解 説

環境庁告示による残留農薬の分析方法 (その6) (前編)

1984 年 6 月～1985 年 3 月に告示された農薬

岸 部 和 美, 田 中 稔, 田 引 勢 郎*

環境庁水質保全局土壌農薬課

*厚生省薬務局審査第一課

(昭和 60 年 5 月 20 日受理)

Analytical Methods of Pesticide Residues Based on the Notification of Environment Agency (Part 6)

Pesticides Published in June 1984–March 1985

Kazumi KISHIBE, Minoru TANAKA and Seiro TABIKI*

Environment Agency, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

**Ministry of Health and Welfare, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan*

緒 言

環境庁では農薬取締法に基づき、作物残留に係わる農薬の登録保留基準を定めており、昭和 48 年 7 月以降、昭和 60 年 3 月までに 161 農薬について告示を行なっている。

この登録保留基準とその分析方法についてはこれまでに本誌あるいは農薬科学に逐次紹介されているが、本稿では後藤¹⁻³⁾、加藤および岩永⁴⁾、阪本および大井⁵⁾により本誌に紹介されてきた解説の続編として、昭和 59 年 6 月から昭和 60 年 3 月までの間に告示された 48 農薬について紹介する。表 1 に基準値および告示の年月日を示す。

記載方法の解説

記載方法は本シリーズ第 5 回⁹⁾の記載方法に準じているが、変更点もあるので以下に記す。

1) 記載の順序

官報に告示された順に記載している。また、農薬名および化学名は告示のとおりである。

2) 前 処 理

試料の前処理については、昭和 59 年 12 月 20 日の告示で一部変更された。すなわち、従来、試料は検体をその

まま粉碎するか、あるいは、蒸留水を加えてホモジェネートすることにより調製することとされていたが(昭和 48 年 7 月 24 日告示)、グアザチン等従来の方法では試料の調製中に分解してしまうものについては、個別の分析法において特別な試料調製法を指定することができることとされた。蛇足ながら、個別分析法においてとくに試料調製法について指定がない場合については、従来の方法(昭和 48 年 7 月 24 日告示・前述)により試料を調製するものとする。詳しくは各論を参照されたい。

3) 試料からの抽出

抽出方法としては、1 回の分析に使用する試料の量および抽出溶媒の種類と量を記載した。通常は、試料に溶媒を加え、30 分間激しく振とうしたのちろ過助剤(セライト 545 またはハイフロスーパースェル)を敷いたろ紙で吸引ろ過し、ろ過残渣について同様の抽出操作を繰り返す。

また、米、麦・雑穀、豆類、まっ茶については、2 倍量の水を加え 2 時間放置したのちに抽出溶媒を加え 30 分間激しく振とうする。これは、これら水分含量の少ない試料では、そのまま抽出した場合と含水させて抽出した場合とで農薬の種類によっては抽出効率が著しく異なり、含水させたほうが効率がよいことが明らかとなったためである。

表1 環境庁告示による残留基準 (59.6.20~60.3.27)

農 薬 名	告 示 年月日	残 留 基 準 (ppm)								そ の 他
		米	麦・ 雑穀	果実	野菜	いも 類	豆類	茶		
(虫) プロボキスル (PHC)	59.6.20 (一部改正)	1	0.5	1	2	0.5				
(草) ジウロン (DCMU)	"	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1	さとうきび	0.05
(虫) XMC	"	0.2	0.2	0.2				10		
(草) アロキシジムナトリウム	"			1	1	1	1		てんさい	1
(菌) ジネブ	59.6.20			0.5	0.4	0.2			なつみかんの外果皮	10
(菌) マネブ	"			0.5	0.4	0.2	0.1		きゅうりおよびとまと	2
(草) フェンメディファム	"								なつみかんの外果皮	10
(虫) エチオフェンカルブ	"			5	5	1	1		きゅうりおよびとまと	2
(虫, ダニ) ホスメット (PMP)	59.10.31 (一部改正)	0.1		0.1	1		0.05	0.5	てんさい	0.05
(草) プロパニル (DCPA)	"	0.1		0.1	0.1	0.1			なつみかんの外果皮	2
(虫) BPMC	"	0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	さとうきび	0.3
(虫) イソキサチオン	"	0.05	0.02	0.2	0.1	0.05	0.01	5	さとうきび	0.05
(菌) オキシシン銅	"		0.1	2	1	0.1			なつみかんの外果皮	5
(菌) イプロジオン	"	3		10	5	0.1	0.2		ホップ	10
(草) ジノセブ (DNBP)	59.10.31						0.05		てんさい	1
(草) ACN	"	0.03			0.03					
(調) ベンジルアミノプリン	"	0.1		0.1	0.1					
(ダニ) シヘキサチン	"			1				2	日本なしおよびりんご を除く	
(菌) トリアジメホン	"		0.5	0.5	0.5	0.2			さとうきび	0.5
(草) ペンディメタリン	"		0.2		0.2	0.2	0.2			
(菌) ホセチル	"			50	100					
(虫) フェンパレレート	"			1	0.5		0.1		なつみかんの外果皮	20
(虫) カルボスルファン	59.10.31 59.12.20	0.2		0.2	1	1			てんさい	0.5
(虫) プロチオホス	59.10.31			0.1	0.1	0.05	0.05	5	いちご	5, さとうきび
(ダニ) ジコホル (ケルセン)	"			3	2				なつみかんの外果皮	5
(虫, ダニ) ダイアジノン	"		0.1		0.1				てんさい	0.5
(ダニ) 酸化フェンブタスズ	59.12.20 (一部改正)			2	2			10	さとうきび	0.5
(虫, ダニ) オキサミル	"			0.5	1	0.1			なつみかんの外果皮	5
(菌) グアザチン	59.12.20			0.1	0.1				てんさい	0.5
(菌) トリホリン	"			2	2				さとうきび	0.1
(調) クロルメコート	"		5							
(虫) ププロフェジン	"	0.3	0.3	0.3	1			5	なつみかんの外果皮	2
(菌) トリシクラゾール	60.2.16	2								
(菌) ノニルフェノール スルホン酸銅	"			5	10	5				
(虫, ダニ) エトリムホス	"			0.2	0.2					
(虫) ベンダイオカルブ	"	0.1								
(草) プレチラクロール	"	0.1								
(菌) カルベンダジム (カルベンダゾール)	60.3.27						1			

(次へつづく)

表 1 (つづき)

農 薬 名	告 示 年月日	残 留 基 準 (ppm)							
		米	麦・ 雑穀	果実	野菜	いも 類	豆類	茶	そ の 他
(菌) プロベナゾール	60. 3. 27	0.5			0.1				
(菌) DBEDC	"			10	10				いちご 20
(菌) ジクロフルアニド (スルフェン酸系)	"			15	15				ホップ 5
(虫) スルプロホス	"								かぼちゃ, きゅうり, な す, にがうり 1, さやい んげん 2, とうがん 0.5, ピーマン 5
(草) イソウロン	"								さとうきび 0.05
(菌) ピロキロン	"	0.2							
(菌) フルトラニル	"	1	2	5	0.1	0.1			
(虫) ペルメトリン	"			5	3	0.2		20	なつみかんの外果皮 15
(草) ピラゾキシフェン	"	0.1							
(草) セトキンジム	"			1	10	1	10		てんさい 0.5

4) 液相間の分配等

米や豆類の分析においては、「ヘキサン-アセトニトリル分配」を行なう場合が多い。ヘキサン-アセトニトリル分配とは、試料をヘキサン 30 ml に溶解し、アセトニトリル 30 ml ずつで 2 回抽出し、アセトニトリル層を合わせてヘキサン 50 ml で洗浄する操作のことである。

茶の分析においては脱タンニンの操作を行なう場合が多い。すなわち、熱湯浸出のろ液の 360 ml をとり、飽和酢酸鉛 2~4 ml を加え混合したのちろ過助剤を敷いたろ紙で吸引ろ過し、ろ液を分析に供する。農薬によってはろ液に硫酸を加えてろ過することにより、過剰の酢酸鉛を除去したのち次の操作に進む場合もある。詳しくは官報を参照されたい。

クリーンアップの一部として「凝固液処理」を行なう場合も多い。凝固液処理とは、適量のアセトンに溶解した試料に凝固液 50 ml およびろ過助剤 2 g を加え、ゆるやかに振り混ぜ、5 分間放置したのち吸引ろ過し、アセトンと凝固液の混液で残渣を洗ってろ過する操作で、ろ液を分析に供する。凝固液とは水 400 ml に塩化アンモニウム 2 g およびリン酸 4 ml を加えたものである。この場合のアセトンの量により精製効果や回収率が異なるので詳しくは各論を参照されたい。

5) カラムクロマトグラフィー等

カラムクロマトグラフィー(CC)については、〔 〕内に、クロマト管の内径、固定相の種類と量、展開溶媒の種類と量をこの順序で記載した。展開溶媒のうち〈 〉内に記したのは流出液を廃棄するフラクションである。

薄層クロマトグラフィー (TLC) については、〔 〕内

に、展開溶媒の種類と R_f の目安を記した。薄層プレートにの固定相は特記のない限り蛍光剤入りシリカゲル (20 cm×20 cm) である。 R_f は変動しやすいので標準品を同時に添付して展開し確認する。

6) ガスクロマトグラフィー等

ガスクロマトグラフィー(GC)については、〔 〕内に、検出器の種類、固定相液体の種類と濃度、カラム温度、保持時間、必要に応じ () 内にピークを示す成分の名称、検出可能であるべき農薬の量、GC に供する試料溶液の量をこの順序で記載した。固定相液体の商品名は告示には記載されていないので一例を示した。このものが最適とは限らず、試料に応じて適当なものを選択する。いずれにしても GC の操作条件は各自の使用機器に応じて最適の状態を選ぶ必要がある。窒素化合物等の定量には、近年 Hewlett-Packard 社の「N-P FID」のような高感度窒素・リン検出器が用いられるようになった。本稿では N・P-FID と記載した。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)については〔 〕内に、検出器の種類および () 内に測定波長、充填剤の種類、溶離液の組成、保持時間、検出可能であるべき農薬の量、試料溶液の量をこの順に記載した。HPLC についても GC 同様機器に応じた最適条件を選ぶ。

その他操作法の詳細については官報に掲載された告示の本文や参考書⁶⁾を参照されたい。

分 析 法

- ① プロボキスル(または PHC) (59.6.20 一部改正)
2-イソプロボキシフェニル *N*-メチルカルバマート

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留法

↓
残留物をアセトン 10 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml]

↓
GC [N・P-FID, 5% OV-17, 160~180°C, 4分, 0.4 ng, ヘキサン 4 ml]

② ジウロン (または DCMU) (59.6.20 一部改正)
3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素

A法 (米, 麦・雑穀, 豆類)

試料 20 g, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン 10 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 100 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml], 溶媒留去

↓
**ベンゼン 0.5 ml に溶解, ジメチルスルホキシド 0.5 ml, 水素化ナトリウム 約 0.2 g およびヨウ化メチル 0.5 ml を加え, 25°C で 30 分間放置

↓
ヘキサン 3 ml を加え振とう, 蒸留水 10 ml を徐々に加え, 振とう後上層の有機溶媒層 4 ml を分取

↓
GC [N・P-FID, 5% OV-17, 180~200°C, 4分, 0.2 ng, 有機溶媒層 4 ml]

B法 (果実, 野菜, いも類, さとうきび, まっ茶)

検体 20 g 相当の試料 (まっ茶の場合は 4 g), アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン 10 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン (まっ茶の場合, エチルエーテル-ヘキサン (1:1)) 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓

アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

C法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓
360 ml を分取, 飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え, ろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

↓
ジウロンをメチル化して N・P-FID・GC で定量する方法である。

↓
検量線はジウロン標準品の 0.2~2 ppm アセトン溶液 1 ml について, **以降の操作を行なって作成する。

③ XMC (59.6.20 一部改正)

3,5-ジメチルフェニル N-メチルカルバマート

A法 (米, 麦・雑穀, 果実, まっ茶)

検体 20 g 相当の試料 (まっ茶の場合は 5 g), アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン 10 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン (まっ茶の場合はエチルエーテル-ヘキサン (1:1)) 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [N・P-FID, 5% OV-17, 160~180°C, 4分, 0.4 ng, ヘキサン 4 ml]

B法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓
360 ml を分取, 飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え, ろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

④ アロキシジムナトリウム (59.6.20 一部改正)

2-(1-アリルオキシアミノブチリデン)-5,5-ジメチル-4-メトキシカルボニルシクロヘキサン-1,3-ジオン陰イオンのナトリウム塩

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出
↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml および塩酸 3 ml を加え, ヘキサン 100 ml × 2 で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム含有 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 50 ml × 2 で抽出

↓
水層をヘキサン 50 ml で洗浄, 6 N 塩酸で pH 1~2 に調整, ヘキサン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン 0.5 ml に溶解

↓
TLC [シリカゲル, アセトン-ヘキサン (2:8), R_f 0.3~0.4]

↓
ジクロロメタン 30 ml × 2 でシリカゲルより抽出, 溶媒留去

↓
HPLC [紫外分光光度計 (254 nm または 280 nm), シリカ ODS, 水-アセトニトリル-酢酸 (30:70:1), 4~5 分, 10 ng, アセトニトリル 2 ml]

⑤ ジネブおよびマンネブ (59.6.20)

エチレンビス (ジチオカルバミド酸) 亜鉛

エチレンビス (ジチオカルバミド酸) マンガン

検体 100 g 相当の試料 (豆類の場合は 50 g, なつみかんの外果皮の場合は検体 10 g 相当の試料) を分解フラスコにはかりとり, 塩化第一スズ 5 g を加え, 沸騰させた直後の 1.5 N 塩酸 200 ml を加え, 45 分間加熱反応 (第一吸収管 6.5% 水酸化ナトリウム溶液 15 ml, 第二吸収管 硫酸 15 ml, 第三吸収管 エタノール 10 ml, 流速 30~60 ml/分) (図 1)

↓
GC [FPD(S), ポーラスポリマー (TENAX-GC 等), 120~140°C, 3 分, 0.4 ng, エタノール 10 ml (第三吸収管)]

ジネブ, マンネブを酸分解して, 生成する二硫化炭素を冷却したエタノールに吸収させ, FPD-GC により定量する方法である。検量線は, 二硫化炭素の標準品を用いて作成する。検量線より二硫化炭素の重量を求め, ジネブの場合には係数 1.81, マンネブの場合に

図 1 分解吸収装置の一例

は係数 1.74 を乗じてジネブ, マンネブの重量を求める。

⑥ フェンメディファム (56.6.20)

メチル 3-(3-メチルカルバニロイルキシ) カルバニラート

検体 50 g 相当の試料, アセトン 150 ml + 100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml × 2 で抽出, 1 N 塩酸 100 ml で洗浄, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物を 2 N 水酸化カリウム溶液 200 ml に溶解, 消泡シリコン 1 ml を加え水蒸気蒸留を行なう。受器 (1 N 硫酸 25 ml), 留出液 100 ml

↓
留出液をジクロロメタン 50 ml で洗浄, 4 N 水酸化ナトリウム液 10 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 2% クロロアセチルクロリドベンゼン溶液 1 ml を加え, 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5~10% SE-30, 180~200°C, 4~5 分, 0.04 ng, ヘキサン 40 ml]

加水分解によって生成する, *m*-トルイジンをクロロアセチル化して GC で定量する方法である。検量線は, *m*-トルイジン標準品を 2% クロロアセチルクロリドベンゼン溶液で, クロロアセチル化して作成する。検量線より *m*-トルイジンの重量を求め, 係数 2.81 を乗じてフェンメディファムの重量を求める。

⑦ エチオフェンカルブ (59.6.20)

2-(エチルチオメチル)フェニル *N*-メチルカルバマート

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン 40 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン 2 ml に溶解

* 20% 硫酸マグネシウム溶液 5 ml および 1.6% 過マンガン酸カリウム溶液 20 ml を加え, 30 分間放置後, ジクロロメタン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
アセトン 1.6 ml に溶解, *N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド 0.4 ml を加え, 約 16 時間暗所に放置後, ヘキサン 2 ml を加える。

↓
GC [FPD(S), 5% OV-101, 220~240°C, 4 分, 2 ng, 有機溶媒 4 ml]

エチオフェンカルブを酸化してスルホンとし、トリメチルシリル化したのち、FPD・GCにより定量する方法である。

検量線は、エチオフェンカルブの標準品の1~10 ppm アセトン溶液 2 ml について、*以降の操作を行なって作成する。

⑧ **ホスメット** (または PMP) (59.10.31 一部改正)
O,O-ジメチル S-フタルイミドメチルジチオホスフェート

A法 (米, 豆類)

試料 50 g, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
100 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 2% ジエチレングリコールアセトン溶液 0.1 ml を加え, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトンニトリル分配, 2% ジエチレングリコールアセトン溶液 0.1 ml を加え溶媒留去, 残留物をアセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 100 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 50 ml], 2% ジエチレングリコールアセトン溶液 0.1 ml を加え, 溶媒留去

↓
GC [FTD, FPD (P), 5% OV-210, 210~230°C, 3~4分, 1 ng, アセトン 2 ml]

B法 (果実, 野菜, まっ茶)

検体 50 g 相当の試料 (なつみかんの外果皮およびまっ茶の場合は 5 g), アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 2% ジエチレングリコールアセトン溶液 0.1 ml を加え, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

C法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓
360 ml を分取, 飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え, ろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 100 ml×2 で抽出, 脱水, 2% ジエチレングリコールアセトン溶液 0.1 ml を加え, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

⑨ **プロパニル** (または DCPA) (59.10.31 一部改正)
3,4-ジクロロプロピオンアニリド

A法 (米)

試料 20 g, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトンニトリル分配, 溶媒留去, 残留物をアセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 100 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml], 溶媒留去, 残留物をアセトン 0.5 ml に溶解

↓
* TLC [シリカゲル, メタノール-クロロホルム (1:50), R_f 0.5]

↓
アセトン 30 ml×2 でシリカゲルより抽出, 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5% PEG 20M, 200~220°C, 6分, 0.2 ng, ヘキサン 4 ml]

B法 (果実, 野菜, いも類)

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

⑩ **BPMC** (59.10.31 一部改正)

2-sec-ブチルフェニル N-メチルカルバマート

A法 (米, 麦・雑穀, 果実, 野菜, さとうきび, まっ茶)

検体 20 g 相当の試料 (まっ茶の場合は 5 g), アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
40 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をアセトン 10 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン (まっ茶の場合, エチルエーテル-ヘキサン (1:1)) 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または N・P-FID, 5% OV-3, 160~180°C, 3~4分, 0.4 ng, ヘキサン 4 ml]

B法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓

360 ml を分取, 飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え, ろ過,
蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 100 ml×2 で抽出,
脱水, 溶媒留去

↓
アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解したのち, A
法の*以下の操作を行なう。

⑪ イソキサチオン (59.10.31 一部改正)

O,O-ジエチル O-(5-フェニル-3-イソオキサゾリル)
ホスホロチオアート

A法 (米, 麦・雑穀, 豆類)

試料 50 g, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
100 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え,
ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去,
残留物をエチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml に
溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈エチルエーテル-
ヘキサン (15:85) 100 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン
(30:70) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD, FPD(P), 5% シリコン系液層 (またはウ
ルトラボンド 20M), 210~230°C, 3~4 分, 1 ng, ア
セトン 2 ml]

B法 (果実, 野菜, いも類, まっ茶, さとうきび)

検体 50 g 相当の試料 (まっ茶の場合は試料 5 g), ア
セトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘ
キサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をエチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml に
溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

C法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓
360 ml を分取, 飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え, ろ過,
蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をエチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml に
溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

⑫ オキシシン銅 (59.10.31 一部改正)

ビス(8-キノリノラト)銅 (II)

検体 50 g 相当の試料 (ホップの場合は 5 g), 1 N 塩
酸 5 ml を加え, アセトン 150 ml+100 ml で抽出, 1
%硫酸銅溶液 0.5 ml を加え, アセトンを留去

図 2 水蒸気蒸留装置の一例

↓
蒸留水 100 ml で 1 l の蒸留フラスコに移す。エチレ
ンジアミン四酢酸二ナトリウム 50 g および 無水炭酸
ナトリウム 6 g を加え, 水蒸気蒸留 (図 2) を行なう。
受器 (1 N 塩酸 20 ml および 1% 硫酸銅溶液 0.5 ml),
留出液 200 ml

↓
塩化ナトリウム 60 g を加え, ジクロロメタン 100 ml
で洗浄, 1 N 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 7~
8 に調整, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水,
溶媒留去

↓
HPLC [蛍光光度型検出器 (励起波長 380 nm, 蛍光波
長 520 nm), 多孔性スチレンジビニルベンゼン共重合
体等の HPLC 用ゲル, 1% 硝酸アルミニウム-メタノ
ール溶液, 3~4 分, 10 ng]

⑬ イプロジオン (59.10.31 一部改正)

N-イソプロピル-3-(3,5-ジクロロフェニル)-2,4-ジ
オキシイミダゾリジン-1-カルボキサミド

A法 (米, 豆類)

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘ
キサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去,
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 5 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈エチルエーテル-ヘ
キサン (1:1) 100 ml〉, アセトン-ヘキサン (15:85)
100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD, N·P-FID, 5% OV-1, 190~220°C, 3~
4 分, 0.4 ng (イプロジオン), 4~5 分, 0.8 ng (イプ
ロジオン代謝物)**, アセトン 4 ml]

B法 (果実, 野菜, いも類, てんさい)

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml+50 ml で抽
出

↓
20 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 5 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作を行なう。

イブロジオンおよびその代謝物を GC 上で分離定量してその含量をイブロジオン残留量とする。検量線は, それぞれの標準品を用いて作成する。代謝物からイブロジオンへの換算係数は, 1 である。

**N-(2,5-ジクロロフェニル)-3-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド

⑭ ジノセブのアルカノールアミン塩(またはDNBPのアルカノールアミン塩) (59.10.31)

2-sec-ブチル-4,6-ジニトロフェノールのアルカノールアミン塩

試料 20 g, 6N 塩酸 5 ml を加え, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去

↓
残留物をエチルエーテル 30 ml に溶かしてメチル化装置(図3)の反応管に移す。酢酸 1 滴を加え, ジアゾメタンが過剰になり微黄色を呈するまでジアゾメタンを通じる。25~30°C で 30 分間放置したのち, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (3:7) 10 ml に溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <エチルエーテル-ヘキサン (3:7) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5% OV-17, 200~220°C, 4分, 0.02 ng, ヘキサン 10 ml]

↓
ジノセブをジアゾメタンによりメチル化し ECD・GC で定量する方法である。検量線は, ジノセブ標準品の 100 ppm アセトン溶液 2 ml をジアゾメタンでメチル化し, ヘキサンで希釈, 0.005~0.1 ppm 溶液としたものを用いて作成する。

⑮ ACN (59.10.31)

2-アミノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ

A法(米)

試料 20 g, アセトン 150 ml+100 ml で抽出, 50 ml に濃縮

↓
* 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去

図3 メチル化装置の一例

アセトン 5 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml に溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (15:85) 50 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5% OV-210, 180~200°C, 4分, 0.04 ng, ヘキサン 10 ml]

B法(野菜)

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮したのち, A法の*以下の操作を行なう。

⑯ 6-(N-ベンジルアミノ)プリン (59.10.31)

6-(N-ベンジルアミノ)プリン

検体 20 g 相当の試料, アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で洗浄

↓
水層に 1N 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 6~7 に調整, 酢酸エチル 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
アセトン 5 ml に溶解, 凝固液処理, ヘキサン 50 ml で洗浄, 塩化ナトリウム 30 g を加え, 1N 水酸化ナトリウム溶液を加え, pH 6~7 に調整, 酢酸エチル 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
* ベンゼン 0.5 ml に溶解, ジメチルスルホキシド 0.5 ml, 水素化ナトリウム約 0.2 g, ヨウ化メチル 0.5 ml を加え, 30°C で 1 時間放置

↓
ヘキサン 5 ml を加え振とう, 蒸留水 10 ml を徐々に加え, 振とう後ヘキサン層を分取, 脱水, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (15:85) 10 ml に溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <アセトン-ヘキサン (15:85) 50 ml>, アセトン-ヘキサン (30:70) 50 ml], 溶媒留去

GC [FTD, N・P-FID, 5 % OV-101, 220~240°C, 4 分, 0.2 ng, ヘキサシ 4 ml]

6-(*N*-ベンジルアミノ) プリンをメチル化し, N・P-FID・GC により定量する方法である。

検量線は6-(*N*-ベンジルアミノ) プリン標準品の0.2~4 ppm アセトン溶液 1 ml について * 以降の操作 (CC を除く) を行なって作成する。

⑩ シヘキサチン (59.10.31)

水酸化トリシクロヘキシルスズ

A 法 (果実, まっ茶)

検体 20 g 相当の試料 (まっ茶の場合は試料 10 g), トロポロン 0.05 % を含む酢酸-アセトン-ヘキサシ (1:30:60) 150 ml + 酢酸-ベンゼン (1:99) 100 ml で抽出 (30 分間振とう, 毎分 2000 回転で遠心分離し上澄み部分をろ過)

↓
50 ml に濃縮, 臭化水素酸 20 ml を加え, 20 分間振とうしたのち, 5 % 塩化ナトリウム溶液 50 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
* 残留物を乾燥エチルエーテル 20 ml に溶解, *n*-ブチルリチウム 4 ml を加え, 密栓をして室温で 4 分間かくはんしたのち, 5 % 塩化ナトリウム溶液 50 ml を加え, ヘキサシ 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去, 残留物にヘキサシ 10 ml を加え溶解

↓
CC [1.5 cm, 5 w/w % 含水フロリジル 10 g, ヘキサシ 60 ml で展開し, 初めの溶出液 20 ml は捨て, 次の溶出液 40 ml を分取], 溶媒留去

↓
GC [FPD, 10 % OV-225, 190~210°C, 2 分 (トリブチルシクロヘキシルスタナン), 4 分 (ジブチルジシクロヘキシルスタナン), 8 分 (ブチルトリシクロヘキシルスタナン), おのおの 0.2 ng]

B 法 (茶 (まっ茶を除く))

試料 9 g, 100°C の水 540 ml で抽出

↓
360 ml を分取, 臭化水素酸 20 ml を加え 20 分間放置, トロポロン 0.05 % を含むエチルエーテル 100 ml + エチルエーテル 100 ml で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
A 法の * 以下の操作を行なう。

シヘキサチンおよびその代謝物 (酸化シクロヘキシルスズ (ジ体) および酸化水酸化シクロヘキシルスズ (モノ体)) をブロム化し, 次いでブチル化を行ない, それぞれ, FPD・GC で定量する方法である。検量線はおのおのの標準品の 1 ppm 溶液 (モノ体はメタノール, 他はアセトン) 0.5~10 ml を混合し, 試料と同様の操作 (CC を除く) を行ない作成する。

検量線によりシヘキサチン, 酸化ジシクロヘキシルスズおよび酸化水酸化シクロヘキシルスズの重量を求め, シヘキサチンの重量の値と酸化ジシクロヘキシルスズおよび酸化水酸化シクロヘキシルスズの重量の値

にそれぞれ係数 1.28 および 1.64 を乗じてシヘキサチンに換算したものとを和し, シヘキサチンの重量とする。

⑪ トリアジメホン (59.10.31)

1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジメチル-1-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノン

A 法 (麦・雑穀)

試料 20 g, アセトン 150 ml + 100 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5 % 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
残留物をヘキサシ-アセトニトリル分配, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサシ (5:95) 10 ml に溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈酢酸エチル-ヘキサシ (5:95) 100 ml〉, 酢酸エチル-ヘキサシ (15:85) 150 ml (トリアジメホン用), 酢酸エチル-ヘキサシ (30:70) 150 ml (トリアジメホン代謝物用)]

↓
GC [FTD, N・P-FID, 5 % OV-101, 180~220°C, 2~3 分, 0.4 ng, アセトン 8 ml (トリアジメホン), 3~4 分, 0.4 ng, アセトン 4 ml (トリアジメホン代謝物)**]

B 法 (果実, 野菜, いも類, さとうきび)

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出

↓
20 ml に濃縮, 5 % 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
アセトン 5 ml に溶解, 凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
酢酸エチル-ヘキサシ (5:95) 10 ml に溶解したのち, A 法の * 以下の操作を行なう。

トリアジメホンおよびその代謝物をそれぞれ N・P-FID・GC により定量する方法である。検量線はおのおのの標準品を用いて作成する。

検量線より求めたトリアジメホンの重量の値とトリアジメホン代謝物の重量の値に換算係数 0.99 を乗じてトリアジメホンに換算したものとを和し, トリアジメホンの重量とする。

**1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジメチル-1-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノール

⑫ ベンディメタリン (59.10.31)

N-(1-エチルプロピル)-3,4-ジメチル-2,6-ジニトロアニリン

A 法 (麦・雑穀, 豆類)

試料 20 g, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出

↓
50 ml に濃縮, 5 % 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサシ 100 ml × 2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
 残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去,
 ヘキサン 10 ml に溶解

↓
 * CC [1.5 cm, 5 w/w % 含水フロリジル 10 g, 〈ヘキサ
 ン 100 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン(5:95) 100 ml]

↓
 GC [FTD, N・P-FID, 5 % OV-17, 180~200°C, 4
 分, 0.08 ng, ヘキサン 20 ml]

B法 (野菜, いも類)

検体 20 g 相当の試料, アセトン 100 ml+50 ml で抽出

↓
 20 ml に濃縮, 5 % 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘ
 キサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
 ヘキサン 10 ml に溶解したのち, A法の*以下の操作
 を行なう。

㊸ ホセチル (59.10.31)

アルミニウム トリス (エチルホスホナート)

検体 25 g 相当の試料, 蒸留水 100 ml+50 ml で抽出
 (30分間振とう後, 毎分2000回転で20分間遠心分離
 し, 上澄み部分をろ過), 蒸留水を加え 300 ml とす
 る。

↓
 CC [1.5 cm, 陰イオン交換樹脂(Dowex SAR, OH型)
 10 ml, 0.2 N 水酸化バリウム溶液を 40 ml/l の割合で
 加えて炭酸を除去した 1 N 水酸化ナトリウム溶液 200
 ml および蒸留水 300 ml で樹脂を洗浄, 抽出液を流速
 6~7 ml/分 で流す。次いで蒸留水 200 ml で樹脂を洗
 浄, 次いで 0.2 N 水酸化バリウム溶液を 20 ml/l の割
 合で加えて炭酸を除去した 0.5 N 水酸化ナトリウム溶
 液 200 ml を流速 6~7 ml/分 で流し入れ溶出させる]

↓
 これに, あらかじめ水素型にして2倍容量の蒸留水を
 加えて15分間かくはんして洗浄した陽イオン交換樹
 脂(Dowex HCR-W2)を加え, pHを6~7に調整し,
 吸引ろ過する。蒸留水で洗浄し, 洗液をろ液に合わせ,
 蒸留水を加えて 300 ml とする。

↓
 30 ml を分取, 0.01 M シュウ酸ナトリウム溶液 5 ml
 を加え, 50°C 以下で 5 ml に濃縮

↓
 CC [1.5 cm, 陽イオン交換樹脂(ムロマック AG 50W
 X8, H⁺型) 2 ml, 蒸留水 50 ml で樹脂を洗浄, 濃縮
 液を流速 0.3~0.4 ml/分 で流し入れ, 次いで蒸留水を
 同流速で流し入れ, 溶出液 10 ml をとる]

↓

溶出液の 1 ml をメチル化装置の反応管に分取, イソ
 プロピルアルコール 5 ml を加え, ジアゾメタンが過
 剰になり, 微黄色を呈するまでジアゾメタンを通気し
 たのち, 25~30°C で15分間放置, 窒素ガスを穏やかに
 通して過剰のジアゾメタンを除去したのち, イソプロ
 ピルアルコールで 10 ml とする。

↓
 GC [FPD (P), 10 % PEG 20M: テレフタル酸(1:1),
 150~170°C, 2.5 分 (ホスホン酸エチルメチル), 2 分
 (ホスホン酸ジメチル), おおの 0.1 ng, イソプロピ
 ルアルコール 10 ml]

ホセチルおよびその代謝物をメチル化してそれぞれ
 FPD・GC で定量する方法である。検量線はホセチル
 およびホスホン酸の標準品の 25 ppm 溶液 1~20 ml
 ずつを混じ, 水で 300 ml としたものについて試料と
 まったく同様の操作を行ない作成する。

検量線よりホセチルおよびホスホン酸の重量を求め
 る。ホセチルの重量の値とホスホン酸の重量に換算係
 数 4.32 を乗じてホセチルの重量に換算したものと
 を和しホセチルの重量とする。

㊸ フェンバレレート (59.10.31)

α-シアノ-3-フェノキシベンジル-2-(4-クロロフェニ
 ル)-3-メチルブチレート

検体 20 g 相当の試料 (なつみかんの外果皮の場合は
 5 g), アセトン 150 ml+100 ml で抽出

↓
 50 ml に濃縮, 5 % 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘ
 キサン 100 ml×2 で抽出, 脱水, 溶媒留去

↓
 残留物をヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, エ
 チルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml に溶解

↓
 CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈エチルエーテル-ヘキ
 サン (15:85) 50 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン(30:
 70) 100 ml], 溶媒留去

↓
 GC [ECD, 5 % OV-17, 270~280°C, 4 分, 0.04 ng,
 アセトン 2 ml]

引 用 文 献

- 1) 後藤真康: 農薬誌 3, 169 (1978)
- 2) 後藤真康: 農薬誌 3, 315 (1978)
- 3) 後藤真康: 農薬誌 4, 219 (1979)
- 4) 加藤正男・岩永恵夫: 農薬誌 5, 271 (1980)
- 5) 阪本 剛・大井明大: 農薬誌 9, 159 (1984)
- 6) 後藤真康・加藤誠哉: 残留農薬分析法, ソフトサ
 イエンス社, 1970