

20030117

厚生労働科学研究費補助金

厚生労働科学特別研究事業

生薬中の農薬分析に関する研究

平成15年度 総括・分担研究報告書

(H15-特別-041)

主任研究者 合田幸広

平成16年3月

目 次

I . 総括研究報告書

生薬中の農薬分析に関する研究	1
合田 幸広		

II . 分担研究報告書

1. 生薬中の農薬規格に関する研究及び有機塩素系農薬等の分析と実態調査研究	
合田 幸広		
生薬の有機塩素系農薬の分析と実態調査研究	6
鈴木 英世		
寺崎 さち子		
生薬中の有機リン系農薬の分析と実態調査	19
姉帯 正樹		
佐藤 正幸		
生薬中の農薬規格に関する研究	51
鎌倉 浩之		
2. 生薬中のビレスロイド系農薬の分析と実態調査研究	69
鎌倉 浩之		
安田 一郎		
濱野 朋子		
塩田 寛子		
糸数 七重		

平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金（特別研究事業）
総括研究報告書

「生薬中の農薬分析に関する研究」

主任研究者 合田幸広 （国立医薬品食品衛生研究所 生薬部長）

日本では現在、生薬中の農薬の規制として、日本薬局方でニンジン、ニンジン末、コウジン及びセンナ、センナ末中の総 BHC と総 DDT について 0.2ppm の残留基準値が設定されている。本基準値は、1993 年当時行われた 14 種の生薬中の農薬に関する実態調査研究に基づき設定されたものである。本研究では、本設定後、生薬業界では、法的に規制される上記生薬中の農薬以外にも、自主的に生薬中の農薬分析をすることが行われ、生薬の品質管理が行われている。しかしながら、論文等として報告されている生薬中の残留農薬に関する実態調査研究は少ない。また、食品安全基本法の制定にともない、食品分野では食品衛生法に基づき使用農薬の規制が強化される。従って生薬においても残留農薬へ、国民の関心が高まるものと考えられる。本研究は、このような背景のもと、現時点での生薬中の、残留農薬の実態を明らかにするため行ったものである。分析を行った生薬は、文献等の情報より、上記生薬以外の局方生薬で、農薬が残留している可能性の高い 11 種（ケイヒ、オウギ、ビワヨウ、オンジ、ボタンピ、サイシン、サンシュユ、ソヨウ、チンピ、タイソウ、カンゾウ）を選択した。これらの生薬について、有機塩素系農薬 12 種、有機リン系農薬 22 種、ピレスロイド系 3 種の成分について GC/ECD, GC/FPD, GC/MS を用いて分析を行った。その結果、生薬試料 11 種 121 検体のうち 56 検体で有機塩素系農薬が、31 検体から有機リン系農薬が、26 検体からピレスロイド系農薬が検出された。一部の検体で食品での規制値を上回る値で農薬が検出されたが、生薬は乾燥品であり、食品とは水分含量が大きく異なることを考慮すれば、実質的には食品での規制値を上回るものではないと考えられた。また、生薬は、野菜や果実と違い直接摂取するものではなく、多くは煎剤を飲用するものである。従って、水での抽出効率等を考えると、人が摂取する量は生薬中の残存量より、低いものと推定された。今後、これらの点も考慮、検討して、生薬中の農薬に関する規格設定を行う必要があるものと考えられる。

分担研究者

鎌倉浩之（国立医薬品食品衛生研究所主任研究官）

A. 研究目的

平成 15 年 6 月 19 日、生薬 4 種（サンシュユ、ソヨウ、タイソウ、チンピ）から残留農薬が検出されたという新聞報道がなされ、医

師等を含め医療の現場において、生薬の農薬汚染への不安感が広がっている。これらの、生薬は、食品としても用いられる植物を基原としている。従って、食品で残留基準が定められた農薬は、検出される可能性がある。他方、多くの生薬は、通常水で煎じ、抽出されてから服用される事、農薬の多くは、脂溶性であり、水への移行率は低いと考えられる事から、実際に生体内に取り込まれる生薬は、食品としてそのまま食される場合と比較して、少ないものと推定される。

現在、日本では、日本薬局方においてニンジン、ニンジン末、コウジン（ニンジンを加工した生薬）及びセンナ、センナ末中の総 BHC と総 DDT について、GC を用いた分析法で、0.2ppm の残留基準値が設定されている。本基準値は、1993 年当時行われた 14 種の生薬中の農薬に関する実態調査研究に基づき設定されたものである。本設定後、生薬業界では、法的に規制される上記生薬中の農薬以外にも、自主的に生薬中の農薬分析をすることが行われ、生薬の品質管理が行われている。しかしながら、論文等として報告されている生薬中の残留農薬に関する実態調査研究は少ない。また、食品安全基本法の制定にともない、食品分野では食品衛生法に基づき使用農薬の規制が強化される。従って生薬においても残留農薬へ、国民の関心が高まるものと考えられる。本研究は、このような背景のもと、現時点での生薬中の、残留農薬の実態を明らかにするため行うものである。

本研究では、1993 年以降に報告された国内の生薬中の残留農薬に関する文献報告等と、近隣諸国の農薬規制の状況、生薬等委員会委員からの情報等を元に、ニンジン、センナ以

外で BHC 類及び DDT 類および PCNB がある程度残留している可能性の高い生薬を選定し、それぞれの生薬について有機塩素系の農薬を対象に、分析法を検討するとともに、これらの農薬について残留の実態調査を行う。また、同様の生薬並びに、タイソウ、サンシュユといった果実としても流通している生薬、チンピ、ビワヨウといった使用部位は違うものの果実としても流通している生薬、ソヨウといった野菜としても流通している生薬も含め、可能な限り有機リン系農薬、残留性の高いピレスロイド系農薬について、分析法の確立を図るとともに、残留実態調査を行う。また、別に、今後の農薬規制を行う際の基礎的研究として、国内で栽培されている生薬について、どのような農薬が使用されているか調査を行い、リスト化を実施する。

B. 研究方法

まず、分析を行う生薬について選定を行った。まず、医薬品として確実に流通しているものとして、日本薬局方にモノグラフがある生薬を選定した。ついで、これまでの文献調査と日本漢方生薬製剤協会（日漢協）等の情報から、有機塩素系農薬が残留している可能性が高い生薬として、ケイヒ（国立衛研佐竹、鈴木らの報告）、ボタンピ、ソヨウ、タイソウ、カンゾウ（以上都立衛生研究所からの報告）、オウギ、カンゾウ（以上中華人民共和国薬典に規制がある）、オウギ、ビワヨウ、オンジ、サイシン、ソヨウ、チンピ、カンゾウ（以上日漢協）を選択した。次に、有機リン系農薬が残留している可能性が高い生薬として、ボタンピ、カンゾウ（以上国立衛研佐竹、鈴木らの報告）、ソヨウ、チンピ（以上都立衛生研

究所からの報告), サンシュユ(日漢協)を選択した。また、ピレスロイド系農薬が残留している可能性が高い生薬として、サンシュユ、ソヨウ、チンピ(以上都立衛生研究所からの報告)を選択した。以上重複選択を整理すると、生薬は、ケイヒ、オウギ、ビワヨウ、オンジ、ボタンピ、サイシン、サンシュユ、ソヨウ、チンピ、タイソウ、カンゾウの11種となった。これらの生薬のうち、タイソウは果実としても流通、チンピ、ビワヨウは、その果実がミカン、ビワとして流通、ソヨウは野菜のシソ(大葉)として流通している。これらの生薬は、生薬用の植物として特別なものが栽培、流通しているわけではなく、果実や野菜に栽培されている植物体から生薬が調製される。従って、野菜、果実に使用される農薬は、当然生薬にも残留している可能性がある。

国内で市販されている生薬から、どの程度の確率でどの程度のレベルの農薬が検出されるのか知ることは、今後の生薬に関する農薬規制を考える上で重要である。従って一つの生薬について、なるべく多くのメーカーの製品について、なるべく多くの入手ポイントで、生薬を入手することとした。その結果、各生薬について北海道、東京2カ所、富山、名古屋、大阪、広島、鹿児島の計国内7都市8カ所で入手したそれぞれ8製造会社由来(オウギ、タイソウのみ7社)の各11検体について分析を行うことにした。なお、製造会社としては全9社である。

分析方法は、将来の規制に実際に応用できることを念頭に、有機塩素系農薬は、既にニンジン、センナ等での分析が日本薬局方に規定されているGC/ECDを用いることにした。

また、ピレスロイド系の農薬も同様にGC/ECDを選択したが、まだ生薬での分析例が少ないと考慮し確認分析としてGC/MSを併用した。有機リン系の農薬分析は、通常食品分析で使用されているGC/FPDを利用し、同様に確認分析用としてGC/MSを併用した。

国内で栽培されている生薬に使用される農薬リストの作成では、農薬登録では、基本的に作物毎に使用農薬が登録されることを鑑み、アイウエオ順で作物名順に番号を1からふり、ついで、作物名、科名、学名、局方および局外生規に収載の有無、生薬名、利用部位について整理し、使用農薬についてまとめた。次に、食薬区分で専ら医薬品であるものを区分1、そうでないものを区分2とし、区分ごとにそれぞれ独立した表を作成した。

C. 結果・考察

有機塩素系農薬12種の成分について分析を行った。その結果、生薬試料11種121検体のうちほぼ半数の56検体で有機塩素系農薬が検出された。農薬の検出された56検体中51検体では総BHC、総DDTともに0.2ppm以下であったが、チンピ2検体、ビワヨウ1検体、オウギ1検体、オンジ1検体で0.2ppmを越える値を示した。PCNB、アルドリンはいずれの生薬においても検出されなかった。DDT類、BHC類ではカンゾウでのDDT類の回収率が35-47%程度と低い回収率となったほかは、一部の化合物と生薬の組み合わせで例外があるものの60%以上のある程度の回収率が得られ、実用的な前処理法であると考えられた。他方、ドリン系農薬において、サンシュユ、タイソウ、オウギを除き回収率が低く、分析抽出・精製法について検討が必要と考えられた。

有機リン系農薬については、22種の分析を行った。その結果、5品目31検体から8種類の有機リン系殺虫剤が検出された。農薬の検出率を部位別に見ると、果皮を含む果実及び葉部（共に45%）、根皮を含む根部（11%）の順に高かった。最も頻度が高く有機リン系農薬が検出された生薬は、野菜として利用されるソヨウ、果実が果物であるチンピであり、栽培時に使用されていた農薬が検出されたと推察された。ソヨウからは、11検体中10検体で有機リン系農薬が検出され、そのうち9検体でパラチオンメチルが検出された。パラチオンメチルの検出最大値は、1.7ppmであった。野菜であるシソ（大葉）での許容値は、1.0ppmであるが、ソヨウはシソの葉を乾燥させたもので、局方では乾燥減量は13%以下（6時間）に規定されている。他方、野菜のシソは、水分含量が90%程度であり、この点を考慮すると、パラチオンメチル量は、野菜での許容値を上回るものではないと考えられた。チンピからも、11検体中10検体で有機リン系農薬が検出され、そのうち8検体でメチダチオンが、6検体でフェニトロチオンが検出された。メチダチオンの検出最大値は、1.1ppm、フェニトロチオンの検出最大値は0.92ppmであった。メチダチオンは、食品においてまだ日本では規制値（許容値）が定められていない。また、フェニトロチオンは柑橘類での許容値2.0ppmである。今回分析した有機リン系農薬は脂溶性が高い農薬である。従って、水での抽出効率等を考えると、人が摂取する量は、生薬中の残存量より、低いものと推定される。よって、実際の煎液への移行率、残存率について、さらに検討を図る必要が考えられた。

ピレスロイド系農薬は、26検体から検出された。検出率の高かった生薬は、ビワヨウ、タイソウ、ソヨウといった食品でも流通している生薬であり、食品で使用が認められている農薬が検出されたものと考えられた。もっとも検出頻度が高かったのが、タイソウからのシペルメトリンとフェンバレレートであるが、最大値はそれぞれ0.12ppm、0.13ppmで、食品でのシペルメトリンの許容値5.0ppm（その他の野菜として；その他の果実では規制値なし）、フェンバレレートの許容値3.0ppm（その他の果実）を考えると、高いものとは考えられなかった。野菜で、果物での許容値を越えて検出したものは、ソヨウ1検体より検出されたフェンバレレート0.59ppm（野菜としてのシソの規制値0.5ppm：その他の野菜）であった。しかし、野菜としてのシソとソヨウの水分含量の差を考えると、野菜に換算す水分含量を考慮すれば、当然0.5ppm以下（0.1ppm程度）になるものと推定される。また、生薬は、野菜や果実と違い直接摂取するものではなく、多くは煎剤を飲用するものであり、今後水への移行率も検討する必要があるものと考えられる。

使用農薬の実態について調査、整理をした作物の総数は195種で、生薬としては182種であった。生薬原料植物のうち、専ら医薬品と見なされるもの以外は、生薬としての使用部位を問わず、植物自身は食品として流通し得るものである。従って、これらの栽培植物に使用される農薬は、当然生薬にも残留している可能性がある。国産作物として、これらの生薬中の農薬をどのように規制するかは議論があるとことであるが、最終製品としての生薬としての規制だけでなく、「薬用植物の優良

な栽培方法とその生薬の品質確保に関する指針」(いわゆる日本版 GAP) に、使用農薬を規定する等、栽培の段階で規制するのも一案と考えられた。

D. 結論

生薬は天然物であり、野生のものを収穫する限り収穫までの段階で通常農薬が用いられることはない。しかし、現在では、主な輸入国である中国でも、6割程度は栽培品となり、栽培が行われた土壤の汚染に由来する農薬や、栽培時に用いられた農薬が、収穫された植物に残留する。さらに、植物から生薬への調製時、虫害を防ぐ目的等で農薬が使用される可能性もあり、生薬の安全性確保のため、農薬残留の可能性の高い生薬 11 種を選択し、生薬中の農薬の残留実態を確認した。本研究で得られた結果をもとに、今後、日本薬局方調査会生薬等委員会等で、今後の規制方法について議論を行うとともに、必要な実験、研究等を行い、科学的な知見に基づき、生薬中の農薬に関する規格設定を行う必要があるものと考えられる。

F. 健康危機情報

特になし。

G. 研究発表

個々の分担報告書に記載した。

平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金（特別研究事業）

（分担研究報告書）

生薬中の農薬規格に関する研究及び 生薬中の有機塩素系農薬等の分析と実態研究

国立医薬品食品衛生研究所 生薬部長 合田幸広

生薬の有機塩素系農薬の分析と実態調査研究

これまでに有機塩素系農薬の残留が確認、報告されている生薬 10 種（ケイヒ、オウギ、ビワヨウ、オンジ、ボタンビ、サイシン、ソヨウ、チンビ、タイソウ、カンゾウ）に、サンシュユを加え、日本薬局方での将来的な規制設定も念頭におき、12 種の有機塩素系農薬について分析法の検討を行うと共に、国内 7 都市 8 力所で入手した生薬各 11 検体、総計 121 検体について、実態調査を行った。その結果、ほぼ半数の 56 検体で有機塩素系農薬が検出された。農薬の検出された 56 検体中 51 検体では総 BHC、総 DDT ともに 0.2 ppm 以下であったが、チンビ 2 検体、ビワヨウ 1 検体、オウギ 1 検体、オンジ 1 検体で 0.2 ppm を越える値を示した。また、PCNB、アルドリンはいずれの生薬においても検出されなかった。DDT 類、BHC 類ではカンゾウでの DDT 類の回収率が 35-47% 程度と低い回収率となつたほかは、一部の化合物と生薬の組み合わせで例外があるものの 60% 以上の回収率が得られた。他方、ドリン系農薬において、サンシュユ、タイソウ、オウギを除き回収率が低く、分析抽出・精製法について今後の検討が必要と考えられた。

協力研究者

鈴木英世（富山県薬事研究所所長）

寺崎さち子（富山県薬事研究所医薬品試験課主任研究員）

A. 研究目的

日本では、日本薬局方においてニンジン、ニンジン末、コウジン及びセンナ、センナ末中の総 BHC と総 DDT について、GC/ECD を用いた分析法で、0.2ppm の残留基準値が設定されている。本基準値は、1993 年当時行われた 14 種の生薬中の農薬に関する実態調査研究に基づき第 13 改正日本薬局方第一追補において設定されたものである。本設定後、大阪府及び兵庫県の衛生研究所でニンジン及びセン

ナ中の有機塩素系及び有機リン系の農薬について主に、局方の規格にあつてはいるかどうか実態調査が行われ、汚染レベルが経年的に低下しているという報告がなされている。

本研究では、上記以外の生薬で、これまでに有機塩素系農薬の残留が確認、報告されている生薬 10 種（ケイヒ、オウギ、ビワヨウ、オンジ、ボタンビ、サイシン、ソヨウ、チンビ、タイソウ、カンゾウ）に、サンシュユを加え、局方での将来的な規制設定も念頭におき、12 種の有機塩素系農薬成分について分析法の検討を行うと共に、国内 7 都市 8 力所で入手した生薬各 11 検体、総計 121 検体について、実態調査を行った。

B. 研究方法

試薬・試料：試料としてカンゾウ、サンシュユ、ソヨウ、チンビ、タイソウ、ビワヨウ、オウギ、オンジ、ケイヒ、サイシン及びボタンビの 11 種類について各 11 検体ずつ、計 121 検体を用いた。塩素系農薬 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -BHC, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p' 及び o,p'-DDT はジーエルサイエンス社製, PCNB, ディルドリン、アルドリン及びエンドリンは和光純薬社製) 12 種類を対象とし、これらをアセトンで各 $0.25 \mu\text{g}/\text{mL}$ に調製し、標準溶液とした。アセトン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、水 (ヘキサン洗浄蒸留水)、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは和光純薬社製残留農薬試験用を用いた。硫酸は n-ヘキサンで洗浄したものを使用した。固相抽出カラムは C18 はバリアン社製 Mega Bond Elut C18(充填量 5g), フロリジルはウォーターズ社製 Sep-Pak Vac Florisil(充填量 2g) を用いた。

装置：ホモジナイザーはマイクロテック・ニチオン社製ヒスコトロン NS-51 を、ガスクロマトグラフは、島津社製 GC-17A 及び GCMS-QP5050A を、オートインジェクターは AOC-20i を用いた。

試料溶液の調製：図 1 に試料調製のスキームを示した。試料を錠剤粉碎器にて粉碎し、オウギについては 3g, その他の試料については 5g を試料量とした。カンゾウ、オウギ、オンジ、ケイヒ、ボタンビは、50mL 共栓遠沈管にとりアセトン／水混液 (5/2)30mL を加え 15 分振とうし、遠心 (3,000 rpm, 5 分) 後上澄液を分取した。残渣はアセトン／水混液 (5/2)30mL を用いて、更にこの操作を 2 回行い全液を合わせ抽出溶液とした。精油分を含むソヨウ及びチンビについては、同様に操作した後、次の脱脂処理を行った。あらかじめアセトン／水混液 (5/2)15mL で洗浄した Mega Bond Elute C18 に注入し、更にアセトン／水混液 (7/3)50mL を注入し全流出液を合わせ抽出溶液とした。振とう抽出に適さない試料が一部あったサンシュユ、タイソウ、ビワヨウ、サイシンは水 15mL を加え、1 時間放置後アセトン 35mL を加え 5 分間ホモジナイズした。これを吸引ろ過し、残渣にアセトン／水混液

(5/2)50mL を加え 3 分間ホモジナイズ後、吸引ろ過し、ろ液を合わせ抽出溶液とした。これらの抽出溶液をアセトン臭がほとんどしなくなるまで減圧、40°C 以下で濃縮した後、これを分液漏斗に移し、n-ヘキサン 50mL 及び塩化ナトリウム約 10g を加えて 10 分間振とう抽出した。水層はヘキサン 50mL を用いて再度この操作を行った。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウム約 10g で脱水後、ろ過し、ろ液を減圧、40°C 以下で濃縮した。

カンゾウ、サンシュユ、ソヨウ、チンビ、タイソウ、オウギの濃縮液は窒素気流下で乾固し、n-ヘキサン／ジエチルエーテル混液 (17/3) 2mL で溶解し、予め n-ヘキサン 5mL で洗浄した Sep-Pak Vac Florisil に入れた。n-ヘキサン／ジエチルエーテル混液 (17/3) 15mL で流出し、流出液を減圧、40°C 以下で濃縮後、窒素気流下で乾固しアセトン 1mL を加えて試料溶液とした。

ビワヨウ、オンジ、ケイヒ、サイシン、ボタンビは上記精製法では定量妨害成分を除けなかった。そこでこれらの濃縮液を窒素気流下で乾固した後、少量のヘキサンに溶かし 10mL 遠沈管に移し、硫酸 3mL を加え激しく振とうし、遠心 (3,000 rpm, 3 分間) 後、下層の水層を除いた。更にオンジ、ケイヒ、サイシンのヘキサン層には硫酸 2mL を加え同様に操作した。その後、水層を除き残ったヘキサン層に水 2mL を加えて同様の操作を 2 回行った。これらの操作の後、ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水後、予め n-ヘキサン 5mL で洗浄した Sep-Pak Vac Florisil に入れた。n-ヘキサン／ジエチルエーテル混液 (17/3) 18mL で流出し、流出液を減圧、40°C 以下で濃縮後、窒素気流下で乾固しアセトン 1mL を加えて試料溶液とした。

ソヨウ、チンビの試料溶液はガスクロマトグラフによる試験後、アセトンを乾固し n-ヘキサン及び硫酸 3mL を加え激しく振とうし、遠心 (毎分 3000 回転、3 分間) 後、下層の水層を除いた。ヘキサン層は水 2mL で 2 回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧、40°C 以下で濃縮後、窒素気流下で乾固しアセトン 1mL に溶かして再度、農薬の確認

を行った。

分析条件：GC 条件は、表 1 に示した。定量はカラム DB-5 及び ECD 検出器にて行い、農薬が検出された試料溶液については MS 及び DB-1701（検出器 ECD）で確認を行った。

注入量 $1 \mu\text{L}$ （スプリットレス）で、キャリヤガスはヘリウム、カラムは DB-5 及び DB-1701（内径 0.25mm 、長さ 30m 、膜厚 $0.25\mu\text{m}$ 、J&W 社製）を用いた。MS は、測定モード SIM で、イオン化法 EI、イオン化電圧 70eV 、加圧電圧 1.2kV で行った。

添加回収：農薬標準溶液 ($0.5\mu\text{g}/\text{mL}$) 0.5mL を窒素気流下で風乾し、試料及びアセトン／水混液 (5/2) 30mL 又は水 15mL を加えた後、分析操作に従って行った。

C. 結果・考察

表 2 に添加試験の結果、表 3 に各試料の分析結果を示した。

測定の妨害となる夾雑ピークを除去するために硫酸処理を行った。その結果、ドリン系でサンシュユ、タイソウ、オウギ以外の生薬においては著しく低い回収率となった。他方、DDT 類、BHC 類ではカンゾウでの DDT 類の回収率が $35\text{--}47\%$ 程度と低い回収率となったほかは、一部の化合物と生薬の組み合わせで例外があるものの 60% 以上のある程度の回収率が得られ、実用的な前処理法であると考えられた。

今回調査検討した生薬試料 11 種 121 検体のうち 56 検体で有機塩素系農薬が検出された。生薬別では、カンゾウ 2 検体、サンシュユ 7 検体、ソヨウ 4 検体、チンピ 5 検体、タイソウ 6 検体、ビワヨウ 5 検体、オウギ 6 検体、オニジ 10 検体、ケイヒ 3 検体、サイシン 5 検体、ボタンビ 3 検体と、検出率は異なるがすべての生薬で検出された。検出された農薬は、カンゾウ、サンシュユ、ビワヨウでは BHC のみの検出であった。またチンピ、ケイヒでは DDT のみの検出であった。PCNB、ドリン剤はいずれの生薬においても検出されなかつたが、アル

ドリン以外の 2 種の農薬では、多くの生薬で回収率が低く、評価にはその点を考慮する必要がある。

検体のほぼ半数 (46.3 %) で農薬が検出された。検出された 56 検体のうち 51 検体では総 BHC、総 DDT 濃度とも、ニンジン、センナの規制値 0.2 ppm 以下であった。しかし、チンピ 2 検体、ビワヨウ 1 検体、オウギ 1 検体で総 DDT 量が 0.2 ppm を越え、オニジ 1 検体で総 BHC 量が 0.2 ppm であった。サンシュユは、7 検体で BHC が検出されたが、最高値が 0.015 ppm と実験を行った全ての生薬の中で最も低く、これまで有機塩素系農薬の農薬がの検出が報告されなかつたことが裏付けられた。

生薬別の農薬の検出頻度は、オニジでもっとも高く 91% であったが、その濃度はすべて 0.2 ppm 以下であった。他方、一方、 0.5 ppm 以上の高濃度で検出された試料の含まれるチンピ、ビワヨウ、オウギは、おおむね平均的な検出頻度であった（それぞれ 45.5% 、 45.5% 、 54.5% ）。これは、検出頻度と検出濃度の幅とが生薬毎に異なっていることを示しており、今後検査を行う上で留意すべき点と考えられた。

食品として流通するかんきつ類（なつみかんの外果皮）、ビワの規制値は、総 BHC、総 DDT ともに 0.2 ppm である。従って、チンピ、ビワヨウについては、これらの規制値を上回つたことになる。しかし、チンピは乾燥品である一方、食品の規制値は、水分を多量に含む生鮮品での値であるので、注意が必要である。なお、ナツメは、現在のところ食品での規制値がない。

製造会社ごとに見ると、1 社のみ、明らかに有機塩素系農薬の検出率が低い (18%) 会社があった。この会社は、有機塩素系農薬については、自主的に検査を行つており、その効果がでたものと思われる。

E. 結論

1. 生薬試料 11 種 121 検体のうちほぼ半数の 56 検体で有機塩素系農薬が検出された。
2. 農薬の検出された 56 検体中 51 検体では総 BHC、総 DDT ともに 0.2 ppm 以下であったが、チンピ 2

検体、ピワヨウ 1 検体、オウギ 1 検体、オンジ 1 検体で 0.2 ppm を越える値を示した.	要と考えられた.
3. PCNB, アルドリンはいずれの生薬においても検出されなかった.	F. 健康危機情報 なし.
4. DDT 類, BHC 類ではカンゾウでの DDT 類の回収率が 35-47% 程度と低い回収率となつたほかは、一部の化合物と生薬の組み合わせで例外があるものの 60% 以上のある程度の回収率が得られ、実用的な前処理法であると考えられた。他方、ドリン系農薬において、サンシュユ、タイソウ、オウギを除き回収率が低く、分析抽出・精製法について検討が必要とされた。	G. 研究発表 1. 論文発表 なし. 2. 学会発表等 なし. H. 知的財産権の出願・登録状況 なし.

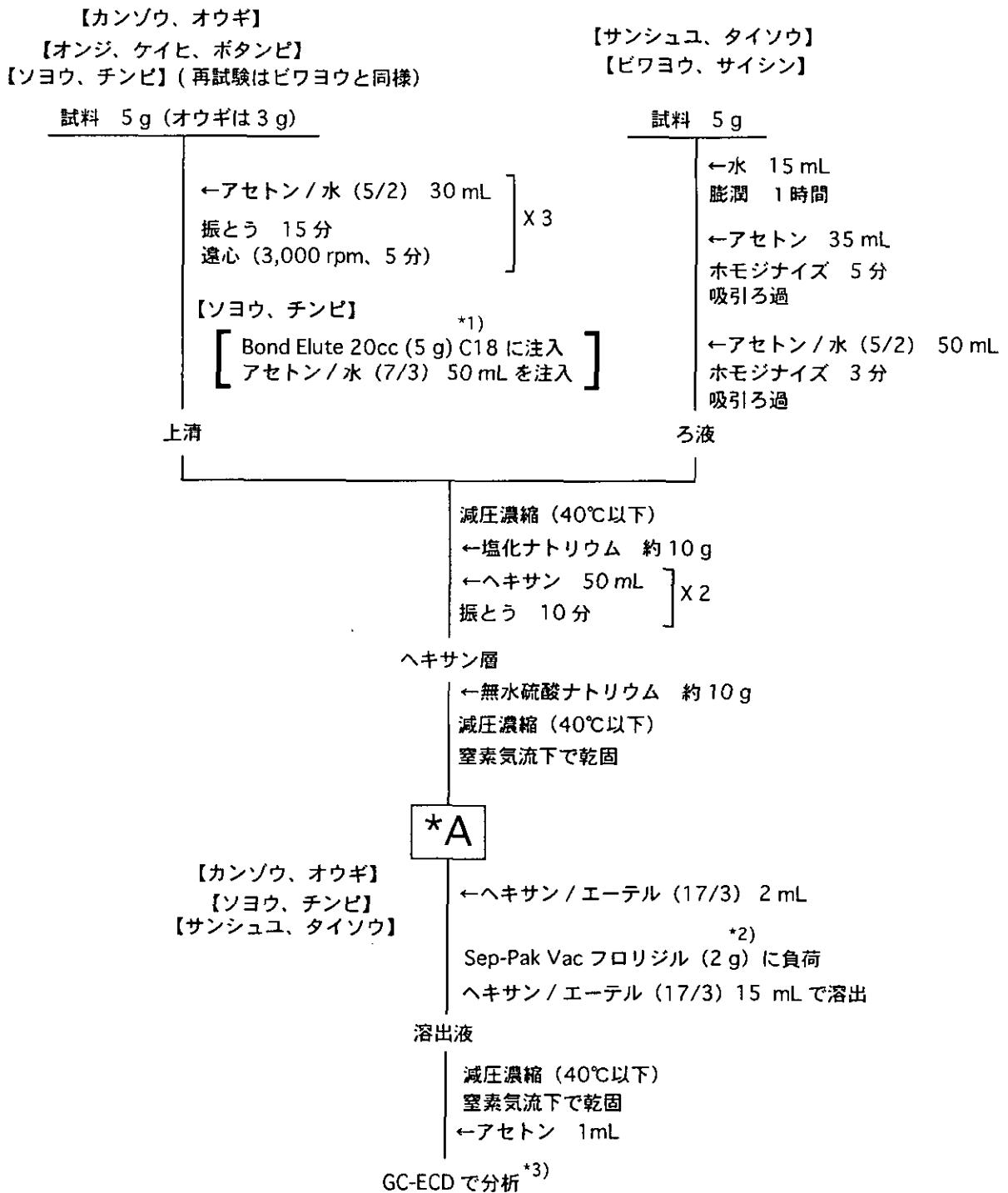


図 1-1 試料調製法

*1) アセトン / 水 (5/2) 20 mL で洗浄後使用

*2) ヘキサン 5 mL で洗浄後使用

*3) ソヨウ、チンビは分析後、妨害ピーク除去のため硫酸処理し確認

試料をヘキサンに溶解し、硫酸 3 mL を加えて振とう、遠心分離

ヘキサン層を水 2 mL で 2 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水

減圧濃縮、窒素気流下乾固した後、アセトン 1 mL に溶かし GC 分析

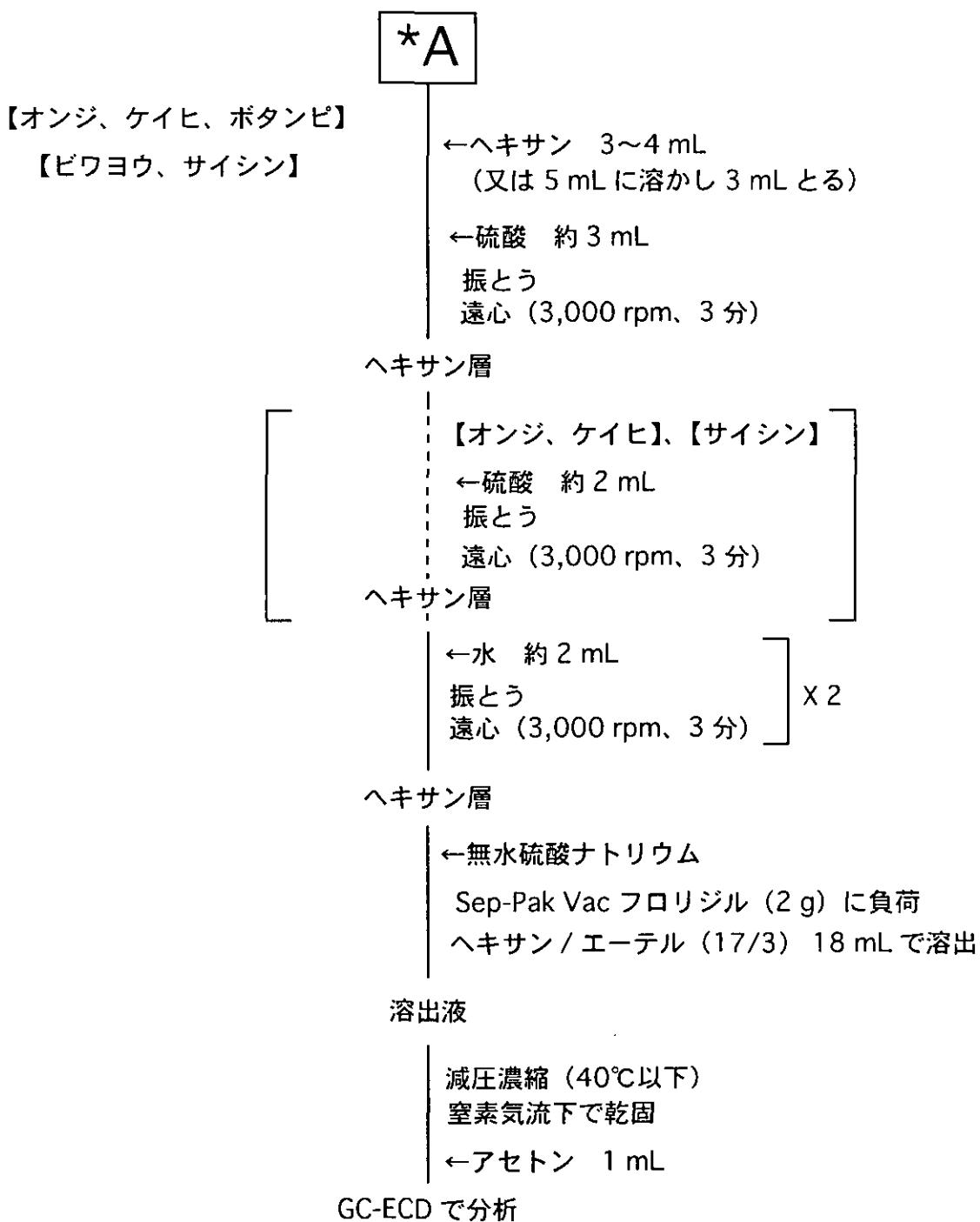


図 1-2 試料調製法

参考) 長南 隆夫 : 道衛研所報, 41, 5(1991)
上野 美穂 : 富山薬事研究所報, 70, 27(2000)

表1 GC分析条件

検出器	カラム	注入口温度 °C	検出器温度* °C	カラム温度 °C	カラムガス流量 kPa
ECD	DB-5	270	290	60 (1分) -30/分-180-5/分-220 (6分) -5/分-280 (10分)	120 (2分) -3/分-200 (15分)
ECD	DB-1701	300	300	60 (2分) -25/分-200-2/分-260	105 (2分) -5/分-155 (25分)
MS	DB-5	280	270	60 (1分) -30/分-180-5/分-220 (6分) -5/分-275 (10分)	100

* MSではインターフェース温度

表2 添加回収率 (%)

n=2

農薬名	生薬名										
	カンゾウ	サンシュユ	ソヨウ	チンピ	タイソウ	ビワヨウ	オウギ	オニジ	ケイヒ	サイシン	ボタンビ
α-BHC	70.2	85.3	64.7	63.0	74.9	57.9	80.6	72.8	72.2	59.4	79.8
β-BHC	63.4	89.0	68.7	53.4	72.2	68.6	82.1	81.0	71.8	55.1	77.1
τ-BHC	70.3	87.9	68.0	62.7	96.0	68.2	79.7	76.9	74.7	65.4	86.7
δ-BHC	63.3	91.9	61.8	46.9	79.5	67.2	73.3	67.8	75.1	68.4	70.2
PCNB	60.9	75.5	63.2	60.9	65.9	54.3	73.7	67.0	70.0	45.9	78.1
p,p'-DDE	59.8	89.6	60.4	63.9	88.9	82.9	86.0	112.8	85.6	75.0	93.1
p,p'-DDD	57.6	94.2	85.9	76.2	92.3	81.1	84.0	91.6	79.9	68.1	90.9
p,p'-DDT	61.7	109.4	88.8	79.1	94.0	94.1	99.4	97.7	109.6	79.7	100.4
o,p'-DDT	58.8	104.3	93.4	83.0	101.6	95.2	95.8	98.8	95.7	79.8	103.0
アルドリン	59.4	82.4	42.1	57.3	73.2	35.3	71.1	38.7	46.3	20.9	54.8
ディルドリ	64.5	78.5	6.0	4.7	80.3	5.4	73.4	6.8	5.0	2.7	6.3
エンドリン	68.7	99.1	0.0	0.0	98.6	0.0	91.1	0.0	0.0	0.0	0.0

表3-1 生薬カンゾウに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	カンゾウ (ppm)										検出限界 (ppm)	検出限界 定重量界	
	S1	T-A-1	T-B-1	N-A-1	N-B-1	T-1	O-A-1	O-B-1	O-C-1	H-1	K-1		
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.067	ND	ND	ND	ND	1/11	0.067
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.009
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	0.046	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.046
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.001
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
α , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004
β , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.012
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003
ディルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004
エンドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.012
													0.006

表3-2 生薬サンシュユに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	サンシュユ (ppm)										検出限界 (ppm)	検出限界 定重量界	
	S2	T-A-2	T-B-2	N-A-2	N-B-2	T-2	O-A-2	O-B-2	O-C-2	H-2	K-2		
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.009
δ -BHC	0.010	ND	0.004	ND	ND	0.014	0.008	0.015	0.004	ND	ND	6/11	0.015
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.001
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
α , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003
ディルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.010
エンドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.012
													0.006

表3-3 生薬ソヨウに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	ソヨウ (ppm)										検出頻度 (ppm)	最大量 (ppm)	検出限界	定量限界
	S3	T-A-3	T-B-3	N-A-3	N-B-3	T-3	O-A-3	O-B-3	O-C-3	H-3				
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004
β -BHC	ND	0.009	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.009
γ -BHC	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.008	ND	2/11	0.020
δ -BHC	0.009	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.009
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.001
p,p'-DDE	0.026	0.026	ND	0.013	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.024	ND	4/11	0.026
p,p'-DDD	0.007	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.007
p,p'-DDT	0.065	ND	ND	0.035	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034	ND	3/11	0.065
o,p'-DDT	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	ND	2/11	0.029
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003
														0.010

表3-4 生薬チンピに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	チンピ (ppm)										検出頻度 (ppm)	最大量 (ppm)	検出限界	定量限界
	S4	T-A-4	T-B-4	N-A-4	N-B-4	T-4	O-A-4	O-B-4	O-C-4	H-4				
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.007
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.001
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003
p,p'-DDE	0.075	ND	ND	ND	0.021	ND	0.131	0.704	ND	0.007	ND	ND	5/11	0.704
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.020	0.035	ND	ND	ND	ND	2/11	0.035
p,p'-DDT	0.058	ND	ND	ND	ND	ND	0.015	0.093	0.414	ND	ND	ND	3/11	0.414
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.122	0.215	ND	0.023	ND	ND	4/11	0.215
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003

表3-5 生葉タイソウに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	タイソウ (ppm)										検出頻度 (ppm)	検出限界	定量限界
	S-5	T-A-5	T-B-5	N-A-5	N-B-5	T-5	O-A-5	O-B-5	O-C-5	H-5			
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002	0.007
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.007	ND	ND	ND	1/11	0.007	0.007
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.004	0.003
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002	0.007
E,p' -DDE	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	0.009	ND	ND	ND	2/11	0.009	0.002
p,p' -DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002	0.006
p,p' -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012
o,p' -DDT	0.011	ND	0.014	ND	0.011	0.016	ND	ND	ND	ND	5/11	0.035	0.003
フルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.003	0.010
ティルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012
エンドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002	0.006

表3-6 生葉ピクヨウに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	ピクヨウ (ppm)										検出頻度 (ppm)	検出限界	定量限界
	S-6	T-A-6	T-B-6	N-A-6	N-B-6	T-6	O-A-6	O-B-6	O-C-6	H-6			
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.019
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012
δ -BHC	0.013	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.013	0.005
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.011
p,p' -DDE	ND	ND	0.023	ND	0.015	ND	ND	0.424	ND	3/11	0.424	0.003	0.010
p,p' -DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.031	ND	1/11	0.031	0.004	0.012
p,p' -DDT	ND	0.066	ND	ND	ND	ND	ND	0.379	ND	2/11	0.379	0.007	0.020
o,p' -DDT	ND	0.032	ND	ND	ND	ND	ND	0.158	ND	2/11	0.158	0.004	0.013
フルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.017

表3-7 生薬オウギに關する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	オウギ (ppm)										検出頻度 (ppm)	検出限界	定量限界
	S-7	T-A-7	T-B-7	N-A-7	N-B-7	T-7	O-A-7	O-B-7	O-C-7	H-7			
α -BHC	ND	0.023	ND	ND	ND	ND	0.026	ND	ND	ND	1/11	0.026	0.006
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.017	0.004
γ -BHC	ND	0.022	ND	ND	ND	ND	0.029	ND	ND	ND	2/11	0.029	0.004
δ -BHC	0.022	0.032	ND	ND	0.022	ND	0.122	ND	ND	ND	4/11	0.122	0.002
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.018	ND	ND	1/11	0.018	0.003
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.025	ND	ND	1/11	0.025	0.004
p,p'-DDT	ND	0.037	ND	ND	ND	ND	ND	0.324	ND	ND	2/11	0.324	0.007
α , p' -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.131	ND	ND	1/11	0.131	0.004
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.017

表3-8 生薬オンジに關する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	オンジ (ppm)										検出頻度 (ppm)	検出限界	定量限界
	S-8	T-A-8	T-B-8	N-A-8	N-B-8	T-8	O-A-8	O-B-8	O-C-8	H-8			
α -BHC	ND	0.030	0.042	0.040	0.042	ND	0.051	0.027	0.051	ND	0.044	8/11	0.051
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.020	0.019	ND	ND	ND	2/11	0.020
γ -BHC	ND	0.032	0.046	0.043	0.052	ND	0.057	ND	0.044	ND	0.045	7/11	0.057
δ -BHC	ND	0.023	0.041	0.046	0.034	ND	0.034	0.004	0.100	ND	0.043	8/11	0.043
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	0.110	ND	ND	0.011	ND	ND	2/11	0.110	0.003
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.023	ND	ND	1/11	0.023	0.007
α , p' -DDT	ND	ND	ND	ND	0.014	ND	ND	ND	ND	ND	1/11	0.014	0.013
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.017

表3-9 生森ケイヒに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	ケイヒ (ppm)										検出頻度	最大値 (ppm)	検出限界	定量限界
	S9	T-A-9	T-B-9	N-A-9	N-B-9	T-9	O-A-9	O-B-9	O-C-9	H-9				
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.019
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.002	0.005
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.011
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.003	0.010
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
p,p'-DDT	ND	0.021	ND	0.025	ND	0.047	ND	ND	ND	ND	3/11	0.047	0.007	0.020
α , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.013
β , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.017
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.017

表3-10 生森サイシンに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	サイシン (ppm)										検出頻度	最大値 (ppm)	検出限界	定量限界
	S10	T-A-10	T-B-10	N-A-10	N-B-10	T-10	O-A-10	O-B-10	O-C-10	H-10				
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.019
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
δ -BHC	0.012	0.009	ND	0.042	ND	0.011	ND	0.014	ND	ND	5/11	0.042	0.002	0.005
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.011
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.003	0.010
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.012
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.007	0.020
α , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.004	0.013
β , p '-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.017
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11		0.006	0.017

表3-11 生源ボタンビに関する塩素系農薬の分析結果

塩素系 農薬名	ボタンビ (ppm)										検出頻度	最大値 (ppm)	検出限界	定量限界
	S-11	I-A-11	T-B-11	N-A-11	N-B-11	T-11	O-A-11	O-B-11	O-C-11	H-11				
α -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.019	
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.015	0/11	0.004	0.012	
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012	
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.002	0.005	
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.011	
p,p'-DDE	ND	ND	ND	0.020	ND	ND	0.018	ND	ND	ND	2/11	0.020	0.003	
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.012	
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.007	0.020	
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.004	0.013	
アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0/11	0.006	0.017	