ペルメトリンの蒸散による食品及び食器等への残留について

(平成6年4月18日受理)

福原克治^{*1} 勝村利恵子^{*1} 高坂典子^{*1}
内山貞夫^{*1} 嶋村 聡^{*2}

Permethrin Residues in Foods and Tableware after Fumigation

Katsuharu FUKUHARA^{*1}, Rieko KATSUMURA^{*1}, Noriko TAKASAKA^{*1},
Sadao UCHIYAMA^{*1} and Satoshi SHIMAMURA^{*2}(*¹Hatano Research Institute Food and Drug Safety Center: 729-5, Ochiai, Hadano,
Kanagawa 257, Japan; *²Shimadzu Techno Research Co., Ltd.:
2-12-19, Sakurashinmachi, Setagaya-ku,
Tokyo 154, Japan)

Residual levels of permethrin in foods and tableware after fumigation (permethrin: 1 g) in a room were investigated. The residual levels of permethrin were 19.0 $\mu\text{g/g}$ in rice, 1.5~19.0 $\mu\text{g/g}$ in crackers, bread and tomato and 0.2~4.8 $\mu\text{g/cm}^2$ in tableware. In the case of packed bread and wrapped lettuce, permethrin was not detected. When the foods and tableware were kept for 10 days at room temperature after fumigation, the levels of permethrin were 52.4~88.4% of the initial levels. Almost all residual permethrin in the rice and tableware was removed by washing with water or by washing with detergent using a sponge.

(Received April 18, 1994)

Key words: 蒸散殺虫剤 fumigant; 農薬 pesticide; 殺虫剤 insecticide; ピレスロイド pyrethroid;
ペルメトリン permethrin; 残留 residue; 洗浄 washing

緒 言

近年、家庭内において多くの化学物質が使用されており、特に白アリの防除あるいはゴキブリやダニなどの衛生害虫の駆除の目的で種々の殺虫剤が使用されている。なかでも、蒸散殺虫剤は使用方法が簡便であるので、家庭内において安易に使用される傾向にある。ヒトが生活している居室内で、蚊取り線香と同様の目的で使用される電気加熱タイプの蚊取り用蒸散殺虫剤及びゴキブリなどの駆除の目的で多量に使用される蒸散殺虫剤の食品及び食器などへの移行によるヒトへの影響が危惧される。しかし、日本家屋で使用される殺虫剤の食品及び食器などにおける残留に関する報告は少なく、白アリ防除のために使用されたクロルデン¹⁾あるいはクロルピリホス²⁾の精白米における残留に関してだけである。

そこで、家庭用蒸散殺虫剤の主成分として比較的広く

使用されているピレスロイド系殺虫剤のなかで、ガン原性の疑いのあるペルメトリン³⁾を含有した蒸散殺虫剤(加熱蒸散タイプ、主成分: ペルメトリン)に着目して、その使用方法に従い、居室内で使用した場合における食品及び食器などへの殺虫剤(ペルメトリン)の移行について、また食品及び食器などに移行したペルメトリンの経時的な減少と洗浄によるペルメトリンの除去効果についても検討したので報告する。

実験方法

1. 試料など

精白米、クラッカー、食パン、レタス、トマト、洋皿(磁器製)、コップ(ガラス製)、茶碗(メラミン樹脂製)、スプーン(ステンレス製)、割箸、ペーパーナプキン、家庭用ラップフィルム(ポリ塩化ビニリデン製)、家庭用中性洗剤及び台所用スポンジたわし(ナイロン66研磨剤入りポリウレタンフォーム)は市販品を使用した。以上の試料の重量及び表面積を Table 1 に示した。

*¹ (財)食品薬品安全センター秦野研究所: 〒257 神奈川県秦野市落合 729-5

*² (株)島津テクノリサーチ: 〒154 東京都世田谷区桜新町 2-12-19

Table 1. Weight and Area of Samples

Samples	Weight (g)	Area (cm ²)
Rice	10.0	—
Cracker	3.4	40.4
Bread	48.4	347.9
Lettuce	1.3~ 1.9	25*
Tomato	23.3~43.2	—
Chopsticks	4.5	52.7
Paper table napkin	1.9	1800
Plate	—	288.9
Glass	—	212.9
Rice bowl	—	144.7
Spoon	—	28.0

* 5×5 cm

Fig. 1. Room figure and experimental condition

Height of desk: 70 cm, room temperature: $21 \pm 2^\circ\text{C}$, height of cabinet from floor: 120 cm, fumigation time: 3 hr, height of ceiling from floor: 240 cm, weight of permethrin: 1 g, volume of room: ca. 23.5 m³

2. 蒸散剤及び試薬など

ペルメトリン標準品: Riedel-de-Hane 社 (ドイツ); 蒸散殺虫剤: 家庭用の加熱蒸散殺虫剤の市販品 (水と生石灰による加熱蒸散タイプ, 6~8 畳用, 表示薬剤総量: 10 g, 表示ペルメトリン濃度: 10.0%; *n*-ヘキサン及びメタノール: 和光純薬工業 (株) 製試薬特級; アセトニトリル及び蒸留水: 和光純薬工業 (株) 製高速液体クロマトグラフィー用; ODS 充てんミニカラム: ウォーターズ社製 Sep-pak C₁₈ カートリッジ; 家庭用中性洗剤: ライオン (株)

3. 装置及び測定条件

空気回収用ポンプ: ダイヤグラムポンプ JN-75, Knf-neuberger 社製; 高速液体クロマトグラフ: (株) 島津製作所製ポンプ LC-6A, 検出器 紫外分光光度計検出器 SPD-6A; カラム: (株) ワイエムシ製 YMC-A-312 (S-5, ODS, 6×150 mm)

高速液体クロマトグラフィー条件: 検出波長 220 nm; 移動層 蒸留水-アセトニトリル (1:7); 流量 0.8 ml/min

4. 蒸散条件

据え付けの戸棚 (両開きとびら付, 高さ 120 cm, 奥行 70 cm, 幅 150 cm) が付いているじゅうたんを敷いた約 7 畳の洋間 (容積約 23.5 m³, Fig. 1) 2 室 (A 室, B 室) を用意して, 蒸散用居室 (A 室) と蒸散後の食品及び食器などの放置用居室 (B 室) に使用した。

精白米 (10.0 g) を入れた洋皿 (直径 191.6 mm) とその他の食品及び食器などそれぞれ 3 個ずつを居室 (A 室) 内の机 (高さ: 約 70 cm) 及び戸棚内に置き, 居室及び戸棚のとびらを閉めた後に市販の加熱蒸散殺虫剤 (ペルメトリンの量: 1 g) をその使用方法に従い, 下部の容器の標線まで水を入れ (水と生石灰の発熱反応による) 加熱・蒸散を行った。3 時間後に試料を取り出し, 食品及び食器などのペルメトリンの残留量を以下の方法に従い測定した。

5. 空気中のペルメトリンの測定

ガラス管 (長さ約 2.0 m, 内径約 10 mm) の先端に Sep-pak C₁₈ カートリッジ 2 個をシリコンチューブ (内径約 10 mm) で連結して, 居室のドアの小孔 (高さ約 30 cm, 径 15 mm) から挿入して居室内のほぼ中央にその先端を設置した。室外のガラス管の他方にシリコンチューブを使用してエアerpump, 次いで流量計の順番に連結した。蒸散開始 30, 60, 90, 120 及び 150 分後に, それぞれ流量 0.5 ml/min, 20 分間, 居室内空気を Sep-pak C₁₈ カートリッジに通導した。通導後にカートリッジを取り外し, メタノール 20 ml で溶出後, 定容した試験溶液を高速液体クロマトグラフィーに供した。

戸棚内の空気の採取は, 居室及び戸棚のとびらの小孔から戸棚内にシリコンチューブを入れ, 居室の外先端に Sep-pak C₁₈ カートリッジ 2 個をつなぎ, 居室と同様に各時点で戸棚内の空気を吸引した。

6. 試料中ペルメトリンの測定方法

精白米 (10.0 g), クラッカー (1 枚), 食パン (1 枚), 割箸 (1 膳, 2~3 cm に細切後) 及びペーパーナプキン (1 枚) については, *n*-ヘキサン 150 ml を加え 15 分間振とう後に有機溶媒を分取し, 残留物に新たに *n*-ヘキサン 100 ml を加え同様に操作して, 先の有機溶媒に合わせた後, ろ過を行い, ろ液を *n*-ヘキサンで 250 ml に定容した。

レタス (5×5 cm, 1 枚) についてはアセトン 70 ml, トマト (蒸散後に四等分してその 1/4 を使用) についてはアセトン 150 ml を加え 15 分間振とう後に有機溶媒層を分取した。残留物に新たに同量のアセトンを加え, 15 分間振とう後に有機溶媒を分取して, 先の有機溶媒に合わせた後, ろ過を行い, ろ液を減圧下で濃縮してアセトンを留去した。残液を 5% 塩化ナトリウム 250 ml

を入れた分液漏斗に移し、*n*-ヘキサン 150 ml を加えて 15 分間振とう後に有機溶媒を分取した。水層に *n*-ヘキサン 150 ml を新たに加えて振とう・抽出を行い、有機溶媒層をとり、先の有機溶媒層に合わせた。無水硫酸ナトリウムで脱水後に有機溶媒を減圧下で留去し、残留物を *n*-ヘキサンで溶解して 10 ml に定容した。

洋皿、コップ、スプーン及び茶碗は、*n*-ヘキサン 100 ml で洗浄・抽出し、抽出液を *n*-ヘキサンで 100 ml に定容した。

以上の各 *n*-ヘキサン溶液 5 ml をとり、減圧下で留去後に残留物をメタノール 1~5 ml で溶解して高速液体クロマトグラフィー用の試験溶液とした。

7. 添加回収

ペルメトリン溶液 (5.7 µg/ml, メタノール溶液) をそれぞれ分液漏斗中の米 (10.0 g) には 30 ml (ペルメトリン: 171 µg), クラッカー (1 枚) 及び割箸 (1 膳) には 15 ml (ペルメトリン: 85.5 µg), ペーパーナプキン (1 枚), レタス (1 枚, 5×5 cm) 及びトマト (1/4 個) には 10 ml (ペルメトリン: 57 µg), 食パンには 50 ml (ペルメトリン: 285 µg) を添加し、窒素気流下でメタノールを留去した。洋皿、コップ、茶碗及びスプーンには 3 ml (ペルメトリン: 17.1 µg) を各 1 ml ずつに分けて可能な限り試料の広い部分に添加して、その都度窒素気流下でメタノールを留去した。60 分間放置後に「6. 試料中ペルメトリンの測定方法」に従ってペルメトリンを測定した。

8. 蒸散後の食品及び食器などの放置方法

蒸散 3 時間後の食品 (精白米, クラッカー) 及び食器など (洋皿, コップ, 茶碗, スプーン, 割箸, ペーパー

ナプキン) を蒸散に使用した居室 (A 室) から他の居室 (B 室) に移動させた。廊下側のドア (高さ 2.0 m, 幅 90 cm) を開放し, 1, 3, 5 及び 10 日間放置した後, 残留ペルメトリンを測定した。

9. 食品及び食器などの洗浄方法

9.1 水による洗浄

精白米は炊飯する前に水でとぐことを考え, 精白米を 50 ml の遠心分離管にとり, 蒸留水 20 ml を加え, 手で 30 回振とうした。蒸留水を除去した後, 新たに蒸留水 20 ml を加え同様の操作を 4 回繰り返して合計 5 回の洗浄を行った。

洋皿, コップ及び茶碗は, 2 L の蒸留水を入れたバットの中を, それぞれ 30 回通した。次いで, この 2 L の蒸留水を除去後, 新たに 2 L の蒸留水を加え, 同様に操作して合計 3 回の洗浄を行った。

スプーンは, 500 ml の蒸留水を入れた 1 L のビーカーに入れて, ビーカーを手で 30 回振とうした。蒸留水を除去して新たに 500 ml の蒸留水を加え, 同様の操作を合計 3 回行った。残留ペルメトリンは, それぞれの食品及び食器などにおける測定方法に従い測定した。

9.2 洗剤による洗浄

台所用中性洗剤をその使用方法に従い, 蒸留水で 0.15% に希釈して「9.1 水による洗浄」における蒸留水の代わりに使用し, 同様の方法で洗浄した後, それぞれの食品及び食器などにおける測定方法に従い, ペルメトリンを測定した。

9.3 洗剤とスポンジによる洗浄

洋皿, コップ, 茶碗及びスプーンは, それぞれ 0.15% 台所用中性洗剤 (2 L) 中で, 試料の表裏全体を台所用ス

Fig. 2. High performance liquid chromatograms of permethrin and the extracts from not fumigated foods

A: rice; B: cracker; C: bread; D: tomato; E: lettuce

ボンジで20回ずつこすって洗浄した。次いで、「9.1 水による洗浄」の場合と同量の蒸留水を使用して、各々、合計2回ずつ水洗した後、それぞれの測定方法に従い、残留ペルメトリンを測定した。

結果及び考察

1. 測定方法

食品中のペルメトリンの分析法は、試料から有機溶媒で抽出した後、凝固法あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製してから、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ法^{4)~8)}あるいは紫外外部検出器付高速液体クロマトグラフ法^{9)~11)}で測定するなどが報告されている。

今回の測定対象試料の食品及び食器等の場合は、ペルメトリンの濃度が比較的高いことから、食器等では精製を必要としないことから、レタス及びトマトについては、常法⁴⁾に従ってアセトン抽出、その他の試料では、*n*-ヘキサンで抽出後に、精製することなく濃縮あるいは希釈して、高速液体クロマトグラフィーに供する方法を採用することができた。その結果、Fig. 2 に示すようにすべての試料において妨害のない良好なクロマトグラムを得ることができた。また、Table 2 に示すように88.1~99.1%と良好な添加回収率を得ることができた。なお、ペルメトリンは異性体があり、クロマトグラムが二つのピークに分離するので、それらを合わせて測定した。定量下限は、最終溶液濃度で0.1 µg/mlであった。

2. 空気中のペルメトリンの測定法の検討と濃度

空気中ペルメトリンを採取するために、Sep-pak C₁₈ カートリッジを使用した。カートリッジからのペルメトリンの溶出は、メタノール10 ml, 5 ml 更に5 mlで溶出し、それぞれのメタノール溶出液中のペルメトリンを測定した。その結果、全溶出液中のペルメトリンの98%が初めの10 mlに溶出し、次の5 ml中には痕跡及び最終の5 ml中にはペルメトリンは確認されなかった。従って、C₁₈ カートリッジからの、ペルメトリンの溶出は

余裕をみてメタノール20 mlで行うこととした。居室内空気中のペルメトリンの採取は、居室内空気をポンプで吸引して3連にしたSep-pak C₁₈ カートリッジにペルメトリンを捕集した。居室内空気を吸引後に、各C₁₈ カートリッジへのペルメトリンの捕集量を測定した結果、全捕集ペルメトリンの99%が1番目のSep-pak C₁₈ カートリッジに捕集され、2番目では痕跡、3番目では検出されなかった。そこで、居室内空気中のペルメトリンの捕集は、Sep-pak C₁₈ カートリッジを2連にして居室内空気を捕集することとした。

以上の条件により、ペルメトリンを蒸散中の居室内空気を蒸散開始後に各時点で採取して、空気中ペルメトリン濃度を測定した。蒸散開始後30分で最高空気中濃度約15.9 µg/Lに到達し、その後速やかに減少して蒸散開始150分後で2.7 µg/Lとなった(Fig. 3)。また、戸棚内では蒸散開始60分後で最高空気中濃度約7 µg/Lとなり蒸散開始150分後では3.3 µg/Lと、戸棚外と比較して空気中ペルメトリンの減少速度は遅かった。

3. 蒸散ペルメトリンの食品及び食器等への移行性

家庭用蒸散殺虫剤(ペルメトリン量:1 g)を、居室内で蒸散して、食品及び食器等の移行性について検討した結果をTable 3に示した。

Table 3にはペルメトリンの蒸散直後の試料重量当たりの濃度及び机での設置面積(机と接する下部)を除き、

Fig. 3. Levels of permethrin in air of room and cabinet

○: room; ●: cabinet

Table 2. Recoveries of Permethrin Added to Samples

Samples	Recovery (%)*
Rice	88.1±6.4
Cracker	88.2±0.7
Bread	93.2±0.3
Lettuce	95.9±2.5
Tomato	94.2±1.3
Chopsticks	86.6±1.8
Paper table napkin	94.2±2.5
Plate	94.8±0.6
Glass	96.1±3.8
Rice bowl	99.1±3.3
Spoon	93.8±4.8

* Mean±SD (n=3)

Table 3. Residual Levels of Permethrin in Foods and Tablewares

Samples	Room		Cabinet	
	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Concentration ($\mu\text{g/cm}^2$)	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Concentration ($\mu\text{g/cm}^2$)
Rice	19.0 $\pm$ 2.8	—*	2.0 $\pm$ 0.4	—*
Cracker	13.9 $\pm$ 1.9	2.5 $\pm$ 0.3	0.8 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.08
Bread	10.1 $\pm$ 0.7	3.5 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.2	0.1 $\pm$ 0.05
Packed bread	—*	ND		
Lettuce	54.7 $\pm$ 14.4	3.2 $\pm$ 0.5		
Wrapped lettus	—*	ND		
Tomato	1.5 $\pm$ 0.4	1.5 $\pm$ 0.4		
Chopsticks	15.6 $\pm$ 1.7	1.9 $\pm$ 0.2	2.1 $\pm$ 0.4	0.3 $\pm$ 0.09
Paper table napkin	20.4 $\pm$ 4.5	0.2 $\pm$ 0.03		
Plate	—*	4.1 $\pm$ 0.3	—*	0.5 $\pm$ 0.3
Glass	—*	4.8 $\pm$ 0.03	—*	0.7 $\pm$ 0.04
Rice bowl	—*	2.3 $\pm$ 0.3	—*	0.3 $\pm$ 0.1
Spoon	—*	3.6 $\pm$ 0.6	—*	0.6 $\pm$ 0.2

Mean of 3 trials of 3 sampls $\pm$ SD ($n=9$)

ND: Not detected

*: Not calculated

実際にペルメトリンと接触する可能性のある表面積についての面積当りの濃度を示した。

試料の面積当たりのペルメトリンの移行は、ペーパーナプキンで $0.2 \mu\text{g/cm}^2$ と他の試料と比較して低い値であった。これは四折りにしたペーパーナプキンを試料としたために内部の表面積が大きかったことに起因していると考えられる。その他の試料では、約 $1.5 \sim 4.8 \mu\text{g/cm}^2$ とほぼ近似した結果であり、試料の相違による移行の顕著な差はないことが示唆された。食品衛生法に基づく食品中ペルメトリンの残留基準は、米が $2.0 \mu\text{g/g}$ 、トマトが $1.0 \mu\text{g/g}$ 及びレタスが $3.0 \mu\text{g/g}$ と重量当たりで表示されている。そこで、今回のペルメトリンの移行量の結果を、重量当りに換算すると精白米が $19.0 \mu\text{g/g}$ 、トマトが $1.5 \mu\text{g/g}$ 及びレタスが $54.7 \mu\text{g/g}$ といずれも残留基準を超えていた。なお、レタスは $5 \times 5 \text{ cm}$ の大きさにして使用したので、実際の結球状態のレタスでは、より低い移行量と推定される。

一方、家庭用ラップフィルムで包装したレタス及び市販の包装状態の食パンでは、いずれも検出限界 ($0.05 \mu\text{g/g}$) 以下と、包装によりペルメトリンの移行が阻止されることが分かった。また、戸棚外と戸棚内に試料を収納した場合の試料中のペルメトリンの移行を比較すると、精白米では、戸棚外で約 $19 \mu\text{g/g}$ 、戸棚内で約 $2 \mu\text{g/g}$ と約 $1/10$ であった。戸棚内のその他の試料では、移行濃度が $0.66 \sim 0.10 \mu\text{g/cm}^2$ と戸棚外に放置した場合と比較して、およそ $1/30 \sim 1/7$ であった。

4. 居室内放置による残留ペルメトリンの消長

蒸散直後の試料を他の居室に放置して、経時的に移行ペルメトリンの消長を調べた結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。精白米、茶碗、スプーン及び割箸では、蒸散直後の濃度と比較して、放置後 1 日で約 $29 \sim 41\%$ の減少を示したが、3 日以降の減少は少なく、10 日後までは同様の濃度であった。クラッカー、洋皿及びコップでは、放置 1 日後で $1.8 \sim 11\%$ 、3 日後で $18 \sim 29\%$ の減少を示し、5 日後以降の減少は少なかった。ペーパーナプキンでは、放置 10 日後でも減少せず、ペルメトリン濃度のばらつきも大きかった。これはペーパーナプキンは四折りのまま蒸散し、放置したことに起因していると考えられる。

5. 移行ペルメトリンの洗浄による減少

蒸散後の試料を蒸留水、家庭用中性洗剤及び台所用スポンジを使用して洗浄し、残留ペルメトリンの洗浄による減少について調べた。

蒸留水のみによる洗浄で、精白米の残留ペルメトリンは、ほぼ 98.3% 除去することができた。一方、食器などでは、洋皿が 80.6% 、スプーンが 47.9% 、コップが 45.4% 及び茶碗が 28.8% と、精白米に比較して、若干除去率が低かった。また、家庭用中性洗剤を使用した場合でも、これらの食器などでは $40.2 \sim 94.6\%$ の除去率と、まだペルメトリンの残留が認められた。しかし、スポンジを使用する洗浄方法では、いずれも 99% 以上の除去率を示した。従って、今回検討した試料については、日常の洗浄方法で残留ペルメトリンをほぼ 100% 除去することが可能と考えられた。

Fig. 4. Decay curve of residual permethrin in foods and on tableware after fumigation

—◆—: plate; —□—: cracker; —○—: rice

Fig. 5. Decay curve of residual permethrin on tablewares after fumigation

—●—: glass; —×—: rice bowl; —■—: chopsticks; —△—: spoon

結 語

家庭用蒸散殺虫剤（ペルメトリン量：1 g）をその使用方法に従い、居室（容積約 23.5 m³）内で使用して、室内に設置した食品及び食器等へのペルメトリンの移行性及び移行したペルメトリンの消長について検討し、以

下の結論を得ることができた。

1. 食品（クラッカー、食パン、レタス及びトマト）及び食器等（割箸、ペーパーナプキン、洋皿、コップ、メラミン樹脂製茶碗及びステンレス製スプーン）へ移行したペルメトリンの濃度は、1.5～4.8 µg/cm² と、試料の相違による顕著な移行量の差は認められなかった。

2. 包装された市販の食パン及び家庭用ラップフィルムで包装したレタスでは、ペルメトリンの残留が確認されなかった。

3. 居室内の空气中ペルメトリン濃度は、蒸散 30 分後で 15.9 µg/L と最高濃度を示し、150 分後で 2.7 µg/L まで減少した。

4. 食品及び食器等に残留したペルメトリンの室温放置による減少は、蒸散・放置 10 日後において、蒸散直後のペルメトリン量と比較して、約 52.4～88.4% まで減少したが、その減少率は少なかった。

5. 食品及び食器等の移行ペルメトリンは、家庭における日常の洗浄方法により、ほぼ 100% の除去率を示した。

文 献

- 1) 小西良昌, 薬師寺 積, 田口修三, 西宗高弘, 田中涼一: 食衛誌. **31**, 238～243 (1990).
- 2) 吉田精作: 同上 **34**, 546～547 (1993).
- 3) 泉 邦彦: “発ガン物質事典” p. 110～111 (1992) 合同出版(株).
- 4) 後藤真康, 加藤 誠: “増補・残留農薬分析法” p. 101～103 (1987) (株)ソフトサイエンス社.
- 5) 農業環境保全対策研究会: “農薬登録保留基準ハンドブック” p. 441～443 (1990) (株)化学工業日報社.
- 6) 厚生省生活衛生局: “食品衛生検査指針追補 I” p. 193～170 (1993) (社)食品衛生協会.
- 7) 中村優美子, 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 伊藤誓志男: 衛生化学 **36**, 525～537 (1990).
- 8) Perez, R. I.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **68**, 580～582 (1985).
- 9) Bottomley, P., Baker, P.: Analyst (London) **109**, 85～90 (1984).
- 10) Haddad, P. R., Brayan, J. G., Sharp, G. J., Dilli, S., Desmarchellier, J. M.: J. Chromatogr. **461**, 337～346 (1989).
- 11) Sharp, G. J., Brayan, J. G., Dilli, S., Haddad, P. R., Desmarchellier, J. M.: Analyst (London) **113**, 1,493～1,507 (1988).