

分担研究報告書

分担研究課題 生薬中の不純物に関する研究

分担研究者 鎌倉浩之 国立医薬品食品衛生研究所生薬部 主任研究官

生薬中の有機リン系農薬の分析並びに有機リン系農薬の漢方処方煎液への移行
研究協力者 佐藤正幸（北海道立衛生研究所食品薬品部薬用資源科研究主査）

高齢化社会の到来に伴い、保健・医療資源として天然物由来で高齢者や生活習慣病患者に受け入れられやすい生薬や漢方処方が注目されている。我々は生薬の安全性確保を目的として、生薬中の不純物のひとつである残留農薬について分析法を検討し、これまでに 26 品目の生薬について残留実態調査を実施してきた。本研究では新たに 4 品目の生薬について、28 種類の有機リン系農薬分析法を検討し、残留実態調査を実施した。その結果、1 検体から農薬が痕跡量検出された。分析法に関しては、コウボクにおいてガスクロマトグラム上の保持時間に 0.1 分以上の遅れが認められるなどマトリックスの影響を受けたと考えられる農薬が多数あり、更に精製が必要と思われた。

生薬の 85~90%は漢方処方エキスの形で流通している。漢方処方は水のみを加え煎じて利用され、エキス製剤においても抽出溶媒に水が用いられる。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が、詳細については明らかではない。そこで今回、漢方処方煎液への農薬の移行について明らかにするため、有機リン系農薬が検出された生薬を用い、補中益気湯及び半夏厚朴湯を調製し、煎液への農薬の移行について検討した。その結果、補中益気湯においてはトルクロホスメチル及びクロロピリホスは煎液から検出されなかったが、キナルホス、フェントロチオン、メチダチオン、パラチオンメチル、マラチオン及びフェントエートについては最大 31%、半夏厚朴湯においてはパラチオン及びパラチオンメチルが 19%及び 28%移行した。漢方処方異なる場合、煎液への農薬の移行率が異なることが考えられるので、他の漢方処方についても検討する必要がある。漢方処方エキスは水で煎じた後、遠心分離などにより固液分離し、得られた浸出液を減圧濃縮後、濃縮液を凍結乾燥法やスプレードライ法などにより蒸発乾燥して製せられることが多い。遠心分離の際、沈殿物中の農薬は除去されること、スプレードライなどの乾燥工程において、農薬が一部除去される可能性もあることから、最終エキスにおける農薬含量は更に低くなるものと思われる。今後、煎液調製後の乾燥工程における農薬の消長について検討する予定である。

研究協力者

佐藤正幸 北海道立衛生研究所食品薬品部
薬用資源科研究主査

姉帯正樹 北海道立衛生研究所食品薬品部
薬用資源科長

A. 研究目的

高齢化社会の到来に伴い、保健・医療資源として天然物由来で高齢者や生活習慣病患者に受け入れられやすい生薬や漢方処方が注目されてい

る。我々は生薬の安全性確保を目的として、生薬中の不純物のひとつである残留農薬について分析法を検討するとともに、26品目の生薬について残留実態調査を実施してきた¹⁻⁴⁾。国内で流通する生薬中の農薬分析に関する研究は、地方衛生研究所等で散発的に遂行されているが、有機塩素系以外の農薬を多種類の生薬について一斉分析した例は少なく、農薬残留実態については未だ不明な点が多い。本研究ではこれまでに実施^{2,4)}した調査方法及び結果を踏まえ、新たに4品目の生薬について、一斉分析が可能と考えられる28種類の有機リン系農薬分析法を検討し、残留実態調査を実施した。

生薬の85~90%は漢方処方エキスの形で流通している。第十五改正日本薬局方(日局十五)では、新たに漢方処方エキス6品目が記載された⁵⁾。漢方処方水のみを加え煎じて利用され、エキス製剤においても抽出溶媒に水が用いられる。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が、詳細については明らかではない。そこで今回、農薬の漢方処方煎液への移行について明らかにするため、これまでに有機リン系農薬が検出された生薬を用い、エキスが日局十五に記載されている補中益気湯⁶⁾及び記載が検討されている半夏厚朴湯⁶⁾を調製し、煎液への農薬の移行について検討した。

B. 研究方法

試料：国内で入手した以下の15品目34検体を使用した。

農薬分析用：ハンゲ(No. 1-3)、ブクリョウ(No. 1-3)、サンシシ(No. 1-3)、コウボク(No. 1-3)、チンピ(N-B-4, O-C-4, H-4)、カンゾウ(O-C-1)、ニンジン(No. 4)、トウキ(大和当帰 No. 1)及びソヨウ(T-A-3, O-C-3)

補中益気湯用：ニンジン(No. 3-5)、ビャクジュツ(No. 1)、オウギ(T-7, N-A-7)、トウキ(大和当帰 No. 1, 2)、チンピ(N-B-4, O-C-4, H-4)、タイソウ(T-A-5)、サイコ(No. 4, 7)、

カンゾウ(O-B-1, O-C-1)、ショウキョウ(No. 1)及びショウマ(No. 2)

半夏厚朴湯用：ハンゲ(No. 2, 3)、ブクリョウ(No. 2, 3)、コウボク(No. 2)、ソヨウ(T-A-3, O-C-3, H-3)及びショウキョウ(No. 1)

試薬：表1に示した有機リン系農薬28種類の標準品のうち、イソカルボホス及びフェンチオン(MPP)はDr. Ehrenstorfer社製、レプトホスはAccu Standard社製、他の25農薬は和光純薬工業(株)製を用いた。アセトン、アセトニトリル及び*n*-ヘキサン(ヘキサン)は和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を、メタノールは和光純薬工業(株)製特級品を用いた。塩化ナトリウム(特級)、無水硫酸ナトリウム(残留農薬試験用)は和光純薬工業(株)製を用いた。水は蒸留脱イオン水を用いた。Sep-Pak Vac tC₁₈カートリッジ(5g/20cc, C18ミニカラム)、Sep-Pak Plus Silicaカートリッジ(690mg, シリカゲルミニカラム)及びSep-Pak Vac Diolカートリッジ(1cc, ジオールミニカラム)はWaters社製を用いた。

農薬混合標準溶液：それぞれの農薬標準品を500µg/mLの濃度となるようにアセトンに溶解後、ガスクロマトグラム上で保持時間の近い農薬のピークが重ならないように、表1に示したA~Dの4グループ(生薬分析用)及び表4, 5に示した2グループ(漢方処方煎液及び煎出残渣分析用)に分け、アセトンで希釈し各2µg/mLの濃度に調製した。

試料調製：ハンゲ、ブクリョウ及びコウボクについては超遠心粉碎機(株)レッチェZM100、メッシュスクリーン1.0mmφ使用)で粉碎し、サンシシについてはオスターブレンダー(OSTER CORPORATION社製)で粉碎し農薬分析用試料とした。

試験溶液の調製

1) 生薬(図1)

試料5.0gに水20mLを加え、1時間放置後、アセトニトリル80mLを加え、5分間ホモジナイズ(株)日本精機製作所製Ace HOMOGENIZER, 5,000

rpm) した。吸引ろ過後、ろ紙上の残留物にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を加え、上記と同様に操作し、ろ液を合わせた。ろ液の4分の1量をあらかじめアセトン 30 mL、水 20 mL で順次洗浄した C18 ミニカラム (再使用時には、アセトン 60 mL、水 20 mL で順次洗浄。ただし、4 回以内) に注入し、更にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を注入した。カラムから溶出した液を合わせ、40°C 以下で減圧濃縮しアセトニトリルを除去した。濃縮液を塩化ナトリウム 5 g を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、ヘキサン層を分取した。水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。これを約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、抽出残渣をアセトン/ヘキサン (15 : 85) 5.0 mL に溶解したものを試料溶液 A、ヘキサン 5.0 mL に溶解したものを試料溶液 B とした。

サンシシ、ハンゲ及びブクリョウを分析する場合には、あらかじめアセトン/ヘキサン (15 : 85) 10 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに、試料溶液 A 2.0 mL を注入した。アセトン/ヘキサン (15 : 85) 3 mL、10 mL を順次注入し、カラムから溶出した液を合わせた。溶出液を 40°C 以下で約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 2.0 mL に溶解し、試験溶液 I とした。

コウボクを分析する場合には、シリカゲルミニカラムを後に連結したジオールミニカラム (あらかじめ、各々ヘキサン 10 mL で洗浄) に、試料溶液 B 1.0 mL を注入した。ヘキサン 15 mL で洗浄後、ジオールミニカラムを取り外し、アセトン/ヘキサン (10 : 90) 20 mL を注入した。カラムから溶出した液を 40°C 以下で約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 1.0 mL に溶解し、試験溶液 II とした。

2) 漢方処方煎液及び煎出残渣 (図 2, 3)

表 2 に示した 1 日量の生薬⁷⁾と水 500 mL を自動煎じ器 (株)ウチダ和漢薬製「煎治」、沸騰調節ツ

マミ「強」) に入れ、約 40 分間、約半量まで煎じつめた後、こした。煎出残渣を水 50 mL で洗浄し、洗浄液と煎液を合わせた。5 分間遠心 (TOMY LC-121, 3,000 rpm) した後、上清を吸引ろ過した。ろ紙上の残留物は煎液沈殿物と合わせ分析に供した。

ろ液をあらかじめアセトン 30 mL、水 20 mL で順次洗浄した C18 ミニカラムに注入し、更にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を注入した。カラムから溶出した液を合わせ、40°C 以下で減圧濃縮しアセトニトリルを除去した。濃縮液を塩化ナトリウム 30 g を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、補中益気湯については少量のメタノールを添加し 2 層に分離し、半夏厚朴湯については 5 分間遠心 (3,000 rpm) し 2 層に分離した。ヘキサン層を分取後、水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。これを約 2 mL に減圧濃縮後、ヘキサン 5.0 mL に溶解したものを試料溶液 A とした。

煎液沈殿物にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を加え、5 分間ホモジナイズ (5,000 rpm) 後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を加え、上記と同様に操作し、ろ液を合わせた。ろ液をあらかじめアセトン 30 mL、水 20 mL で順次洗浄した C18 ミニカラム (再使用時には、アセトン 60 mL、水 20 mL で順次洗浄) に注入し、更にアセトニトリル/水 (4 : 1) 50 mL を注入した。カラムから溶出した液を合わせ、40°C 以下で減圧濃縮しアセトニトリルを除去した。濃縮液を塩化ナトリウム 5 g を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、ヘキサン層を分取した。補中益気湯については、分液漏斗中の不溶物をメタノール 3 mL に溶解した。水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した後、ヘキサン層を合わせた。水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。これを約 2 mL に減圧濃縮後、ヘキサン 5.0 mL に溶解したものを試料溶液 B とした。

シリカゲルミニカラムを後に連結したジオールミニカラム（あらかじめ、各々ヘキサン 10 mL で洗浄）に、試料溶液 A 又は B 1.0 mL を注入した。ヘキサン 15 mL で洗浄後、ジオールミニカラムを取り外し、アセトン/ヘキサン（10：90）20 mL を注入した。カラムから溶出した液を 40℃以下で約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、半夏厚朴湯についてはヘキサン 1.0 mL、補中益気湯についてはアセトン 1.0 mL に溶解し、煎液上清又は煎液沈殿物の試験溶液とした。

煎出残渣にアセトニトリル 80 mL を加え、5 分間ホモジナイズ（5,000 rpm）した。吸引ろ過後、ろ紙上の残留物にアセトニトリル/水（4：1）50 mL を加え、上記と同様に操作し、ろ液を合わせた。ろ液をあらかじめアセトン 30 mL、水 20 mL で順次洗浄した C18 ミニカラム（再使用時には、アセトン 60 mL、水 20 mL で順次洗浄）に注入し、更にアセトニトリル/水（4：1）50 mL を注入した。カラムから溶出した液を合わせ、40℃以下で減圧濃縮しアセトニトリルを除去した。濃縮液を塩化ナトリウム 5 g を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、ヘキサン層を分取した。補中益気湯については、分液漏斗中の不溶物をメタノール 3 mL に溶解した。水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。これを約 2 mL に減圧濃縮後、試験管ミキサーで激しく攪拌し、ヘキサン 5.0 mL に残渣を分散させたものを半夏厚朴湯用試料溶液 C とした。この液 1.0 mL にヘキサン 3.0 mL を加えたものを補中益気湯用試料溶液 D とした。試料溶液 C 又は D を試料溶液 A 及び B と同様に操作し、煎出残渣の試験溶液とした。

装置及び GC 測定条件

1) 炎光光度型検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FPD)

装置：(株)島津製作所製 FPD 検出器付 GC-14A；カラム 1（定量用）：J & W社製 DB-1（0.25 mm i. d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm）；カラム 1 温度：50℃（2 min）

→10℃/min→260℃（5 min）；カラム 2（定量及び確認用）：(株)島津製作所製 Hicap CBP-10（0.22 mm i. d. × 25 m, 膜厚 0.25 μm, CBP-10 カラム）；カラム 2 温度：50℃（2 min）→10℃/min→260℃（12 min）；注入口温度：260℃；検出器温度：280℃；キャリアーガス（ヘリウム）：1.5 kg/cm²；メイクアップガス（ヘリウム）：0.8 kg/cm²；水素：1.2 kg/cm²；空気：0.7 kg/cm²；注入量：1 μL（スプリットレス）。

2) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

装置：(株)島津製作所製 GCMS-QP5050；カラム：J & W社製 DB-1（0.25 mm i. d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm）；カラム温度：50℃（2 min）→10℃/min→280℃（5 min）；注入口温度：260℃；インターフェース温度：280℃；キャリアーガス（ヘリウム）：100 kpa。

モニターマスイオン (*m/z*)：220, 187, 185, 109（ジクロロボス）；316, 314, 199, 197（クロルピリボス）；291, 235（パラチオン）；263, 125, 109（パラチオンメチル）；298, 157, 156, 146（キナルボス）；267, 265, 250（トルクロホスメチル）；277, 260, 125（フェニトロチオン）；274, 246（フェントエート）；173, 158, 127, 125（マラチオン）；302, 145（メチダチオン）。

添加回収試験

1) 生薬

農薬分析用試料 5.0 g にあらかじめ農薬混合標準溶液 1.0 mL を添加し、30 分後に抽出操作を開始した。試行数は無添加試料については 1 回、添加試料については 3 回とした。

2) 漢方処方煎液及び煎出残渣

あらかじめ農薬が検出されないことを確認した生薬を用いて漢方処方煎液を調製し、煎液及び煎出残渣にそれぞれ農薬混合標準溶液 1.0 mL を添加後、直ちに抽出操作を開始した。試行数は無添加試料については 1 回、添加試料については 3 回とした。

C. 研究結果

添加回収試験

1) 生薬

既報⁴⁾と同様に、DB-1 及び CBP-10 カラムを用いた場合のピーク面積及びピーク高により回収率を算出した (表 3)。

DB-1 カラムを用いた場合、ハンゲ及びサンシシにおける回収率は 71~118% (面積) であった。

ブクリョウ中のジクロロボス、コウボク中のダイアジノン、 β -CVP、メチダチオン、キナルホス及びイプロベンホスの回収率は 70% を下回った。

サンシシ中のピリダフェンチオン (CBP-10、面積)、コウボク中のエディフェンホス (DB-1、高さ)、ジクロロボス (CBP-10、高さ) 及びシアノフェンホス (CBP-10、高さ) の回収率は 120% を上回った。サンシシにおいては高さ計算した場合、多数の農薬で 120% を上回った。

CBP-10 カラムを用いた場合、コウボク中のエディフェンホスの CV は 31.6% と高値を示した。

ガスクロマトグラム上の保持時間を標準溶液と比較したところ、コウボクにおいて多数の農薬で 0.1 分以上の遅れが認められた。

CBP-10 カラムを用いた場合、コウボク中のエチオンのピークは 2 本又は 3 本に分離した。

2) 漢方処方煎液及び煎出残渣

DB-1 カラムを用いた場合の回収率をピーク面積により算出した (表 4, 5)。

上清と沈殿物を合わせた煎液における回収率は、補中益気湯で 88~103%、半夏厚朴湯で 97~101%、残渣における回収率は補中益気湯で 93~105%、半夏厚朴湯で 84~85% と良好な結果が得られた。

生薬中の残留農薬

これまでに農薬が検出されたチンピ、カンゾウ、ニンジン、トウキ及びソヨウの他、新たにハンゲ、ブクリョウ、サンシシ及びコウボクについて、28 種類の有機リン系農薬の残留実態調査を実施した。その結果、チンピ 3 検体、カンゾウ 1 検体、ニンジン 1 検体、トウキ 1 検体及びソヨウ 2 検体から 9 種類の農薬が 0.05 ppm

~1.7 ppm、ブクリョウ 1 検体から 1 種類の農薬が痕跡量検出された (表 6)。

有機リン系農薬の漢方処方煎液への移行

検出農薬の異なる生薬を用い、4 種類の補中益気湯、2 種類の半夏厚朴湯を調製し、煎液及び煎出残渣各々に存在する農薬量を煎出前の検出量と比較し、表 7 に示した。

補中益気湯煎液にはチンピから検出されたキナルホスが 13%、フェニトロチオンが 9~14%、メチダチオンが 4% 以下、パラチオンメチルが 17% 未満、マラチオンが 26~31%、カンゾウから検出されたフェニトロチオンが 10%、トウキから検出されたフェニトロチオンが 17%、フェントエートが 6% 未満移行した。煎出残渣にはそれぞれ 104%、50% 未満、11% 未満、46% 未満、49% 未満、42%、50%、73% 残存した。チンピから検出されたクロルピリス及びニンジンから検出されたトルクロホスメチルは煎液からは検出されなかったが、煎出残渣にはそれぞれ 100%、25~57% 残存した。

半夏厚朴湯煎液にはソヨウから検出されたパラチオンが 19%、パラチオンメチルが 28% 移行し、煎出残渣にはそれぞれ 42%、23% 残存した。

なお、今回生薬から痕跡量検出された農薬については、微量であるため対象から除外した。

D. 考察

分析方法の検討

1) 生薬

既報^{2,4)}に従い、有機リン系農薬 28 種類の添加回収試験を行った。即ち、試料に農薬を添加し 30 分間風乾、水を加え 1 時間膨潤、アセトニトリルを加えホモジナイズ抽出、C18 ミニカラム処理、ヘキササン転溶、水洗、脱水、シリカゲルミニカラム処理し、試験溶液とした。GC-FPD 分析する際には、感度を安定化させるため、あらかじめ起爆注入⁸⁾として試験溶液を 3~5 回注入した。定量はチンピ中のフェニトロチオン及びメチダチオンに

については標準添加法、他の農薬については絶対検量線法により行った。農薬が検出された場合には、極性の異なる GC カラムにより再定量し、GC-MS (SIM) により確認した。検出限界及び定量限界は、標準溶液のピーク高及びノイズ幅を測定し、それぞれ S/N=3 及び 10 から算出した。検出限界及び定量限界を表 1 に示した。

コウボクはソウジュツにも含まれる β -eudesmol を主成分とする精油を約 1%、magnolol, honokiol を数%含む⁹⁾ことから、コウボク試験溶液 I を GC-FPD 分析した場合、マトリックスの影響を強く受けるものと考えられた。そこで、ソウジュツ抽出液の精製に効果のあったジオールーシリカゲルミニカラム⁴⁾による精製を行うことにした。

2) 漢方処方煎液及び煎出残渣

煎出後、煎液と残渣に分け、それぞれ生薬と同様に操作する方法を検討した。

煎液をそのまま C18 ミニカラムに注入した場合、目詰まりを起し精製が困難であった。そこで、煎液を遠心した後、上清を吸引ろ過し、ろ液を C18 ミニカラムに注入することにした。

ヘキサン転溶する際には、塩析効果を高めるため、上清については塩化ナトリウム 30 g を用いることにした。

また、ヘキサン転溶する際にはエマルジョンが発生したため、補中益気湯については少量のメタノールを添加し、半夏厚朴湯については遠心により 2 層に分離することにした。

煎液上清を吸引ろ過した際のろ紙上の残留物及び煎液沈殿物についても、農薬の残留が考えられたことから、含水アセトニトリルで抽出することにした。

補中益気湯の沈殿物及び煎出残渣については、ヘキサン転溶する際、分液漏斗中にカンゾウ由来と考えられる褐色の粘稠性不溶物が析出した。カンゾウにおいては、この不溶物に農薬が吸着し回収率低下の原因となる²⁾ことから、カンゾウの場合と同様に、これをメタノール 3 mL に溶解し、

ヘキサン転溶することにした。

補中益気湯の煎出残渣については、試料溶液 C をジオールーシリカゲルミニカラム処理した場合、GC-FPD 分析においてマトリックスの影響と考えられるピーク感度の低下が認められた。そこで、ミニカラムによる精製効果を高めるため、試料溶液 C をヘキサンで 4 倍に希釈 (試料溶液 D) し、ミニカラム処理を行うことにした。

半夏厚朴湯において、試験溶液を調製する際の溶媒にアセトンを用いたところ、不溶物が析出したことから、ヘキサンを用いることにした。

半夏厚朴湯の試験溶液を DB-1 カラムで GC-FPD 分析する際、試験溶液を多数注入することにより、ピーク感度の著しい低下が認められたことから、起爆注入は 2 回以内とし、試験溶液の前後に標準溶液を注入し定量することにした。なお、感度の低下が認められた場合には、DB-1 カラムの先端を約 50 cm 切除又は注入ロライナーをアセトンで洗浄することにより、ほぼ元の感度に回復した。

GC-FPD 分析において定量限界未達の農薬が検出された場合には、窒素気流下で試験溶液を 2~2.5 倍に濃縮し、標準添加法により定量することにした。

添加回収試験

1) 生薬

食品中の残留農薬迅速分析法¹⁰⁾では、回収率及び変動係数 (相対標準偏差) についてガイドライン (回収率は 70~120%, 変動係数は 20%以内) を定めている。そこで、このガイドラインに従って本法の結果を考察した。

ハンゲ、ブクリョウ及びサンシシにおける回収率は、ジクロロボス以外 83~118% (DB-1, 面積) と良好な結果が得られた。ジクロロボスについては揮発性が高いことから、濃縮時における損失によるものと考えられた。

コウボク中のダイアジノン, β -CVP, メチダチオン, キナルホス及びイプロベンホスの回収率は、DB-1 カラムを用いた場合、70%を下回ったが、ダイアジノン, キナルホス及びイプロベンホスにつ

いては CBP-10 カラムを用いた場合にも同様に回収率が低いことから、抽出過程における農薬の分解又は生薬成分との反応によると考えられた。

コウボクにおいて、ピーク半値幅が大きく変化し、面積計算値と高さ計算値が大きく異なる農薬があった。ピーク半値幅が広がる場合、高さ計算値が低くなり、ピーク半値幅が狭くなる場合、高さ計算値が高くなる傾向がある¹¹⁾。これらのピーク形状の違いが回収率にも影響したものと考えられた。

また、ガスクロマトグラム上の保持時間を標準溶液と比較したところ、コウボクにおいて多数の農薬で 0.1 分以上の遅れが認められ、DB-1 カラムを用いた場合、 α -CVP 及び β -CVP とメチダチオンの溶出順が逆転した (図 4)。

CBP-10 カラムを用いた場合、コウボク中のエチオンのピークは 2 本又は 3 本に分離した。

回収率がガイドラインをはずれる農薬、面積計算値と高さ計算値が大きく異なる農薬、標準溶液と比較しガスクロマトグラム上の保持時間に 0.1 分以上の差が認められる農薬、ピーク形状が標準溶液と大きく異なる農薬については、マトリックスの影響を受けたと考えられるので、更に精製が必要と思われた。

2) 漢方処方煎液及び煎出残渣

上清と沈殿物を合わせた煎液における回収率は、88~103%と良好な結果が得られた。内訳を見ると、上清における回収率は、補中益気湯においてはマラチオン及びメチダチオンが 94%と最も高く、次いでパラチオンメチル、フェニトロチオン、フェントエート、トルクロホスメチル、クロルピリホスの順であった。逆に沈殿物における回収率はクロルピリホス及びトルクロホスメチルが約 40%と最も高く、次いでフェントエート、フェニトロチオン、パラチオンメチル、マラチオン、メチダチオンの順であった。

半夏厚朴湯におけるパラチオン及びパラチオンメチルの回収率は、それぞれ上清では約 70%及び約 80%であったのに対し、沈殿物では約 30%

及び約 20%であった。

半夏厚朴湯の煎出残渣については、補中益気湯に比べ 84~85%と低い値を示したが、コウボクにおいてパラチオン及びパラチオンメチルの回収率は 72%及び 77%と低い値を示すことから、コウボク成分の影響によるものと考えられた。

有機リン系農薬の漢方処方煎液への移行

煎液への有機リン系農薬の移行について調べた結果、補中益気湯においてはチンピ中のマラチオンが 26~31%と最も高い移行率を示した。次いでチンピ、カンゾウ及びトウキ中のフェニトロチオン (9~17%)、チンピ中のパラチオンメチル (17%未満) 及びキナルホス (13%)、トウキ中のフェントエート (6%未満)、チンピ中のメチダチオン (4%以下) の順であった。

補中益気湯の煎出残渣においては、煎液から検出されなかったチンピ中のクロルピリホスが 100%、煎液から 13%検出されたチンピ中のキナルホスが 104%と最も高い残存率を示した。次いでトウキ中のフェントエート (73%)、チンピ、カンゾウ及びトウキ中のフェニトロチオン (50~42%)、チンピ中のマラチオン (49%未満) 及びパラチオンメチル (46%未満)、チンピ中のメチダチオン (11%未満) の順であった。ニンジン中のトルクロホスメチルについては 25~57%と残存率にバラツキが認められた。

今回、フェニトロチオンがチンピ、カンゾウ及びトウキから検出されたが、煎液への移行率及び煎出残渣における残存率はいずれも類似の傾向を示した。

チンピのみを煎じた場合、クロルピリホス及びキナルホスは大部分が残渣中に残存し、煎液にはほとんど移行しないこと、フェニトロチオン及びメチダチオンについては、残渣中の残存率 (量) が各々 40%及び痕跡量と低値を示すが、煎液からは検出されないことが判明している¹²⁾。今回の結果はこれらの結果と一致した。

また、農薬を添加した水を約半量に加熱濃縮した時の回収率は、フェントエート、フェニトロチ

オン、マラチオン、パラチオンメチル、メチダチオン及びトルクロホスメチルにおいて、それぞれ17%、35%、46%、46%、13%及びNDであることが判明している¹²⁾。したがって、補中益気湯の残渣に残存した以外の農薬が煎液に移行したとしても、分解や揮散などにより消失し、煎液における検出量は低くなると考えられた。今回の結果はこれらの結果と一致した。

半夏厚朴湯においては、ソヨウ中のパラチオン及びパラチオンメチルが煎液に19%及び28%移行し、煎出残渣には42%及び23%残存した。

パラチオンメチルの煎液への移行率はCV値が大きいものの、補中益気湯よりも高い値を示した。ソヨウのみを煎じた場合、パラチオン及びパラチオンメチルの大部分は残渣中に残存し、煎液にはほとんど移行しないことが判明している¹²⁾。半夏厚朴湯の場合、他の生薬成分の影響により、ソヨウに残存した農薬が煎液にも移行したものと考えられた。

農薬を添加した水を約半量に加熱濃縮した時の回収率は、パラチオン及びパラチオンメチルにおいて27%及び46%であることから、補中益気湯と同様に、煎液において農薬の一部は分解や揮散などにより消失したものと推定された。

日局十五では、新たに葛根湯エキス、加味逍遙散エキス、柴苓湯エキス、大黃甘草湯エキス、補中益気湯エキス及び苓桂朮甘湯エキスが記載され⁹⁾、現在、他の漢方処方エキスについても記載が検討されている。漢方処方異なる場合、煎液への農薬の移行率が異なることが考えられるので、他の漢方処方についても検討する必要がある。

今回、補中益気湯及び半夏厚朴湯における有機リン系農薬の煎液への移行について検討した結果、補中益気湯においてトルクロホスメチル及びクロルピリホスについては煎液から検出されなかったが、キナルホス、フェニトロチオン、メチダチオン、パラチオンメチル、マラチオン及びフェントエートについては煎液に最大31%、半夏厚朴湯においてパラチオン及びパラチオンメチル

が煎液に19%及び28%移行した。

漢方処方エキスは水で煎じた後、遠心分離などにより固液分離し、得られた浸出液を減圧濃縮後、濃縮液を凍結乾燥法や噴霧乾燥(スプレードライ)法などにより蒸発乾燥して製せられることが多い⁹⁾。遠心分離の際、沈殿物中の農薬は除去されること、スプレードライなどの乾燥工程において、農薬が一部除去される可能性もあることから、最終エキスにおける農薬含量は更に低くなるものと思われる。今後、煎液調製後の乾燥工程における農薬の消長について検討する予定である。

参考文献

- 1) 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)。
- 2) 佐藤正幸, 姉帯正樹, 合田幸広: 医薬品研究, 36(2), 83-97 (2005)。
- 3) 中嶋順一, 浜野朋子, 塩田寛子, 安田一郎, 鎌倉浩之, 合田幸広: 東京健安研七年报, 55, 49-53 (2004)。
- 4) 医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス総合研究事業「生薬及び漢方処方の有用性評価手法・安全性確保と国際調和に関する研究」平成18年度 総括・分担研究報告書(H18-医薬一般-005) (主任研究者 合田幸広)。
- 5) 厚生労働省: 第十五改正日本薬局方, 2006, pp. 1191-1193, 1193-1196, 1215-1217, 1238-1239, 1266-1269, 1276-1277。
- 6) 合田幸広: 医薬品研究, 37(11), 801-813 (2006)。
- 7) 日本薬剤師会編: 改訂4版 漢方業務指針, 東京, じほう, 1997, pp. 214-215, 235-236。
- 8) 根本 了, 佐々木久美子, 豊田正武: 第35回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 56-57 (1998)。
- 9) 日本薬局方解説書編集委員会編: 第十五改

正日本薬局方解説書，東京，廣川書店，2006，
pp. A-39-A-42, D-237-D-241.

10) 厚生省生活衛生局長：残留農薬迅速分析法
の利用について（通知），衛化第43号，平成9年
4月8日。

11) 佐藤正幸，内山康裕，宇野豊子，新山和人：
道衛研所報，52，1-11（2002）。

12) 佐藤正幸，姉帯正樹，合田幸広：医薬品研
究，37(4)，245-250（2006）。

E. 健康危機情報

特になし

F. 研究発表

1. 論文発表等

なし

2. 学会発表

佐藤正幸，姉帯正樹，袴塚高志，鎌倉浩之，
合田幸広：有機リン系農薬の漢方処方煎液
への移行，日本薬学会第128年会 横浜
（2008.3）

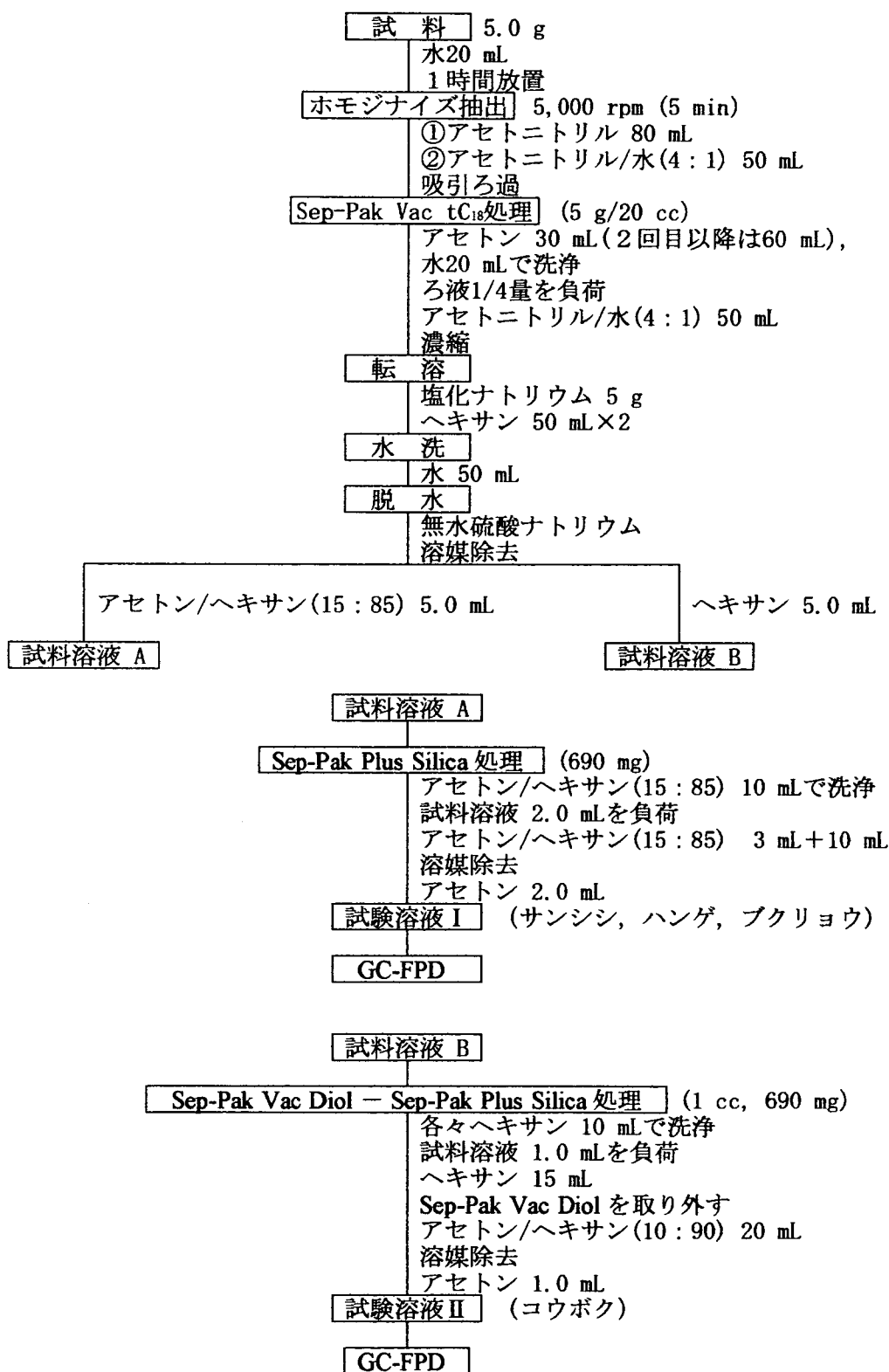


図1 生薬中の有機リン系農薬分析法フローチャート

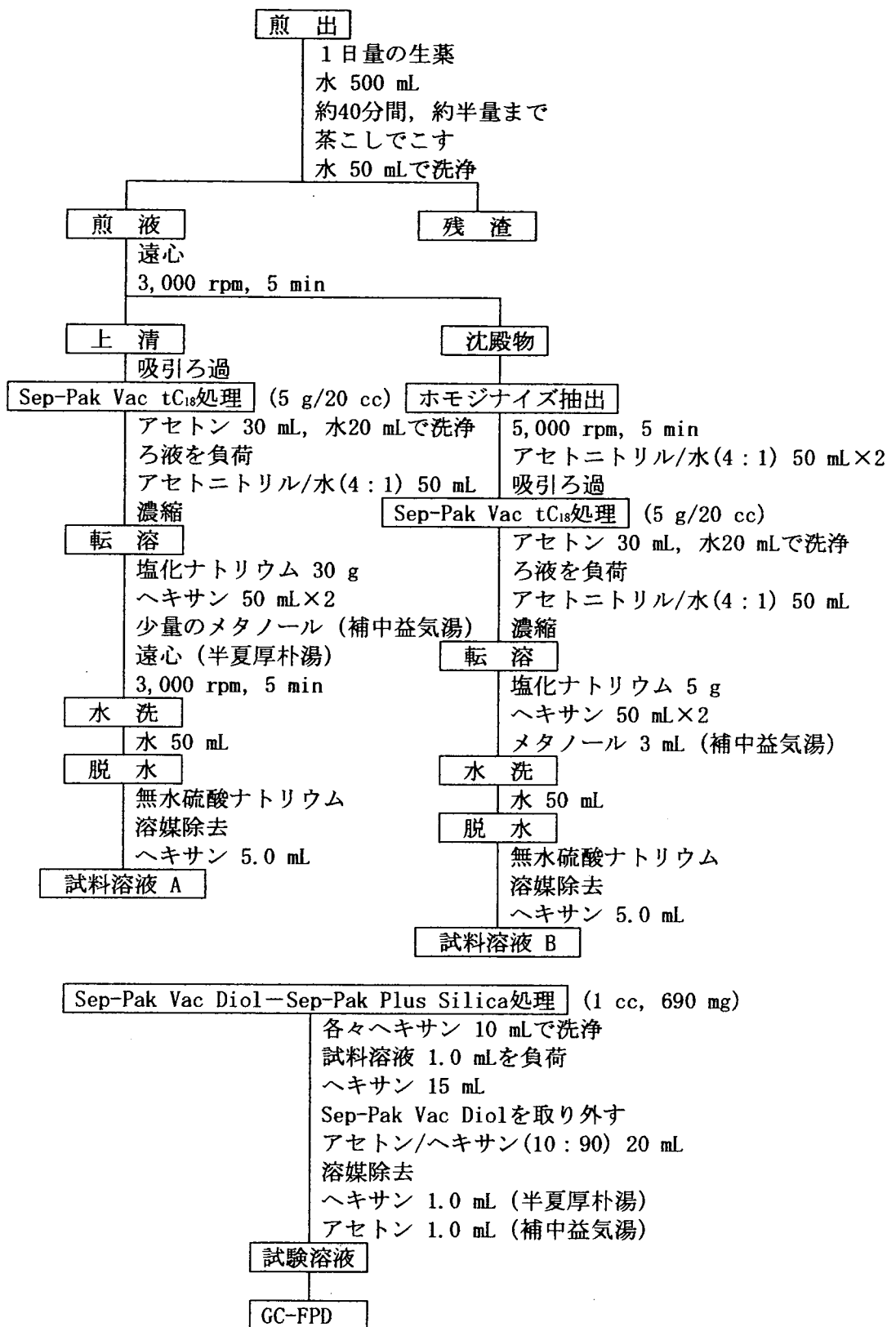


図2 煎液中の有機リン系農薬分析法フローチャート

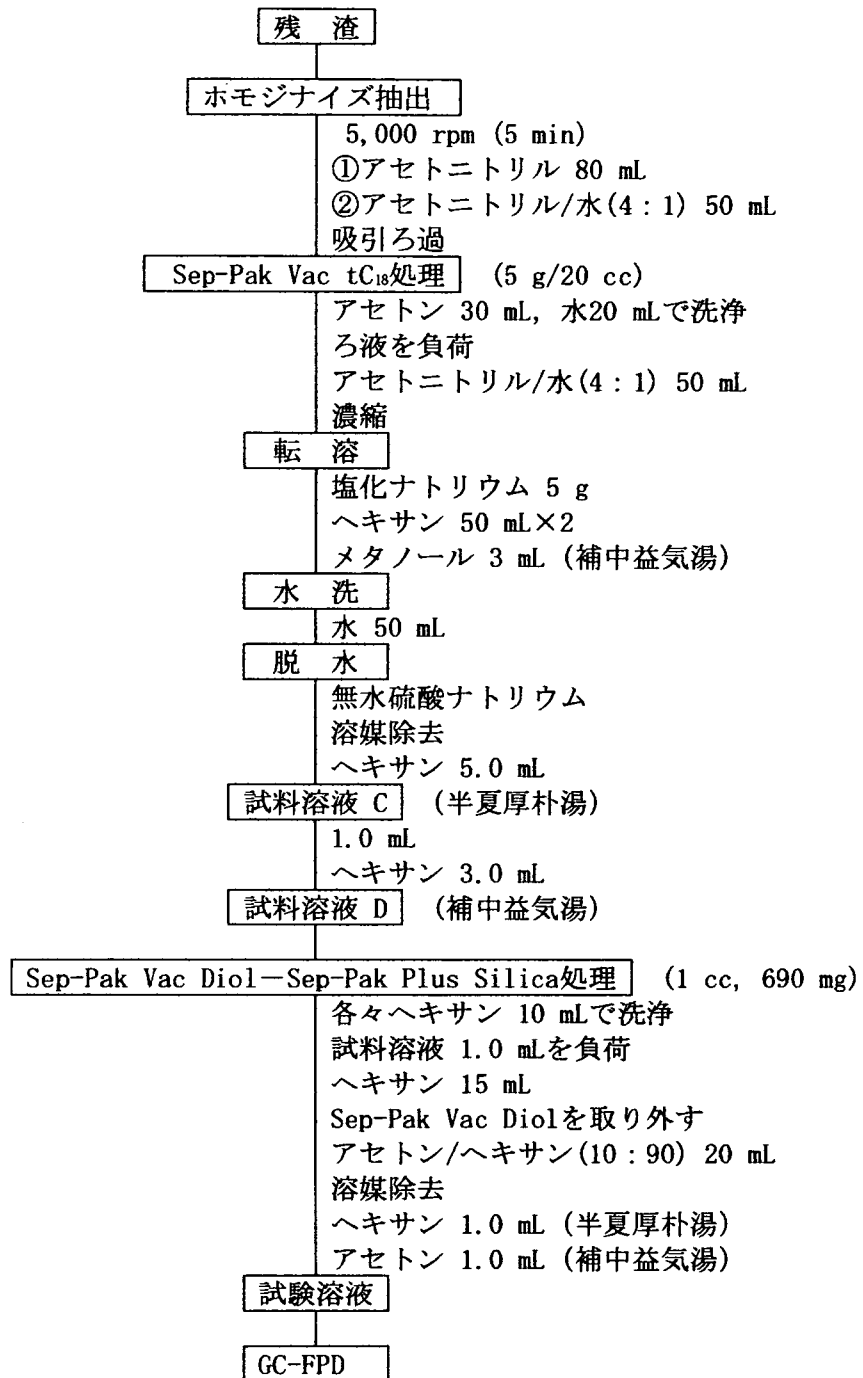


図3 煎出残渣中の有機リン系農薬分析法フローチャート

標準溶液

コウボク試験溶液

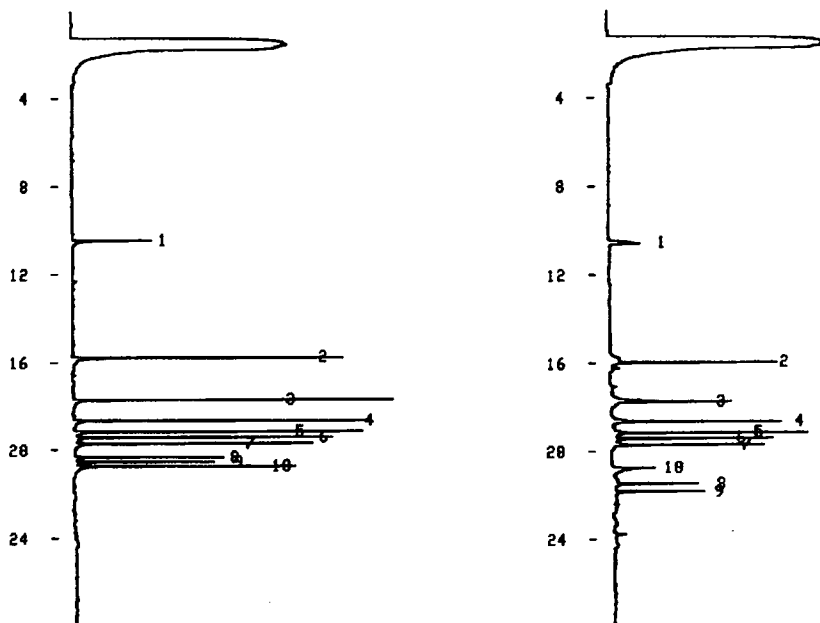


図4 有機リン系農薬のガスクロマトグラム

1: DDVP; 2: エトプロホス; 3: ダイアジノン; 4: クロルピリホスメチル;
5: フェニトロチオン; 6: マラチオン; 7: クロルピリホス; 8: α -CVP;
9: β -CVP; 10: メチダチオン

表1 有機リン系農薬の検出限界及び定量限界

農薬名	DB-1カラム		CBP-10カラム	
	検出限界 (ppm)	定量限界 (ppm)	検出限界 (ppm)	定量限界 (ppm)
Aグループ				
エトプロホス	0.01	0.02	0.01	0.02
クロルピリホス	0.01	0.02	0.01	0.03
クロルピリホスメチル	0.01	0.02	0.02	0.06
クロルフェンビンホスE型 (α -CVP)	0.02	0.05	0.02	0.05
クロルフェンビンホスZ型 (β -CVP)	0.02	0.05	0.02	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.03	0.1	0.06	0.2
ダイアジノン	0.01	0.02	0.01	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.01	0.02	0.03	0.08
マラチオン	0.01	0.02	0.02	0.06
メチダチオン (DMTP)	0.03	0.1	0.06	0.2
Bグループ				
エチオン	0.01	0.02	0.01	0.03
キナルホス	0.01	0.03	0.01	0.03
パラチオン	0.01	0.03	0.01	0.03
パラチオンメチル	0.01	0.04	0.03	0.1
ピリミホスメチル	0.01	0.02	0.01	0.02
ホスメット (PMP)	0.06	0.2	ND	ND
Cグループ				
EPN	0.01	0.04	0.03	0.1
エディフェンホス (EDDP)	0.03	0.09	0.06	0.2
トルクロホスメチル	0.01	0.03	0.01	0.03
フェンチオン (MPP)	0.01	0.03	0.02	0.05
フェントエート (PAP)	0.03	0.09	0.03	0.1
ホサロン	0.03	0.1	0.2	0.5
Dグループ				
イソカルボホス	0.02	0.05	0.03	0.1
イプロベンホス (IBP)	0.01	0.03	0.02	0.05
シアノフェンホス (CYP)	0.01	0.04	0.03	0.08
シアノホス (CYAP)	0.01	0.04	0.03	0.1
ピリダフェンチオン	0.03	0.09	0.1	0.3
レプトホス (MBCP)	0.02	0.06	0.1	0.3

表2 漢方処方煎液に用いられる1日量の生薬

補中益気湯			半夏厚朴湯		
日本薬局方	ニンジン	4.0 g	日本薬局方	ハンゲ	6.0 g
〃	ビャクジュツ	4.0 g	〃	プクリョウ	5.0 g
〃	オウギ	4.0 g	〃	コウボク	3.0 g
〃	トウキ	3.0 g	〃	ソヨウ	2.0 g
〃	チンピ	2.0 g	〃	ショウキョウ	1.0 g
〃	タイソウ	2.0 g	全 量		17.0 g
〃	サイコ	1.0 g			
〃	カンゾウ	1.5 g			
〃	ショウキョウ	0.5 g			
〃	ショウマ	0.5 g			
全 量		22.5 g			

表3-1 ハンゲの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム: DB-1

農薬名	保持時間のズレ* 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	-0.003	71	4.3	69	1.1	0.1
エトプロホス	-0.004	100	2.2	101	1.6	0.02
ダイアジノン	-0.004	92	3.7	94	1.7	0.02
クロルピリホスメチル	-0.004	88	4.0	89	3.2	0.02
フェントロチオン (MEP)	-0.003	102	1.5	100	1.8	0.02
マラチオン	0.000	101	2.7	107	2.1	0.02
クロルピリホス	-0.002	83	7.5	86	9.2	0.02
クロルフェンビンホスE型 (α -CVP)	0.002	104	1.0	105	1.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 (β -CVP)	0.001	105	8.0	101	2.4	0.05
メチダチオン (DMTP)	-0.003	102	1.4	98	1.5	0.1
パラチオンメチル	0.001	104	6.5	102	5.5	0.04
ピリミホスメチル	0.002	101	2.7	101	5.4	0.02
パラチオン	0.003	102	5.4	102	4.4	0.03
キナルホス	0.002	102	6.1	103	5.7	0.03
エチオン	0.004	92	8.6	94	8.5	0.02
ホスメット (PMP)	0.009	100	6.4	103	5.5	0.2
トルクロホスメチル	-0.005	91	4.8	92	2.9	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.006	95	5.1	95	4.4	0.03
フェントエート (PAP)	-0.007	86	3.5	90	1.4	0.09
エディフェンホス (EDDP)	0.000	99	3.6	101	4.2	0.09
EPN	-0.004	104	5.9	100	2.8	0.04
ホサロン	-0.004	102	4.0	100	4.0	0.1
シアノホス (CYAP)	0.005	105	2.1	108	2.8	0.04
イプロベンホス (IBP)	0.003	110	4.2	105	2.0	0.03
イソカルボホス	0.007	103	2.7	99	1.9	0.05
シアノフェンホス (CYP)	0.010	105	2.7	110	0.7	0.04
ピリダフェンチオン	0.014	103	1.9	105	4.1	0.09
レプトホス	0.011	100	1.9	102	4.6	0.06

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外

GCカラム: CBP-10

農薬名	保持時間のズレ* 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	-0.004	71	5.9	72	1.7	0.2
エトプロホス	-0.004	103	4.0	102	2.5	0.02
ダイアジノン	-0.004	97	1.6	98	5.4	0.02
クロルピリホスメチル	-0.006	96	5.0	96	4.6	0.06
クロルピリホス	-0.004	87	6.0	93	7.9	0.03
マラチオン	-0.006	108	0.7	105	2.1	0.06
フェントロチオン (MEP)	-0.006	111	3.3	107	2.4	0.08
クロルフェンビンホスE型 (α -CVP)	-0.004	110	3.1	113	0.4	0.05
クロルフェンビンホスZ型 (β -CVP)	-0.005	108	2.3	113	3.3	0.05
メチダチオン (DMTP)	-0.004	109	3.5	106	1.2	0.2
ピリミホスメチル	0.010	95	5.8	98	2.3	0.02
パラチオンメチル	0.010	102	5.2	108	2.6	0.1
パラチオン	0.009	98	2.5	102	2.3	0.03
キナルホス	0.010	100	2.6	103	1.8	0.03
エチオン	0.006	93	6.7	87	8.0	0.03
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	ND
トルクロホスメチル	-0.002	96	8.2	99	7.4	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.001	102	8.5	105	7.6	0.05
フェントエート (PAP)	0.000	102	10.5	101	8.7	0.1
エディフェンホス (EDDP)	0.003	112	14.3	111	10.9	0.2
EPN	-0.004	101	13.8	103	13.7	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	0.5
イプロベンホス (IBP)	0.011	105	5.4	106	5.0	0.05
シアノホス (CYAP)	0.009	111	2.0	108	5.2	0.1
イソカルボホス	0.010	109	1.5	108	3.9	0.1
シアノフェンホス (CYP)	0.018	99	2.7	104	2.2	0.08
レプトホス (MBCP)	0.021	97	1.5	102	3.0	0.3
ピリダフェンチオン	0.023	98	3.8	101	2.8	0.3

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満

表3-2 ブクリヨウの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ* 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	0.002	58	5.4	55	4.3	0.1
エトプロホス	-0.002	96	3.3	92	4.2	0.02
ダイアジノン	-0.001	94	4.1	91	2.4	0.02
クロルピリホスメチル	-0.001	93	1.1	90	4.3	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.001	97	2.1	97	4.0	0.02
マラチオン	0.002	101	5.0	101	1.5	0.02
クロルピリホス	0.001	90	4.4	86	5.5	0.02
クロルフェンピホスE型 (α -CVP)	0.001	97	6.3	96	6.8	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β -CVP)	0.000	95	3.6	95	4.0	0.05
メチダチオン (DMTP)	0.000	106	8.8	100	4.9	0.1
パラチオンメチル	0.004	93	7.2	86	8.1	0.04
ピリミホスメチル	0.004	97	4.3	89	3.5	0.02
パラチオン	0.004	89	14.9	83	12.9	0.03
キナルホス	0.002	96	1.6	90	5.5	0.03
エチオン	0.003	87	4.7	83	4.3	0.02
ホスメット (PMP)	0.003	100	4.4	96	2.1	0.2
トルクロホスメチル	-0.006	93	3.8	84	5.5	0.03
フェンチオン (MPP)	0.000	90	1.3	89	2.6	0.03
フェントエート (PAP)	-0.003	93	2.4	90	1.8	0.09
エディフェンホス (EDDP)	-0.002	94	0.7	96	4.0	0.09
EPN	-0.003	89	3.3	87	5.1	0.04
ホサロン	-0.003	102	0.7	94	3.1	0.1
シアノホス (CYAP)	0.012	98	2.9	98	1.2	0.04
イプロベンホス (IBP)	0.010	100	1.3	97	1.5	0.03
イソカルボホス	0.015	94	1.0	92	3.5	0.05
シアノフェンホス (CYP)	0.011	99	2.3	92	1.9	0.04
ピリダフェンチオン	0.012	94	1.9	89	1.2	0.09
レプトホス	0.014	90	3.3	82	4.8	0.06

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ* 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	-0.001	71	16.2	71	15.0	0.2
エトプロホス	0.000	104	11.4	107	13.0	0.02
ダイアジノン	-0.001	98	10.0	105	13.2	0.02
クロルピリホスメチル	-0.004	97	14.4	100	16.1	0.06
クロルピリホス	-0.004	91	13.6	91	9.9	0.03
マラチオン	-0.005	111	9.9	113	12.2	0.06
フェニトロチオン (MEP)	-0.005	107	11.1	111	14.2	0.08
クロルフェンピホスE型 (α -CVP)	-0.005	111	8.3	106	7.3	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β -CVP)	-0.004	103	7.2	104	8.0	0.05
メチダチオン (DMTP)	-0.004	115	12.6	112	9.4	0.2
ピリミホスメチル	0.002	89	2.0	92	3.0	0.02
パラチオンメチル	0.002	89	0.4	93	4.6	0.1
パラチオン	0.003	85	10.4	85	13.4	0.03
キナルホス	0.003	92	1.4	96	1.4	0.03
エチオン	0.011	88	8.0	88	6.5	0.03
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	ND
トルクロホスメチル	-0.001	89	8.8	90	10.3	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.001	98	6.8	101	5.5	0.05
フェントエート (PAP)	0.000	101	8.4	106	6.2	0.1
エディフェンホス (EDDP)	0.003	110	5.6	113	6.7	0.2
EPN	0.004	97	3.7	95	4.5	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	0.5
イプロベンホス (IBP)	0.007	107	4.3	114	2.5	0.05
シアノホス (CYAP)	0.006	103	5.6	106	2.8	0.1
イソカルボホス	0.007	96	4.8	100	4.4	0.1
シアノフェンホス (CYP)	0.006	100	2.7	104	3.6	0.08
レプトホス (MBCP)	0.005	91	5.8	91	3.3	0.3
ピリダフェンチオン	0.004	99	3.1	101	1.8	0.3

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満

表3-3 サンシシの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム：DB-1

農薬名	保持時間のズレ [*] 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 (μg/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	0.001	79	7.8	89	7.7	0.1
エトプロホス	0.001	96	5.0	104	6.3	0.02
ダイアジノン	0.001	94	6.7	94	5.1	0.02
クロルピリホスメチル	0.000	94	5.4	96	6.6	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.001	101	4.2	105	4.4	0.02
馬拉チオン	0.002	98	7.4	102	6.6	0.02
クロルピリホス	0.004	91	4.2	95	7.5	0.02
クロルフェンピホスE型 (α-CVP)	0.012	97	4.0	101	5.4	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β-CVP)	0.012	96	4.6	95	5.7	0.05
メチダチオン (DMTP)	0.003	101	5.7	106	6.4	0.1
パラチオンメチル	-0.012	103	3.7	165	6.8	0.04
ピリミホスメチル	0.002	100	6.3	98	6.8	0.02
パラチオン	0.002	100	5.7	117	5.1	0.03
キナルホス	0.003	101	5.0	120	4.8	0.03
エチオン	0.010	101	4.3	106	5.7	0.02
ホスメット (PMP)	-0.001	118	5.7	171	6.7	0.2
トルクロホスメチル	0.001	99	3.0	101	5.2	0.03
フェンチオン (MPP)	0.000	101	3.2	121	3.6	0.03
フェントエート (PAP)	0.006	99	0.4	99	5.4	0.09
エディフェンホス (EDDP)	0.005	111	4.3	180	0.8	0.09
EPN	0.009	103	3.4	123	0.8	0.04
ホサロン	0.005	106	4.6	156	0.6	0.1
シアノホス (CYAP)	-0.015	114	3.3	225	6.1	0.04
イプロベンホス (IBP)	0.002	102	3.4	137	2.0	0.03
イソカルボホス	0.005	99	2.0	130	2.4	0.05
シアノフェンホス (CYP)	0.010	99	2.3	114	3.6	0.04
ピリダフェンチオン	-0.006	93	0.7	170	7.0	0.09
レプトホス	0.014	100	5.9	103	5.4	0.06

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外

GCカラム：CBP-10

農薬名	保持時間のズレ [*] 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 (μg/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	-0.076	88	13.8	133	3.6	0.2
エトプロホス	-0.029	95	2.5	121	3.0	0.02
ダイアジノン	-0.009	96	2.3	98	4.9	0.02
クロルピリホスメチル	-0.011	95	10.7	105	3.1	0.06
クロルピリホス	-0.006	93	6.1	93	4.6	0.03
馬拉チオン	-0.007	97	1.3	104	5.5	0.06
フェニトロチオン (MEP)	-0.008	101	1.6	114	1.6	0.08
クロルフェンピホスE型 (α-CVP)	-0.008	97	0.3	102	6.4	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β-CVP)	-0.008	100	3.3	109	6.2	0.05
メチダチオン (DMTP)	-0.018	99	3.2	137	4.7	0.2
ピリミホスメチル	-0.004	90	3.2	92	6.5	0.02
パラチオンメチル	-0.016	103	7.2	130	3.5	0.1
パラチオン	-0.012	91	4.1	103	3.9	0.03
キナルホス	-0.013	98	2.3	113	4.2	0.03
エチオン	0.003	94	5.6	100	5.0	0.03
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	ND
トルクロホスメチル	-0.018	96	5.9	107	3.7	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.020	98	2.6	122	3.2	0.05
フェントエート (PAP)	-0.013	94	6.2	101	6.9	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-0.034	112	8.2	142	8.3	0.2
EPN	-0.038	101	9.4	110	9.3	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	0.5
イプロベンホス (IBP)	-0.021	103	5.8	126	4.1	0.05
シアノホス (CYAP)	-0.034	95	8.9	147	9.8	0.1
イソカルボホス	-0.025	107	6.8	127	5.4	0.1
シアノフェンホス (CYP)	-0.037	105	6.4	118	6.0	0.08
レプトホス (MBCP)	-0.038	106	3.0	113	4.2	0.3
ピリダフェンチオン	-0.059	137	7.6	155	9.7	0.3

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満

太字: 回収率が70~120%の範囲外

表3-4 コウボクの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム：DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	0.076	101	6.0	72	10.6	0.1
エトプロホス	0.193	86	6.4	64	5.4	0.02
ダイアジノン	0.055	61	2.5	36	6.4	0.02
クロルピリホスメチル	0.015	76	8.5	65	3.0	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.010	80	8.7	73	1.1	0.02
馬拉チオン	0.012	82	5.7	66	3.9	0.02
クロルピリホス	0.006	82	6.3	66	1.3	0.02
クロルフェンピホスE型 (α -CVP)	1.066	73	3.9	47	3.3	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β -CVP)	1.261	59	3.5	60	3.0	0.05
メチダチオン (DMTP)	0.019	57	3.1	20	8.5	0.1
パラチオンメチル	0.027	77	4.2	69	7.3	0.04
ピリミホスメチル	0.022	78	12.7	64	7.6	0.02
パラチオン	0.024	72	12.3	69	10.6	0.03
キナルホス	0.035	42	10.0	28	5.5	0.03
エチオン	0.194	79	14.1	31	2.5	0.02
ホスメット (PMP)	0.237	85	16.1	91	15.7	0.2
トルクロホスメチル	0.018	82	6.1	66	7.8	0.03
フェンチオン (MPP)	0.012	73	17.5	58	14.6	0.03
フェントエート (PAP)	0.017	72	7.2	62	4.1	0.09
エディフェンホス (EDDP)	0.469	82	3.4	143	8.3	0.09
EPN	0.207	79	7.1	82	8.7	0.04
ホサロン	0.170	84	9.4	82	11.0	0.1
シアノホス (CYAP)	0.021	86	4.3	76	4.7	0.04
イプロベンホス (IBP)	0.088	33	18.4	8	5.9	0.03
イソカルボホス	0.026	74	5.0	41	2.7	0.05
シアノフェンホス (CYP)	0.462	75	1.5	118	4.2	0.04
ピリダフェンチオン	0.184	77	14.6	88	10.8	0.09
レプトホス	0.144	79	3.1	79	1.1	0.06

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 保持時間のズレが0.1分以上, 回収率が70~120%の範囲外

GCカラム：CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
ジクロロボス (DDVP)	-0.035	89	1.8	138	0.9	0.2
エトプロホス	0.016	92	3.5	83	2.1	0.02
ダイアジノン	0.035	66	2.4	58	3.2	0.02
クロルピリホスメチル	0.012	103	5.3	80	3.9	0.06
クロルピリホス	0.011	84	5.0	77	1.3	0.03
馬拉チオン	0.010	86	2.6	84	4.4	0.06
フェニトロチオン (MEP)	0.007	93	2.7	93	2.4	0.08
クロルフェンピホスE型 (α -CVP)	0.619	76	3.4	62	7.6	0.05
クロルフェンピホスZ型 (β -CVP)	0.761	86	2.0	60	0.6	0.05
メチダチオン (DMTP)	0.047	88	6.0	50	3.9	0.2
ピリミホスメチル	-0.001	75	6.0	78	2.7	0.02
パラチオンメチル	-0.006	91	3.0	96	4.3	0.1
パラチオン	-0.007	94	1.0	92	3.0	0.03
キナルホス	-0.002	46	3.7	42	2.5	0.03
エチオン	0.147, (0.286) 0.409	79	0.7	51	8.8	0.03
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	ND
トルクロホスメチル	0.005	85	6.6	85	7.6	0.03
フェンチオン (MPP)	0.004	83	14.0	85	16.8	0.05
フェントエート (PAP)	0.006	92	1.9	89	7.4	0.1
エディフェンホス (EDDP)	1.107	85	5.9	93	31.6	0.2
EPN	0.234	96	7.0	102	7.9	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	0.5
イプロベンホス (IBP)	0.010	40	5.0	23	5.1	0.05
シアノホス (CYAP)	-0.008	90	8.7	94	5.5	0.1
イソカルボホス	-0.001	82	3.7	71	5.5	0.1
シアノフェンホス (CYP)	0.646	90	2.5	198	6.9	0.08
レプトホス (MBCP)	0.237	94	4.8	102	3.3	0.3
ピリダフェンチオン	0.172	80	12.9	88	10.9	0.3

*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満

太字: 回収率が70~120%の範囲外, CVが20%以上

表4 補中益気湯の有機リン系農薬添加回収試験結果

農薬名	回収率 (%)					
	煎液				煎出残渣	
	上清		沈殿物		平均	CV
平均	CV	平均	CV			
キナルホス	73	3.4	20	9.8	89	3.7
クロルピリホス	48	3.4	42	14.2	99	5.4
トルクロホスメチル	49	3.0	39	14.3	94	6.4
パラチオンメチル	87	3.9	10	3.0	97	3.0
フェニトロチオン	79	3.4	24	20.6	105	12.1
フェントエート	66	3.5	33	16.5	94	2.0
マラチオン	94	4.1	7	21.2	93	5.8
メチダチオン	94	6.9	5	28.3	101	4.6

表5 半夏厚朴湯の有機リン系農薬添加回収試験結果

農薬名	回収率 (%)					
	煎液				煎出残渣	
	上清		沈殿物		平均	CV
平均	CV	平均	CV			
パラチオン	68	15.9	29	22.8	84	9.1
パラチオンメチル	83	11.7	18	28.1	85	12.4