

編號：CCMP96-RD-002

以加馬線分解常用中藥材殘留有機氯農藥 之照射平台建立(2-1)

周鳳英

國立清華大學

摘 要

中藥材中常有可測得之有機氯農藥 (organochlorine pesticides, OPCs) 殘留，在用藥安全上，是急需解決之問題。OPCs所需分解期長、多為脂溶性，可經由食物鏈而積聚於生物體中，因具致腫瘤、致畸胎等毒性，我國衛生署及美國FDA已規定其不得測出或必須低於其低限值。本研究是將加馬線照射應用於分解中藥材中殘留之OPCs，因人參及番瀉葉常以單方形式入藥，且常測得OPCs殘留，故以人參及番瀉葉為標的探討照射條件對OPCs之分解效率。第一年之研究是以有機氯農藥進行加馬線照射，探討最有效照射條件。第二年研究，將收集於採收前已被OPCs污染之人參及番瀉葉，進行加馬線照射分解OPCs最適條件探討。

受測之有機氯農藥包括PCNB、Aldrin、 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT，加馬線照射於清華大學原科中心進行，以氣體色層分析法分析OPCs之濃度。第一年之研究結果證實以Co-60加馬線照射可以分解OPCs，OPCs之分解效率隨照射劑量上升而增加，且受加馬線分解率會因OPCs之種類而差異。以2 ppm OPCs接受照射，其中以PCNB分解效果最佳，經15 kGy照射後之殘存率已小於1%。經30 kGy照射後，o,p'-DDT之殘存率為約4%，Aldrin殘存率約為55%， γ -BHC之殘存率約為73%。以0.5、1.5、5 kGy/h三種劑量率進行OPCs照射，顯示使用之不同劑量率照射會影響OPCs之分解效果。部分OPCs以0.5 kGy/h低劑量率照射之分解效果明顯高於5kGy/h高劑量率照射者。不同濃度OPCs經相同劑量照射後，高濃度之殘留率皆略高於中、低濃度。照射時有水分存在者可增加OPCs之照射分解效果。

本年度之加馬線照射分解OPCs研究結果，將做為第二年計畫中探討分解人參及番瀉葉中OPCs參數，以發展加馬線照射分解中藥材中殘留OPCs之技術，建立加馬線照射分解中藥材OPCs殘留之技術平台，增進中藥材之用藥安全與經濟效益。

關鍵詞：中藥材、有機氯農藥、加馬線照射

Number: CCMP96-RD-002

The Development of a Gamma Irradiation Platform for Decomposing Organochlorine Pesticide Residues in Traditional Chinese Medicines (2-1)

Fong-In, Chou
National Tsing Hua
University

ABSTRACT

The residues of organochlorine pesticides (OCPs) in Traditional Chinese Medicines (TCMs) is an urgent safety issue needed to be solved. OCPs have long decomposition time and easily accumulate in living organisms to induce cancers or malformation. Therefore, the current regulations of OCPs from the Department of Health or FDA are that the amount of OCPs residues should be undetectable or less than the minimal dose. In this project, gamma irradiation was applied to decompose the residues of OCPs in TCMs. Ginseng and senna that are normally used as a single receipt in the TCMs prescription, but they are frequently contaminated by OCPs. Therefore, they were used as the targets in this study. In our first year's research, the OCPs mixture was used for investigation of the optimal condition for radiation decomposition. In the 2 nd-year's study, the OCPs contaminated ginseng and senna samples will be used for study the effects of irradiation conditions on decomposition of OCPs.

OCPs including PCNB, Aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, and o,p'-DDT were used in this studies. Gamma irradiation was processed in the Nuclear Science and Technology Development Center at National Tsing Hua University; and the gas-chromatography was used for analysis the concentration of OCPs. In our first year's research, results showed that gamma irradiation was able to decompose OCPs. The decomposition efficiency increased following the increase of irradiation dosages and was dependent on the types of OCPs. Among the gamma irradiated OCPs (2 ppm) samples, PCNB had

the highest decomposition efficiency. Only 1% of PCNB was remained after 15 kGy of irradiation. Among the group of DDT, o,p'-DDT had the best decomposition efficiency. After 30 kGy of irradiation, 4% of o,p'-DDT, 55% of Aldrin and 73% of γ -BHC were remained. Three kinds of dose rates (0.5, 1.5, and 5 kGy/h) were used for irradiation of OCPs. The results showed that low dose rate irradiation had better decomposition efficiency than that in middle and high dose rate treated ones. The decomposition efficiency in samples of that irradiated with 0.5 kGy/h dose rate was significantly higher than that in 5 kGy/h. Moreover, radiation decomposition efficiency of OCPs was increased under moist environment.

Parameters of radiation decomposition of OCPs that established in the first year will be used for the study on the radiation decomposition of OCPs residues in ginseng and senna for the 2 nd-year's study. Platform will be set up to eliminate OCPs residues in ginseng and senna by using gamma irradiation. This novel technique will improve the economic value and safety of TCMs, by effectively remove OCPs residues from TCMs.

Keywords: Traditional Chinese Medicines, organochlorine pesticides, gamma irradiation

壹、前言

中藥材之重金屬、農藥殘留影響中藥用藥安全，使之無法為開發國家所接受(Edzard, 2002)。如何解決中藥材農藥殘留的問題且不影響中藥材成分，是中醫藥行業需面臨的問題。利用現代科技改善中藥品質，發展簡易、安全、無毒有效的農藥分解或去除方法，可助中藥產業成為我國一個新的經濟增長點。由於數十年來全球各地用於滅蟲、滅菌及消滅嚙齒類動物之農藥大量被使用，多數耕地已遭受污染(Colosio et al., 1999；Contreras Lopez, 2003)。其中有機氯農藥(organochlorine pesticides, OPCs)多為脂溶性且具長效性，於土壤中難以分解，因生物性的濃縮使許多中藥材中有高於限代之農藥積聚，多種有機氯農藥可於人體脂肪組織長期積聚(Przyrembel et al., 2000)，因而具致腫瘤、畸型等毒性(Snedeker, 2001；Starek, 2003；Tanabe, 2002)，是需迫切解決的問題。中醫藥委員會於九十二年向行政院提出「建構中藥用藥安全環境五年計畫」並於九十三年一月開始執行。冀以能切實維護臺灣每年數百萬中草藥消費者之用藥安全，若能順利推動完成將是國內中醫藥邁向品質保證的一大里程碑(林宜信, 2004)。本研究為發展以加馬線照射(gamma irradiation)去除中藥材中有機氯農藥殘留之有效方法，評估加馬線照射條件對農藥去除效率、對中藥材主成分、及對細胞毒性之影響，建立加馬線照射分解中藥材中有機氯農藥殘留之技術平台。

中草藥通常為乾燥化之植物組織，農藥於中草藥表面或組織內部滯留，清除不易，常有有機氯農藥積聚於植物組織之內部，清洗方式對有機氯農藥之去除率低。雖然有報告以超臨界液態萃取方式用於粉狀中藥之農藥萃取去除(凌永健, 1998)，但對於較大體積之大量原藥材中有機農藥去除仍無適當方法。加馬線照射曾用於分解土壤中之污染物，但將加馬線照射應用於分解中藥材中積聚殘留之有機氯農藥則未見報導。加馬線照射使用於滅菌處理已有許多國家認可，有文獻發表10 kGy以下的加馬線照射可使人參達滅菌效果。1999年WHO發表使用於食品照射之劑量在消費安全及營養適當性上皆無虞的，本研究即是將加馬線照射技術應用於有效分解中藥材中之殘留有機氯農藥。

有機氯農藥的化學結構及毒性大小雖各不相同，但它們的理化性質基本相似。例如：揮發性低、化學性質穩定、不易分解、易溶於脂肪和有機溶劑等(郝與薛, 2005)。有機氯農藥具毒性且會經由生物濃縮在哺乳動物體累積(Aguilar et al., 2002)，如 γ -BHC (Lindane)在水中的半衰期為30至300天，在土壤中為兩年。它在光線中、高溫 and 酸度

下性能穩定，但在高酸鹼值下可能會水解。 γ -BHC在微生物的作用下降解非常緩慢，由於其高脂溶性而可能容易於食物鏈裡產生生物累積性，其對數生物濃縮係數為2.26 ~ 3.85，可存在於北極等世界各地區的海鳥、魚類和哺乳動物體內(UNEP/POPS/POPRC.1/8)。美國、歐盟等國家皆以設立專門機構對多種樣品中的有機氯農藥殘留量進行限定，例如日本藥局方中規定總DDT (o, ρ -DDT, ρ, ρ' -DDT, ρ, ρ' -DDD, ρ, ρ' -DDE) 限量為0.2 ppm、總BHC (α -, β -, γ -, δ -) 限量為0.2 ppm；美國FDA亦對各項食品中之DDT/ DDE/ DDD之限量詳細規定，如加工後之乾製品DDT限量為1.25 ppm、穀類限量為0.5 ppm、豆類限量為0.2 ppm (ATSDR, 2002)。我國亦於民國95年11月10日發佈「中藥藥材污穢物質限量」解釋令(署授藥字第0950003346號)：藥事法第二十一條第三款所稱「藥品中一部或全部含有污穢者」，於中藥藥材部分，係指該藥品含有附表內各類物質超出所訂限量者。附表中針對人參、甘草、黃耆、番瀉葉等中藥材規定其DDT總量限量為1.0 ppm、BHC總量限量為0.9 ppm、PCNB (Quintozene)限量為1.0 ppm (行政院衛生署中醫藥委員會-中醫藥資訊網, 2006)。DDT會影響人體神經中樞及肝臟之功能(Jaga and Dharmani, 2003)，已被全球49個國家禁止使用。我國亦陸續評估並禁用多種有機氯農藥，如於民國63年7月1日起禁用滴滴涕(DDT)、民國64年10月1日起禁用蟲必死(α -, β -和 δ -BHC)、民國74年2月1日起禁用靈丹(γ -BHC, Lindane)、民國79年7月1日起禁用五氯硝苯(PCNB) (行政院農業委員會動植物防疫檢疫局-農藥資訊服務網, 2006)。人參及番瀉葉等常以單方形式入藥之中藥材，常測得有機氯農藥殘

留(翁與蔡, 2001; 黃, 2000; 劉等, 1998; 賴等, 1999)，基於食療同源之觀念，每年進口之中藥材約有75%用於食療，國人每年消費大量中藥材，其中之農藥殘存將對國人健康及中藥產業造成衝擊。本研究為將加馬照射應用於中藥材中有機氯農藥之分解，期獲得有效的同時去除多種有機氯農藥之效果，探討不影響中藥材成分之最適照射條件，解決中藥材有機氯農藥殘留之用藥安全醫療保健相關問題。

貳、材料與方法

研究將分2年進行，第一年之研究為探討：1.有機氯農藥經不同劑量加馬線照射後之分解效率；2.照射劑量率之差異對加馬線分解有機氯農藥之影響；3.有機氯農藥之含水率對加馬線分解效率之影響；4.有機氯農藥濃度對其受加馬線分解效率之影響，以取得分解有機氯農藥之最適加馬線照射條件。

受測之有機氯農藥為 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT、PCNB、Aldrin 10種，將有機

氯農藥配製於n-hexane溶液中，作為農藥標準品溶液。受測樣品於清華大學原科中心鈷六十照射熱室進行照射，使用之射源為鈷-60，射源釋出之加馬線能量為1.17及1.33 MeV，將裝有農藥之玻璃樣品瓶置於距離射源特定距離的照射架上，照射架以每分鐘15轉旋轉，使照射之樣品得到均勻的輻射劑量率，照射溫度為室溫（ $25\pm 3^\circ\text{C}$ ），樣品經不同照射時間取樣，以得到所需之輻射照射劑量。

一、有機氯農藥經不同劑量加馬線照射後之分解效率

(一) 有機氯農藥接受不同劑量加馬線照射處理為瞭解劑量對加馬線分解有機氯農藥效率之影響，以2 ppm之

上述10種有機氯農藥分別進行0、5、10、15、20、25、30 kGy之劑量照射，各劑量處理皆為三重複。將裝有農藥之玻璃樣品瓶置於距離射源特定距離的照射架上，照射架以每分鐘15轉旋轉，使照射之樣品得到均勻的輻射劑量率，照射溫度為室溫（ $25\pm 3^\circ\text{C}$ ）樣品經不同照射時間取樣，以得到不同之輻射照射劑量。

(二) 加馬線照射後之有機氯農藥含量分析 上述經不同劑量照射後之有機氯農藥樣品以氣相層析儀（GC，

Agilent 6890）分析，用電子捕獲檢測器（electron capture detector, ECD）偵測經不同劑量照射後上述受測農藥標準品中之各農藥之殘存量。

1. 層析管：Agilent J&W DB-608, 30 m x 0.53 mm x 0.83 μm
2. 烘箱溫度：起始溫度為 200°C ，維持25 min，以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升溫至 280°C ，維持30 min，再回溫至 50°C 。
3. 注射口溫度： 250°C
4. 檢出器溫度： 300°C
5. 載流氣體：氮氣(N_2)，純度99.995%

6. 載流氣體 (carrier gas) N₂ 流速：2.5 ml/min

7. 輔助氣體 N₂ 流速：25 ml/min

二、照射劑量率差異對加馬射線分解有機氯農藥效率之影響

為瞭解劑量率對加馬線分解有機氯農藥效率之影響，以 1 ppm 之上述 10 種有機氯農藥分別進行 0.5、1.5、5 kGy/h 之劑量率進行照射。將裝有農藥之玻璃樣品瓶置於距離射源不同距離的照射架上，使照射之樣品得到不同的輻射劑量率，樣品經不同照射時間取樣，以得到 0、10、15、20、25、30、40 kGy 之輻射照射劑量，各劑量處理皆為三重複。

三、有機氯農藥濃度對其受加馬線分解效率之影響

為了瞭解有機氯農藥之濃度對其受加馬線分解效率之影響，將上述實驗結果中加馬線分解效果較佳之有機氯農藥 o,p'-DDT、PCNB、Aldrin 分別配製成 1、2、10 ppm 三種濃度，以 1.5 kGy/h 劑量率照射 0、10、20、30 及 40 kGy，各劑量處理皆為三重複。所測濃度超過檢量線之線性範圍 (~ppb) 者，以 n-hexane 做適當稀釋，使稀釋後所得之濃度落在檢量線之線性範圍內。

四、照射時有機氯農藥周圍環境含水量對加馬線分解效率之影響

因乾燥中藥材約含有 10% 之水，為模擬加馬照射時中藥材中之有機氯農藥環境水含量對加馬線分解有機氯農藥之效率，故將受測有機氯農藥分別配製於 100% 之甲醇溶液及 90% 之甲醇水溶液中 (甲醇：水=9：1，V/V)，以 1.5 kGy/h 劑量率照射 0、10、20、30 及 40 kGy。

參、結果

本研究標的為十種有機氯農藥 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC (Lindane)、 δ -BHC、p, p'-DDE、p, p'-DDD、p,p'-DDT、o, p'-DDT、PCNB、Aldrin之加馬照射，探討照射條件、有機氯農藥之濃度及含水量對有機氯農藥之分解效率。

10種OPCs對照標準品以各個不同濃度分析，其各標準曲線之相關係數均大於0.998，顯示具良好之線性關係，各種農藥之儀器偵測極限(IDL)如表一。依據行政院衛生署公告之「中藥藥材污穢物質限量解釋令」中指出，本研究所調查之有機氯劑農藥為禁止使用之農藥，其DDT總量限量為1.0 ppm、BHC總量限量為0.9 ppm、PCNB (Quintozene)限量為1.0 ppm，本研究之分析方法，可符合上述容許量之最低檢測限量之檢測。

一、有機氯農藥經不同劑量加馬線照射後之分解效率

將2 ppm上述十種有機氯農藥以劑量率5.4 kGy/h照射0、5、10、15、20、25、30 kGy之加馬劑量後，經GC分析結果如表二及圖一，顯示照射後各有機氯農藥受 γ -ray之分解效率不一，但隨照射劑量增加各農藥之殘存量漸低。十種有機氯農藥中以PCNB分解效果最佳，經15 kGy照射後之殘存率已小於1%。經20 kGy照射後PCNB之殘存率已低於

偵測極限；DDT類中以o, p'-DDT效果最顯著，經30 kGy照射後之殘存率為約4%，其次為p,p'-DDT，經30 kGy照射後之殘存率為約60%；Aldrin經30 kGy照射殘存率低於55%；而BHC類中以 γ -BHC之分解效果較

顯著，經30 kGy照射後之殘存率為約73%。

二、照射劑量率差異對加馬射線分解有機氯農藥效率之影響

為探討不同劑量率照射對有機氯農藥分解效率之影響，取上述10種有機氯農藥各1 ppm，分別以低(0.5 kGy/h)、中(1.5 kGy/h)、高(5 kGy/h)三種劑量率連續照射，使其達照射總劑量分別為0、10、15、20、25、30、40 kGy。圖二所示為擷取上述10種有機氯農藥經加馬照射後GC分析之部分圖譜，可見各有機氯農藥之殘留百分比隨著照射劑量上升而下降，經特定之加馬劑量照射後，各有機氯農藥之降解效率不一。

另將個別有機氯農藥分解率之結果顯示如圖三A、B、C。圖三A為Aldrin及PCNB受低、中、高三種劑量率照射之分解效果，其中低劑量率照射對Aldrin之分解效果較佳，照射至40 kGy時其殘存率為30%，而

以中、高劑量率照射之結果差異則不明顯，經40 kGy照射後之殘存率分別為38及39%。PCNB則受10 kGy照射後高劑量率之殘存率小於1%，中、低劑量率之殘存率則低於偵測極限。

圖三B為4種DDT類有機氯農藥受不同劑量率照射分解後之農藥殘存率。以o'p'-DDT受輻射分解效果最佳，30 kGy照射後其殘存率均已低於5%，至40 kGy照射後農藥濃度已低於偵測極限。照射對p'p'-DDT之分解效果次之，經40 kGy照射後其低、中、高劑量率照射分解後之殘存率分別為19.35、30.3、37.68%。不同劑量率照射對p'p'-DDT及p'p'-DDD之分解效果影響較大，p'p'-DDT以不同劑量率處理之分解效果為低劑量率 > 中劑量率 > 高劑量率，而p'p'-DDD經不同劑量率處理後之分解效果為低劑量率 < 中劑量率 < 高劑量率。顯示不同劑量率對不同農藥之分解有不同之效果。圖三C為4種BHC類有機氯農藥受不同劑量率照射分解後之殘存

率，4種BHC隨照射劑量上升其殘留率均隨之下降，但不同劑量率之影響較不顯著。其中 γ -BHC以不同劑量率照射至40 kGy後之殘存率約為58-62%。此結果再次顯示有機氯農藥之照射分解效果與總照射劑量均有顯著正相關，而各有機氯農藥對不同劑量率加馬照射所造成之分解效果影響不同。

三、有機氯農藥濃度對其受加馬線分解效率之影響

取上述實驗結果中加馬線分解效果較佳之o'p'-DDT、PCNB、Aldrin分別配製成1、2、10 ppm三種濃度，以1.5 kGy/h劑量率照射0、10、20、30及40 kGy。以GC分析殘存率之結果如圖四，可見不同濃度有機氯農藥經相同劑量照射後，高濃度之殘留率皆略高於中、低濃度。如o'p'-DDT於20 kGy照射時，不同濃度1、2、10 ppm之殘留率各為7.87、8.21、13.47%，顯示有機氯農藥之不同濃度對照射分解的效果具影響，有機氯農藥之濃度偏高時會降低照射分解農藥的效果。因此，後續進行受農藥污染中藥之照射分解效果時，應考量原始受污染之有機氯農藥濃度。

四、有機氯農藥周圍環境含水量對加馬線照射分解效率之影響

本研究標的為選擇人參、番瀉葉兩種中藥材最可能受污染之9種有機氯農藥 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT、PCNB，選擇照射分解效果較顯著之兩種有機氯農藥o,p'-DDT及PCNB進行不同水分含量之照射分解效果測試。

為模擬中藥材之水分含量，分別以100%及90% 甲醇水溶液配製10 ppm之 o,p'-DDT及PCNB，經1.5 kGy/h劑量率照射0、10、20、30及40 kGy後進行農藥殘存分析。結果如圖五所示，o,p'-DDT以10 kGy照射後其不含水（100% 甲醇）與含水（90% 甲醇）之農藥殘存率分別約為42%及3.1%；經20 kGy照射後o,p'-DDT不含水者仍有6.2%之殘留，而o,p' -DDT於90% 甲醇者已低於偵測極限。PCNB之溶劑中含有10%水分可增強照射對其之分解效果，顯示樣品存在於有水的環境中有助於o,p' -DDT及PCNB有機氯農藥之照射分解效果。

肆、討論

本研究是進行人參、番瀉葉之BHC及DDT系列有機氯農藥去除探討，發展加馬線照射分解法，建立分解中藥材中農藥殘留之技術平台，期提供方法解決中藥材有機氯農藥殘留之問題。目前已有許多市售中藥材之農藥含量被偵測出高於限值，農藥污染是中藥用藥安全上之極大問題，本研究為發展加馬線輻射分解法，建立分解中藥材中農藥殘留之技術平台，期解決中藥材有機氯農藥殘留之問題。中草藥通常為乾燥化之植物組織，農藥於中草藥表面或組織內部滯留，清除不易，尤以人參等多年生植物常有有機氯農藥積聚於植物組織之內部，清洗方式對有機氯農藥之去除率低。雖然有報告以超臨界液態萃取方式用於粉狀中藥之農藥萃取去除，但對於較大體積之大量原藥材中有機農藥去除仍無適當方法。加馬線照射曾用於分解土壤中之污染物，但將加馬線照射應用於分解中藥材中積聚殘留之有機氯農藥則未見報導。加馬線照射使用於滅菌處理已有許多國家認可，1999年WHO發表使用於食品照射之劑量在消費安全及營養適當性上皆無虞的。

有機氯農藥的分解可經由化學或生物的方式緩慢分解 (Langlois et al., 1970)。研究證實日光、紫外線、加馬線照射等方式處理可加速DDT、2',4'-D等有機氯農藥之降解 (Arkhipova et al., 1997; Bojanowska-Czajka et al., 2005; Jang et al., 2005; Poster et al., 2003; Tao et al., 2002; Zona et al., 2002)。有機氯農藥光分解反應中氫氧自由基造成含氯農藥分解之化學反應，係以electrophilic addition之作用選擇性攻擊農藥苯環中所接之氯原子，機制已十分清楚報導 (Legrini et al., 1993; Zhang and Yu, 2004)。加馬線照射會產生大量氫氧自由基，可有效破壞有機氯農藥中之分子結構以降解之。

研究分成兩年進行，第一年之研究先探討不同劑量之輻射照射對有機氯農藥之分解效果，以濃度為1 ppm之 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT、PCNB、Aldrin等10種綜合有機氯農藥進行加馬線照射，結果已證實加馬線射線可用於OPCs之分解，並且可以在照射中同時分解多種OPCs。 γ -ray對OPCs之分解具劑量之依存性，分解效率隨著照射劑量增加而提升；輻射照射對各類OPCs之分解效率具顯著差異，原始OPCs的濃度及環境含水量等條件皆會影響 γ -ray對OPCs之分解效率。但使用於分解中藥材中OPCs之照射劑量不應對受照射中藥之成分造成影響。因而提出第二年計畫研究，研究標的為收集於採收前已被OPCs污染之人參及番瀉葉進行照射

劑量、照射物之OPCs濃度對OPCs之分解效率及對人參主成分、番瀉葉指標成分分析、處理前後中藥材對細胞毒性之影響探討，以選取最適照射條件。

伍、結論與建議

本研究為解決中藥材有機氯農藥殘留問題之探討，有機氯農藥因價格較低，且可有效應用於栽培及倉儲作物病蟲害防制，及嚙齒類動物撲殺，長期不當使用，已造成全球性的土壤、水之農藥污染。中藥材中常有測得有機氯農藥殘留，且濃度高於低限值。基於食療同源之觀念，每年進口之中藥材約有75%用於食療，國人每年消費大量中藥材，其中之農藥殘存將對國人健康及中藥產業造成衝擊。

本計畫研究目的為探討加馬線照射應用於中藥材中殘留有機氯農藥之分解，發展簡單、不會有有機溶劑殘留、可同時有效分解中藥材中之多種有機氯農藥且不影響中藥材成分之方法，期能解決中藥材有機氯農藥殘留之用藥安全問題，以提高中藥材之實用經濟價值。

研究中對加馬線分解有機氯農藥之應用執行面進行確切探討，對有機氯農藥殘留之中藥材實際進行加馬線照射時，可能面臨之問題，如照射時之輻射劑量率、相似於中藥材中之含水量及所殘留之有機氯農藥的濃度等對加馬線分解有機氯農藥效率之影響進行評估，建立以加馬線照射分解中藥材農藥殘留之操作平台。對於中藥材中殘存有機氯農藥之去除，目前並無可行之方法，本第一年研究經證實輻射照射可分解溶劑中之有機氯農藥，建立以加馬線照射分解有機氯農藥之平台，其實用性將於第二年進行中藥材照射後判斷之。本研究是一學術研究，照射前、後之農藥分析等研究結果可發表於國際期刊。同時具實際之應用價值，研究方法亦已申請獲得中華民國專利（發明第I 295176號），成果將提供醫藥衛生政策之參考。

誌謝

本研究計畫承蒙行政院衛生署中醫藥委員會，計畫編號CCMP96-RD-002提供經費贊助，使本計畫得以順利完成，特此誌謝。

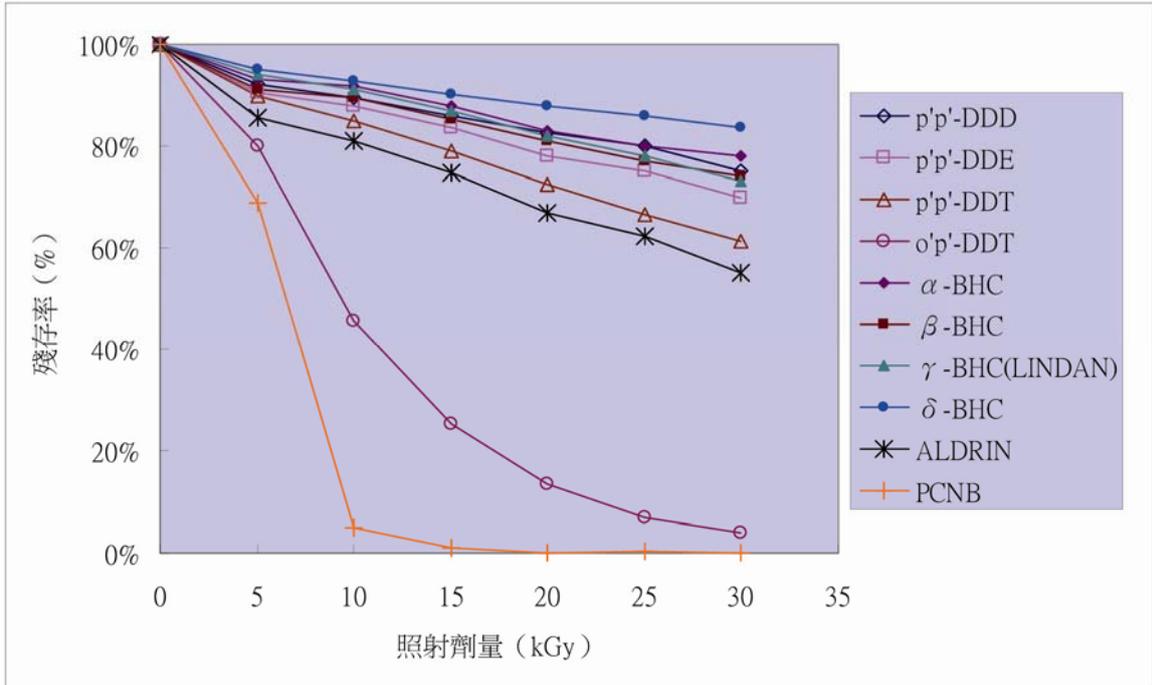
陸、參考文獻

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2002. Toxicological profile for DDT, DDE, DDD. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
2. Aguilar A, Borrell A, Reijnders PJ. 2002. Geographical and temporal variation in levels of organochlorine contaminants in marine mammals. *Mar Environ Res* 53(5):425-452.
3. Arkhipova MB, Tereshchenko LY, Arkhipov YM. 1997. Photooxidative purification of water to remove organochlorine pesticide 2, 4-D (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid). *Russian Journal of Applied Chemistry* 70 (12): 1930-1935.
4. Bojanowska-Czajka A, Drzewicz P, Kozyra C, Nalecz-Jawecki G, Sawicki J, Szostek B, Trojanowicz M. 2005. Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by gamma-radiation for environmental protection. *Ecotoxicol Environ Saf* (Article in Press).
5. Colosio C, Corsini E, Barcellini W, Maroni M. 1999. Immune parameters in biological monitoring of pesticide exposure: current knowledge and perspectives. *Toxicol Lett* 108(2-3): 285-295.
6. Contreras Lopez MC. 2003. Determination of potentially bioaccumulating complex mixtures of organochlorine compounds in wastewater: a review. *Environ Int* 28(8): 751-759.
7. Edzard E. 2002. Toxic heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines. *Trends Pharmacol Sci* 23 (3): 136-139.
8. Jaga K, Dharmani C. 2003. Global surveillance of DDT and DDE levels in human tissues. *Int J Occup Med Environ Health* 16(1): 7-20.
9. Jang SJ, Kim MS, Kim BW. 2005. Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO₂ film. *Water Res* 39 (10): 2178-2188.
10. Langlois BE, Collins JA, Sides KG. 1970. Some factors affecting degradation of organochlorine pesticides by bacteria. *J Dairy Sci* 53(12): 1671-1675.
11. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. 1993. Photochemical processes for water-treatment. *Chem Rev* 93 (2): 671-698.
12. Poster DL, Chaychian M, Neta P, Huie RE, Silverman J, Al-Sheikhly M. 2003. Degradation of PCBs in a marine sediment treated with ionizing and UV radiation. *Environ Sci Technol* 37(17): 3808-3815.
13. Przyrembel H, Heinrich-Hirsch B, Vieth B. 2000. Exposition to and health effects of residues in human milk. *Adv Exp Med Biol* 478: 307-325.

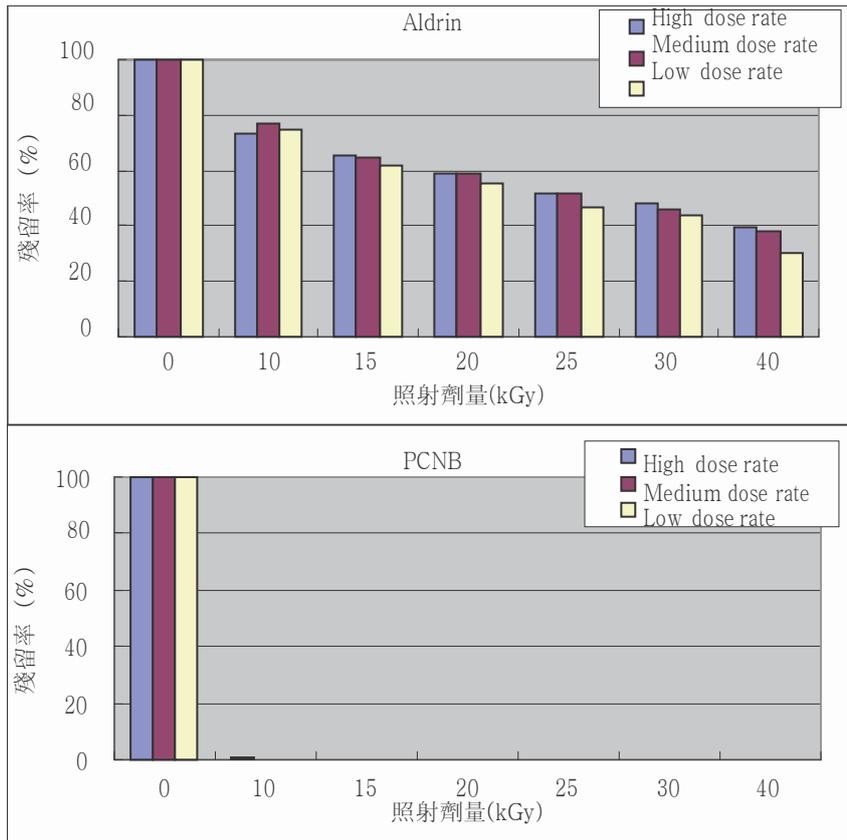
14. Snedeker SM. 2001. Pesticides and breast cancer risk: a review of DDT, DDE, and dieldrin. *Environ Health Perspect* 109 Suppl 1: 35-47.
15. Starek A. 2003. Estrogens and organochlorine xenoestrogens and breast cancer risk. *Int J Occup Med Environ Health* 16(2): 113-124.
16. Tanabe S. 2002. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disruptors in marine mammals and birds. *Mar Pollut Bull* 45(1-12): 69-77.
17. Tao X, Ma W, Zhang T, Zhao J. 2002. A novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation. *Chemistry*. 15; 8(6): 1321-1326.
18. UNEP/POPS/POPRC.1/8. 2005. United Nations Environment Programme. http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/meeting_docs/langs/POPRC_1_8_c.pdf
19. Zhang SJ, Yu HQ. 2004. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Res* 38(2): 309-316.
20. Zona R, Solar S, Gehringer P. 2002. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: influence of oxygen concentration. *Water Res* 36(5): 1369-1374.
21. 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局－農藥資訊服務網，2006，<http://pesticide.baphiq.gov.tw/index.aspx>
22. 行政院衛生署中華藥典中藥集編修小組，中華中藥典，第一版，行政院衛生署，台北，民國93年。
23. 行政院衛生署中醫藥委員會－中醫藥資訊網，2006，中藥藥材污穢物質限量解釋令。http://www.ccmp.gov.tw/bulletin/news_detail.asp?no=56&selno=623&relno=623&PageNo=4
24. 行政院衛生署中醫藥委員會，中藥用藥安全與實務，行政院衛生署中醫藥委員會，台北，民國94。
25. 行政院衛生署中醫藥委員會，中藥對照用指標成分物理化學資料彙編，行政院衛生署中醫藥委員會，台北，民國91。
26. 林宜信，建構台灣中藥用藥安全環境，行政院衛生署中醫藥委員會，台北，民國93年。
27. 凌永健，1998，中藥材微量有機氯農藥之超臨界流體檢驗方法之研究，行政院衛生署中醫藥委員會八十九年度委託研究計畫成果報告。
28. 翁愷慎、蔡美珍，2001，研訂中藥材農藥殘留限量標準值，行政院衛生署中醫藥年報，19：89-224。
29. 郝麗麗，薛健，2005，有機氯農藥的多殘留分析及其在中草藥中的應

- 用，中國中藥雜誌，30(6)：405-409。
30. 黃金旺，2000，調查進口中藥材之BHC和DDT農藥殘留量，行政院衛生署中醫藥年報，18：261-279，CCMP88-CP-002。
 31. 劉淑芳，曾信雄、溫國慶，1998，中藥材中殘留農藥之調查（Ⅲ），藥物食品檢驗局調查研究年報，16：63-74。
 32. 賴文苓，劭震茹，許世興，1999，中藥材有機氯類農藥殘留之分析研究，藥物食品分析，7(2)：153-162。

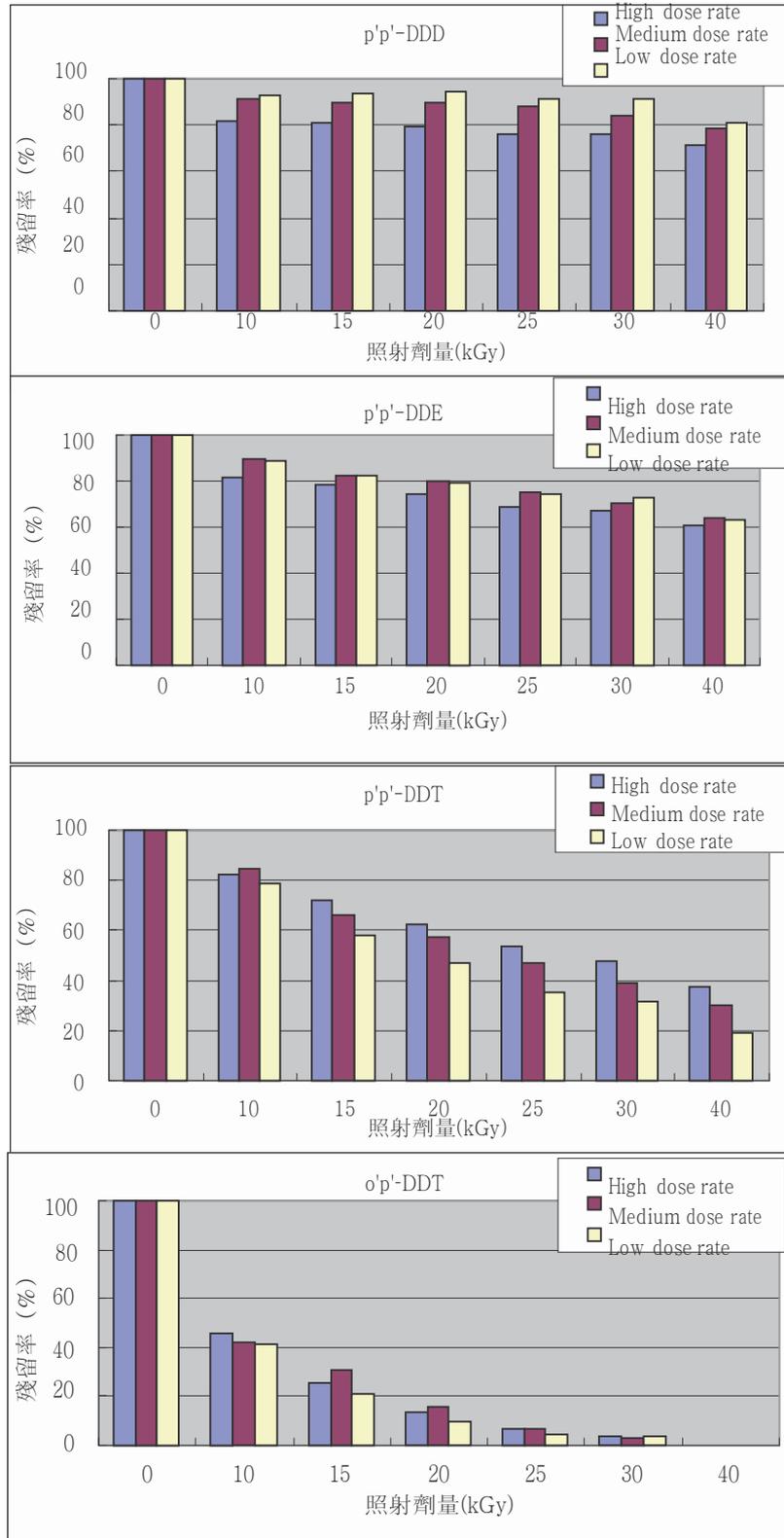
柒、圖



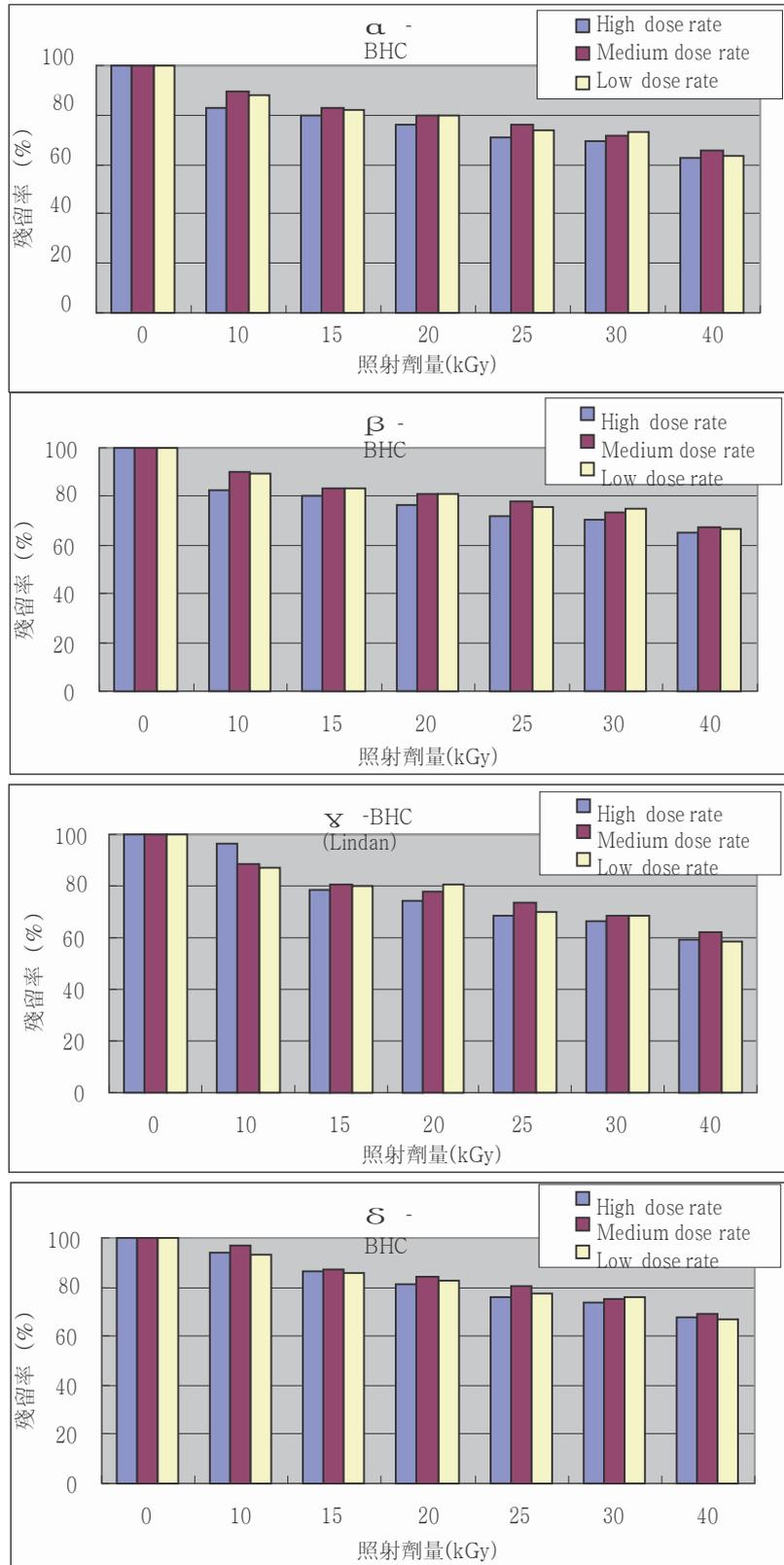
圖一 有機氯農藥經不同劑量加馬線照射後之殘存百分率。



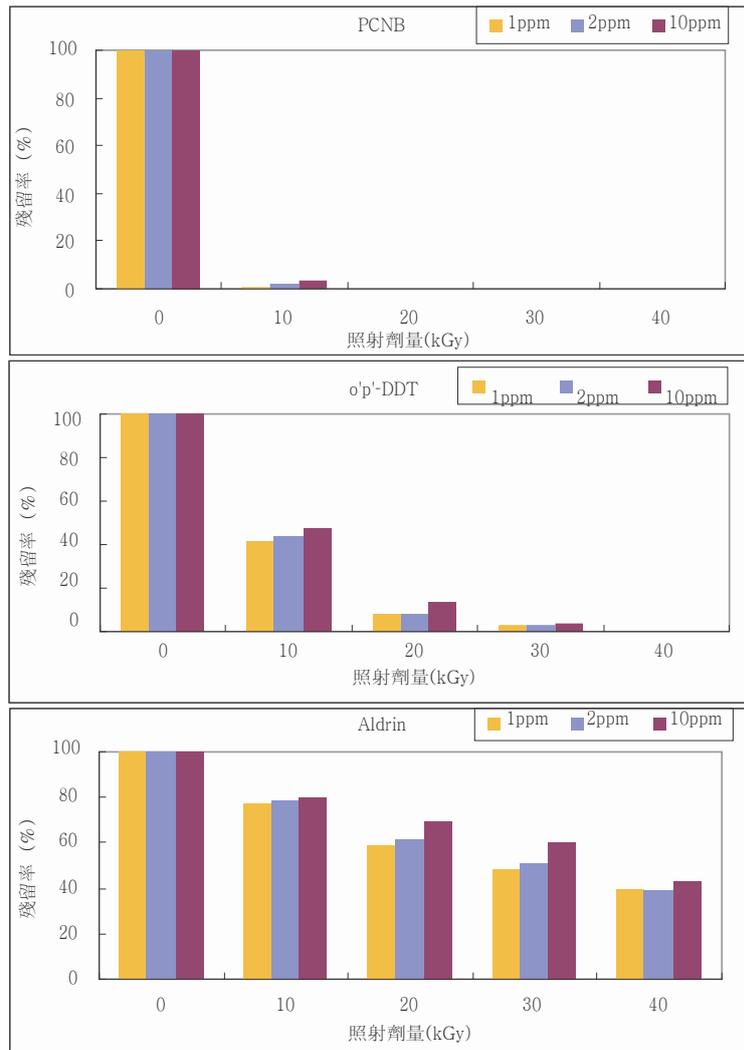
圖三A 照射劑量率差異對加馬射線分解Aldrin及PCNB效率之影響。所使用之三種劑量率分別為0.5 kGy/h (Low)、1.5 kGy/h (Medium) 及5 kGy/h (High)。



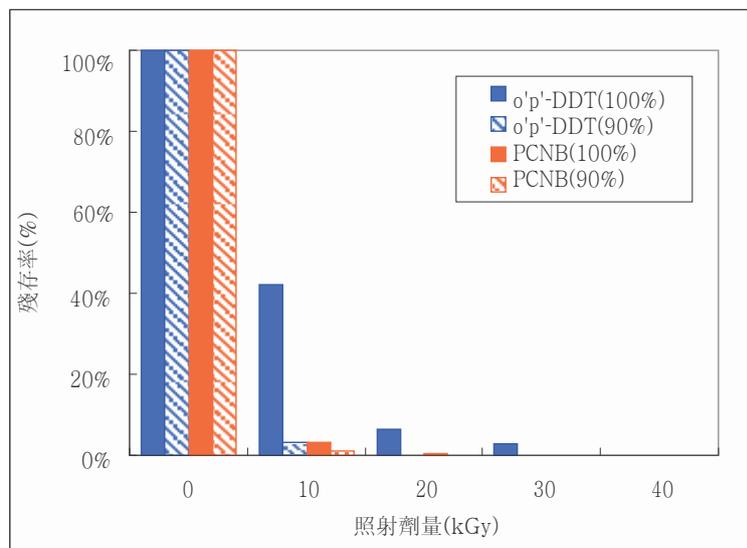
圖三B 照射劑量率差異對加馬射線分解DDT農藥效率之影響。



圖三C 照射劑量率差異對加馬射線分解BHC農藥效率之影響。



圖四 有機氯農藥濃度對其受加馬線分解效率之影響



圖五 照射時有機氯農藥周圍環境含水量對加馬線分解效率之影響

捌、表

表一、10種有機氯農藥標準品之檢量線範圍、相關係數、儀器偵測極限

OPCs	檢量線範圍 (ppb)	相關係數 (r)	儀器偵測極限 (IDL) (ppb)
p'p'-DDD	14~2800	0.9997	5.0
p'p'-DDE	10~2000	0.9997	3.5
p'p'-DDT	10~2100	0.9989	2.8
o'p'-DDT	12~2400	0.9999	4.0
α -	12~2400	0.9997	3.5
β -	13~2600	0.9996	4.5
γ -BHC (LINDAN)	11~2200	0.9997	3.5
δ -	12~2500	0.9996	3.6
ALDRIN	10~2000	0.9997	3.5
PCNB	12~2400	0.9999	4.1

表二、有機氯農藥經不同劑量加馬線照射前、後之含量

OPCs	Dose(kGy)							
	0	5	10	15	20	25	30	
p'p'-DDD	2483.23*	2284.50	2223.03	2131.87	2050.48	1989.64	1865.18	
p'p'-DDE	2655.19	2401.05	2331.74	2216.68	2072.31	1992.27	1860.12	
p'p'-DDT	2631.73	2360.84	2237.29	2087.51	1909.69	1749.97	1617.19	
o'p'-DDT	2466.94	1973.55	1123.94	624.88	327.61	166.77	97.69	
α -BHC	2828.97	2630.57	2594.87	2488.54	2349.96	2263.52	2211.01	
β - BHC	2714.25	2475.86	2431.07	2317.97	2194.51	2090.57	2014.38	
γ -BHC (LINDAN)	2266.77	2131.01	2066.12	1968.95	1860.23	1768.81	1662.02	
δ -BHC	2903.03	2758.23	2691.50	2614.62	2553.77	2494.82	2427.62	
ALDRIN	2321.32	1987.13	1878.23	1732.65	1555.79	1449.49	1281.85	
PCNB	2912.40	2009.56	145.97	32.09	0.00	0.00	0.00	

*表OPCs之含量(ppb)，皆為三重複分析之數值。標準偏差 (S.D.) 皆小於1%