ノ ー ト

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol.62, No.1, pp.35~37, 1988]

マクワウリ中残留農薬の分布

吉田精作, 楠野滋子*, 今井田雅示

(大阪府立公衆衛生研究所, *環境分析センター)

昭和 62 年 9 月 24 日 受理

Distribution of Pesticide Residues
in Melon (Makuwa-uri)

Seisaku YOSHIDA, Shigeko KUSUNO*
and Masami IMAIDA

Osaka Prefectural Institute of Public Health,
Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537

* Environment Analysis Center Co., Nishinaka-
jima, Yodogawa-ku, Osaka 532

The distribution of organochlorine pesticides in melon (makuwa-uri) was studied. Six kinds of pesticide residues (endrin, dieldrin, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, heptachlor epoxide and β -HCH) were detected in the melon, even though their use in agriculture has been prohibited in Japan for more than ten years. The distribution of endrin or dieldrin was found to differ from that of *p,p'*-DDT. The order of the endrin concentration in three regions of the melon was: seed $\geq$ rind $>$ edible region (sarcocarp), and the sequence was the same with dieldrin (an isomer of endrin). The level of *p,p'*-DDT in melon was rind $>$ sarcocarp $>$ seed, and it was the sequence same with *p,p'*-DDE (a metabolite of *p,p'*-DDT). The pesticide residues in melon probably came from the soil through the roots.

(Received September 24, 1987)

日本では、有機塩素系農薬のうち BHC, DDT が昭和 46 年に、ディルドリンが昭和 48 年に使用禁止となり、その後、それら農薬の環境中濃度は減少してきた。しかし、BHC, DDT, ディルドリンはまだ食品中からしばしば検出され、われわれは常に残留農薬の測定監視を行っている。野菜、果物における BHC, DDT, ディルドリンの検出頻度は、昭和 50 年代後期にはそれらが禁止された直後の昭和 50 年代初期に比べると激減した⁽¹⁾。

われわれは毎年 170 余の野菜、果物を分析しているが、ここ 2, 3 年では BHC, DDT, ディルドリンの検出数はいずれも 10 例以下となり、それらの残留濃度も有機リン剤などの現在使用されている農薬の残留濃度に比べると低い値である⁽²⁾。

BHC, DDT, ディルドリン等の既に使用されていない農薬が野菜、果物から検出される理由には、土壌中の残留農薬や肥料中の残留農薬が野菜、果物の表面に吸着されたり、根から吸収されたりする、また、海外から風で運ばれてきた農薬が雨により落下する⁽³⁾等々の可能性が上げられる。

ディルドリンは以前からキュウリ等のウリ類において他の野菜、果物より高い残留頻度、残留濃度を示すことが認められていた⁽⁴⁾。ウリ類がディルドリンを吸収、蓄積しやすい性質を有すると考えられるが、その理由や機構は不明である。

今回、残留農薬の検査において、マクワウリからエンドリンとディルドリンが検出されるという事例があった。エンドリンも昭和 50 年に使用禁止の農薬である。そこで、エンドリン、ディルドリンのマクワウリ中の分布を果皮、果肉、種子部の 3 部位に分けて比較し、検出された理由、さらに、吸収、蓄積機構解明への手がかりを検索した。このマクワウリからは、同時に DDT, DDE 等も検出されたので、それらの分布についてもエンドリン、ディルドリンの分布と比較検討した。

マクワウリ(滋賀県産)は収去検査後、冷凍保存していたものを果皮、果肉および種子部に分割した。果皮は約 5 mm 厚にむいた。種子部には種子まわりの胎座部分も含めた。試薬は、すべて残留農薬分析用を用いた。

残留農薬の分析は、公定法に準じた改良法を用いて行った⁽⁵⁾。農薬画分は、試料を包丁で細切後アセトン、ヘキサンを加えてホモジナイズし、遠心分離により抽出分離した。抽出液は水洗によりアセトンを除去後、活性炭カラム、次いでフロリジルカラムで精製し、キャピラリーカラムをつけた GC により残留農薬を同定、定量した。GC 条件を Table I に示した。

Fig. 1 にマクワウリ果皮農薬画分のガスクロマトグラムを示す。果皮からは 6 種類の残留農薬が検出された。Table II は、検出された残留農薬の果皮、果肉、種子部における濃度を示す。それぞれの残留農薬について各部位の濃度を比較すると、ディルドリンとエンドリンは、果皮と種子部で果肉より濃度が高く、DDT と DDE は

Table I. GC Conditions

Model : HP 5792 A with ^{63}Ni (15 mCi)-ECD ;
Integrator, HP 3390 A
Column : DB-5 (J & W), 30 m $\times$ 0.3 mm i.d.,
0.25 μm film thickness
Temp. : Det., 320°C ; Inj., 210°C ;
Column, 100°C $\rightarrow$ 280°C, 4°C/min
Gas : Ar/CH ₄ (95/5) ; makeup, 50 ml/min ;
carrier, 1.2 ml/min (28.3 cm/sec)
Sample size : 2 μl

Table II. Concentration of Pesticide Residues in a Melon (Makuwa-uri)

	Rind	Fruit	Seed
Endrin	0.039	0.028	0.040
Dieldrin	0.012	0.004	0.013
<i>p, p'</i> -DDT	0.051	0.028	0.018
<i>p, p'</i> -DDE	0.015	0.002	ND
HCE	0.005	0.004	0.006
β -HCH	0.005	ND	ND

$\mu\text{g/g}$ on whole basis ; ND (not detected) < 0.001 $\mu\text{g/g}$; HCE, heptachlor epoxide

果皮で最も高く、次に果肉が高く、種子部で最も低くなっている。ドリ剤、DDT 類ともに果皮における濃度が高いが、その分布パターンは両者で異なっていることがわかる。ディルドリンとエンドリンは異性体であり、DDE は DDT の代謝物であることから、骨格構造の同じものは同じ挙動をすること、構造の違うものはマクワウリ生体内での残留挙動が異なることがわかる。HCE はドリ剤と類似構造であるので、ドリ剤と同じ分布をすると考えられる。

残留農薬は一般的に試料中の脂肪に溶解しており、脂肪含量は高い部位に多く含まれると考えられる。各部位の脂肪含量を測定すると、果皮 0.14%、果肉 0.02%、種子部 0.32% と種子部で最も高かった。果肉中の脂肪含量が非常に低いのに対し、果肉中の残留農薬濃度が、他の部位に比べてそれほど低くないことは注目値する。また、DDT の濃度分布が各部位の脂肪含量と相関せず、脂肪含量の高い種子部で果肉よりも低濃度であること、そして、エンドリンにおいても部位別の濃度分布が脂肪含量と相関関係にないことは、単に試料の脂肪含量が残留農薬の分布を決める主な因子ではないこと、農薬の構造や植物の生理に関するような他の重要な因子があることを示したといえる。

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Pesticide Residues in the Rind of a Melon (Makuwa-uri). a, Standard (endrin) ; b, sample (rind) ; c, standard mixture (1, α -HCH ; 2, β -HCH ; 3, γ -HCH ; 4, δ -HCH ; 5, heptachlor epoxide ; 6, *p, p'*-DDE ; 7, dieldrin ; 8, *p, p'*-DDD ; 9, *p, p'*-DDT)

今回の場合、ドリ剤、DDT や BHC 等々既に使用禁止となった農薬が検出された原因は土壌であると考えられた。土壌中にこれら農薬が高濃度で残留しており、それらが根から吸収されたのであろう。マクワウリの栽培においては、実が腐るのを防ぐため、直接実と土壌が接触しないようにしてあり、果皮からの農薬の吸収は考えられない。また、使用する肥料は無機のものが多く、ディルドリンや DDT を含む魚介類を肥料に使用することは少ない。土壌は改良のためよく入れ換えをするが、この入れ換え用の土壌は何年か前に使ったものを野積みにしてあることが多い。ディルドリンや DDT が使用禁止になってから既に約 15 年が経過するが、ディルドリンや DDT は非常に安定な化合物であり、以前使用された量が大量であることを考えると、高濃度でディルドリンや DDT が含まれている土壌が野積みでまだ残っていることは十分考えられることであり、土壌についても残留農薬の検査をしておく必要がある。

今回検出されたエンドリンの濃度は、食品衛生法の残留基準や 1 日許容摂取量と比較すると、やや高い値といえる。マクワウリ、メロンについては食品衛生法でエンドリン、ディルドリンの残留基準値が定められていないが、他の大部分の果物においてはエンドリン、ディルドリンとも検出されてはならないとなっている。エンドリン、ディルドリンは毒性が強く、1 日許容摂取量 (ADI) はそれぞれ 0.0002 mg/kg 体重、0.0001 mg/kg 体重と非常に小さい値である。体重 50 kg の人がエンドリン濃度 0.028 $\mu\text{g/g}$ のマクワウリを約 360 g 食べると ADI (体重 50 kg だと 10 μg) を越えるエンドリン摂取量と

なる。この 360 g という量はそれほど多い量ではないし、体重の少ない子供では、大人と同じ量を食べることもあり、ADI を越えるエンドリン摂取量となる可能性はさらに高くなる。ただ、この量を一生摂取するのではないので、直ちに毒性発現に結びつくことはない。DDT の場合は、ADI が 0.005 mg/kg 体重とドリン剤に比べて 10 倍以上であり、このマクワウリ中の濃度では ADI に達することはないであろう。

日本においては、使用禁止になった有機塩素系農薬による環境汚染は確かに少なくなったように思えるが、有機リン剤等の農薬の使用量は減っておらず、また、世界的にはまだ BHC や DDT も使用されており⁶⁾、残留農薬の汚染は続きそうである。今回のように、10 数年も前に使用禁止になった農薬が、高濃度で検出されることは

今後とも十分予測されるので、残留農薬の測定監視を緩めることはできない。また、ウリ科のみが土壌中の残留農薬を吸収し、濃縮するのか、ドリン剤が特異的に吸収されやすいのか等々研究課題が残るところである。

- (1) 吉田精作, 小西良昌: 日本栄養食糧学会第 25 回近畿支部大会講演抄録集, 1986, p.48.
- (2) 小西良昌, 吉田精作, 今井田雅示: 大阪府立公衛研所報, 食品衛生編, 18, 63 (1987).
- (3) 河村太郎: 第 22 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 1985, p.166.
- (4) 齊藤行生: 食品衛生研究, 37, 7 (1987).
- (5) 小西良昌, 吉田精作, 中村彰夫: 第 23 回全国衛生化学技術協議会年会, 講演集, 1986, p.70.
- (6) 浅川 勝: 食品衛生研究, 35, 33 (1985).