# 生乳中の残留有機塩素系農薬の年次推移

(1983-2002 年度)

藤 沼 賢 司<sup>\*</sup>, 竹 葉 和 江<sup>\*\*</sup>, 坂 本 美 穂<sup>\*\*</sup>, 斉 藤 和 夫<sup>\*</sup>, 宮 崎 奉 之<sup>\*\*\*</sup>

#### The Annual Changes of Organochlorine Pesticide Residues in Cow's Milk

(1983.4 - 2003.3)

Kenji FUJINUMA\*, Kazue TAKEBA\*\*, Miho SAKAMOTO\*\*, Kazuo Saito\* and Tomoyuki MIYAZAKI\*\*\*

Keywords: 生乳 cow's milk, 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 残留農薬 pesticide residues

#### はじめに

有機塩素系農薬は,生産性向上や労働力の軽減を目的に 殺虫剤として農業分野に幅広く使用され,また,これらの 有機塩素系化合物は,家庭用の殺虫剤やシロアリ駆除剤と しても使用されてきた.しかし,その毒性や残留性が明ら かになり,ほとんどの国で使用が厳しく制限され,あるい は使用が禁止された.我が国では BHC, DDT 等が 1971 年 に農薬登録が失効し,全面使用禁止となった.

食品への有機塩素系農薬の残留が指摘され,中でも牛乳への移行・残留が大きな社会問題となり,そこで,厚生省は残留量減少のための様々な対策を講じると共に,昭和46年(1971年),牛乳中の有機塩素系農薬の暫定許容基準を定めた<sup>1)</sup>(表 1). これにより,当センターの山岸ら<sup>2</sup>をはじめ全国的規模で牛乳中の有機塩素系農薬の調査が実施され,現在も継続して調査が行われている<sup>3-7)</sup>.

表1. 牛乳中の有機塩素系農薬の暫定許容基準

有機塩素系農薬	暫定許容基準(ppm, 全乳中)
-BHC	0.2
DDT	0.05 * 1 )
ディルドリン	0.005 * 2 )

\*1: DDT, DDD 及び DDE の総和として
\*2: ディルドリンとアルドリンの総和として

著者らは,食品監視部門により都内乳処理工場から収去された生乳中の残留有機塩素系農薬の分析を継続して行ってきたが、今回 昭和 58 年度から平成 14 年度(1983~2002年度)の 20 年間のデータをまとめ,若干の知見を得たので報告する.

#### 実験方法

#### 1. 試料

昭和58年度から平成14年度にかけて都内の乳処理工場より収去された生乳,各年度10~36試料,合計405試料を用いた.これら生乳の主な生産地は,東京都,千葉県,埼玉県,群馬県,栃木県等であった.

## 2. 塩素系農薬

-BHC , -BHC , -BHC , -BHC , p,p'-DDE , p,p'-DDD , p,p'-DDT , o,p'-DDT , アルドリン , ディルドリン , エンドリン , ヘプタクロルエポキサイド及びヘキサクロロベンゼン ( HCB ) の 13 化合物 .

#### 3.分析法

有機塩素系農薬の測定は,AOAC法<sup>8)</sup>,GPC法<sup>9-10)</sup>に準じて行った.

#### 結果及び考察

## 1. 有機塩素系農薬の検出値の年次推移

生乳中の有機塩素系農薬を調査し、検出された農薬の年次推移を表2及び図1に示した.なお、表2及び図1には、1983~2002年度まで20年間の各年度におけるそれぞれの農薬の検出値の最大値を示した.また、表2及び図1の総BHC、総DDT、総ドリン剤の値は、単一の試料のそれぞれの成分の値の総和を求め、各年度の最大値を示した.結果は、すべての試料で牛乳中の有機塩素系農薬の暫定許容基準値を超えるものはなかった.

1) BHC は 1971 年に農薬登録が失効したが,その後ほぼ 20 年間,生乳から検出された.1980 年代は -BHC, -BHC, -BHC が検出されたが,1991 年以降は 1995年に -BHC が検出されただけであった.1980 年代は-BHC, -BHC がほぼ同時期まで検出されたが,

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

<sup>\*</sup>東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

 $<sup>\</sup>hbox{\tt $^*$Tokyo Metropolitan Institute of Public Health}$ 

<sup>\*\*</sup>東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科

<sup>\* \* \*</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部

			DDT				ドリン剤										
年度	試料数	-BHC	-BHC	-BHC	-BHC	総 BHC		p,p'- DDD	p,p'- DDT		総 DDT	アルト・リン	ディルドリン	エント・リン	総 ドリン剤	ヘプ゜タクロル エホ゜キサイト゛	НСВ
1983	30	0.001	0.002	ND	ND	0.003	0.001	ND	0.001	ND	0.002	ND	0.002	ND	0.002	0.001	0.001
1984	30	0.001	0.001	ND	ND	0.002	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	0.002	ND	0.002	0.002	0.001
1985	36	0.002	0.002	ND	ND	0.003	0.001	0.001	ND	ND	0.001	ND	0.002	ND	0.002	0.002	0.001
1986	20	0.001	0.003	ND	ND	0.003	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	ND	0.001	0.001	0.001
1987	20	0.002	0.003	ND	ND	0.003	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	ND	0.001	0.001	ND
1988	34	0.001	0.003	ND	ND	0.003	0.002	0.001	ND	ND	0.002	ND	0.001	ND	0.001	0.001	ND
1989	10	0.001	0.001	0.001	ND	0.003	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	0.001	ND
1990	22	0.001	0.001	0.001	ND	0.002	0.001	ND	ND	0.001	0.002	ND	ND	ND	ND	0.001	ND
1991	20	ND	0.001	ND	ND	0.001	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1992	18	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1993	15	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1994	15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1995	15	ND	0.001	ND	ND	0.001	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1996	10	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1997	10	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1998	20	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1999	20	ND	ND	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2000	20	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2001	20	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2002	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表2.生乳中の有機塩素系農薬の年次推移(最大値)

ND:0.001ppm 未満

-BHC と -BHC の検出値の相関は認められなかった. また, -BHC はいずれの試料からも検出されなかった.

2)DDT は BHC と同様 1971 年に農薬登録が失効したが,1983~2002 年度の間,ほぼ一貫して検出された. p,p'-DDD,p,p'-DDT,o,p'-DDT が検出された年度はわずかにあったが,ほとんどはその代謝体である p,p'-DDEであった.各年度の p,p'-DDE 残留レベルは,最大値で,この 20 年間ほぼ 0.001 ppm であった.

3)ドリン剤のアルドリン,ディルドリン,エンドリンは 1975年に農薬登録が失効した.ドリン剤はいずれも残留性が高く,アルドリン,ディルドリンは,土壌残留性農薬に指定されている.ドリン剤は 1988年度まで検出されたがそれ以降は全く検出されなかった.検出されたドリン剤は,ディルドリンのみであった.

ディルドリンは農薬登録失効後も,家庭用殺虫剤,シロアリ駆除剤として 1981 年まで使用されていた.そのことが,ディルドリンが他のドリン剤と比べて長期間検出された原因のひとつと考えられる.

4) ヘプタクロルエポキサイドはヘプタクロルの代謝物である. ヘプタクロルは 1975 年に農薬登録が失効したが, その後もシロアリ駆除剤として使用されたクロルデン製剤に不純物質として含まれていた. ヘプタクロルエポキサイドは 1990 年まで検出されたが, 1986 年にクロルデンが使

用禁止になったこともあり,それ以降は検出されなかった.

5)HCB は我が国では農薬としての使用はなかった.しかし,HCB は登録農薬中に不純物として含まれ,また,除草剤(PCP)の製造原料や衣料の防炎加工剤などに使用されていたが,1979 年特定化学物質に指定され,製造,販売,使用が禁止された.HCB は,1986 年まで検出されたが,それ以降は検出されなかった.

#### 2. 有機塩素系農薬の検出率の年次推移

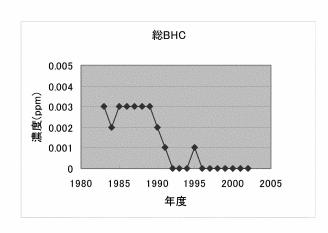
生乳中の有機塩素系農薬の検出率の年次推移を図 2 に示した .

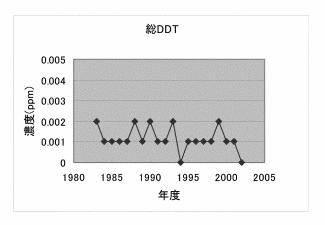
BHC は 1980 年代は約 70%の検出率であったが , 1992 年度以降はほとんど検出されなくなった .

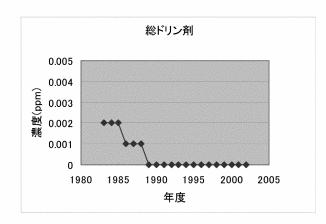
DDT は BHC と同様に 1980 年代は約 70%の検出率であったが, 1992 年度以降, 検出率は 10%前後であった.

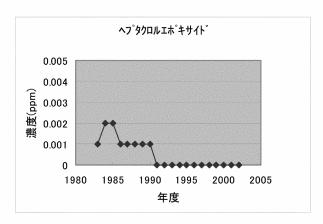
ドリン剤 , ヘプタクロルエポキサイドは 1980 年代では 約 20%の検出率であったが ,1990 年代は全く検出されなかった .

HCB の検出率は,1983 年度30%であったが,年々減少し1987 年度以降,全く検出されなかった.









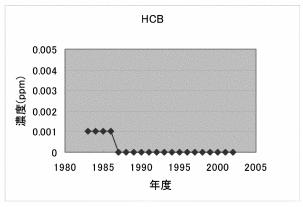


図1.生乳中の有機塩素系農薬の年次推移(最大値)

総 BHC : -BHC , -BHC , -BHC , -BHC の総和 総 DDT : p, p'-DDE , p, p'-DDD , p, p'-DDT , o, p'-DDT の総和 総ドリン剤: アルドリン , ディルドリン , エンドリンの総和

## 3. 有機塩素系農薬の検出値の産地別年次推移

生乳中の有機塩素系農薬の検出値の産地別年次推移を図3 に示した.都内の乳処理工場に搬入される生乳の主な産地は,東京都及び近県の千葉県,埼玉県,群馬県,栃木県であった.

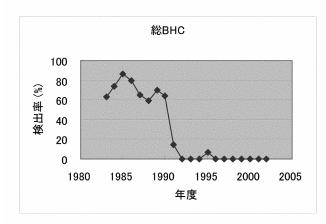
グラフは,各農薬の最大検出値の総和を年度ごとに示した.なお,検査データがない年度は,図中の年度軸にマイナス(-)の記号を付けて表した.

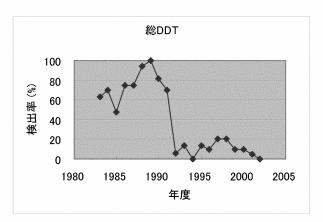
各産地の年次推移は,ほぼ同様な減少傾向が認められた.

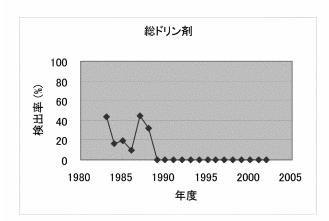
埼玉産は ,1980 年代では他の産地のものに比べて検出値の総和が高い傾向を示した.また,東京産は,他の産地のものに比べ,1990 年代においても DDT が検出限界付近で検出された.

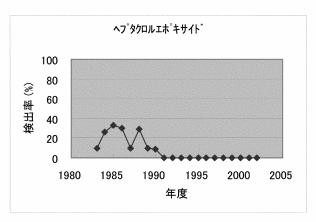
# 4.乳・乳製品の安全性確保

有機塩素系農薬の使用が禁止されてほぼ 30 年が経過した現在,生乳の農薬汚染を軽減するためには飼料の安全性確保が重要であると考える.









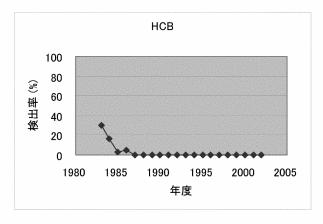


図2.生乳中の有機塩素系農薬の検出率の年次推移

総 BHC : -BHC , -BHC , -BHC , -BHC の総和 総 DDT : p, p'-DDE , p, p'-DDD , p, p'-DDT , o, p'-DDT の総和 総ドリン剤: アルドリン , ディルドリン , エンドリンの総和

総ドリン剤:アルドリン,ディルドリン,エンドリンの総和

近年輸入農産物の農薬汚染が多数報告されており,また,都内産のきゅうりからエンドリン及び土壌残留性農薬に指定されているディルドリンが検出され,その原因として土壌に由来することが指摘されている $^{11}$ .これらの農薬に汚染された輸入あるいは国産の農産物が,食糧用から飼料用に転用されることが懸念される.

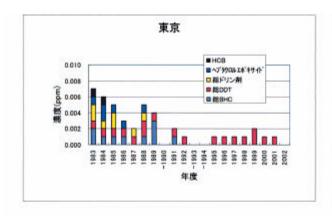
したがって,今後も,乳・乳製品の安全性を確保するため,食品監視部門との連携による乳牛用飼料の監視・指導を含めた生乳中の塩素系農薬の継続的な残留調査が必要で

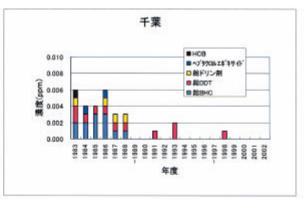
あると考える.

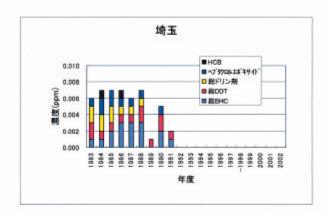
#### まとめ

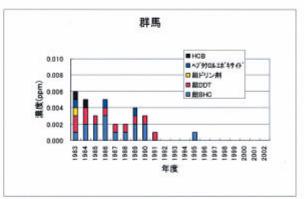
昭和 58 年度から平成 14 年度 $(1983 \sim 2002$  年度)の 20 年間の都内乳処理工場より収去された生乳 405 試料の分析データをまとめ,解析した.

生乳中の有機塩素系農薬の年次推移を検出値(最大値) 及び検出率で見た場合,牛乳中の有機塩素系農薬の暫定許 容基準値を超えるものはなかった.1980年代では,BHC,









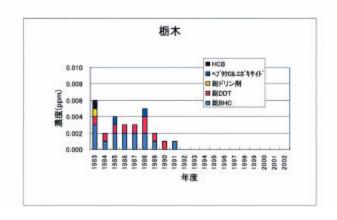


図3.生乳中の有機塩素系農薬の産地別年次推移(最大値)

総 BHC  $\,$  :  $\,$  -BHC ,  $\,$  -BHC ,  $\,$  -BHC の総和

総 DDT : *p*, *p*'-DDE , *p*, *p*'-DDD , *p*, *p*'-DDT , *o*, *p*'-DDT の総和 総ドリン剤: アルドリン , ディルドリン , エンドリンの総和

DDT,ドリン剤,ヘプタクロルエポキサイド,HCB が検出され,BHC,DDTの検出率は約70%であった.また,1990年代初頭以降,検出値,検出率は減少したが,DDTは10%前後の検出率で推移した.

生乳中の有機塩素系農薬の検出値の年次推移を産地別で 見た場合,東京都及び近県の千葉県,埼玉県,群馬県,栃 木県のそれぞれの産地でほぼ同様の減少傾向を示した.

#### 文 献

1) 厚生省環境衛生局長通達:"牛乳中の有機塩素系農薬残

留の暫定許容基準について", 環乳第 60 号, 昭和 46 年 6 月 15 日.

- 2) 山岸達典,宮崎奉之,堀井昭三,他:東京衛研年報, **30-1**,117-122,1979.
- 3) 横手克樹,岸 亮子:島根保環研所報,**43**,128-131,2001.
- 4) 星野庸二,堀江正一,飯島正雄,他:埼玉県衛生研究 所報,**25**,224-225,1991.
- 5) 中村正規:福岡市衛生試験所報,10,72-78,1985.
- 6) 小野研一, 佐藤信俊, 鈴木 滋, 他: 宮城県保健環境

センター年報,2,100-103,1984.

- 7) 大倉敏裕,森 喜一,冲永悦子,他:愛媛衛研年報, 44,49-50,1983.
- 8) Horwitz, W. : Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 13th Ed., 466-496, 1980, A.O.A.C., Washington, DC.
- 9) 笹本剛生,橋本秀樹,橋本常生,他:東京衛研年報,

- **51**, 140-143, 2000.
- 10) 橋本秀樹,橋本常生,笹本剛生,他:東京衛研年報, **51**,144-149,2000.
- 11) 近藤治美,天川映子,佐藤 寛,他:地方衛生研究所 全国協議会関東甲信静支部理化学研究部研究会,第 15 回研究会資料,p69-72,2003.