〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
34 (5) 421-429 (1988)

ガスクロマトグラフィーによる食品中の9種トリアジン系除草剤の同時分析法

外海泰秀, 長谷川ゆかり, 中村優美子, 伊藤誉志男

国立衛生試験所大阪支所

Simultaneous Determination of Nine Kinds of Triazine Herbicides in Foods by Gas Chromatography

YASUhide TONOGAI, YUKARI HASEGAWA, YUMIKO NAKAMURA
and YOSHIO ITO

National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch
1-1-43, Hoenzaka, Higashi-ku, Osaka 540, Japan

(Received March 30, 1988)

Simultaneous determination of nine kinds of triazine herbicides was described. The pesticides were extracted from the sample with acetone, diluted with 10% NaCl solution, and re-extracted with dichloromethane. The organic layer was concentrated and purified with Florisil column chromatography. Nine pesticides on the column were quantitatively recovered with 100 ml of ethyl ether-ethyl acetate (1:1) mixture solution after washing with 50 ml of hexane-ether (1:1) mixture solution. The eluate was concentrated and determined with a flame thermionic detector by gas chromatography.

Recoveries of nine pesticides (prometone, propazine, atrazine, simazine, prometryn, ametryn, simetryn, dimethametryn, metribuzin) added to carrot, orange, soy bean and unpolished-rice at 0.5 ppm were within the range of 62.4–92.6%. The detection limit for each pesticide in the sample by the proposed method was 0.05 ppm.

Keywords—pesticide; triazine herbicide; GC; flame thermionic detector; florisil column chromatography; hexane-acetonitrile partition; Ultrabond 20 M; soy bean

緒 言

トリアジン系除草剤は光合成阻害作用を有し、畑作で使用され土壌処理をすることにより発芽直後の雑草に吸収されて雑草を枯らす。特にトリアジン核の2位のクロル置換体は世界的に最も広範に適用され、トウモロコシ畑では他の追随を許さない地位を占めている。このクロル置換体には草種別に選択性を有するものが多く、アトラジン、シマジンはトウモロコシ、コーライ芝に、またプロパジンはセリ科にいずれも耐性がみられる。

2位のメチルチオ置換体は Hill 反応阻害作用が最も強く、これらは前者に比べて残効性が比較的短いことから、水田稲作で選択除草剤として用いられる。その特徴は極めて速効性で、かつ雑草の発芽時から2–3葉期まで適用できる。また2位のメトキシ置換体は発芽抑制作用と接触作用を有し、クロル体のような明らかな選択性がみられず、非農耕地の生育期処理剤として適用される。

現在、厚生省で登録保留基準の定められているトリアジン系除草剤としては、クロル置換体のシマジン、アトラジン剤、メチルチオ置換体のシメトリン、アメトリン、プロメトリン及びメトリブジン剤がある。

これまでにトリアジン系除草剤の分析法としては、穀類中のアメトリン及びその3種の代謝物の GC-MS 分析^{1,2)} 天然水中のアメトリンの HPLC 分析³⁾ 又は11種のトリアジン類の GC 分析⁴⁾ まぐさ、ミルク中の10種のトリアジン剤の GC-MS 分析⁵⁾ などの報告がある。

著者らは穀類及び野菜中のトリアジン系各種除草剤の多成分同時分析法を設定することを目的とし、厚生省の Draft 法⁶⁾ を基本として、各分析行程における詳細な検討を行った。その結果、9種のトリアジン系除草剤について熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (FTD-GC) を用いた多成分同時分析法を確立したので報告する。

実験方法

1. 試料 市販の大豆, 玄米, ニンジン及びオレンジを用いた.

2. 試薬・器具 各農薬標準品: シマジン, シメトリンは和光純薬工業製, アトラジン, プロバジン, アメトリン, ジメタメトリン, プロメトン は日本チバガイギー製, プロメトリンは日本化薬製, メトリブジンは日本特殊農薬製造製を用いた.

各農薬標準原液: 各農薬標準品 100 mg を酢酸エチル 1000 ml に溶解した (100 μ g/ml).

各農薬標準溶液: 試験の目的及び農薬の GC 感度に応じて, 標準原液を適宜アセトン又はヘキサンで希釈して調製した.

各種有機溶媒: すべて残留農薬分析用.

ウルトラボンド20M: ガスクロ工業製の GC 用充填剤 (80—100 mesh).

シリカゲル: Merck 社製の Kiesel gel 60 (70—230 mesh ASTM) を130 °Cで一晩加熱した.

フロリジル: 米山薬品工業製 (60—100 mesh) を130 °Cで一晩加熱した.

シリカゲル及びフロリジルカラム: 内径 1.5 cm, 長さ 30 cm のクロマト管にシリカゲル又はフロリジル 10 g, ついで無水硫酸ナトリウム 8 g をヘキサンで湿式充填した.

無水硫酸ナトリウムカラム: 内径 1.5 cm, 長さ 30 cm のクロマト管に無水硫酸ナトリウム 35 g を充填した.

3. 装置 減圧濃縮器: クデルナ・ダニッシュ濃縮器.

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製, GC-7 AG 型, 熱イオン化検出器付き.

ガスクロマトグラフ-質量分析計: 日本電子製, JMS-DX 303型, DA 500 データシステム付き.

4. 分析操作法 4.1 試料への農薬の添加方法——粉碎機で 100 mesh 以下に粉碎した大豆, 玄米又は 1 cm³ 以下に細切したニンジン, オレンジの 20 g に各種農薬標準アセトン溶液 1 ml (各 10 μ g) を添加し, 一夜放置したものを試料とした.

4.2 試料液の作製法——粉碎又は細切した試料 20 g をブレンダーカップにとり, アセトン 100 ml を加え 3 分間磨砕する. 内容物をブフナーロートで吸引ろ過した後, 残渣にアセトン 100 ml を加え同様に操作し, 合わせたろ液を 20 ml に減圧濃縮する. この濃縮液をあらかじめ 10%塩化ナトリウム溶液 200 ml の入れている分液ロートに移し, ジクロロメタン 100 ml ずつで 2 回振とう機を用いて 5 分間激しく振とうする. 必要があれば

遠心分離し, 両ジクロロメタン層を合わせ, これを無水硫酸ナトリウムカラムを通して脱水し, 40 °C 以下の水浴上で減圧乾固する. 残留物をヘキサン 20 ml に溶解し試料液とした.

4.3 試料液の脱脂法——大豆及び玄米については, 上記試料液にヘキサン飽和アセトニトリル 20 ml を加え, 振とう機を用いて 5 分間激しく振とうする. ヘキサン層を更に 2 回同様に処理し, 合わせたアセトニトリル層を 40 °C 以下の水浴上で減圧乾固する. 残留物にシクロヘキサン 5 ml を加え, 同様にして乾固した後ヘキサン 5 ml に溶解した.

4.4 脱脂した試料液の精製法——フロリジルカラムに上記試料液を加え, 50%エーテル含有ヘキサン 50 ml で洗浄する. ついで 50%酢酸エチル含有エーテル 100 ml で溶出し, 溶出液を 40 °C 以下の水浴上で 5 ml に減圧濃縮し試験溶液とした.

4.5 検量線の作成——各農薬標準溶液の 0.5, 1.0, 1.5 及び 2.0 μ g/ml ヘキサン溶液を調製し, その 5 μ l をガスクロマトグラフに注入する. 縦軸にピーク高さ又はピーク面積をとり, 横軸に各農薬濃度をとり検量線を作成した.

4.6 ガスクロマトグラフ条件——カラム: ウルトラボンド20M (2.6 mm i.d. $\times$ 1.6 m).

カラム温度: 190 °C.

注入口及び検出器温度: 250 °C.

窒素流量: 50 ml/min.

4.7 GC-MS 条件——GC カラム: SE-30 相当キャピラリーカラム (0.25 mm i.d. $\times$ 30 m, Durabond-1: 横河北辰電機製).

カラム温度: 80—250 °C (8 °C/min).

注入口温度: 250 °C.

分離部温度: 250 °C.

イオン源温度: 260 °C.

イオン化エネルギー: 70 eV.

キャリアガス: ヘリウム.

結果と考察

1. GC 条件の検討

本法で用いたドリファジン系除草剤の化学構造式を Fig. 1 に示した. クロル置換体 3 種 (シマジン, アトラジン, プロバジン), チオメチル置換体 4 種 (シメトリン, アメトリン, プロメトリン, ジメタメトリン), メトキシ置換体 1 種 (プロメトン), 非対象形置換体 1 種 (メトリブジン) の 9 種類である. メトリブジンを除く 8 種については, 3 種の置換体それぞれのアミノ置換基の異なる組み合わせの化合物であり, いずれも物理化

Fig. 1. Chemical Structures of Triazine Herbicide Used for the Experiment

学的構造類似性を示すものが多く、相互の分離が困難である。

ウルトラボンド20Mのカラムを用い、FTD-GC による標準品の測定条件を調べた。アトラジンの-NHCH(CH₃)₂基が-NHC(CH₃)₂CNに置換されたシアナジンを含めた10種類のクロマトグラムを Fig. 2 に示した。

シアナジンは他のものに比して親水性が強く、⁷⁾ クロマトグラム上でも極端に大きな保持時間を示すことから分析対象から除外した。シマジンとプロメトリンのピークは重なったが、他の7種については相互分離もよく、同一条件で測定が可能であった。またシマジンとプロメトリンについては3% OV-1 (担体: ガスクロムQ) のカラムを用いることにより分離し、Fig. 3 に示したように GC-MS パターンからそれぞれの構造の確認も可能であった。

ウルトラボンド20Mのカラムを用いた各標準品の検量線を Fig. 4 に示した。いずれも 0.5–2.0 μg/ml (2.5–10 ng) で良好な直線性を示した。最少検出濃度は 0.2 μg/ml であった。

2. 抽出溶剤の検討

試料には穀類の代表として大豆、玄米を、野菜・果実の代表としてニンジン、オレンジを用い、9種の農薬の一斉抽出条件を検討した。現行の農薬試験法では⁸⁾ 試料からの抽出剤にいろいろの有機溶剤が用いられている

Fig. 2. Gas Chromatogram of Triazine Standards by FTD-GC

GC conditions: column, Ultrabond 20 M (2.6 mm i.d. × 1.6m); temperature, column 190°C, injection 250°C; flow rate, nitrogen 50 ml/min.

が、必ずしも一定した方法が定められているとはいえない。

著者らは抽出溶剤として極性 (ε) の大きいアセトリル (ε: 37.5), メタノール (ε: 32.7), エタノール

TABLE I. Recoveries (%) for Extraction of Triazine Herbicides Added to Soy Bean by 4 Kinds of Solvents

No.	Pesticide	Recoveries (%) of pesticides extracted with 4 solvents ^{a)}			
		Acetonitrile	Methanol	Ethanol	Acetone
1	Prometone	76.7	51.5	83.0	82.5
2	Propazine	80.4	56.3	84.6	85.0
3	Atrazine	78.8	56.8	82.4	83.3
4	Simazine	76.5	54.6	82.9	86.7
5	Prometryn	62.3	47.2	65.0	68.0
6	Ametryn	62.0	46.8	65.8	64.2
7	Simetryn	61.8	51.7	68.1	69.8
8	Dimethametryn	64.5	50.0	59.0	68.5
9	Metribuzin	60.8	49.3	61.4	63.1

a) Ten μg of each pesticide was added to soy bean, and extracted with 4 kinds of solvents, re-extracted with dichloromethane, partitioned between hexane-acetonitrile, then purified with florisil column before GC determination.

Fig. 3. Mass Spectra of Simazine and Prometryn Standards

(ϵ : 24.6) 及びアセトン (ϵ : 20.7) を用い、各種トリアジン系農薬を添加した脂肪含量の多い大豆試料を用い、磨砕抽出法によりそれらの抽出率と脂肪抽出量を同時に測定し、各農薬の抽出効率の参考とした。

Table I に示したように、農薬の抽出率はおおよそアセトン $\geq$ エタノール $>$ アセトニトリル $>$ メタノールの順となり、溶媒の極性とは必ずしも一致しなかった。

一方、脂肪の抽出量はアセトン (2.355 g) $>$ エタノール (2.024 g) $>$ アセトニトリル (0.712 g) $>$ メタノール (0.494 g) の順であり、農薬の抽出率と大豆脂肪の抽出量とはほぼ類似した抽出様相を示した。更に、抽出された大豆黄色色素量についても抽出脂肪量の順と一致した。

したがって、これらの溶剤抽出により食品の構成成分も同時に抽出されることから、本法における磨砕抽出法

Fig. 4. Calibration Curves for 9 Triazine Herbicides by FTD-GC

は食品中の農薬の抽出法として適切な手法と判断され、またその抽出溶剤としては上記理由の他に値段の安さ、毒性の低さ、留去の容易さからもアセトンが最適と考えられた。

3. 再抽出溶剤の検討

試料からのアセトン抽出液を濃縮後10%塩化ナトリウム溶液で希釈し、有機層へ農薬を再抽出する際の有機溶剤の検討を行った。再抽出液の濃縮後直接 GC 分析を容易にするために、脂肪含量の少ないニンジン及びオレンジを試料として酢酸エチル及びジクロロメタンによる各農薬の再抽出率を求めた。

Table II に示したように、抽出率は全般に酢酸エチルよりもジクロロメタンの方が高く、トリアジン系農薬の構造とその極性などからジクロロメタンでより高い回収率を得たものと考えられた。

オレンジについては両溶剤ともニンジンの時よりも回収率はやや低く、表には示さなかったが試料を中和することによりいずれの場合にもニンジンと同程度の回収率を示した。この原因は塩基性のトリアジン剤がオレンジの酸性溶液中で一部解離状態を呈したためと推察された。したがって、酸性試料については再抽出する前に磨砕抽出液を中和することが望ましい。

また今回は再抽出液を直接 GC で測定したが、多数の検体を分析する際には一般に GC カラムの汚染・劣化が生じ、脂肪含有食品では直接測定が不能なので、上記の操作に加えて脱脂及び精製行程が必要となる。

4. 脱脂行程の検討

穀類、豆類のように脂肪含量の高い試料の脱脂に、Bardalaye ら¹⁾は Bio-beads SX-3 を用いたゲルクロマトグラフィーを試みている。米国ではゲルとポンプ・フラクションコレクターとが一体となったものが ABC 社から GPC Autoprep 1002 の名前で販売され普及しているといわれるが、日本ではゲルクロマト剤は高価でもありルーチン分析としては未だ一般的ではないと考えられる。

著者らは標準系及び大豆抽出物にトリアジン系農薬を添加して、ヘキサン-アセトニトリル分配による両層への移行性について検討した。

Table III に示したように、標準系においては2回の抽出で80.9—95.7%の農薬がアセトニトリル層へ移行した。しかし、大豆の場合には2回の抽出で78.2—89.0

TABLE II. Recoveries (%) of Triazine Herbicides Re-extracted with Ethyl Acetate or Dichloromethane from Aqueous Solution

No.	Pesticide	with EtOAc ^{a)}		with CH ₂ Cl ₂ ^{a)}	
		Carrot	Orange	Carrot	Orange
1	Prometone	81.6	85.0	92.9	87.6
2	Propazine	87.6	87.1	94.5	95.0
3	Atrazine	85.3	80.7	93.2	92.5
4	Simazine	88.0	81.4	94.0	93.4
5	Prometryn	59.2	60.6	84.8	80.1
6	Ametryn	57.3	51.8	86.5	75.9
7	Simetryn	59.5	54.0	86.0	76.6
8	Dimethametryn	54.0	52.5	85.6	77.4
9	Metribuzin	57.5	51.3	84.1	73.8

a) Ten μ g of each pesticide was added to 20 g of carrot or orange and extracted twice with 100 ml of acetone. After concentration to 20 ml, the extract was diluted with 200 ml of 10% NaCl solution and re-extracted twice with 100 ml of ethyl acetate or dichloromethane.

TABLE III. Recoveries (%) of Triazine Herbicides into Acetonitrile Layer by Partition between Hexane and Acetonitrile

No.	Pesticide	Standard without sample ^{a)}			Added to soy bean extract ^{a)}			
		Once	Twice	Total	Once	Twice	Thrice	Total
1	Prometone	89.7	6.0	95.7	68.1	17.2	5.9	91.2
2	Propazine	90.1	4.4	94.5	70.8	12.4	6.8	90.0
3	Atrazine	90.2	2.4	92.6	74.7	9.6	6.3	90.6
4	Simazine	91.0	2.2	93.2	80.4	7.6	4.5	92.5
5	Prometryn	85.6	6.8	92.4	67.0	12.8	8.1	87.9
6	Ametryn	84.5	6.5	91.0	65.2	13.0	8.7	86.9
7	Simetryn	85.1	6.4	91.5	74.5	10.6	6.0	91.1
8	Dimethametryn	73.2	7.7	80.9	58.3	20.8	8.2	87.3
9	Metribuzin	81.3	6.3	87.6	81.7	7.3	3.5	92.5

a) Ten μ g of each pesticide was dissolved in 20 ml of hexane and extracted with 20 ml of acetonitrile saturated with hexane.

%, 3回の抽出で87.3—92.5%の回収率を得たことから、脂肪含量の高い試料においては、ヘキサン-アセトニトリル分配を3回くり返す必要があった。

なお、GC 用試験溶液中に微量でもアセトニトリルが混入すると、FTD-GC で測定する際に溶媒のテーリングとして妨害となるため、アセトニトリルを完全に除去する必要があった。そのために、アセトニトリル層をほとんど乾固するまで濃縮したのち、シクロヘキサン 5 ml を加え、再度ほとんど乾固するまで濃縮し、次の精製行程を行った。

5. 精製行程の検討

シリカゲル及びフロリジルカラムを用い、トリアジン系農薬標準品の各種溶剤による溶出パターンを調べて Table IV に示した。

全般的にフロリジルよりもシリカゲルカラムにおいて各農薬の溶出が早く、50% エーテル-ヘキサン及びエーテル各 50 ml でプロメトンを除く 8 種はすべて溶出した。また回収率も No. 6—9 においてやや低くなる傾向が見られた。

一方、フロリジルカラムにおいてはエーテル及び50% エーテル-酢酸エチル各 50 ml でプロメトン及びプロバジンを除く 7 種はすべて溶出し、回収率も 93.8—98.4%

と良好であった。またアルミナカラムでは吸着力が強いので、トリアジン系農薬の回収率がすべてにおいてかなり低かった。したがって、試料からの再抽出液の精製にはフロリジルカラムを用いるのが適当と考えられた。

つぎに、試料を用いない標準系又は大豆、玄米のジクロロメタン再抽出液に標準品を添加した試料について、フロリジルカラムを用い50%エーテル-ヘキサン 50 ml 及び50%エーテル-酢酸エチル 100 ml による回収率を求めた。

Table V に示したように、いずれの場合にも50%エーテル-ヘキサンによる農薬の溶出はなく、50%エーテル-酢酸エチル 100 ml で90.3—98.2%の回収率を得た。また表には示さなかったが、ニンジン・オレンジについても同様の結果を得た。

なお、オレンジ及び大豆の黄色色素については洗浄液ではカラムに留まり溶出液で溶出され、またニンジンの橙色色素は洗浄液及び溶出液で溶出されるが、いずれの場合にも色素成分はガスクロマトグラムに妨害ピークとして検出されなかった。

6. 全行程における添加回収

最終的な分析操作法を Chart 1 に示した。各農薬10 µg をそれぞれ4種の試料20 g に加え (0.5 ppm 相当),

TABLE IV. Elution Patterns of Triazine Herbicides in Silica Gel or Florisil Column Chromatography

Column	No.	Pesticide	Solvent used for elution of pesticide ^{a)}					Total recovery (%)
			Fr. 1 (15% E-H) ^{c)}	Fr. 2 (50% E-H) ^{c)}	Fr. 3 (E) ^{c)}	Fr. 4 (50% E-A) ^{c)}	Fr. 5 (A) ^{c)}	
Silica gel ^{b)}	1	Prometone	0	0	25.5	64.0	0	89.5
	2	Propazine	0	90.0	6.7	0	0	96.7
	3	Atrazine	0	54.1	43.7	0	0	97.8
	4	Simazine	0	3.0	95.0	0	0	98.0
	5	Prometryn	0	84.3	7.5	0	0	91.8
	6	Ametryn	0	12.6	76.4	0	0	89.0
	7	Simetryn	0	3.9	73.7	0	0	77.6
	8	Dimethametryn	0	56.8	29.7	0	0	86.5
	9	Metribuzin	0	24.0	57.9	0	0	81.9
Florisil ^{b)}	1	Prometone	0	0	0	66.9	26.4	93.3
	2	Propazine	0	3.1	92.9	1.2	0	97.2
	3	Atrazine	0	0	94.5	3.9	0	98.4
	4	Simazine	0	0	78.0	18.9	0	96.9
	5	Prometryn	0	0	65.2	28.4	0	93.6
	6	Ametryn	0	0	0	96.5	0	96.5
	7	Simetryn	0	0	0	94.9	0	94.9
	8	Dimethametryn	0	0	12.8	79.6	0	92.4
	9	Metribuzin	0	0	0	94.7	0	94.7

a) Ten µg of each pesticide was added on the columns.

b) Ten g of silica gel or florisil was packed into glass column (1.5 cm i.d.×30 cm).

c) E: ethyl ether, H: hexane, A: ethyl acetate, each fraction was 50 ml of the solvent.

TABLE V. Recoveries (%) of Triazine Herbicides Added or None-added to Carrot and Soy Bean by Florisil Column Chromatography

No.	Pesticide	Standard without sample ^{a)}		Added to carrot ^{a)}		Added to soy bean ^{a)}	
		Fr. 1 (50% E-H)	Fr. 2 (50% E-A) ^{b)}	Fr. 1 (50% E-H)	Fr. 2 (50% E-A) ^{b)}	Fr. 1 (50% E-H)	Fr. 2 (50% E-A) ^{b)}
1	Prometone	0	93.0	0	92.5	0	91.6
2	Propazine	0	98.5	0	97.8	0	98.2
3	Atrazine	0	97.4	0	98.2	0	97.3
4	Simazine	0	97.1	0	98.0	0	97.5
5	Prometryn	0	94.2	0	92.7	0	93.0
6	Ametryn	0	96.0	0	93.3	0	91.7
7	Simetryn	0	95.3	0	94.0	0	92.9
8	Dimethametryn	0	93.9	0	91.5	0	90.3
9	Metribuzin	0	94.0	0	92.8	0	92.5

a) Ten μg of each pesticide was used for recovery test.

b) 50% E/H: 50% ether/hexane 50 ml, 50% E/A: 50% ether/ethyl acetate 100 ml.

Chart 1. Schematic Diagram for Preparation of Test Solution

a) These steps are not necessary for vegetables and fruits.

本法で測定したときのガスクロマトグラムを Fig. 5 に、また添加回収率を Table VI に示した。

いずれの試料についてもガスクロマトグラム上に妨害ピークは見られず、本法で良好に測定できた。全行程の添加回収率については、大豆・玄米では脱脂行程で少し損失するためニンジン・オレンジよりも全般的にやや低下し、前者では62.4—88.5%また後者では73.0—92.6%の回収率を得た。

なお本法による9種トリアジン系除草剤の最少検出濃度は試料中 0.05 ppm であった。しかし、最終試験溶液 5 ml を 1 ml に濃縮し、GC への注入量 5 ml を 10 μl とすることにより、最少検出濃度を更に 0.005 ppm とすることも可能であった。

総 括

1. 9種のトリアジン系除草剤の FTD-GC による分離定量条件について検討した結果、ウルトラボンド20M カラムを用いたときシマジンとプロメトリンを除いて良好な分離が得られ、検量線範囲はいずれも 0.5—2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (2.5—10 ng) であった。

2. 試料からの抽出溶剤について検討するため、添加した農薬の抽出率と大豆脂肪の抽出量を測定した結果、両者とも大体においてアセトンが最も良好であり、ついでエタノール、アセトニトリル、メタノールの順となった。

3. アセトン抽出液からの農薬の有機溶媒層への再抽出転溶剤としてはジクロロメタンが適当であった。また酸性試料については、再抽出する前に中和する必要がある。

4. 穀類・豆類よりの抽出物について、ヘキサン-アセトニトリル分配法で脱脂する場合、ヘキサン 20 ml に

Fig. 5. Gas Chromatograms of Triazine Herbicides Recovered from 4 Samples

Peak numbers and GC conditions are shown in Fig. 2.

TABLE VI. Total Recoveries (%) of Triazine Herbicides Added to 4 Samples

No.	Pesticide	Recovery $\pm$ C.V. (%) of pesticide from 4 samples ^{a)}			
		Carrot	Orange	Soy bean	Unpolished rice
1	Prometone	87.4 $\pm$ 5.0	86.7 $\pm$ 6.5	82.1 $\pm$ 7.2	85.0 $\pm$ 6.8
2	Propazine	90.7 $\pm$ 4.3	88.2 $\pm$ 4.5	84.6 $\pm$ 5.3	88.5 $\pm$ 5.0
3	Atrazine	91.0 $\pm$ 3.8	92.5 $\pm$ 4.4	82.7 $\pm$ 5.8	83.1 $\pm$ 4.7
4	Simazine	92.6 $\pm$ 4.0	91.8 $\pm$ 5.1	87.0 $\pm$ 4.5	84.5 $\pm$ 5.3
5	Prometryn	86.5 $\pm$ 3.6	77.4 $\pm$ 3.4	65.8 $\pm$ 4.3	75.0 $\pm$ 5.1
6	Ametryn	83.8 $\pm$ 3.4	75.0 $\pm$ 4.2	63.2 $\pm$ 4.0	71.2 $\pm$ 4.5
7	Simetryn	83.4 $\pm$ 3.4	73.0 $\pm$ 3.6	66.9 $\pm$ 4.6	70.6 $\pm$ 3.8
8	Dimethametryn	80.8 $\pm$ 4.0	76.0 $\pm$ 3.5	69.0 $\pm$ 3.5	68.0 $\pm$ 4.0
9	Metribuzin	84.6 $\pm$ 3.5	76.8 $\pm$ 3.8	62.4 $\pm$ 4.0	67.1 $\pm$ 4.2

a) Ten μ g of each pesticides was added to 20 g of sample.

C.V. represents coefficient of variation for five trials.

対してアセトニトリル 20 ml で3回くり返し抽出する必要があった。

5. カラムクロマトグラフィーによる試料液の精製にはシリカゲルよりもフロリジルカラムが適当であり、9種の農薬は50%エーテル-ヘキサン 50 ml で洗浄後50%エーテル-酢酸エチル 100 ml で溶出することにより良

好に回収された。

6. ニンジン・オレンジ及び大豆・玄米に添加した9種の農薬(各 0.5 ppm)の全行程の添加回収率は、前者で73.0—92.6%, 後者で62.4—88.5%の回収率であった。また本法による各農薬の最少検出濃度は試料中0.05 ppm であった。

引用文献

- 1) P.C. Bardalaye, W.B. Wheeler, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 280 (1984).
- 2) P.C. Bardalaye, W.B. Wheeler, J.L. Templeton, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 904 (1984).

- 3) A.M. Cook, P. Beilstein, R. Huetter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **14**, 93 (1983).
- 4) H. Lee, Y.D. Stokker, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 568 (1986).
- 5) I. Víden, Z. Rathouská, J. Davídek, J. Hajšlová, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **185**, 98 (1987).
- 6) 厚生省生活衛生局食品化学課 (編), “残留農薬分析法 (Draft),” 日本食品衛生協会, 東京, 1986, pp. 62—66.
- 7) 竹松哲夫, “除草剤研究総覧,” 博友社, 東京, 1982, pp.504—567.
- 8) 後藤真康, 加藤誠哉 (編著), “残留農薬分析法,” ソフトサイエンス社, 東京, 1980, pp.220—229.