

## 環境における農薬分析

### (II) 有機リン系・カルバメート系・その他の農薬の分析

杉崎 三男 倉田 泰人 小林 進

#### 1 はじめに

最近、環境中に残留する化学物質について数多くの報告がみられ、これらの化学物質の残留形態や挙動などの消長について研究されている。これら化学物質の中には殺菌剤・殺虫剤・除草剤・燻蒸剤等の農薬があり、環境中に放出され、生態系に与える影響等が研究されているところである。

さて、最近新聞等で報道されているように、ゴルフ場で使用される農薬が話題になっており、水道水源等の汚染が懸念されていることは記憶に新しい。

農薬の分析方法については数多くの成書<sup>1-4)</sup>、総説<sup>5-10)</sup>がある。本総説では、有機リン系・カルバメート系・除草剤等の農薬分析について扱い、分析機器のハードウェアに関しては次報(III)に譲り、塩素系農薬については前報(I)で報告しているのでここでは省略する。

また、有機リン<sup>17)</sup>・カルバメート系<sup>18)</sup>・除草剤<sup>19)</sup>に関する分析方法の総説は1975年に報告されているので、主に1975年以降に報告された研究について扱うものとする。

#### 2 前処理

農薬を分析を行う上で重要な位置を占める前処理は、分析機器で測定できるように試料調製することである。その中には、試料マトリックスから目的化合物を分離・濃縮する操作や精製操作、分析する機器(例えばガスクロマトグラフィー(GC)や高速液体クロマトグラフィー(HPLC)など)で十分に感度を得られるようにするための誘導体化操作が含まれる。

#### 2・1 抽出法

抽出は残留する農薬を試料から分離する重要な操作である。抽出としては試料形態、抽出する媒体によって液-液(LLE)・液-固(LSE)・固-液(SLE)・気-液(GLE)・気-固(GSE)抽出法が考えられる。ここでは土壌・水質などの環境試料を扱うことを考慮して、主に溶媒抽出法と固体吸着剤(SPE)による方法について考察した。

ところで、溶媒抽出や固体の吸着剤を用いない例として水蒸気蒸留法の報告例<sup>20-22)</sup>がある。

水中のトリアジン系除草剤を水蒸気蒸留法によって分離し、GC(検出器:Photoionization)で定量を行った<sup>20)</sup>。その結果、プロバジン・ターブチラジン・プロメチン・ターブチリン・アトラジン・デスメトリンは水蒸気蒸留によって回収できるが、シマジンはほとんど回収されなかった。

Cookら<sup>21)</sup>は牛乳や植物試料からディアレート・トリアレートの水蒸気蒸留によって分離し、その回収率は77-99%と良好であったと報告した。

##### 2・1・1 液-液抽出法

液-液溶媒抽出法は水試料などから目的化合物を分離するために一般的に使用されている。水試料中の有機リン系殺虫剤の抽出溶媒としてはベンゼン・ヘキサン・ジクロロメタンなどを主に使用されている。

水中に微量に存在する有機汚染物質をDean-Stark蒸留法を用いて分離している報告例もある<sup>23)</sup>。比較的沸点の低い有機塩素系農薬では良好な回収率が得られる。しかし、有機リン系・カルバメート系農薬はほとんど回収できなかった。

GorderとDahm<sup>24)</sup>は土壌中に残留するカルボフランとアトラジンの抽出法を改良した。土壌(400gまで)を振盪瓶にとり、水又は0.25N塩酸100mlと酢

表1 水中の有機リン系農薬の様々な抽出方法における回収率

単位: %

有機リン農薬名	抽出方法	液-液抽出	液-固抽出	液-固抽出	液-液抽出	液-液抽出	液-液抽出	
	抽出剤	Benzene	XAD-2	GCB <sup>a</sup>	Benzene	Hexane-acetone	DCM <sup>b</sup>	hexane
	マトリックス 濃度レベル	天然水 0.5~10 μg/ℓ	飲料水 10ng/ℓ	水溶水 1 μg/ℓ	河川水 50 μg/ℓ	河川水 0.1 μg/ℓ	蒸留水 ---	蒸留水 ---
Azinphosethyl(Ethyl Gutino)		111						
Azinphosmethyl(Guthin)		121						
Carbophenothion(Trithion)		104						
Chlorfenvinphos B(CVP)						94.5	86.1	79.7
Chlorfenvinphos Z(CVP)							92.1	73.7
Chloryrifos			86.1		96.6	82.3	91.5	75.6
Cruformate(Ruelene)	115	106						
Cyanofenphos							92.9	78.8
Cyanophos(CYAP)						83.3	93.5	61.9
Diazinon	107	103.2	97		96.5	86.4	91.5	80.8
Diazinon oxon			99.2					
Dichlofenthion(ECP)							91.1	74.6
Dichlorvos(DDVP)					97.5		92.8	0.0
Dimethoate			34.2				85.0	0.0
Dioxabenzofos(Salithion)						82.3	92.2	78.3
Disulfoton(Di-syston)	103						55.6	80.0
Endifenphos(EDDP)						122.9	97.8	62.9
EPN			92.2	95		86.1	83.9	82.7
Ethion	105			98			84.9	67.3
Ethyl parathion	107	102.1	97				89.7	84.6
Ethyl thiometon						67.9		
Fenitrothion			96.4				95.3	83.4
Fenthion(MPP)						88.5	89.2	83.8
Fenthoate							85.3	84.8
Formothiate							94.0	0.0
Imidan	109							
Iprofenfos(LBP)						94.7	86.4	71.6
Isoxathion						135.2	110	62.9
Malathion	110	103.2				87.5	140.8	96.5
MEP				97	98.0	91.5		
Methidathion			100.2				91.2	68.6
Methyl chlorpyrifos							86.8	77.4
Methyl demeton				77				
Methyl parathion	108	97.1	95				90.6	90.6
Methyl Trithion	107							
Phenthoate(PAP)						90.3		
Phorate(Thiomet)	103							
Phosalone			97.2			96.0	91.0	137.1
Phosmet(PMP)			101.6			85.0	83.9	47.6
β-Phosphamido			39.3					
Phoxim						93.7		
Propaphos						108.2		
Pyriphention(pyridaphenthion)							93.5	31.4
Ronnel(Trolene)	105	96.1						
文献番号		28)	35)	51)	29)	30)	31)	

a:GCB=Graphitized Carbon Black b:DCM=Dichloromethane C: --- = 不明

酸エチルを加え、15分間水平振盪して抽出し、GC-FTD（熱イオン化検出器）で測定を行った。従来の方法<sup>25)・26)</sup>と比較して、回収効率がよく、時間を短縮することができるという利点があると述べている。

Cognetら<sup>27)</sup>は飲料水中の残留農薬の分析をするために連続抽出法によるコンポジットサンプリングを行い、抽出液をGC-MS法によって同定・定量を行った。10-100ng/ℓの濃度レベルの回収実験では、バッチ法の75%程度しか回収されなかった。

バッチ法が瞬時的な水質状態しか示さないのに対して、他方、この方法では連続抽出法なので、ある一定時間の水質状態のモニタリングが可能となることを示した。

Ripleyら<sup>28)</sup>は水中の14種の有機リン系農薬の抽出溶媒としてベンゼンを用いた。エマルジョンができるような試料については攪拌抽出（試料1ℓで40分間）で行った。14種の回収率は95-115%で定量的に抽出されていることを示した。

中桐ら<sup>29)</sup>も水質試料の有機リン系農薬の抽出にベンゼンを用いている。抽出溶媒として、ヘキサン-アセトン（2：1）を用いた例もある<sup>30)</sup>。22種の有機リン系農薬のうちDDVP・DEP・チオメトンに回収率が著しく低いので、残り17種の農薬について定量を行っている。

土屋<sup>31)</sup>はヘキサン・ジクロロメタン、それらの混合溶媒を用いて28種の有機リン系農薬について比較検討した。ヘキサンでは特に、ジクロロポス・ジメトエート・ホルモチオンは抽出されず、ピリダフェンチオン・ホスメットの回収率は50%以下であった。混合溶媒（ヘキサン：ジクロロメタン/85：15）では改善はみられ

たが、80%以上の回収率は望めなかった。ジクロロメタンを用いた場合には、ジスルフォトン（55%）以外は80%以上の回収率が得られた。有機リン系殺虫剤の一括分析にはジクロロメタンが適していると述べている。

上記に述べた研究報告<sup>28-31)</sup>に掲載された有機リン系農薬の回収率をまとめて表1に示した。

## 2・1・2 液-固抽出法

水試料などと固体の吸着剤を接触させることにより目的化合物を吸着させ、後に適当な溶離液で分離する方法である。固体の吸着剤を用いた方法はSPE（固相抽出：Solid Phase Extraction）とも呼ばれている。これらの吸着剤は活性炭など用いられていた。

最近、Amberlite XAD・Tenax GC及びシリカゲルにC<sub>8</sub>（オクチル基）・C<sub>18</sub>（オクタデシル基）・CN（シアノアルキル基）・NH（アミノアルキル基）を化学結合した吸着剤を用いた報告例が多くなった。

また、寺田<sup>32)</sup>は裁判化学における薬毒物分析の立場からこれら吸着剤を用いた前処理法について総説している。

### 2・1・2・1 多孔質ポリマー樹脂

（Amberlite XADなど）

水中の有機化合物を分離濃縮の目的に使用されている多孔質ポリマー樹脂にはAmberlite XAD 2・4・7（Rohm & Haas）, Chromosorb 102・105・106, Porapak Q・N, Tenaxなどがある。それらの多孔質ポリマー樹脂の物理的性状について表2に示した。

表2 多孔質ポリマー樹脂の物理的性質

吸着剤	材 質	メッシュサイズ (mesh)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	孔直径 (Å)	最高温度 (°C)
Amberlite XAD-2	スチレン-ジニルベンゼン	20-50	290-330	85-90	—*
Amberlite XAD-4	スチレン-ジニルベンゼン	20-50	750	50	—*
Amberlite XAD-7	メタクリレートポリマー	20-50	450	80	150
Amberlite XAD-8	メタクリレートポリマー	—*	140	250	—*
Porapak Q	エチルニルベンゼン-ジニルベンゼン	50-120	630-840	74.8	250-300
Chromosorb 102	スチレン-ジニルベンゼン	60-120	300-400	95	250
Chromosorb 105	ポリアロマティック	60-120	600-700	—*	200
Chromosorb 106	ポリスチレン	60-120	700-800	—*	250
Tenax	#12, 6-ジフェニル-p-フェニレンオキド	20-80	19-30	720	350

—\*；不明、

これらのデータはM. Dresser<sup>33)</sup>及びカタログによる

Amberlite XAD 2・4, Chromosorb 102はスチレンジビニルベンゼンの共重合体であり、構造的には多孔質である。これら樹脂の使用についての総説が報告されている<sup>33)・34)</sup>。

Daignaultら<sup>34)</sup>はXAD樹脂を水中の変異原生物質の濃縮のために使用する目的で総説している。その中でXAD樹脂の洗浄方法、吸着支配因子などについて詳しく記載されている。

Lebelら<sup>35)</sup>はXAD 2樹脂を用いてng/ℓ濃度レベルで飲料水に含まれる有機リン系農薬の分離濃縮を行った。試された16種類を100-200ℓの飲料水に添加し回収実験を行った。その結果、90%以上の回収率を得た(表1)。

同様に足立ら<sup>36)</sup>は水道水200ℓをXAD 2カラムに通して、農薬、有機リン酸エステル等を吸着・捕集した。エーテルで回収し、定量を行い、オキサジアゾン・ブタクロールなどppt濃度レベルで検出することができた。

ClarkとQazi<sup>37)</sup>は水中に残留するマラチオンをXAD 2カラムを用いて濃縮を行い、平均95%のマラチオンの回収率を得た。

Malletら<sup>38)</sup>はフェニトロチオンとその代謝物についてXAD 2による濃縮分離と通常の溶媒抽出法との比較を行った。それによるとXAD 2法の回収率は溶媒抽出法に比べて若干低いが、あまり差はない。また、試料をXAD 2樹脂で処理した場合には、6日間は分解せずに貯蔵できることが分かった。同様にXAD 4を用いてフェニトロチオンの分離濃縮についても研究を行っている<sup>39)</sup>。XAD 4法ではXAD 2法に比べて迅速で(1ℓの試料を2分以内で)定量的に回収することができた。フェニトロチオンとその代謝物の分離についてはXAD 4を用いた方法が優れていることが示された。

Paschelら<sup>40)</sup>は流出水中のエチル・メチルパラチオンの抽出にXAD 2を使用し、回収率は99%で定量的に抽出され、100倍濃縮が可能であった。

またIshibashiとSuzuki<sup>41)</sup>は水試料中の塩素を含む除草剤(オキサジアゾン・クロメトキシニル・CNP・ブタクロール・ピフェノックス)をキャピラリーカラムGC(検出器: ECD)で定量するために、前処理にXAD 2樹脂で濃縮分離を行った。それぞれの除草剤25-1000ng/ℓの濃度レベルになるように試料2ℓに添加し、回収実験を行った結果、試めされた除草剤すべてが90%以上で回収された。

Seninら<sup>42)</sup>はTSVK-11a zeolite・Chromosorb 102を用いて排水・天然水中の微量有機化合物の濃縮を行った。尿素系除草剤の濃縮にはChromosorb 102を用いた。アセトニトリル/水を溶離液に用いたRP-HPLC(UVD, 測定波長254nm)で数10ppbまで測定を可能にした。

水中のトリアジン類の分離濃縮にSeparon SE50/50とシリカゲルを混合した吸着剤を用い、アセトンを溶離液として用いた場合、数ppbレベルでの回収率は定量的であった<sup>43)</sup>。

また水中の有機化合物をTenax GCカートリッジで抽出を行った研究では、2連のカートリッジを用いて、非極性化合物の抽出をすれば、75-85%の範囲で回収されることを示した<sup>44)</sup>。溶離液としてヘキサジエチルエーテル(1:1)を用いた場合、試された農薬は最もよく回収された。また、共存するPCBの回収率が低い(30-40%)ので、PCBによる妨害を軽減することができた。

## 2・1・2・2 CN, C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub>基を結合したシリカを充填したカートリッジ(SPEカートリッジ)

最近, Sep-Pak・BondElut・Spelcleanと云う商品名で市販化されており、残留農薬への数多くの適用例が報告されている。これら吸着剤の多くはカートリッジ型になっている。注射筒で加圧したり、減圧にして吸引することにより試料から目的化合物を分離・濃縮するために用いられる。これらカートリッジは再生利用が可能であり、少ない溶離液で吸着した化合物を溶出させることができるという特徴がある。

これらの特徴的な使用方法の例として、第I章で記述されているが、JunkとRichard<sup>45)</sup>は1μg/ℓの濃度レベルの農薬・多環芳香族化合物について、水試料1-100mlをC<sub>18</sub>SPEカートリッジに通し、60-100μℓの酢酸エチルで溶出させた。その結果、回収率が85%以上であり、試料量が少なく、抽出時間も短くて済むことを明らかにした。

Bushway<sup>46)</sup>はC<sub>18</sub>Sep-Pakカートリッジを用いて海水・河川水・飲料水中のカルバリルとその代謝物である1-ナフトールの濃縮に使用し、カルバリルで0.1ppb, 1-ナフトールで0.5ppbまで測定が可能であった。

LocontoとGaid<sup>47)</sup>は有機リン系農薬の分離・濃縮にBondElutカートリッジを用いた。C<sub>18</sub>タイプの

場合、12種のうち8種が90%以上、ジクロロボス・フォレート・トクチオンは60-70%の回収率を示したが、ジメトエートは5%程度しか回収されなかった。この効率の差についてはジアルキルリン酸エステル部の極性と関係があると述べている。

他に農業曝露用パッド抽出物からジフルベンズロンとカルバリルを分離・濃縮するのにSep-PakC<sub>18</sub>を使用した例<sup>48)</sup>、フェノキシ系除草剤の濃縮に用いた例<sup>49)</sup>、尿中のメソミルの抽出に用いた例<sup>50)</sup>などが報告されている。

### 2・1・2・3 その他の吸着剤

Bacaloniら<sup>51)</sup>は水中の有機化合物の抽出にグラファイトカーボンブラック (GCB) を用いフェノール類(4種)・エーテル類(3種)・芳香族炭化水素(4種)・有機リン系農薬(4種)・塩素系農薬(11種)が定量的に保持されるが、アルコール類・エステル類・脂肪族炭化水素の場合には、保持されないか又は定量的ではないことを示した。

KoshimaとOnishi<sup>52)</sup>は水溶液からGCBを吸着剤として用いて6種の有機リン系農薬を分離・濃縮を行った。4 μg/lの濃度レベルでの回収率は94-97% (表1)であり、よい再現性を示した。GCBの吸着能はXAD 7とXAD 4の中間に位置していることを示した。

### 2・2 クリーンアップ

クリーンアップは、目的化合物の測定時に妨害となる共抽出されるマトリックスと目的化合物を、測定前に分離・分画する操作である。クリーンアップ操作には吸着剤(フロリジル・シリカゲル・アルミナ)を充填したガラスカラム法・ゲルパーミエーションクロマトグラフ法・酸-塩基分配法などが使用されている。

また、最近ではガラスカラム法で用いられる吸着剤をカートリッジにし、市販されているものもある。カラム充填操作がなく、活性化、コンディショニングが容易で、外部からの汚染の恐れも少なくなるという利点があり、適用例が増加している。

Ambrusら<sup>53)</sup>は残留農薬の一括分析におけるクリーンアップの条件について検討した。その結果、クロロフィル含有量の多い試料については混合吸着剤(活性炭:マグネシア:珪藻土=1:2:4)を、脂質の多い試料についてはアルミナ単独に用いるか、アルミナのおとシリカゲルで処理することによって効果

的にクリーンアップをすることができた。

Loresら<sup>54)</sup>は有機リン系農薬のクリーンアップについて報告し、シリカゲルを1%酢酸水溶液で処理することによって11種の有機リン系農薬を定量的に回収することができた。

今中と松永<sup>55)</sup>は42種の有機リン系農薬についてシリカゲル及びフロリジルカラムクリーンアップを行った場合、どの分画に溶出するかについて基礎的な検討を行った。

玉川ら<sup>56)</sup>はSep Pakカートリッジを用いてジフェニルエーテル系除草剤の分析法について報告している。魚介類試料では硝酸銀で被覆したSep Pakフロリジルを、また河川底質試料の場合にはSep Pakフロリジルを用いてクリーンアップし、GC-ECDで定量を行った。通常行われているガラスカラム法に比べて、簡単・迅速で定量的にクリーンアップできることを示した。Hacheら<sup>57)</sup>は複雑な試料(土壌・鳥の肝臓・尿・貝・松の葉)中のフェニトロチオンとその関連物質のクリーンアップについて報告した。ホモジェネートされた試料からアセトニトリルまたはメタノールで抽出し、水で希釈して、XAD 7カラムに通してクリーンアップを行った。フェニトロチオンとその関連物質は酢酸エチルによって、どの試料からも定量的に回収された。

多量の油脂を含む抽出物から油脂と農薬を分離する手段として自動化したゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)で行った例がある<sup>58)</sup>。Bio Beads SX-3で化学物質や有機塩素系・有機リン系農薬の分離を行い、溶離液として塩化メチレン-ヘキサンを用いた場合最初の60mlで油脂の98%が溶出し、目的化合物が溶出する60-140mlの画分には1%以下しか溶出しないことを示した。

Guinivanら<sup>59)</sup>はグリホサートとその代謝物の定量するために、Bio-Gel P-2 (GPC)を用いて糖類・色素を除去し、ついで(2-クロロエチル)N-ペンタフルオロプロピル誘導体としてGC-ECD定量を行った。

### 2・3 誘導体化

誘導体化法はGCやHPLC法での適用範囲を拡大する目的で行われる。その目的としてクロマトグラム上の分離性、熱的安定性、検出の選択性や感度の向上、検出確認などが挙げられる。数多く行われている農薬の誘導体化にはおもにエステル化・アルキル化<sup>60)</sup>・過ハロゲン化<sup>61)</sup>・光化学法などがある。

農薬の誘導体化に関する総説はCochrane<sup>62-63</sup>、金沢<sup>64</sup>によってなされている。一般的な誘導体化について成書<sup>65</sup>及び総説<sup>66</sup>が報告されている。

Singhら<sup>67</sup>はng量の6種の有機リン系農薬を中性次亜塩素酸ナトリウムで酸化し、この酸化体をGC-FPDで確認した。

Daughtonら<sup>68</sup>は1又は2水素置換体の有機リン系農薬の代謝物17種類をベンジル誘導体としてGCで定量した。試料(尿など)をBioRad AG 50W-X8 (H<sup>+</sup>)樹脂に通すことによって有機リン化合物とマトリックスを分離し、3-ベンジル-1-p-トリルトリアジンのアセトン溶液で還流し、ベンジル誘導体化した後、GC-FPDで定量を行った。その検出限界は2 pmol以下であった。

Horden<sup>69</sup>はメチルカルバメート系殺虫剤を1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼンでジニトロフェニルエーテル化し、GC-ECDで定量を行った。共存するフェノール類はあらかじめアルカリ性による分画操作で取り除き直接誘導体化を行った。その効率は100%であった。

Maitlen<sup>70</sup>は10種のカルバメート系農薬を塩化メタンスルホンで、メシレート化し、GC-FPD (Sモード)で検出した。

LeeとChau<sup>71</sup>は底質中のフェノキシ系除草剤をペンタフルオロベンジルエステルに誘導体化しGC-ECDで定量を行い、回収率は80%以上、定量限界は10-25ppbを得た。同様に、フェノキシ系除草剤とその関連化合物の定量について、2-シアノエチルジメチル(ジエチル)アミノシランを用いて誘導体化し<sup>72</sup>、GC-NPDで高感度、高選択的に定量を行うことができた<sup>73</sup>。

また、フェニル尿素系除草剤を定量するために無水ヘptaフロロ酪酸を用いた誘導体化についてDe Kok<sup>74</sup>、Brinkman<sup>75</sup>が報告している(図1)。両者の誘導体化法が異なり、前者はフェニル尿素(I)をそれに対応するアニリン類(II)に加水分解した後、アミド類(III)に誘導体化しているのに対して、後者は直接ベンゼン環に結合している窒素原子と反応させ、アクリル化(IV)を行っている。前者は誘導体化の容易さ、過剰試薬の除去が不要、誘導体の熱的安定性という利点があり、また後者は工業原料でもあり、カルバメート系・尿素系の代謝産物でもあるアニリン類を分離する必要がないとしている。

HPLCでの誘導体化法はプレラベル化又はポスト

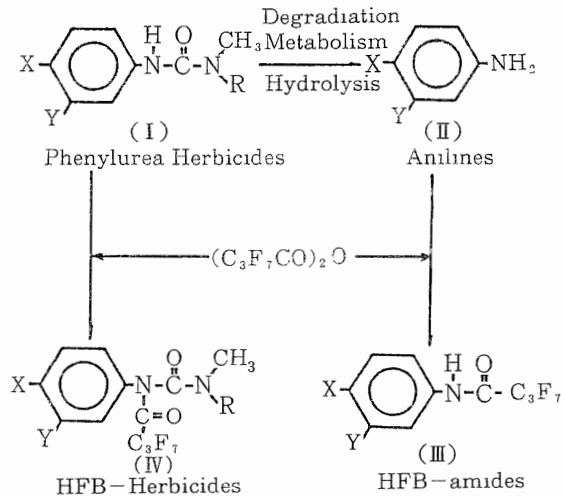


図1 フェニル尿素系除草剤の無水ヘptaフロロ酪酸による誘導体化反応

カラム法が一般的である。カルバメート系・尿素系農薬のクロマト分離後、ポストカラム法によって加水分解した後、生成したジメチルアミンをo-フタルアルデヒド/2-メルカプトエタノールで反応させ蛍光光度検出器で定量する方法などが報告されている。詳細については後述する。

### 3 定量方法

定量方法としてはさまざまなクロマトグラフィー(GC・HPLC・TLC)によって分離された成分を検出器で検出する。

検出はGC・HPLCで利用される一般的な検出器を用いて行われる。例えば、GC法では電子捕獲型(ECD)・蛍光光度検出器(FPD)・水素炎イオン化検出器(FID)・Hall電解伝導度検出器(HECD)・質量分析装置(MS)などで、HPLC法では紫外部分光光度検出器(UVD)・蛍光光度検出器(FLD)・電気化学的検出器(ECD)・MSなどである。

ここでは分析機器のハードウェア(例えばカラムの種類など)について省略した。

#### 3.1 一括分析

一括分析の項では有機リン系・有機塩素系・カルバメート・除草剤などを一括して測定している方法について記述する。

Lukeら<sup>76</sup>は食品中の有機塩素系(9種)・有機リ

ン系（15種）・有機窒素系（5種）・炭化水素系（2種）農薬の一括抽出を試みた。その結果従来のAOAC法では回収が量的に行われなかった農薬についても80%以上回収することができた。

さらに後の報告で食品中の残留農薬の多成分分析法について適用できる農薬の数を増やした<sup>77)</sup>。GC-FPDで有機リン系を、HECDで有機塩素系・有機窒素系・有機イオウ系農薬の測定を行い、78種の農薬について80%以上の回収率を示した。

Ambrusら<sup>53)</sup>も植物、土壌、水質中の257種の有機リン系・有機塩素系・カルバメート系・チオカルバメート系・尿素系・トリアジン系の残留農薬の一括分析を行い、143種の残留農薬に適していることを明らかにした。

RipleyとBraun<sup>78)</sup>は194種の農薬（有機塩素系・有機リン系・有機窒素系）についてSE-30キャピラリーカラムでの保持時間を示し、ECD、NPDの検出器を用いて残留農薬の分析を行った。

HPLC法では新しい検出器を用いた一括分析法が報告されている<sup>78)</sup>。Waltersは有機リン系・カルバメート系・s-トリアジン系・尿素系・有機塩素系農薬22種についてRP-HPLC（分離カラム：Zorbax CN，溶離液：メタノール/水）で分離後、PCD（Photoconductivity Detector）で検出した。この検出器は紫外線（例えば、254nm，214nm）を照射することでイオン化する様な化合物に反応する。基礎的な検討を行った結果、UVDと比べてほとんどの化合物で感度が若干高く、選択性が高いことがわかった。

### 3・2 有機リン系農薬

有機リン系農薬の検出は炎光光度検出器（FPD）や熱イオン検出器（FTD又はNPD）を用いたGC法によって行われることが多い<sup>29-31), 80-84)</sup>。最近ではキャピラリーカラムGC-MS法<sup>85-87)</sup>やHPLC法、HPLC-MS法<sup>88)</sup>を用いた分析法が報告されるようになった。

Lebelら<sup>35)</sup>はng/lレベルの飲料水中の16種の有機リン系農薬をGC-NPD・FIDで検出した。

LocontoとGaund<sup>47)</sup>はワイドボアキャピラリーカラム2種類を並列に用いて2検出器（TSD・FPD）で検出した。カラムと検出器をそれぞれ2種類用いることによって、化合物の定性分析を確実にすることができる。

HPLCで有機リン系農薬の分析に使用される検出

器はUVD，分光光度検出器が一般的である。

流水中のエチル・メチル・パラチオンを定量<sup>49)</sup>するのに、溶離液として50%アセトニトリル-水を用いて逆相（Partisil ODS）系でUVD（測定波長：270nm）で検出した。最少検出量として約3ngであった。

PriebeとHowell<sup>89)</sup>はHPLCでクロマト分離後、Xeランプで光分解し生成した有機リン酸を還元ヘテロポリモリブデン酸で呈色させ、測定を行った。

GCで使用されているFPD・NPD検出器を用いた報告例もある。

McGuffinら<sup>90)</sup>はHPLCの検出器としてのFPD、FTDを開発し、マイクロカラムを用いることによって溶離液流量を少なくし、FPD・FTDで検出できるようにした。これによってリンに対して選択性、感度の向上がなされた。

同様の試みがGluckmanら<sup>91)</sup>によってなされている。分離カラムとしてナローボアカラムに5μmのLichrosorb RP 18を詰めたものを用いて分離を行った。

また、比色法が若干報告されている。比色法としてClarkとQazi<sup>92)</sup>はマラチオンを加水分解して、ジメチルジチオホスフェートとし、B<sub>1</sub>(Ⅲ)イオンと錯形成させたものを325nmで吸光光度定量を行った。濃縮率を上げることによってppbレベルのマラチオンの定量を可能にした。

角田<sup>92)</sup>は薄相クロマトグラフィー（TLC）による45種の有機リン系農薬の一斉分析を行い、順相、逆相系のTLCを組み合わせて分離検出を行った。その結果、分離識別能は0.93と高い分解能を得た。

### 3・3 カルバメート系農薬

カルバメート系農薬を直接GC分析する場合には分解等によって測定が困難となる場合が多い。

WheelerとStrother<sup>93)</sup>はカラム液相としてOV-17を用いて、カラム温度180°Cで測定した結果、12種のN-メチルカルバメート系農薬の4-66%が分解することを報告している。

酸分解した菜種中のCarbofuranとその代謝物の分析をGC-NPDを用いて行った。分離カラムの液相として、最も分離の良かったApiezon Lを使用した。それらの化合物の回収率は平均85%であった<sup>94-95)</sup>。カルバメート系農薬をGC分析するには誘導体化する方法が多く行われてきた。誘導体化の手法としてアセ

チル化・シリル化・アルキル化・過フルオロ化が一般的に使用される<sup>66)</sup>。

最近ではGCでの分解性の為にHPLCによる分析例が多い。検出器としてUVD<sup>46), 48), 96), 97)</sup>・蛍光光度検出器<sup>98-101)</sup>・ECD(電気化学的検出器)などが用いた報告例がある。

また、質量分析のインターフェースの開発によって質量分析(MSD)と組み合わせられて定量を行っている例もある。

UVDは比較的選択性のない検出器で、目的化合物が紫外部に吸収を持つことで検出され、一括分析に多く用いられている。

SparacinoとHines<sup>96)</sup>はUVD(測定波長: 190-220nm)を用いて、順相、逆相の溶離様式で30種のカルバメート系農薬の分離、検出について検討した。分離カラムはSi-10・CN-10・NH<sub>2</sub>-10(順相)・ $\mu$ -Bondapak C18・ETH(逆相)を、溶離液としてはイソプロパノール/ヘプタン(順相)、アセトニトリル/水(逆相)を用い、分離カラムと溶離液組成の評価を行った。

Grouら<sup>97)</sup>は水、土壌中のカルバメート系農薬を抽出した後、最終的にメタノール溶液としてLi-Chrosorb RP-18カラムを溶離液としてメタノール-水を用いて分離し、UVD(254nm)で測定した。

Bushway<sup>46)</sup>はUVD(測定波長 222nm)を用い、分離カラムとして $\mu$ -Bondapak C18を使用し、カルバリルと1-ナフトールを定量した。14種の農薬についても試みたが、アトラジンがカルバリルの、ペンタクロロベンゼン・デューロン・チウラムが1-ナフトールの定量を妨害する。

Bogusら<sup>48)</sup>はUVD(測定波長: 220nm)、ODS系カラムを用いてアセトニトリル/水によって溶離しカルバリルを定量した。

KirkbrightとMullins<sup>102)</sup>は水溶性で極性が大きく熱的に不安定なジチオカルバメート塩を臭化セチルトリメチルアンモニウムを含んだミセル移動相を用いた逆相HPLC(分離カラム:  $\mu$ -Bondapak CN)で分離し、UVD(波長: 253nm)で定量した。

蛍光光度検出器を用いた定量法は本来蛍光を有しない化合物を誘導体化した後に高選択・高感度に測定する方法である。

Krause<sup>98)</sup>はZorbax C-8・CNカラムを用いて、アセトニトリル-水溶離液で分離し、メチルアミンに加水分解の後、o-フタルアルデヒドと2-メルカプ

トエタノールで蛍光体を生成し、ポストカラム法で検出した。この方法は選択性が高く、感度がよいという利点があるが、反面加水分解によってメチルアミンを生成しないカルバメートは定量できない。この方法に感度を持たない182種の農薬が示されている。また、Krause<sup>99-100)</sup>がこの手法を用いてN-メチルカルバメート殺虫剤の分析について共同実験を行い、その結果を報告している。

Nondekら<sup>103)</sup>はKrauseと同様のポストカラムラベル化法でN-メチルカルバメート系農薬を定量しているが、加水分解触媒にAminex A-28(テトラアルキルアンモニウムアニオン交換体)を100-120°Cで用いて加水分解を完全にし、再現性を上げる工夫をした。

電気化学的検出器(ECD)は、目的化合物の電極での酸化還元反応に関与するものみに応答する高感度、高選択性を有した検出器であり、芳香族アミン類・フェノール類・カルボニル化合物を選択的に検出することができる。

AndersonとChesney<sup>103-104)</sup>は水中の特定のカルバメート系農薬の定量にHPLC-ECDを用いて行った。ECDは定電圧アンペロメトリモードで行い、2-7ppbに相当する40-150pg(S/N=2)の検出限界を得た。

Gordonら<sup>105)</sup>はKelgraf電解電極を用いて試料前処理なしでカルバメート系・尿素系農薬について62-410 $\mu$ g/lを検出した。

ThomasとSturrock<sup>106)</sup>はECDを一部改良したパルス電圧を用いた電極洗浄方式によりカルバメート系農薬の定量を行った。

また最近ではHPLCと質量分析装置とを結び付けるインターフェースの開発によって残留農薬の分析定量に用いられるようになった。そのインターフェースはムービングベルト・Frit-FAB・サーモスプレーなどである<sup>107)</sup>。

WrightはHPLCでカルバメート系農薬を分離後、ムービングベルトインターフェースを用いて化学イオン化(CI)法による質量分析(SIM)を行っている<sup>108)</sup>。それによると表3に示したようにUVDに比較して感度の低いものもあるが、UVDでは検出されない化合物をサブngオーダーで検出することができる。またStampら<sup>109)</sup>はHPLC-MS(CI)法でのカルバメート系農薬の開裂様式について考察している<sup>109)</sup>。これらの文献に掲載されたカルバメート系農薬の感度



表3 HPLCによるカルバメート系農薬の最少検出量 (MDQ) の比較

単位: ng

農薬名	分離カラム 検出器## 溶離液###	1 ECD	2 ECD C	2(CN, C8) FL B	4 FL B	3 UVD B	3 UVD(254nm) B	2(CN) SIM(CI) D	UVD
Aldicarb			0.1++	○**	0.1		2.0	5.7	14.3
Aldicarb sulfone			0.1++	○**					
Aldicarb sulfoxide			0.1++	○**					
Aminocarb		0.14	0.02					25.0	-*
Asulam		○**							
Barban				○**		1.8			
Bendiocarb			0.1++						
Bufencarb(Metalkamate)								250	37.0
Butylate						4.5		49.5	4.5
Captafol						9.5			
Carbary(NAC)		○**	0.1++	○**	0.40	3.6	0.5	2.5	-*
Carbendazim		0.04							
Carbofuran				○**		11	7.0	25.0	1.1
CDEC				-*					
Chloropropham(CIPC)				○**		1.0	1.0		
Cycloate		○**	0.1++					59.0	-*
Desmedipham		0.12	0.1++						
Di-allate(Avadex)						9.5		60.5	9.5
Dichloran		0.2							
Dimethoate			0.1++						
Dimetilan				○**					
EPTC(Eptam)						5.1	5.0		
Fenobucarb(BPMC)									
Feban							5.0		
3-Hydroxy carbofuran				-*		9.5			
Isolan				○**			5.0		
Isoproc carb(MIPC)				○**				2.5	-*
Karbutilate									
Landrin				○**					
Maneb				-*					
Meta-sodium				-*					
Methicarb sulfone				○**					
Methiocarb sulfoxide				○**					
Methiocarb(Mesuro)				○**	0.85				
metholachlor			0.1++						
Methomyl			0.1++	○**	0.30	18.2	0.2	25.0	18.2
Metiram				-*					
Metolcarb(MTMC)							10		
Mexacarb(Zectran)						11.0			
Mexacarbamate								25.0	11.0
Mobam				-*		11.7			
Nabam									
α-Naphthol				○**				28.3	59.0
Pebulate									
Phenmedipham		0.06		○**					
Picloram		○**							
Pirimicarb				○**					
Promecarb								27.2	-*
Propanocarb(Banol)						6.0			
Propham				○**		3.3		5.5	3.3
Propoxur(Baygon)				○**	0.25		7.0	25.0	13.6
Pyrolan				○**					
Sweep				○**					
Thiobencarb(Benthiocarb)				○**					
Tri-allate(Avadex BW)						22.5			
Vernolate								52.5	22.5
Xylylcarb(Meobal)								27.0	10.9
Zineb				-*				25.5	-*
Ziram				-*					
文献番号		103)	106)	98)	101)	96)	97)	108)	

# : 分離カラム 1:μBondapak 2:Zorbax 3:LiChrosorb 4:Sepherisorb  
 ## : 検出器 ECD:電気化学的検出器 FLD:蛍光光度検出器 UVD:紫外外部吸光度検出器  
 SIM(CI):質量分析器(化学イオン化)  
 ### : 溶離液 A:アセトリル/水 B:メタノール/水 C:アセトリル/アセトン/水 D:2-プロパノール/アセトン

○\*\* : 検出可能, -\* : 検出不可, 0.1++ : 詳細な検討を行っていないが, 0.1ng 程度

の比較について表3に示した。

### 3・4 除草剤

ここではフェノキシ系・尿素系・トリアジン系除草剤についてに限定することにした。

#### 3・4・1 フェノキシ系除草剤

フェノキシ系除草剤は極性が大きい。このためには一般的には誘導体化した後に、GC分析<sup>70-71)</sup>やHPLCによって行われる<sup>110)</sup>。

GC分析における誘導体化については2・3で述べたが、メシレート化<sup>70)</sup>・ペンタフルオロベンジルエステル化<sup>71)</sup>などの操作によって誘導体を生成し、GC分析における分離・感度・選択性を向上させている。

HPLCの適用例<sup>111-112)</sup>として、次のようなものがある。フェノキシ系除草剤9種について溶媒抽出した抽出物をオンライン濃縮カラム付きHPLC(分離カラム:LiChrosorb RP 18, 検出器:UVD, 測定波長:280・230nm)で定量を行った<sup>110)</sup>, 20pptになるように添加した試料を用いて実験を行った結果, 80-100%の回収率が得られた。

#### 3・4・2 尿素系除草剤

尿素系除草剤の分析・定量はGC, HPLCによって行われている。GCでは通常誘導体化操作<sup>74-75)</sup>を行っている場合が多く, HPLCでは直接定量したり, 誘導体化操作を行っている。

HPLCを用いて直接定量する場合, UVD・ECD(電子捕獲型検出器)<sup>113)</sup>・電気化学的検出器<sup>114)</sup>を検出器が用いられている。

Goewieら<sup>115)</sup>は代謝物のアニリン類の存在下で水中のフェニル尿素系除草剤の自動定量を行った。アニリン類を除去するための白金処理したプレカラムに尿素類を濃縮するためにC18を充填したプレカラムとを直列に接続し, 自動的に分離カラム(CP-Spher C 18)に導入される尿素系除草剤をUVD(241nm)で検出した。環境試料中の14種の除草剤をppb濃度レベルで検出することができる。

ChiavariとBergamini<sup>114)</sup>はRP-HPLC(分離カラム:Erbasil C18, 溶離液:水/メタノール)で尿素類を分離後, グラッシーカーボン電極を備えた電気化学的検出器でpmol程度の除草剤を定量できる。

Luchtfeld<sup>116)</sup>は14種の尿素系除草剤をRP-HPLC(分離カラム:Perisorb RP-18, 溶離液:アセ

トニトリル/水)一ポストカラム法で定量を行った。すなわち, UV照射による光分解を行い, o-フタルアルデヒド/2-メルカプトエタノールでポストカラム誘導体化法で蛍光体を生成し, 蛍光光度検出器で定量した。その結果, 光分解は効率がよく, N, N-ジメチル基を持つ尿素系除草剤はN-メチル・N-メトキシ基を持つものよりも感度が高いことが分かった。N-ジメチルカルバメート系農薬も検出できることから, 同時分析を行っている研究例がある<sup>105)</sup>。他に土壌中のフルオメツロン<sup>117)</sup>, クロルトロン<sup>118)</sup>の分析例が報告されている。

#### 3・4・3 トリアジン系除草剤

トリアジン系除草剤の分析はGC・HPLC法で行われている。GC分析で直接定量する場合は主にNPD(FTD)を検出器として用いる。

Poplら<sup>43)</sup>はGCとHPLCの両方を用いてトリアジン系除草剤の分離について研究を行った。GC分析ではCarbowax 20M, Silar 5CPの液相を用いて分離し, NPDで検出した。検出限界はS/N=2で50pg程度であった。またHPLC(UVD, 254nm)ではカラム液相としてSeparon SI C18を用いた。GCよりも感度は劣るが, 溶出時間が短く相互の分離性がよい。

Parkerら<sup>119)</sup>は21種のトリアジン系除草剤をHPLC(使用カラム:RP-8, 溶離液:アセトニトリル/水)で分離後, 直接導入方式で質量分析装置に導入し定量を行った。その結果トリアジン類のほとんどがNCI法よりPCI法で高感度に測定できることが分かった。

## 4 まとめ

おもに1975年以降に報告された有機リン系, カルバメート系, 除草剤の分析・定量法について総説した。

前処理法では従来の溶媒抽出法と共に新しい吸着剤の開発により固相吸着法が利用されるようになった。

定量法では従来のさまざまな検出器を使用したGC法ばかりでなく, キャピラリーGC法・HPLC法・GC-MS法・HPLC-GC法などを利用し, ppbレベル以下の環境中に残留する農薬の定量が可能になった。

## 文 献

- 1) 後藤真康・加藤誠哉：残留農薬分析法，ソフトサイエンス社，1980.
- 2) 後藤真康・加藤誠哉：増補：残留農薬分析法，ソフトサイエンス社，1987.
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課編：残留農薬分析法Draft（厚生省食品化学レポートシリーズNo.40），日本食品衛生協会，1985.
- 4) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 1984.
- 5) 俣野修身・志賀直史：農薬分析－高速液体クロマトグラフィーの利用－，ぶんせき，3月号，157-163，1981.
- 6) 西島修：農薬の残留分析，同上，4月号，239-244，1986.
- 7) 西島修：農薬の分析，同上，7月号，557-562，1989.
- 8) W. Thornburg : Pesticide Residues, Anal. Chem., **47**, 157R-169R, 1975.
- 9) W. Thornburg : Pesticide Residues, *ibid.*, **49**, 98R-109R, 1977.
- 10) W. Thornburg : Pesticide Residues, *ibid.*, **51**, 196R-211R, 1979.
- 11) J. Sherma and G. Zweig : Pesticides, *ibid.*, **53**, 77R-88R, 1981.
- 12) J. Sherma and G. Zweig : Pesticides, *ibid.*, **55**, 57R, 1983.
- 13) J. Sherma and G. Zweig : Pesticides, *ibid.*, **57**, 1R-15R, 1985.
- 14) J. Sherma : Pesticides, *ibid.*, **59**, 18R-31R, 1987.
- 15) J. Sherma : Pesticides, *ibid.*, **61**, 153R-165R, 1989.
- 16) 小林進：農薬の環境問題，埼玉県公害センター研究報告，〔15〕，1-29，1988.
- 17) H. Burchfield and E. Storrs : Analysis for Organophosphorus Insecticides and Metabolites, J. Chromatogr. Sci., **13**, 202-211, 1975.
- 18) H. Dorrough and J. Thorstenson : Analysis for Carbamate Insecticides and Metabolites, *ibid.*, **13**, 212-224, 1975.
- 19) G. Yip : Analysis for Herbicides and Metabolites, *ibid.*, **13**, 225-230, 1975.
- 20) V. Janda and K. Marha : Recovery of s-Triazines from Water and Their Analysis by Gas Chromatography with Photoionization Detection, J. Chromatogr., **329**, 186-188, 1985.
- 21) L. Cook et. al. : Steam Distillation and Gas-liquid Chromatographic Determination of Triallate and Diallate in Milk and Plant Tissue, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **65**, 215-217, 1982.
- 22) R. Nash : Extraction of Pesticides from Environmental Samples by Steam Distillation, *ibid.*, **67**, 199-203, 1984.
- 23) 長谷川ゆかりら：Dean-Stark 蒸留法による環境水中微量有機汚染物質の分析，衛生化学，34，508-517，1988.
- 24) G. Gorder and P. Dahm : Analysis of Carbofuran and Atrazine in Soil Samples, J. Agric. Food Chem., **29**, 629-634, 1981.
- 25) R. Cook : Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul. **7**, 187-210, 1973.
- 26) B. Tweedy and Kahrs : *ibid.*, **10**, 493-521, 1978.
- 27) A. Cognet and J. Mallevalle : Continuous Composite Sampling and Analysis of Pesticides in Water, Wat. Res., **18**, 1401-1409, 1984.
- 28) B. Ripley et. al. : Multiresidue Analysis of Fourteen Organophosphorus Pesticides in Natural Water, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **57**, 1033-1042, 1974.
- 29) 中桐基晴ら：化学物質環境調査（分析法）に関する研究 第20報 有機リン系農薬の分析法について，岡山県環境保健センター所報，〔7〕，133-138，1983.
- 30) 黒崎裕人ら：河川水中及び底質中の農薬の微量分析（第3報）－河川水中の有機リン系農薬の分析法について－，新潟公害研報告，〔8〕，70-74，1983.

- 31) 土屋悦輝：有機リン系殺虫剤の分析方法について，環境と測定技術，**16**，36-40，1989.
- 32) 寺田賢：最近の裁判化学における薬毒物分析の動向，衛生化学，**32**，133-152，1986.
- 33) M. Dressler：Extraction of trace Amounts of organic Compounds from Water with Porous Organic Polymers, *J. Chromatogr.*, **165**, 167-206, 1979.
- 34) S. Daignaoult et. al.：A Review of the Use of XAD Resins to Concentrate Organic Compounds in Waters, *Wat. Res.*, **22**, 803-813, 1988.
- 35) G. Lebel et. al.：Isolation and Concentration of Organophosphorus Pesticides from Drinking Water at the ng/l Level, Using Macroreticular Resin, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **62**, 241-249, 1979.
- 36) 足立一彦ら：水道水中の農薬および有機リン酸エステルについて，兵庫県衛生研究所研究報告，〔**19**〕，1-6，1984.
- 37) E. Clark and I. Qazi：Evaluation of the Modified Colourimetric Method for the Determination of Malathion：Its Application to the Analysis of Malathion Residues in Water, *Wat. Res.*, **14**, 1037-1040, 1980.
- 38) V. Mallet et. al.：A Comparative Study of the Use XAD-2 Resins and the Conventional Serial Solvent Extraction Procedure for the Preservation Techniques, *J. Chromatogr.*, **160**, 81-88, 1978.
- 39) V. Mallet et. al.：Evaluation of Amberlite XAD-4 for the Recovery of Fenitrothion from Water, *ibid.*, **172**, 388-393, 1979.
- 40) D. Paschal et. al.：Determination of Ethyl and Methyl Parathion in Runoff Water with High Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **49**, 1551-1554, 1977.
- 41) M. Ishibashi and M. Suzuki：Simultaneous XAD-2 Resin Extraction and High-Resolution Electron Capture Gas Chromatography of Chlorine-containing Herbicides in Water Samples, *J. Chromatogr.*, **456**, 382-391, 1988.
- 42) N. Senin et. al.：Chromatographic Determination of Some Trace Organic Impurities in Natural and Waste Waters with Preliminary Adsorption Trapping, *ibid.*, **364**, 315-321, 1986.
- 43) M. Popl et. al.：Determination of Triazines in Water by GC and LC, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 39-42, 1983.
- 44) C. Leuenberger and J. Pankow：Tenax GC Cartridges in Adsorption/Solvent Extraction of Aqueous Organic Compounds, *Anal. Chem.*, **56**, 2518-2522, 1984.
- 45) G. Junk and J. Richard：Organics in Water：Solid Phase Extraction on Small Scale, *ibid.*, **60**, 451-454, 1988.
- 46) B. Bushway：High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Carbaryl and 1-Naphthol at residue levels in Various Water Source by Direct Injection and Trace enrichment, *J. Chromatogr.*, **211**, 135-143, 1981.
- 47) P. Loconto and A. Gaind：Isolation and Recovery of Organophosphorus Pesticides from Water by Solid Phase Extraction with Dual Wide-Bore Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 569-573, 1989.
- 48) E. Bogus et. al.：Analysis of Pesticide Exposure Pads Using Selective Absorption and Elution Reverse Phase Support, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 1018-1021, 1985.
- 49) S. Hoke et. al.：Determination of Phenoxy Acid Herbicides Using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **357**, 429-432, 1986.
- 50) J. Ikebuchi et. al.：Thin-layer Chromatography with Flame Ionization Detector for Determination of Methomyl in Serum and Urine Using a Rapid Sep Pak Cartridge Extraction, *衛生化学*, **31**, 141-144, 1985.
- 51) A. Bacaloni et. al.：Sorption Capacities of Graphitized Carbon Black in Determination of Chlo-

- rinated Pesticide Traces in Water, *Anal. Chem.*, **52**, 2033–2036, 1980.
- 52) H. Koshima and H. Onishi : Preconcentration of Organophosphorus Pesticides from Aqueous Solutions with Graphitized Carbon Black Column, *Bunseki Kagaku*, **32**, E251–E258, 1983.
- 53) A. Ambrus et. al. : General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples Plant Origin, Soil and Water. I. Extraction and Cleanup, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 733–742, 1981.
- 54) E. Lores et. al. : Improved Silica Gel Cleanup Method for Organophosphorus Pesticides, *Chemosphere*, **16**, 1065–1069, 1987.
- 55) 今中雅章・松永和義 : 各種有機リン農薬のクロマトグラフ上での基礎的性質について, 岡山県環境保健センター年報, [9], 278–282, 1985.
- 56) 玉川勝美ら : SEP-PAKカートリッジによるジフェニルエーテル系除草剤の簡易分析法, *衛生化学*, **32**, 153–158, 1986.
- 57) P. Hache et. al. : Fast Cleanup of Difficult Substrates for determination of Fenitrothion and Some Derivatives, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 1470–1473, 1981.
- 58) M. Hopper : Automated Gel Permeation System for Rapid Separation of Industrial Chemicals and Organophosphate and Chlorinated Pesticides from Fats, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1038–1041, 1982.
- 59) R. Guinivan et. al. : Derivatization and Cleanup Improvements in Determination of Glyphosate and Amino-methylphosphonic acid in Blueberries, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **65**, 35–39, 1982.
- 60) P. Burchill et. al. : Gas Chromatography in Water Analysis – II Selective Detection Methods, *Wat. Res.*, **17**, 1905–1916, 1983.
- 61) H. Lee and A. Chau : Analysis of Pesticide Residues by Chemical Derivatization. VIII. Chromatographic Properties of pentafluorobenzyl Ether Derivatives of Thirty-two Phenols, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1029–1038, 1983.
- 62) W. Cochrane : Confirmation of Insecticide and Herbicides Residues by Chemical Derivatization, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 246–253, 1975.
- 63) W. Cochrane : Application of Chemical Derivatization Techniques for Pesticide Analysis, *ibid.*, **17**, 124–137, 1979.
- 64) 金沢純 : 残留農薬分析における誘導体を用いたガスクロマトグラフィー, *ぶんせき*, 6月号, 389–394, 1978.
- 65) K. Blau and G. King : Handbook of Derivatives for Chromatography, Heyden, 1979.
- 66) J. Drozd : Chemical Derivatization in Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **113**, 303–356, 1975.
- 67) J. Singh and M. Lapointe : Confirmation of Six Organophosphorus Pesticides by Chemical Derivatization at Nanogram Level., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 128–1287, 1974.
- 68) C. Daughton et. al. : Gas Chromatographic Determination of Phosphorus-Containing Pesticide Metabolites via Benzoylation, *Anal. Chem.*, **51**, 1949–1953, 1979.
- 69) E. Holden : Gas Chromatographic Determination of Residues of Methylcarbamate Insecticides in Crops as Their 2, 4-dinitrophenyl Ether Derivatives, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **56**, 713–717, 1973.
- 70) J. Maitlen and L. McDonough : Derivatization of Several Carbamate Pesticides with Methanesulfonyl Chloride and Detection by Gas-Liquid Chromatography with the Flame Photometric Detector : Application to Residues of Carbaryl on Lentil Straw, *J. Agric. Food Chem.* **28**, 78–82, 1980.
- 71) H. Lee and A. Chau : Analysis of Pesticide Residues by Chemical Derivatization. VI. Analysis of Ten Acid Herbicides in Sediment, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1023–1028, 1983.
- 72) M. Bertrand et. al. : Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Determination of Chlorophenoxy Acids and Related Herbicides as Their (Cyanoethyl) dimethylsilyl Derivatives, *Anal. Chem.*, **59**, 1302–1306, 1987.
- 73) A. Ahmed et. al. : Determination of Acidic Herbicides and Related Compounds in Water and Soil

- by Capillary Gas Chromatography Using a Nitrogen-Phosphorus Detector, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 365-367, 1989.
- 74) A. De Kok et. al. : Chromatographic Determination of Phenylurea Herbicides and Their Corresponding Aniline Degradation Products in Environmental Samples I. *J. Chromatogr.*, **288**, 71-89, 1984.
- 75) U. Brinkman et. al. : Determination of Phenylurea Herbicides via Direct Determination with Heptafluorobutyric Anhydride, *J. Chromatogr.*, **283**, 113-126, 1983.
- 76) M. Luke et. al. : Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, and Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas-Liquid Chromatography, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 1020-1026, 1975.
- 77) M. Luke et. al. : Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors, *ibid.*, **64**, 1187-1195, 1981.
- 78) B. Ripley and H. Braun : Retention Time Data for Organochlorine, Organophosphorus, and Organonitrogen Pesticides on SE-30 Capillary Column and Application of Capillary Gas Chromatography to Pesticide Residue Analysis, *ibid.*, **66**, 1084-1095, 1983.
- 79) S. Walters : Preliminary Evaluation of High-Performance Liquid Chromatography with Photoconductivity Detection for the Determination of Selected Pesticides as Potential Food Contaminants, *J. Chromatogr.*, **259**, 227-242, 1983.
- 80) R. Storherr et. al. : A General Method for Organophosphorus Pesticide Residues in Nonfatty Foods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 513-516, 1971.
- 81) M. Horiba : Gas Chromatographic Determination of Fenitrothion and Some Other Organophosphorus Pesticides in Technical Materials and Formulations, *J. Chromatogr.*, **287**, 189-191, 1984.
- 82) N. Grift and W. Lockhart : Gas-Liquid Chromatographic Determination of Fenitrothion in Fish, Water, and Sediment, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 1282-1284, 1974.
- 83) 荻野泰夫ら : 化学物質環境調査(分析法)に関する研究 第27報 有機リン系農薬の分析法, 岡山県環境保健センター年報, [12], 99-105, 1988.
- 84) 吉田宏ら : キャピラリー-GCによる有機リン系農薬の分析, 広島市衛研報, [6], 32-35, 1987.
- 85) 尾崎邦雄ら : 河川水中及び底質中の農薬の微量分析(第4報) -キャピラリーカラム付きGC/MSによる農薬の確認-, 新潟公害研報告, [10], 12-14, 1985.
- 86) 尾崎邦雄ら : 河川水中及び底質中の農薬の微量分析(第5報) -キャピラリーカラム付きGC/MSによる河川水中の微量農薬の簡易定量法-, 同上, [10], 15-18, 1985.
- 87) 劍持堅志ら : ガスクロマトグラフ-質量分析法による有機リン系農薬の検索同定, 岡山県環境保健センター年報, [11], 97-103, 1987.
- 88) R. Voyksner and C. Haney : Optimization and Application of Thermospray High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **57**, 991-996, 1985.
- 89) S. Priebe and J. Howell : Post-Column Reaction Detection System for the Determination of Organophosphorus Compounds by Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **324**, 53-63, 1985.
- 90) V. McGuffin and M. Novotny : Micro-Column High-Performance Liquid Chromatography and Flame-based Detecting Principles, *ibid.*, **218**, 179-187, 1981.
- 91) J. Gluckman et. al. : Improved Design and Applications for an On-line Thermionic Detector for Narrow Bore Liquid Chromatography, *ibid.*, **367**, 35-44, 1986.
- 92) 角田紀子 : 薄相クロマトグラフィーによる有機リン系農薬の一斉分析, 衛生化学, **32**, 447-454, 1986.
- 93) L. Wheeler and A. Strother : Chromatography of N-Methylcarbamates in the Gaseous Phase,

- J. Chromatogr., **45**, 362, 1969.
- 94) I. Williams and M. Brown : Determination of Carbofuran and 3-Methylcarbofuran Residues in Small Fruits., J. Agric. Food Chem., **21**, 399–401, 1973.
- 95) Y. Lee and N. Westcott : Direct Analysis of Carbofuran and Its Carbamate Metabolites in Rape-seed Plants by Nitrogen–Phosphorus Detector Gas Chromatography, *ibid.*, **31**, 92–96, 1983.
- 96) C. Sparacino and J. Hines : High–Performance Liquid Chromatography of Carbamate Pesticides, J. Chromatogr. Sci., **14**, 549–556, 1976.
- 97) E. Grou et. al. : Direct Determination of Some Carbamate Pesticides in Water and Soil by High-Performance Liquid Chromatography, J. Chromatogr., **260**, 502–506, 1983.
- 98) R. Krause : Resolution, Sensitivity and Selectivity of a High–Performance Liquid Chromatographic Post–Column Fluorometric Labelling Technique for Determination of Carbamate Insecticides., *ibid.*, **185**, 615–624, 1979.
- 99) R. Krause : Liquid Chromatographic Determination of N-Methylcarbamate Insecticides and Metabolites in Crops. I. Collaborative Study, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **68**, 726–733, 1985.
- 100) R. Krause : Liquid Chromatographic Determination of N-Methylcarbamate Insecticides and Metabolites in Crops. II. Analytical Characteristics and Residue Findings, *ibid.*, **68**, 734–741, 1985.
- 101) L. Nondek et. al. : Heterogeneous Catalytic Post-Column Detectors for High–Performance Liquid Chromatography Application to N-methylcarbamates, J. Chromatogr., **282**, 141–150, 1983.
- 102) G. Kirkbright and F. Mullins : Separation of Dithiocarbamates by High–Performance Liquid Chromatography Using a Micellar Mobil Phase, Analyst (London), **109**, 493–496, 1984.
- 103) J. Anderson and D. Chesney : Liquid Chromatographic Determination of Selected Carbamate Pesticides in Water with Electrochemical Detection, Anal. Chem., **52**, 2156–2161, 1980.
- 104) J. Anderson et. al. : Microarray Electrochemical Flow Detectors at High Applied Potentials and Liquid Chromatography with Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides In River Water, *ibid.*, **57**, 1366–1373, 1985.
- 105) N. Gordon et. al. : Liquid Chromatography with Electrochemical Detection and Coulometric Investigation of Carbamate and Urea Pesticides, Anal. Chem., **58**, 2777–2781, 1986.
- 106) M. Thomas and P. Sturrock : Determination of Carbamates by High-Performance Liquid Chromatography with electrochemical Detection using Pulsed–Potential Cleaning, J. Chromatogr., **357**, 318–324, 1986.
- 107) D. Games et. al. : Combined Liquid Chromatography–Mass Spectrometry of Pesticides and Natural Products, Anal. Proc. (London), **19**, 253–256, 1981.
- 108) L. Wright : Combined Liquid Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis of Carbamate Pesticides, J. Chromatogr. Sci., **20**, 1–7, 1982.
- 109) J. Stamp et. al. : Chemical Ionization Mass Spectrometry of Carbamate pesticides : A Major Dissociation Pathway, Anal. Chem., **58**, 873–881, 1986.
- 110) J. Lawrence : A Comparison of Electron–Capture GLC, Electrolytic–Conductivity GLC and UV–Absorption HPLC for Analysis of Some Herbicides, J. Chromatogr. Sci., **14**, 557–559, 1976.
- 111) R. Hamann and Kettrup : Determination of Phenoxy acid Herbicides in Water Sample, Chemosphere, **16**, 527–536, 1987.
- 112) M. Akerblom : Simple Precolumn Sample Enrichment in High–Performance Liquid Chromatography for Determination of Phenoxy Acid Herbicides in Water Samples from Exposure Studies, J. Chromatogr., **319**, 427–431, 1985.
- 113) A. De Kok et. al. : Improved Interface for Liquid Chromatography–Electron Capture Detector

- Coupling. I, *ibid.*, **252**, 101–111, 1982.
- 114) G. Chiavari and C. Bergamini : Determination of Phenylurea Herbicides by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection, *ibid.*, **346**, 369–375, 1985.
- 115) C. Goewie et. al. : Pre-column Technology in high Performance Liquid Chromatography for the Determination of Phenylurea Herbicides in Water in the Presence of their Anilines, *ibid.*, **284**, 73–86, 1984.
- 116) R. Luchtefeld : An HPLC Detection System for Phenylurea Herbicides Using Post-Column Photolysis and Chemical Derivation, *J. Chromatogr. Sci.*, **23**, 516–520, 1985.
- 117) J. Mattice and T. Lavy : Rapid High-Performance Liquid Chromatographic Method for Determining Trace Levels of Fluometuron in Soil, *J. Chromatogr.*, **250**, 109–112, 1982.
- 118) A. Smith and K. Lord : Method for Determining Trace Quantities of the Herbicide Chlortoluron in Soils by Liquid Chromatography, *ibid.*, **107**, 407–410, 1975.
- 119) C. Parker et. al. : High-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry of Triazine Herbicides, *ibid.*, **242**, 77–96, 1982.