

原料生薬に含まれる有害物質の実態調査 (第4報*) - タイソウについて -

中里光男**, 観公子***, 永山敏廣***
田端節子***, 山嶋裕季子***, 安田和男**

Survey of Harmful Substances in Crude Drugs(*) - Zizyphi Fructus -

Mitsuo NAKAZATO**, Kimiko KAN***, Toshihiro NAGAYAMA***
Setsuko TABATA***, Yukiko YAMAJIMA*** and Kazuo YASUDA**

Keywords: タイソウ *Zizyphi fructus*, ナツメ *Zizyphus jujuba* Miller var. *inermis* Rehder, 生薬 crude drugs, 漢方薬 herb medicine, 重金属 heavy metals, 放射能 radioactivity, カビ毒 mycotoxins, 残留農薬 pesticide residues

緒言

大棗(タイソウ)はクロウメモドキ科 (*Rhamnaceae*) のナツメ *Zizyphus jujuba* Miller var. *inermis* Rehder の果実を加工調製したものであり, 日本薬局方の第二部に収載されている¹⁾. タイソウは加工の違いによって紅棗と黒棗に大別されるが, 生薬として用いられるのは主に黒棗と呼ばれるものである²⁾. 一般的には秋に紅熟した果実を採取し, 日干しして乾燥したものを蒸して, 再び日干しにしたものを主として漢方薬の原材料に用いる²⁾. 一方, 紅棗は採取後, 速やかに湯通ししてから日干しにしたものであり, 外面がより赤いのが特徴である²⁾. 主に薬膳料理に用いられ, 蒸し物やスープあるいは餡の材料となり, その他, シロップ煮などに利用されている³⁾. また, ナツメの果実そのまま生食される.

タイソウは神農本草経の上品に収録され, その薬能は「脾を補い胃を和ませる. 気を益し津液を生じる. 栄衛を調える. 薬毒を解する」とされ⁴⁾, 種々の漢方薬に配合される要薬である.

タイソウの産地は主に中国であるが, 特に山東, 河南省が主産地であり, 河南産が最も良品とされる^{5, 6)}. その他, 河北, 四川, 貴州産などが市場品である⁶⁾. わが国でもわずかに栽培されているが, ほとんど食用である.

著者らはこれまでにカンゾウ⁷⁾, ヨクイニン⁸⁾, ニンジン⁹⁾ について衛生化学的調査を実施してきたが, いずれも残留農薬の検出頻度が高いこと, ヨクイニンではカビ毒であるアフラトキシンB₁が検出されるものがあったことなどを報告した. 今回は, 使用頻度が高く, かつこれまで調

査対象としなかった果実系の生薬としてタイソウを取り上げ, 安全性評価の資料に供することとした.

実験方法

1. 試料 表1に示した9検体を試料とした. いずれも中国産である. 内訳は「タイソウ」が8検体, 「タイソウ末」が1検体である. いずれも平成10年9月から10月に生薬メーカーから購入した. これらのうち「タイソウ」はいずれも局方品である.

2. 分析法

1) ヒ素及び重金属等

(1)分析対象元素: ヒ素, 鉛, カドミウム, クロム, コバルト, 銅, 亜鉛, 鉄, マンガン, マグネシウム及びカルシウム, 計11元素

(2)試験溶液の調製及び測定法: 前報⁷⁾に従った.

2) 放射能

(1)分析対象放射能核種: セシウム134 (¹³⁴Cs) 及びセシウム137 (¹³⁷Cs)

(2)前処理法及び測定法: 前報⁷⁾に従った.

3) カビ毒

(1)分析対象カビ毒: アフラトキシン (B₁, B₂, G₁, G₂, M₁及びM₂)

(2)試験溶液の調製及び測定法: 前報⁷⁾に従った.

4) 残留農薬

(1)分析対象農薬: 92種の農薬について検査を行った. 内訳を ~ に示した.

有機リン系農薬

* 第3報, 東京衛研年報, 51, 34-39, 2000

** 東京都立衛生研究所多摩支所 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

** Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

*** 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科

表1. 供試試料

検体番号	品名	原産国	形態	販売元
T-1	タイソウ	中国	刻	A社
T-2	タイソウ	中国	刻	A社
T-3	タイソウ	中国	切	B社
T-4	タイソウ	中国	刻	B社
T-5	タイソウ	中国	刻	C社
T-6	タイソウ	中国	生	C社
T-7	タイソウ	中国	刻	D社
T-8	タイソウ	中国	丸	D社
T-9	タイソウ末	中国	末	E社

殺虫剤：EPBP, EPN, イソキサチオン, エチオン, エチルチオメトン, エトプロホス, エトリムホス, カズサホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, -クロルフェンピンホス (CVP-E), -クロルフェンピンホス (CVP-Z), サリチオン, シアノフェンホス (CYP), シアノホス (CYAP), ジアリホール, ジクロフェンチオン (ECP), ジクロロホス (DDVP), ジメチルピンホス, ジメトエート, ダイアジノン, チオメトン, テトラクロルピンホス (CVMP), テルブホス, トリクロロホン (DEP), トルクロホスメチル, パラチオン, ピラクロホス, ピリダフェンチオン, ピリミホスメチル, フェニトロチオン (MEP), フェンスルホチオン, フェンチオン (MPP), フェントエート (PAP), プタミホス, プロチオホス, プロパホス, ホサロン, ホスチアゼート, ホスメット (PMP), ホルモチオン, マラチオン, メカルバム, メチダチオン (DMTP), メチルパラチオン 計46種

殺菌剤：イプロベンホス (IBP), エディフェンホス (EDDP) 計2種

有機塩素系農薬

殺虫剤：-BHC, -BHC, -BHC, -BHC, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, アルドリン, エンドリン, ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, ジコホール (ケルセン) 計14種

殺菌剤：キントゼン (PCNB), ピンクロゾリン, プロシミドン 計3種

カーバメイト系農薬

殺虫剤：XMC, アルジカルブ, イソプロカルブ (MIPC), エチオフェンカルブ, オキサミル, カルバリル (NAC), カルボフラン, チオジカルブ, ピリミカーブ, フェノブカルブ (BPMC), プロボキスル (PHC), メソミル, メチオカルブ, メトルカルブ (MTMC) 計14種

除草剤：エスプロカルブ, クロルプロファム (CIPC), チオベンカルブ 計3種

含窒素系農薬

殺虫剤：テブフェンピラド, フェナリモル 計2種

殺菌剤：トリアジメノール, トリアジメホン, ビテルタノール, フルシラゾール, フルトラニル, プロピコナゾール, ミクロブタニル, メプロニル 計8種

総計92種

(2)試験溶液の調製：粉碎した試料に水を加えて湿潤させたのち、アセトンで抽出した。以下、食品中の残留農薬試験に関する厚生省告示法¹⁰⁾に準じた。

(3)測定法：有機リン系農薬, 有機塩素系農薬, 含窒素系農薬及びカーバメイト系除草剤はガスクロマトグラフィーで、カーバメイト系殺虫剤はポストカラム高速液体クロマトグラフィーで測定した。なお、定量限界はいずれの農薬も0.01 ppmである。

結果及び考察

1. ヒ素及び重金属等 試料中のヒ素及び重金属等の分析結果を表2に示した。

ヒ素化合物は古来、「毒」の代表とされたが、ヒ素はいずれも検出限度である0.1 µg/g未満であった。

鉛及びカドミウムは環境汚染に起因する健康障害の原因として、その有害性が注目される金属である。鉛の含有量は「タイソウ」でTr (0.1 µg/g未満) ~ 0.3 µg/g, 「タイソウ末」で1.5 µg/gであり、粉末製品でやや高い値が得られたが、各種の食品の含有量と比較して特に問題となる量ではないと思われる¹¹⁾。また、カドミウムはいずれの試料も検出限度以下 (0.1 µg/g未満) であった。

クロム及びコバルトは過剰摂取によって嘔吐, 下痢等の急性中毒を起こすことが知られているが、必須微量元素でもあり、欠乏症が問題となる場合もある^{12), 13)}。検出量はいずれもごく微量で、クロムでTr ~ 0.7 µg/g, コバルトは

表2. タイソウ中のヒ素及び重金属等含有量

(µg/g)

検体番号	品名	As	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	Mg	Ca
T-1	タイソウ	Tr	0.1	Tr	0.1	Tr	4.8	8.5	36	3.4	610	520
T-2	タイソウ	Tr	0.3	Tr	Tr	Tr	4.6	11	42	4.9	510	790
T-3	タイソウ	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	3.8	15	31	1.4	510	770
T-4	タイソウ	Tr	0.1	Tr	0.1	Tr	3.9	11	33	4.2	510	750
T-5	タイソウ	Tr	0.1	Tr	0.2	Tr	6.1	11	44	6.5	580	780
T-6	タイソウ	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	4.1	10	40	5.5	420	690
T-7	タイソウ	Tr	Tr	Tr	0.2	Tr	3.8	10	67	3.7	400	660
T-8	タイソウ	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	2.5	5.6	25	3.9	450	650
T-9	タイソウ末	Tr	1.5	Tr	0.7	Tr	5.1	12	77	4.5	530	950

Tr : 0.1 µg/g未満

Trであった。いずれも微量であり、ほとんど問題はないと思われる。

銅、亜鉛、鉄及びマンガンも多量摂取によって種々の過剰症をもたらすことが知られているが、同時にこれらの金属も生体の恒常性維持に必要な必須微量元素である^{12, 13)}。五訂日本食品標準成分表¹⁴⁾では乾燥ナツメのミネラル含有量は銅、亜鉛、鉄及びマンガで、それぞれ2.4, 8.0, 15及び4.6 µg/gとしている。また、生薬類の重金属を測定した糸川ら¹⁵⁾は、タイソウ中の銅、亜鉛、鉄及びマンガンの含有量はそれぞれ2.5, 12, 130及び4.0 µg/gであったと報告している。今回の銅、亜鉛、鉄及びマンガンの検出量はそれぞれ2.5~6.1, 5.6~15, 25~77及び1.4~6.5 µg/gであり、それらと比較して特に問題はないと思われる。

マグネシウム及びカルシウムについては高マグネシウム血症や高カルシウム血症などの過剰症の報告もあるが、欠乏症の方が問題であり、摂取不足が指摘されている元素である^{12, 13)}。検出量は400~610及び520~950 µg/gであった。五訂日本食品標準成分表¹⁴⁾には乾燥ナツメのマグネシウムとカルシウムの含有量として390及び650 µg/gと記載されており、今回の結果もそれと大差ないものであり、衛生的な問題は全くないと思われる。

以上の結果、タイソウ中の各種元素の検出量は、タイソウに含有される各元素のバックグラウンド値であると考えられる。

しかし、これまでの甘草⁷⁾及びヨクイニン⁸⁾の調査では、いくつかの元素の含有量が高いものがあり、環境汚染あるいは加工工程中での混入等が疑われるものも認められた。これらのことから、生薬類の有害元素については継続して調査を行う必要があると考える。

2. 放射能 試料中の残留放射能 (¹³⁴Cs及び¹³⁷Csの合計) はいずれも4.8 Bq/kg未満であった。

チェルノブイリ原子力発電所の事故以来、輸入食品については汚染に対する放射能濃度の暫定基準値を¹³⁴Cs及び¹³⁷Csの合計で1 kgあたり370 Bq/kg以下と定めている¹⁶⁾。したがって、本調査における結果はその1/77以下であり、全く問題ないと考えられる。

原子力発電所の事故以来、すでに15年が経過しているが、

高濃度汚染地域とされた旧ソ連のウラル山脈から西のヨーロッパ地域で産するキノコ類、紅茶、蜂蜜等にいまだに比較的高濃度の放射能が検出されるものが見られる^{17, 18)}。しかし、今回の試料のタイソウはすべて中国産であるが、過去、中国産の食品に関してはほとんど検出事例もなく、また、中国は高濃度汚染地域からも除外されている。したがって、タイソウに関してはチェルノブイリ原子力発電所の事故の影響はほとんどないものと考えられる。しかし、生薬の種類によっては重度汚染地域で生産されるものもあり、また、過去の核実験の影響や放射性廃棄物の不法投棄の問題も存在することから、今後とも継続した調査が必要であろう。

3. カビ毒 カビ毒についてはアフラトキシン類について調査を実施したが、いずれの試料からも検出されなかった。

アフラトキシンは主として *Aspergillus flavus* 及び *Aspergillus parasiticus* によって産生される強力な発ガン性を持つカビ毒であり、そのため食品においてはアフラトキシンB₁について10 ppbという規制値が設けられているが、生薬については特に規制値は設けられていない。しかし、タイソウは薬膳料理などにも使われ、生薬と食品の区別が曖昧なところもあることから食品に準じた規制が必要であると考えられる。タイソウのような果実類の乾燥品からアフラトキシンが検出された報告は少ないが、過去、トルコ産の乾燥イチジクからアフラトキシンが検出された事例がある^{19, 20)}。おそらく日干し工程での天候不順などにより、カビの侵入を受け、トキシンが蓄積されたものと思われる。堀江ら²¹⁾はタイソウの主産地でもある中国、山東省土壤中の *Aspergillus* 属のカビ毒産生菌について調査を行っている。その中で、分離した *A. flavus* の44株中の12株にアフラトキシン産生を認めており、タイソウがアフラトキシンに汚染される可能性は十分にあるものと推察される。前報⁸⁾では中国産のヨクイニンのアフラトキシン汚染を報告しているが、タイソウを含め、生薬類の調査は今後必要であろう。

4. 残留農薬 残留農薬の分析結果を表3に示した。

有機リン系農薬、含窒素系農薬及びカーバメイト系農薬

表3. タイソウ中の残留農薬

検体番号	品名	残留農薬 (ppm)
T-1	タイソウ	ジコホール 0.28, <i>o, p'</i> -DDT 0.03
T-2	タイソウ	ジコホール 0.06
T-3	タイソウ	ジコホール 0.10, <i>o, p'</i> -DDT 0.01未満
T-4	タイソウ	ジコホール 0.04
T-5	タイソウ	ジコホール 0.17, <i>p, p'</i> -DDE 0.01未満, <i>o, p'</i> -DDT 0.02
T-6	タイソウ	ND
T-7	タイソウ	ジコホール 0.10
T-8	タイソウ	ND
T-9	タイソウ末	ジコホール 0.12, <i>o, p'</i> -DDT 0.01未満

ND: 検出しない

検出限界 BHC, ドリン剤: 0.005 ppm, その他の農薬: 0.01 ppm

はいずれの試料からも検出されなかった。一方、有機塩素系農薬である殺虫剤のジコホール、*o,p'*-DDT及び*p,p'*-DDEが検出された。

ジコホールは9試料中7試料から0.04~0.28 ppm検出された。ジコホールは広範囲のハダニ類の卵、幼虫、成虫に有効な普通10日間以上は残効性を有する殺ダニ剤である。食品衛生法の食品規格では桃、りんご、なし、いちご、ぶどうなどの生鮮果実を中心に3.0 ppmの残留農薬基準が設定されている。今回のタイソウからの検出量はこの基準値の1/10以下であった。しかし、タイソウからジコホールを検出したことは、原料であるナツメに対してジコホールが比較的良好に使用されていること、また、加工工程での蒸しや湯通し、さらに、乾燥の工程を経てもなお残留することを示している。

また、*p,p'*-DDTの代謝物である*o,p'*-DDTが4試料から0.01 ppm未満~0.03 ppm、*p,p'*-DDEが1試料から0.01 ppm未満検出された。食品衛生法の食品規格ではりんごやいちごなどの生鮮果実に*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD及び*o,p'*-DDTの総和で0.2 ppmの基準値が設定されているが、今回の検出量はその1/6以下であった。これらの試料からは原体である*p,p'*-DDTが検出されなかったことから、過去に使用され、土壤中に残存したDDTが土壤中あるいはナツメに取り込まれて代謝されたものと推察されるが²²⁾、タイソウ製造工程中で変化した可能性もある。一方、ジコホールも*p,p'*-DDTが土壤中に長く残存するとわずかではあるが生成されることから、一部のジコホールは*p,p'*-DDT由来する可能性もある。

タイソウは多くの漢方処方に配合され、これを連用している人もいるが、多くの場合、エキス剤や煎剤として服用される。その場合、一般的には1日最大でも20 g程度の摂取と考えられる。今回検出された農薬のADI(1日摂取許容量)はジコホールで0.025 mg/kg体重/日、総DDTで0.005 mg/kg体重/日であり、そのまま全量服用してもADIに達していない。また、BHCやDDTは煎剤とした場合には原材料中の含有量の約10%が溶出するにすぎないという報告もある²³⁾。ジコホールも*o,p'*-DDTや*p,p'*-DDEも物理化学的性質が類似していることから同様の挙動を示すものと考えられる。したがって、服用に際し、長期間連用しても全く問題はないものと思われる。また、そのまま食用に供する場合にも、りんごやいちごの残留基準値を下回っていることから、継続的に大量摂取しない限り、特に問題はないものと考えられる。

しかし、今回の調査結果ではこれら農薬の検出頻度が比較的高かったことから、今後も幅広い実態把握が必要と考えられる。また、生薬についても、食品衛生法に準じた規格基準を設けるなどの配慮が望まれる。

ま と め

生薬として比較的使用頻度の高いタイソウについて有害物質、すなわち、ヒ素及び重金属等、放射能、カビ毒及び

残留農薬について調査を実施した。

ヒ素及び重金属では供試した試料のすべてにおいて通常含まれる量の範囲を超えるものはなく、土壤汚染あるいは加工中の混入が疑われるものは認められなかった。

放射能はいずれも¹³⁴Cs及び¹³⁷Csの合計が4.8 Bq/kg以下であり、汚染の疑いのあるものはなかった。

カビ毒ではアフラトキシンの検出されるものは認められなかった。

残留農薬については有機塩素系農薬のジコホールやDDTのような殺虫剤が検出された。特にジコホールの検出頻度が高かったが、検出量はADIから判断して、直ちに健康に影響を及ぼす量ではないと思われる。

今後も各種生薬中の有害物質について広範囲に調査を行うて含有実態を把握する必要があると思われる。

なお、本調査は当所における東洋医学プロジェクト研究の一環として行われたものであり、食品研究科において実施した分担調査の結果をまとめたものである。

文 献

- 1) 日本薬局方解説書編集委員会編：第十三改正日本薬局方解説書，第二部医薬品各条D-651-653, 1996, 廣川書店，東京。
- 2) 水野瑞夫，米田該典：明解家庭の民間薬・漢方薬，416-417, 1983, 新日本法規出版，東京。
- 3) 辻調理師専門学校監修：料理材料大図鑑マルシェ，432-439, 597, 1995, 講談社，東京。
- 4) 上海科学技術出版社・小学館編：中薬大辞典，Vol. 1, 1672-1674, 1985, 小学館，東京。
- 5) 木島正夫：生薬学雑誌，44, 67-87, 1990。
- 6) 難波恒雄：和漢薬百科図鑑〔 〕，188-189, 1993, 保育社，大阪。
- 7) 中里光男，牛山博文，永山敏廣，他：東京衛研年報，48, 61-66, 1997。
- 8) 中里光男，田端節子，永山敏廣，他，東京衛研年報，49, 65-70, 1998。
- 9) 中里光男，永山敏廣，観 公子，他，東京衛研年報，51, 34-39, 2000。
- 10) 厚生省告示第179号：“食品，添加物等の規格基準”，平成9年9月1日，号外第177号，1997。
- 11) 糸川嘉則：最新ミネラル栄養学，187-191, 2000, 健康産業新聞社，東京。
- 12) 桜井 弘，田中英彦編：生体微量元素，137-273, 1994, 廣川書店，東京。
- 13) 鈴木継美，和田 攻編：ミネラル・微量元素の栄養学，261-507, 第一出版，東京。
- 14) 科学技術庁資源調査編：五訂日本食品標準成分表，134-135, 312, 2000, 大蔵省印刷局，東京。
- 15) 糸川秀治，渡辺謹三，田崎敏夫，他，薬学雑誌，34, 155-160, 1980。
- 16) 厚生省生活衛生局食品保健課：“旧ソ連原子力発電所

- 事故に係る輸入食品の監視指導について” 衛検第10号, 平成5年1月11日 .
- 17) 近藤卓也 : 食品衛生研究, 49(6), 21-29, 1999 .
- 18) 観 公子, 牛山博文, 新藤哲也, 他 : 東京衛研年報, 52, 129-132, 2001 .
- 19) Sharman, M., Patey, A. L., Bloomfield, D. A., et al. : *Food Addit. Contam.*, 8(3), 299-304, 1991.
- 20) Brunschweiler, E., Leimbacher, E., Schneider, R., : *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 84, 523-536, 1993 .
- 21) 堀江義一, 西村和子, 宮治 誠, 他, : *Proc. Jpn. Assoc. Mycotoxicol.*, 34, 15-21, 1991 .
- 22) 井上哲男編 : 最新農薬学, 95-96, 1988, 廣川書店, 東京
- 23) 野口 衛, 金田吉男, 持田研秀 : 生薬学雑誌 : 26, 19-24, 1972 .