乳肉食品中の残留農薬(第1報)

牛乳中の残留有機塩素農薬

(昭和 47 年 4 月 13 日受理)

厚生省乳肉食品農薬汚染研究班 (武田明治^{*1} 西河昌昭^{*2} 上田雅彦^{*3}
 松永和義^{*4} 檜本隆^{*5} 檜府直大^{*6}
 皆川興栄^{*7} 堺敬一^{*8} 森量夫^{*9}
 大槻久美子^{*1} 関田寛^{*1} 田辺弘也^{*1})

Pesticide Residues in Dairy Products and Meat (I) Organochlorine Pesticide Residues in Milk

Study Group of the Ministry of Health and Welfare for the Pesticide Residues in
 Dairy Products and Meat (Mitsuharu TAKEDA^{*1}, Masaaki NISHIKAWA^{*2},
 Masahiko UYETA^{*3}, Kazuyoshi MATSUNAGA^{*4}, Takashi KASHIMOTO^{*5},
 Tadahiro NARAFU^{*6}, Okie MINAGAWA^{*7}, Keiichi SAKAI^{*8}, Kazuo
 MORI^{*9}, Kumiko OTSUKI^{*1}, Hiroshi SEKITA^{*1}
 and Hiroya TANABE^{*1})

(*1 National Institute of Hygienic Sciences: 18-1, Kamiyoga 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo;

*2 Nagasaki Prefectural Public Health Laboratory: 32-31, Nameshi-machi, Nagasaki;

*3 Kochi Prefectural Public Health Laboratory: 5 Marunouchi, Kochi; *4 Okayama
 Prefectural Public Health Laboratory: 3-30, Izumi-machi, Okayama; *5 Osaka
 Prefectural Public Health Laboratory: 3-69, Nakamichi 1-chome, Higashinari-ku,
 Osaka; *6 Aichi Prefectural Public Health Laboratory: Tsuji-machi, Kita-ku,
 Nagoya; *7 Niigata Prefectural Public Health Laboratory: Ichibanhori-dori,
 Niigata; *8 Miyagi Prefectural Public Health Laboratory: 15-25,
 Hachiman 2-chome, Sendai; *9 Hokkaido Prefectural Public
 Health Laboratory: Minami 2-jo, Nishi 15-chome, Sapporo)

The distributions of organochlorine pesticide residues in raw milk and in commercial milk for the seasons in each district (eight prefectures) (January, 1970 to March, 1971) were investigated.

Generally, in the west area of Japan where the organochlorine pesticides were much used in quantity in the fields, the pesticide residue levels in milk were higher, on the other hand, the levels in Hokkaido and Miyagi prefectures were relatively lower. The residues of β - and total BHC in milk were much higher in the west area of Japan. Little difference was observed in the residues of other pesticides (γ -BHC, pp' -DDT, pp' -DDE, pp' -DDD, total DDT and dieldrin) in milk. In the present investigation aldrin and endrin were not detected in milk. It was found that the contamination of milk by the organochlorine pesticides showed a decrease by about 50% in total BHC residues at the end of this experiment, compared with at the beginning. In order to elucidate from what source the

*1 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

*2 長崎県衛生研究所: 長崎市滑石町 32-31

*3 高知県衛生研究所: 高知市丸の内 5

*4 岡山県衛生研究所: 岡山市いずみ町 3-30

*5 大阪府立公衆衛生研究所: 大阪市東成区中道1-3-69

*6 愛知県衛生研究所: 名古屋市北区辻町字流 7-6

*7 新潟県衛生研究所: 新潟市一番堀通り

*8 宮城県衛生研究所: 仙台市八幡二丁目 15-25

*9 北海道衛生研究所: 札幌市南二条西15丁目

contamination of milk by the organochlorine pesticides, especially β -BHC, was derived, the organochlorine pesticide residues in various kinds of cow feeds were examined. Because BHC was abundantly detected in rice straws, it has been concluded that a large portion of BHC in milk was derived from rice straws used as cow feeds.

At the same time, the variation of organochlorine pesticide residues in commercial milk were examined by location and by season, and also it was found that the organochlorine pesticides were detected in commercial milk.

(Received April 13, 1972)

緒 言

BHC, DDT などの有機塩素農薬は他の農薬類と比較して安定なことから、それらによる環境汚染が問題となり、汚染の進行に伴って人間や野生動物などの健康に及ぼす影響について世界的な関心が高まり、近年各国において種々の行政処置がとられつつある。

1969年上田¹⁾によってわが国における動物性食品の有機塩素農薬による汚染が報告されて以来、多くの食品の農薬による汚染が環境汚染の一環として注目を集めている。とくに、牛乳の有機塩素農薬による汚染が全国的に広範囲におよび、牛乳の汚染がその供給源である乳牛の汚染を示唆するものであることから、1969年以来、国立衛生試験所ならびに北海道、宮城県、新潟県、愛知県、大阪府、岡山県、高知県および長崎県の8道府県の衛生研究所の協力のもとに、動物性食品中の残留有機塩素農薬に関する調査研究を行ってきた。

牛乳は他の食品とは異なり、乳幼児にとっては主要かつ重要な食品である。さらに、近年では乳児用粉ミルク(特殊調製粉乳)による人工栄養が非常に増加してきており、牛乳が特殊調製粉乳の主原料であることから、その安全性についてはいささかの不安も許されざる食品であって、牛乳の有機塩素農薬による汚染は乳幼児の保健衛生上きわめて重大な問題である。

そこで、牛乳の有機塩素農薬による全国的な汚染の実態を把握する目的で、1970年初期より1971年初期までの期間における前述の8道府県内の各地区で採取された生乳および市販牛乳中の残留有機塩素農薬を調査し、さらに種々の乳牛飼料中の残留有機塩素農薬の分析結果などをもととして、牛乳のこれら農薬による汚染の原因などについて検討し、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 実験材料

生乳は原則として各道府県内の主生産地を選び、同一生産者に飼育される同一乳牛より採取した。出産、死亡、廃牛などのやむを得ない事情で同一乳牛より採取できなかった場合には、同一生産者に飼育される他の乳牛のものを使用した。

市販牛乳は各都道府県内の乳業メーカーの市販されているものを使用した。

乳牛飼料は生乳生産者が飼料として与えているもののうち、ビート、ぬか、ふすま、豆粕、ビール粕、糖蜜、

稲わら、干草、大豆莢、そらめ菜、しょう油粕、押麦、コーングラス、麦わらなどの供与を受け、検体とした。

2. 試薬および装置

溶媒: 市販の残留農薬試験用溶媒をそのまま、あるいは一級品を全ガラス製蒸留装置で蒸留し、残留農薬分析に使用し得ることを確認した溶媒を使用した。

カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム: Floridin 社製フロリジル (60~100メッシュ)

塩化ナトリウム: 試薬特級品

硫酸ナトリウム (無水): 試薬特級品

標準有機塩素農薬: 各有機塩素農薬は農薬原体を電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフで単一ピークを示すまで再結晶を繰返して使用した。

3. 実験操作

試料の調製: 生乳および市乳は秤量直前によく振り混ぜて均一にしてから秤取した。

乳牛飼料は細切、磨砕あるいは粉砕して用いた。

有機塩素農薬抽出法: 牛乳については、アメリカの FDA の Pesticide Analytical Manual²⁾ に示されている方法を一部変更して行なった。すなわち、試料 100 g にシュウ酸カリウム 1 g を加えてかく拌溶解後、エタノール 100 ml を加えて軽くゆり動かして均一化した後、これにエチルエーテル 50 ml を加えて激しく振とうし、さらに石油エーテル 50 ml を加えて 3 分間激しく振とうして脂肪を抽出した。水層はさらにエチルエーテル・石油エーテル混液 (1:1) 50 ml ずつ 2 回抽出を繰返した。このようにして得られた脂肪から 2 g を秤り、全量が 15 ml になるように *n*-ヘキサンに溶解し、アセトニトリルとの液々分配を行なったのち、130°で一夜加熱活性化しておいたフロリジルを充てんしたカラムに加え、15% エチルエーテル含有 *n*-ヘキサン 200 ml で溶出した。溶出液は Kuderna-Danish 型濃縮器で減圧下 5 ml まで濃縮し、ガスクロマトグラフィー用検液とした。

飼料については、飼料をアセトニトリルで抽出後、水で希釈し、ついで *n*-ヘキサンで有機塩素農薬を抽出し、以後牛乳の場合と同様にフロリジルカラムによる精製を行なった。

有機塩素農薬の定性・定量: つぎに示されるガスクロマトグラフ操作条件下において、ガスクロマトグラフィー用検液 1~5 μ l を注入した。分析に当っては少なくとも 2 種類の異なる液相のカラムを用いて行ない、定量

波高法による絶対検量線法に従った。

ガスクロマトグラフィー:

検出器: ECD (H^3 または Ni^{63})

カラム: 内径 3 mm, 長さ 1.5~2 m (ガラス製)

充てん剤:

液相: 2% DEGS+0.5% H_3PO_4

2% QF-1

2% OV-17

担体: Gas-chrom Q (60~80 メッシュ) または
Chromosorb G (AW, DMCS) (60~80 メッシュ)

カラム温度: 180~190°

実験結果および考察

1. 生乳中の残留有機塩素農薬

北海道, 宮城県, 新潟県, 愛知県, 大阪府, 岡山県,
高知県および長崎県の 8 道府県内で採取された生乳中の

Fig. 1. Distribution of total BHC residues in raw milk for the seasons in each district
I: Hokkaido II: Miyagi III: Niigata IV: Aichi V: Osaka VI: Okayama VII: Kochi
VIII: Nagasaki
2, 7, 8, 9, 10 and 11 Correspond Feb., Jul., Aug., Sep., Oct. and Nov., 1970,
respectively
1', 2' and 3' correspond Jan., Feb. and Mar., 1971, respectively

Table 1. Distribution of Organochlorine Pesticide Residues in Raw Milk for the Seasons in Each District (January, 1970 to March, 1971)

		(ppm on whole milk basis)										
District		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	pp' -DDT	pp' -DDE	pp' -DDD	Total DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Hokkaido	Jan. 1970	0.009	0.010	0.001	0.020	0.006	0.002	0.002	0.010	0.005	nd	nd
	Feb.	0.011	0.008	0.001	0.020	0.006	0.003	0.002	0.011	0.003	nd	nd
	Jul.	0.008	0.016	0.001	0.025	0.002	0.001	nd	0.003	tr	nd	nd
	Sep.	0.013	0.015	tr	0.028	0.003	0.003	nd	0.006	tr	nd	nd
	Nov.	0.005	0.017	tr	0.025	0.002	0.002	0.002	0.006	tr	nd	nd
	Feb. 1971	0.004	0.009	tr	0.013	0.002	0.002	nd	0.004	tr	nd	nd
	Mar.	0.004	0.011	0.001	0.019	tr	nd	0.004	0.004	tr	nd	nd
Miyagi	Jan. 1970	0.018	0.018	0.001	0.039	0.063	0.015	nd	0.078	nd	0.002	nd
	Feb.	0.016	0.022	0.001	0.041	0.040	0.010	nd	0.050	nd	0.002	nd
	Jul.	0.011	0.011	0.002	0.026	0.005	0.003	0.001	0.009	nd	0.002	nd
	Aug.	0.008	0.015	0.002	0.027	0.005	0.003	0.001	0.009	nd	0.003	nd
	Nov.	0.014	0.031	0.002	0.048	0.005	0.005	0.002	0.012	nd	0.002	nd
	Jan. 1971	0.025	0.041	0.002	0.068	0.009	0.006	0.002	0.017	nd	0.001	nd
	Mar.	0.010	0.021	0.001	0.033	0.005	0.005	0.002	0.012	nd	0.012	nd
Niigata	Jan. 1970	0.044	0.074	0.008	0.131	0.020	0.012	0.008	0.040	nd	0.004	nd
	Feb.	0.040	0.086	0.003	0.136	0.020	0.009	0.008	0.037	nd	0.003	nd
	Aug.	0.061	0.071	0.003	0.140	0.007	0.011	0.007	0.025	nd	0.002	nd
	Nov.	0.013	0.033	0.001	0.054	0.005	0.005	0.002	0.012	nd	0.001	nd
	Feb. 1971	0.026	0.052	0.002	0.085	0.007	0.005	0.003	0.015	nd	0.001	nd
	Nov. 1969	0.092	0.13	0.020	0.27	tr	0.001	tr	0.001	nd	tr	nd
Aichi	Jan. 1970	0.11	0.13	0.006	0.25	tr	0.001	tr	0.001	nd	0.004	nd
	Feb.	0.15	0.25	0.029	0.43	0.001	0.002	tr	0.003	0.004	tr	nd
	Jul.	0.057	0.21	0.003	0.29	0.006	0.004	0.001	0.011	nd	0.005	nd
	Sep.	0.040	0.089	0.003	0.14	0.004	0.005	nd	0.009	nd	0.002	nd
	Nov.	0.026	0.079	0.003	0.11	0.001	0.004	nd	0.005	nd	0.015	nd
	Jan. 1971	0.046	0.092	0.003	0.15	tr	0.004	nd	0.004	nd	0.005	nd
	Mar.	0.025	0.081	0.006	0.11	0.009	0.009	0.008	0.026	nd	0.005	nd

Osaka	Nov. 1969	0.13	0.24	0.007	0.42	0.004	0.002	0.007	0.013	nd	0.005	nd
	Jan. 1970	0.22	0.75	0.004	0.98	0.009	0.004	0.001	0.014	nd	tr	nd
	Feb.	0.27	0.97	0.013	1.31	0.010	0.007	0.020	0.037	nd	tr	nd
	Jul.	0.047	0.26	0.010	0.32	0.002	0.005	0.002	0.009	nd	nd	nd
	Sep.	0.016	0.082	0.002	0.10	0.002	0.002	tr	0.004	nd	nd	nd
	Nov.	0.060	0.29	0.003	0.37	0.005	0.002	0.020	0.027	nd	nd	nd
	Dec.	0.027	0.16	0.003	0.19	0.004	0.004	0.005	0.013	nd	nd	nd
	Jan. 1970	0.070	0.26	0.002	0.34	0.013	0.006	0.027	0.046	nd	0.003	nd
	Feb.	0.042	0.14	0.002	0.19	0.006	0.004	0.035	0.045	nd	0.003	nd
	Jul.	0.046	0.17	0.006	0.24	0.012	0.005	0.022	0.039	nd	0.003	nd
	Sep.	0.022	0.034	0.002	0.061	0.006	0.006	0.003	0.015	nd	0.002	nd
	Oct.	0.038	0.22	0.005	0.27	0.016	0.011	0.054	0.081	nd	0.003	nd
Kochi	Jan. 1971	0.008	0.051	0.001	0.062	0.008	0.006	0.010	0.023	nd	0.001	nd
	Mar.	0.023	0.14	0.002	0.17	0.005	0.006	0.003	0.014	nd	0.004	nd
	Sep. 1969	0.088	0.26	0.009	0.37	0.019	0.006	0.011	0.036	nd	0.008	nd
	Dec.	0.072	0.24	0.004	0.33	0.005	0.005	0.002	0.012	nd	0.005	nd
	Jan. 1970	0.088	0.26	0.009	0.37	0.019	0.006	0.011	0.036	nd	0.008	nd
	Feb.	0.072	0.24	0.004	0.33	0.005	0.005	0.002	0.012	nd	0.005	nd
	Jul.	0.028	0.18	0.003	0.21	0.003	0.003	0.001	0.007	nd	0.005	nd
	Oct.	0.008	0.028	0.014	0.050	0.002	0.002	0.001	0.005	nd	0.002	nd
	Dec.	0.007	0.052	0.002	0.061	0.001	0.001	nd	0.002	nd	0.001	nd
	Jan. 1971	0.006	0.036	0.001	0.043	0.001	0.001	nd	0.002	nd	0.001	nd
	Feb.	0.006	0.031	nd	0.037	0.001	0.002	tr	0.003	nd	0.001	nd
	Sep. 1970	0.039	0.23	0.005	0.28	0.001	0.003	0.001	0.005	nd	0.002	nd
Nagasaki	Jan. 1971	0.004	0.20	0.002	0.25	nd	0.001	nd	0.001	nd	0.001	nd
	Feb.	0.018	0.11	0.001	0.13	0.004	0.003	nd	0.007	nd	0.001	nd
	Mar.	0.021	0.090	0.002	0.12	0.001	0.003	nd	0.004	nd	nd	nd

Total BHC: combined total of α -, β -, γ - and δ -BHCTotal DDT: combined total of pp' -DDT, pp' -DDE and pp' -DDD

nd : not detected

tr : trace

Table 2. Organochlorine Pesticide Residues in Cow Feeds

Feeds	(ppm on whole basis)										
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	pp' -DDT	pp' -DDE	pp' -DDD	Total DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Osaka											
Beet	0.035	0.011	0.018	0.077	0.094	0.011	0.030	0.14	nd	0.070	nd
Assorted feeds	0.027	tr	0.019	0.054	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Wheat bran	0.075	0.035	0.10	0.25	tr	tr	nd	nd	nd	nd	nd
Bean-curd refuse	0.007	tr	0.002	0.009	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Beer cake	0.033	tr	0.022	0.078	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Molasses	0.029	tr	0.008	0.041	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Rice straw	3.5	5.2	1.9	12	0.51	0.015	0.10	0.62	nd	nd	nd
Hay	0.011	0.023	0.006	0.046	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hay pellet	0.087	0.054	0.031	0.19	0.022	tr	nd	0.022	nd	nd	nd
Soy bean pad	0.002	tr	0.002	0.004	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Broad bean pad	0.19	tr	0.010	0.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bean cake	0.019	0.069	0.009	0.11	0.019	tr	tr	0.019	nd	nd	nd
Soy sauce cake	0.019	tr	0.010	0.029	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pressed barley	0.013	0.018	0.002	0.042	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Corn grass	0.16	0.047	0.061	0.32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Wheat straw	0.044	nd	0.24	0.28	0.014	0.006	nd	0.020	nd	nd	nd
Aichi											
Assorted feeds	0.047	0.007	0.089	0.14	0.092	0.003	nd	0.095	nd	0.004	nd
Wheat bran	0.005	tr	0.004	0.009	0.025	nd	nd	0.025	nd	tr	nd
Bean-curd refuse	0.037	nd	0.036	0.076	0.009	nd	nd	0.009	nd	tr	nd
Rice straw	0.36	0.42	0.29	1.2	0.15	0.013	0.011	0.18	nd	0.025	nd
Beer cake	0.096	0.012	0.21	0.32	0.010	0.010	0.026	0.046	nd	nd	nd
Wheat straw	0.044	nd	0.24	0.28	0.014	0.006	nd	0.020	nd	nd	nd
Total BHC : combined total of α -, β -, γ - and δ -BHC											
Total DDT : combined total of pp' -DDT, pp' -DDE and pp' -DDD											
nd : not detected											
tr : trace											

Total BHC : combined total of α -, β -, γ - and δ -BHCTotal DDT : combined total of pp' -DDT, pp' -DDE and pp' -DDD

nd : not detected

tr : trace

Table 3. BHC Residues in Feeds and Raw Milk (Niigata)

(ppm on whole basis)

Samples	District	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC
Rice straw	A	0.42	0.31	0.11	1.0
	B	0.16	0.12	0.072	0.42
Wheat bran	A	0.032	tr	0.069	0.10
	B	0.009	tr	0.002	0.011
Green grass	A	0.065	0.036	0.077	0.201
	B	0.006	0.003	0.003	0.014
Assorted feeds	A	0.037	0.012	0.017	0.070
	B	0.028	0.004	0.015	0.057
Raw milk	A	0.17	0.19	0.007	0.39
	B	0.034	0.060	0.002	0.099

Total BHC : combined total of α -, β -, γ - and δ -BHC

A : the area highly contaminated by BHC

B : the area lowly contaminated by BHC

Table 4. Organochlorine Pesticide Residues in Raw Milk from the Cows Fed on the Feeds with the exception of Rice Straws (Okayama)

(ppm on whole milk basis)

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	pp' -DDT	pp' -DDE	pp' -DDD	Total DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Jan. 1970	0.065	0.069	0.002	0.14	0.004	0.004	0.002	0.010	nd	0.003	nd
Feb.	0.024	0.023	0.003	0.050	0.002	0.003	0.001	0.006	nd	0.001	nd
May	0.035	0.038	0.002	0.077	0.007	0.005	0.008	0.020	nd	0.001	nd
Sep.	0.024	0.023	0.002	0.051	0.004	0.005	tr	0.009	nd	0.005	nd
Oct.	0.011	0.022	0.001	0.037	0.004	0.003	nd	0.007	nd	0.002	nd
Jan. 1971	0.004	0.003	tr	0.008	tr	0.002	tr	0.002	nd	tr	nd
Mar.	0.010	0.015	0.002	0.029	nd	0.005	nd	0.005	nd	0.005	nd

Total BHC : combined total of α -, β -, γ - and δ -BHCTotal DDT : combined total of pp' -DDT, pp' -DDE and pp' -DDD

nd : not detected

tr : trace

Table 5. Distribution of Organochlorine Pesticide Residues in Commercial Milk for the Seasons in Each District
(Jan. 1970 to Mar. 1971)

		(ppm on whole milk basis)										
		(Jan. 1970 to Mar. 1971)										
		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	pp' -DDT	pp' -DDE	pp' DDD	Total DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Hokkaido	Nov. 1970	0.005	0.007	tr	0.013	0.018	0.007	0.014	0.039	nd	0.002	nd
	Dec. 1971	0.006	0.008	tr	0.014	0.010	0.005	0.007	0.022	nd	tr	nd
	Mar. 1971	0.005	0.005	tr	0.010	tr	0.003	tr	0.003	nd	nd	nd
Niigata	Jan. 1970	0.004	0.008	tr	0.012	0.005	0.003	0.003	0.011	nd	nd	nd
	Mar. 1970	0.047	0.26	0.003	0.31	0.012	0.011	0.019	0.042	nd	0.004	nd
	Aug. 1970	0.033	0.079	0.002	0.12	0.018	0.014	0.032	0.064	nd	0.003	nd
	Nov. 1971	0.068	0.088	0.003	0.165	0.008	0.008	0.005	0.021	nd	0.003	nd
	Nov. 1971	0.030	0.052	0.002	0.087	0.004	0.006	0.003	0.013	nd	0.002	nd
	Feb. 1971	0.027	0.070	0.002	0.10	0.005	0.005	0.003	0.013	nd	0.001	nd
Aichi	Jul. 1970	0.089	0.21	0.022	0.34	0.010	0.007	0.008	0.025	nd	0.021	nd
	Sep. 1970	0.039	0.066	0.006	0.11	0.005	0.005	0.004	0.014	nd	0.004	nd
	Nov. 1971	0.020	0.054	0.003	0.079	0.001	0.003	0.001	0.005	nd	0.003	nd
	Jan. 1971	0.024	0.066	0.003	0.095	0.002	0.003	nd	0.005	nd	0.002	nd
	Mar. 1971	0.022	0.087	0.002	0.11	0.001	0.003	0.001	0.005	nd	0.005	nd
Osaka	Dec. 1969	0.035	0.11	0.006	0.16	—	—	—	—	—	—	—
	Mar. 1970	0.087	0.33	0.005	0.45	0.007	0.008	0.019	0.034	nd	tr	nd
	Jul. 1970	0.037	0.17	0.006	0.22	0.003	0.002	0.003	0.008	nd	nd	nd
	Sep. 1970	0.043	0.22	0.003	0.27	0.005	0.007	0.020	0.032	nd	nd	nd
	Nov. 1971	0.050	0.21	0.003	0.28	0.002	0.006	0.005	0.013	nd	0.001	nd
	Jan. 1971	0.032	0.16	0.002	0.20	0.011	0.012	0.025	0.048	nd	0.001	nd
	Feb. 1971	0.012	0.065	0.003	0.084	0.016	0.008	0.009	0.033	nd	nd	nd
Kochi	Mar. 1969	0.059	0.30	0.005	0.38	—	—	—	—	—	—	—
	Jul. 1970	0.066	0.22	0.006	0.30	0.023	0.005	0.009	0.037	nd	0.010	nd
	Jan. 1970	0.073	0.41	0.008	0.52	0.019	0.023	0.013	0.055	nd	0.009	nd
	Apr. 1970	0.062	0.29	0.005	0.37	0.005	0.005	0.004	0.014	nd	0.006	nd
	Jun. 1970	0.043	0.18	0.004	0.23	0.004	0.003	0.003	0.010	nd	0.005	nd
	Aug. 1970	0.042	0.16	0.004	0.22	0.008	0.003	0.007	0.018	nd	0.004	nd
	Oct. 1970	0.028	0.14	0.003	0.17	0.004	0.003	0.005	0.012	nd	0.003	nd
	Dec. 1971	0.015	0.097	0.001	0.12	0.004	0.003	0.003	0.010	nd	0.002	nd
	Feb. 1971	0.018	0.11	0.001	0.13	0.004	0.004	0.003	0.011	nd	0.004	nd
	Nagasaki	Feb. 1970	0.27	1.2	0.010	1.5	—	—	—	—	—	—
Jun. 1970		0.084	0.49	0.003	0.59	0.001	0.002	nd	0.003	nd	tr	nd
Sep. 1970		0.061	0.33	0.002	0.39	0.003	0.003	0.001	0.007	nd	0.001	nd
Dec. 1971		0.030	0.12	0.001	0.15	0.005	0.002	0.001	0.008	nd	0.003	nd
Jan. 1971		0.023	0.14	0.001	0.16	0.004	0.001	0.001	0.006	nd	0.001	nd
Mar. 1971	0.021	0.086	0.002	0.11	0.003	0.005	0.001	0.009	nd	0.001	nd	

Total BHC : combined total of α -, β -, γ - and δ -BHC

Total DDT : combined total of pp' -DDT, pp' -DDE and pp' -DDD

nd : not detected

tr : trace

残留有機塩素農薬について、1970年1月より1971年3月までの15か月にわたって分析し、地域別の有機塩素農薬による汚染の差異および季節による変動などについて検討した結果をまとめて Table 1 および Fig. 1 に示した。

Table 1 に示すように、一般的に生乳の有機塩素農薬による汚染は農薬使用量の多い西日本地区に高く、農薬使用量の比較的少ない東日本地区に低いという傾向が認められた。とくに、調査対象地区のうち北海道および宮城県においては、季節による残留量の変動は多少あるにせよ、生乳中の残留有機塩素農薬は他の地区より少なかった。しかしながら、全地域の生乳から BHC の各異性体 *pp'*-DDT, DDE, DDD が検出され、ドリ系農薬では北海道産からアルドリが、また他の地域のものからはディルドリンが検出された。

BHC に関して考察するならば、Fig. 1 は生乳中の総 BHC 量を示しているが、総体的に西日本地区に生乳中の残留 BHC が著しく多いことを示している。総 BHC では、大阪地区において1970年1月および2月にそれぞれ 0.98 ppm および 1.31 ppm と非常に高い残留値を示したが、残留量が当初より少ない北海道および宮城県を除く他の地域においては、漸減の傾向を示し、地域による差は多少見られるが、1970年初期と比較して1971年初期には10~50%までに減少した。

各 BHC 異性体については、異性体中、急性毒性よりむしろ慢性毒性の強いこと、およびもっとも残留性の高いことなどで問題にされている β -BHC が他の異性体と比較して予想どおりもっとも多く残留し、総 BHC のうちの約40~80%が β -BHC で占められていることが見出された。また、BHC 製剤中、量的にもっとも高い割合を占めている α -BHC が β -BHC について多く (15~50%)、さらに BHC の殺虫有効成分である γ -BHC (0.4~3%) の順であった。

DDT およびその近縁化合物については、わが国では野菜および果実類には特殊な場合を除いてほとんど検出されない *pp'*-DDE および *pp'*-DDD が全ての試料より検出された。DDT はわが国での使用量が BHC のそれと比較して非常に少ないことと関連して、生乳中の残留量は BHC の場合と比較して非常に低く、また BHC の場合に認められた地域による残留量の差異は著明ではなかった。この結果はわが国における DDT の使用量が BHC と比較して少なく、また BHC の場合ほど東日本と西日本との使用量における地域差が見られない³⁾ ことに起因するものと推定される。

ドリ系農薬については、他の有機塩素農薬に比べてディルドリンの残留量はもっとも少なく、また残留量の地域による差も最小であった。また、ドリ系農薬のうちでもっとも急性毒性の強いエンドリンはまったく検出されなかった。今回の調査対象となった有機塩素農薬の

うちでドリ系農薬の使用量をもっとも少なく、その使用量もアルドリ、エンドリン、ディルドリンの順である³⁾ が、使用量のもっとも多いアルドリが検出されなかったことは、通常生鮮野菜および果実からも検出されず、生体内でディルドリンに変換する^{4),5)} ことなどから、使用量のもっとも少ないディルドリンが検出されたことは理解される。また、エンドリンは使用量の少ないことから、また生鮮野菜および果実から検出されることはきわめてまれであることなどから、乳牛のエンドリンによる汚染の機会がほとんどないためと推定される。

生乳中の残留有機塩素農薬を経時的に考察すると、残留量は若干の変動を繰返しながら、漸減の傾向にあることを示しており、この傾向は高度汚染地区において顕著であった。一方、地域による若干のずれはあるが、1970年11月より1971年初期にかけて BHC の残留量が若干増加する傾向が観察された。

2. 乳牛飼料中の残留有機塩素農薬

生乳中の残留有機塩素農薬、とくに β -BHC による著しい汚染が認められ、現在農産物中には種々の農薬の残留が知られており、乳牛の管理状態などを考慮すると、汚染源として、乳牛の飼料が第一に考えられる。そこで、牛乳の農薬汚染が飼料のうちの何に由来しているかを解明する目的で、種々の乳牛飼料中の残留有機塩素農薬について検討した。大阪府、愛知県および新潟県における乳牛飼料中の残留有機塩素農薬の分析結果を Table 2 および Table 3 に示した。

稲わら中の総 BHC 量および総 DDT 量が大阪府においてそれぞれ 12 ppm および 0.62 ppm、愛知県においてそれぞれ 1.2 ppm および 0.18 ppm、また新潟県において高度汚染地区の総 BHC が 1.0 ppm、低汚染地区で 0.42 ppm と稲わらは同一地域内における他の飼料と比較して、きわめて多量の有機塩素農薬 (とくに β -BHC) を含有していること、また稲わら以外の飼料ではふすま、干草、ペレット、そらまめ莢、豆粕、コーングラス、麦がら、ビール粕などが比較的 BHC で汚染されていることが明らかにされた。

Table 4 には乳牛の飼育管理が比較的容易に調節可能な岡山県酪農試験場において、本調査期間中稲わらを飼料としてまったく使用せずに飼育された乳牛の生乳中の残留有機塩素農薬の推移を示した。

Table 4 に示されるように、実験当初には生乳中の残留総 BHC が 0.14 ppm であったものが、1年間には約 1/10まで減少しているが、総 DDT にはほとんど変化が見られなかった。この事実と Table 2 に示される結果とを総合的に考察するならば、生乳中の BHC による汚染は主として稲わらに由来すること、また乳牛がすでに有機塩素農薬によって汚染されている場合には、生乳中の残留有機塩素農薬を全くなくすことは困難であるが、与える飼料の管理次第では十分に減少させ得ることを示唆

している。

前述したように、1970年晩秋から冬期にかけて観察された生乳中の総 BHC の増加は、ちょうど新稲わらが始める時期と一致しており、冬期には全飼料中で稲わらの占める割合が増すためと考えることにより理解できる。

通常、野菜類からはほとんど検出されない *pp'*-DDE および *pp'*-DDD が全ての生乳から検出されたことはすでに述べたが、これら DDT 近縁化合物が本調査研究において分析された乳牛飼料のうち稲わら、ビート、麦がらおよびビール粕から検出された。したがって、生乳中に認められた *pp'*-DDE および *pp'*-DDD の一部はこれら飼料に由来すると考えられるが、ラットを用いた *in vivo* および *in vitro* の実験で、*pp'*-DDT が *pp'*-DDE および *pp'*-DDD へ、*pp'*-DDD はさらに *pp'*-DDA (dichlorodiphenylacetic acid) へ代謝されることが報告されている^{6,7)} ことなどから、生乳中に存在する *pp'*-DDE および *pp'*-DDD の一部は飼料とともに生体内に取り入れられた *pp'*-DDT が生体内で *pp'*-DDE および *pp'*-DDD に代謝され、生乳中へ脂肪と共に分泌される経路も考えられる。

したがって、生乳の有機塩素農薬による汚染を減少させるには、飼料としてかなり長期間にわたってかつ多量に与えられると考えられる稲わら、米ぬか、ふすま、麦がらなどの高度汚染飼料を中止すると共に、農作物表面に物理的に付着している農薬類は洗浄により、かなりのものが除去され⁸⁻¹⁰⁾、さらに果実や根菜類では残留農薬の大部分は表皮に近い部分に極んでいることが知られている^{11,12)} ので、豆莢や野菜くずなどの飼料は与える前にあらかじめ洗浄しておいてから与えるとか、あるいは果実や根菜類の剥皮などは与えないようにするなどの飼料に対する配慮が必要であると考えられる。

3. 市販牛乳中の残留有機塩素農薬

市販牛乳（市乳）中の残留有機塩素農薬については、北海道、新潟県、愛知県、大阪府、高知県および長崎県の6道府県産の市乳について検討した結果を Table 5 に示した。

市乳の場合も生乳と同様に、1970年初期においてはかなりの有機塩素農薬の残留が認められたが、1971年初期までに若干の増減を繰返しながら、残留有機塩素農薬は減少していることが見出された。しかしながら、その減少の程度は生乳の場合ほど顕著ではなかった。

市乳の場合に認められた残留有機塩素農薬の減少は、各生乳生産者に対する当局の指導と各生産者の乳牛管理の結果、Table 1 に示されるように生乳中の有機塩素農薬の減少に起因していると考えるのが妥当であると思われる。

厚生省は WHO の勧告に従って、牛乳における *pp'*-DDT とその近縁化合物の総和（総 DDT）およびアルド

リンとディルドリン（合計値）の暫定許容基準をそれぞれ 0.05 ppm および 0.005 ppm、また β -BHC については 0.2 ppm と設定している¹³⁾。

これらの残留基準をもとにして判断した場合、現在流通している大部分の市乳は基準を越えていないと考えられる。しかしながら、 β -BHC の基準は当初の努力目標である 0.1 ppm から 0.2 ppm とゆるめられているが、本来食品中に存在すべきでない異物としての有機塩素農薬は残留しないにこしたことはなく、牛乳が生体内における主要な解毒器官である肝臓の機能の弱い乳幼児、子供、老人、病人などにとって重要な食品であることを考慮するならば、牛乳中の β -BHC の残留基準をより安全な 0.1 ppm 以下に下げる努力を惜しむべきでない。

結 論

北海道、宮城県、新潟県、愛知県、大阪府、岡山県、高知県および長崎県の8道府県の衛生研究所の協力のもとに、各道府県で生産された生乳および市乳中の残留有機塩素農薬を1970年1月より1971年3月に至る15か月間にわたって調査した。

1) 生乳中の残留有機塩素農薬は、一般的には西日本地区のものにおいて東日本地区のものと比較して多い傾向が観察された。

2) BHC 以外の他の有機塩素農薬（DDT およびディルドリン）においては、BHC の場合に見られたような地域による差は顕著ではなかった。

3) 全調査期間を通じて残留有機塩素農薬を比較した場合、生乳中の農薬（とくに β -BHC）残留量は調査期間中に漸減していく傾向が観察された。

4) 生乳中の残留有機塩素農薬、とくに β -BHC が何に由来しているかを解明する目的で、種々の乳牛飼料中の残留有機塩素農薬の調査を行なった結果、稲わらが BHC によって著しく汚染されていることが見出され、生乳中の残留 BHC は飼料として用いられた稲わらに大部分由来しているものと判断された。

5) 生乳中の残留有機塩素農薬の調査研究と並行して市乳についても検討した結果、生乳の場合とほぼ同様の傾向が観察された。

終りに臨み、本調査研究にご協力いただいた各道府県行政関係各位ならびに農薬原体を分与された各農薬会社に深謝致します。

本調査研究の一部は厚生科学研究費により行なった。

なお、本報の概要は日本食品衛生学会第22回学術講演会（昭和46年10月22日高松市）において発表した。

文 献

- 1) Uyeta, M., Taue, S., Nishimoto, T.: J. Food Hyg. Soc. Japan 11, 256 (1970).
- 2) "Pesticide Analytical Manual" Vol. 1 (1968) U. S. Department of Health, Education and Welfare, Food and Drug Administration.

- 3) 日本植物防疫協会編: “農薬要覧” (1970).
- 4) Decker, G. C.: J. Econ. Entomol. **51**, 8 (1958).
- 5) 武藤聡雄: “農薬概説” p. 486 (1970) 技報堂.
- 6) Peterson, J. E.: Toxicol. Appl. Pharmacol. **6**, 321 (1964).
- 7) Williams, R. T.: “Detoxication Mechanisms” p. 267 (1959) Chapman and Hall, London.
- 8) Farrow, R. P., Lamb, F. C., Kimball, J. R., Elkins, E. R.: J. Agr. Food Chem. **16**, 65 (1968).
- 9) Farrow, R. P., Lamb, F. C., Elkins, E. R., Cook, R. W., Kawai, M., Cortes, A.: *ibid.* **17**, 75 (1969).
- 10) Elkins, E. R., Lamb, F. C., Farrow, R. P., Cook, R. W., Kawai, M., Kimball, J. R.: *ibid.* **16**, 962 (1968).
- 11) Lichtenstein, E. P., Mydal, G. R., Schulz, K. R.: *ibid.* **13**, 129 (1965).
- 12) 武田明治, 大槻久美子, 関田 寛, 田辺弘也, 高橋典子, 土谷輝代: 衛生試験. **89**, 43 (1971).
- 13) 厚生省環境衛生局長通達: 環乳第60号 (昭和46年6月15日).