残留農薬の衛生学的研究

第3報 人体組織および各種試料中の残留有機塩素農薬の定量

Hygienic Studies on Pesticide Residues

Part 3. Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Human Tissues and Other Samples

広島大学医学部衛生学教室

(主任 大川富雄教授)

鎌 田 俊 彦

Toshihiko Kamada

Department of Hygiene, School of Medicine, Hiroshima University, Hiroshima

In the present study, farm products, animal fat, cow and human milk as well as human tissues were collected and investigation of contamination by organochlorine pesticides was done by means of gas chromatography. BHC and DDT residues were found to be widely distributed. As the pesticides were observed in animal tissues more than in farm products an accumulation was noted in animal tissues. Pesticide concentrations among the animals varied presumably due to concentration differences among the different fodders. It is reasonably observed that pesticides remain longer in human tissues as the human diet includes animal tissue which has been previously contaminated by the pesticides.

I 緒 言

BHC, DDT, ディルドリン等の有機塩素農薬による生活環境, あるいは人体の汚染が注目されている。これらの農薬は害虫の駆除の目的には極めて有効であるが, その高い安定性のために農作物¹⁾だけでなく, 動物性食品²⁾, あるいは人体^{3)~6)}および人乳⁷⁾等へも濃縮, 残留する。したがって, 人体内へ移行, 蓄積した有機塩素農薬による慢性障害が心配されている。

残留有機塩素農薬による明らかな慢性中毒の報告はないが, 動物実験では肝臓障害が認められ, また, DDTのみならず BHC においても肝臓癌^{9), 10)}を生じることが最近報告されている。

現在, 農作物, 牛乳等に対して有機塩素農薬の残留許容量が設定され, さらに農作物への使用が禁止されている。しかし, 環境が広く汚染されているので農作物はともかく, 人体等に蓄積している農薬濃度が低下するのにかなりの期間がかかるものと考えられる。また, 有機塩素農薬に代って今後使用される新しい農薬による環境汚

染も心配される。

著者は前報^{11), 12)}で, BHC のラット体内への蓄積, 排泄, 分解および異性化について報告し, また, 牛乳の BHC 汚染原因を検索して, 今後の汚染問題について考察した。本報は農作物, 動物脂肪, 牛乳, 人乳および人体組織中の残留有機塩素農薬をガスクロマトグラフにより定量して, 使用禁止前のこれらの農薬による汚染状態を調べたものである。

II 研究 方 法

1. 試 料

試料の大部分は広島県内で採取したものであるが, 一部分は市販品である。

農作物: 市販品(広島, 島根, 岡山県産)を購入して使用した。(昭和43年8月)

牛, 豚脂肪: 市販の脂肪組織を70℃に加熱して脂肪をとかし, 乾燥濾紙で濾過して脂肪を得た。(昭和43年11月)

牛乳(生乳): 前報¹²⁾で報告したように, 県内の2ヵ所

の農家の牛より採取した。(昭和46年1月)

人乳：広島市内および近郊在住の婦人の産後2～9日目の人乳である。(昭和43年11～12月)

人体組織：病理学教室より提供を受けた，解剖後ホルマリン処理した脂肪組織，肝臓，腎臓である。比較的新しいものであるが，重量変化が生じているから，80℃，5時間の乾燥重量に換算した農薬濃度も求めた。また，脂肪組織については抽出した脂肪の農薬濃度を求めた。(昭和46年1月)

2. 分析方法

試料中の有機塩素農薬の分析は，前報^{(11), (12)}と同様にAOAC法⁽¹³⁾で抽出，クリアップを行ない，2% EGAおよび5% DC-11の2つのカラムを用いるガスクロマトグラフィー，あるいは10% DC-200および15% QF-1+10% DC-200 (1:1) カラムで，農薬を同定，定量した。なお，生体試料からの脂肪の抽出は前報と同様に，少量のシュウ酸カリウムおよびメチルアルコールを加えてホモジナイズしたのち，分液ロートへ移し，エチルエーテル，*n*-ヘキサンを加えて振とう抽出した。

III 結果および考察

1. 農作物

農作物中の残留有機塩素農薬の定量結果を表1に示す。

表1 農作物中の残留有機塩素農薬

単位：ppm

試 料	B H C	D D T
ブ ド ウ	0.09	N. D.
ク	0.18	0.02
ト マ ト	0.10	N. D.
モ モ	0.15	0.95
キ ャ ベ ツ	0.10	0.10
キ ュ ウ リ	0.07	0.03
ナ ス	0.05	N. D.
ピ ー マ ン	0.07	0.08

N.D. : non-detectable

BHCは全試料中に検出されたが残留量は少なく，大部分は0.1ppm以下であり，0.1ppmを越えたのはブドウ0.18ppm，モモ0.15ppmである。

DDTは検出されないものが多かったが，モモに0.95ppmの高濃度のDDTが検出された。しかし，このDDTは前報の稲わら中のBHCと同様に，大部分がモモの表皮に付着したDDTと考えられ，可食部については問題にするほどのDDT濃度ではないものと推察される。な

お，農作物中のBHC異性体の組成は γ -BHCがもっとも多く，ついで α -BHC， β -BHCの順である。DDTについては p ， p' -DDTが主で，その他 o ， p' -DDTがかなり含まれるが， p ， p' -DDEは非常に少ない。また，ディルドリンは検出されなかった。

瀬戸内海地域は温暖多湿な気候のために農作物の病虫害が多く，農薬の使用量が多いと言われているが，この分析結果だけを見れば，他地域に比べて農作物が農薬により高度に汚染されているとは言えない。

2. 牛，豚脂肪

牛および豚脂肪中の残留有機塩素農薬の定量結果を表2に示す。

表2 牛，豚脂肪中の残留有機塩素農薬

単位：ppm

試 料	B H C	D D T
牛 脂 肪	5.6	0.25
ク	7.8	0.20
ク	9.6	0.15
ク	10.5	0.15
ク	12.1	0.59
豚 脂 肪	0.21	0.10
ク	0.36	0.77
ク	0.38	0.43
ク	0.39	2.3

牛脂肪については，BHC濃度が5.6～12.1ppmで非常に高く，DDT濃度は低くて0.15～0.59ppmであった。

豚脂肪については，BHC濃度が0.21～0.39ppmで低く，逆にDDT濃度の方が高くて0.10～2.3ppmであった。

BHC濃度から見れば牛脂は豚脂の数10倍であるが，DDT濃度については，逆に豚脂が牛脂の数倍の濃度である。この相違は動物による農薬の代謝の相違ではなく摂取飼料中の農薬の種類および含有量の相違によるものと考えられる。なお，牛，豚脂肪中に残留するBHCおよびDDTの大部分はそれぞれ β -BHCおよび p ， p' -DDEである。

3. 人乳および牛乳

人乳については(表3)，BHC濃度がほぼ0.07～0.16ppmであるが，1例だけ0.31ppmの高い値を示した。DDT濃度は0.41ppmの1例を除けば0.09～0.18ppmであり，BHCに比べて残留濃度は少し高い。

この人乳中残留BHCおよびDDTをイギリスにおけ

表3 人乳中の残留有機塩素農薬

単位: ppm

試料	B H C	D D T
1	0.07	0.13
2	0.07	0.08
3	0.08	0.14
4	0.08	0.17
5	0.10	0.14
6	0.16	0.41
7*(1)	0.10	0.14
(2)	0.07	0.16
(3)	0.31	0.18

*(1), (2), (3) はそれぞれ同一人の産後2日目,
4日目, 7日目の人乳

る調査成績⁷⁾と比較すると, DDT は同程度の残留濃度であるが BHC ははるかに高濃度である。

牛乳については(表4)前報¹²⁾ですでに報告したように, 牛が摂取する飼料中の農薬(とくに稲わらのBHC)によって端的な差があり, BHC がBHC 汚染地域の牛乳で0.28~0.63ppm, 汚染の少ない地域の牛乳では0.02 ppm である。これに対して DDT は両地域の牛乳とも低く, それぞれ0.02~0.09ppm, 0.01ppm に過ぎない。

表4 牛乳中の残留有機塩素農薬

単位: ppm

試料	B H C	D D T
汚染地域牛乳	0.28	0.03
〃	0.63	0.02
〃	0.44	0.09
対照地域牛乳	0.02	0.01
〃	0.02	0.01
〃	0.02	0.01

調査時期は異なるが, 人乳と牛乳の残留農薬濃度を比較すると, 人乳の BHC 濃度は BHC 汚染地域牛乳と対照地域牛乳の中間の値であり, DDT 濃度は牛乳に比べてはるかに高い。人乳と牛乳の間のこの相違は人と牛の摂取食餌の違いによるものであろう。

なお, 人乳あるいは牛乳中に残留する BHC および DDT の大部分はそれぞれ β -BHC および p, p' -DDE である。

4. 人体組織

人の肝臓, 腎臓, 脂肪組織中の残留有機塩素農薬の定量結果を表5に示す。湿重量あたりの農薬濃度だけでなく, 肝, 腎については80℃, 5時間の乾燥重量に換算し

表5 人体組織中の残留有機塩素農薬

no.	性・年齢 死 因	臓器・組織	β -BHC	γ -BHC	総BHC	p, p' -DDE	p, p' -DDT	総DDT	Dieldrin
1	女・51 肺 結 核	肝 臓	0.79 (2.6)	0.09 (0.29)	0.90 (0.9)	0.33 (1.1)	0.18 (0.59)	0.51 (1.7)	0.06 (0.20)
		腎 臓	0.10 (0.54)	0.09 (0.51)	0.20 (1.1)	0.06 (0.34)	<0.01 (<0.03)	0.06 (0.34)	N.D.
		脂肪組織	1.6 [2.1]	0.09 [0.12]	1.7 [2.3]	0.60 [0.79]	0.30 [0.39]	0.90 [1.2]	0.12 [0.16]
2	女・70 横 行 結 腸 癌	肝 臓	1.1 (4.2)	0.04 (0.14)	1.2 (4.4)	0.20 (0.76)	0.13 (0.47)	0.33 (1.2)	0.04 (0.14)
		腎 臓	0.03 (0.22)	0.06 (0.38)	0.09 (0.60)	0.02 (0.12)	0.02 (0.13)	0.04 (0.24)	N.D.
		脂肪組織	5.2 [8.3]	0.14 [0.22]	5.4 [8.7]	0.83 [1.3]	0.30 [0.48]	1.1 [1.8]	0.09 [0.14]
3	男・55 慢 白 性 骨 血 髄 性 病	肝 臓	0.31 (1.2)	0.10 (0.38)	0.41 (1.6)	0.11 (0.42)	0.06 (0.23)	0.17 (0.65)	0.02 (0.09)
		腎 臓	0.38 (2.2)	0.14 (0.80)	0.52 (3.0)	0.14 (0.84)	<0.01 (<0.03)	0.14 (0.84)	0.01 (0.06)
		脂肪組織	5.7 [11.2]	0.11 [0.21]	5.8 [11.5]	2.7 [5.2]	0.75 [1.5]	3.4 [6.7]	0.28 [0.55]
4	男・55 肺 腫 瘍	肝 臓	1.4 (4.9)	0.03 (0.11)	1.5 (5.1)	1.0 (3.5)	0.33 (1.1)	1.3 (4.7)	0.10 (0.35)
		腎 臓	0.38 (2.2)	0.07 (0.41)	0.45 (2.6)	0.26 (1.5)	0.03 (0.18)	0.29 (1.7)	0.03 (0.15)

単位: 湿重量あたりの ppm, ただし () 内は乾燥重量あたりの ppm, [] 内は脂肪中 ppm

た農薬濃度を求め、また、脂肪組織については抽出した脂肪の農薬濃度を求めた。

各農薬とも、当然のことではあるが脂肪組織中にもっとも多く、次いで肝、腎の順である。抽出脂肪の BHC 濃度は 2.3~11.5ppm であり、DDT 濃度は 1.2~6.7ppm である。ディルドリンは BHC および DDT に比べれば非常に少なく 0.14~0.55ppm に過ぎない。なお BHC の大部分は β -BHC であり、 α -BHC および γ -BHC は少ない。DDT についても大部分は代謝産物の p , p' -DDE であり、 p , p' -DDT は比較的少なく、 o , p' -DDT は検出されないか、あるいは検出されても極めて微量である。

国外の人脂肪中の残留有機塩素農薬の調査成績をみると、Dale (アメリカ) らは BHC 濃度の平均値 0.2ppm, DDT 6.7ppm, ディルドリン 0.15ppm, Hoffman (アメリカ) らは DDT 10.3ppm, Egan (イギリス) らは BHC 0.42ppm, DDT 3.3ppm, ディルドリン 0.26ppm の定量結果を報告している。

本報における検体数は非常に少ないのであるが、これらの調査成績と比較して BHC ははるかに高濃度であり、逆に DDT は低いか、あるいは同程度であり、人乳の分析結果の比較と同じ傾向が見られる。人脂肪および人乳のこの高い残留 BHC 濃度は欧米であまり使用されない BHC が過去にわが国で多量に使用されたことに起因するものであろう。

また、人と牛あるいは豚の脂肪中 BHC および DDT 濃度を比較すると興味ある相違が認められる。すなわち牛においては BHC 濃度が 5.6~12.1ppm と高く、DDT 濃度は 0.15~0.59ppm と低いのに対し、豚においては、BHC 0.21~0.39ppm, DDT 0.10~2.3ppm で逆に DDT の方が高濃度である。これに対し、人では BHC 2.3~11.5ppm, DDT 1.2~6.7ppm で BHC, DDT とともに高濃度である。この相違は摂取食餌中の農薬の種類および含有濃度の差に起因するものと考えられる。牛の場合は飼料稲わら中の BHC の影響を強く受けており、豚の場合は飼料が特定の農薬により高度に汚染されているとは考えられず、人の場合は農作物だけでなく、二次的に農薬により高度に汚染された動物性食品を摂食するために BHC, DDT とともに高濃度に残留しているものと考えられる。

IV 結 論

BHC, DDT, ディルドリン等の有機塩素農薬による生活環境の汚染の実態を調べるために、農作物、動物脂

肪、牛乳、人乳および人体組織等を分析したところ、農作物ばかりでなく全ての試料に BHC および DDT が検出された。農薬により一次的に汚染された農作物よりも人体をはじめ動物体組織の残留農薬濃度の方が極めて高く、これらの農薬が食餌をととして生体内へ移行し蓄積されていることがわかる。人体にもっとも高濃度の農薬の残留が認められるが、農薬によって二次的に高度汚染された動物あるいは牛乳等を食品として摂食するためと考えられ、当然の結果と言えよう。

稿を終えるにあたり、終始御指導、御校閲いただいた大川富雄教授、奥田久徳助教授、試料を提供していただいた病理学第一教室杉原芳夫助教授に深く感謝いたします。

(本研究の要旨の一部は昭和44年4月第39回日本衛生学会総会において発表した。)

文 献

- 1) 西本孝男, 上田雅彦, 田植栄: 食品中残留農薬の研究(4), Electron Capture ガス Chromatography に由る食品中有機塩素農薬の分析, 食衛誌, 7, 152-162 (1966).
- 2) Uyeta, M., Taue, S. and Nishimoto, T.: Study on pesticide residues in food (V), Residues of BHC isomers and other organochlorine pesticides in fatty foods of Japan, 食衛誌, 11, 256-263 (1970).
- 3) Hayes, W. J., Jr. et al.: Storage of DDT and DDE in people with different degrees of exposure to DDT, A. M. A. Arch. Indust. Health, 18, 398-406 (1958).
- 4) Read, S. T. and McKinley, W. P.: DDT and DDE content of human fat, Arch. Environ. Health, 3, 209-211 (1961).
- 5) Dale, W. E. and Quinby, G. E.: Chlorinated insecticide in the body fat of people in the U. S., Science, 142, 593-595 (1963).
- 6) Hoffman, W. S., Fishbein, W. I. and Andelman, M. B.: Pesticide storage in human fat tissue, J. A. M. A., 188, 819 (1964).
- 7) Egan, H. et al.: Organo-chlorine pesticide residues in human fat and human milk, Brit. Med. J., 2, 66-69 (1964).
- 8) 西本孝男, 上田雅彦, 田植栄: 人体脂中有機塩素農薬の蓄積, 医学のあゆみ, 73, 275-277 (1970).
- 9) Nagasaki, H., Tomii, S., Mega, T., Marugami, M.

- and Ito, N. : Development of hepatomas in mice treated with benzene hexachloride, *Gann*, 62, 431 (1971).
- 10) 長崎弘, 富井莊輔, 妻鹿友一 : BHC の発癌性に関する研究, *日衛誌*, 27, 113 (1972).
- 11) 鎌田俊彦 : 残留農薬の衛生学的研究(第1報), BHC (α , β , γ および δ) 異性体経口投与ラットの体内蓄積および尿中排泄, *日衛誌*, 26, 358-364 (1971).
- 12) 鎌田俊彦 : 残留農薬の衛生学的研究(第2報), 牛乳の BHC 汚染原因の検索, *日衛誌*, 26, 365-370 (1971).
- 13) Changes in official methods of analysis made at the seventy-ninth annual meeting, October 11-14, 1965 : *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, 49, 222-229 (1966).

(受付1972年11月4日)