

薬用植物栽培における使用農薬の実態調査 (第2報) 中国産タイソウの使用農薬

山本豊^{*1}, 吉村宏昭^{*1}, 尾形徹^{*1}, 神谷洋^{*1}, 樋口剛央^{*1}, 豊岡寛美^{*1}, 高梨真樹^{*1},
許秀海^{*2}, 陳国強^{*2}, 劉大川^{*2}, 李方東^{*2}, 浅間宏志^{*1}, 佐々木博^{*1}

^{*1} 日本漢方生薬製剤協会生薬委員会, ^{*2} 中国医薬保健品股份有限公司

Investigation of Agrochemicals in Use for Cultivation of Medicinal Plants (Part 2) Agrochemicals for Cultivation of Jujube in China

Yutaka Yamamoto^{*1}, Hiroaki Yoshimura^{*1}, Toru Ogata^{*1}, Hiroshi Kamiya^{*1},
Yoshihisa Higuchi^{*1}, Hiromi Toyooka^{*1}, Naoki Takanashi^{*1}, Xu Xiuhai^{*2},
Chen Guoqiang^{*2}, Liu Dachuan^{*2}, Li Fangdong^{*2}, Hiroshi Asama^{*1} and Hiroshi Sasaki^{*1}

^{*1}Crude Drugs Committee, Japan Kampo Medicines Manufacturers Association (JKMA), 16-19 Nihonbashi
Kodenma-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-0001, Japan

^{*2}China Meheco Corporation, 18 Guangming Zhongjie, Dongcheng District, Beijing 100061, China

(Received October 31, 2013)

We performed an investigation of the current status of agrochemicals used for cultivation of Jujube in 5 provinces in China. As a result, the use of various agrochemicals was revealed at each cultivation farm. Therefore, we further quantitatively determined the contents of residual pesticides on Jujube from 5 cultivation districts in China based on HPLC, LC-MS, LC-MS/MS, GC, GC-MS and GC-MS/MS analyses. Although a number of pesticide residues were detected, their amounts were two-thirds or less of their upper residual limits for fresh fruits stipulated in the Food Sanitation Act in Japan.

Keywords: Jujube, *Zizyphus jujuba* var. *inermis*, agrochemicals, actual use, residual pesticides

緒 論

タイソウは、第十六改正日本薬局方（以下、日局）においてナツメ *Zizyphus jujuba* Miller var. *inermis* Rehder (*Rhamnaceae*) の果実と規定されている¹⁾。また、中華人民共和国薬典 2010 年版では、クロウメモドキ科植物のナツメ *Zizyphus jujuba* Mill. の成熟果実を乾燥させたものとされ、秋に成熟した果実を採取し乾かすと記載されている²⁾。

日本で薬用とされるタイソウは全て中国産であり、その使用量も多く、上位 10 位以内に入る重要な生薬である（平成 20 年度 6 位：676 t、平成 21 年度 5 位：756 t、平成 22 年度 6 位：732 t）³⁾。

タイソウの基原となるナツメは、中国の幅広い地域で栽培され、加工されている。ナツメは、モモヒメシ、カイガラムシ類、ダニ類などによる虫害を受けやすく、また、たんそ病、黒星病などを引き起こす病原菌にも感染しやすいことから、その防除のために農薬が使用される。

生薬に関する残留農薬基準は、関田らの実態調査⁴⁾に基づき、1997 年の第十三改正日本薬局方第一追補で 3 生薬 5 品目に対して総 BHC(1) 及び総 DDT(2) (いずれも 0.2 ppm 以下) の残留基準が設定されたのが最初で、現在は 14 生薬 20 品目に適用され、タイソウにも規定され

ている。

また、タイソウの残留農薬については、cypermethrin(3) (0.07-0.20 ppm) 及び fenvalerate(4) (0.05-0.24 ppm)⁵⁾, dicofol(5)(ND-0.28 ppm) 及び総 DDT(2)(ND-0.03 ppm)⁶⁾ などの報告がある。また、日本漢方生薬製剤協会(日漢協)技術委員会の調査では、cyhalothrin(6), cypermethrin(3), dichlorvos(7), fenpropathrin(8), tebuconazole(9) の検出例が報告されている⁷⁾。

しかし、これらの研究は日本国内で流通している生薬または製剤を対象としており、原料生薬の栽培地における農薬の使用実態を明らかにした調査研究ではない。農薬にかかる安全性を確保するには、その使用実態を明らかにし、この残留量を調査し、問題があれば使用状況を改善しなければならない。そこで我々は、まず中国産チンピについて使用農薬の実態調査を行い、さらに使用が確認された農薬の残留性を確認し報告した⁸⁾。今回はタイソウ(ナツメ)の栽培地における農薬の使用実態について現地調査と聞き取り調査を行った。続いて、現地で使用が確認された農薬について、それらの残留性を確認すべく、日本国内で入手した市場品或いは輸入前のサンプル(先行サンプル)を用いて農薬分析を実施したので、その結果も含めて報告する。

また、タイソウは日本国内で食品としても使用されることから、上記分析結果を食品衛生法で定める食品に残留する農薬等に関するポジティブリスト制の基準(以下、ポジティブリストという)と照合し、さらにこの基準に準じて、加工品(乾燥品)から原材料(生鮮品)への換算の手法を幾つか試みたので併せて報告する。

調査及び実験方法

1. 使用農薬調査

生薬として日本の市場に流通するタイソウの主な産地である河南省、山東省、河北省、山西省及び陝西省の5省を対象に2011年5月～2012年1月にかけて、使用農薬の実態を調査した(図1)。各栽培地では、栽培時に発生する病害虫を防除するため使用される農薬や化学薬品、加工調製時に使用される鮮度保持剤や燻蒸剤、また、それらの使用方法、栽培管理状況等について調査した。まず、各産地の集荷業者にFAXと電話で調査項目を示し、回答を得た。続いて、各産地における集荷業者と農民への現地調査を行い、加えて各産地での農薬販

売店を調査した。

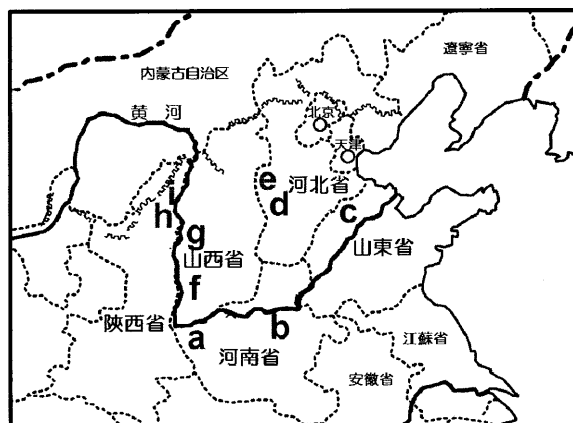


図1. 調査地域

a; 河南省三門峽市, b; 河南省鄭州市, c; 山東省徳州市, d; 河北省石家荘市, e; 河北省保定市, f; 山西省運城市, g; 山西省呂梁市, h and i; 陝西省榆林市

2. 残留農薬分析方法

調査で使用が確認された農薬について、それらの残留性を確認する目的で、日本国内で流通する市場品或いは先行サンプルを用いて、(一財)日本食品分析センター(JFRL)にて残留農薬の分析を行った。但し、Bordeaux mixture(10)(ボルドー液), lime sulfur(11)(石灰硫黄合剤)などのポジティブリストにおける対象外物質を成分とする農薬や燻蒸剤(リン化アルミニウム)については測定していない。

分析は、それぞれの調査対象地である山東省産(東-1, 2010年入手), 河北省産(北-1, 2011年入手), 山西省産(西-1, 2011年入手)及び陝西省産(陝-1, 2011年入手)のタイソウについて、調査で使用が確認された農薬の個別分析を行った。また、cypermethrin(3)と fenvalerate(4)については日漢協でタイソウを配合する漢方・生薬製剤に自主基準⁹⁾があることから、併せて分析した。

さらに、伝統的な産地であり、日本でも「大灰棗」などと称して古くから使われている河南省産(南-1, 2010年入手)については、400農薬の一斉分析を行った。

1) 個別分析

JFRLにて農薬の分析を行った。分析法は、厚生労働省の食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法¹⁰⁾(以下、通知試験法という)の第3章個別試験法に準じた。個別試験法が規定されていない農薬の試験法については以下に記した。

実験材料は、まず、はさみで細切し、凍結させた後、速やかに粉碎して粉末とした。

abamectin(12)

粉末としたタイソウ 1 g にメタノール 100 mL を加えてホモジナイズ抽出した後、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム (360 mg)、アミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラム (360 mg) 及びグラファイトカーボンミニカラム (250 mg) で精製して以下の LC-MS/MS 条件で abamectin B1a を測定した。

LC : 1100 Series (Agilent Technologies 社製)

検出器 : API 4000 (AB SCIEX 社製)

カラム : Inertsil ODS-3 (ジーエルサイエンス社製)

φ 2.1 × 150 mm, 粒径 4 μm

カラム温度 : 40 °C

移動相 : 5mM 酢酸アンモニウム / 5mM 酢酸アンモニウム含有メタノール (1:9)

注入量 : 5 μL

流量 : 0.2 mL/min

イオン化法 : ESI (Positive mode)

測定イオン (m/z) : 891→305

acetochlor(13)

粉末としたタイソウ 5 g に水 20 mL, アセトン 100 mL を加えて 60 分間振とう抽出した後、*n*-ヘキサンでの液々分配を行い、その後、グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (500 mg/500 mg) 及びフロリジルミニカラム (910 mg) で精製して以下の LC-MS/MS 条件で測定した。

LC : 1100 Series (Agilent Technologies 社製)

検出器 : API 2000 (AB SCIEX 社製)

カラム : TSK-GEL ODS-100V (東ソー社製)

φ 2.0 × 150 mm, 粒径 5 μm

カラム温度 : 40 °C

移動相 : (A 液) 2mM 酢酸アンモニウム, (B 液)

メタノール, B 液 50% から 95% のグラジエント

注入量 : 2 μL

流量 : 0.2 mL/min

イオン化法 : ESI (Positive mode)

測定イオン (m/z) : 270→224

2) 400 農薬の一斉分析

JFRL にて 400 農薬¹¹⁾の一斉分析を行った。分析法は、通知試験法の第 2 章一斉試験法(一部の項目については第 3 章個別試験法)に準じた。なお、これら 400 農薬の定量限界は、aldrin(14) (及び dieldrin(15)), endrin(16), ethoprophos(17)及び terbufos(18)が 0.005 ppm, bensulfuro-

nmethyl(19), ethiprole(20)及び phenmedipham(21)が 0.02 ppm, dimethipin(22)が 0.04 ppm で、これら以外の 392 農薬は全て 0.01 ppm である。

3) 乾燥減量

日局・一般試験法・生薬試験法・乾燥減量に準じて、残留農薬の分析に使用した実験材料タイソウ (5 検体), その他の市場品タイソウ (137 検体) 及びナツメ (生鮮品 / 2013.9.12 収穫直後) の乾燥減量を測定した。

調査結果及び残留農薬分析結果

1. 使用農薬調査結果

本調査で使用が確認された農薬は全部で 19 種類であった。そのうち 18 種類が栽培時に使用されていた (表 1)。主な防除対象害虫はシャクトリムシ、モモヒメシンクイ、アブラムシ類、カイガラムシ類、ダニ類及びヨトウムシ、防除対象病は黒星病、さび病、たんそ病などであった。5 省の栽培地で共通して使用が確認された農薬はなかった。使用頻度の高かった農薬は、シャクトリムシ、モモヒメシンクイなどの防除に使用されるピレスロイド系殺虫剤の cypermethrin(3)と lambda-cyhalothrin(23) 及び除草剤の paraquat(24)であった。

使用農薬を防除対象病害虫別にみると、シャクトリムシ、モモヒメシンクイ、アブラムシ類、カイガラムシ類、ダニ類及びヨトウムシには 12 種類、黒星病、さび病及びたんそ病には 3 種類、雑草には 3 種類であった。また、同じ農薬でも、栽培地により希釈倍数や使用時期が異なっているものも認められた。タイソウ保管貯蔵中の防虫及び防カビの目的で、リン化アルミニウムによる燻蒸が確認されたが、他の漂白剤やイオウは使用されていなかった。なお、今回使用が確認された農薬で、日本、中国ともに使用が禁止されている農薬¹²⁻¹⁶⁾は認められなかった。

ナツメの各栽培地の特徴点を挙げると、河南省鄭州市では主に平原で栽培されている。鄭州市のタイソウは、生育期に果実の色が暗灰色を呈することから「大灰棗」と称され、輸出もされている。現地で確認された農薬は、殺虫剤が 3 種類で 4 月に、殺菌剤が 3 種類で 4 月及び 8 月から 9 月に、除草剤が 2 種類で 4 月に使用されていた。三門峡市では主に丘陵で栽培されている。農薬は、殺虫剤が 3 種類で 4 月に、殺菌剤が 3 種類で 4 月及び 8 月から 9 月に、除草剤が 2 種類で 6 月に使用されていた。

表 1. 中国でナツメの栽培に使用される農薬の調査結果

栽培地	防除対象	農薬名 (英名)	農薬名 ^{a)} (中国名)	希釈倍数	使用時期	使用 回数
河南省	モモヒメシンクイ シャクトリムシ カイガラムシ類	beta-cypermethrin(25)	高效氯氰菊酯	1500~2000倍	4月下旬	2~3
		isocarbophos(32)	水胺硫磷	1000~1300倍	4月中旬	1
		malathion(33)	馬拉硫磷	1500倍	4月下旬	2~3
	鄭州市 たんそ病 さび病 黒星病	Bordeaux mixture(10) ^{b)}	波爾多液	1200倍	9月中下旬	1~2
		lime sulfur(11)	石硫合剂	800倍	4月上旬	2
		thiophanate-methyl(26)	甲基託布津 (甲基硫菌靈)	1000倍	8月下旬	2
	雑草	acetochlor(13)	乙草胺	800倍	4月	
		paraquat(24)	百草枯	500倍	4月	
	モモヒメシンクイ シャクトリムシ カイガラムシ類	beta-cypermethrin(25)	高效氯氰菊酯	1500~2000倍	4月下旬	2~3
		isocarbophos(32)	水胺硫磷	1000~1300倍	4月中旬	1
		malathion(33)	馬拉硫磷	1500倍	4月下旬	2~3
	三門峡市 たんそ病 さび病 黒星病	Bordeaux mixture(10) ^{b)}	波爾多液	1200倍	9月中下旬	1~2
		lime sulfur(11)	石硫合剂	800倍	4月上旬	2
		thiophanate-methyl(26)	甲基託布津 (甲基硫菌靈)	1000倍	8月下旬	2
	雑草	glyphosate(34)	草甘膦	600~800倍	6月	
		paraquat(24)	百草枯	600~800倍	6月	
山東省	德州市 モモヒメシンクイ シャクトリムシ ダニ類	beta-cypermethrin(25)	高效氯氰菊酯	1500~2000倍	6月中下旬	2
		cypermethrin(3)	氯氰菊酯	1500~1800倍	7~8月	4~5
		lambda-cyhalothrin(23)	高效氯氟氰菊酯	1500~1800倍	7~8月	4~5
	たんそ病 さび病	Bordeaux mixture(10) ^{b)}	波爾多液	300~500倍	8月下旬	3
河北省	石家庄市 保定市 モモヒメシンクイ シャクトリムシ ハダニ ヨトウムシ	chlorpyrifos(35)	毒死蜱	1500~2500倍	5月末~ 6月初	1
		deltamethrin(36)	溴氰菊酯	3000倍	7月上旬~ 8月上旬	1
		esfenvalerate(37)	高效戊戊菊酯 (s-氰戊菊酯)	3000倍	5月末~ 6月初	1
		fenpropathrin(8)	滅掃利 (甲氰菊酯)	3000倍	5月末~ 6月初	1
	雑草	paraquat(24)	克燕蹤 (百草枯)	600~800倍	7~8月	2~3
山西省	呂梁市 モモヒメシンクイ ダニ類	dicofol(5)	除螨淨 (三氯殺蟎醇)	1000倍	4月初	2
		omethoate(38)	氧化樂果 (氧樂果)	1000倍	4月初	2
	雑草	paraquat(24)	百草枯	600~800倍	6月	1~2
	運城市 モモヒメシンクイ シャクトリムシ ダニ類	cypermethrin(3)	氯氰菊酯	3000倍	4月下旬	1
		combination of fenpropathrin(8) and abamectin(12)	阿維甲氰 (甲氰菊酯 阿維菌素)		4月下旬	1
		lambda-cyhalothrin(23)	高效氯氟氰菊酯	800倍	4月下旬	3
		lime sulfur(11)	石硫合剂	800倍	4月上旬	1
	陝西省 榆林市 モモヒメシンクイ アブラムシ類	cypermethrin(3)	氯氰菊酯	1500~1800倍	6~7月	1~2
		lambda-cyhalothrin(23)	高效氯氟氰菊酯	1500~1800倍	6~7月	1~2
陝西省	雑草	glyphosate(34)	農達(草甘膦)	800倍	7月中旬	1
		paraquat(24)	百草枯	800倍	7月中旬	1

a) 農薬の中国名は『新編农药商品手冊』¹⁷⁾を参照した。一般名の場合は()内に成分名を記載した。b) ボルドー：水酸化銅Cu(OH)₂を主成分とした殺菌剤。

山東省徳州市では平原で栽培されており、「大泡棗」の主産地として知られ、輸出もされている。農薬は、殺虫剤が3種類で6月から8月に、殺菌剤はボルドー液のみで8月に使用されていた。

河北省石家庄市及び保定市では山地での栽培が主である。石家庄行唐県は「大泡棗」の主産地であり、輸出もされている。農薬は、殺虫剤が4種類で主には5月下旬から6月初旬に、除草剤は paraquat(24)のみで7月から8月に使用されていた。

山西省呂梁市では黄河沿岸の砂州及び周辺の低い山地で栽培されている。農薬は、殺虫剤が2種で4月初旬に、除草剤は paraquat(24)のみで6月に使用されていた。運城市では主に平原で栽培されている。現地ではナツメは主要な経済作物であり、政府も非常に重視し、「棗業局」を設立して、専門家が農民に栽培管理を指導している。このため他の産地に比べてナツメの木の管理が良く、病虫害も比較的少ない。農薬は、殺虫剤が4種類（1種が合剤なので5成分）で、4月の害虫の産卵及び生育初期に使用されていた。

陝西省榆林市での栽培は山地が主である。タイソウの加工業が発達しており、食品として消費される量も比較的多い。しかし、タイソウの残留農薬に対する管理要求が低く、それゆえ農民の管理も比較的雑である。地元政府がナツメの管理を重視し始め、栽培、使用農薬及び加工などについて統一管理を試みている。ここで確認された農薬は、殺虫剤が2種類で6月から7月に、除草剤が2種類で7月に使用されていた。

2. 残留農薬分析結果

残留農薬分析結果を表2に示した。

河南省産タイソウ（南-1）では現地調査で使用が確認された9種の農薬のうち、ボルドー液及び石灰硫黄合剤を除く7種の農薬について分析を行った。そのうち beta-cypermethrin(25) (0.33 ppm), thiophanate-methyl(26) (0.02 ppm) が検出され、その他5種は検出されなかった。また400農薬一斉分析の結果、現地調査で使用が確認されなかった10農薬 (bifenthrin(27), cyhalothrin(6), dicofol(5), difenoconazole(28), fenpropathrin(8), fenvalerate(4), imidacloprid(29), permethrin(30), tebuconazole(9), triadimenol (31) : 0.01~0.19 ppm) が検出された。

山東省産タイソウ（東-1）では現地調査で使用が確認された4種の農薬のうち、ボルドー液を除く3種の農薬

について分析を行った。その結果、cypermethrin(3)が 0.14 ppm（そのうち beta-cypermethrin(25)が 0.13 ppm), lambda-cyhalothrin(23)が 0.06 ppm 検出された。また現地調査では未確認の農薬であるが fenvalerate(4)が 0.36 ppm 検出された。

河北省産タイソウ（北-1）では、現地調査で5種の農薬の使用が確認されたが、いずれも検出されなかった。また現地調査では未確認の農薬であるが cypermethrin (3) (0.07 ppm), fenvalerate(4) (0.01 ppm) が検出された。

山西省産タイソウ（西-1）では現地調査で使用が確認された7種の農薬のうち石灰硫黄合剤を除く6種（7成分）の農薬について分析を行ったが、いずれも検出されなかった。

陝西省産タイソウ（陝-1）では、現地調査で使用が確認された4種の農薬について分析を行った。その結果、cypermethrin(3)が 0.01 ppm 検出された。

なお検出された農薬は、タイソウ（加工品）すなわちナツメ（生鮮品）に換算する前の段階で、すべてポジティブリストでナツメが分類されている「その他の果実」の基準値以下であった。今回、この基準に準じて加工品から生鮮品に換算する目的で、生鮮品のナツメを含めて乾燥減量を測定した結果を表3に示した。なお、換算の手法の一つと考えられる生鮮品から加工品への収率（歩留り）について、現地に確認した結果、いずれの産地でも約1/3との回答であった。

表3. タイソウ及び生鮮品（ナツメ）の乾燥減量

残留農薬分析対象品 （タイソウ）	南-1 : 12.5%, 東-1 : 20.7%, 北-1 : 21.8%, 西-1 : 20.4%, 陝-1 : 11.5%
その他の市場品 （タイソウ）	23.2±3.6 ^{注)} (n=137)
生鮮品 （収穫直後のナツメ）	66.8±3.1 ^{注)} (n=12)

注) mean±SD

考 察

1. 使用農薬調査

タイソウは成熟したナツメの果実を乾燥させたものである。ナツメは食品としても多く使用され、中国の幅広い地域で栽培並びに加工されている。ナツメの木は4~5月に萌芽、5~6月に開花、7月に結実し、一般的には果実が紅く色づき始めてから収穫する。

タイソウは栽培地が広い地域にまたがるため、地域により栽培環境が異なるが、主な病害虫はモモヒメシク

表 2. 中国産タイソウの残留農薬分析結果

(ppm)

市場品産地 (試料No.)	農薬名	用途	検出値	定量限界	ポジティブリスト その他の果実 ^{a)}
河南省 (南-1)	cypermethrin(3)	殺虫剤	0.34		0.5 ^{b)}
	うちbeta-cypermethrin(25)		0.33		
	isocarbophos(32)		ND	0.01	未収載(0.01) ^{c)}
	malathion(33)	殺菌剤	ND	0.01	2.0
	thiophanate-methyl(26)		0.02		3 ^{d)}
	acetochlor(13)		ND	0.01	未収載(0.01) ^{c)}
	glyphosate(34)	除草剤	ND	0.01	0.2
	paraquat(24)		ND	0.01	1
	bifenthrin(27)	殺虫剤	0.04		0.3
	cyhalothrin(6)		0.13		0.5
	dicofol(5)		0.05		3
	difenoconazole(28)		0.05		5
	fenpropathrin(8)		0.04		5
	fenvalerate(4)		0.11		3.0
	imidacloprid(29)		0.04		4
	permethrin(30)		0.01		5.0
	tebuconazole(9)		0.19		2
	triadimenol(31)		0.05		0.2
山東省 (東-1)	cypermethrin(3)	殺虫剤	0.14		0.5 ^{b)}
	うちbeta-cypermethrin(25)		0.13		
	lambda-cyhalothrin(23)		0.06		0.5 ^{e)}
	fenvalerate(4)	殺虫剤	0.36		3
河北省 (北-1)	chlorpyrifos(35)	殺虫剤	ND	0.01	1
	deltamethrin(36)		ND	0.01	0.5
	fenpropathrin(8)		ND	0.01	5
	fenvalerate(4)		0.01	0.01	3.0 ^{f)}
	うちes fenvalerate(37)		ND	0.01	
	paraquat(24)	除草剤	ND	0.01	1
	cypermethrin(3)	殺虫剤	0.07		0.5 ^{b)}
	うちbeta-cypermethrin(25)		0.05		
山西省 (西-1)	cypermethrin(3)	殺虫剤	ND	0.01	0.5
	dicofol(5)		ND	0.01	3
	fenpropathrin(8)		ND	0.01	5
	abamectin(12)		ND	0.005	未収載(0.01) ^{c)}
	lambda-cyhalothrin(23)		ND	0.01	0.5 ^{e)}
	omethoate(38)		ND	0.01	1
	paraquat(24)	除草剤	ND	0.01	1
	fenvalerate(4)	殺虫剤	ND	0.01	3.0
陝西省 (陝-1)	cypermethrin(3)	殺虫剤	0.01		0.5 ^{b)}
	うちbeta-cypermethrin(25)		0.01		
	lambda-cyhalothrin(23)		ND	0.01	0.5 ^{e)}
	glyphosate(34)	除草剤	ND	0.01	0.2
	paraquat(24)		ND	0.01	1
	fenvalerate(4)	殺虫剤	ND	0.01	3.0

a) ナツメは「農作物等の食品分類表」では「その他の果実」に分類されていることから「その他の果実」の残留基準を記載した。

b) cypermethrin(3)の基準。

c) その他の果実においてはこの農薬の基準が設定されていない。その場合は一律基準(0.01ppm)が適用となる。

d) carbendazim, thiophanate, thiophanate-methyl(26)及び benomylの基準。

e) cyhalothrin(6)の基準。

f) fenvalerate(4)の基準。

ND : Not detected.

イ、シャクトリムシ、カイガラムシ類、ダニ類などである。特にモモヒメシンクイは調査した全ての栽培地で確認されており、その対策として cypermethrin(3)が広く使用されている。たんそ病、さび病等に対する農薬使用が確認されたのは河南省と山東省のみであった。この 2 産地はいずれも株当たりの生鮮果実の収量が 150 kg と他の産地に比べて多く、伝統的な産地として、収量増と良品を確保するための病虫害管理が進んでいることをうかがわせる。

中国政府は輸出食品の安全性の問題を重視しており、現地政府の関係部門はナツメの栽培や生産における使用農薬の管理を一貫して強化している。山西省運城市ではモデル栽培園の創設、専門的な「棗業局」を設立するなどして、農家への技術指導を進めている。一方、陝西省榆林市ではナツメの管理を重視し始め、栽培方法、使用農薬、加工などについて統一管理しようとしているが、伝統的な栽培方法も根強く残っていることなどからその徹底に苦慮している。この様に、今回調査したナツメの産地において、新たな農薬等の生産管理を進めていることはうかがえるが、その成果については、産地間で差が認められるため、今後の進捗に注意が必要である。

河南省鄭州市の産地には、ナツメの古木保護区があるなど、生産用のナツメの樹木の高樹齢化が進んでいることから、生産量が減少し、病虫害への抵抗力も弱まっている。このような産地では、今後突発的な病虫害の発生の可能性もあり、その際に使用農薬が量的にも種類のにも増加することも考えられる。よって、今後継続的に使用農薬を確認していくことも必要である。

また、今回の調査で、BHC(1)や aldrin(14)等中国及び日本で使用禁止となっている農薬の使用は確認されなかった。日本薬局方では、純度試験として総 BHC(1)及び総 DDT(2)各々 0.2 ppm 以下の基準があるが、残留農薬分析でも検出されておらず、輸出先国の基準や自主基準等が反映された結果と考えられる。しかしながら、山西省では日本で使用禁止農薬となっている dicofol(5)の使用が認められた。本農薬は、中国においては使用が可能である。今回の残留農薬分析結果では不検出であったが、この様に日本では使用禁止農薬となっているが中国では使用可能な農薬については、今後十分に注意を払う必要がある。

2. 残留農薬分析

今回の実態調査で使用が確認された農薬の残留性を調べる目的で、産地の明確な中国産タイソウの日本市場品或いは先行サンプルを用いて、JFRL にて残留農薬の分析を行った。

表 2 に示したように、実態調査で使用が確認された農薬のうち、延べ 6 農薬に残留が認められたが、検出値は最大でも河南省産タイソウ（南-1）の beta-cypermethrin (25) 0.33 ppm であった。検出頻度は、河南省産タイソウで 7 種中 2 種、山東省産で 3 種中 3 種、陝西省産では 4 種中 1 種が検出されたが、河北省産、山西省産では農薬は検出されなかった。現地での使用の確認、未確認を問わず、山西省産を除く河南省、河北省、山東省及び陝西省産のタイソウから cypermethrin(3) (beta-cypermethrin (25)含む) が検出され、河北省、河南省、山東省産のタイソウから fenvalerate(4)が検出された。これら 2 種の農薬は共にピレスロイド系の殺虫剤であり、タイソウの栽培上、害虫防除が重要なことから、汎用されていると推測される。なお、cypermethrin(3)、fenvalerate(4)については、タイソウを配合する漢方製剤及び生薬製剤の残留農薬に関する日漢協自主基準⁹⁾でそれぞれ、1.0 ppm 以下、1.5 ppm 以下と定めているが、産地で広く使用されている農薬であることから、この日漢協自主基準の設定は妥当であったと考える。また、山東省を除く河南省、河北省、山西省及び陝西省では除草剤として paraquat (24)が使用されていたが、いずれの産地のタイソウにもその残留は認められなかった。この paraquat(24)は日本でも広く使用されている即効性の非選択性茎葉処理除草剤であり、ナツメの木の下草に対し散布すると考えられる。ナツメの果実に対し大量に飛散する可能性が低いこと、浸透移行性が少ないこと、土壤に落ちた成分は完全に不活性化するので作物への吸収がないことから、タイソウに対しては安全であると考えられる。また、現地調査で「伝統的産地であるが、棗の木の老化が進んで深刻な状況にあり、また管理する人も減少している」との回答を得た河南省産タイソウ（南-1）については、実態調査で使用が確認された農薬のうち 2 農薬に残留が認められたが、その他に tebuconazole(9)、cyhalothrin(6)等実態調査で未確認の農薬 10 種の残留が認められた。これらの農薬について個々に遡及調査は実施していないが、最も数値の高かった tebuconazole(9) (0.19 ppm) は調査地に隣接する畑で栽培されている小麦やトウモロ

コシに使用されているとのことであり、それぞれ隣接する畑からの飛散いわゆる“ドリフト”による可能性が考えられた。

生薬の残留農薬基準には、日局収載生薬 20 品目に有機塩素系農薬の残留基準（総 BHC(1)、総 DDT(2)：いずれも 0.2 ppm 以下）があるが、他の農薬に関する基準はない。タイソウは食品としても使用されることから、今回検出された農薬について、参考としてポジティブリストの「その他果実」の残留基準を併記した（表 2）。検出された農薬をこの残留基準と照らし合わせてみると、ほとんどの農薬が残留基準の 1/4 以下であるが、比較的多く残留している農薬（河南省産（南-1）の beta-cypermethrin(25) 0.33 ppm）でも基準の 2/3 程度の残留であった。

しかし、ポジティブリストは生鮮食品としての基準であり、今回調査した生薬のタイソウは乾燥物であることから、生鮮品に換算した場合は基準値に対する比率はさらに小さくなる。そこで、生鮮品への換算の手法として、歩留り（栽培地での生鮮品から乾燥品への収率：1/3）による換算、生鮮品と市場品の乾燥減量の平均値による換算、並びに生鮮品と実験材料の乾燥減量（表 3）による換算を試みた。今回の分析で最も多く残留していた beta-cypermethrin(25) 0.33 ppm を例に生鮮品に換算してみると、歩留りによる換算では、0.11 ppm ($0.33 \times 1/3$) となる。また、生鮮品と市場品の乾燥減量の平均値（生鮮品：66.8%，市場品：23.2%）による換算では 0.14 ppm ($0.33 \times (100-66.8) / (100-23.2)$) となり、生鮮品と実験材料（南-1：12.5%）の乾燥減量による換算では 0.13 ppm ($0.33 \times (100-66.8) / (100-12.5)$) となり、いずれも基準値（0.5 ppm）の 1/3 以下であった。

以上、今回の結果から、タイソウでは、農薬が残留していたとしても、「その他果実」の残留基準値として認められている範囲内であるものと考えられた。

今回我々は、中国における生薬栽培で使用する農薬を把握する目的で、第 1 報のチンピに続いて、タイソウの使用農薬の実態調査を行った。中国産タイソウの主な栽培地である河南省、山東省、河北省、山西省及び陝西省の 5 つの地域を調査したが、このようなタイソウの使用農薬に関する実態調査は今回が初めてである。その結果、各栽培地で使用が確認された農薬、化学薬品或いは燻蒸剤（以下、農薬等）は延べで 37 種であることが確

認でき、そのうち他の栽培地と共通していない農薬は 19 種にものぼり、使用される農薬等の多様性がうかがえた。これら多種類の農薬などが使用される理由は、国土が広く統一した栽培指針等が存在しないこと、地域により農薬等の流通状況が異なること、経済的な理由により使用する農薬等に違いが出ることなどが考えられる。中国政府は輸出食品の安全性の問題を重視しており、タイソウにおいても上記のような問題を解決すべく、現地政府の関係部門が栽培や生産における使用農薬の管理を一貫して強化していることも確認できた。一方、今回の調査で使用が確認されなかった農薬が、農薬分析で検出されたことから、原料生薬を輸入する際には引き続き残留農薬に注意する必要があると考えられる。しかし、数箇所のタイソウ栽培地における使用農薬の実態が把握できたことは、生薬または漢方製剤等の残留農薬に関する対策を立てる上で意義があるものとする。

我々は、栽培されている薬用植物については、継続して使用農薬実態調査を行う計画であり、現在、チンピ、タイソウに続く幾つかの生薬について調査を行うべく検討中である。

謝 辞

中国産タイソウのサンプルをご提供いただいた養命酒製造株式会社小山忠一氏に感謝いたします。また、農薬分析を実施していただいた（一財）日本食品分析センターの皆様にも感謝いたします。とりわけ終始有益なご助言を賜りました国立医薬品食品衛生研究所薬品部長合田幸広博士に深謝いたします。

References

- 1) The Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan, “The Japanese Pharmacopoeia Sixteenth Edition”, 2011, p. 1543.
- 2) The Chinese Pharmacopoeia Committee of People's Republic of China, “Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2010)”, Vol. I, Chemical Industry Press, Beijing, 2010, p. 21.
- 3) “The 2nd Report on Consumption of Raw Materials for Crude Drug in 2009 and 2010 Fiscal Years” ed. by Crude Drugs Committee of Japan Kampo Medicines Manufactu-

- ers Association, Tokyo, 2013, pp. 8, 24.
- 4) Sekita S., "21Seiki no Syoyaku·Kampo Seizai" ed. by the Society for Antibacterial and Antifungal Agents, Japan, Sen-isha Kikaku Shuppan, Osaka, 1999, pp. 131-140.
 - 5) Shioda H., Hamano T., Nakajima J., Shimomura J., Suetsugu D., Yasuda I., *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P. H.*, **55**, 43-47 (2004).
 - 6) Nakazato M., Kan K., Nagayama T., Tabata S., Yamajima Y., Yasuda K., *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P. H.*, **52**, 48-52 (2001).
 - 7) Sugimoto C., Endo Y., Tamura M., Ando H., Okamoto K., Omote T., Shiratori M., Niizawa S., Hattori Y., Hirazawa S., Matsuura A., Maruta J., Miyasaka D., Matsukawa M., Murata K., Yamada S., Yamamoto H., Yoshikawa M., Okonogi A., Tomitsuka H., *Shoyakugaku Zasshi*, **66**, 81-90 (2012).
 - 8) Yamaguchi S., Abe S., Tsuchida T., Koyama T., Ishiguro C., Muraguchi S., Xiuhai X., Zhiqiang H., Yan F., Jingang L., Asama H., Sasaki H., *Shoyakugaku Zasshi*, **65**, 10-17 (2011).
 - 9) The Self-imposed Limits of Residual Pesticides by Japan Kampo Medicines Manufacturers Association, available from <http://www.nikkankyo.org/kampo/safety.html>
 - 10) Ministry of Health, Labour and Welfare, available from <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/siken.html>
 - 11) 400 agrochemicals : acephate, acetamiprid, acetochlor(13), acifluorfen, acrinathrin, alachlor, aldicarb, aldoxycarb, aldrin (14) and dieldrin(15), allidochlor, ametryn, amiprofos-methyl, anilofos, aramite, atrazine, azaconazole, azamethiphos, azimsulfuron, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, azoxystrobin, benalaxyl, bendiocarb, benfluralin, benfuresate, benoxacor, bensulfuron-methyl(19), bensulide, benthiavalicarb-isopropyl, benzofenap, benzoximate, BHC(1), γ -BHC, bifentox, bifenthrin(27), bitertanol, boscalid, bromacil, bromobutide, bromophos, bromophos-ethyl, bromopropylate, bupirimate, buprofezin, butachlor, butafenacil, butamifos, buturon, cadusafos, cafenstrole, carbanolate, carbaryl, carbetamide, carboxin, carfentrazone-ethyl, carpropamid, chlorbenside, chlorbenzuron, chlorbromuron, chlordane, chlorfenapyr, chlorfenson, chlorfenvinphos, chlorfluazuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlornitrofen, chlorobenzilate, chloron-eb, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham, chlorpyrifos (35), chlorpyrifos-methyl, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlozolinate, chromafenozide, cinidon-ethyl, cinosulfuron, clodinafop-propargyl, clofentezine, clomazone, clomeprop, cloquintocet-mexyl, cloransulam-methyl, clothianidin, coumaphos, crufomate, cumyluron, cyanazine, cyanofenphos, cyanophos, cyazofamid, cyclanilide, cyclosulfamuron, cyflufenamid, cyfluthrin, cyhalofop-butyl, cyhalothrin(6), cypemethrin(3), cyproconazole, cyprodinil, daimuron, DDT(2), deltamethrin(36) and tralomethrin, demeton-S-methyl, diallate, diazinon, dichlofenthion, dichloran, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane, diclobutrazol, diclocymet, diclofop-methyl, diclosulam, dicofol(5), dicrotophos, diethofencarb, difenoconazole(28), diflubenzuron, dimepiperate, dimethametryn, dimethenamid, dimethipin(22), dimethirimol, dimethoate, dimethomorph, dimethylvinphos, dinotefuran, dioxathion, diphenamid, diphenylamine, dipropetryn, disulfotol, dithiopyr, diuron, edifenphos, endosulfan, endrin(16), EPN, epoxiconazole, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethidimuron, ethion, ethiprole(20), ethofumesate, ethoprophos(17), ethoxysulfuron, etofenprox, etoxazole, etrimfos, famphur, fenamiphos, fenarimol, fenbuconazole, fenclorophos, fenhexamid, fenitrothion, fenobucarb, fenothiocarb, fenoxanil, fenoxycarb, fenpiclonil, fenpropathrin(8), fenpropidin, fenpropimorph, fenpyroximate, fensulfothion, fen-thion, fenvalerate(4), ferimzone, flamprop-methyl, fluacrypyrim, fluazuron, flucythrinate, fludioxonil, flufenacet, flufenoxuron, flufenpyr-ethyl, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluquinconazole, fluridone, flurtamone, flusilazole, fluthiacet-methyl, flutolanil, flutriafol, fluvallinate, fomesafen, fonofos, formothion, fothiazate, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furilazole, halfenprox, halosulfuron-methyl, haloxyfop, heptachlor(including heptachlorepoxyde), hexaconazole, hexaflumuron, hexazinone, hexythiazox, imazalil, imazamethabenz-methyl-ester, imidacloprid(29), indanofan, indoxacarb, iprobenfos, iprovalicarb, isazofos, isocarbophos(32), isofenphos, isomethiozin, isoprocarb, isoprothiolane, isoproturon, isopyrazam, isouron, soxadifen-ethyl, isoxaflutole, isoxathion, karbutilate, kresoxim-methyl, lactofen, lenacil, linuron, lufenuron, malathion (33), mecarbam, mefenacet, mefenpyr-diethyl, mepronil,

mesosulfuron-methyl, metalaxyl and mefenoxam, metazachlor, metconazole, methabenzthiazuron, methacrifos, methamidophos, methidathion, methoprotetryne, methoxychlor, methoxyfenozide, metolachlor, metolcarb, metominostrobin, metsulfuron-methyl, mevinphos, molinate, monalide, monolinuron, myclobutanil, naproanilide, napropamide, neburon, nitrothal-isopropyl, norflurazon, novaluron, nuarimol, orben carb, oryzalin, oxadiazon, oxadixyl, oxamyl, oxaziclomefone, oxycarboxin, oxydemeton-methyl, oxyfluorfen, paclobutrazol, paraoxon-methyl, parathion, parathion-methyl, penc-onazole, pencycuron, pendimethalin, pentanochlor, pentoxa-zone, permethrin(30), phenmedipham(21), phenothrin, phen-thoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phox-im, picolinafen, piperonylbutoxide, piperophos, pirimicarb, pirimioxyphos, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, pretilachlor, primisulfuron-methyl, procymidone, profenofos, promecarb, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propa-phos, propaquizafop, propargite, propazine, propiconazole, propoxur, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, prothiof-os, pyraclofos, pyraclonil, pyraclostrobin, pyraflufen-ethyl, pyrazolynate, pyrazophos, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyrid-aben, pyridaphenthion, pyrifenox, pyrifthalid, pyrimethanil, pyriminobac-methyl, pyriproxyfen, pyroquilon, quinalphos, quinochloramine, quinoxyfen, quintozone, rotenone, salithion, secbumeton, silafluofen, simazine, simeconazole, simetryn, spinosad, spirodiclofen, spiroxamine, sulfentrazone, sulfosu-lfuron, sulprofos, swep, tebuconazole(9), tebufenozide, tebu-fenpyrad, tebutam, tebuthiuron, tecnazene, teflubenzuron, te-fluthrin, terbacil, terbucarb, terbufos(18), terbuthylazine, ter-butryn, tetrachlorvinphos, tetraconazole, tetradifon, thenylc-hlor, thiachloprid, thiamethoxam, thiazopyr, thifensulfuron-methyl, thifluzamide, thiobencarb, tolcllofos-methyl, tolfenp-yrad, triadimefon, triadimenol(31), tri-allate, triasulfuron, tri-azamate, triazophos, tribufos, tricyclazole, tridiphane, triflo-xystrobin, trifloxysulfuron, triflumuron, trifluralin, triflusul-furon-methyl, triticonazole, uniconazole P, vinclozolin, XMC, xylylcarb and zoxamide.

- 12) Notification of the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, No.11, 2003/3/5, available from http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_kaisei/pdf/k_hunbai_kinsi.pdf
- 13) Notification of the Ministry of Agriculture of the

People's Republic of China, No.199, 2002/6/5, available from

<http://www.zjgagr.gov.cn/Article/UploadFiles/200709/20070920165544906.doc>

- 14) Notification of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, No. 322, 2003/12/30, available from <http://www.chinabaike.com/law/zy/bw/gw/nyb/1356398.html>
- 15) Notification of the Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, No. 23, 2009/4/16, available from http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bgg/200910/t20091022_174552.htm
- 16) Sato M., *Foods & Food Ingredients J. Jpn.*, **215**, 73-81 (2010).
- 17) "Xinbian Nongyao Shangpin Shouce" ed. by Zhang M., Chemical Industry Press, Beijing, 2006, pp. 12, 69, 107, 121, 143, 285, 290, 311, 337, 349, 364, 434, 483, 484, 605, 706, 751, 776