報 文

GC による農作物中トリアジン系除草剤の迅速分析法

(平成 8 年 6 月 20 日受理)

外海 泰秀* 津村 ゆかり*
中村 優美子* 柴 田 正*

A Rapid Analysis of Triazine Herbicides in Agricultural Products by GC

Yasuhide TONOGAI*, Yukari TSUMURA*, Yumiko NAKAMURA*
and Tadashi SHIBATA*(*National Institute of Health Sciences, Osaka Branch: 1-1-43,
Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka 540, Japan)

A rapid analysis of 5 kinds of triazine herbicides and 3 kinds of metabolites in agricultural products by FTD-GC was developed. The pesticides in vegetables and fruits were extracted with methanol, re-extracted with 20% ethyl acetate/*n*-hexane and then cleaned up on Sep-pak Silica. The pesticides in cereals and beans were extracted with acetonitrile and then cleaned up on Sep-pak Silica, after the removal of lipids with *n*-hexane.

Recoveries of the pesticides ranged between 50.3 and 92.9% for vegetables and fruits, and between 62.6 and 78.6% for cereals and beans, except for metabolites of metribuzin and cyanazine.

(Received June 20, 1996)

Key words: 農薬 pesticide; 除草剤 herbicide; メトリブジン metribuzin; シアナジン cyanazine; Sep-pak シリカ Sep-pak Silica; ガスクロマトグラフィー GC (FTD); ガスクロマトグラフィー質量分析法 GC/MS

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¹⁾。特にトリアジン核の 2 位のクロロ置換体は世界的に最も広範に使用されている。このクロロ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見られる。またメトリブジンなど 2 位のメチルチオ置換体は前者に比し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。

トリアジン系除草剤の中でもアトラジン、シアナジン、メトリブジン、シマジン、プロパジンは生産量・使用量が多く²⁾、環境汚染問題を引き起こす可能性がある

ことから、シマジンはゴルフ場使用農薬暫定指導指針では 0.03 mg/L、水道水質基準 (厚生省) と水質環境基準 (環境庁) では 0.003 mg/L と規制されている。またアトラジン、シアナジン、メトリブジン、シマジンは環境庁の登録保留基準が定められており、メトリブジン及びその代謝物である脱アミノ体 (DA)、メチルチオ基脱離酸化体 (DK)、DK の脱アミノ体 (DADK) は厚生省により農作物ごとに合計としてその残留基準値が定められている。

厚生省告示法³⁾ 及び登録保留基準法⁴⁾ によるメトリブジン及びその代謝物の分析法は、試料からメタノール抽出し、ジクロロメタンで再抽出した後、穀類についてはアセトニトリル/*n*-ヘキサン分配により脱脂し、シリカゲルカラムでクリーンアップし、NPD-GC で測定している。しかし、ジクロロメタンは水質汚濁防止法に基づく排水基準で 0.2 mg/L と定められており、環境汚染物質であるため代替えが好ましい。アセトニトリル/*n*-ヘ

* 国立衛生試験所大阪支所: 〒540 大阪市中央区法円坂 1-1-43

Fig. 1. Chemical structures of triazine herbicide and its metabolites

キサン分配法も操作が煩雑で脱脂効率が必要しも良好ではない。またシリカゲルカラムもミニサイズ化が便利であるなど、試験溶液の調製法に改良が必要と考えられた。

これまで農作物中のメトリブジン及びその代謝物の分析については、GC^{(5), (6)} や HPLC^{(7), (8)} で測定した報告は見られるが、各種トリアジン系除草剤を一斉分析した報告は少ない。本報では GC による 5 種トリアジン系除草剤及びその代謝物 3 種 (Fig. 1) の迅速分析法を検討した。

実験方法

1. 試料

市販の玄米、小麦、大麦、とうもろこし、大豆、ばれいしょ、アスパラガス、トマト、オレンジを用いた。

2. 試薬及び試液

各農薬及び代謝物標準品：アトラジン、プロパジン、シマジン、シアナジン、メトリブジン及びその代謝物 DA, DK, DADK は、林純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用いた。

各農薬及び代謝物標準原液：各農薬又は代謝物標準品 100 mg をはかり、シマジンとアセトン 100 ml に、その他は酢酸エチル 100 ml に溶解した (1 mg/ml)。

各農薬及び代謝物標準混合溶液：農薬及び代謝物標準原液を用途に応じて各溶媒で希釈し、各農薬が 1 µg/ml となるように調製し、標準混合溶液を作成した。

各種有機溶媒：メタノール、アセトン、アセトニトリル、*n*-ヘキサン、酢酸エチルは和光純薬工業(株)社製、残留農薬分析用を用いた。

Sep-pak®シリカ、フロリジル、アルミナ N: Waters 社製、プラス型

ケムエルト：Varian 社製 CE1020 及び CE2050 Bond Elut SAX, PSA: Varian 社製、3 cc/500 mg 用

3. 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製、GC-14A、熱イオン化検出器 (FTD) 付き

GC 測定条件は次のとおり。

カラム：DB-17 (J & W Scientific 社製、0.25 mm i.d. × 30 m、膜厚 0.25 µm)

温度：カラム、60℃ (2分)–5℃/分–250℃ (4分)、注入口及び検出器、270℃

ガスクロマトグラフ–質量分析計：日本電子(株)社製、DX-302 (本体)、MS-GCG 06 (ガスクロマトグラフ)、JMA-DA5000 (データ処理装置)

GC/MS 測定条件は次のとおり。

GC の条件は FTD-GC と同じ、質量分析計の条件は、イオン化電圧：70 eV、イオン化法：電子衝撃、イオン化電流：300 µA、イオン源温度：250℃

4. 分析操作法

1) 試験溶液調製法

野菜、果実：細切して均一化した試料 20 g をブレンダーカップにとり、メタノール 100 ml を加え、3 分間ホモジナイズし、吸引ろ過した。残さにメタノール 50 ml を加え、ホモジナイズ以下同様の操作を繰り返した。両メタノール抽出液を合わせ、約 30 ml まで減圧濃縮した。濃縮液を分液漏斗に移し、これに飽和塩化ナトリウム溶液 100 ml 及び 20% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキ

サン 100 ml を加え 5 分間振とうした後、有機層を分取した。水層に同溶媒 100 ml を加え、同様の操作を再度繰り返した。両有機層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去した。残留物を *n*-ヘキサン 10 ml に溶解して Sep-pak シリカに負荷し、通過液を捨てた。次いで酢酸エチル 10 ml で溶出し、溶出液を 2 ml に減圧濃縮して試験溶液とした。

穀類、豆類：粉碎して均一化した試料 10 g をブレンダーカップにとり、アセトニトリル 100 ml を加えて 2 時間放置した後、3 分間ホモジナイズし、吸引ろ過した。残さにアセトニトリル 50 ml を加え、ホモジナイズ以下、同様の操作を繰り返した。両アセトニトリル抽出液を合わせ、アセトニトリル飽和 *n*-ヘキサン 50 ml を加えて振り混ぜた後、アセトニトリル層を分取し、減

圧下に溶媒を留去した。残留物を *n*-ヘキサン 10 ml に溶解して Sep-pak シリカに負荷し、通過液を捨てた。次いで酢酸エチル 10 ml で溶出し、溶出液を 2 ml に減圧濃縮して試験溶液とした。

2) 定性・定量及び確認試験

各試験溶液 2 μ l をスプリットレス法でガスクロマトグラフに注入し、ピークの保持時間とピーク面積から農薬を定性・定量した。検出された農薬又は代謝物の確認には GC/MS でマススペクトルを測定し、フラグメントイオンを選定してマスクロマトグラムを測定した。

結果及び考察

1. GC 測定条件についての検討

5 種トリアジン系農薬及び 3 種代謝物の測定には、感度の面から ECD-GC よりも FTD-GC が適しており、

Fig. 2. Gas chromatogram of triazine herbicides and their metabolites by FTD-GC
Concentration of each pesticide is 1 μ g/ml.

Table 1. Recoveries of Triazine Herbicides from Potato Using Three Solvents for Reextract

Pesticide*	Recovery $\pm$ SD (%) $n=3$		
	Organic solvent used for re-extraction		
	CH ₂ Cl ₂	Ethyl acetate	20% EA/Hexane
Metribuzin	74.9 $\pm$ 4.0	69.2 $\pm$ 5.2	75.6 $\pm$ 5.8
DA	94.7 $\pm$ 7.1	78.8 $\pm$ 6.5	92.9 $\pm$ 5.5
DK	12.2 $\pm$ 8.5	0	0
DADK	77.9 $\pm$ 6.9	59.7 $\pm$ 7.9	77.0 $\pm$ 6.1
Propazine	88.6 $\pm$ 4.3	80.1 $\pm$ 5.8	87.8 $\pm$ 5.4
Atrazine	91.3 $\pm$ 5.0	83.3 $\pm$ 6.0	90.5 $\pm$ 6.3
Simazine	90.1 $\pm$ 6.7	85.6 $\pm$ 5.6	90.7 $\pm$ 5.2
Cyanazine	94.1 $\pm$ 5.2	86.5 $\pm$ 6.6	95.7 $\pm$ 5.7

* Two μ g of each pesticide was added to potato, extracted with methanol and reextracted with the three solvents, and then applied to Sep-pak Silica. EA: Ethyl acetate

Table 2. Recoveries of Triazine Herbicides from Samples Using Two Cartridge Columns to Clean up

Pesticide**	Recovery (%)*			
	Asparagus		Tomato	
	Silica	SAX+PSA	Silica	SAX+PSA
Metribuzin	50.3	72.5	60.5	87.9
DA	77.9	0	74.9	0
DK	0	0	0	0
DADK	54.6	0	57.3	0
Propazine	82.7	87.5	73.9	80.8
Atrazine	69.8	85.6	78.8	92.0
Simazine	58.0	82.9	76.7	96.7
Cyanazine	52.4	78.9	76.4	100.4

* Recoveries are average of three trials. SD (%) of them ranged between 5.3 and 9.7%.

** Samples spiked with 2 μ g of each pesticide was extracted with methanol. The extract was concentrated to 30 ml and re-extracted with 20% ethyl acetate/hexane, and then applied to Sep-pak Silica or Bond Elut SAX+PSA.

パックドカラムを使用した場合にはシアナジンの保持時間 (Rt) が他の農薬に比して極端に大きい⁹⁾。厚生省告示法によるメトリブジンの GC ではキャピラリーカラムである DB-210 を用いているが、プロパジン、アトラジン、シマジンの分離が良好でなかったので、本実験ではより極性の低い DB-17 を用いた。本カラムによる 5 種農薬及び 3 種代謝物のガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。農薬相互の分離度は良好であったが、測定感度はメトリブジン代謝物である DA, DK 及び DADK でやや低かった。

2. 野菜、果実等について抽出溶媒の検討

試料からの抽出には通常アセトンが用いられるが、メトリブジンはケトン類と反応しやすいと言われている¹⁰⁾

ことから、厚生省告示法³⁾や登録保留基準法⁴⁾で用いられているメタノールを使用した。また同法で再抽出溶媒に使用されているジクロロメタンは環境汚染物であるので、その代替えとして酢酸エチル又はその *n*-ヘキサンとの混液を検討し、クリーンアナリシスを心がけた。

ばれいしょからのメタノール抽出、濃縮液を有機層へ再抽出するための有機溶媒について検討した。ジクロロメタン、酢酸エチル及び 20% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンを用いて再抽出し、次いで Sep-pak シリカでクリーンアップしたときのそれぞれの抽出率を比較した。なお 5 種農薬及び 3 種代謝物は Sep-pak シリカから酢酸エチルで定量的に回収されることをあらかじめ確認した。

Fig. 3. Gas chromatogram of asparagus extract spiked with triazine herbicides at 0.1 ppm, and cleaned up by Sep-pak Silica

Table 1 に示したように、ジクロロメタンの代替え溶媒として 20% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンは良好であり、酢酸エチル単独のときよりも高い回収率を示した。しかし、いずれの場合にも DK の回収率は極めて低かった。なお、GC による各農薬及び代謝物の試料中の検出限界は DA, DK 及び DADK で 0.01 ppm, その他で 0.005 ppm であった。

3. 固相抽出カラムの検討

Sep-pak シリカではクロロフィルなどの天然色素をほとんど除去できないので、アスパラガスなどのクロロフィルを多量に含有する試料については、最終試験溶液が濃緑色となり、ガスクロマトグラフカラム並びにガラスインサートなどのガスクロマトグラフ注入部を汚染する可能性が大きい。

Sep-pak フロリジル及びアルミナ N ではメトリブジンの代謝物である DA, DK, DADK が酢酸エチルでは回

収されなかった。そこで、イオン交換能を有する固相抽出カラム Bond Elut SAX+PSA*1 カートリッジについて Sep-pak シリカと同じ溶媒系を用いて比較した。

アスパラガスの場合、Bond Elut SAX+PSA カラムを用いたときには、試料中クロロフィルの大部分が除去されることが観察され、Table 2 に示したように農薬の回収率もメトリブジン代謝物を除いて良好であった。Sep-pak シリカのときにはクロロフィルが除去されず、全般的にやや低い回収率を示した。一方トマトの場合、クロロフィルは少なく、Sep-pak シリカでカロチンは溶出されたがその影響は少なく、両ミニカラムについてアスパラガスの場合よりも高い回収率を示した。

両農作物とも Bond Elut SAX+PSA の方が全般的

*1 武田 寿, 小林昭彦, 二上朗子, 渡辺芳則: 日本食品衛生学会 第 69 回学術講演会要旨集 p. 63 (1995).

Table 3. Recoveries of Triazine Herbicides from Orange with or without Alkalization on Extraction Step

Pesticide*	Steps not alkalized	Recovery $\pm$ SD (%) $n=3$	
		Alkalized step	
		Methanol extraction	20% EA/H extraction
Metribuzin	43.7 $\pm$ 5.4	66.5 $\pm$ 7.5	58.0 $\pm$ 8.0
DA	15.0 $\pm$ 6.0	18.5 $\pm$ 8.2	14.0 $\pm$ 7.7
DK	0	0	0
DADK	20.8 $\pm$ 6.6	22.0 $\pm$ 6.9	23.0 $\pm$ 7.2
Propazine	59.6 $\pm$ 5.3	69.3 $\pm$ 6.0	74.3 $\pm$ 6.5
Atrazine	59.0 $\pm$ 5.7	66.8 $\pm$ 6.4	72.9 $\pm$ 7.0
Simazine	46.4 $\pm$ 6.1	67.8 $\pm$ 7.3	74.0 $\pm$ 6.8
Cyanazine	30.1 $\pm$ 18.5	10.2 $\pm$ 19.8	66.0 $\pm$ 16.3

* Two μ g of each pesticide was added to the sample, extracted with methanol and reextracted with 20% ethyl acetate/hexane (EA/H), and then applied to Sep-pak Silica.

に高い回収率を示したが、メトリブジン代謝物が全く回収されなかったのも、本報では Sep-pak シリカを使用することとした。したがって、クロロフィルを多量に含有する試料については、農薬及び代謝物を含まない試料からの最終試験溶液に標品を添加し、これを 100% として回収率を算出した方が好ましいと考えられた。アスパラガスについてのガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。

4. オレンジからの抽出における液性の検討

トリアジン系農薬は含窒素化合物であるため、抽出率を向上させるためには試料をアルカリ性にするのが好ましい。オレンジなど有機酸を多量に含有する試料について、抽出時に 1N 水酸化ナトリウムでアルカリ性とした場合及びしない場合について添加回収率を測定し、Table 3 に示した。

Table 3 に示したように、pH 調整しない場合に比して、メタノール抽出時にアルカリ性とした場合及び 20% 酢酸エチル含有 n -ヘキサンで再抽出時にアルカリ性とした場合にメトリブジン代謝物を除いて高い回収率が得られた。一方、DK はいずれの場合にも回収されなかったが、DA 及び DADK についてはアルカリ性にしても回収率に大きな変化は見られなかった。アルカリ性抽出後の水層を 1N 硫酸で酸性として有機溶媒で再度抽出すると、DA 及び DADK はそれぞれ 77.8 及び 80.4% 回収されることが判明した。

したがって、有機酸などを多量に含有する試料については、アルカリ性にして抽出し、次いで酸性にして再度抽出した合計値を算出する必要があると考えられた。

5. 穀類、豆類について固相抽出カラムの検討

穀類などのメタノール抽出液を濃縮し、酢酸エチル又は n -ヘキサンとの混液で再抽出した場合にはゲルを生

じ、遠心分離しても層分離しなかった。そこで乳化しやすい試料からの抽出や水溶性農薬の抽出に使用される、珪藻土を充てん剤とした固相抽出カラム“ケムエルート”¹¹⁾を検討した。このカラムはエキストレルート^{12), 13)}同様に若干脱脂効果も期待された。

ケムエルートの 20 及び 50 ml 用を使用し、米からのトリアジン系農薬及び代謝物の添加回収率について検討した。すなわちメタノール抽出液を 20 ml に濃縮し、ケムエルートに負荷し 20 ml 用では酢酸エチル 150 ml で溶出し、50 ml 用では酢酸エチル 250 ml で溶出した。

両カラムとも DK 及びシアナジンは全く回収されず、他の農薬の回収率も 49.1~83.7% と低いものがみられた。また脱脂効果も認められなかった。酢酸エチルの代わりに n -ヘキサン飽和アセトニトリル 100 ml を用いたときにも同様な結果であった。

6. アセトニトリル抽出、 n -ヘキサン洗浄による脱脂法の検討

著者らが既に報告¹⁵⁾したように、玄米に水を加えることなくアセトニトリル抽出し、この抽出液を n -ヘキサンで洗浄して脱脂する方法について検討した。玄米、小麦、大麦、とうもろこし、大豆を用い、脱脂効率と農薬の回収率について調べた結果を Table 4 と 5 に示した。

抽出 3 溶剤（アセトン、メタノール、アセトニトリル）のうちアセトニトリルを用いた場合に脂質などの抽出量が少なく⁹⁾、更に Table 4 に示したように、アセトニトリル抽出液を n -ヘキサンで洗浄する操作により 66.7% 以上の脂質が除去された。また Sep-pak シリカ精製後の試験溶液に残存する脂質量は 22.2% 以下になることが分かった。なお n -ヘキサン洗浄による 8 種化合物の損失は認められなかった。

Table 4. Amount of Lipid in Cereal Extracts on Clean-up Steps

Step**	Amount of lipid (g)*				
	Rice	Wheat	Barley	Corn	Soy bean
A. Hexane layer	0.16 (84.2%)	0.06 (66.7%)	0.07 (70.0%)	0.23 (79.3%)	0.37 (88.1%)
B. Acetonitrile layer	0.03 (15.8%)	0.03 (33.3%)	0.03 (30.0%)	0.06 (20.7%)	0.05 (11.9%)
C. After Sep-pak Silica	0.03 (15.8%)	0.02 (22.2%)	0.02 (20.0%)	0.04 (13.8%)	0.04 (9.5%)

* Amounts of lipid (g) are average of three trials. A + B = 100%

** Cereal (10 g; water was not added) was soaked in 100 ml of acetonitrile for 2 hr, homogenized and filtered. Residue on the filter was extracted with 50 ml of acetonitrile. The filtrate was shaken with 50 ml of hexane saturated with acetonitrile (A). The acetonitrile layer (B) was dried up, and the residue was dissolved in 10 ml of hexane, applied to Sep-pak Silica and eluted with 10 ml of ethyl acetate (C).

Table 5. Recoveries of Triazine Herbicides Added to Cereals by Acetonitrile Extraction Followed by Hexane Washing Method

Pesticide**	Recovery (%)*				
	Rice	Wheat	Barley	Corn	Soy bean
Metribuzin	78.4	73.9	67.3	62.6	76.8
DA	99.9	95.3	88.4	53.1	75.1
DK	62.8	42.5	38.9	35.5	70.0
DADK	94.2	95.5	96.1	41.2	78.9
Propazine	74.1	71.9	67.2	73.0	75.2
Atrazine	72.7	76.8	63.2	75.8	73.8
Simazine	71.2	78.6	73.3	72.7	75.9
Cyanazine	0	0	17.0	0	19.5

* Recoveries are average of three trials. SD (%) of them ranged between 4.7 and 22.9%.

** Two μ g of each pesticide was added to 10 g of cereals and analyzed as the same method as Table 4.

穀類、豆類から農薬及び代謝物の回収率は、Table 5に示したように、メトリブジン代謝物とシアナジンを除いて良好に回収された。また米についてのガスクロマトグラムを Fig. 4 に示した。GC による各農薬の試料中の検出限界は DA, DK 及び DADK で 0.02 ppm, その他で 0.01 ppm であった。

7. メトリブジン代謝物及びシアナジンの低回収率の原因の検索

本法（試験溶液の調製法に記した方法）における添加回収実験においてメトリブジン代謝物、その中でも特に DK の野菜・果実からの回収率が全般的に低く、穀類からのシアナジンの回収率も極めて低い結果となった。その原因について若干の検討を加えた。

1) DK について：農薬及び代謝物標準溶液をアセトンで調製し室内に 15 分間放置後、GC 測定したガスク

ロマトグラムでは、DK が減少して Rt 34.1 に未知ピークが出現したので、GC/MS 測定しそのマススペクトルを Fig. 5 に示した。

ガスクロマトグラム上の未知ピークは分子イオンピーク m/z 224 及びフラグメントイオンピーク m/z 168, 209 を示す化合物であったので、その構造式は Fig. 5 に推定したように、DK とアセトンの縮合物ではないかと考えられた。本物質のアセトン溶液における生成比は 58.3%, 酢酸エチル溶液では 5.0%, n -ヘキサン溶液では 0% であった。ちなみに、DADK, DA 及びメトリブジンのアセトン溶液における未知ピークの生成比は、それぞれ 21.4%, 3.1%, 0% であった。すなわち、添加回収実験において DK が低い値を示したのは、本品がメトリブジンの 3 代謝物の中でも極めてケトン類と反応性に富み、縮合物等に変化したためと考えられた。

Fig. 4. Gas chromatogram of rice extract spiked with triazine herbicides at 0.2 ppm, and cleaned up by Sep-pak Silica

Fig. 5. Mass spectrum of unknown peak from metribuzin metabolite DK

2) DA, DADK について: 有機酸を多量に含むオレンジにおいて, 試料をアルカリ性にして抽出すると5種農薬の抽出率は向上するが, メトリブジン代謝物の抽出率は変化しなかった。また抽出残りの水層を酸性にして再度抽出すると DA と DADK は良好に回収された。このことは DA 及び DADK がケト/エノール構造をとり, アルカリ性にしたときには OH 基がナトリウム塩となって有機層へ抽出されなかったものと考えられた。また DK は先の理由によりケトン類と反応したために回収されなかったものと考えられた。

3) シアナジンについて: 穀類からのシアナジンの回収率は極めて低かったが, 本農薬とプロパジン, アトラジン, シマジンとの構造上の主たる相違は, 側鎖にシアノ基を持つことである。シアナジンの野菜からの回収率は低くないことを考慮に入れると, シアナジンは穀類の試験溶液中に混入した微量の脂質の影響を受けるのではないかと推定された。

すなわち試験溶液をガスクロマトグラフに注入したとき, ガラスインサート等注入部においてシアノ基があると吸着されやすく, したがって回収率の低下をきたしたのであらうと考えられた。このことは, パックドカラムを用いた GC においてシアナジンの R_t が他の農薬に比して極端に大きくなった著者らの経験⁹⁾とも一致する。

総 括

農作物中の5種トリアジン系農薬及び3種のメトリブジン代謝物の FTD-GC による一斉分析法を検討した。野菜・果実はメタノール抽出し, 20% 酢酸エチル含有 n -ヘキサンに転溶後, Sep-pak シリカでクリーンアップする方法を作成した。穀類・豆類はアセトニトリル抽出し, n -ヘキサンで洗浄, 脱脂した後, Sep-pak シリカでクリーンアップする方法を作成した。また穀類・豆類については固相抽出カラム“ケムエルト”による抽出, 脱脂法についても比較検討したが, 脱脂及び回収率の観点で良好な結果は得られなかった。

各農薬及び代謝物 2 μ g を試料に添加し本法による回収率を測定した結果, メトリブジン代謝物及びシアナジンについては低いものも見られたが, その他については

野菜・果実(ばれいしょ, アスパラガス, トマト, オレンジ)で 50.3~92.9%, 穀類・豆類(米, 小麦, 大麦, とうもろこし, 大豆)で 62.6~78.6% であった。なお, 野菜からメトリブジン代謝物並びに穀類からシアナジンの低い回収率の原因について, 若干の検討を加えた。

謝 辞

本実験を行うに当たり種々御協力をいただいた, 神戸及び横浜検疫所 輸入食品検疫・検査センターの諸氏に深謝致します。

文 献

- 1) 竹松哲夫: “除草剤研究総覧” p. 501 (1982) 博友社。
- 2) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修: “農薬要覧” p. 45~55 (1994) 日本植物防疫協会。
- 3) 平成5年3月4日厚生省告示第68号。
- 4) 農薬環境保全対策研究会編: “残留農薬基準ハンドブック” p. 964~968 (1995) 化学工業日報社。
- 5) Webster, G. R. B., Macdonald, S. R., Sarna, L. P.: J. Agr. Food Chem. **23**, 74~76 (1975)。
- 6) Thornton, J. S., Stanley, C. W.: *ibid.* **25**, 380~386 (1977)。
- 7) Parker, C. E., Degen, G. H., Abusteit, E. O., Corbin, F. T.: J. Liq. Chromatogr. **6**, 725~742 (1983)。
- 8) Norman, H. A., Mischke, C. F., John, J. B.: J. Chromatogr. **479**, 206~211 (1989)。
- 9) 外海泰秀, 長谷川ゆかり, 中村優美子, 伊藤善志男: 衛生化学, **34**, 421~429 (1988)。
- 10) 厚生省生活衛生局監修: “食品衛生検査指針追補 I” p. 264 (1993) 日本食品衛生協会。
- 11) 農薬残留分析法研究班編集: “最新農薬の残留分析法” p. 27~28 (1995) 中央法規出版。
- 12) 残留農薬簡易分析法開発検討委員会: 食品衛生研究 **45**(9), 31~49 (1995)。
- 13) Muccio, A. D., Dommarco, R., Barbini, D. A., Santilio, A., Girolimetti, S., Ausili, A., Ventriglia, M., Generali, T., Vergori, L.: J. Chromatogr. **643**, 363~368 (1993)。
- 14) 糸山智子, 関口幸弘, 鯉口 智, 平原嘉親, 大田光恵, 木村実加, 三好智子, 成田美加子, 長谷川眞住, 宮田昌弘, 鎌倉和政, 前田憲二, 山名孝善, 外海泰秀: 食衛誌. **36**, 516~524 (1995)。