

チンピに残留するピレスロイド系農薬

田上 貴臣* 梶村 計志* 山崎 勝弘* 田口 修三*

国内で流通するチンピ 10 試料に残留するピレスロイド系農薬を測定したところ、一部の試料から農薬を検出した。生薬は主に水で抽出され、漢方製剤として利用される。農薬が検出された試料を水を用いて抽出したところ、抽出液からピレスロイド系農薬は検出されなかった。このことから、生薬にピレスロイド系農薬が残留していた場合でも、漢方製剤へはほとんど移行しないものと考えられた。

キーワード : 生薬、残留農薬、ピレスロイド系農薬、チンピ

Key words : crude drug, pesticide residue, pyrethroid pesticide, Citrus unshiu peel

日本薬局方チンピは、ウンシュウミカン *Citrus unshiu* Markovich 又は *Citrus reticulata* Blanco (*Rutaceae*) の成熟した果皮である。チンピは主として漢方処方用として使用され、健胃消化薬、鎮咳去痰薬とみなされる処方に比較的高頻度で配合されている¹⁾。

ミカン等のかんきつ類は、果皮の表面にワックス層や表層部に精油層を有している。農薬の多くは脂溶性であることから、これらのワックス成分や精油成分に溶け込み、内部には入りにくい²⁾。チンピは、かんきつ類の果皮を原料とし、乾燥減量が 13.0% 以下になるまで乾燥されていることから、農薬が高濃度に残留することが考えられる。しかし、チンピをはじめとする生薬中の残留農薬に関する報告は少なく、その実態に関しては不明な部分が多い。我が国において残留基準が定められている BHC 及び DDT をはじめとした有機塩素系農薬³⁾ や有機リン系農薬⁴⁾ についての報告は散見されるが、ピレスロイド系農薬の残留実態に関する報告は極めて少ない^{5) 6)}。また、中国で日本向け食材を対象とした残留農薬の検査では、ピレスロイド系農薬の検出頻度が高い⁷⁾。我が国では、生薬の多くを中国から輸入しているため、ピレスロイド系農薬の残留実態を把握することは重要である。そこで、国内で流通するチンピについてピレスロイド系農薬の残留実態に関する調査を行った。また、チンピは、主とし

て水で抽出して漢方製剤へと製剤化される。そこで、ピレスロイド系農薬が検出された試料を用いて、製剤への移行に関する検討も合わせて行った。

実験方法

1. 試料

平成 19 年～平成 21 年に購入したチンピ 10 試料を対象とした。

2. 調査対象農薬

日本漢方生薬製剤協会では、ピレスロイド系農薬についての自主基準として、チンピ(他 4 生薬)を配合する漢方製剤及び生薬製剤を対象としてシペルメトリン及びフェンバレレート⁸⁾の残留基準を定めている。また、前述の中国における日本向け食材を対象とした残留農薬の検査⁷⁾では、シペルメトリン、フェンバレレートは、それぞれ検出農薬上位 1 位及び 2 位であり、これらの農薬の残留実態を把握することは重要であることから、シペルメトリン及びフェンバレレートを対象とした。

3. 試薬

農薬標準品は、Dr. Ehrenstorfer 製を用いた。微結晶セルロースは、フナコシ製を用いた。

フロリジルミニカラムは、Supelco 製(6mL, 1g)を用いた。また、フロリジル 1g をポリプロピレンチューブ(内径: 12mm)に充てんし、手製フロリジルミニカラムとした。活性炭と微結晶セルロースを等量混合し、その 1g を

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 薬事指導課
Pyrethroid Pesticides in Citrus Unshiu Peel
by Takaomi TAGAMI, Keiji KAJIMURA, Katsuhiko YAMASAKI
and Shuzo TAGUCHI

ポリプロピレンチューブ（内径：12mm）に充てんし、活性炭ミニカラムとした。

他の試薬及び溶媒は、和光純薬工業製を用いた。

4. 標準溶液の調製

農薬標準品をヘキサンに溶解し、標準原液（500ppm）とした。標準原液をヘキサンで希釈し、添加用標準溶液（5ppm）とした。定量用標準溶液は、添加用標準溶液を希釈して調製した。「チンピに残留するピレスロイド系農薬の測定」においては、マトリックス効果を抑制することを目的として、シペルメトリン、フェンバレーレートが検出されなかった試料溶液を用いて、標準溶液を希釈した。

5. 生薬抽出液の調製

第15改正日本薬局方 製剤総則 煎剤の項に準じて、以下のように調製した。

300mLのビーカーにチンピ5g及び水95mLを加え、30分間加熱した。遠心分離（3000rpm）し、上澄み液をとった。残渣に水25mLを加えて混和した後、遠心分離（3000rpm）し、上澄み液を合わせて、生薬抽出液とした。

6. 試料溶液の調製

(1) チンピに残留するピレスロイド系農薬の測定既報⁸⁾に準じて試験を行った。

粉碎した試料10gをとり、アセトニトリル40mLを加え、30分間放置した。これを1分間ホモジナイズし、塩化ナトリウム1g及び無水硫酸ナトリウム4gを加え、振り混ぜた後、遠心分離した。上澄み液20mLをとり、予めアセトニトリル/トルエン混液（3:1）20mLで洗浄した活性炭ミニカラムに負荷し、アセトニトリル/トルエン混液（3:1）20mLで溶出した。溶出液及び負荷時に溶出した液を混合し、減圧下濃縮乾固した。残留物をトルエン5mLに溶解し、予めアセトン/ヘキサン混液（3:17）5mL及びトルエン5mLで洗浄したフロリジルミニカラムに全量負荷し、アセトン/ヘキサン混液（3:17）25mLで溶出した。溶出液及び負荷時に溶出した液を混合し、減圧下濃縮乾固した。残留物は、アセトン/ヘキサン混液（3:17）5mLに溶解し、「生薬の試料溶液」とした。

(2) 生薬抽出液に移行したピレスロイド系農薬の測定
生薬抽出液を放冷後、塩化ナトリウム5gを加えた。更

にヘキサン50mLを加え、20分間振とうした。遠心分離（3000rpm）し、ヘキサン層20mLをとり、予めアセトン/ヘキサン混液（3:17）15mLで洗浄した手製フロリジルミニカラムに負荷し、アセトン/ヘキサン混液（3:17）40mLで溶出した。溶出液及び負荷時に溶出した液を混合し、減圧下濃縮乾固した。残留物は、アセトン/ヘキサン混液（3:17）2mLに溶解し、「生薬抽出液の試料溶液」とした。

7. 装置及び測定条件

GC/MSは、Agilent製6890N GC/5973N MSDを用い、以下の条件で測定した。

カラム：DB-1701（0.25mm i.d×30m、膜厚0.25μm、Agilent製）、ヘリウム流量：1.7mL/min、カラム温度：50℃（1min）→25℃/min→100℃→5℃/min→270℃（10min）、インターフェース温度：270℃、イオン源温度：180℃、モード：負化学イオン化モード、注入量：2μL、注入方法：スプリットレス、モニタリングイオン：シペルメトリン（207（m/z）、171（m/z））、フェンバレーレート（211（m/z）、213（m/z））

結果及び考察

1. チンピに残留するピレスロイド系農薬の測定結果

チンピ10試料を分析したところ、表1に示すような結果を得た（検出限界：0.01ppm）。

表1. チンピに残留していたピレスロイド系農薬

試料	購入年	シペルメトリン (ppm)	フェンバレーレート (ppm)	産地
1	2007	N.D.	N.D.	日本
2	2007	0.03	0.04	中国
3	2007	N.D.	N.D.	日本
4	2007	0.04	0.08	中国
5	2007	0.13	0.04	中国
6	2009	0.04	Tr.	不明
7	2009	0.05	Tr.	不明
8	2009	0.11	N.D.	不明
9	2009	N.D.	N.D.	不明
10	2009	N.D.	N.D.	日本

N.D.:<0.01ppm

Tr.:トレース

一部の試料からピレスロイド系農薬が検出された。しかし、その値は、日本漢方生薬製剤協会が、チンピ（他 4 生薬）を原料として製造する漢方製剤及び生薬製剤を対象として定める自主基準（シペルメトリン：1.0ppm、フェンバレレート：1.5ppm）を下回るものであった。

2. 生薬抽出液への農薬の移行

生薬は、主として水で抽出し、服用される。しかし、ピレスロイド系農薬は脂溶性であることから、実際の摂取量は、生薬から検出された量より大幅に低くなる可能性が高い。今回農薬が検出されたチンピについて、生薬抽出液を調製し、農薬が抽出液へと移行する割合を調査した。「生薬抽出液に移行したピレスロイド系農薬の測定」に記載した分析法の妥当性を確認するために、抽出液に各農薬を 0.1ppm となるように添加し、添加回収試験を実施した。その結果、表 2 に示す結果が得られた。

表 2. 生薬抽出液への添加回収試験

農薬名	回収率(%)	相対標準偏差 (%)
シペルメトリン	109.0	13.3
フェンバレレート	110.8	8.9

(n=3)

シペルメトリン及びフェンバレレートについて、回収率は、109.0%及び110.8%であり、相対標準偏差も13.3%及び8.9%であった。今回検討した分析法は、チンピ抽出液中のピレスロイド系農薬を適切に測定することができると考えられた。

確立した分析法を用いて、チンピに残留していた農薬（シペルメトリン：試料5、フェンバレレート：試料4）の生薬抽出液への移行率を調査した（表 3）。

表 3. 生薬及び生薬抽出液中の農薬の量の比較

農薬名	生薬中の量 ($\mu\text{g}/5\text{g}$)	生薬抽出液中の量 ($\mu\text{g}/2\text{mL}$)
シペルメトリン	0.640	N.D.
フェンバレレート	0.375	N.D.

N.D.<0.02 $\mu\text{g}/2\text{mL}$

その結果、生薬抽出液からはピレスロイド系農薬は検出されなかった。また、標準溶液（各農薬 5 μg 相当量）について、チンピと同様に「生薬抽出液の調製」に従って操作したところ、抽出液からは、50~60%の農薬が回収された（表 4）。

表 4. 農薬標準品を「生薬抽出液の調製」により処理した場合の挙動

農薬名	添加した標準品の量 (μg)	残存率(%)
シペルメトリン	5	52.7
フェンバレレート	5	57.5

n=3

このことから、「生薬抽出液の調製」過程ではピレスロイド系農薬の半分程度は分解、揮散せず残存するものと考えられた。チンピの抽出液からはピレスロイド系農薬が検出されなかったことから、チンピに残留していたピレスロイド系農薬は、生薬抽出液へはほとんど移行せず、移行したものについても分解、揮散したために検出されなかったものと考えられた。この結果は、塩田らの検討結果とほぼ一致した⁵⁾。有機塩素系農薬⁹⁾及び有機リン系農薬¹⁰⁾についても同様の挙動を示すことが報告されている。これらのことから、水に溶けにくい農薬は、水を用いて製造する製剤へはほとんど移行しないと考えられた。

通常、漢方製剤は水を用いて製造される。今回の調査では、チンピから検出されたピレスロイド系農薬は、自主基準と比べて低いものであった。また、水で抽出した場合、生薬抽出液には、農薬がほとんど移行しなかった。以上のことから、今回検出された濃度では、漢方製剤を製造した場合でも、日本漢方生薬製剤協会が定める自主基準より大幅に低い値となると考えられた。しかし、漢方製剤を製造する場合は、複数の生薬から同時に抽出するため、他の生薬から溶出してきた成分により、製剤化における農薬の挙動が変わることも予想される。さらに、生薬製剤については、水以外の溶媒により抽出される可能性も考えられることから、更なる検討を行う必要があると考えられた。

結論

1. チンピに残留するピレスロイド系農薬についての実態調査を行ったところ、一部の試料から、ピレスロイド系農薬を検出した。
2. ピレスロイド系農薬が検出されたチンピを水を用いて抽出したところ、抽出液にはほとんど移行しなかった。

文献

- 1) 第十五改正日本薬局方解説書, pD-469~472, 廣川書店, 東京 (2006)
- 2) 食品安全性セミナー3 残留農薬, p129~133, 中央法規出版, 東京 (2004)
- 3) 梶村計志, 田上貴臣, 皐月由香, 中村暁彦, 山本文雄, 岩上正藏: 1990~2005年に実施した人参・紅参に対する有機塩素系農薬の実態調査, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **44**, 61~65 (2006)
- 4) 佐藤正幸, 姉帯正樹, 鎌倉浩之, 合田幸広: 生薬中の残留有機リン系農薬の分析(第2報), 医薬品研究, **39**, 203~222 (2008)
- 5) 塩田寛子, 浜野朋子, 中島順一, 下村壽一, 末次大作, 安田一郎: 生薬及び煎出液に残留する有機リン系及びピレスロイド系農薬, 東京健安研セ年報, **55**, 43~47 (2004)
- 6) 中島順一, 浜野朋子, 塩田寛子, 安田一郎, 鎌倉浩之, 合田幸広: 生薬中のピレスロイド系農薬分析における測定値のばらつき要因と残留実態, 東京健安研セ年報, **55**, 48~53 (2004)
- 7) 佐藤元昭: 中国における食品安全と検査状況, 食衛誌, **50**, J-9~J-11(2009)
- 8) Takaomi Tagami, Keiji Kajimura, Chie Nomura, Shuzo Taguchi, Shozo Iwagami: Determination of Pyrethroid Pesticides in Sinnamonomi Cortex. YAKUGAKU ZASSHI, **129**, 173~176 (2009)
- 9) 吉岡直樹, 秋山由美, 三橋隆夫, 畑中久勝, 辻正彦, 松下純雄: ニンジン・センナの残留農薬分析法の検討と実態調査, 医薬品研究, **31**, 225~231 (2000)
- 10) 佐藤正幸, 姉帯正樹, 合田幸広: 生薬煎液中の残留有機リン系農薬, 医薬品研究, **37**, 245~250 (2006)