解 説

環境庁告示による残留農薬の分析方法 (その 8)

1986 年 10 月～1988 年 3 月に告示された農薬

立川 裕隆, 田 中 稔*, 小泉 和夫

環境庁水質保全局土壌農薬課

(昭和 63 年 5 月 20 日受理)

Analytical Methods of Pesticide Residues Based on the Notification of Environment Agency (Part 8)

Pesticides Published on Oct. 1986–Mar. 1988

Hiroataka TACHIKAWA, Minoru TANAKA* and Kazuo KOIZUMI

Environment Agency, 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 63 年 3 月までに 214 農薬（登録が失効している農薬を除くと 201 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、これらの統編として、昭和 61 年 10 月 28 日、昭和 62 年 4 月 11 日、昭和 62 年 10 月 21 日および昭和 63 年 3 月 24 日に告示された農薬について紹介する。表 1～4 に基準値を示す。

記載方法の解説

1) 記載の順序

官報に告示された順に記載している。また、農薬名は告示のとおりである。

2) 前 処 理

原則として、米、麦類、雑穀および豆類の場合は、検体を約 0.4 mm 以下に粉碎したものを試料とする。すい

か、キャベツ等大きな検体は、大きさのそろったもの 4 個を選び、これを 4 等分したものを一つずつ集め、そのまま、あるいは必要に応じて適量の蒸留水を加え、細切均一化したものを試料とする。茶については、そのままこれを試料とする。その他のものについては、そのまま、あるいは必要に応じて適量の蒸留水を加え、細切均一化したものを試料とする。

しかし、この方法では、試料の調製中に分解してしまうものについては、個別分析法において試料調製法を指定した。

3) 試 薬 試 液

官報に告示する名称は、ややわかりにくい表現となっているが、たとえば、電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフを用いた分析法において、アセトニトリル、アセトン等について告示文章中に記述されているのは、「残留農薬試験用試薬」を意味している。

4) 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 分間振とうした後、ろ過助剤（セライト 545、ハイフロスーパーセルなど）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、水分含量の少ない試料では、抽出効率が含水させて抽出した場合のほうが著しくよいことが多い。この

* 現在：農林水産省農薬検査所生物課
Present address: Agricultural Chemicals Inspection
Station, Suzuki-cho, Kodaira 187, Japan

表1 環境庁告示による作物残留に係わる農薬の登録保留基準（昭和61年10月28日告示）

農 薬 名	残 留 基 準 (ppm)							
	米	麦・雑穀	果実	野菜	いも類	豆類	茶	そ の 他
(菌) ジチアノン ^{a)}			0.3	0.3	0.1		0.5	なつみかんの外果皮 10
(虫) チオシクラム ^{a)}	0.1		0.3	1			25	
(虫) エチオフェンカルブ ^{a)}		1	5	5	1	1		
(虫) ダイアジノン ^{a)}		0.1	0.1	0.1		0.1		さとうきび 0.1
(虫) フルシトリネート			2	0.5			15	なつみかんの外果皮 5 てんさい 0.5
(虫) ベンフラカルブ	0.2		0.5	1				
(虫) マラチオン		0.5	0.5	2	0.5	0.5		
(虫) シベルメトリン			2	5	0.05		30	なつみかんの外果皮 5 てんさい 0.2
(菌) メタラキシル	0.1		1	2	0.5			ホップ 2
(菌) オキサジキシル			1	5	1			
(草) ダイムロン	0.1							
(草) フルアジホップ			0.1	0.2	0.1	0.1		てんさい 0.1
(草) チオベンカルブ	0.1	0.1		0.2	0.05	0.2		
(草) メフェナセット	0.1							
(草) アシュラム			0.2	0.2				なつみかんの外果皮, さ とうきび 0.5, N-メトキ シカルボニルスルファニ ルアミドとして
(植調) イナベンフィド	0.05							

^{a)} 一部改正した農薬。

表2 環境庁告示による作物残留に係わる農薬の登録保留基準（昭和62年4月11日告示）

農 薬 名	残 留 基 準 (ppm)							
	米	麦・雑穀	果実	野菜	いも類	豆類	茶	そ の 他
(虫) フェンバレレート ^{a)}			1	0.5	0.05	0.1		なつみかんの外果皮 20 てんさい 0.5
(菌) フルトラニル ^{a)}	1	2	5	2	0.2			てんさい 1
(虫) フルバリネート			0.5	0.5			10	なつみかんの外果皮 5
(虫) エトフェンプロックス	0.5	0.5	2	2	0.1	0.1	10	なつみかんの外果皮 10 てんさい 0.5
(虫) シクロプロトリン	0.1							
(虫) トラロメトリン			0.5	0.5	0.05		10	なつみかんの外果皮 2
(虫) キナルホス			0.02					なつみかんの外果皮 5
(菌) テレフタル酸銅			5					なつみかんの外果皮 15
(菌) テクロフタラム	0.2							
(草) プロマシル			0.05					
(草) ベンゾフェナップ	0.1							
(草) ベンスルフロメチル	0.1							
(植調) ジクロルプロップ			3					なつみかんの外果皮 10

^{a)} 一部改正した農薬。

ため、米、麦・雑穀、豆類、抹茶については、原則として2倍量の水を加え、2時間放置した後に抽出溶媒を加え、30分間激しく振とうすることとしている。

5) 液相間の分配等

油脂の多い試料、たとえば、米や豆類などの分析にお

いては、油や黄色色素などを除去するために、「ヘキサン-アセトニトリル分配」を行なう場合が多い。この操作では、通常、アセトニトリル飽和ヘキサン 30 ml およびヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml を用い、対象農薬をアセトニトリル層に分配させる操作を2回繰り返し、

表 3 環境庁告示による作物残留に係わる農薬の登録保留基準 (昭和 62 年 10 月 21 日告示)

農 薬 名	残 留 基 準 (ppm)						
	米 麦・雑穀	果実	野菜	いも類	豆類	茶	そ の 他
(菌) トリアジメホン ^{a)}	0.5	0.5	1	0.2		20	さとうきび 0.5
(虫) ジフルベンズロン		1				20	なつみかんの外果皮 5
(虫) ビリミカーブ		1	2	0.1			
(菌) トルクロホスメチル	0.1		2	0.1			てんさい 2
(菌) フェナリモル		1	0.3				
(菌) ジクロメジン	1						
(草) メトラクロール	0.1		0.1	0.1	0.1		てんさい 0.1
(草) プタミホス	0.05	0.1	0.05	0.2	0.05		
(草) グルホシネート	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.5	

^{a)} 一部改正した農薬。

表 4 環境庁告示による作物残留に係わる農薬の登録保留基準 (昭和 63 年 3 月 24 日告示)

農 薬 名	残 留 基 準 (ppm)						
	米 麦・雑穀	果実	野菜	いも類	豆類	茶	そ の 他
(草) ニトラリン ^{a)}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
(草) グリホサート ^{a)}	0.2	0.2	0.2	0.2			さとうきび 0.2, <i>N</i> -(ホスホノメチル)グリシンとして
(草) ペンタゾンおよび同ナトリウム塩 ^{a)}	0.2	0.2	0.2		0.2		ペンタゾンとして
(虫) シハロトリン		0.5	0.5	0.05		15	てんさい 0.2
(草) クロメプロップ	0.1						
(草) フェノキサプロップエチル		0.1	0.1	0.1	0.1		てんさい 0.1
(草) エスプロカルブ	0.1						

^{a)} 一部改正した農薬。

アセトニトリル層を合わせてアセトニトリル飽和ヘキサン 50 ml で洗浄する。

茶については、抹茶以外の茶を想定した熱湯浸出液を調べる場合には、有機溶媒による抽出の際に乳化し、液層を分離するのが困難になることを防ぐため、熱湯抽出の後に除タンニン操作（一般には酢酸鉛を用いる）を行なうことが多い。しかし、この操作により、回収率が低下してしまう場合があるので、除タンニン操作は、とくに必要な場合のみ行なうものとしている。

クリーンアップの一部として、「凝固液精製」を行なうことがある。この操作では、通常、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、緩やかに振り混ぜ、5 分間放置した後吸引ろ過し、アセトンと凝固液の混液（通常 1:1, 50 ml）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、詳細は各論を参照されたい。

また、脱水では通常無水硫酸ナトリウムを 20 g 程度加え、時々振り混ぜながら 30 分間放置した後ろ過する。しかし、無水硫酸ナトリウムの使用量は、完全に脱水ができるよう適宜調整する必要がある。20 g 以外の値で告示している場合については、() 内にその量を記載した。

6) カラムクロマトグラフィー

カラムクロマトグラフィー (CC) については、[] 内に、順に、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。

また、告示では「カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム」とした固定相は、たとえば、Floridin 社製の「Florisol」のことを示すものであり、本稿では

「フロリジル」と記載した。

7) 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、順に、検出器の種類、固定相液体の種類と濃度、カラム内径×長さ、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、最終試料溶液量を記載した。ここで、検出器の種類については、電子捕獲型検出器：ECD、アルカリ熱イオン型検出器：FTD、炎光光度型検出器(リン用フィルター)：FPD-P、同(イオウ用フィルター)：FPD-S、高感度窒素・リン検出器：NPD という略称を用いた。また、定量すべき農薬以外の物質を所定の反応により変換し、検量線を作成する方法を告示している農薬があるが、こうした薬剤については、検出可能であるべき農薬の量において、変換前の物質の量を記載した。なお、固定相液体の種類は商品名の一例を示したが、このものが最適とは限らないので、試料に応じて適当なものを選択されたい。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条件を選ぶ必要がある。また、ピークがテーリングする傾向がある物質に対しては、よく使い込んだカラムを使用したほうがよい。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)については、[]内に、順に、検出器の種類および()内に測定波長、充填剤の種類、カラム内径×長さ、溶離液の組成、保持時間、検出可能であるべき農薬の量、最終試料溶液量を記載した。検出器の種類においてUVと記したのは、紫外分光光度計を意味する。HPLCについてもGC同様機器に応じた最適条件を選ぶ必要がある。

その他、試料の輸送・保存、試薬・器具、および上記操作の詳細等については、本誌に記載しなかったが、これらについては、官報に掲載された告示の本文や参考書(たとえば、後藤真康・加藤誠哉、残留農薬分析法(1980)、ソフトサイエンス社、および同増補版(1987))を参照されたい。

また、いうまでもないが、農薬の残留分析には有機溶媒をはじめとして引火性や有害性のある物質を使用するので、実施するにあたっては、完全に試験を行なうよう留意されたい。

分 析 法

① ジチアノン (61.10.28 一部改正)

2,3-ジシアノ-1,4-ジチアアントラキノン

A法(果実、野菜、いも類)

検体 500 g 当り、果実および野菜は 50 ml、いも類は 500 ml の 4 N 塩酸を加えて磨砕均一化したものを試

料とする。

↓
検体 50 g 相当の試料、なつみかんの外果皮の場合は 5 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 で転溶、脱水、ヘキサン 20 ml で洗浄、酢酸 0.5 ml を加え、溶媒留去、ベンゼン 10 ml で溶解

↓
* CC [2 cm, 5 % 含水シリカゲル 15 g, 〈ベンゼン 40 ml〉, ベンゼン 60 ml], 酢酸 0.5 ml を加え、溶媒留去、ジクロロメタン 10 ml で溶解

↓
CC [2 cm, フロリジル 15 g, 〈ジクロロメタン 40 ml〉, ジクロロメタン 60 ml], 酢酸 0.5 ml を加え、溶媒留去

↓
HPLC [UV (254 nm), Unisil Pack 5C₁₈, 2~5 mm ×20~50 cm, 酢酸-メタノール-水 (1:80:20), 3~4 分, 5 ng, 5 % 酢酸含有メタノール 4 ml]

B法(抹茶)

試料 10 g, 4 N 塩酸 1 ml を加え、アセトン 100 ml+50 ml で抽出、溶媒留去、アセトン 50 ml で溶解

↓
凝固液処理、ヘキサン 50 ml×2 で転溶、脱水、ヘキサン 20 ml で洗浄、酢酸 0.5 ml を加え、溶媒留去

↓
ベンゼン 10 ml で溶解し、* 以下の操作を行なう。

C法(茶(抹茶を除く))

試料 12 g, 100°C の水 720 ml で抽出

↓
600 ml を分取、アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加え、約 10 秒間軽く振り混ぜ 5 分間放置、ろ過、蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
塩酸 5 ml を加え、ヘキサン 100 ml×2 で転溶、脱水、ヘキサン 20 ml で洗浄、溶媒留去

↓
ベンゼン 10 ml に溶解し、* 以下の操作を行なう。

従来の告示分析法は、試料を多量に要し、また、分析精度が劣ることなどから、分析法を変更し、告示したものである。なお、ジチアノンは植物成分と反応して分解するので、試料は凍結保存する必要がある。また、溶液中でも不安定であるので、分析は 1 日で行なうことが望ましい。最初のアセトン抽出後の濃縮は 40 ml 程度でも、また、CC 精製のカラム内径は 1.5 cm でもよい。

HPLC の固定相としては Unisil Pack 5C₁₈ のほか、Nucleosil 10C₁₈ など他の ODS シリカゲル (5~10 μm) を使用してもよい。

② チオシクラム (61.10.28 一部改正)

N,N'-ジメチル-1,2,3-トリチアン-5-イルアミン シュウ酸塩

A法 (米)

*¹ 試料 20 g, 1 % システイン含有 0.02 N 塩酸 150 ml + 100 ml で抽出

*² 2 % 塩化ニッケル・6 水塩 5 ml, アンモニア水 5 ml を加え, 10 分間振とう

*³ ジクロロメタン 100 ml × 2 で 1 分間緩やかに振り混ぜ転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 1 % シュウ酸含有メタノール 0.2 ml を加え, 30°C 以下で 50 ml に濃縮, ジクロロメタン 10 ml で洗浄, 30°C 以下で 1 ml に濃縮

*⁴ メタノール 4 ml を加え, 30°C 以下で濃縮
GC [FPD-S, 10 % PEG 20 M, 3 mm × 50 ~ 100 cm, 140 ~ 170°C, 4 分, 1 ng, メタノール 2 ml]

B法 (果実, 野菜)

検体 20 g 相当の試料について *¹ および *² の操作を行なう。

室温で窒素ガスを通じることにより溶媒留去, 凝固液処理 (洗浄時にアセトンを使用しない), ジクロロメタン 150 ml で洗浄, 水層をアンモニアにより pH 10 に調整

ジクロロメタン 100 ml × 2 で 1 分間緩やかに振り混ぜ転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 1 % シュウ酸含有メタノール 0.2 ml を加え, 30°C 以下で 1 ml に濃縮

室温で窒素ガスを通じることにより溶媒留去, ジクロロメタン-ヘキサン (2:8) 10 ml で溶解

CC [1.5 cm, 6 % 含水アルミナ 5 g, <ジクロロメタン-ヘキサン (2:8) 20 ml>, ジクロロメタン-ヘキサン (1:1) 20 ml], 1 % シュウ酸含有メタノール 0.2 ml を加え, 30°C 以下で 1 ml に濃縮

*⁴ 以下の操作を行なう。

C法 (抹茶)

試料 5 g について *¹ および *² の操作を行なう。

*⁵ 塩化ナトリウム 100 g を加え, ヘキサン 100 ml × 2 で 1 分間緩やかに振り混ぜ転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄

1 % シュウ酸含有メタノール 0.2 ml を加え, 30°C 以下で 50 ml に濃縮, ヘキサン 10 ml で洗浄, 30°C 以下で 1 ml に濃縮

*⁴ 以下の操作を行なう。

D法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

300 ml を分取, システイン 3 g および 2 N 塩酸 3 ml を加え, 5 分間激しく振とう

2 % 塩化ナトリウム・6 水塩 5 ml, アンモニア水 5 ml を加え, 10 分間振とう

*⁵ 以下の操作を行なう。

従来の告示分析法との変更点は以下のとおりである。すなわち, ネライストキシンの生成を安定化させるため, *² のネライストキシン生成操作において, 塩化ニッケル溶液を加えることとした。また, 濃縮操作における損失を抑えるため, *³ においてシュウ酸含有メタノールを加えることとした。また, 従来法では, 野菜について共存物質が多く適用できなかったので, 分析法を新しく定め, 果実の分析法もこれに合わせた。

本法は, チオシクロラムの代謝物ネライストキシンも同時に定量する方法であり, *² の操作によりチオシクロラムをネライストキシんに変換した後, 定量する。ネライストキシンは揮発性が大きいので, 溶媒の濃縮等は低温下で行なう必要がある。

検量線はネライストキシシンシュウ酸塩を用いて作成する。検量線よりネライストキシシンシュウ酸塩の重量を求め, 係数 1.13 を乗じてチオシクロラムの重量を求める。

③ フルシトリネート (61.10.28)

(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (S)-2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-3-メチルブチレート

A法 (果実, 野菜, 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 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

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 (1:9) 10 ml で溶解

**CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, <エチルエーテル-ヘキサン (1:9) 50 ml>, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 120 ml], 溶媒留去

GC [ECD, 5 % OV-17, 3 mm × 50 cm, 240 ~ 250°C, 4 分, 0.1 ng, アセトン 8 ml]

B法 (抹茶)

試料 10 g に水 20 ml を加えて 2 時間放置, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

* の操作を行ない, アセトン 50 ml に溶解

凝固液処理, 塩化ナトリウム 5 g を加え, ヘキサン 50 ml × 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

エチルエーテル-ヘキサン (1:9) 10 ml で溶解し, ** 以下の操作を行なう。

表 5 現在食用作物に登録されている合成ピレスロイド系殺虫剤

一 般 名 [商品名®・開発会社]	構 造 式	登録保留基準 (ppm)	GC 保持時間 ^{a)} および最小検出量 ^{a)}	CC 条 件 ^{a)}
Cycloprothrin シクロプロトリン [シクロサル®] [CSIRO (豪) / 日本化薬]		62.4, 11 告示 米 0.1	33.33 分 0.01 ng	エチルエーテル／ヘキサン <15/85 50 ml> 3/7 100 ml フロリジル 10 g
Cyhalothrin シハロトリン [サイハロン®] [ICI (英)]		63.3, 24 告示 果実・野菜 0.5, いも類 0.05, てんさい 0.2, 茶 15	4.16 分 0.01 ng 0.2 ng (NPD)	エチルエーテル／ヘキサン <5/95 50 ml> 15/85 120 ml フロリジル 5 g
Cypermethrin シベルメトリン [アグロスリン®] [英国 NRDC / 住友化学]		61.10, 28 告示 果実 2, 野菜 5, 夏柑外 果皮 5, いも類 0.05, 茶 30, てんさい 0.2	8.85 分 0.005 ng 0.2 ng (NPD)	エチルエーテル／ヘキサン <5/95 100 ml> 3/7 100 ml フロリジル 5 g
Fenvalerate フェンバレレート [スミサイジン®] [住友化学]		59, 10, 31 告示 62, 4, 11 改正 果実 1, 野菜・てんさい 0.5, 夏柑外果皮 20, い も類 0.05, 豆類 0.1	11.76 分 12.81 分 0.01 ng	エチルエーテル／ヘキサン <15/85 50 ml> 3/7 100 ml フロリジル 10 g
Flucythrinate フルシトリネート [ペイオフ®] [サイアナミッド(米)]		61.10, 28 告示 果実 2, 野菜 0.5, 夏柑 外果皮 5, てんさい 0.5, 茶 15	9.27 分 10.18 分 0.01 ng 0.5 ng (NPD)	エチルエーテル／ヘキサン <1/9 50 ml> 15/85 120 ml フロリジル 5 g
Fluvalinate フルバリネート [マブリック®] [ゾエコン(米) / 三菱化成]		62.4, 11 告示 果実・野菜 0.5, 夏柑外 果皮 5, 茶 10	14.48 分 0.005 ng 0.2 ng (NPD)	エチルエーテル／ヘキサン <15/85 50 ml> 3/7 70 ml フロリジル 5 g

Permethrin ペルメトリン [アディオン®] [英国 NRDC/住友化学]	60.3.27 告示 果実 5, 野菜 3, 夏柑外果 皮 15, いも類 0.2, 茶 20	5.64 分 0.02 ng	<ヘキサン/50 ml> アセトン/ヘキサン 5/95 50 ml フロリジル 10 g
Tralomethrin トラロメトリン [スカウト®] [ルセル-ユクラフ(仏)]	62.4.11 告示 果実・野菜 0.5, 夏柑外果 皮 2, いも類 0.05, 茶 10 Deltamethrin ^{a)} 含む,	16.26 分 0.005 ng 0.5 ng (NPD)	エチルエーテル/ヘキサン <5/95 50 ml> 3/7 100 ml フロリジル 5 g

表中, 夏柑外果皮とあるのは「なつみかんの外果皮」.

- a) GC 中で tralomethrin は deltamethrin に熱分解されるので分別定量する必要はない.
 b) 測定条件 分離管: 5% OV-101, 長さ: 50 cm, 内径: 2.6 mm, キャリヤガス量: 100 ml/分, カラム温度: 200°C (加藤誠哉ら: 第10回農薬残留分析研究資料, 分離管, p. 30, 1986). 環境庁告示法では原則としてピークを一つにするため等の理由により目的物質が 3~4 分で流出するようにしているのので, 実際の保持時間は, もっと接近することになる.
 c) 各薬剤を約 3 分に流出させた場合の最小検出量. とくに記していない場合には ECD を検出器とした場合.
 d) 環境庁告示法による CC 精製条件. 展開溶媒のうち, < > 内に記したものは廃棄するフラクションである.

C法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓
300 ml を分取, アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加えろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
塩化ナトリウム 20 g を加え, ヘキサン 100 ml × 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
エチルエーテル-ヘキサン (1:9) 10 ml で溶解し, ** 以下の操作を行なう.

昭和 61 年 10 月, 62 年 4 月および 63 年 3 月の告示により, 作物残留に係わる登録保留基準を告示している合成ピレスロイド系殺虫剤は表 5 に示したとおり 8 薬剤となった. これらの薬剤は, GC 保持時間にある程度の差があるが, 定性定量をする際には十分注意をする必要がある. ピレスロイド剤にはいくつかの異性体が存在するが, 環境庁告示分析法では, 原則としてピークは見掛け上, 1 本になるような GC 条件としている.

④ ベンフラカルブ (61.10.28)

エチル *N*-[2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル (メチル) アミノチオ]-*N*-イソプロピル-β-アラニナート

I. ベンフラカルブ (以下 BF) またはカルボフラン (以下 CF)

A法 (米)

試料 20 g, M/15 リン酸塩緩衝液 (pH 8, 以下緩衝液) 40 ml を加え, 2 時間放置

↓
*1 0.5 N 硝酸銀 2 ml を加え, メタノール 100 ml で抽出, メタノール-緩衝液 (3:2) 80 ml で再抽出

↓
2% 塩化ナトリウム 600 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml + 50 ml で転溶, 脱水 (40 g), ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 10 ml に濃縮, 四塩化炭素 10 ml を加える.

↓
*2 CC [1.5 cm, シリカゲル *3 10 g + 硝酸銀アルミナ 2 g, 酢酸エチル-ヘキサン (15:85) 70 ml + 酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 100 ml], 初めの 70 ml (BF 液) と後の 100 ml (CF 液) は分け, おのおの溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, ウルトラボンド 20M, 2~4 mm × 30~150 cm, 220~240°C (BF) 160~180°C (CF), 4 分 (BF, CF), 0.2 ng, アセトン 2 ml]

B法 (果実, 野菜)

検体に当重量の緩衝液を加え, 磨砕均一化

↓
検体 20 g 相当の試料について *1 以下の操作を行なう.

II. 3-ヒドロキシカルボフラン (以下 OH)

A法 (米)

試料 10 g, 0.25 N 塩酸 150 ml により1時間還流煮沸抽出

↓

*4 0.25 N 塩酸 50 ml で洗浄, 塩化ナトリウム 50 g および 1% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶

↓

脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 10 ml で溶解

↓

CC [1.5 cm, シリカゲル*3 10 g, <酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 200 ml+酢酸エチル-ヘキサン (4:6) 50 ml>, 酢酸エチル-ヘキサン (4:6) 100 ml], 溶媒留去

↓

GC [FTD または NPD, ウルトラボンド 20 M, 2~4 mm×30~150 cm, 180~200°C, 4分, 0.2 ng, アセトン 1 ml]

B法 (果実, 野菜)

検体に等重量の緩衝液を加え, 磨砕均一化

↓

検体 20 g 相当の試料について 0.3 N 塩酸 100 ml により1時間還流煮沸抽出

↓

*4 以下の操作を行なう (ただし最終液量は 2 ml).

本品は分解されやすいので, 試料の保存や濃縮操作には注意を要する.

*1 の操作で硝酸銀を加えているのは, ベンフラカルブは SH 化合物と反応して多硫化物を生成しやすいので, この反応を抑えることを目的としたものである. また, 上記 CC 精製は, *3 のシリカゲルとしてメルク社製 Kieselgel 60 (Art. 7734) を用いた場合であるので, 他のものを使用する場合には溶出位置を確認する必要がある. なお, 硝酸銀アルミナとは, アルミナを活性化した後, 50%硝酸銀溶液を 5%含有させたもので, シリカゲルに重ねて使用する.

また, *4 の操作でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えているのは, 細かい沈殿物を凝固させて分離しやすくさせるためであるが, 加えすぎるとかえって分離しにくくなるので, 液層の分離状況を見ながら適当量を加える必要がある. なお, OH の溶出位置は混在物の存在により微妙に変化するので, 注意を要する. また, OH はピークが多少テーリングする傾向がある.

GC の充填剤としては, ウルトラボンド 20M のほか, BF については 1.95% OV-210+1.5% OV-17 など, CF については 1.95% OV-210+1.5% OV-17, 10% DC-200 など, OH については 1.95% OV-210+1.5% OV-17, 5% OV-17などを固定相液体として用いてもよい.

検量線は, おおのこの標準品を用いて作成する. 検量線により BF, CF および OH の重量を求め, CF および OH の重量の値にそれぞれ係数 1.85 および 1.73 を乗じて BF に換算したものとを和して, BF の重量

とする.

⑤ マラチオン (またはマラソン) (61.10.28)

S-1,2-ビス(エトキシカルボニル)エチル O,O-ジメチル ホスホロジチオアート

A法 (麦・雑穀, 豆類)

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓

5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓

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 で溶解

↓

* CC [1.5 cm, フロリジル 5 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 (5:95) 100 ml], 溶媒留去

↓

GC [FTD, FPD-P または NPD, 5% DC-200, 3~4 mm×100~150 cm, 200~220°C, 3~4分, 0.4 ng, アセトン 8 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 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓

* 以下の操作を行なう.

マラチオンはかなり不安定で分解されやすいので, 保存する場合には試料を磨砕せずに凍結保存する. しかし, なるべく速やかに分析に供することが望ましい. GC の固定相液体として DC-200 を用いた場合, ジメチルビンホスおよびフェンチオン (MPP) といった有機リン化合物, および殺菌剤であるがジクロフルアニリドの保持時間が接近していることが知られているので注意すること. このほか固定相液体としては OV-210, QF-1 および OV-17 などを使用してもよい.

⑥ シベルメトリン (61.10.28)

(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (1RS,3RS)-(1RS,3SR)-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

A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 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 50 ml で溶解

↓

凝固液処理, 塩化ナトリウム 5 g を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓

**CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 100 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン (3:7) 100 ml], 溶媒留去

↓

GC [ECD, 2% OV-101, 3 mm×50 cm, 230~250°C, 3 分, 0.02 ng, アセトン 40 ml]

B 法 (抹茶)

試料 5 g に水 20 ml を加えて 2 時間放置, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓

* 以下の操作を行なう。

C 法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓

300 ml を分取, アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加えろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓

塩化ナトリウム 20 g を加え, ヘキサン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓

エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解し, ** 以下の操作を行なう。

本品についてもイオウ化合物が多い試料については, フロリジル精製の際にフロリジルに硝酸銀を混合したものを用いるとよい。

⑦ メタラキシル (61.10.28)

メチル *N*-(2-メトキシアセチル)-*N*-(2,6-キシリル)-DL-アラニナート

A 法 (米)

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓

*1 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓

*2 アセトン 20 ml で溶解, 凝固液処理 (ただし, 洗浄時のアセトン:凝固液=2:5), ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ジクロロメタン (15:85) 10 ml で溶解

↓

*3 CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈アセトン-ジクロロメタン (15:85) 40 ml〉, アセトン-ジクロロメタン (3:7) 80 ml], 溶媒留去

↓

GC [FTD または NPD, 5% OV-17, 3 mm×100~150 cm, 180~200°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 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

↓

*1 の操作を行なう。

↓

アセトン-ジクロロメタン (15:85) 10 ml で溶解し, *3 以下の操作を行なう。

C 法 (ホップ)

試料 5 g, アセトン 100 ml+50 ml 抽出, 40 ml に濃縮

↓

*1~*3 の操作を行ない, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓

CC [1.5 cm, 硝酸銀アルミナ*4 5 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 (3:7) 100 ml], 溶媒留去

↓

GC [FTD または NPD, 5% OV-17, 3 mm×100~150 cm, 180~200°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 20 ml]

*4 の硝酸銀アルミナは, アルミナを活性化した後, 水分を 15% 含ませ, これに粉碎した硝酸銀を 10% になるように加えて十分混ぜ合わせたものであり, 用時調製する。ホップについて分析する場合にはとくに必要である。アルミナは蒸留水により活性を落としたもののほうがよい。

GC の固定相液体としては, OV-3 などを使用してもよい。なお, 本品はピークがテーリングする傾向がある。

⑧ オキサジキシル (61.10.28)

2-メトキシ-*N*-(2-オキソ-1,3-オキサゾリジン-3-イル)アセト-2',6'-キシリジド

検体 20 g 相当の試料, アセトン 200 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓

5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で洗浄, ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (3:7) 10 ml で溶解

↓

CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈アセトン-ヘキサン (3:7) 30 ml〉, アセトン-ヘキサン (1:1) 50 ml], 溶媒留去

↓

GC [FTD または NPD, ウルトラボンド 20M, 2~4 mm×100~150 cm, 220~240°C, 4 分, 0.1 ng, アセトン 8 ml]

最初のアセトン抽出は, 100 ml+50 ml でもよい。なお, GC の固定相液体についてはウルトラボンド 20M 以外の実施例があまりなく, ウルトラボンド 20M が最適である。

⑨ **ダイムロン** (61.10.28)1-(α,α -ジメチルベンジル)-3-(β -パラトリル)尿素

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 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 で転溶, 脱水 (40 g), ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, クロロホルム 10 ml で溶解↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈クロロホルム 40 ml〉, アセトン-クロロホルム (6:94) 40 ml], 溶媒留去↓
1 N 塩酸 100 ml を加え, 6 時間加熱還流, 冷却器を蒸留水 20 ml で洗浄, 蒸留水 30 ml で洗い入れ, ヘキサン 50 ml×3 で洗浄↓
30% 水酸化ナトリウム 20 ml を加え, ヘキサン 50 ml×3 で転溶, 脱水 (40 g), ヘキサン 20 ml で洗浄↓
* 0.1% トリクロロアセチルクロリドヘキサン溶液 2 滴および 0.1% ピリジニアセトン溶液 2 滴を加え, 時々振りながら 30 分間放置, 溶媒留去↓
GC [ECD, 10% XE-60, 3 mm×100~200 cm, 170~200°C, 4~6 分, 0.008 ng, ヘキサン 25 ml]本法は, 酸分解して生じたトルイジンを*の操作によりトリクロロアセチル化して定量する方法である。フロリジル精製の際のクロロホルムは用時調製する。また, 検量線は *p*-トルイジンについて*の操作を行ない, トリクロロアセチル化して作成する。検量線より *p*-トルイジンの重量を求め, 係数 2.50 を乗じてダイムロンの重量を求める。⑩ **フルアジホップ** (61.10.28)

ブチル (RS)-2-[4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジノキシ)フェノキシ]プロピオナート

検体 20 g 相当の試料 (豆類の場合は試料 20 g), 6 N 塩酸 2 ml を加え, アセトニトリル 100 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓
5% 塩化ナトリウム 100 ml および 6 N 塩酸 5 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水 (40 g), ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去↓
*¹ メタノール 25 ml で溶解, 1 N 水酸化ナトリウム 25 ml を加え, 1 分間振とうし, 25°C で 5 分間放置↓
5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 6 N 塩酸 10 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 1 ml に濃縮, 空気を通ずることにより乾固↓
*² メチル化試薬 (BF₃ エチルエーテル 10 g+メタノール 25 g) 1 ml を加え, 70°C で 10 分間加熱, 5% 塩化ナ

トリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓
*³ CC [1.5 cm, フロリジル 5 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 (1:1) 100 ml], 溶媒留去↓
GC [FTD または NPD, 3% OV-17, 3~4 mm×100~150 cm, 220~240°C, 4 分, 0.4 ng, ヘキサン 2 ml]本法は, フルアジホップを水酸化ナトリウムにより加水分解し, 主要な代謝物である (RS)-2-[4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジノキシ)フェノキシ]プロピオン酸 (フルアジホップ酸) とともに*² の操作によりメチルエステル化して得られたフルアジホップ酸メチルを定量する方法である。検量線は, フルアジホップ酸について*¹~*³ の操作を行ない, フルアジホップ酸メチルの重量を求め, 係数 1.17 を乗じてフルアジホップの重量を求める。⑪ **チオベンカルブ** (またはベンチオカーブ)

(61.10.28)

S-4-クロロベンジル *N,N*-ジエチルチオカルバマート

試料 20 g (野菜およびいも類の場合は検体 50 g 相当の試料), アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 50 ml に濃縮

↓
飽和塩化ナトリウム溶液 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 50 ml で溶解↓
凝固液処理 (ただし, 洗浄時の液量は 100 ml), ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水 (40 g), ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, ジクロロメタン-ヘキサン (1:1) 10 ml で溶解↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 10 g+硝酸銀アルミナ 10 g, 〈ジクロロメタン-ヘキサン (1:1) 50 ml〉, ジクロロメタン 80 ml], 溶媒留去↓
GC [FTD または NPD, 5% DC-200, 2~4 mm×100~150 cm, 170~200°C, 2~4 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml (野菜およびいも類の場合は同 10 ml)]

GC の固定相液体としては, 無極性から強極性のものまで幅広く使用することができる。

⑫ **メフェナセツト** (61.10.28)2-(2-ベンゾチアゾリルオキシ)-*N*-メチルアセトアニリド

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 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 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗

浄, 溶媒留去, アセトン 20 ml で溶解

↓
凝固液処理 (ただし, 洗浄時のアセトン: 凝固液=2:5), ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈アセトン-ヘキサン (5:95) 60 ml〉, アセトン-ヘキサン (15:85) 60 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 2% OV-17, 3 mm×100 cm, 230~240°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

メフェナセツトはテーリングする傾向が若干あること, ならびに GC における保持時間が長いことから, カラム温度を比較的高めにするとともに, カラム長さを短くし, 液相を低濃度にする, ピークの形状をよくすることができる. GC の固定相液体としては, OV-101 や OV-330 などを使用してもよい.

⑬ アシュラム (61.10.28)

N-メトキシカルボニルスルファニルアミドナトリウム

試料 20 g, メタノール 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮, 1 N 塩酸で pH を 2~3 に調整

↓
凝固液処理 (ただし, 最初に加える凝固液の量は 5 ml, 洗浄液は凝固液を蒸留水で 10 倍に希釈したものを 25 ml 使用する), 酢酸エチル 30 ml×3 で転溶, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄

↓
* 上記液をメチル化装置 (図 1) の反応管に入れ, N₂ ガスを穏やかに通じることにより反応させる. ジアゾメタン発生管において発生したジアゾメタンが過剰になり微黄色を呈するまで通気し, 反応液を室温で 15 分放置する.

↓
溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (1:1) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈酢酸エチル-ヘキサン (1:1) 20 ml〉, 同混液 60 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 2% OV-101, 3 mm×30~50 cm, 200~230°C, 4 分, 0.4 ng, メタノール 4 ml]

本法は, *N*-メトキシカルボニルスルファニルアミド (アシュラム) を分析対象とするが, 本品は GC の充填剤に吸着されやすく分析がきわめて難しいので, * の操作により *N*-メチル体を生成し定量する方法を告示している. しかし, この *N*-メチル体も充填剤に吸着されやすく, クロマトグラム上にピークが現れない場合もある. この場合には短めのカラムを用いるなどの工夫が必要である.

アシュラムは溶媒中で乾固すると, 損失しやすいという報告もある. これは, *N*-メチル化することにより

図 1 メチル化装置の一例

(I) エチルエーテル管, (II) ジアゾメタン発生管, (III) 反応管.

抑えられるが, 乾固させないほうがよい.

⑭ イナベンフィド (61.10.28)

4-クロロ-2-(α -ヒドロキシベンジル) イソニコチンアミド

試料 20 g, アセトン 100 ml + アセトン-蒸留水 (3:7) 100 ml で抽出, 70 ml に濃縮

↓
ヘキサン 100 ml を加え, 2 N 塩酸 150 ml で抽出, ヘキサン 50 ml を加え水層を分取, 10 N 水酸化ナトリウムにより中和

↓
ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水 (40 g), ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, クロロホルム 5 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈クロロホルム 100 ml〉, アセトニトリル-クロロホルム (5:95) 200 ml], 溶媒留去, ベンゼン 5 ml で溶解, 5% 無水クロロ酢酸ベンゼン溶液 10 ml を加える.

↓
* ピリジン 0.1 ml を加え 30 分間激しく振とう, 蒸留水 50 ml を加えベンゼン 30 ml で転溶, 飽和炭酸水素ナトリウム溶液 50 ml で洗浄, さらに蒸留水 50 ml で洗浄, 脱水, ベンゼン 10 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (3:7) 5 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 10 g, 〈アセトン-ヘキサン (3:7) 50 ml + アセトン-ヘキサン (4:6) 30 ml〉, アセトン-ヘキサン (4:6) 90 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, ウルトラボンド 20 M, 2~4 mm×100~150 cm, 240~250°C, 4 分, 0.02 ng, アセトン 20 ml]

イナベンフィドはそのままでは, 融点が高い (210~212°C) ので GC 定量は適さず, また, HPLC 定量では感度が低くやはり適していない. そこで, イナベンフィドをフロリジル CC で分離した後, * の操作でクロロアセチル化してから定量する方法を告示した. イナベンフィドは pH 5 以上では不安定であるので, ヘキサン洗浄の際には塩酸を加えることとした.

検量線は、イナベンフィドについて*以下の操作を行ない、クロロアセチル化して作成する。
GCの固定相液体としては、OV-1などを使用してもよい。

⑮ フルバリネート (62.4.11)

(*RS*)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (*R*)-2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルアニリノ)-3-メチルブタノアート

A法 (果実, 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

↓
* 5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 50 ml で溶解

↓
凝固液処理, 塩化ナトリウム 5 g を加え, ヘキサン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓
**CC [1.5 cm, フロリジル 5 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 (3:7) 70 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 2% OV-101, 3 mm $\times$ 50 cm, 230~250°C, 3分, 0.02 ng, ヘキサン 40 ml]

B法 (抹茶)

試料 5 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓
* 以下の操作を行なう。

C法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓
300 ml を分取, アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加えろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
塩化ナトリウム 20 g を加え, ヘキサン 100 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓
** 以下の操作を行なう。

フルバリネートは GC の保持時間が長いので, カラム温度を高くする必要がある。したがって, 固定相液体には高温で使用可能なもの, OV-101 や OV-17 などを用いる。本品の GC における保持時間はフェンバレートおよびトラロメトリンとは近いので, 定性分析の際には注意を要する。

⑯ エトフェンプロックス (62.4.11)

2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル 3-フェノキシベンジル エーテル

A法 (米, 麦・雑穀, 果実, 野菜, いも類, 豆類, てんさい)

試料 20 g (果実, 野菜, いも類, てんさいの場合は, 検体 20 g 相当の試料), アセトン 100 ml+50 ml で抽出, アセトンを加えて 200 ml 定容とする。

↓
*1 40 ml を分取, 5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 10 ml で溶解

↓
*2 CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <ヘキサン 50 ml>, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 70 ml], 溶媒留去, クロロホルム 1 ml で溶解

↓
*3 ヨードトリメチルシラン 100 μ l を加え, 栓をして 25~30°C で 90 分間放置, ヘキサン 50 ml および 0.01% チオ硫酸ナトリウム 30 ml を加えて 5 分間激しく振とう, ヘキサン層を分取, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, ヘキサン 10 ml で溶解

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

↓
GC [ECD, 5% OV-17, 3 mm $\times$ 100 cm, 170~200°C, 3分, 0.008 ng, ヘキサン 20 ml]

B法 (抹茶)

試料 10 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮, アセトンを加え 100 ml 定容とする。

↓
*1 以下の操作を行なう。

C法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓
120 ml を分取, 塩化ナトリウム 6 g を加え, ヘキサン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, ヘキサン 10 ml で溶解

↓
*2 以下の操作を行なう。

エトフェンプロックスは殺虫活性は合成ピレスロイド系殺虫剤に類似するが, エステルではなくエーテルであり, C, H, O のみからなる薬剤で, このままでは適当な検出器がない。そこで, *3 の操作によりヨウ化 3-フェノキシベンジルに変換し, これを ECD を用いることにより定量する方法を告示した。生成したヨウ化 3-フェノキシベンジルは光に対して不安定であるので, ただちに分析する場合はよいが, そうでない場合には注意する必要がある。また, *4 でフロリジル CC 精製した後は, 褐色の容器を用いる。

GC の固定相液体としては, OV-17 のほか, OV-101, OV-210 などを使用してもよい。

検量線は, エトフェンプロックスについて *3 の操作を行ない, ヨウ化 3-フェノキシベンジルを生成し, これをヘキサンに溶解させたものを使用して作成する。

⑩ シクロプロトリン (62.4.11)

(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (RS)-2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル) シクロプロパンカルボキシラート

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓
5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml ×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
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 で溶解

↓
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 (3:7) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 3% OV-101, 2~3 mm × 30~50 cm, 230~250°C, 3分, 0.04 ng, アセトン 20 ml]

シクロプロトリンは, ビレスロイド系殺虫剤の中で最も保持時間が大きい薬剤で, カラム温度を高くした上で短いカラムを使用しないとピークが現われない。このため, 異性体はまったく分離できず, 本法でも 1本のピークとなる。

GC の固定相液体としては, OV-17, QF-1 などを使用してもよい。

⑪ トラロメトリン (62.4.11)

(S)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (1R,3S)-2,2-ジメチル-3-(1,2,2,2-テトラブromoエチル) シクロプロパンカルボキシラート

A法 (果実, 野菜, いも類)

検体 500 g 当りリン酸 50 g を加え磨砕均一化, 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

↓
*1 5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml ×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
*2 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 (5:95) 10 ml で溶解

↓
*3 CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, <エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 50 ml>, エチルエーテル-ヘキサン (3:7) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5% OV-210, 3 mm × 50 cm, 240~270°C, 4分, 0.04 ng, ヘキサン 20 ml]

B法 (抹茶)

試料 5 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓
*1 の操作を行ない, アセトン 50 ml に溶解

↓
凝固液処理, 塩化ナトリウム 5 g を加え, ヘキサン 50 ml ×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
*3 以下の操作を行なう。

C法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓
300 ml を分取, アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加えろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

↓
塩化ナトリウム 20 g を加え, ヘキサン 100 ml ×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
*3 以下の操作を行なう。

トラロメトリンは, GC 中でデルタメトリンに熱分解される。したがって, 本法では, トラロメトリンの主たる代謝物であるデルタメトリンが同時に定量される。試料の磨砕均一化の際には, リン酸を加えたほうが分解消失が抑制される。また, 桃やみかんの外果皮の分析の場合には妨害が生ずるので, ヘキサン-アセトニトリル分配を挿入する方法を告示した。

トラロメトリンも GC における保持時間が長いので, カラム温度を高くする必要がある。GC の固定相液体としては, OV-101, OV-17 などを使用してもよい。なお, フェンバレーレートおよびフルバリネートは CC 精製条件および GC の保持時間が近いので注意する必要がある。

⑫ キナルホス (62.4.11)

O,O-ジエチル O-キノキサリン-2-イル ホスホロチオアート

検体 20 g 相当の試料 (なつみかんの外果皮の場合は検体 5 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 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml ×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
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 (5:95) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, <エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 50 ml>, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD, FID または NPD, 5% OV-210, 3 mm × 100 cm, 190~220°C, 4分, 0.2 ng, アセトン 2 ml]

GC の固定相液体としては, OV-17, DC-210 などを使用してもよい。

②② テレフタル酸銅三水和物 (62.4.11)

試料 20 g, 0.03 N 水酸化ナトリウム 100 ml を加え, 還流冷却器を付けて 100°C で 1 時間加熱, ガラス繊維ろ紙でろ過, 0.03 N 水酸化ナトリウム 50 ml で洗浄

↓
6 N 硫酸で pH を 2 に調整, ガラス繊維ろ紙でろ過, 少量の蒸留水で洗浄

↓
* CC [2 cm, アンバーライト XAD-4 25 ml, 〈ヘキサン 100 ml〉, 酢酸エチル 100 ml]

↓
2 % リン酸水素二ナトリウム 20 ml×2 で転溶, ジクロロメタン 50 ml で洗浄, 塩化ナトリウム 10 g および 12 N 塩酸 2 ml を加え, 酢酸エチル-アセトン (7:3) 50 ml×2 で転溶, 脱水 (50 g), 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去, メタノール 1 ml で溶解

↓
** ジアゾメタン・アセトン溶液 10 ml を加え, 栓をして 3 時間放置, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 酢酸エチル-ヘキサン (5:95) 80 ml], 溶媒留去

↓
HPLC [UV (242 nm), リクロソルブ RP-18, 2~5 mm×15~25 cm, メタノール-蒸留水 (6:4), 8 分, 2 ng, メタノール 5 ml]

抽出, 精製したテレフタル酸を ** の操作によりメチル化し, 生成したテレフタル酸ジメチルを定量する方法である. 最初の抽出時の加熱時間は, 長くしすぎると逆効果である. また, * の操作では, 吸着剤をあらかじめメタノール 100 ml および蒸留水 100 ml で洗浄し, 試料溶液を 15~20 ml/分で流下し, ヘキサンを 5~10 ml/分で流すことにより洗浄し, この後, 酢酸エチルで溶出させ精製する必要がある. なお, ** の操作で使用しているジアゾメタン・アセトン溶液とは, 以下の操作により用時調製したものであり, 黄色を呈する. すなわち, メチル化装置 (⑩アシュラムの図1参照) のエチルエーテル管 (図中(I)) にエチルエーテル 5 ml, ジアゾメタン発生管 (図中(II)) にカルピトール 4 ml および 10 N 水酸化カリウム 2 ml, 反応管 (図中(III)) にアセトン 50 ml を入れたものを用意し, *N*-メチル-*N*-ニトロソ-4-トルエンスルホン酸アミド 2 g をエチルエーテル 5 ml に溶解しジアゾメタン発生管に入れ, 窒素ガスを穏やかに 5 分間通じた後, 反応管の内容物をジアゾメタン・アセトン溶液とする. HPLC の固定相としては, リクロソルブ RP-18 のほか, 他の Nucleosil 7C₁₈, Unisil Pack 5C₁₈ などの ODS シリカを使用してもよい.

②② テクロフタラム (62.4.11)

3,4,5,6-テトラクロロ-*N*-(2,3-ジクロロフェニル) フタルアミド酸

試料 10 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 100 ml を加え, 酢酸エチル 50 ml×2 で転溶, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, 酢酸エチル 1 ml で溶解

↓
* 無水酢酸 1 ml を加え栓をして 50°C で 1 時間加熱, 5 % NaCl 50 ml を加え, ヘキサン 50 ml で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, ヘキサン 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 5 g, ベンゼン-ヘキサン (1:1) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 2 % OV-101, 3 mm×100 cm, 260~280 °C, 3 分, 0.02 ng, ヘキサン 20 ml]

本法は, テクロフタラムとその代謝物 *N*-(2,3-ジクロロフェニル)-3,4,5,6-テトラクロロフタルイミド (イミド体) を含量として定量する方法である. すなわち, テクロフタラムおよびそのイミド体を抽出精製した後, * の操作によりテクロフタラムをイミド化し, これを定量する方法を告示した.

検量線は, テクロフタラムを酢酸エチルに溶解し, * の操作によりイミド化して作成する. GC はかなり高温でないとききれいなピークが得られない. GC によっては, ピークが若干テーリングする傾向がある. GC の固定相液体としては OV-3 などを使用してもよい.

②② プロマシル (62.4.11)

5-プロモ-*sec*-ブチル-6-メチルウラシル

検体 20 g 相当の試料, 2 % 水酸化ナトリウム 50 ml を加え, 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 および 6 N 塩酸 10 ml を加え, 酢酸エチル 100 ml×2 で転溶, 脱水 (40 g), 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
2 % 水酸化ナトリウム 50 ml に溶解, ヘキサン 50 ml×2 で転溶

↓
6 N 塩酸 10 ml を加え, 酢酸エチル 50 ml×2 で転溶, 1 % 炭酸水素ナトリウム 50 ml を加え, 約 10 秒間軽く振り混ぜ, 脱水 (40 g), 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
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) 150 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 5 % OV-1, 3~4 mm×100~

150 cm, 200~220°C, 4 分, 0.2 ng, アセトン 2 ml]

アルカリ性溶液に溶かした後のヘキサン転溶は、振とうの際にエマルジョンが生成しやすいので緩やかに行なう。また、炭酸水素ナトリウムによる洗浄を長くしすぎると、プロマシルが水に移行し回収率が低下するので 10 秒程度にとどめる。本品は構造上 NH 基があるので充填剤吸着するため若干テーリングする傾向がある。

GC の固定相液体としては XE-60 などを使用してもよい。また、検出器として ECD を使用しても定量できる。

㊸ ベンゾフェナップ (62.4.11)

2-[4-(2,4-ジクロロ-*m*-トルオイル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イルオキシ]-4'-メチルアセトフェノン

試料 10 g, メタノール 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

↓
3% 塩化ナトリウム 150 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml × 2 で転溶

↓
* 0.1 N 水酸化ナトリウム (3% 塩化ナトリウム含有) 150 ml で 10 秒間洗浄

↓
3% 塩化ナトリウム 150 ml で 3 分間洗浄, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (1:9) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈アセトン-ヘキサン (1:9) 20 ml〉, アセトン-ヘキサン (1:9) 50 ml], 溶媒留去

↓
HPLC [UV (260 nm), Nucleosil 5C₁₈, 4.6 mm × 25 cm, アセトニトリル-蒸留水 (65:35), 12~20 分, 0.5 ng, メタノール 1 ml]

ベンゾフェナップは融点が高いため (133°C) ので GC 分析は適していないが, UV 計で測定すると 250~260 nm にピークがあり, HPLC 分析は適している。

* のアルカリ洗浄は, 分解や乳化しないよう短時間がかつ穏やかに行なうよう注意する必要がある。

HPLC の固定相としては, Nucleosil 5C₁₈ のほか, ODS-Hypersil などの他の ODS 系のものを使用してもよい。

㊹ ベンスルフロノメチル (62.4.11)

メチル α-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-*o*-トルアート

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

↓
0.2 N 塩酸 50 ml を加え, 酢酸エチル 50 ml × 2 で転

溶, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
アセトニトリル-ヘキサン分配, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 50 ml を加え, 2% リン酸水素二ナトリウム 30 ml × 2 で転溶

↓
1 N 塩酸により pH を 1 に調整, エチルエーテル-ヘキサン (1:1) 50 ml × 2 で転溶, 脱水, 同混液 20 ml で洗浄, 溶媒留去, ヘキサン 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 5 g, 〈アセトン-ヘキサン (15:85) 100 ml〉, アセトン-ヘキサン (3:7) 100 ml], 溶媒留去, ベンゼン 0.5 ml で溶解

↓
* DMSO 0.5 ml, 水素化ナトリウム約 0.2 g (ミクロスパーテル 1 杯) およびヨウ化メチル 1 ml を加え, 栓をして時々振りながら 40°C で 1 時間放置, ヘキサン 10 ml を加え, 約 1 分間振り混ぜる。

↓
蒸留水 10 ml を注意深く徐々に滴下し, 水素ガスの発生が止んだ後, 少量のヘキサンで転溶, ヘキサン 10 ml で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
GC [NPD, 2% OV-210, 3 mm × 50~100 cm, 200~220°C, 4 分, 0.2 ng, アセトン 40 ml]

本法は, ベンスルフロノメチルを抽出精製した後, ヨウ化メチルにより *N,N'*-ジメチル化を行ない, この *N,N'*-ジメチル化物を定量する方法である。

検量線は, ベンスルフロノメチルのアセトン溶液について室温で N₂ ガスを通じ溶媒留去し, これをベンゼンに溶解し, * 以下の操作により *N,N'*-ジメチル化したものを用いて作成する。

GC の固定相液体としては, OV-17, OV-101 などを使用してもよい。しかし, 他の検出器を用いても十分な感度が得られない。

㊺ ジクロロプロップ (62.4.11)

2-(2,4-ジクロロフェノキシ)プロピオン酸

検体 20 g 相当の試料, 6 N 塩酸 5 ml を加え, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, アセトンを加えて 200 ml 定容とする。

↓
10 ml を分取, 0.5 N 塩酸 50 ml を加え, エチルエーテル 50 ml × 2 で転溶

↓
2% 炭酸水素ナトリウム 50 ml × 2 で転溶, ジクロロメタン 50 ml で洗浄, 6 N 塩酸で pH を 1 に調整, エチルエーテル 50 ml × 2 で転溶, ヘキサン 50 ml を加え, 脱水, エチルエーテル 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
*1 2% DCC*2・ピリジン溶液 0.2 ml および 2,2,2-トリクロロエタノール 0.5 ml を加え, 栓をして 60°C で 1 時間加熱

↓
*3 ヘキサン 30 ml および 2% 炭酸水素ナトリウム 30 ml

を加えて1分間緩やかに振り混ぜ、ただちに水層を捨てる。

↓
*⁰0.2 N 塩酸 30 ml および蒸留水 30 ml で洗浄, 脱水,
ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, エチルエーテル-
ヘキサン (2:98) 5 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈エチルエーテル-ヘキ
サン (2:98) 70 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン (15:
85) 70 ml], 溶媒留去

↓
GC [ECD, 5 % QF-1, 3 mm×100~200 cm, 190~
220°C, 5 分, 0.004 ng, ヘキサン 40 ml]

本法は, ジクロロプロップを酸性下で抽出し, 精製した
後,*¹の操作によりトリクロロエステル化を行ない,
フロリジル CC 精製をした後, 定量する方法である。
ここで *² の DCC は, *N,N'*-ジシクロヘキシルカル
ボジイミドのことであり, 古く着色したものを使用す
ると妨害ピークが出るので新しいものを使用する必要
がある。また, *³ のアルカリ洗浄は, 分解しないよう
短時間で行なう必要がある。

検量線は, ジクロロプロップのアセトン溶液について
室温で N₂ ガスを通じ溶媒留去し, *¹, *³ および *⁴ の
操作によりトリクロロエステル化し, ヘキサンに溶解
したものをを用いて作成する。

GC の固定相液体としては, 無極性から強極性のもの
まで幅広いものが使用できる。

㊸ トリアジメホン (62.10.21 一部改正)

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

C法 (抹茶)

試料 5 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 蒸留水で
200 ml 定容とする。

↓
40 ml を分取, 5 % 塩化ナトリウム 100 ml を加え, エ
チルエーテル-ヘキサン (1:1) 100 ml×2 で転溶, 脱
水, 同混液 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 5 ml
で溶解

↓
凝固液精製 (ただし, 洗浄液はアセトン:凝固液=1:
10), ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロ
ロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキ
サン (5:95) 10 ml で溶解

↓
* CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, 〈酢酸エチル-ヘキサン
(5:95) 100 ml〉, 酢酸エチル-ヘキサン (15:85) 150
ml+酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 150 ml], 初めの 150
ml (トリアジメホン液) と後の 150 ml (トリアジメノ
ール液) は分け, おのおの溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 2 % OV-101, 2~3 mm×
50~100 cm, 180~220°C, 2~3 分 (トリアジメホン)
3~4 分 (トリアジメノール), 0.4 ng, アセトン 8 ml
(トリアジメホン) 4 ml (トリアジメノール)]

D法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

↓
300 ml を分取, アセトン 20 ml および飽和酢酸鉛溶
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 で転溶,
脱水, 同混液 20 ml で洗浄, 溶媒留去, 酢酸エチル-
ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
* 以下の操作を行なう。

トリアジメホンについては, 昭和59年10月31日に作
物残留に係わる登録保留基準を告示しており, その分
析法については本誌 (10, 569 (1985)) にすでに紹介し
ているものである。今回の告示は, 茶に適用されるこ
ととなったので茶についての基準値ならびに分析法を
告示したものである。凝固液精製前は, エマルジョン
を防止するため, カフェイン溶解度が低いエーテル-
ヘキサン混液を使用し, 精製後は, 操作が容易なジク
ロロメタンを使用することとした。

GC の固定相液体としては OV-17 などを使用しても
よい。保持時間を長くするとトリアジメノールのピー
クが二つに割れてしまう。

㊸ ジフルベンズロン (62.10.28)

1-(4-クロロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイ
ル)尿素

A法 (果実)

検体 20 g 相当の試料 (なつみかんの外果皮の場合は検
体 5 g 相当の試料), アセトン 100 ml+50 ml で抽出,
20 ml に濃縮

↓
*¹凝固液精製 (ただし, 洗浄時はアセトン:凝固液=1:
5), ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロ
ロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
*²アセトン-ヘキサン (1:4) 10 ml で溶解, CC [1.5 cm,
フロリジル 10 g, 〈アセトン-ヘキサン (1:4) 40 ml〉,
同混液 60 ml], 溶媒留去

↓
*³HPLC [UV (254 nm), Nucleosil 5NH₂, 2~6 mm×
15~30 cm, ヘキサン-2-プロパノール (9:1), 6~8
分, 1 ng, ヘキサン-2-プロパノール (9:1) 2 ml]

B法 (抹茶)

試料 2 g, アセトン 100 ml+20 ml で抽出, 酢酸亜鉛
2 g および蒸留水 50 ml を加えろ過, アセトン-蒸留水
(1:1) 50 ml で洗浄, 80 ml に濃縮

↓
20 % 塩化ナトリウム 50 ml を加え, 酢酸エチル 50 ml
×2 で抽出, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留
去

↓
*², *¹ および *³ の操作をこの順番で行なう。

C法 (茶 (抹茶を除く))

試料 6 g, 100°C の水 360 ml で抽出

↓
120 ml を分取, 酢酸亜鉛 2 g およびアセトン 50 ml を加えろ過, アセトン-蒸留水 (1:1) 50 ml で洗浄, 塩化ナトリウム 10 g を加え, 酢酸エチル 50 ml×2 で転溶, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
*² および *³ の操作を行なう。

茶で通常の凝固液精製を行なうと沈殿が生じ回収率が低下するので, 凝固液精製は脱タンニン処理とフロリジル CC 精製後に行なうこととした。

検量線はジフルベンズロン標準品のメタノール溶液を調製し, この溶液をヘキサンおよび 2-プロパノールの混液 (9:1) で希釈したものを用いて作成する。HPLC の充填剤としては, ODS 系のものより Nucleosil 5NH₂ のほうがピーク形状, 感度, 分離の点で優れている

②⑧ ピリミカーブ (62.10.21)

2-ジメチルアミノ-5,6-ジメチルピリミジン-4-イルジメチルカルバマート

検体 20 g 相当の試料, メタノール 100 ml+50 ml で抽出

↓
5% 塩化ナトリウム 150 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 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

↓
* メタノール 5 ml で溶解, 0.1 N 塩酸 50 ml を加えて一夜放置

↓
蒸留水 20 ml を加え, 酢酸エチル 50 ml で洗浄, 2 N 水酸化ナトリウムで pH を 6~7 に調整, 1 M リン酸塩緩衝液 50 ml を加え, 酢酸エチル 100 ml×2 で転溶, 脱水, 酢酸エチル 20 ml で洗浄, 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, アセトン-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 5 g, 〈アセトン-ヘキサン (5:95) 50 ml〉, アセトン-ヘキサン (3:7) 100 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 または NPD, 5% PEG-20M, 3~4 mm×30~120 cm, 200~220°C, 2~3 分 (ピリミカーブ) 5~6 分 (ピリミカーブ脱メチル体), 0.2 ng, アセトン 4 ml]

今回告示した分析法では, ピリミカーブのほか, 脱メチル体 (ピリミジン部分にあるジメチルアミノ基のうちの一つのメチル基が水素に置換したもの) およびホルミル体 (同じく CHO に置換したもの) を分析対象としている。これらの代謝物のうち, ホルミル体につ

いては*の操作により脱メチル体に変換させる。

最初の抽出の際にメタノールを使用しているが, これはアセトンに比べると妨害が少ないことによる。また, 濃縮乾固に際し, ジエチレングリコールを加えているが, これはこの際の損失を抑えるために加えたものである。また, 多少テーリングする傾向があるので, 分離管の長さは短めのほうがよい。

検量線はピリミカーブと脱メチル体のおおのについて作成し, ピリミカーブの重量の値と脱メチル体の重量の値に係数 1.06 を乗じてピリミカーブの重量に換算したものとを和し, これに基づき, 検体中のピリミカーブの濃度として算出する。

②⑨ トルクロホスメチル (62.10.21)

O-2,6-ジクロロ-p-トリル O,O-ジメチル ホスホロチオアート

麦・雑穀の場合は試料 20 g (野菜, いも類, てんさいの場合は検体 20 g 相当の試料), アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓
飽和塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去

↓
GC [FPD-P, 3% OV-25, 2~4 mm×100~150 cm, 200~220°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

トルクロホスメチルは, GC の検出器として FPD-P を用いる方法を告示しており, 現段階で登録されている作物については CC 精製を行なう必要はない。

GC の固定相液体としては OV-225, QF-1 などを使用してもよい。

③⑩ フェナリモル (62.10.21)

2,4'-ジクロロ-α-(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール

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

↓
10% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (3:7) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 10 g, 〈酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 50 ml〉, 酢酸エチル-ヘキサン (1:1) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 3% OV-101, 2~3 mm×30~100 cm, 230~250°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

フェナリモルは極性が大きいので, CC 精製の際にフロリジルを用いる場合には, 活性が強すぎるので含水させる必要がある。

GC の固定相液体としては, OV-17 などを使用しても

よい。

㉓ ジクロメジン (62.10.21)

6-(3,5-ジクロロ-*p*-トリル)-ピリダジン-3(2*H*)-オン
試料 20 g, アセトン 100 ml+50 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 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, アセトン-ヘキサン (3:7) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 10 g, 〈アセトン-ヘキサン (3:7) 50 ml〉, 同混液 100 ml], 溶媒留去

↓
* 20% 硫酸ジメチル・1,4-ジオキサン溶液 1 ml および 2N 水酸化ナトリウム 1 ml を加え, 栓をして時々振り混ぜながら 40°C で 1 時間放置する。

↓
** 冷後, 蒸留水 30 ml で洗浄, ジクロロメタン 30 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (3:7) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, シリカゲル 5 g, 〈酢酸エチル-ヘキサン 3:7 50 ml〉, 酢酸エチル-ヘキサン (1:1) 50 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, ウルトラボンド 20M, 3 mm×50~100 cm, 200~220°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

ジクロメジンについては, 融点が高く (約 250°C), また, NH 基があるためカラム担体へ吸着されやすく, そのままでは GC による定量が困難である。そこで, ピリダジン環 2 位の NH 基を* の操作により, 硫酸ジメチルでメチル化して 6-(3,5-ジクロロ-*p*-トリル)-2-メチルピリダジン-3(2*H*)-オンを生成させ定量する方法を告示した。硫酸ジメチルは市販品をジオキサンに溶解して使用する。硫酸ジメチルはきわめて有害であり, かつ揮発しやすいので取扱いは十分注意する必要がある。なお, ヨウ化メチルによるメチル化は GC 上に妨害ピークが出るので好ましくない。

検量線は, ジクロメジン標準品のアセトン溶液について溶媒を留去し, 残留物について * および ** と同様の操作を行ない, 残留物をアセトンを用いて溶解したものをガスクロマトグラフに注入して作成する。

GC の固定相液体としては, XE-60, DC-200 などを使用してもよい。

㉔ メトラクロール (62.10.21)

2-クロロ-6'-エチル-*N*-(2-メトキシ-1-メチルエチル)アセト-0-トリイジド

麦・雑穀および豆類の場合は試料 20 g (野菜, いも類,

てんさいの場合は検体 20 g 相当の試料), アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓
5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ヘキサン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
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 で溶解

↓
CC [1.5 cm, 5% 含水フロリジル 5 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 (3:7) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 5% OV-17, 3 mm×70~120 cm, 200~220°C, 3 分, 0.4 ng, アセトン 4 ml]

GC の固定相液体としては, OV-3, OV-101 などを使用してもよい。

㉕ ブタミホス (62.10.21)

O-エチル *O*-(6-ニトロ-*m*-トリル) *sec*-ブチルホスホロアミドチオアート

A 法 (米, 豆類)

試料 20 g, アセトン 100 ml+50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓
*1 5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
*2 ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, ヘキサン 10 ml で溶解

↓
*3 CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈ヘキサン 50 ml〉, アセトン-ヘキサン (5:95) 100 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD, FPD-P または NPD, 5% OV-3, 3 mm×100 cm, 200~230°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 2 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

↓
*1 の操作を行ない, ヘキサン 10 ml で溶解

↓
*3 以下の操作を行なう。

本品ではピークが少しテーリングする傾向がある。GC の固定相液体としては, OV-101, OV-210, QF-1 などを使用してもよい。

㉖ グルホシネート (62.10.21)

アンモニウム DL-ホモアラニン-4-イル(メチル)ホスフィナート

A 法 (麦・雑穀, 果実, 野菜, いも類, 豆類)

検体 20 g 相当の試料, ジクロロメタン 50 ml を加える。

↓
*¹ 蒸留水 150 ml で抽出，遠心分離，水層を分取し，ガラス繊維ろ紙を用いてろ過

↓
遠心分離管の残留物についても，分液漏斗に戻して，*¹ の操作を行ない（ただし蒸留水 50 ml），蒸留水を加えて 500 ml 定容とする。

↓
*² CC [1.5 cm，陰イオン交換樹脂（酢酸型：ムロマック AG 1 など）20 ml，〈10 % 酢酸 200 ml（5 ml/分）50 ml〉，同液（同流速）150 ml（グルホシネート液），〈30 % 酢酸（同流速）50 ml〉，50 % 酢酸（同流速）150 ml（MPPA 液）]，50°C 以下で溶媒留去

↓
*³ 各液について別々に，酢酸 1 ml で溶解，オルト酢酸トリメチル 4 ml を加え，空冷管を付して 100°C で 2 時間加熱，冷後 1 ml に濃縮，窒素ガスを通じて溶媒留去

↓
アセトン 10 ml で溶解，グルホシネート液については *⁴ の操作を，MPPA 液については *⁵ の操作を行なう。

↓
*⁴ CC [1 cm，5 % 含水シリカゲル 3 g，〈アセトン 70 ml〉，蒸留水-アセトン（5:95）80 ml]，溶媒留去

*⁵ CC [1 cm，5 % 含水シリカゲル 3 g，〈アセトン 20 ml〉，アセトン 80 ml]，溶媒留去

↓
GC [FID-P，5 % FON，3 mm×30~50 cm（グルホシネート）3 mm×100 cm（MPPA），210~240°C（グルホシネート）190~220°C（MPPA），3 分，0.4 ng（グルホシネート）0.2 ng（MPPA），酢酸エチル 2 ml（グルホシネート）酢酸エチル 4 ml（MPPA）]

B 法（抹茶）

試料 5 g，蒸留水 100 ml+50 ml で抽出

↓
*⁶ 飽和酢酸鉛溶液 4 ml を加え，約 10 秒間軽く振り混ぜ，5 分間放置，吸引ろ過，蒸留水 50 ml で洗浄

↓
ジクロロメタン 100 ml×2 で洗浄（1 分間緩やかに振り混ぜる），酢酸エチル 100 ml で洗浄，蒸留水により 500 ml 定容とする。

↓
*² 以下の操作を行なう。

C 法（茶（抹茶を除く））

試料 10 g，100°C の水 600 ml で抽出

↓
300 ml を分取，*⁶ 以下の操作を行なう。

親化合物および代謝物 3-メチルホスフィニコ-プロピオン酸（MPPA）を対象とした分析法を告示した。すなわち，これらの物質は水への溶解度がきわめて高いので，蒸留水で振とう抽出，強塩基性陰イオンカラムで分離精製した後，おののおの *³ の操作によりメチル化し，得られたメチル 2-アセチルアミノ-4-[メトキシ(メチル)ホスフィノイル]ブチラート(グルホシネート誘導体)およびメチル 3-[メトキシ(メチル)ホ

スフィノイル]プロピオナート(MPPA 誘導体)を定量する。

*¹ の抽出操作は，果実，野菜およびいも類については透析抽出にかえてもよい。ただし，乾燥試料については透析を妨害する成分が含まれており，回収率が低下するので告示どおりの方法により抽出する必要がある。

*² の陰イオン交換樹脂による CC 精製の際には，樹脂を 50 % 酢酸 80 ml 次いで蒸留水 100 ml で洗浄した後，それまでの操作により得られた溶液を流速 5 ml/分で流し入れ，酢酸を通じ分離・精製する。

検量線は，親化合物および MPPA 水溶液について *³ の操作によりメチル化し，得られたグルホシネート誘導体および MPPA 誘導体について酢酸エチル溶解したものをガスクロマトグラフに注入して作成する。この検量線よりグルホシネートおよび MPPA の重量を求め，MPPA の重量の値に係数 1.30 を乗じてグルホシネートに換算したものとを和して，グルホシネートの重量とする。

GC の固定相液体としては，FON のほか OV-275 など高極性のものを用いないとピークの形状や検量線の直線性が悪くなってしまふ。

⑤ ニトラリン (63.3.24 一部改正)

4-(メチルスルホニル)-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピルアニリン

A 法（米，豆類）

試料 20 g，アセトン 100 ml+50 ml で抽出，40 ml に濃縮

↓
* 5 % 塩化ナトリウム 100 ml を加え，ヘキサン 100 ml+50 ml で抽出，脱水，ヘキサン 20 ml で洗浄，溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配，溶媒留去，アセトン-ヘキサン（5:95）10 ml で溶解

↓
*² CC [1.5 cm，フロリジル 5 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 [NPD または ECD，5 % DC-200，3 mm×100~200 cm，220~250°C，3 分，0.1 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，20 ml に濃縮

↓
* の操作を行ない，アセトン 20 ml で溶解

↓
凝固液処理（ただし，洗浄時のアセトン：凝固液=2:5），ヘキサン 50 ml×2 で転溶，脱水，ヘキサン 20 ml で洗浄，溶媒留去，アセトン-ヘキサン（5:95）10 ml で溶解

↓
*² の操作を行なう。

従来の分析法では溶媒としてベンゼンを使用していたこともあり、今回米および豆類に基準値を設定するのに伴い、分析法を改めた。本品は比較的保持時間が大きい農薬の一つである。GCの固定相液体としては、XE-60 などを使用してもよい。

③⑥ グリホサート (63.3.24 一部改正)

N-(ホスホノメチル)グリシンイソプロピルアミン塩

試料 20 g (果実, 野菜, さとうきびの場合は検体 20 g 相当の試料), クロロホルム 50 ml を加える。

↓
*1 蒸留水 100 ml で抽出, 遠心分離, 水層を分取, ガラス繊維ろ紙を用いてろ過

↓
遠心分離管の残留物についても, 分液漏斗に戻して, *1 の操作を行ない, 蒸留水を加えて 200 ml 定容とする。

↓
25 ml を分取し, 50°C 以下で溶媒留去, 蒸留水 2 ml で溶解

↓
*2 1 ml を分取し, CC [1 cm, 陽イオン交換樹脂 (水素型: ムロマック 50W-×8 など) 12 ml, <蒸留水 8 ml (0.3~0.4 ml/分)>, 蒸留水 3 ml], 50°C 以下で溶媒留去

↓
*3 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 5 ml を加えて溶かし, 0.1% 9-フルオレニルメチルクロロホルマートアセトン溶液 5 ml を加え, 栓をして室温で 20 分間放置, 酢酸エチル 10 ml を加え, 1 分間激しく振とう

↓
HPLC [蛍光 (励起波長 254 nm, 蛍光波長 315 nm), Partisil SAX 10, 2~5 mm×15~25 cm, アセトニトリル-0.1 M リン酸二水素カリウム溶液 (1:3), 10 分, 0.1 ng, *3 の水層全量を試験溶液とする]

従来の分析法では, 分析対象である *N*-(ホスホノメチル)グリシンのメチル化がジアゾメタンでは再現性が悪いので, ジアゾメタンより強いメチル化試薬: 2-メチル-1,3-ビスクロヘキシルイソ尿素を, これが市販されていないため生成する操作を含んでいるため, 大変な技術と労力を要した。今般, 麦・雑穀, 野菜およびさとうきびに基準値を設定するのに伴い, 分析法を全面的に改めた。すなわち, *N*-(ホスホノメチル)グリシンを *3 の操作により蛍光ラベル化し, 得られた *N*-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-*N*-(ホスホノメチル)グリシンを蛍光光度型検出器で測定する方法を告示した。

*2 の陽イオン交換樹脂 CC 精製において, 分取する分画を広く取りすぎると, クロマトグラフに妨害ピークが出現することがある。*N*-(ホスホノメチル)グリシンの保持時間は, 分析すべき作物の種類により多少異なり, 通常は上記試験条件では 8~10 ml の分画に溶離するが, はくさいは 9~11 ml 分画に溶解する。告示分析法では 8~11 ml の分画を後の試験に供する

こととしているが, 確認することが望ましい。

検量線は *N*-(ホスホノメチル)グリシン水溶液について 50°C 以下で溶媒を留去, この残留物について *3 の操作により蛍光ラベル化したものについて, 水層を 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム溶液で希釈したものを高速液体クロマトグラフに注入することにより作成する。

③⑦ ペンタゾンおよび同ナトリウム塩

(63.3.24 一部改正)

3-イソプロピル-1*H*-2,1,3-ベンゾチアジアジン-4(3*H*)-オン 2,2-ジオキシド

試料 20 g (野菜の場合は検体 20 g 相当の試料), メタノール 100 ml+50 ml で抽出, 塩酸により pH を 1 に調整

↓
5% 塩化ナトリウム 200 ml を加え, ジクロロメタン 100 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去, アセトン 50 ml で溶解

↓
凝固液処理, ジクロロメタン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
* シアゾメタン・エチルエーテル溶液を黄色が残るまで加え, 栓をして30分間放置, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 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 (3:7) 50 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD, NPD または ECD, 5% QF-1, 3 mm×100~150 cm, 180~210°C, 3 分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

今般, 麦・雑穀に基準値を設定するのに伴い, 従来の分析法では麦・雑穀に対しては, メタノール抽出後の濃縮操作でガム状のものができてしまうこともあり分析法を改めた。* の操作でペンタゾンをメチル化し, 3-イソプロピル-1-メチル-2,1,3-ベンゾチアジアジン-4(3*H*)-オン 2,2-ジオキシド(メチル化ペンタゾン)を生成させこれを定量するという基本部分には特段の変更はない。この操作で使用しているシアゾメタン・エチルエーテル溶液とは, 以下の操作により用時調製したものであり, 黄色を呈する。すなわち, 図 (⑩ア) ジュラムの図 1 参照) のメチル化装置のエチルエーテル管 (図中(I)) にエチルエーテル 5 ml, ジアゾメタン発生管 (図中(II)) にカルビトール 4 ml および 10 N 水酸化カリウム溶液 2 ml, 反応管 (図中(III)) にエチルエーテル 50 ml を入れたものを用意し, *N*-メチル-*N*-ニトロソ-4-トルエンスルホン酸アミド 2 g をエチルエーテル 5 ml に溶かしてシアゾメタン発生管に入れ, N₂ ガスを 5 分間通じた後, 反応管の内容液をシアゾメタン・エチルエーテル溶液とする。

検量線は, ペンタゾンのアセトン溶液を窒素ガスを穏やかに通じて溶媒を留去, この残留物について * の操作によりメチル化したものについて, アセトンで希釈

したものをを用いて作成する。

GC の固定相液体としては、OV-330, XE-60, DC-200 などを使用してもよい。

㊸ シハロトリン (63.3.24)

(*RS*)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル (*Z*)-(1*RS*, 3*RS*)-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート

A 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 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

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 (5:95) 10 ml で溶解

**CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, <エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 50 ml>, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 120 ml], 溶媒留去

GC [ECD, 5% QF-1, 3 mm $\times$ 100 cm, 230~240°C, 4 分, 0.1 ng, ヘキサン 8 ml (いも類の場合は 4 ml)]

B 法 (抹茶)

試料 5 g, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

* の操作を行ない, アセトン 50 ml に溶解

凝固液処理, 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

** 以下の操作を行なう。

C 法 (茶 (抹茶を除く))

試料 10 g, 100°C の水 600 ml で抽出

300 ml を分取, アセトン 100 ml および飽和酢酸鉛溶液 2 ml を加えろ過, 蒸留水-アセトン (1:1) 50 ml で洗浄

塩化ナトリウム 20 g を加え, ヘキサン 100 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解し, ** 以下の操作を行なう。

従来, ビレスロイド系剤については原則としてピークが 1 本になる条件で告示してきたが, 本品については 1 ピークにすることが難しく, 通常はピークが 2 本になる。この 2 本のピークについては, 標準品をガスクロマトグラフに注入したとき, ピーク高はほぼ同じ高さであり, また, GC の固定相液体として 5% QF-1 または 5% OV-210 を使用した場合の 2 本のピークの保持時間には, 10% 程度の差があったとされている。

2 本のピークが出ることが多いがその場合には, 検量線の縦軸はシハロトリンが示す 2 本のピークのピーク高の和とする。

㊹ クロメプロップ (63.3.24)

(*RS*)-2-(2,4-ジクロロ-*m*-トリルオキシ)プロピオンアニリド

I. クロメプロップ

試料 10 g, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

10% 塩化ナトリウム 50 ml を加え, ヘキサン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <酢酸エチル-ヘキサン (5:95) 50 ml>, 酢酸エチル-ヘキサン (1:9) 50 ml], 溶媒留去

GC [ECD, ウルトラボンド 20 M, 2~3 mm $\times$ 100~200 cm, 180~200°C, 3 分, 0.04 ng, ヘキサン 4 ml]

II. クロメプロップ酸*

試料 10 g, 1 N 塩酸 4 ml を加え, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, 20 ml に濃縮

10% 塩化ナトリウム 50 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

ヘキサン-アセトニトリル分配, 溶媒留去

ジクロロメタン 50 ml を加え, 塩化ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液 (NaCl: 50 g/l, NaHCO₃: 10 g/l) 50 ml $\times$ 2 で転溶

6 N 塩酸 3 ml を加え, ジクロロメタン 50 ml $\times$ 2 で転溶, 脱水, ジクロロメタン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

**ジアゾメタン・エチルエーテル溶液を黄色が残るまで加え, 栓をして 1 時間放置, 溶媒留去

酢酸エチル-ヘキサン (1:99) 10 ml で溶解

CC [1.5 cm, フロリジル 10 g, <酢酸エチル-ヘキサン (1:99) 50 ml>, 酢酸エチル-ヘキサン (3:97) 80 ml], 溶媒留去, 酢酸エチル-ヘキサン (1:99) 10 ml で溶解

CC [1.5 cm, シリカゲル 5 g, <酢酸エチル-ヘキサン (1:99) 50 ml>, 酢酸エチル-ヘキサン (3:97) 80 ml], 溶媒留去

GC [ECD, ウルトラボンド 20M, 2~3 mm×100~200 cm, 180~200°C, 3分, 0.04 ng, ヘキサン 4 ml]

親化合物のほか, *のクロメプロップ酸 (2-(2,4-ジクロロ-*m*-トリルオキシ)プロピオン酸)を分析対象物質としている。クロメプロップ酸は, そのままでは定量が難しいので, **の操作で 2-(2,3-ジクロロ-*m*-トリルオキシ)プロピオン酸メチル(クロメプロップ酸メチル)にメチル化したものを定量する。この操作で使用するジアゾメタン・エチルエーテル溶液は, ③⑦ペンタゾンと同じものである。

クロメプロップ酸の検量線は, そのアセトン溶液を窒素ガスにより溶媒留去したものについて **の操作を行ない, これをヘキサンで希釈したものをガスクロマトグラフに注入することにより作成する。

検量線によりクロメプロップおよびクロメプロップ酸の重量を求め, クロメプロップの重量の値と, クロメプロップ酸の重量の値に係数 1.30 を乗じてクロメプロップに換算したものとを和し, これに基づき, 検体中のクロメプロップの濃度を算出する。

クロメプロップについては GC の固定相液体としては, ウルトラボンド 20M 以外には使用例はないが, クロメプロップ酸については, このほか OV-225 を使用した例がある。

④ フェノキサプロップエチル (63.3.24)

エチル (*RS*)-2-[4-(6-クロロ-1,3-ベンゾオキサゾール-2-イルオキシ)フェノキシ]プロピオナート

試料 20 g (果実, 野菜, いも類, てんさいの場合は検体 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 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
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 で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 50 ml〉, アセトン-ヘキサン (5:95) 50

ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 5% OV-101, 3 mm×50~100 cm, 200~230°C, 3分, 0.4 ng, アセトン 2 ml]

GC の固定相液体としては, OV-17, OV-210 などを使用してもよい。

④ エスプロカルブ (63.3.24)

S-ベンジル 1,2-ジメチルプロピル(エチル)チオカルバマート

試料 20 g, アセトン 100 ml + 50 ml で抽出, 40 ml に濃縮

↓
5% 塩化ナトリウム 100 ml を加え, ヘキサン 50 ml×2 で転溶, 脱水, ヘキサン 20 ml で洗浄, 溶媒留去

↓
ヘキサン-アセトニトリル分配 (ただし, ヘキサン飽和アセトニトリルによる転溶は3回行なう), 溶媒留去, エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 10 ml で溶解

↓
CC [1.5 cm, フロリジル 5 g, 〈エチルエーテル-ヘキサン (5:95) 50 ml〉, エチルエーテル-ヘキサン (15:85) 50 ml], 溶媒留去

↓
GC [FTD または NPD, 5% OV-101, 3 mm×100~150 cm, 180~200°C, 3分, 0.2 ng, アセトン 4 ml]

GC の固定相液体としては, 種々のもので良好なピークを得ることができる。

終わりに, 本告示分析法の検討に当たりご指導をくださった, 財団法人日本食品分析センターの加藤誠哉専務理事, 財団法人残留農薬研究所化学部の後藤真康部長, 国立衛生試験所環境衛生化学部の武田明治部長, 農業環境技術研究所農薬管理研究室の金沢 純室長, 農業環境技術研究所殺虫剤動態研究室の上路雅子主任研究官, 昭和大学薬学部の辻 章夫教授に深く感謝いたします。