除去剤であり、より好ましくは、植物由来のスフェロゾーム含有廃棄物が食品加工製造工程からのものであることを特徴とする前記非水溶性農薬除去剤であり、更に好ましくは、食品加工製造工程からのスフェロゾーム含有廃棄物が精穀（精米、精麦など）時、搾油（ゴマ、菜種、大豆、亜麻仁など）時に発生する物、大豆カスからなる群から選択される少なくとも一種からなることを特徴とする前記非水溶性農薬除去剤である。

【 0 0 0 6 】

非水溶性農薬除去剤とし利用する食品加工製造工程からの廃棄物は、そのままの形態でも

10

20

30

40

50

該農薬の取り込み除去に利用できるが、好ましくは、該スフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤は、多孔質ブロック状、顆粒状に成形されていることを特徴とする前記非水溶性農薬除去剤である。

【 0 0 0 7 】

本発明の第 2 は、非水溶性農薬を含む被処理物とスフェロゾームを含有する非水溶性農薬除去剤をペースト状にして処理することを特徴とする非水溶性農薬を除去被処理物から除去する方法である。

【 0 0 0 8 】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

10

A . スフェロゾーム含有物質。

1 . スフェロゾームは植物細胞内に存在する顆粒物質であり、本発明で使用される植物由来の物質はスフェロゾームを含有するものであればよく、スフェロゾームを含有するものが食品加工段階のどの段階、例えば米ぬかにおいては、精米時の、または無洗米から得られるものでも変わりがない〔該スフェロゾーム（細胞器官）は精米時にすりつぶされるが、農薬の取り込みに何らの影響もない〕。また、大豆からの廃棄物としては、搾油後のものでも豆腐加工工程でのおからでも、非水溶性農薬の取込効果に本質的な違いはない。

2 . スフェロゾームを含有する植物由来の物質としては、精穀、精米（搗精）、精麦などの時に発生するぬか、ふすま類、ゴマ、菜種、大豆、亜麻仁などの搾油時に発生する搾油かす類、大豆カス、オカラなどを好ましいものとして挙げることができる。

20

3 . 単離したスフェロゾームの農薬の除去効果の実験

Moreauらの方法〔文献：Moreau R.A., Liu K., Huang A.H.C., Plant Physiol. 65,1176-1180 (1980)〕を参考にしてスフェロゾームを単離して用いる。米ぬかを5gを乳鉢に入れ、スフェロゾーム単離用調製液（スクロース、EDTA、KCL、MgCl₂、並びにDithiothreitolを含むトリシン緩衝液）40mLを加え、磨砕して、4枚重ねたガーゼで磨砕液をろ過し、ろ液を重力加速度30,000gで20分間遠心分離を行った。スフェロゾームは液表面に浮遊状に集まるので、これをマイクロスポーテルで採取した。採取したスフェロゾームに更に上記単離用調製液を加え、再度30,000gで20分間遠心分離を行い、生成されたスフェロゾームを得た。米ぬか5gから得られたスフェロゾームは約0.34gであった。

4 . スフェロゾームを含有する植物由来の物質を用いた農薬の除去効果の実験の場合には、精製水中に該植物由来の物質を加えペースト状などの形態で用いる。

30

【 0 0 0 9 】

【実施例】

A . 実験手法

100mLの三角フラスコに精製水99mLを入れ、これに非水溶性農薬を含有する農薬標準溶液（5μg/mL）1.0mLとスフェロゾームまたはスフェロゾーム含有化合物（1.0g）を加え、栓をし、パラフィルムで封をした後スターラーで90分間攪拌し反応させた。反応終了後直ちにろ紙で該スフェロゾーム含有化合物除き、そのろ液50.0mLを分液ロートに移し、ヘキサン5.0mLを加えて1分間振とうした。ヘキサン層をろ過後、これをガスクロマトグラフまたは高速液体ガスクロマトグラフに適用して、前記非水溶性農薬の定量を行う。

40

ガスクロマトグラフ：装置GC-14B：島津製作所製

検出器：EDC

カラム：信和化工株式会社ULBON HR-52(0.53mmI.D×30mLD,5.0μm)

カラム温度：180-260、

注入口温度：225-270

検出器温度：280

キャリアーガス：N₂ 3.8mL/min

注入量：1 μL

高速クロマトグラフの測定条件

50

装置：島津制作所製のLC-6A

検出器：島津制作所製のSPD-6AV型UV検出器およびRF-10AXL型蛍光検出器

カラム：YMC社製のJsphere ODS-M80(250x4.6 mmI.D.)

【 0 0 1 0 】

実施例 1

表 1 (米ぬかによる農薬の除去) に示す 21 の化合物を含有する溶液 (表 1 に反応前及び反応後の濃度が示されている。) を米ぬか 10g/L を加えて 90 分間処理し、それぞれの農薬 (ヘキサクロロベンゼンは農薬として登録されていない) の除去率を示す。

【 0 0 1 1 】

【表 1】

10

米ぬかによる農薬の除去

化合物	濃度 ($\mu\text{g/L}$)		除去効率 (%) *
	処理前	処理後	
1.Captan	50.0	1.1-1.3	97.0 \pm 0.2
2.Chlomethoxyfen	50.0	4.2-6.7	87.2 \pm 1.2
3.GNP	50.0	2.1-2.9	93.5 \pm 0.8
4.Cypermethrin	2000	123-197	88.2 \pm 4.2
5.Dichlofluanid	50.0	0.55-1.1	98.8 \pm 0.2
6.Fenoxycarb	50.0	23-25	51.7 \pm 2.4
7.Fthalide	50.0	20-24	53.6 \pm 3.4
8. α -HCH	50.0	7.2-8.9	83.0 \pm 2.4
9.Hexachlorobenzene	50.0	1.6-1.8	86.4 \pm 1.2
10.Hexythiazon	50.0	11-12	70.6 \pm 0.4
11.Kelthane	50.0	2.1-6.9	88.9 \pm 3.6
12.Methoprene	50.0	3.4-5.2	77.7 \pm 4.0
13.Methyl-2-Benzimidazolecarbamate	50.0	35-40	22.2 \pm 5.0
14.Oxadiazon	50.0	7.6-9.5	77.5 \pm 2.0
15.Phoxim	50.0	13-18	66.6 \pm 4.4
16.Propyzamide	50.0	27-28	39.5 \pm 4.4
17.Pyrazoxyfen	50.0	11-17	69.6 \pm 3.2
18.Tetradifon	50.0	2.7-3.3	92.2 \pm 1.0
19.Chlorobenzilate	50.0	3.2-4.2	77.9 \pm 0.9
20.Thiuram	50.0	22-24	54.8 \pm 3.3
21.Chlorothalonil	50.0	1.5-1.6	84.2 \pm 0.1

20

30

【 0 0 1 2 】

表中の農薬類の説明。

40

米ぬか：10g/L， 反応時間：90分

* = 平均値からの 4 回の標準偏差

1.Captan=キャプタン (塩素を含むフタルイミド系薬剤、水 3.3 mg/L)

2.Chlomethoxyfen=クロメトキシフェン (5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitroanisole, 水 0.3 mg/L)

3.GNP= 4-nitrophenyl-2,4,6-trichlorophenyl ether, (水 0.25mg/L)

4.Cypermethrin=シベルメトリン [(RS)-cyano-3-phenoxbenzyl(1RS,3RS)-(1RS,3RS)-3-(2,2-dichlorovinyl)-dimethylcyclo-propanecarboxylate、水 0.0005-0.001mg]

5.Dichlofluanid=ジクロフルアニド (スルフェン酸系、N-(dichlorofluoromethylthio)-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamide、1.3mg/L)

50

- 6.Fenoxycarb=フェノキシカルブ(ethyl 2-(4-phenoxy)ethylcarbamate、水5.66 mg/L)
 7.Fthalide=フサライド(4,5,6,7-tetrachlorophthalide、水0.09mg/100mL)
 8. - HCH= - H C H (BHC、1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane、水1.13mg/L)9.Hexachlorobenzene=ヘキサクロロベンゼン(日本では農薬登録されていない。)
 10.Hexythiazon=ヘキシアゾクス〔trans-5-(4-chlorophenyl)-N-cyclohexyl-4-methyl-2-oxothiazolidine-3-carboxamide、水0.05mg/100mL〕
 11.Kslthane=ケルセン〔ジコホル、2,2,2-trichloro-1,1-bis(p-chlorophenyl)ethanol〕水0.8 mg/L〕
 12.Methoprene=メトプレン(isopropyl(E,E)-(RS)-11-methoxy-3,7,11-trimethyldodeca-2,4-dienoate、水1.4mg/L)
 13.Methyl-2-Benzimidazolecarbamate=2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル(カルベンダジム、水28mg/L)
 14.Oxadiazon=オキシジアゾン(2-tert-butyl-4-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazalin-5-one、水0.7 mg/L)
 15.Phoxim=ホキシム(0,0-diethyl -cyanobenzylideneamino-oxyphosphonothioate、水7 mg/L)
 16.Propyzamide=プロピザミド〔3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl-2-propynyl)benz-amide)〕、水1.5mg/100mL〕
 17.Pyrazoxyfen=ピラゾキシフェン〔2-{4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy}acetophenone、水0.09mg,20 〕
 18.Tetradifon=テトラジホン(p-chlorophenyl2,4,5-trichlorophenyl sulfone,0.08 mg/L)
 19.Chlorobenzilate=クロルベンジレート(ethyl 4,4'-dichlorobenzilate、10 mg/L 水)
 20.Thiuram= チウラム(bis(dimethylcarbamoyl)disulfide,30mg/L水)
 21.Chlorothalonil=クロロタロニル(tetrachloroisophthalonitrile,0.6mg/L水)

【 0 0 1 3 】

前記表 1 に記載の農薬類の水溶性 (mg/L) と除去率 (%) の相関を図 1 (米ぬかによる農薬の除去率と水に対する溶解性の相関図) に示す。

図中の番号は表中の化合物に対応する。

非水溶性が大きいほど除去率が高いことを示している。

【 0 0 1 4 】

実施例 2

スフェロゾームを含有する物質を用いた農薬テトラジホンの除去性を示す。

100 mL の三角フラスコに水 99 mL を入れ、これにテトラジホンまたはクロロタロニルの標準溶液を (5 μg/mL) 1.0 mL と各試料 5g (オカラは乾燥重量として 2.5g) から単離したスフェロゾームを加えた。栓をし、パラフィルムで封をした後、スターラーで 90 分間攪拌し反応させた。反応終了後ろ紙でろ過し、テトラジホンはろ液 50.0 mL を、クロロタロニルは 5.0 mL を分液ロートに入れ、精製水を加えて 100 mL にした後、m-キシレン 5.0 mL を加えて 1 分間振とうした。m-キシレン層を、1 P S ろ紙でろ過し、ろ液をガスクロマトグラフに適用して被験物質濃度を定量した。

テトラジホンまたはクロロタロニルに対する効果を表 2 (スフェロゾーム含有物質から単離したスフェロゾームによるテトラジホンの除去) 及び表 3 (スフェロゾーム含有物質から単離したスフェロゾームによるクロロタロニルの除去) に示す。

除去率のデータは 4 回の平均値 ± 標準偏差である。

【 0 0 1 5 】

【 表 2 】

10

20

30

40

スフェロゾーム含有物質から単離したスフェロゾームによるテトラジホンの除去

農 薬	スフェロゾーム含有物質	濃度(μg/L)		除去率(%)
		反応前	反応後	
テトラジホン	ふすま	50.0	4.3-5.3	90.3±0.8
	亜麻仁粕	50.0	4.8-5.8	89.6±1.0
	菜種粕	50.0	7.7-9.6	82.5±2.0
	ダイズ粕	50.0	4.8-5.3	89.9±0.5
	ゴマ粕	50.0	3.7-4.0	92.4±0.4
	オカラ	50.0	0-1.0	98.1±1.9

10

【 0 0 1 6 】

【表 3】

スフェロゾーム含有物質から単離したスフェロゾームによるクロロタロニルの除去

農 薬	スフェロゾーム含有物質	濃度(μg/L)		除去率(%)
		反応前	反応後	
クロロタロニル	ふすま	50.0	9.0-11.0	79.7±1.7
	亜麻仁粕	50.0	4.8-10.7	86.4±5.4
	菜種粕	50.0	10.9-11.8	75.5±3.1
	ダイズ粕	50.0	12.8-14.6	72.4±1.7
	ゴマ粕	50.0	8.8-14.6	77.0±6.0
	オカラ	50.0	4.0-5.3	91.0±1.1

20

【 0 0 1 7 】

実施例 3

米ぬかから単離したスフェロゾームを用いた農薬の除去率を表 4 (米ぬかから単離したスフェロゾームによる農薬の除去) に示す。

除去系に添加したスフェロゾームの量は、 $0.343 \pm 0.009\text{g}$ であり、反応時間は 90 分である。

除去率は、3 回の平均値 ± 標準偏差である。

【 0 0 1 8 】

【表 4】

米ぬかから単離したスフェロゾームによる農薬の除去

農 薬	濃度(μg/L)		除去率(%)
	反応前	反応後	
Captan	50.0	0.94-1.6	97.0±0.4
CNP	50.0	9.9-1.5	73.9±3.2
Dichlofluanid	50.0	0.53-0.84	98.6±0.5
Tetradifon	50.0	8.7-10	81.0±0.9

40

【 0 0 1 9 】

50

実施例 4

なす及びキュウリからの農薬の除去

1) 農薬標準溶液：標準品 10.0mg をアセトンに溶かし、100mL としたものを標準原液として。これを適宜希釈して農薬標準溶液とした。

2) 実験用なす及びキュウリの調製：輪切りにしたなす及びキュウリそれぞれ約 20g の表面に農薬標準溶液 (100 μg/mL) 0.1mL を均一に添加した。添加後 30 分放置した。

3) 米ぬかとの反応：米ぬか 200g に精製水 200mL を加え、良く混和してぬか床とした。このぬか床に前記なす及びキュウリを漬け、一定時間〔30秒(s), 1分(m), 5分, 10分, 15分, 30分, 1時間(h), 2時間, 3時間, 4時間, 6時間及び24時間〕放置して反応させた。反応終了後、なす及びキュウリに付着した米ぬかを紙で拭き取り、農薬の抽出を行った。

10

比較実験はぬか床につけないで同じ時間放置したなす及びキュウリを用いた。

4) なす及びキュウリを細切りして乳鉢中ですり潰した後、三角フラスコにとり、アセトン 100mL を加え 30 分間攪拌した。これを吸引ろ過した後、残渣にアセトン 50mL を加えて再びろ過した。ろ液を合わせ、約 50mL になるまで減圧濃縮した。次にこの液を分液ロートに移し、5% 塩化ナトリウム溶液 200mL とヘキサン 100mL を加えて 5 分間しんとう後、水層とヘキサン層に分けた。更に水層にヘキサン 50mL を加えて同様に操作し、先のヘキサンと合わせた。無水硫酸ナトリウムで脱水し、ろ過後減圧濃縮し、ヘキサン 5mL とした。テトラジホンは Sep-pak フロリジルに負荷し、クロロタロニルは Sep-pak シリカに負荷し、次いでヘキサン 50mL で洗浄後、テトラジホンはヘキサン/エチルエーテル (85:15) 40mL で、クロロタロニルはエチルエーテル/ヘキサン (5:95) 100mL で溶出し、溶出液を減圧濃縮した。

20

これを窒素気流中で乾固し、アセトンで 10.0mL とした。これをガスクロマトグラフに適用して、農薬の定量を行う。

これを表 5 (米ぬかによるキュウリおよびナスからの農薬の除去) に示す。

【 0 0 2 0 】

【表 5】

米ぬかによるキュウリおよびナスからの農薬の除去

農薬	試料	接触時間	30s	1m	5m	10m	15m	30m	1h	3h	4h	6h	24h
テトラジホン	ナス	除去率(%)	50.6	66.7	72.4	80.0	81.2	81.9	82.3	80.1	92.6	—	92.6
		標準偏差	2.1	0.7	1.5	0.3	1.4	1.7	1.3	0.4	0.8	—	0.4
	キュウリ	除去率(%)	54.9	79.0	80.9	83.8	86.2	84.2	83.4	86.7	—	—	94.0
		標準偏差	1.4	1.1	3.4	1.9	3.4	0.4	1.1	2.7	—	—	0.6
クロロタロニル	ナス	除去率(%)	86.9	96.1	—	98.3	—	98.4	—	定量限界以下			
		標準偏差	1.4	0.4	—	0.3	—	0.3	—	—			
	キュウリ	除去率(%)	90.2	96.1	—	98.7	—	98.0	—	99.2			
		標準偏差	0.7	1.0	—	0.1	—	0.2	—	0.1			

30

【 0 0 2 1 】

表 5 における、除去率は 3 回の平均値である。

前記実験の経時試料のガスクロマトグラムを図 2 及び 3 に示す。

【 0 0 2 2 】

ここまでは、主として農薬汚染された食品からの農薬の除去について説明してきたが、緑化地から流出する農薬の除去にもスフェロゾームが有効であることはいうまでもない。すなわち、食料廃棄物を利用して環境の浄化を達成することができ、安全性および取り扱い性の良い環境浄化手段を提供できるという優れた効果がもたらされる。

【 0 0 2 3 】

50

【 発明の 効果 】

以上述べたように、本発明の非水溶性農薬の処理剤は、天然の植物由来の物質を利用するものであるから、該処理剤は、作業性及び安全性が優れ、かつ、食品の加工工程において廃棄物として発生する材料を該処理剤の原料として利用できるから、経済的にも有利であり、更に該食品は多量に消費されるものであるから、該処理剤の原料は安定的に入手することができるという利点もある。このように本発明は、経済的で、安全な非水溶性農薬の処理剤が提供し、かつ安全で、作業性の良い非水溶性農薬の処理方法を提供できるという優れた効果がもたらしたものである。

【 図面の簡単な説明 】

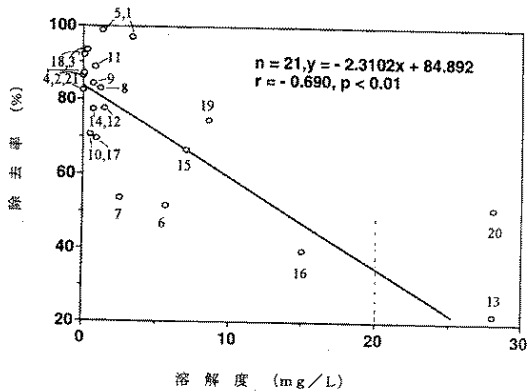
【 図 1 】 米ぬかによる農薬の除去率と水に対する溶解性の相関図

10

【 図 2 】 米ぬか処理によるキュウリからクロロタロニルの除去の経時的变化を示すガスクロマトグラム

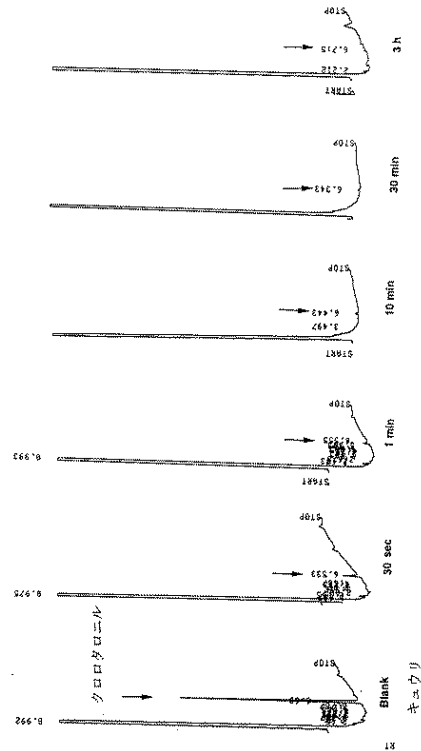
【 図 3 】 米ぬか処理によるナスからテトラジホンの除去の経時的变化を示すガスクロマトグラム

【 図 1 】



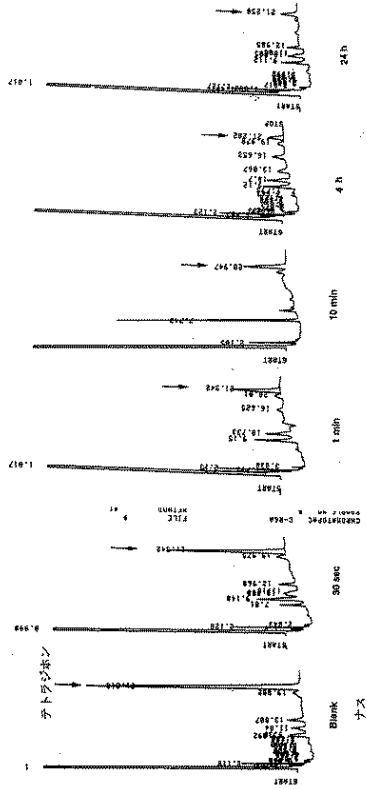
米ぬかによる農薬の除去率と水に対する溶解性の相関図

【 図 2 】



米ぬか処理によるキュウリからクロロタロニルの除去の経時的变化

【 図 3 】



米ぬか処理によるチアゾリジンからチアゾリジンの除去の経時的変化