

ISSN 1880-5701

No. 18

October, 1978

BULLETIN
OF THE
AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION
Ministry of Agriculture and Forestry
KODAIRA-SHI, TOKYO, JAPAN

農薬検査所報告

第 18 号

昭和 53 年 10 月

農林水産省農薬検査所

(東京都小平市)

は し が き

昭和52年4月、鈴木啓介技官は「農薬の系統的分析法に関する研究」により科学技術庁長官賞を受けた。本号には受賞の対象となった論文をそのままの体裁で掲載した。なお、その他の原著は割愛した。

また、昭和52年は当所が創立されてから満30年目に当る。晩秋の一日を選び創立30周年記念行事を挙行した。この行事の概要も本号に掲載した。

昭和52年度には調整指導官をはじめ魚介類係、資料調査係が新設され、業務執行体制は一部強化された。しかしながら、年々複雑化する検査内容と技術の高度化に対応するためには、業務の運営上なお、多くの困難な問題をかかえていると考えられる。一層のご理解とご指導をお願いする。

昭和53年10月

農薬検査所長

福 田 秀 夫

目 次

昭和52年度における農薬検査所の業務概要

I 業務の背景	1
1 概 況	1
2 法令等の施行	2
II 検査業務	3
1 登録検査	3
2 集取検査	5
3 検査関連業務	8
III 調査研究の概要	9
1 化学課	9
2 生物課	9
3 農薬残留検査課	10
4 技術調査課	11
5 成果の発表及び弘報	12
IV 技術連絡・指導	13
1 資料配布	13
2 打合せ会議などによる連絡・指導	13
3 研修会などにおける講義又は講演	14
4 研修生の受入れ	15
5 来訪・見学	15
V 機構・定員・予算等	16
1 機構・定員	16
2 職員の移動及び研修等	16
3 予算・施設等	18

農薬検査所30年

I 創立30周年記念行事	20
II 挨拶と祝詞の記録	20

原 著

鈴木啓介：農薬の系統的分析法に関する研究	25
----------------------	----

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS
INSPECTION STATION

No. 18 (October, 1978)

CONTENT

Outline of Main Activities of the Station in 1977 (April, 1977 ~ March, 1978)	1
The Thirty Years History of the Agricultural Chemicals Inspection Station.....	1
Originals :	
SUZUKI, K. : Studies on the Method of the Systematic Identification and Determination for Pesticides	25

昭和52年度における農薬検査所の業務概要

I 業務の背景

1. 概況

昭和52年度の経済情勢は一方では低成長、高物価、不況といった厳しい状況を続けながら、相対的には諸外国のそれと比べて回復への努力がかえって大幅な国際収支の黒字となって表面化し、そのために円相場は騰貴の一途をたどって輸出産業が打撃を受け、農林水産物等を含めて輸入については米国やEC諸国から烈しく拡大を迫られるようになった。

昭和52年度の農業事情を概観すると、農業生産は前年度には不順な天候のために減少した耕種生産がかなり増加し、畜産生産も前年度に引き続き上向傾向にあった。特に米作は生産予定数量を8%も上回る豊作で、再び生産調整を行う必要がある情勢となり、飼料作物、麦、大豆等国内生産の必要性の高い作物への転作を奨励すべく「水田利用再編対策」へ指向することとなった。

52農業年度における農薬の需給状況は、生産は数量で前年対比9%増の65万トン、金額で前年対比11%増の2,426億円、出荷は数量では生産とほぼ同じく、金額では前年対比13%増の2,407億円であり、横ばいながらやや上昇傾向に転じた。在庫もほぼ適正水準を保っていると思われる。しかし、農薬の生産をめぐる諸情勢は相変わらず厳しく、53農業年度の価格の決定に際しても、52農業年度に3.5%の値上げを確保したのに対し、企業側は原材料費、人件費、試験研究費等の製造経費の上昇を理由に5.62%の値上げを希望したが、結局1%の値上げで妥結した。

なお農薬の輸出入状況をみると、52農業年度の輸出は288億円で、上昇を続けていた前年に比べると11%減少した。逆に輸入は272億円（1ドル＝260円で換算）で前年対比6%の増加であった。国別でみると輸出先は多様でどちらかというと言え、発展途上国が多く、米国は9%、EC諸国は6%を占めるにすぎないが、輸入は先進国からが大部分で、米国からは44%、EC諸国からは54%という実績である。これらは、農薬に関しては新化合物の開発を含めて米国やEC諸国に依存する割合が現在でもかなり高いことを示している。

農薬の安全性については従来もしばしば報道関係者の話題となっていたが、第80回通常国会においていわゆる

松くい虫法（森林病虫害等防除法に対する特別法としての「松くい虫防除特別措置法」）が上程され、農薬散布に反対する自然保護主義者を含めた関係者の活発な議論の末可決成立し、この5か年間の時限立法の初年度の農薬散布が5～6月にかけて各地で実施されたので、世論の関心も一段と高まった。

農薬安全対策事業としては、従来から継続して農薬残留安全追跡調査、農薬残留特殊調査、農薬土壌残留調査、農薬残留分析技術対策のほか、51年度から始められた生鮮農産物農薬安全使用推進対策が対象をきゅうり、トマト、なす、レタス、茶の5作物から52年度にははくさいとキャベツを加えて全国的に展開された。

食品衛生法に基づく農薬残留基準の追加設定は52年度にはなかったが、登録申請（再登録申請を含む）の際の毒性及び残留性に関する検査結果から、農薬取締法に基づいて環境庁長官が定める農薬登録保留基準の告示は別表の通り52年度には2回なされ、アンバム、マンゼボ、ポリカーバメート、プロピネブ、ジアリホル、フサライド、アイオキシニル、ジチアノン、EDDP及びIBPの基準が新たに設定をみた。

農薬による危害防止については、例年通り農林省、厚生省及び都道府県の協力で農薬危害防止運動が実施されたが、52年度には次のような事件が起った。千葉県下で空中散布が行われた直後の水田で農作業に従事した農業者が死亡し、農薬中毒が原因ではないかとされたことが一つ、また除草剤モリネートに起因すると思われる養殖鯉等の斃死事故が数県に及んで発生したことなどである。

混合剤の毒性に関しては新たに登録申請に際して提出すべき資料の内容が規定されて52年11月1日からの申請（再登録申請にあっては53年1月1日以降満了のもの）にはラットによる急性毒性試験（経口及び経皮）の成績資料が必要となった。

本年度の病害虫の発生は数回にわたる低温、関東を中心とした夏期の記録的な長雨等不順な気象経過もあったが、いもち病防除の徹底等も効を奏し、全般にはほぼ並の発生にとどまった。51年に愛知県下で初発生をみたイネミズウムシはその侵入経路、発生生態、防除対策等の究明、推進の努力にもかかわらず、発生地域が拡大した。

農薬検査所は昭和22年6月6日に設置されたので52年が創立30周年に当る。これを記念して52年11月22日に記念式典を開催し、併せて当日は構内に各種の展示を行って来賓の展覧に供した。

なお、数年来予算要求を続けてきた当所隣接圃場購入計画が52年度に認められ、2,350㎡が新たに購入できた

ので、当所の総面積は15,189㎡となった。これによって懸案の土壌残留に関するほ場試験等の実現が可能となり、この種の業務の発展に期待がもたれる。

2. 法令等の施行

昭和52年度において検査業務に関係のあった法令等の施行は次のとおりである。

(1) 省令及び告示

農薬取締法関係

年月日	事 項	備 考
52. 5. 20	農薬取締法第3条第2項の規定により定められた同条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件第1号イの環境庁長官の定める基準を定める件の一部改正	環境庁告示第22号
52. 12. 28	"	環境庁告示第122号
53. 3. 23	農薬依頼検定規程の一部改正について	農林省告示第315号
53. 3. 27	農薬取締法施行規則の一部改正について	農林省告示第31号

(2) 通 達

1) 農薬の登録及び安全使用対策関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
52. 4. 27	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬危害防止運動の実施について（厚生、農林事務次官）	厚生省発案第113号 52農蚕第2540号
52. 5. 7	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬による水産動物の被害防止に関する指導の徹底について（農蚕園芸局長）	52農蚕第2879号
52. 8. 8	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	農林水産航空事業における危被害防止対策の励行について（農蚕園芸局長）	52農蚕第4843号
52. 10. 5	農薬製造業者	混合製剤の農薬の毒性に関する登録上の取扱について（農蚕園芸局長）	52農蚕第6381号
53. 1. 12	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	モリネートを有効成分とする除草剤の安全使用について（農蚕園芸局長）	52農蚕第8657号
53. 2. 18	都道府県主管部長 地方農政局生産流通部長	M B P C 剤（ホスベル）の取扱いについて（植物防疫課長）	53—19

2) 防除対策関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
52. 6. 23	各 県 知 事	損防共済実施要綱の制度について（農林事務次官）	52農経B第1642号
52. 6. 28	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	損防共済の実施に伴う水稲病害虫に係る発生予察警報の取扱いについて（農蚕園芸局長）	52農蚕第3776号
52. 8. 2	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長 植物防疫所長	病害虫防除対策事業実施要領の一部改正について（農林事務次官）	52農蚕第3739号

52. 8. 2	〃	病害虫防除対策事業実施要領の運用についての一部改正について（農蚕園芸局長）	52農蚕第3740号
52. 8. 4	鹿児島県知事 農林水産技術会議事務局長 各植物防疫（事務）所長	奄美群島等特殊病害虫特別防除事業実施要領の一部改正について（農林事務次官）	52農蚕第4142号
52. 8. 4	〃	奄美群島等特殊病害虫特別防除事業実施要領の運用についての一部改正について（農蚕園芸局長）	52農蚕第3824号
52. 8. 4	沖縄県知事 沖縄総合事務局長 農林水産技術会議事務局長 各植物防疫（事務）所長	沖縄県における特殊有害動物特別防除対策事業実施要領の一部改正について（農林事務次官）	52農蚕第3825号
52. 8. 4	〃	沖縄県における特殊有害動物特別防除対策事業実施要領の運用についての一部改正について（農蚕園芸局長）	52農蚕第3826号
52.11.25	北海道知事	昭和52年度りんご腐らん病防除緊急対策事業実施要領の制定について（農林事務次官）	52農蚕第7506号
52.11.25	〃	昭和52年度りんご腐らん病防除緊急対策事業実施要領の運用について（農蚕園芸局長）	52農蚕第7508号
53. 3.31	都道府県知事	農林水産航空事業実施指導要領の一部改正について（農林事務次官）	53農蚕第1959号

3) 農薬の生産流通関係

年月日	あて先	件名	備考
52.12. 7	全国農業協同組合連合会会長，各地方農政局長，農薬工業会会長，全国農業商業協同組合連合会理事長，全国農業協同組合理事長	昭和53年農薬年度の農薬価格決定に伴う流通秩序の維持について（農蚕園芸局長）	52農蚕第8105号
53. 2.27	農薬製造業者 輸入業者	農薬製造業の生産状況調査の実施について（農蚕園芸局長）	53農蚕第 975 号

II 検査業務

1. 登録検査

(1) 農薬登録の概要

昭和52農薬年度に登録された農薬は1,325件で、このうち新規登録された農薬は178件、再登録された農薬は1,147件である。さらに現に登録を受けている農薬についての事項変更登録（適用拡大等）は392件である。

新規登録された農薬の内訳は殺虫剤64件（40.0%）、殺菌剤41件（23.0%）、殺虫殺菌剤53件（30.0%）、除草剤7件（3.9%）及びその他の農薬13件（7.3%）であった。新規化合物としては2種類（殺菌剤1件，誘引剤1件）が登録され、また現に登録を受けている農薬の有効成分で既登録と異なる新剤型の農薬20種類，新混合剤としての農薬30種類及び既登録の種類名に包含されるが有

効成分量が異なる農薬（新剤型）11種類が登録された。

農薬登録事項変更登録された農薬は殺虫剤257件，殺菌剤89件，殺虫殺菌剤25件，除草剤11件，植物成長調整剤7件，その他3件であった。

企画調整課（昭和51年5月10日設置）が発足して1年余が経過した52農薬年度における農薬登録事項変更登録件数は、前年（100件）の約4倍に相当する392件にのほり、予想どおりの登録促進が図られたといえる。

一方、新規登録件数は前年並に終わったが、事務処理件数は着実に増加しており、次年度には新規登録件数も大幅に増加するものと予想される。

昭和52年9月30日現在における有効登録件数は4,196件である。

52農薬年度における新規登録農薬の内訳及び年度別の登録件数は第1，第2表のとおりである。

第1表 新規登録農薬の内訳

	殺虫剤	殺菌剤	殺菌虫剤	除草剤	植物成長調整剤	殺そ剤	その他	計
単剤	33	23	0	2	1	1	7	67
2種混合	31	18	32	5	0	0	4	90
3種混合	0	0	15	0	0	0	0	15
4種混合	0	0	6	0	0	0	0	6
計	64	41	53	7	1	1	11	178
新規化合物	0	1	0	0	0	0	1	2
新剤型	6	3	11	0	0	0	0	20
新混合剤	10	16	2	2	0	0	0	30
新製剤	3	4	1	0	1	0	2	11

注：新剤型：現に登録を受けている農薬の有効成分で、既登録と異なる剤型
 新混合剤：現に登録を受けている有効成分を新たに2種以上の混合した製剤
 新製剤：現に登録を受けている農薬の有効成分であるが、有効成分含量が既登録農薬と異なる製剤
 (既登録の種類名に包含される)

第2表 農薬年度別登録件数

種類	48	49	50	51	52
新規登録	584	124	144	180	178
殺虫剤	335 (57.4)	48 (38.7)	53 (36.8)	71 (38.9)	64 (40.0)
殺菌剤	103 (17.6)	30 (24.2)	30 (20.8)	23 (12.8)	41 (23.0)
殺虫殺菌剤	53 (9.1)	10 (8.1)	12 (8.3)	63 (35.6)	53 (30.0)
除草剤	63 (10.8)	20 (16.1)	45 (31.3)	13 (7.2)	7 (3.9)
殺虫除草剤	1	0	0	0	0
農薬肥料	0	1	0	0	0
殺そ剤	10 (5.1)	6 (13.0)	0 (2.8)	1 (5.6)	1 (7.3)
植物成長調整剤	7	4	0	5	1
その他	12	5	4	4	11
再登録	1,153	1,157	1,105	1,464	1,147
計	1,737	1,281	1,249	1,644	1,325
登録事項変更登録	331	274	110	4,218	392
				100	

注：昭和52年9月末日現在 有効登録件数 4,196件。
 50, 51, 52農薬年度の3カ年合計の登録件数と異なるのは3カ年の有効期限までに製造廃止された農薬があることによる。

第3表 昭和52農薬年度(昭和51年10月1日～昭和52年9月30日)に登録された新規化合物

区別	種類	名称	新規化合物の化学名	登録年月日	剤型	適用作物の範囲
殺菌剤	トリホリン乳剤	サブロー乳剤	1,4-ビス-(2,2,2-トリクロル-1-ホルムアミドエチル)ピペラジン	52.4.25	乳(15.0%)	きく, ばら
誘引剤	リトルア誘引剤	フェロデアインSL	(Z,E)-9,11-テトラデカジュニル-1-アセテート (Z,E)-9,12-テトラデカジュニル-1-アセテート	52.5.30	4.55mg/1個 0.45mg/1個	いも類, まめ類, なず科野菜, あぶらな科野菜 レタス, れんこん, にんじん, ねぎ類, いちご, たばこ, まめ科牧草など

(2) 新規化合物の登録

52農業年度に登録された2種類の新規化合物の種類名有効成分の化学名等は第3表のとおりである。

なお、これらの新規化合物を有効成分として登録された農薬の適用の範囲及び使用方法の概要は次のとおりである。

「殺菌剤」

トリホリン乳剤(サブロール乳剤)

ピラジン環を有する殺菌剤である。

菊の白サビ病(1,000～1,500倍液)、バラのウドンコ病・黒星病(1,000倍液)を対象として散布する。

「その他」

リトルア誘引剤(フェロデインSL)

有効成分であるリトルアA、リトルアBとその他成分を中空円筒用硬化ゴムに吸着させたものである。

1ヘクタール当たり2～4個を配置して、ハスモンヨトウ雄成虫を誘引する。成虫の発生初期から発生終期まで使用し、1カ月間隔で更新が必要である。なお適用作物はいも類・まめ類・なす科野菜・あぶらな科野菜・レタス・れんこん・にんじん・ねぎ類・いちご・たばこ・まめ科牧草等である。

(3) 登録事項変更の登録

52農業年度に登録事項変更登録により適用病害虫の範囲または使用方法が変更あるいは追加された農薬の種類名を列記すると次のとおりである。

「殺虫剤」

イソキサチオン水和剤、乳剤、エチルチオメトン粒剤、カルタップ粒剤、クロルピリホス水和剤、乳剤(40%)、クロルフェナミジン水溶液、水和剤、乳剤、粉剤、クロルベンジレート乳剤(21%)、粉剤、臭化メチルクン蒸剤(98%)、除虫菊・マラソン乳剤、水酸化トリシクロヘキシルスズ水和剤、ダイアジノン乳剤、粉粒剤、テトラジホン・マラソくん煙剤、ピリダフェンチオン粉剤、ピリダフェンチオン・MTMC粉剤、ベンゾエビン乳剤、マシン油乳剤(80%)、BPMC・クロルフェナミジン粉剤、BRP乳剤、CVMP粉剤、CVMP・BPMC粉剤、CVP乳剤(50%)、粉剤、CYAP水和剤、CYP・ESP乳剤、DCIP粒剤、DDVP乳剤(50%)、DEP乳剤、粉剤、DEP・ESP乳剤、DEP・NAC粉剤、DMTP水和剤、乳剤、EDB油剤(30%)、EDB・EDC油剤、EPBP・CVP粉剤、MEP乳剤(50%)、MEP粉剤(2%)、MEP(50%)・EDB乳剤(15%)、MPMC・クロルフェナミジン粉剤、MPP乳剤、粉剤(2%)、粒剤、MPP・EDB乳剤、MTMC・クロルフェナミジン粉剤、NAC水和剤、粒剤、NAC・クロルフェナミジン粉剤、PAP乳

剤、粉剤(2,3%)、【PHC粒剤(5%)、PMP水和剤、粉剤、PMP・NAC粉剤、XMC粉剤

「殺菌剤」

カスガマイシン液剤、水和剤(2.3%)、粉剤、カスガマイシン(1.4%)・フサライド(20%)水和剤、キノキサリン系水和剤、キャプタン水和剤、ストレプトマイシン剤(15%)、石灰硫黄合剤、ダイホルタン水和剤、チウラム水和剤(40%)、チウラム・ベノミル水和剤、チオファネートメチル粉剤、銅水和剤(44,45,48,54%)、銅・有機銅水和剤、バリダマイシン粉粒剤、ヒドロキシイソキサゾール液剤、粉剤(4%)、フェナジノキシド水和剤、粉剤、フサライド水和剤(20%)、有機銅水和剤、有機銅・キャプタン水和剤、有機ヒ素・フェナジノキシド粉剤

「殺虫殺菌剤」

MEP・カスガマイシン粉剤、MEP・マラソン・カスガマイシン粉剤、MEP・MTMC・カスガマイシン粉剤、MEP・NAC・カスガマイシン粉剤、MTMC・カスガマイシン粉剤、NAC・カスガマイシン粉剤、NAC・バリダマイシン粉剤、PAP(2.0%)・カスガマイシン(0.2%)粉剤、PAP(2.0%)、NAC(1.5%)・カスガマイシン(0.23%)粉剤

「除草剤」

オキサジアゾン除草剤(乳剤)、シメトリン・MCPB除草剤(粒剤)、ベンチオカーブ除草剤(乳・粒剤)、ベンチオカーブ・シメトリン除草剤(粒剤)、DBN除草剤(粒剤6.7%)、MCP・DPA除草剤(粒剤)

2. 集取検査

昭和52年度(1月1日～12月31日)は第1表に示す39製造業者、44工場と第2表の16道府県、59販売業者について立入検査を行い、検査試料として製造業者から101点、販売業者から375点、合計476点の農薬を集取した。内訳は、殺虫剤199点、殺菌剤176点、除草剤76点、殺虫殺菌剤、植物成長調整剤、その他25点である。

集取に当っては、新剤型の農薬、広く使用されている農薬、前年度の検査で有効成分量に不足のみられた農薬〔ドーマイシン水和剤(サンケイ化学)〕物理的・化学的性状に問題のあった農薬〔EPN乳剤(日産化学)カソロン粒剤6.7(兼商化学)バサグラン水和剤(日本農薬)〕および経時的に変化しやすい農薬などに重点をおいた。検査は、全国を3カ年周期でまわる計画のもとに従来から実施されているが、本年度の検査では、ラベル表示に因しての問題点が多く目についた。物理的・化学性状については、問題のある農薬はなかった。その他はほぼ前年と同様の結果となった。

(1) 製造業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和52年度(主に2月~3月)に立入検査を実施した。製造工場は一般製剤工場のほか原体製造工場などである。各工場からの集取農薬数は第1表に示した。

検査は、工場の製造設備の状況、原体および製品の品質管理の状況、公害対策、環境汚染対策等の実態調査と事情聴取を主として行った。

2) 品質管理について

検査を実施した大部分の工場では製品、原料の品質管理には十分管理が払われており、また検査設備としては、ガスクロマトグラフをはじめその他の分析機器も充実されているので、特に問題となる点は認められなかった。

3) 公害対策

大部分の工場がなんらかの対策を講じており、主に進められているのは、活性炭式集塵装置による粉塵対策、活性汚泥法による排水処理対策等である。脱臭設備にはいずれの工場でも対策に苦慮しているが、その整備は前年以上には進展していない状況であった。

4) 内容量の検査について

量目検査の結果、全検査点数274点のうち、日産化学工業株式会社蒲田工場のシマジン100g製品1点、キング化学株式会社和歌山工場のEPN粉剤1.5、3kg製品2点、計3点に内容量不足を認めた。これらの工場については、今後入目を上げるよう注意を与えた。

5) 委託、受託製造について

本年度検査を行った工場のうち3工場については、2~3社の受託製造を行っていたが、手続き事務上の問題は特になかった。

6) 検査結果の概要と指導取締り

品質管理については、大部分の工場において問題はみあたらなかったが、品質管理が不十分な工場は、多品目、少量生産で原料、製品についての社内規格が設けられてなく、検査設備も十分でなかった。このような工場の場合は、製品の分析を他の機関に依頼するなど適切な品質管理体制を確立させる必要がある。立入検査で明らかになった問題点は現場でそれらを指摘するとともに、特に農薬の品質の適正化を図るための品質管理については強く指導した。

(2) 販売業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和52年度(主に6月~7月)に立入検査を実施した販売業者は59店で、道府県別検査販売店数および集取農薬数は第2表のとおりである。

販売業者においては農薬の取引先、取扱い高、農薬以

第1表 立入検査実施製造業者名及び工場名並びに集取農薬数

都道府県名	製造業者名	工場名	集取農薬数(点)
福島県	武田薬品工業(株)	郡山工場	6
"	中外製薬(株)	東北工場	9
"	保土谷化学工業(株)	郡山工場	1
"	昭和電工(株)	東長原工場	1
茨城県	八洲化学工業(株)	岡東工場	2
"	日本農薬(株)	鹿島工場	1
"	鹿島ケミカル(株)	"	0
栃木県	寿化成(株)	岡本工場	0
"	日本特産(株)	那須工場	1
群馬県	呉羽化学工業(株)	松井田工場	0
"	日本カーリット工業(株)	群馬工場	2
"	田摩フレキ産商(株)	伊勢崎工場	1
埼玉県	富士化成薬(株)	蔵工場	1
"	日本農薬(株)	東京工場	3
"	大塚薬品工業(株)	川越工場	0
"	サンケイ化学(株)	深谷工場	9
"	日産化学工業(株)	埼玉工場	5
東京都	東京有機化学工業(株)	東京工場	2
"	日産化学工業(株)	蒲田工場	1
"	奥多摩工業(株)	水川工場	0
神奈川県	クミアイ化学工業(株)	小田原工場	9
"	味の素(株)	横浜工場	0
静岡県	シエル化学(株)	掛川工場	5
"	科研化学(株)	静岡工場	0
"	協和醸酵工業(株)	富士工場	1
新潟県	北興化業工業(株)	新潟工場	4
"	日本曹達(株)	二本木工場	0
"	日本フアインケミカル(株)	新潟工場	0
愛知県	台糖フアイザー(株)	名古屋工場	1
滋賀県	三共(株)	野洲川工場	15
大阪府	大日本除虫菊(株)	大阪工場	3
"	グリーンナー(株)	"	1
和歌山県	クミアイ化学工業(株)	かつらぎ工場	4
"	キング化学(株)	和歌山工場	3
広島県	三笠化学工業(株)	広島工場	4
"	帝人化成(株)	三原工場	0
"	西部化成(株)	広島工場	0
山口県	日本特殊農薬製造(株)	防府工場	2
"	三笠産業(株)	山口工場	2
福岡県	トモノ農薬(株)	福岡工場	1
"	三菱化成工業(株)	黒崎工場	0
"	筑後物産(株)	本社工場	0
"	味の素(株)	九州工場	0
佐賀県	日本農薬(株)	佐賀工場	1
17都府県	39製造業者	44工場	101

第2表 都道府県別検査販売店数及び集取農薬数

都道府県別	検査販売店数	集取農薬数(点)
北海道	5	34
秋田県	4	27
山形県	5	14
茨城県	4	27
埼玉県	6	32
静岡県	4	27
富山県	2	16
岐阜県	4	19
滋賀県	4	21
京都府	3	21
岡山県	2	16
広島県	4	26
徳島県	3	24
高知県	3	23
佐賀県	3	23
長崎県	3	25
16道府県	59	245

外の取扱い品目、毒物、劇物を取扱っている場合は毒物劇物取扱い責任者の有無等を聴取し、帳簿の記載状況および保存状況、農薬の保管管理および販売状況等について検査を行い、同時に農薬を集取した。

販売業者に対する取締体制は、都道府県に一部取締権限が委譲されて以来、整備されてきたものの、全国の販売業者の数は、年々増加の傾向にあるのに対して、都道府県の取締職員は専任職員でなく、従来からの業務があるため多忙を極めている。また人員も十分とはいえない。販売業者は届出制のために、スーパーマーケットや百貨店などにおいて、無届けで家庭園芸用の農薬を販売するなどの実態が都道府県担当者から指摘された。

近年各種の非農耕地用除草剤が販売されているが、農耕地用に使用される可能性も懸念されている。この種の薬剤は農薬取締法の規制を受けないので、その指導取締りに苦慮している。この種の薬剤の使用に対する指導取締りについては、今後早急に検討を要する問題である。

2) 各都道府県における取締状況

各都道府県における販売業者の取締りは、知事の任命による県庁および病害虫防除所等の職員により行われている。

指導取締りについては、各県とも届出の励行、講習会等による販売業者の指導教育、衛生部と共同での立入検査の実施等に工夫をこらし、困難な業務の克服に努めているが、業務の内容に対して、権限、予算、人員等が十分でないのが実情のようである。

指定農薬や毒性の強い農薬については、指導の面から使用させない方針をとっている県が多く、そのような県では防除基準からも当該農薬は削除されている。

3) 検査結果の概要と指導取締り

販売業者の立入検査で最も違反事例の多いのは帳簿記載の不履行又は不備である。経営規模の大きい卸売業者では在庫管理、帳簿の整備等は良いのが通例であるが、経営規模の小さな小売店の一部では、人員不足などの理由により管理状況の著しく不備なところもみうけられた。又農薬取締法の内容を承知していない店員によって管理運営が行われているところもあった。

農薬協同組合では、帳簿的な管理をコンピューターによって行っている所が多いため末端の単位組合店舗では、受払い簿など全くない所もあり、その改善を求めてきたところであるが、本年度の検査ではかなり適正な管理が行われるようになってきた。

農薬の保管状況については、大部分良好であったが、一部に施錠の管理、その他の資材との分離などの点で不良の販売店もあり、これらの問題に対しては現場で口頭による注意を与え、その後の指導を当該県に依頼した。

(3) 集取農薬の検査結果

本年度における集取農薬の検査は、有効成分含有量に関する化学的および生物学的検査、農薬の表示検査、物理的・化学的性状の検査について行った。

検査の結果、検査総点数476点のうち有効成分含有量が表示値以下の分析値を示したものの1点(殺虫剤、第3表)、表示事項のうち色調が表示と一致しないもの3点(水和剤1点、粒剤2点、第4表)、表示の欠落や不鮮明又は誤りのあったもの8点(殺虫剤6点、殺菌剤2点、第5表)を認めた。物理的・化学的性状については、問題点はみあたらなかった。

品質に疑問のあった農薬並びに表示不備のこれらの農薬については、当該製造業者に対し、その検査結果を通知するとともに、問題点について事情聴取を行い、厳正な措置を講ずるよう技術的な指導をするとともに、農蚕園芸局長に報告した。

第3表 有効成分含有量が表示値未満であった農薬

登録番号	農薬名	製造業者名	最終有効年月 ロット番号	有効成分 表示値	分析値	検査方法	集取場所
9301	サンケイ エストックス乳剤	サンケイ化学㈱	53.10 112.02F	45%	42.88%	化学検定	埼玉県

第4表 表示事項のうち色調が表示と一致しない農薬

登録番号	農 薬 名	製 造 業 者 名	最終有効年月 ロット番号	表 示	製 品	集取場所
12772	オキシボルドウ	三 共 ㈱	54.10 野洲川7003	類 白 色	黄 緑 色	滋 賀 県
12125	カソロン粒剤 6.7	兼尚化学工業㈱	54.10 801	類白色細粒	灰色細粒	静 岡 県
10713	ホクコー カソロン粒剤 6.7	北興化学工業㈱	53.10 O J.107	〃	褐色細粒	高 知 県

第5表 表示の欠落や不鮮明又は誤りのあった農薬

登録番号	農 薬 名	製 造 業 者 名	最終有効年月 ロット番号	指 摘 事 項	集取場所
12735	オフナック粉剤	三井東圧化学㈱	53.10 C 02	種類名, 物理的・化学的性状の欠落	岡 山 県
11502	デュボン ペンレート水和剤	デュボン ファ ーイースト社	—	最終有効年限, ロット番号不鮮明	高 知 県
6194	日 農 ダイアジノン粒剤 3	日 本 農 薬 ㈱	53.10 F521	淡黄褐色細粒を淡黄色細粒と誤 って表示	北 海 道
11445	日 農 スミバッサ粉剤 20	〃	—	最終有効年限, ロット番号不鮮明	長 崎 県
5199	日 農 スミチオン粉剤 2	〃	—	〃	岡 山 県
11345	サンケイ スミチオン乳剤70	サンケイ化学㈱	54.10 11101 F	登録番号を11344と誤って表示	埼 玉 県
5689	サンケイ P C N B 粉 剤	〃	54.10 109206 F	有効成分P C N BがP C N Dと誤 って表示	〃
4904	キング ホスピット乳剤	キング化学㈱	53.10 B 20	ラベルの液体を原液と誤って表示	和 歌 山 県

3. 検査関連業務

(1) 検査業務の情報管理

農薬登録検査関係情報の処理技術の近代化を図るため、電算機利用による検索システムの設計及び作成を、昭和47年度から年次的に進め、51年度までに登録事務関係情報検索システムを作成した。

52年度は、新規登録に伴う、マスターファイル1の更新と併行して、事項変更登録（適用拡大の変更登録）に伴う、マスターファイル2の更新を、従来の遅れ分を取戻して行った。

また、本年度は予定通り53年1月に端末機（HITAC H-9415）を導入したので、農林本省の電算機本体と結んで、TSS（タイムシェアリングシステム）方式による会話検索ができるようになり、電算機利用による情報検索の新しい段階に入った。更に本年度は、新しい第4段階としての農業製造工場関係検索システムの作成に着手し、製造工場の一部を入力した。製造工場関係ファイル及び検索プログラムは54年度までに作成するよう計画している。

なお、51年度に作成された拡張ソーラスは、作物名、病虫害名であったが、52年度は工場拡張ソーラスが入力できるよう修正した。

(2) 農業用抗生物質の常用標準の指定

農業用抗生物質製剤の力価検定に用いる常用標準は、農業検査所が指定することになっている。本年はポリオキシシンB、プラストサイジンS、について、関係製造会社から提出された常用標準候補品について、それぞれ数十回の検定を行った結果、いずれも常用標準の規格に合致したので、常用標準として指定した。

(3) 新規農薬成分の「魚介類に対する毒性」による分類

前年に引き続き、新規農薬成分及びその製剤について、コイ、ミジンコなどに対する急性毒性試験を実施し、従来の分類表に追加・改訂し、本年度の「魚毒性分類一覧表」を作成した。なお本年試験を行った新規成分は15種類で、除草剤3、殺そ剤2、植物成長調整剤2、展着剤その他8であった。

(4) 混合製剤の急性毒性検査

「混合製剤の毒性に関する登録上の取扱いについて」（昭和52年10月5日付け 52農蚕第6381号 農林省農蚕園芸局長通達）により、52年11月1日以降における混合製剤の登録申請及び53年1月1日以降に登録の有効期限が満了する混合製剤の申請に当っては、従来からの毒性試験成績に加えて混合製剤での急性毒性試験成績等を提

することが義務づけられた。このことにより当所としては混合剤の登録申請及び再登録申請について急性毒性の検査を農薬残留検査課が担当して実施することになった。

Ⅲ 調査研究の概要

1. 化学課

(1) 製品検査のシステム化

多種類の農薬の検査にGCが採用されているが、検査方法が銘柄ごとに異なっていることが多く、1つの農薬を検査するたびにカラムの作成、その空焼き、コンディショニングなどの分析条件を設定する必要がある。しかし、これらの分析条件は類似の化合物別に整理・統合すれば、一定の分析条件で多くの農薬が検査でき、検査効率が著しく高まる。前年は6種のカラムで、温度条件も一定にして40種類の農薬を類別したが、52年度は供試農薬として、比較的流通量の安定しているTPN、フサライド、ベンチオカーブ、シメトリン、CVMP、プロクロノールなど約30種類の農薬を用い、カラム温度200°Cで、3種のカラムによって保持時間、ピーク形状、感度などのガスクロマトグラム特性を記録した。

これらの結果については、目下、取りまとめ中である。

(2) 農薬の系統的分析法

農薬が原因と思われる事故が発生した場合、その原因を明らかにするため、農薬の系統的分析法の適用を試みてきた。製剤分析としての系統的分析法はほぼ確立し、約200種類の農薬並びに類縁化合物に適用することができた。さらに、微量分析としての系統的分析法の確立を目ざし、食品や環境に残留する微量の農薬に適用することを試みた。52年度は有機リン剤の精度を向上させることに成功し、前年の1/10量の添加回収試験で同等の回収率をうることができた。

(3) 高速液体クロマトグラフィーを用いる農薬の分析

前年にひきつづき、高速液体クロマトグラフィー(HLC)を製剤分析に導入することを試みた。バラコート除草剤は現在比色法で分析されているが、製剤中の混在成分に影響されることが判っており、その改善は、まだ成功していない。HLCは混在成分の分離、操作の簡便性などの点ですぐれているので、バラコート除草剤に適用することを試みた。カラム充てん剤Vydac™ CXを用いたイオン交換HLCによりピークが分離されることを認めたが、ティーリングが大きくなり、なお検討改善する必要があった。

(4) 農薬の熱による変化

農薬製品の品質を劣化させる要因の中で熱はもっとも

大きな要因とみなされてきた。さらに、近年施設栽培の普及に伴ってくん煙法、くん蒸法及び高温噴射法などの新防除法の開発が活発となってきた。農薬の加熱に伴う変化を究明し、安全性の面から十分検査ができるような技術開発の必要性が生じている。これに対応するため、「農薬製剤の品質変化に関する調査研究」の一環として52年度から本課題の試験を行うことになった。52年度はTPN、ジネブなど約30種類の農薬について、加熱時における農薬の発熱、吸熱、重量変化などの熱特性を測定した。これらの数値は次年度から実施する「農薬の熱による分解パターン」の試験結果とあわせ取りまとめた。

(5) 物理性の検討

51年度において技術的に確立した浮遊性指数の検査方法を、DLタイプの粉剤からFDタイプの粉剤へと応用範囲を拡げるための検討を行い、ほぼ満足すべき結果が得られた。FDタイプの粉剤とは、平均粒径5μ以下の極微粉剤で、煙のように浮遊する性質を利用して、施設(温室)内で散布するための粉剤である。なお、FDタイプの粉剤に適用するには、検査方法の1~2の条件を変える必要があることも判明した。さらに、一般の粉剤に対し、当該検査方法の適用を試みたところ、DLタイプの粉剤と全く同一条件で検査できることが判った。

(6) 農業用器材(散布装置)の農薬による材質変化

51年度に引きつづき、農業機械化研究所に協力し、LV散布用の濃厚な農薬溶液による散布装置内部の腐食について検討した。その結果、装置に用いられる部品の種類と農薬の種類との関係を一部明らかにすることができた。とくにBRP乳剤とBPPS乳剤とは腐食性が顕著であった。なお、この課題は前年も付記したように技術調査課の担当であるが、従来からの経緯によって、当面化学課で担当している。

2. 生物課

(1) *Bacillus thuringiensis* 製剤(BT製剤)の生物検定法の検討

本剤の検定法については昭和48年より検討を開始し、人工飼料で飼育したカイコガ幼虫を用いる検定法を検討してきたが、検定値がフレやすく、また検定に多くの時間と労力を要するなど、現在の検定法については、なお検定精度の向上や省力化が必要と考えられるので、本年度は次の項目について検討した。

- ① BT製剤の人工飼料への練り込み時における容器の大きさ・形状及び人工飼料の量が練り込みの均一性に及ぼす影響
- ② BT製剤の人工飼料への練り込み時における個人差について

③ B T製剤を練り込んだ人工飼料摂食日数がカイコガ幼虫の死亡率に及ぼす影響

④ 人工飼料に練り込むB T製剤の濃度とカイコガ幼虫の摂食量との関係

その結果、練り込みの容器を大きくすると労力は少なくてすむが練り込みの均一性が低下する、また練り込みの個人差を小さくするためにはかなりの熟練を要する、毒餌の摂食期間が長い程カイコガ幼虫の死亡率が高くなり、フレも大きくなることなどが認められた。

(2) 作物体上及び土壤中における *Bacillus thuringiensis* 菌の検出法と消長の検討

B T製剤を散布した場合、菌が作物体上または土壤中で生存し、養蚕などに悪影響を及ぼすおそれがあるかどうかを検討するため、*B. thuringiensis* 菌の作物及び土壤からの検出法を検討し、その消長を調査した。その結果、桑葉からの菌の検出と定量は可能で、桑にB T製剤を散布し、日光にあてておいた場合は、菌は急激に減少するが、光をささぎった場合には菌はほとんど減少しなかった。また桑葉を30℃、高湿度の室内に4日間置いた場合には、ほとんど菌の増殖は認められなかった。

一方、土壤中からの菌の検出は、分離培養時にポリミキシンBを添加することにより、土壤中の雑菌の繁殖を抑制し、血清学的同定法を併用することによって、検出と定量が可能なが示唆された。

(3) ポリオキシン製剤の生物検定法の検討

前年に引き続きポリオキシン製剤の生物検定法について検討した。

ポリオキシンBの力価検定においては、有効成分であるポリオキシン複合体の中のB以外の成分をほぼ完全に除去すると、従来の検定条件では阻止円の周辺部が不明瞭になるなど検定結果に影響が認められたので、検定条件について検討した。その結果、平板の培養温度及び培養時間の若干の変更などによって安定した結果が得られるようになった。

一方、ポリオキシンDについては、検定精度を高めるため、検定方法の細部について検討中である。

(4) 薬剤耐性菌に対する調査研究

昭和51年に全国各地の圃場から分離されたイネいもち病菌241菌株と、有機リン系殺菌剤との接触の少なかった継代保存中のイネいもち病菌49菌株について、EDDP及びIBPに対する感受性を平板希釈法で測定し、MIC値の頻度分布を比較した。その結果、圃場分離菌株、継代保存菌株のEDDP及びIBPに対するMIC値の頻度分布は、ともに一峰性を示した。しかし圃場分離菌株の両薬剤に対するMIC値の分布は継代保存菌株のそれよりも広く、薬剤感受性の低下していると思われ

る菌株の分布が認められた。なおIBPに対するMIC値が25 µg/ml以上を示す菌株では、イネ幼苗を用いた薬効試験においても薬剤の効力の低下が認められた。

ナシ黒斑病菌及びりんご斑点落葉病菌について、ポリオキシンBに対する感受性を平板希釈法で測定し、MIC値の頻度分布を画くと、薬剤散布回数が多い圃場ほどポリオキシン耐性菌の分離頻度が高いことが認められた。

(5) 混合製剤の魚類に対する毒性の検討

2種以上の有効成分を含有する混合製剤について、コイを供試して急性毒性試験を実施し、相乗作用の有無などについて検討した。その結果、相乗作用あるいは拮抗作用については、試験の範囲ではとくに問題となる組合せは認められなかった。

(6) フタバカゲロウ、*Cloëon dipterum* L. 幼虫に対する農薬の影響

水棲動物に対する農薬の影響調査の一環として、フタバカゲロウ幼虫に対する各種農薬の影響を調査した。その結果、フタバカゲロウ幼虫は、有機りん系及びカーバメート系殺虫剤に対する感受性が高く、ミジンコ類の薬剤感受性と類似した傾向が認められた。

(7) ミジンコ類に対する毒性試験法の検討

ミジンコ類は無処理区においても試験中に死亡する個体が多いため、3時間後のTLm値で毒性を比較している。しかし3時間ではTLm値が安定しないなどの問題点が考えられるので、毒性試験法について再検討を行った。その結果、セスジミジンコ、*Daphnia carinata* を供試し、水温20～25℃の脱塩薬水で試験することによって、無処理区の48時間後の死亡率をほぼ0%におさえられることが判明した。今後、細部の試験条件の検討と共に、各種農薬に対する3時間後と48時間後のTLm値の比較を行う予定である。

(8) 除草剤による薬害に関する調査研究

① 水田に散布された除草剤の気化による隣接作物の薬害

② 稲わら施用田におけるベンチオカーブ除草剤の薬害

近年上記のような薬害事故が発生し、施用農薬の行動が重要視されているので、本年は技術調査課と協力して、再現試験及び検査のための試験方法の設定に関する予備試験を実施した。

3. 農薬残留検査課

(1) 残留分析法の研究

① カーバメート系殺虫剤の残留分析法の検討

昨年に引き続きカーバメート系殺虫剤の残留分析法の簡易化及び迅速化とマルチ分析の確立を検討した。作物

からの抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフで分離精製し、N・P-F I D検出器付きガスクロマトグラフで直接測定した。8種類のカーバメート系殺虫剤を玄米に添加し、残留分析を行ったところ相互の分離定量にほぼ満足すべき結果が得られた。

② ベノミルの蛍光薄層デンストメトリーによる残留分析法の検討

薄層クロマトグラフイヤーの分離性と蛍光光度計の高感度性を組合せてベノミル及びその分解物(MBC)の簡易残留分析法を検討した。ベノミルを散布したトマト及びピーマンを用いて残留分析を行ったところ、十分な分析感度が得られたと同時に従来の精製法に比較して操作時間が短縮される結果が得られた。

③ 生物検定による残留分析法の検討

糸状菌のプロトプラストによる残留分析への応用を検討するため先ずプロトプラストの作成法について市販の酵素とパン酵母から誘導した糸状菌細胞溶解酵素と比較した。いもち病菌分生胞子に作用させた結果、ほぼ満足するプロトプラストを得ることができた。

④ 残留分析試料の保存法の検討

試料中の残留農薬を安定に保存する方法についてキャプタン及びダイホルタンを対象農薬として検討した。もも、だいこんの磨砕試料に農薬を添加したのちpHの調節、酵素の不活化等の処理を加え、残存量を追跡した。その結果、キャプタン、ダイホルタンのような分解消失の速い農薬では用いた処理の範囲では有効な手段は認められなかった。

(2) 残留実態の調査

① チオファネートメチルとその分解代謝物の残留

チオファネートメチルは光分解によりMBC以外の分解物をも生成する。本剤を散布したピーマン及びぶどうについて分解代謝物の残留量を測定した。その結果は、MBCが最も多く検出されたほかチオファネートの2種の酸素置換体が微量検出された。

② キャプタンのレタスにおける残留

野菜病害防除に用いられるキャプタンの残留量を施設栽培のレタスで測定した。散布後3, 7, 10, 14日に収穫し直ちに分析した結果、3日後収穫のものについて登録保留基準値(5 ppm)を越える値を得たが、他はそれ以下であった。散布回数1回、3回とも同様の傾向であった。

③ ビリミカーブのなす及びピーマンにおける残留

本剤を野菜のアブラムシ防除剤として使用するため、適用範囲の拡大を図って試験を進めている高知県と協力して、共通の試料について残留分析を行った。散布後1, 3, 7日及び14日のなす、ピーマンの残留消長はほぼ同一の傾向を示したが、ややなすの残留量が多くみら

れた。なお散布回数1回と3回には差はほとんどみられなかった。

④ 臭化メチルのトマト及びおうとうにおける残留

輸入検疫で使用する臭化メチルクン蒸剤のトマト及びおうとうにおける残留量を測定した。くん蒸後の試料を磨砕精製後、FPD検出器付きガスクロマトグラフで測定したところ、おうとうに比してトマトの残留量がやや多い傾向が認められた。

⑤ EDBのタンカンにおける残留分析

臭化メチルと同様に輸入検疫で使用するEDBくん蒸剤のタンカンにおける残留量を測定した。所定の条件でくん蒸後、1, 3, 7及び14日に果肉と果皮に分けて残留分析を行った。くん蒸後、日数の経過に伴って残留量は減少したが、14日後においても僅かに残留は認められた。この傾向は果皮、果肉とも同様であったが、果皮の残留量は果肉に比べて多く認められた。

4. 技術調査課

(1) 土壌残留に関する調査研究

土壌中の農薬の流亡に関する調査研究として、ステンレスリングを用いて土壌のカラムを作り、これに農薬としてダイアジノンを添加して種々の条件で、土壌柱内の農薬の分布を調査した。試験条件として、土壌の種類、土壌のつめ方、水の量、添加農薬の濃度、添加後の放置時間等について検討し、流亡の日安として、分布指数を考察しこれにより比較した。その結果、腐植、粘土の多い程、農薬の流亡が少いことが分布指数においても明らかになり、土壌中の農薬の流亡の試験法の確立に大いに参考となった。

(2) 防虫防菌袋に関する調査研究

前年度は、なしについて防虫防菌袋中の農薬の果実への移行残留調査を行ったが、52年度はなしとおなじく使用実績の多いりんごについて同様の調査研究を行った。すなわち、長野県農業総合試験場南信地方試験場、飯田市果樹栽培者および小林製袋(株)の協力を得て、果実(品種「ふじ」)に市販の防虫防菌袋を掛けて、所定日ごとにサンプリングし、ダイアジノン、TPN、キャプタンについてその消長を検討した。その結果、りんご果実中のこれらの農薬の残留量は、いずれも農薬残留基準あるいは農薬登録保留基準の数値以下であった。

なお、これらのりんご果実中の農薬の残留分析において、ガスクロマトグラフ法による3農薬の同時定量について検討し、所期の結果が得られた。

(3) 葉害に関する調査研究

① 有機リン系殺虫剤によるはくさいの葉害についてホサロン剤およびMBC P剤の散布により葉害を生じたはくさいについて電子顕微鏡を用いて、葉の微細構造

を観察した。ホサロンの場合は、黄白化症状を示すがこの場合は、クロロプラストの変形、グラナ構造の破壊、好オスミウム粒の増加、デンプン粒の減少などの変化が観察された。MBCPの場合は、黄緑斑を示すがこの場合は、クロロプラスト限界膜の異常が観察された。

② 除草剤のガス化による葉害について

水溶液中からのモリネートの揮散について調査した結果、モリネートは水より早く蒸発し、水中のモリネート濃度は次第に稀薄になることがわかった。さらにワグネルボットを用いて水田状態での水中のモリネート量の変化を調査した結果、粒剤施用2日後に水中濃度が最大約0.5 ppmとなり、それ以後は次第に減少し、7日後には約0.01 ppmとなった。(8日後の土壤表層のモリネートの量は、約0.4 ppmであった。)

(4) 有害成分に関する調査研究

50年度において、TCTP剤、PCNB剤中に原体副成分としてHCBが検出されるものがあったので、51年度においては、市販品などの実態調査と、HCBの土壤残留性と作物への吸収性の調査研究を行ったが、52年度においても引きつづき、コンクリート枠内の試験およびPCNB散布圃場で、土壤残留性と作物への吸収性の調査研究を行った。

又HCBの生物濃縮性に関する調査研究として、コイに対して¹⁴C-HCBを用いてその取込みと排泄を調査した。その他タナゴ、ミチンコなどの各種水棲動物に対する調査研究を行った。

これらの結果、HCBの残留性および生物濃縮性が認められたので、今後も広く調査研究を行った上、総合的な結論を出したい。

一方、ジチオカーバメート系農薬の保管中生成されるETUの生成程度を調査するため、ジネブ水和剤およびアンバム剤を低温、常温、高温の3段階にそれぞれ開封または未開封の状態に保管し、0~18ヶ月におけるETUの経時変化を調査した。長期保管のものは次年度に継続されるので、現在は中間結果の取まとめ中である。

(5) その他の調査研究

野鳥に対する農薬の毒性、蓄積性を調査するため、ウズラを飼育して試験を開始した。

又前年度に引きつづき、界面活性剤の分析法に関する調査研究およびNMRを使用しての原体副成分の調査研究を実施しているが、結果は後刻取まとめて報告したい。

5. 成果の発表及び弘報

(昭和52年4月1日~昭和53年3月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は、原著や短報あるいは資料として本報告に集録したほか、学会・研

究会等への寄稿又は講演についても、活動分野ごとに次のように分類して掲載した。(1) 著書、(2) 学会誌・研究会誌等に寄稿した原著、(3) 学会誌、研究会誌等に寄稿した総説または解説、(4) その他の印刷物に所載の報告・資料等、(5) 学会・研究会等における講演・報告。

なお、共著のうち所員外の人(発表当時)には右肩に*をつけた。

(1) 著書

○岡田利承：生物活性天然物質、柴田承二編、植物の病虫害に關与する物質(線虫に關する物質)、医歯薬出版(1978)

○石井康雄(液体クロマトグラフ研究会データ集積委員会委員)：高速液体クロマトグラフィデータ集6、波多野博行監修、アイビーシー(1977)

(2) 学会誌・研究会誌等に寄稿した原著

○岡田利承：ダイズシマトセンチュウのふ化要因に關する研究、日本線虫研究会誌、6(特別号)：1~52(1977)

○桜井 寿、岩野正敬*、郷 直俊*、矢尾板恒雄*、青柳和雄*、内藤 久：Sensitivity distribution of physiologic races of *Pyricularia oryzae* CAVARA to Kasugamycin, *The journal of antibiotics*, 30: 607~609 (1977)

○桜井 寿、藤田肖子、内藤 久：Comparison of antimicrobial activity of various agricultural chemicals against phytopathogenic bacteria and fungi recently isolated from diseased plants, *日本農薬学会誌*, 2: 249~255 (1977)

○蓮田勝美*、桜井 寿：植物病原 *Pseudomonas*, *医学と生物学*, 95: 203~206 (1977)

○西内康浩：農薬製剤の數種淡水産動物に対する毒性(第42~51報)、*水産増殖*, 25: 27~25, 75~78, 101~104, 105~107, 108~111, 112~113, 114~115(1977), 145~147, 148~150, 151~155 (1978)

(3) 学会誌、研究会誌、業界誌等に寄稿した総説又は解説

○福田秀夫：農薬の安全性について、*植物防疫*, 32: 93~94 (1978)

○吉田孝二、永江啓一：安全性再評価による登録失効農薬について、*今月の農薬*, 21 (12): 84~93 (1977)

○吉田孝二(安尾俊ほか5名)：座談会・日本農薬50年のあゆみとこれからの農薬開発、*農薬*, 25 (1): 4~29 (1978)

○中村広明：国際食品規格計画における農薬の毒性と残留性の検討、*植物防疫*, 32: 105~108 (1978)

○桜井 寿：植物病原菌における薬剤耐性菌の検定法とその疫学、*日本農薬学会誌*, 2: 177~186 (1977)

○桜井 寿：植物病原菌の薬剤耐性とその疫学的動向，化学と生物，15：394～396（1977）

○西内康浩：水棲動物に対する化学物質の影響，化学と生物，15：428～429（1977）

（4）その他の印刷物に所載の報告，資料等

○武長 孝*，津賀幸之助*，梶山道雄*，柏 司，宮下絃一：農薬に対する少量散分機材の耐食性の研究，農業機械化研究所報告（1978）

（5）学会，研究会等における講演
新農業に関する理研シンポジウム

○福田秀夫：登録検査の立場から（昭和53.3，理化学研究所）

日本植物病理学会

昭和52年度大会（昭和52.4，名古屋）

○藤田肖子，桜井 寿：薬剤耐性りんご斑点落葉病菌の疫学的動向

夏季関東支部会（昭和52.7，東京）

○内藤 久，桜井 寿：殺種薬剤に対するイネいもち病菌の感受性値頻度分布

日本応用動物昆虫学会

昭和52年度大会（昭和52.4，東京）

○岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化行動

日本農薬学会

昭和52年度大会（昭和53.3，東京）

○小倉一雄，渡辺 信，柏 司：高速液体クロマトグラフィーによる製剤中の農薬の定量に関する研究（第1報）チオファネートメチルの定量

○鈴木啓介，永吉秀光：農薬の系統的分析法

○石井康雄：高速液体クロマトグラフィーの農薬とその関連化合物の分析への応用—チオファネートメチルの残留分析法

○西島 修，田中 稔，中村広明：N・P・F I D検出器付きガスクロマトグラフィーによるカーバメート殺虫剤の残留分析

○川原哲城：ダイアジノンによる土壌柱（流亡装置）の各種条件の検討

○行本峰子，山下修一*：ホサロン散布によるハクサイ葉の微細構造の変化

○西村隆信，富沢長次郎*：鯉における Hexachloro-benzene の取込みと排泄

日本雑草学会（昭和52.4，名古屋）

○正垣 優，行本峰子：バラコートの効果に及ぼす降雨の影響

雑草防除研究者懇談会（昭和52.10，全国農業協同組合農業技術センター）

○行本峰子：モリネートの揮散について

IV 技術連絡・指導

1. 資料配布

下記の資料を取纏めて関係機関に配布し，農薬の安全使用の指導を図った。

○新農薬の適用一覧表（昭和43年以降登録の新規化合物製剤）（昭和52.8.15現在）

○昭和52年度主要病虫害（除草剤は主要作物）に適用のある登録農薬一覧表（昭和52年9月30日現在）

○農薬適正使用基準一覧表（使用時期・使用回数）（昭和52年12月1日）

○農薬の魚毒性分類一覧表（昭和52年1月15現在）

○農薬分析技術研修会テキスト（昭和52年5月）

2. 打合せ会議などによる連絡・指導

主なものを列挙すると次のようである。

農蚕園芸局関係

○農業資材審議会農薬部会（登録保留基準の設定，農薬の安全対策上の諸問題）

○農業資材審議会農薬部会小委員会（登録保留基準の設定，土壌残留試験法の改正，農薬の毒性試験等）

○農蚕園芸局植物防疫課，環境庁水質保全局土壌農薬課，厚生省環境衛生局食品化学課担当官との連絡会議（随時）

○昭和51年度植物防疫地区協議会（北海道・東北，北陸，関東東山，東海近畿，中国四国，九州・沖縄の6地区）

○農薬安全使用対策協議会

○都道府県植物防疫対策会議

○農薬残留特殊調査事業成績検討会

○農薬残留に関する安全使用基準検討会

○農薬事故対策調査事業検討会

○病虫害防除暦編成連絡会議（りんご，落葉果樹，みかん）

○難防除病虫害防除技術確立に関する打合せ会議

○病虫害発生予察員研修会

○イネミズソウムシ防除対策会議

○くん蒸剤（臭化メチル及び二臭化エチレン）の毒性評価等に関する打合せ会議

○農林水産航空事業全国実施協議会

試験研究機関関係

○農薬試験研究打合せ会議（農業技術研究所）

○農林省試験研究専門別総括検討会議（ " ）

○病虫害関係場所研究部長（代表者）会議

（ " ）

○関東々山東海地域試験研究打合せ会議・病虫害部門（春季，秋季）（農事試験場）

- 近畿中国地域試験研究打合せ会議・病害虫部門（中国農業試験場）
- 落葉果樹に関する試験研究打合せ会議・病害虫部門（果樹試験場）
- 茶試験研究打合せ会議・病害虫部門（茶業試験場）
- 水域環境保全研究部会（淡水区水産研究所）
- 新農業に関するシンポジウム（理化学研究所）
- 防除機に関する委託・受託研究報告会（機械化研究所）

環境庁（水質保全局）関係

- 農業登録保留基準設定技術委員会
- 農業登録保留基準設定調査委員会
- 昭和51年度農薬残留対策調査事業成績検討会
- 昭和52年度農薬残留対策調査事業試験設計検討会

厚生省（環境衛生局）関係

- 残留農薬安全性評価委員会作業部会

学会関係

- 植物細菌病談話会（日本植物病理学会）
- 雑除防除領域における適応と変異に関するシンポジウム（日本雑草学会）

日本植物防疫協会関係

- 農業安全対策委員会農薬残留分析専門委員会（日本植物調節剤研究協会との共催）
- 農業安全対策委員会作物・土壌残留専門委員会（ " ）
- 農業連絡試験成績検討会（稲，野菜，かんきつ，りんご，落葉果樹，茶，桑）
- フェロモン利用に関する試験成績検討会
- 土壌害虫コガネムシに関するシンポジウム
- 鳥獣害に関するシンポジウム
- ミバエ誘引剤特別連絡試験成績検討会
- 野菜病害虫現地検討会
- 抗植物ウイルス剤に関するシンポジウム
- 農薬散布の新技術に関するシンポジウム
- 農薬散布法に関する試験成績検討会
- 少量散布現地研究会
- 抗植物ウイルス剤現地研究会
- 薬剤耐性菌に関するシンポジウム

農林水産航空協会関係

- 農林水産航空事業委託試験成績中間検討会
- 農林水産航空事業合理化検討会
- 農林水産航空事業新分野開発試験成績検討会
- 農林水産航空事業成績検討会
- 水系の農薬残留調査専門委員会

日本植物調節剤研究協会関係

- 除草剤・生育調節剤試験成績検討会（水稻，畑作，

春夏作野菜・花き，秋冬作野菜・花き，冬作物，常緑果樹，りんご，落葉果樹，桑，茶，春夏作芝生，秋冬作芝生，牧草・草地，林業用）

- 植物調節剤の水産動物毒性委員会
- 水田除草剤の魚毒性，河川の追跡調査に関する連絡試験設計会議
- バイブダスター・背負式動力散布機利用除草剤試験中央検討会
- みかん摘果剤試験調査会
- 林業関係生育調節及び非農耕地用除草剤委託試験成績検討会

林業薬剤協会関係

- 林業薬剤調査委員会
- 林業薬剤現地検討会
- マツノザイセンチュウ試験結果発表会

その他関係機関との関係

- たばこ農薬成績検討会（葉たばこ技術開発協会）
- 除草剤によると思われるキュウリ等の薬害対策会議（全国農業協同組合連合会）
- クミアイ農薬品質管理研究会（ " ）
- 新規化合物等の安全性評価資料取扱い説明会（農薬工業会）
- 農薬工業会技術研究会（ " ）
- DL粉剤関係成績総合検討会（九州病害虫防除推進協議会）
- 輸入木材害虫用新殺虫剤開発試験委員会（日本くん蒸技術協会）

3. 研修会，研究会等における講義又は講演

- 福田秀夫：農薬に対する正しい認識と安全使用について。稲作管理及び農薬安全使用に関する講習会（昭和52.7，出雲市）
- 福田秀夫：農薬の現状と安全使用。農薬販売業者指導会議（昭和52.10，下館市）
- 福田秀夫：農薬の現状と正しい使用方法。果樹講演会（昭和52.12，長野市）
- 福田秀夫：たべものと農薬。NETテレビ奥様ご存知ですかシリーズ（昭和53.1，NET）
- 福田秀夫：最近の農薬情勢について。専門防除技術者講習会（昭和53.2，全国共済会館）
- 吉田孝二：農薬による危被害。植物防疫研修会（昭和52.9及び53.1，オリンピック記念青少年総合センター）
- 吉田孝二：農薬登録の動向について。林業専門技術員研修会（昭和52.11，農林研修所）
- 中村広明：農薬と農産物の安全性。農薬安全使用講習会（昭和52.7，農業会館）

○中村広明：農業の安全性評価の現状と問題点について。静岡県植物防疫協会研究会（昭和52.10、静岡市）

○柏 司、宮下紘一：農業の化学分析（講義と実習）。農林省初級職員技術研修会（昭和53.3、農林研修所）

○藤田肖子：薬剤散布暦と耐性菌の頻度分布。日本植物防疫協会薬剤耐性菌に関するシンポジウム（昭和52.9、家の光会館）

○西島 修：水及び底質中の全リン・有機リンの分

析。水質保全研修会（昭和52.8及び9、環境庁公害研修所）

○西島 修：有機りん化合物の測定。土壤汚染防止研修会（昭和53.1及び2、環境庁公害研究所）

4. 研修生の受入れ

昭和52年4月1日～昭和53年3月31日までの期間に受け入れた研修生は、農業残留分析技術（とくに作物残留性）の習得を目的としたもので、次表のとおりである。

氏 名	期 間	事 項	依 頼 者	場 所
初級職員技術研修農芸化学専攻生 6名	53. 3.10	昭和52年度初級職員技術研修（農芸化学専攻課程）農芸化学実験指導	農林研修所長	農 業 検 査 所

5. 来訪・見学

当所に来訪される目的を大別すると総務、農業登録、技術連絡、施設及び業務内容の視察並びに見学である。

農業登録については実務連絡、登録事項の技術連絡のほかコンサルタントの用務を取扱うことが多い。またこれらについては電話による問合せの場合も少ない。

技術連絡は農業登録に関するもののほか、調査研究の

打合せなど広範囲に及んでいる。

視察及び見学者はわが国における農業の現状から、官庁、学校、府県、関係協会、会社関係者を中心とし海外からの来訪者もみられる。

昭和52年4月1日から昭和53年3月31日までの依頼文書による視察及び見学者とその来訪目的は次のとおりである。

来 訪 者	年 月 日	来 訪 目 的	依 頼 者
香川県下各農協防除指導員 30名	52. 5.31	施設の見学及び業務内容の研修	香川県経済農業協同組合連合会長
東京大学農学部農業生物学科 学生26名 教官2名	52. 6.17	"	東京大学農学部農業生物学科主任
R.M.ロータリー会員 55名	52. 6.29	"	R.M.ロータリー代表世話人
小平市立中学校科学教育センター 生徒50名 教員10名	52. 7. 9	害虫及び病気に対する農業の効果や公害の研究の見学	小平市立中学校科学教育センター長
浜松市保健所試験検査課 課員3名	52. 7.11	施設の見学及び業務内容の研修	浜松市保健所試験検査課長
宮城県農業短期大学 学生6名	52. 8. 2	"	宮城県農業短期大学長
兼商化学工業株式会社 社員35名	52. 9. 6	施設の見学及び安全性評価研修	兼商化学工業株式会社技術部長
日ソ農業技術交流計画に基づくソ連農業視察団 2名 同行者2名	52. 9.16	施設の見学及び業務内容の研修	農林省農林経済局長
福島県福島病害虫防除所 防除員1名 安全指導員4名	52. 9.28	"	福島病害虫防除所長
横浜植物防疫所植物防疫官 中級研修生2名 引率者2名	52. 9.29	"	横浜植物防疫所長
インドネシア国研修員 Dr. Tjang Mushadi Sutamihardja	52.10. 7	"	農林省農林経済局長
鹿児島大学医学部 2名	52.10.26	"	鹿児島大学医学部
植物防除研修会 研修生65名	53. 1.24	"	日本植物防疫協会理事長
長野県松筑病害虫防除所 安全指導員8名	53. 2.10	"	松筑病害虫防除所長
長野県北佐久病害虫防除所安全指導員6名	53. 3.13	"	北佐久病害虫防除所長
新潟県魚沼病害虫防除所 3名	53. 3.13	病害の薬剤耐性及び農業登録の研修	魚沼病害虫防除所長

V 機構・定員・予算等

1. 機構・定員

(1) 機構 (昭和53.3.31現在)

職名	現在員数		
	行 (-)	政 (=)	計
所長	1		1
総務課長	7	1	8
庶務係			
人事係			
会計係			
企画調整課	8		8
検査管理係			
連絡調整係			
登録調査係			
安全基準管理係			
化学検査管理係	11		11
第1係			
第2係			
第3係			
第4係			
生物検査管理係	11		11
昆虫病理係			
生理農薬係			
魚介類係			

職名	現在員数		
	行 (-)	政 (=)	計
農薬残留検査課	9		9
検査管理官			
残留化学検査第1係			
残留化学検査第2係			
残留化学検査第3係			
残留生物検査係			
生物毒性係			
技術調査課	7		7
検査管理官			
汚染調査係			
資材調査係			
障害生物調査係			
動物汚染調査係			
原体副成分調査係			
補助成分調査係			
調整指導官	1		1
計	55	1	56

(2) 定員 (昭和52年度)

行政職(-) 所長	1
課長	6
課長補佐	1
係長	3
調整指導官	1
検査員	40
一般職員	4
計	56
行政職(=) 技能職員	1
合計	57人

2. 職員の異動及び研修等 (昭和52.4.1~53.3.31)

(1) 職員の異動

1) 退職

官職	氏名	年月日	所属課	備考
技事	鈴木和枝	52.4.1	企画調整課	
技事	田中春雄	53.3.29	総務課	八洲化学工業㈱

2) 転入

官職	氏名	年月日	旧	新
事技	新井信子	52.4.1		総務課 (採用)
技	安藤由紀子	"		企画調整課 (採用)
"	大井明大	"		化学課 (採用)
"	下村博	"	環境庁水質保全局土壌農薬課	化学課検査管理官

官職	氏名	年月日	旧	新
事技	近藤 晃 大塚 清次	52. 4. 18 "	農蚕園芸局加作振興課 農蚕園芸局植物防疫課農薬班取締係長	総務課用度係長 調整指導官
"	小 峯 喜美夫	"	横浜植物防疫所 (52. 4. 1併任) (52. 4. 18解除)	企画調整課
"	浅野 和也	"	" (")	生物課
事	村井 俊雄	52. 7. 16	横浜生糸検査所	総務課

3) 転 出

官職	氏名	年月日	旧	新
技	柘植 茂晃 島田 徳治	52. 4. 1 "	技術調査課動物汚染調査係長 生物課	環境庁水質保全全局土壌農薬課 関東農政局長野統計情報事務所伊那出張所
事技	小 町 和男	52. 4. 18	総務課用度係長	農蚕園芸局加作振興課総務班会計係長
"	小林 直人	"	企画調整課登録調査係長	農蚕園芸局植物防疫課農薬班取締係長
事	長谷川 清	52. 7. 16	総務課会計係長	農蚕園芸局植物防疫課庶務班場所庶務係長

4) 所内の異動

官職	氏名	年月日	旧	新
技	渡 辺 信 小 田 雅庸	52. 4. 1 "	技術調査課検査管理官 化学課第4係長	化学課検査管理官 技術調査課検査管理官
事技	松 谷 千世	"	化 学 課	企画調整課
"	石 谷 秋 人	"	生 物 課	"
"	阪 本 剛	"	化 学 課	技 術 調 査 課
"	西 内 康 浩	52. 4. 18	農薬残留検査課生物毒性係長	生物課魚介類係長
"	高 橋 和 夫	"	企画調整課安全基準係長	企画調整課情報管理係長
事	岩 本 紀代史	52. 7. 16	総務課会計係	総務課会計係長
"	小 林 静 夫	"	" 用 度 係	総務課会計係

(2) 研 修

官職	氏名	所 属	期 間	事 項	場 所
事技	新井 信子	総務課	52. 4. 2 ~52. 4. 8	昭和52年度 中級, 初級試験採用者研修	農林研修所 (八王子市)
"	大井 明大	化学課	"	"	"
"	安藤 由紀子	企画調整課	"	"	"
"	小 峯 喜美夫	"	"	"	"
"	浅野 和也	生物課	"	"	"
技	永江 啓一	企画調整課	52. 6. 20 ~52. 6. 27	空中散布作業内容について の研修	農林航空技術センター (長野県小諸市)
技	渡 辺 孝 弘	農薬残留検査課	52. 6. 21 ~52. 6. 30	人事院第3回関東地区課長 補佐研修	人事院関東事務局 (東京都千代田区)
技	斎藤 公和	技術調査課	52. 6. 21 ~52. 6. 30	水質保全研修(行政コース)	公害研修所 (埼玉県所沢市)
技	藤本 雄一	農薬残留検査課	52. 7. 20 ~52. 7. 29	人事院第14回関東地区中堅 係員研修	人事院関東事務局 (東京都千代田区)
技	今村 清昭	生物課	52. 8. 7 ~52. 8. 31	農作物の生物的防除と供 試昆虫の大量飼育法につ いての研修	中国農業試験場 (広島県福山市)

官職	氏名	所属	期間	事項	場所
技	小倉一雄	化学課	53. 8. 22 ～53. 8. 23	昭和52年度(第8回)液体クロマトグラフ研修会	京都大学(京都市)
技	石谷秋人	企画調整課	52.10. 4 ～52.10.31	野菜栽培における施設の実態についての実地研修	野菜試験場(三重県津市)
技	西村隆信	技術調査課	52.11. 1 ～52.11.30	農薬の残留性等に関するR I 試験法についての研修	農業技術研究所(東京都北区)
技	金子圭一	化学課	53. 1. 19 ～53. 2. 7	土壌汚染防止研修(分析コース)	公害研修所(埼玉県所沢市)
事	小林静夫	総務課	53. 2. 20 ～53. 3. 4	昭和53年度初級事務職員研修	農林研修所(八王子市)
事	高橋昭一	総務課	53. 2. 23 ～53. 2. 24	防火管理者講習	消防技術試験講習場(東京都渋谷区)
技	西内康浩	生物課	53. 3. 6 ～53. 3. 15	魚介類の飼育施設の見学並びに魚毒性試験法についての研修	南西海区水産研究所(広島県佐伯郡)

(3) 表彰

椎名 正二 農林省職員永年勤続表彰(30年)

鈴木 啓介 昭和52年度(第3回)研究功績者表彰
(科学技術庁)

3. 予算・施設等

(1) 予算

昭和52年度における歳入額及び歳出予算額は、過去3年間と比較すると次のとおりである。

1) 年度別歳入額

(単位:千円)

区 分	49	50	51	52
印紙収入	17,062	30,303	27,458	29,325
農薬登録手数料	17,060	30,293	27,458	29,325
農薬依頼検定手数料	2	10	0	0
現金収入	273	371	299	300
宿舍貸付料, 返納金及び不用物品売払代計	273	371	299	300
計	17,335	30,674	27,757	29,625

2) 年度別歳出予算額

(単位:千円)

区 分	49	50	51	52
人 当 経 費	124,086	146,888	160,513	179,858
運 営 事 務 費	9,294	12,650	15,679	20,548
農 薬 検 査 事 業 費	59,939	61,473	62,761	62,398
調 査 研 究 費		14,661	13,742	11,339
小 計	193,319	235,672	252,695	274,143
施 設 整 備 費	28,346	30,482	35,234	174,933
小 計	28,346	30,482	35,234	174,933
合 計	221,665	266,154	290,067	449,076

(2) 施設

1) 昭和52年度における施設増の主なものは次のとおりである。

年月日	増加理由	区分	種類	数量	備考
53. 2. 15	新設	工作物	焼却炉	—	

年月日	増加理由	区分	種類	数量	備考
53. 2. 15	新築	建物	危険物倉庫	58m ²	
53. 3. 30	購入	土地		2,350m ²	

2) 施設の現状

① 土地

区 分	所在地	敷地面積
庁舎及びほ場敷地	小平市鈴木町2-772	15,189m ²
宿舎敷地	"	1,451
計		16,640

② 樹木

庁舎敷地内	84本
宿舎敷地内	47本
計	131本

③ 建物

区 分	棟数	延面積	備考
事務所建	6棟	2,700m ²	
雑屋建	23	728	
倉庫建	2	75	
住宅建	5	327	
計	36	3,830	

(3) 購入物品 (台帳価格50万円以上)

品 目	購入年月	価 格	備 考
ガスクロマトグラフ	52. 9	4,098,000	島津 GC-6 AMPF. FP 型
示差熱分析装置	52. 10	4,060,000	真空理工 TGD-3000 RH
自記分光光度計	52. 11	2,400,000	日本分光 UVIDEC-505 型
濃度勾配作成装置	52. 11	2,200,000	LKB 11300型
濃 縮 器	53. 1	786,000	TCF-10型
移 動 書 庫	53. 1	530,000	コクヨ MF-K262 コクヨ M-762
原子吸光装置	53. 2	4,160,000	日本ジャーレル・アツシュ AA-855型
クロマトグラフ	53. 3	1,420,000	横河ヒューレットパッカード 3380A型
ガスクロマトグラフ	53. 3	2,166,000	島津 GC-6 AMPRF 型
自動作函機	53. 3	1,083,800	横河ヒューレットパッカード 9862A

農 薬 検 査 所 30 年

I 創立30周年記念行事

当所は昭和52年6月6日をもって創立以来丁度30年経過した。業務の繁忙等を考慮して11月22日に記念行事を実施した。行事としては記念式典の他業務現況等の展示を所内で行うとともにパンフレット「農薬検査30年」を発行配布した。これらの行事の概要は以下の通りである。

(1) 記念式典

当所中庭にテントによる式場を設け、農林省、同農林水産技術会議事務局、植物ウイルス研究所、農業技術研究所等の行政及び試験研究機関、環境庁、大学、関係団体、近隣官公署、農業資材審議会農薬部会委員、当所先輩諸氏、など約120名が参加した。

所長あいさつ、農蚕園芸局長あいさつの後、環境庁水質保全局長、小平市長、日本植物防疫協会理事長、農薬工業会会長から、それぞれ祝辞をいただいた。これらの挨拶と祝辞は記録をとったので本項の末尾に掲載した。

(2) 所内展示

業務の現況等について関係者や一般市民の理解を深めるため所内に各種の展示を行い、式典参列者の他、(1)に記した各機関の職員、地元市民等多数の展覧に供し当所職員による解説等を行った。

<主な内容>

○農薬の歴史、○農薬登録のしくみ、○登録農薬の変遷と現況、○農薬登録関係情報検索システム、○農薬製剤の機器分析、○農薬製剤の物理性(色、製剤型、施用方法)、○農薬製剤の有効成分とその他成分、○農薬の生物検定法、○薬剤耐性菌、○農薬の魚毒性、○作物の被害、○性フェロモン利用の農薬、○防虫防菌袋、○農薬残留分析法、○農薬の残留基準と安全使用基準、○生態系での農薬の循環、○排水浄化。

(3) パンフレットの発行

当所のあゆみと現状、さらに問題等をすべて図、表及び写真で表現したパンフレットを「農薬検査30年」と題して発行、配布した。

<主な内容>

農薬検査所のあゆみ(年表)、創立30周年を迎えて(所長あいさつ)、農薬検査所における業務内容の現状と他機関との関係(業務と関係をもつ機関の多様化図示)、

農薬登録のしくみ(登録検査の仕組の複雑化傾向図示)、農薬検査内容の推移(検査項目の増加傾向等図示)、農薬の剤型並びに施用方法の推移(それぞれ多様化傾向等の図示)、登録農薬の推移(登録件数、同失効件数、有効成分等数の推移図示)、集取検査結果の推移(有効成分欠減率減少と物理的性状不良等新しい問題の傾向図示)、調査研究(当所の調査研究の特徴等と農林大臣表彰、科学技術庁長官賞受賞の記録)、検査実験機具の一部(主な機器の表示)、技術交流(見学者特に外国政府職員の増加傾向、定期刊行物交換先として外国試験研究機関の増加傾向等図示)、庁舎等建物面積の推移(図示)、予算の推移(国家予算額の中に占める当所予算額の割合の推移等図示)、組織定員の推移(組織、定員の推移、1係当り員数の減少傾向の推移図示)、検査職員の人事交流(交流先別交流実態等図示)、組織の現状と職員(職員氏名入り組織表)

II 挨拶と祝詞の記録

農林省農薬検査所長 福田 秀 夫

本日は御多忙中にもかかわらず、御指導的立場におられます皆様方に、多数お集まりいただきまして誠にありがたく、感激いたしております。所員一同を代表いたしまして、厚くお礼申し上げます。お陰をもちまして、当農薬検査所も本年で満30周年を迎えることになりました。この間、いろいろな立場の方々から、種々多くの御配慮をいただきまして、改めてここに厚くお礼申し上げたいと思います。当所は農薬の検査をいたす国の唯一と一つの機関でございまして、農薬にかかわるいろいろな検査、並びに検査にかかわる調査研究をいたしており、我が国で流通する農薬は、すべて当所の検査を経まして、農林大臣の登録を経なければならぬことになっております。30年間に私共が検査をいたしまして、登録になりました農薬は、13,800に達しております。そのうち、今日登録が存在する農薬は、その3分の1足らずでございます。また、この間、この役所に籍を置かれました諸先輩の方々は88人で、現職員57人に合わせますと、145人の者が農薬の検査という業務に携わったこと

になっております。

農業検査所の歩み、あるいは現状と問題点、それに御挨拶めいたことなどを盛り込みまして、ここに、ささやかなパンフレットを作ってみました。皆様方にお配りしてございますので、御覧いただければ幸いと存じます。また、一口に農業と申しますが、農業は非常に、いろいろな面をもってございまして、極めて複雑なものだと考えております。その一端でも御理解いただければということで、この2、3日の間若い所員が大変張り切り、夜業をして、いろいろ工夫をこらし、当所の業務内容について所内に展示をしております。見ますと、若気の至りと申すか、多少張り切り過ぎて、展示としては難かしすぎたことも多いようでございますけれども、お時間の許す限り、御覧いただければ、所員一同大変光榮に存じます。

農業検査所は、昭和22年に東京都北区西ヶ原に設立されましたが、24年から32年にかけて、逐次御当地、小平の鈴木町に移ってまいりました。以来、地元の皆様方には大変お世話になっております。移ってきた当時は、西武線の花小金井の駅から庁舎が見通せた、などという伝説めいたお話も残っておりますけれども、その後、農業の歩みとともに、この検査所も次第に発展してまいりました。地元も発展してまいりまして、今日ではこのような状況になりました。近年、農業がいろいろ社会問題化するにつれまして、急速にこの役所も発展してまいりました。それにつれて、地元小平市御当局をはじめ、警察、消防あるいは郵便物から電信電話にいたるまで、日常業務を遂行する上で、地元の関係機関の皆様方に、いろいろ御配慮をいただいたり、また御指導いただいたりすることが、年々多くなってきたような気がいたします。本席を借りまして、地元関係機関の皆様方に改めて厚くお礼申し上げます。

農業というものは、いろいろな学問分野の智識を集め、科学技術を縦横に駆使した産物である、というような気がいたします。それだけに、今日の、はたまたこれからの科学技術の絶えまざる進歩を考えますと、私共には荷せられた使命というもの、ますます重要になるような気がいたします。一方、顧りみて私共の力にも限界があるような気もいたします。とわいえ、複雑多岐にわたってまいります社会の要請にこたえていかなければなりません。30年間、諸先輩が積み上げてこられた、輝かしい業績の上に立ちまして、私共は私共なりに、力を尽くしてまいりたいと考えております。今後とも、倍旧の御指導、御鞭撻の程をお願いいたします。

何分、こういったセレモニーは、あまりあることではございませんので、私共すべて不慣れでございまして、

万事不行き届きのところが多いかと思いますが、本日は皆様多数おいでいただきました上に、午後からはまた、お若い方々も含めて、多数の方々がお見えになることになっておりますので、どうぞお時間のお許しになる限り、至らざるころはお許し願って、ゆっくり御歓談していただければ幸いかと思います。本日は誠にありがとうございました。

農林省農蚕園芸局長 藤田 英一
(代理・総務課長)

農蚕園芸局長総務課長の藤田でございます。本日は、農蚕園芸局長が参りまして、御挨拶を申し上げる予定でございましたが、折り悪しく、国会出席のために、私が代わって、御挨拶をさせていただきます。実は、この農業検査所の30周年の式典を、当初は11月の8日にやたらどうかという話でございましたが、国会の会期が11月7日までであり、10日や2週間は延長の可能性があるから、もっと後にしたらどうかと申し相談しました結果、本日22日がよからうと言うことになりました。何か話によりますと11月8日という日は、統計的にみて、非常に晴天の確率が高いとのこと、野外でやることでもあるし、是非8日にしたいというお話があったわけですが、先程申し上げたようなことで本日行なわれることになったようなわけでございます。しかしながら、私共の見通しが悪くて、国会は25日まで延長になり、局長はそのために出られなくなりましたが、お天気の方は御覧のとおり、本日も極めて秋晴れの晴天でございまして、御同慶に耐えないところでございます。

申しあげるまでもなく、ただいま農政は内外ともに非常に厳しい環境に当面をいたしております。国内的には、米の自給問題ひとつ取り上げても、来年度は、170万トン、水田面積にいたしまして、39万1千ヘクタールの水田の転換をやらなければならないというような非常に大きな問題を抱えております。また、御存知のように、今年はミカンが大豊作でございまして、価格も暴落しておりますこの時期に、新聞等で御存知のように、アメリカの関係者が参りまして、オレンジあるいは果汁の自由化なり、枠の拡大を迫っているという国際環境でもございます。このように内外ともに誠に厳しい状況でございますが、この中にありまして、農林省といたしましては、需要の動向に即応いたしました国民食糧の安定的な供給という、基本的な路線を貫いていかなければならないと思っており、このために農林省の職員は、総力をあげまして努力を今後も重ねていかなければならないわけでありまして、その中にありまして、農業生産にとって

欠くことのできない、農薬の供給、しかも有効で毒性の少ない農薬の供給ということも、申し上げるまでもなく重要な一部門でございます。

この農業検査所が、昭和22年に設置をされまして、今日まで幾多の社会的、あるいは技術的な要請に応えながら、農薬の供給のための検査の業務を、厳正かつ効率的に、推進してこられましたことは歴代の所長をはじめ、関係の職員の多大な御努力によるものと思います。そういった御努力なり、お骨折りに対しまして、衷心から感謝をいたしますとともに、今後とも国民の期待に応えまして、ますますこの業務の推進をしていただきたいと祈願するものでございます。星霜移りまして、本日関係者、多くの方々ご理解ある御支援のもとに、30周年の記念の式典を開催するという運びになりましたことを、心から喜びますとともに、関係の皆様御協力に対しまして、衷心より感謝を申し上げる次第でございます。本日を契機といたしまして、今後ますます、この農薬の検査という誠に地味な行政部門でございますけれども、重要な業務に心を新たにして、私共関係者も同じでございますが、どうか職員の皆様も、これをひとつの契機として、ますます厳正かつ円滑な検査の推進に御尽力をいただきたいと思うわけでございます。

終わりに当たりまして、地元の関係者各位の御協力、並びに関係いたします行政部門、試験研究部門、関係の諸団体の皆さん、或いは諸先輩の皆さんの御協力に対して心から敬意と感謝の意を表しますとともに、今後ますます御協力、御鞭撻をいただきますようお願いを申し上げます。簡単でございますが、御挨拶に替えさせていただきます次第でございます。ありがとうございました。

環境庁水質保全局長 松居 努
(代理・土壌農薬課長)

私、環境庁土壌農薬課長の松居でございます。実は局長が本日参りまして、お祝いを申し上げます予定でございましたが、あいにく国会に出席しておりますため、私の方から代わりましてお祝いを述べさせていただきます。

本日は、農業検査所30周年記念おめでとうでございます。ひと口に30年と申しますが、昭和22年以来、今日までの30年間、農薬というものが非常に大きく変わってきているわけでございます。そういう変遷を乗り越えて来られた今日までの関係者の御努力、或いは御苦心は、なみなみならぬものがあつたとお察しする次第でございます。ちなみに、昭和20年代の農薬と申しますと、少なくとも農薬に少しでも関係する人々なら、その農薬について、一応記憶の範囲にとどめ得る程度のものしか無かつ

たものではないかと思ひます。しかし、現在、農薬の数は、その化学物質名で350、総登録数でまいりますとその10数倍に達しているということで、農薬に実際に携わっておられる方々でも、その全貌をとらえるということ是非常に難しいぐらいの数に達してきているわけでございます。そして、これらの農薬の開発が、我が国の農業生産に果たした役割というものは、計り知れないものがあるわけでございますが、最近になりまして、反面、農薬の散布が環境に影響を与えるのではないかとということが世間の関心を集めてきているわけでございます。環境庁といたしましては、農薬の安全性という部門を担当いたし、発足以来、その面から、幾多の基準等の設定を行ってきているわけでございますが、日頃の日常業務を通じまして、農薬について、長い経験と層の厚い知見をお持ちの当検査所の方々から、一方ならぬ御助言なり御指導をいただいておりますことをこの席を借りまして厚くお礼申し上げます。農薬の農業に果たす役割と申しますのは、今後とも、更に変動していくのではないかと思ひます。したがって、当検査所の今後の役割というものは、量、質両面におけますますその重要性が加わってくるものと考え次第でございます。30年前、この検査組織の基礎を作られました諸先輩の先見性に対しまして、深く敬意を表するとともに、最後になりましたが、当検査所の今後のますますの御発展を期待いたします。簡単ですがお祝いの言葉といたします。

小平市長 瀬沼永真
(代理・助役)

本日は、当農業検査所の30周年という大変おめでたい式に当たり、本来ならば市長が参りまして、御祝辞を申し上げます予定でございましたが、たまたま、公務出張中でございますので、私、助役でございますが、代わって参上させていただいたわけでございます。

30年ということになりますと、私も小平市に生まれて育つたものでございますので、思い出しながらその当時の町の状況をかいつまんで申し上げますと、現在人口が約15万人ございますが、その当時はおそらく1万2、3千人の人口であったかと思ひます。先程所長さんがお話されましたように、花小金井駅から見ると、この施設が恐らく見えただろうというような状況だと思ひます。その頃、私達の周囲は純然たる農村だったわけでございますので、いわゆる農業をやっている方々の状況も、私共はつぶさに経験もいたしましたし、よく見てきたわけでございます。当時の農業は本当に辛い仕事でした。例えば除草にいたしましても、或いは虫が出たり、いろいろ

な農産物に病気がでるといような場合、これを防除する農民の努力というのは大変なものでございました。その頃は、非常に食糧が窮乏していた時代で、附近の方々は一生懸命農業をやっていたわけですが、現在はわずかに農業が残っているに過ぎません。農業のやり方も昔と比較しますと、非常に楽になったということが言えるかと思えます。特に、最近のように工業生産力が高まってまいりまして、いわゆる農業と工業ということになりますと、どうしても農家の子弟でありまして、農家経営に携わる者がだんだんと工業生産の方に吸い取られていくということになります。したがって、工業生産力に匹敵するような農業の生産性を高めていくのが一番必要だと思いますが、その基調となりますのはやっぱり先程申し上げましたように、農家がある程度合理化されて、しかも、労働力から言いましても、工業生産に携わる者と同じような立場で働ける立場でない農業に携わるという人も少なくなる一方だと思います。そういう面から言いましても、本当にこれからの農業を支えるというのに、基調となりますのが、この農業であろうかと私共はつくづく考えております。先程所長さんからお話を承りますと、そういった重要な国の根幹をなすような農業の關係に国の職員としてタッチされている方が、50数人ということですが、そういった方々の責任が非常に重い、ということであろうかと思えます。どうぞ今後ともますますそういったお仕事の自覚を高めていただきまして、日本の農業に寄与して下さいますことを心からお願ひ申し上げます、簡単ではございますが、お祝いやお願ひの言葉に替えさせていただきますと思います。本日はどうもおめでとうございました。

日本植物防疫協会・
残留農薬研究所理事 堀 正 侃

関係団体の代表ということで、祝辞をということでありますが、どうも私は、元來この身内でありまして、今祝辞を言って褒めたり、おめでとうと言うと、自分を褒め、自分にどうも祝辞を言っているようで、誠に言にくいのであります。しかし御指名がありましたので、何か言わなければならないと思えますが、どうもここに並んでおられる方々を見ると、もう言うことがなくなってしまって困っているのであります。

申すまでもなく、昭和22年にこの農業検査所ができた当時は、誠に、我が国は惨憺たる状態で、國家予算なども、もう実に微々たるものであったのであります。農業検査と言いますか、農業の品質保全の最初の仕事は、我々が頭をひねって考えたいわゆる認定農業という制度で

あったのでありますが、これが時の進駐軍のお気に召さず、何としても国の責任における農業検査所を作り、また農業取締法を制定しろという強い意向から、この検査所ができたわけでありました。しかし、今も申した通り國家予算も貧弱であったため、当初は西ヶ原の農事試験場の50年もたった古い空家を借りて、仕事を始めるという状態で、また当時の農業協会から現在のこの土地の寄付を受け、それから、24年に生物課が移転して、ここにあった焼け残りの温室を利用して仕事を始めたものでした。雨の日は雨が漏るので所員は傘をさして顕微鏡をのぞくというような状態であったのであります。しかし、優秀な所員を確保することができ、しかも、初代の所長の上遠さんが、そのお人柄とお考えで、13年に及ぶ在職の間に、非常に立派な所風と申しますか、氣風ができたのがたと私は確信をいたしております。

元來、農業取締法を制定し農業検査所を作ったのは、いわゆる今日の不良農業のように、幾分成分が切れているとか、物理的性質が悪いとかいった程度の不良農業ではなくして、文字通りのインチキ農業が横行する趨勢と申しますか、風潮が当時あったためであります。まったく効きもしない、また農業になりもしないものが農業として販売されるかも知れないというような風潮にあった時に、早くこのインチキ農業の取締りをしなければならぬ、というのがこの農業検査所ができた大きな動機であったわけでありました。したがって、農業の検査取締りがこの検査所を作った本命であったわけでありましたが、それ以外に、上遠さんはじめ、我々関係者の間では、我が国には農業に関する専門の研究所がないので、何とかして農業の技術を確立する研究所が欲しいというひとつの悲願がありました。農業の指導、普及を図るような、立派な機関もないことから、この農業検査所を本命である農業の検査取締りの機関にするとともに、何とかして農業の技術確立の研究所たらしめ、また、農業の向上を図り、普及活動的な機関とすることすらも考えていたのであります。そのような訳で、私も上遠さんの後5年程所長をやりましたが、その時分によく所員に言いましたことは、「法律に伴う権力によって、人が集まるようではいけない。この農業検査所をメッカとして、いろいろの技術上の勉強、或いは諸君の意見を求め、いろいろの忠告を受けるために、みんなが集まるようではなければならない。」というようなことを申したのであります。幸いにして、この検査所に今、私の申しましたような氣風が、所員に相当込み込んでおり、農業検査所というものは、単に、農業の検査をして、合格、不合格を決める機関だけでなく、農業関係者の先達となって、とにかく申請された農業は登録できるまで、徹底的に検討し安全に

使用できるまでにするんだと言う考え方でありませう。もしこの農業検査所に仕事上の成功があるとすれば、この根本の考え方からでたものと私は考えておるのであります。開発された農業はそれがよりよく生かされるように検討して、なるべく早く登録され、使用されるようにする。これが根本精神でなければならぬと思うのですが、今後農業検査所が発展するとすれば、やはりそこに基礎的な考え方がなければならぬと思っておりますし、恐らく現在の所員の皆さんもそう考えていると私は思います。

この化学の本館ができたのがいつだったか忘れましたが、とにかくもう、30年頃、あるいは30年を過ぎてからぼつぼつ予算もつくようになって、化学の本館ができ、それから、昭和38年に生物課の建物ができ、更にまたここに見られるようないろいろな研究室ができたわけであり、しかも、当時は28名であった所員が、現在はその倍近い所員がおられ、そのうえ各方面の権威者が集まっておるようであります。要は今後、この伝統的な農業検査所の精神を生かして、十分に農業界のために御貢献願うことが、この発展への道であろうと、考えるのであります。祝辞としては少し難かしく、或いは現所員に対する訓示的なことを言ったようで恐縮してはおりますが、どうかひとつ、今後の発展のために御努力願いたいと思う次第であります。ここの身内としてひと言、ごあいさつを申し上げます。本来なら上遠さんにお話願ったらよかったと思うのでありますが、団体代表ということでおそまつな祝辞であります。私が述べさせていただいた次第であります。

農業工業会長 菊地 浦 治

農業工業会会長としての祝辞でありますけれども、今、元所長の堀理事長の話を聞いて、私も当時植物防疫課長でした堀さんに頼まれてまして、ここの予算取りに陰で飛び歩いた記憶がまざまざとよみがえってきたわけです。ですから今も当時の農林大臣の名前はみんな覚えてますし、自民党の農林部長も覚えているくらい飛び歩きました。選挙になると、そういう人達の選挙応援にもかけつけたりしました。その当時のことを思い出しますと、恐らくここの予算は、1年でとれなくて2年で分割して、器具なんかも、そういう予算だったような気がします。それを一生懸命で、1年に短縮してくれるよう頼んで歩いたことがあります。27年でしたか、食糧増産5カ年計画の時など、関係方面を歩いたわけですが、それに引っかけ、毎年、植防予算のあとの方には、検査所

の拡充問題がのっていたという記憶が今でもあります。いずれにしても、飛び歩いただけの効果はなかったようで、12月31日に、事務所の机の上で、コップ酒を飲みながら、「うまくいかなかった。でもまあ、やるだけやったんだからいいじゃないか。」と言って、夕方ぼつぼつ家へ帰った記憶などもあります。ですから、飛び歩いた割合には効果がなかったように思うわけですけども、それにしても、この検査所がここまで大きくなり、充実してきたということは、何にも増しての喜びであり、そこに関係された皆さんの御苦労は並大抵のものではなかったことと想像してあまりあるものがあります。

農業工業会の会長を今年引き受けてみまして、つくづく思いますことは、農業はだんだん規制も強くなりますし、いろいろ問題が出てきております。したがって、ますますこの検査所を充実していかなければならないと思われまして、ここまで充実してきましたが、まだまだこれからだという感が強いということでもあります。工業会や全農の方々も今日は見えていますけども、どうかひとつバックアップをして、もう少し充実したものにしようとする必要があると、そんな感じがしてなりません。今後とも所員の皆様方力を尽くしていただいて、ますます優秀な検査所にならんことを祈念いたしまして、お祝いの御挨拶といたします。おめでとうございました。

農薬の系統的分析法に関する研究

鈴木 啓 介

目 次

	頁
緒 論	26
第1部 農薬の系統的分析法の基礎研究	28
第1章 予備的検討	28
第1節 展開溶媒の選定	28
第2節 シリカプレート上における農薬の検出	29
第3節 塩素を含む農薬の発色	35
第2章 薄層クロマトグラフィーによる農薬の属及び亜属の設定	39
第1節 属の設定	39
第2節 属の設定と農薬の性状	46
第3節 亜属の設定	48
第2部 農薬の系統的分析法	57
第1章 予備的検討	57
第1節 化学構造上代表的な20種類の農薬の分離・同定	57
第2節 13種類のカーバメート剤の分離・同定	61
第2章 カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー及び ガスクロマトグラフィーによる系統的分離・同定法	66
第1節 第1属	66
第2節 第2属・第3属	71
第3節 第4属	78
第4節 第5属・第6属	82
第5節 第1属～第6属のまとめ	90
第3章 系統的分析法の応用	92
第1節 農薬製剤の新しい品質管理法 —パターン分析法—	92
第2節 鑑識試料中の農薬の分析	95
第3節 飼料中の複合残留農薬の分析	95
結 論	113
引用文献	114
農薬名対照表	116

緒 論

農薬による食品や環境の汚染を調査し、その防止対策を推進するためには、まず、農薬の正確で精度、感度の優れた分析技術が確立されなければならない。

また、農薬に起因する疑いのある事故の発生に際し、速やかにその原因物質を究明し、防止対策を講ずるためにもこのような分析技術が必須である。今日使用されている農薬の種類は化合物数として数百に達し、年々増加しつつある。その化学構造は複雑で多岐多様である。従って食品や天然試料中に存在する微量な農薬成分を確認し定量することは、極めて困難なことである。しかも調査研究の対象となる化合物は農薬の有効成分のみにとどまらず、BHC剤中の β -BHC、2,4,5-T剤中のダイオキシンなどを例とする副成物、更に、いわゆる *terminal residue* と呼ばれる農薬の変化生成物なども含まれている。

近年、農薬の製剤分析法、残留分析法は数多く発表されている。特に高感度ガスクロマトグラフ等の分析機器の進歩は、天然試料中の ppm, ppb オーダーの農薬の定量を可能とした。しかし、現在の農薬の分析方法の多くは、定量の対象を特定の化合物に限定して組み立てられている。またその多くは個々別々に開発され、その間に系統的な関連が少ない。

一方、市販食品や天然試料中には数種の農薬が共存し、その種類は不明の場合が多い。このような試料の分析にあたっては、まず試料中の農薬の種類を確認した後、個々の農薬を同時に、または個別に定量するのが順序である。

しかしながら実際は試料中の農薬の種類を判別するための簡便な組織的分析法がほとんど開発されていないため、やむを得ず調査対象を限定して分析しているのが現状である。

アメリカの AOAC に採用されている Johnson¹⁾ や Mills²⁾ による multi-residue analysis や我国の食品衛生法に基づく食品の検査方法³⁾ にも、有機リン剤、または有機塩素剤のいずれか一方に限定された方法であり、検討されている農薬の数も少ない。その他、法医学関係でも農薬の相互分離、同定法が研究されているが、取扱われている農薬の範囲は比較的狭い。すなわち、個々の農薬の定量技術については進歩発展が著しいが、その反面、化学構造的な分類を異にする多くの農薬にまたがった系統的分析の技術の開発は極めて後れているといっている。

本研究は上記のような現状に基づき、その欠陥を補う

ため、農薬の系統的な分析方法の確立を目標としたものである。すなわち、無機化学における元素の系統分析のように、各種の農薬を一定の方式によって類別し未知試料を組織的系統的な方法によって逐次分析して同定することを目的としている。その方法としては、薄層クロマトグラフィー(TLC)、カラムクロマトグラフィー(CC)、ガスクロマトグラフィー(GLC)を用い、これらを順次組み合わせることで各種の農薬を分離し、その分離状況を基に農薬を属、亜属に類別し、最終的には亜属内の農薬の相互分離にまでいたるものである。

この方法により今日市販されている大部分の農薬の相互分離が可能であり、更に今後開発される農薬についても同一手法を応用することによって、その帰属を決定することが可能であると考えられる。

本論文は2部より成る。

第1部は本研究の基礎として行われた。TLCを中心とした研究について記述する。物質の分離手段としては溶媒間の分配、CC、TLCなどがあるが、定性手段として、もっとも簡便で分離能の良いTLCを用いて第1段階の研究を行った。すなわち、TLCの展開溶媒の選定について若干の予備的検討を行い、次いで薄層プレート上での農薬の検出方法について研究した。これらの結果を基に、各種農薬のTLCによる分離を研究し、その結果に基づいて、農薬を6つの属、22の亜属に類別した。

第2部においては第1部の成果を、更に発展させ、CC、TLC、GLCの組み合わせによる系統分析法を確立した結果について記述した。

まず、第1章では予備的検討として、代表的農薬20種を選び、シリカゲルを用いたCCによって、これらを大別した後、TLC及びGLCによって分別することを行った。また、従来分離が困難とされていたカーバメート剤についてTLC及びGLCによる分離を検討した。

第2章は本研究の眼目である農薬の系統分析法を確立した結果について述べた。すなわち、第1部に記載した各属をそれぞれ1つのフラクションとして溶出させるようなCCの条件を設定し、次いで各フラクションの成分をTLCにより亜属に分別し更にGLCによって最終的に各農薬を相互分離した。

その結果は第26図に示すとおりである。この結果を実際の試料に応用する例として飼料中の農薬を系統分析することを試みた。

すなわち、著者の開発した系統的分析法と既存の

cleanup 技術を組み合わせることにより従来よりもはるかに信頼度の高い multi-residue analysis を行うことができた。

以上略記したように本研究は、現在使用されている多数の農薬を一定の系統的な方法によって分別し、相互に分離、確認する方法を開発したものである。

このような研究は我国ではもちろん、世界的にも数少ないものである。

本研究の応用分野は農薬の品質管理、事故原因の解明、鑑識など、また、食品や環境試料の検査やモニタリングにおいて、多数の農薬の同時定量の技術を可能としたものである。

本研究を実施し、取まとめにあたり懇切な御指導を賜

り、また、本論文の御校閲を賜った九州大学前教授前川一之博士、東京教育大学前教授武藤聡雄博士に厚くお礼を申し上げます。また本研究にご指導とご鞭撻を賜った農林水産省農薬検査所長福田秀夫博士、前所長鈴木照磨博士、前化学課長柏司博士、残留農薬研究所化学部長後藤真康博士に深く謝意を表す。

本研究の遂行に直接ご協力を賜った永吉秀光、宮下紘一、目崎岳郎、小倉一雄、齋藤直子の諸技官に深謝する。

また、有益なご助言を頂いた石井康雄技官ならびに同僚諸氏に深く謝意を表す。更に本研究に必要な諸試料を提供された各農薬製造会社の関係諸氏に深謝する。

第1部 農薬の系統的分析法の基礎研究

第1章 予備的検討

物質を分離する手段には溶媒間の分配、CC, TLC, GLCなどの方法がある。このうちTLCはもっとも簡便でかつ分離能が優れており、また試料が少量で済み、多数の物質の分離状況を観察するのに便利である。

まずTLCを用いて多数の農薬を展開し、分離状況によって農薬を類別することを試みた。

TLCにはいわゆる湿式法⁷⁾と乾式法⁸⁾がある。

乾式法は操作が簡便で展開時間が短かく、多量の試料を添付できるなどの特長を有する。しかし、吸着剤としてアルミナ以外は適当でなく、アルミナを用いると一部の農薬については添付された薬剤の一部が強く吸着されて原点に留まったり、操作中に分解をうける現象が認められている⁹⁾。また、 R_f の変動も比較的大きい。

湿式法は操作はやや繁雑であるが、 R_f が比較的安定しており、定性的目的にはより適していると考えられる。従って試料の分解のおそれの少ないシリカゲルを用いた湿式TLCを採用することとした。

まず代表的な農薬十数種を選び、数種の溶媒を用いて展開し、溶媒の選択に関する基礎的知見を得た。

また、プレート上の農薬を検出する方法を比較検討し、化学構造に応じて紫外線法、ヨウ素—紫外線法、*o*-tolidine—紫外線法を使い分けることがよいと分った。

また、塩素を含む化合物について一般的な発色反応を見出すための検討を行った。

第1節 展開溶媒の選定

1. 実験材料と方法

農薬及び試料溶液： 第1図に掲げる農薬の純品を用いた。試料溶液はこれらの農薬100 mgを10 mlのアセトンに溶解したが、溶解性の低いものは、アセトンの量を数倍量加えて溶かした。

プレート： Merck社製 kieselgel HF₂₅₄ 8gに20 mlの割合で蒸留水を加え、速やかにかき混ぜガラス板上に0.5 mmの厚さに広げる。自然乾燥した後、110°Cで2時間以上加熱する。

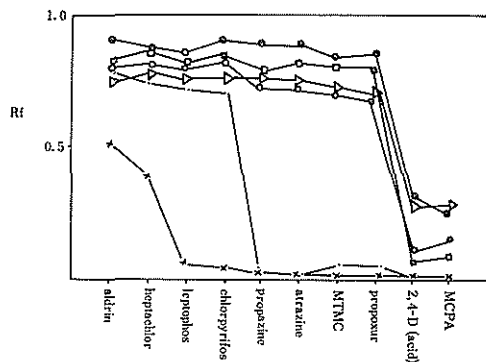
検出方法： 中心波長254 nmの紫外線ランプならびにヨウ素蒸気にさらす。

2. 結果及び考察

農薬を類別する場合、出来る限りその化学構造にした

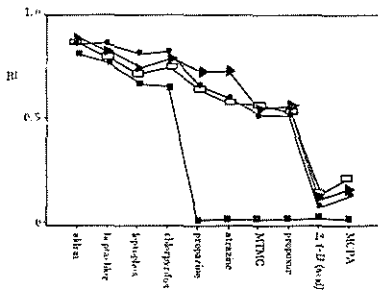
がうことが望ましく、そのため展開溶媒の選定が重要となる。第2部で後述するようにTLC展開後の農薬を電子捕獲検出器つきガスクロマトグラフで定量することを考えて、塩素系の溶媒は除外しヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、ジオキサン、アセトン、メタノールを用い、有機塩素剤としてaldrin, heptachlor; 有機リン剤としてleptophos, chlorpyrifos; トリアジン剤としてpropazine, atrazine; カーバメート剤としてMTMC, propoxur; フェノキシ系除草剤として2,4-D (acid), MCPAを供試した(第1図)。ヘキサンではaldrin, heptachlorが展開し、他は原点の近くにどまっていた。ベンゼンではaldrin, heptachlor, leptophos, chlorpyrifosが展開し、他は原点からほとんど移動しなかった。この外の溶媒では大部分の農薬がほぼ一様に展開し、これらの溶媒の特色が不明確であった。2,4-D (acid), MCPAは R_f 0.1~0.2を中心にティーリングしていた。これらの展開状況を考慮してヘキサン、ベンゼンの混合溶媒を用いて有機塩素剤を有機リン剤と分離したり、これらをトリアジン剤、カーバメート剤、フェノキシ系除草剤の各農薬と分離することにした。

次に、フェノキシ系除草剤はいずれの溶媒でもあまり展開せず、他の農薬と分離が容易なので、トリアジン剤とカーバメート剤の分離を検討した。酢酸エチル、ジオキサン、アセトンはヘキサンとの混合比1対1の展開剤を用いた。メタノールは混和可能なヘキサ—メタノール(19:1)を用いた。前3者の場合は展開状況が非常に類似していたが、ヘキサ—ジオキサン(1:1)では



第1図 薄層クロマトグラフィーによる各種の農薬の展開状況(1)

展開溶媒：ヘキサン×——×，ベンゼン・——・，ジオキサン△——△，酢酸エチル○——○，メタノール□——□，アセトン⊙——⊙



第2図 薄層クロマトグラフィーによる各種の農薬の展開状況 (2)

展開溶媒：ヘキサン-ジオキサン (1:1) ▲—▲, ヘキサン-酢酸エチル (1:1) ●—●, ヘキサン-メタノール (19:1) ■—■, ヘキサン-アセトン (1:1) □—□

propazine, atrazine と MTMC, propoxur の R_f に若干の差が認められた (第2図)。そこでヘキサン, ジオキサンの混合溶媒でトリアジン剤, カーバメート剤の分離を行うことにした。

第1節の要旨

1. 有機塩素剤と有機リン剤の分離ならびにこれらを他の農薬から分離するにはヘキサン, ベンゼンの混合溶媒が適していた。
2. カーバメート剤, トリアジン剤を分離するには, まずヘキサン, ベンゼン混合溶媒で有機塩素剤, 有機リン剤を分離した後, ヘキサン, ジオキサン混合溶媒で展開するとよい。
3. フェノキシ系除草剤は通常の溶媒, ヘキサン, ベンゼン, アセトン, 酢酸エチルなどで, あまり展開しなかった。

第2節 シリカプレート上における農薬の検出

プレート上で農薬を検出し, 同定する場合に, 検出限界の基礎データがあらかじめ求められていることが望ましい。

検出方法として紫外線法, ヨウ素または臭素蒸気による色法, 硝酸銀を噴霧する法, ある種の化合物を選択的に発色させる法などがあるが^{10, 11, 12}, ここでは検出の感度が比較的優れ, 簡便で適用範囲の広い紫外線法, ヨウ素蒸気による色法, *o*-toluidine 溶液及び硝酸銀溶液を噴霧する法などによって農薬の検出限界を求めた。また, 紫外線法による検出限界について化学構造ならびに

紫外外部吸収スペクトルとの関係について, 2, 3の考察を行った。

1. 実験材料と方法

プレート：第1節に準ずる。

農薬及び試料溶液：第1表に掲げた農薬の純品ないしそれに近いものを用い, 一部工業用原体を供試した。試料溶液はこれら農薬の 70 mg, 17.5 mg, 3.5 mg, 0.7 mg をそれぞれ 10 ml のアセトンに溶解したものであるが, 溶解性の低いものはアセトンを数倍量加えて溶解し, 試料溶液とした。

紫外線照射器：中心波長 254 nm のもの。

紫外線灯：15ワットの殺菌灯

分光光度計：日立分光光度計 (EPU-2型)

検出方法：上記プレートに注射針を用いて溶液を数滴下し, 半径 5 mm のスポットを作る。スポット内の農薬が 100 µg, 50 µg, 25 µg, 10 µg, 3 µg, 1 µg となるように添付し, 一夜放置してアセトンを蒸発させる。このようなプレートを 4 枚用意し, その一枚はヨウ素蒸気の中に数分間入れ検出する。この外のプレートには 0.5% *o*-toluidine-エタノール溶液及び 5% 硝酸銀溶液を噴霧し, 紫外線灯の下 20 cm のもとに 15 分放置し検出する。これらの検出後, それぞれのプレートのスポットを紫外線照射器を用いて再度検出する。以上の結果のうち最も検出限界の低い値をそれぞれヨウ素-紫外線法, *o*-toluidine-紫外線法, 硝酸銀-紫外線法の検出限界とした。残りのプレートは直接, 紫外線照射器を用いて, スポットを検出した (紫外線法)。

紫外外部吸収スペクトル面積の算出方法：日立製記録紙 (EPS-022) に吸収スペクトルを記録し, これを電子リコーピーで写し, 波長 230~270 nm 間, 240~260 nm 間を切りとり, 重量を測定する。別に一定面積の切り取り重量から面積に換算する係数を求めておき, この係数を乗じて各波長間のスペクトルの面積を算出する。また, 測定液の濃度は農薬によって異なるため, 測定液 1 ml 中の農薬量が 1 mg となるように補正する。こうして算出された値は紫外外部吸収スペクトル面積 (以下, 吸収スペクトル面積) とした。

2. 結果及び考察

2.1. 各種の方法による検出限界及び化学構造との関係

第1表に示すように紫外線法と *o*-toluidine-紫外線法の検出の感度は優れていた。ヨウ素-紫外線法が紫外線法, *o*-toluidine-紫外線法より優れた検出感度を示した農薬は captan, chlorthiamid, DCIP, dichlofenthion

第1表 農薬の検出限界 (μg)

農 薬	紫外線法	ヨウ素蒸気 →紫外線法	<i>o</i> -tolidine →紫外線法	硝酸銀 →紫外線法
	aldrin	25	25	10
anilazine	1	3	3	3
atrazine	1	3	3	5
barban	3	3	3	25
captafol	3	3	5	5
captan	5	3	5	3
chlorfenethol	10	10	1	25
chlorfenson	3	5	3	25
chlorfensulphide	1	1	3	10
chlorobenzilate	5	5	1	5
<i>p</i> -chlorophenoxy acetic acid	5	25	3	10
chloropropylate	5	3	1	25
chlorpropham	3	3	3	25
chlorthiamid	5	3	10	10
2,4-D	10	25	5	3
dalapon-sodium	100	100	100	—
D C I P	100	50	—	—
DDDS	1	1	1	3
<i>p, p'</i> -DDT	5	3	3	10
dichlofenthion	25	1	10	3
dichlorvos	—	—	25	—
dicloran	3	3	3	10
dieldrin	25	50	10	—
diuron	1	1	1	3
endosulfan	50	100	10	—
endrin	25	50	10	100
E P B P	3	1	10	3
fenoprop-triethanol amine	10	10	1	5
folpet	3	3	10	10
C N P	3	5	5	5
heptachlor	50	50	10	100
isobenzan	50	50	10	—
linuron	1	1	1	3
M C P A	5	10	3	5
M C P B ethyl	10	25	5	50
M C P C A	1	3	1	3
mecoprop	10	3	3	25
monuron	1	1	1	3
nitrophen	1	1	3	5
pentanochlor	1	1	1	3
propanil	1	1	1	3
propazine	1	3	3	10
simazine	1	1	3	1
sodium 4-chloro-2-(hydroxy- methyl) phenoxy acetate	5	5	1	10
swep	1	1	1	5
2,4,5-T acid	5	10	3	3

TCA-sodium	50	50	—	50
tetradifon	1	1	1	3
tetrasul	1	3	3	3
trichlorfon	—	—	5	—
trietazine	1	3	3	3

注) 表中—印は、検出限界 100 μg 以上を示す。

EPBP で、それぞれの検出限界は、3 μg , 3 μg , 50 μg , 1 μg , 1 μg , であった。硝酸銀—紫外線法によるとプレート全体が灰色に着色しやすく、検出法として劣っていた。

検出感度のよい紫外線法、*o*-tolidine—紫外線法のうち、前者は農薬が波長 254 nm 附近の紫外線を吸収する性質を、後者は有機塩素剤が *o*-tolidine 噴霧後紫外線で発色する性質を、利用している。

紫外線法による検出限界と化学構造の関係を示した(第2表)。

検出限界が 1~3 μg のものは propanil, chlorpropham などのように構造中にアミンの骨格を有するもの、tetradifon, nitrophen, chlorfensulphide のように 2 個のベンゼン核からなり、その核の間が窒素、酸素、硫黄で成り立つもの、trietazine のようなトリアジ

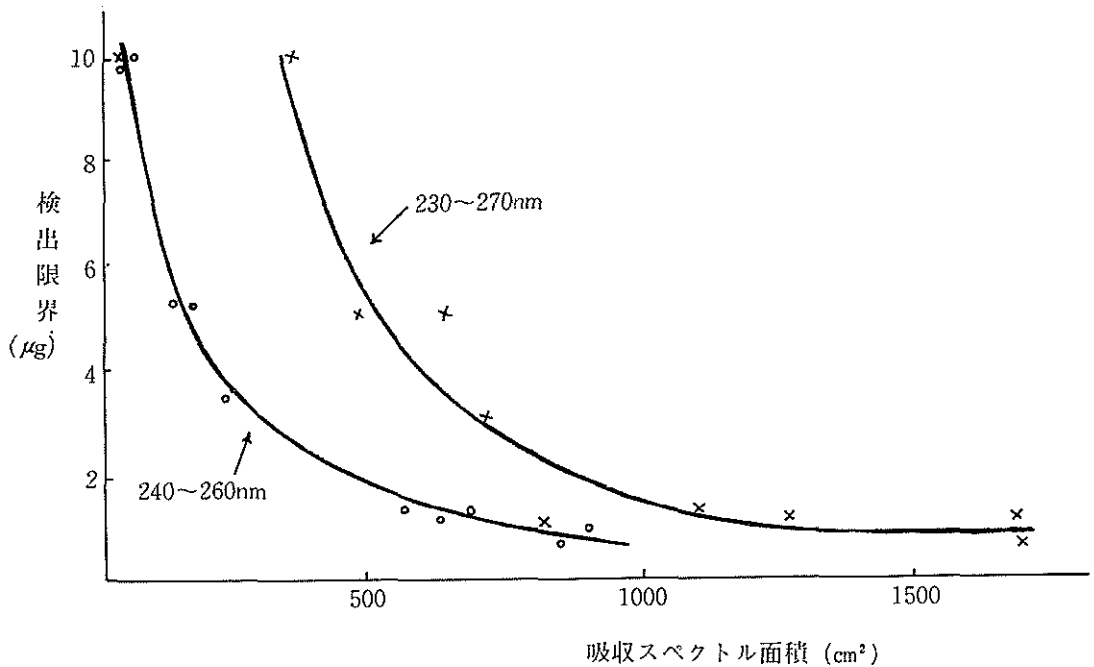
ン剤がある。captan, captafol のように 6 員環と縮合したジカルボキシイミドは検出限界が 3~5 μg であり、*p,p'*-DDT, chlorobenzilate のように 2 個のベンゼン核からなり、核の間が炭素原子で成り立っているもの、2,4-D, 2,4,5-T のようなフェノキシ酢酸系除草剤の検出限界は 5~10 μg であった。

endrin, heptachlor, trichlorfon, TCA-sodium のような化合物の検出感度は低かった。

このように紫外線法は propanil, tetradifon, trietazine などの検出には優れているが、検出限界 5~10 μg 以上のものに対しては、*o*-tolidine—紫外線法が優れていた。

2.2. 紫外線法による検出限界と紫外部吸収スペクトル

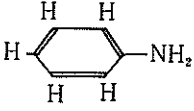
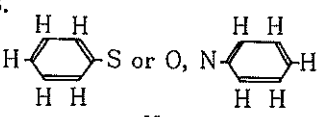
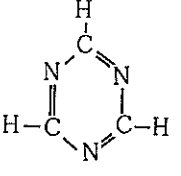
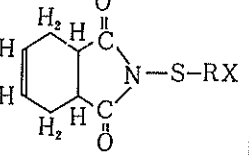
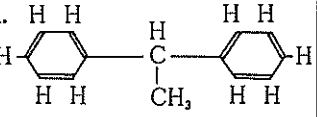
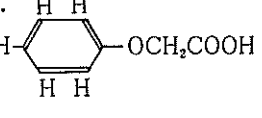
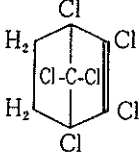
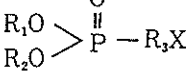
紫外線法による検出限界と紫外部吸収スペクトルの関

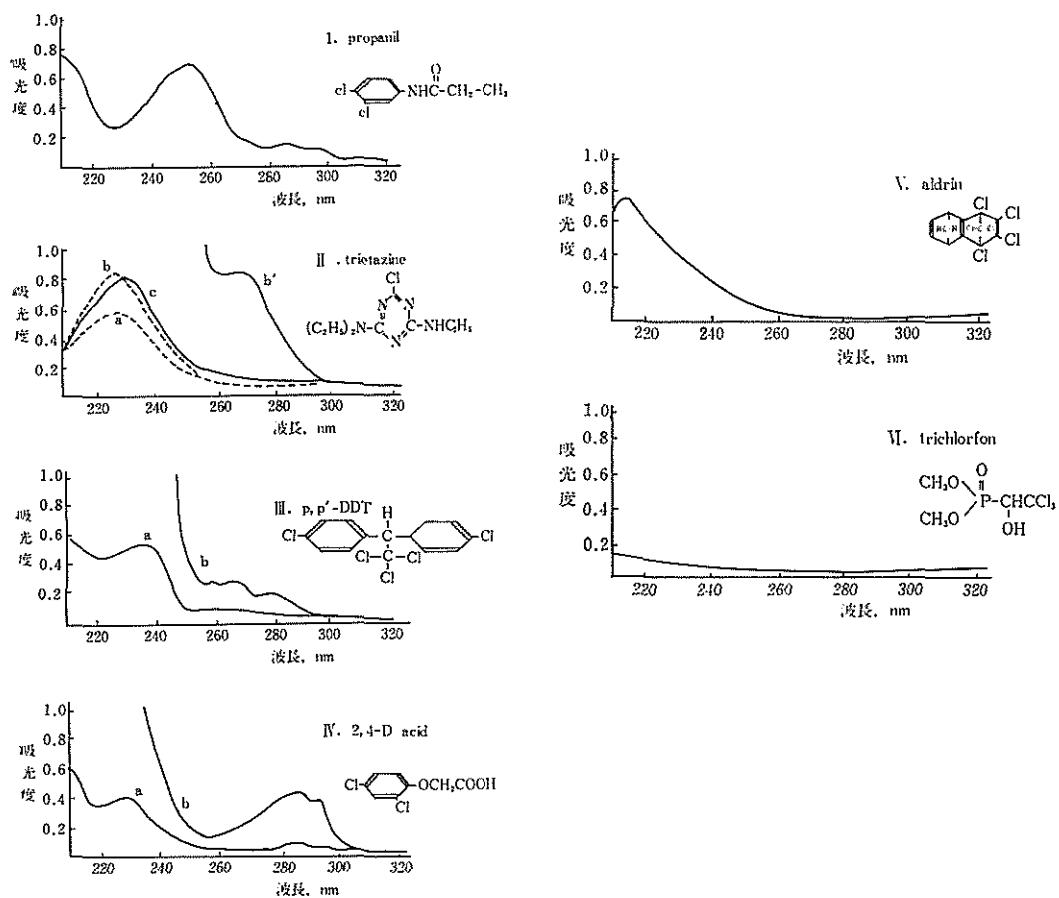


第3図 検出限界と吸収スペクトル面積*

* 記録紙に記録されたスペクトルの面積で、測定濃度を 1 mg/ml に換算した値。

第2表 紫外線法による検出限界と化学構造

検出 限界 (μg)	化学構造	農薬
1-3	A.  B.  C. 	propanil, MCPCA, pentanochlor chlorpropham, barban swep, linuron, monuron, diuron, dicloran, tetradifon, chlorfenson, tetrasul, DDDS, nitrophen, CNP, chlorfensulphide trietazine, simazine, atrazine, propazine, anilazine
3-5		captan, folpet, capfatol
5-10	A.  B. 	p, p'-DDT, chlorobenzilate, chlorfenethol, chloropropylate 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, mecoprop, MCPB-ethyl, p-chlorophenoxyacetic acid, fenoprop-triethanolamine, sodium 4-chloro-2-hydroxymethyl phenoxyacetate,
25-50		endrin, aldrin, dieldrin, isobenzan, heptachlor, endosulfan
50-100	RX-COOH	TCA-sodium, dalapon-sodium
>100		trichlorfon, dichlorvos



第4図 紫外外部吸収スペクトル

条件: I	メタノール	5.8 $\mu\text{g/ml}$
II	a. ヘキササン	4 $\mu\text{g/ml}$
	b. エタノール	5 $\mu\text{g/ml}$
	b'. エタノール	50 $\mu\text{g/ml}$
	c. 10%エタノール	5 $\mu\text{g/ml}$
III	a. メタノール	5 $\mu\text{g/ml}$
	b. メタノール	100 $\mu\text{g/ml}$
IV	a. メタノール	10 $\mu\text{g/ml}$
	b. メタノール	50 $\mu\text{g/ml}$
V	メタノール	50 $\mu\text{g/ml}$
VI	メタノール	100 $\mu\text{g/ml}$

係を検討した。検出限界に直接関係するのは波長 254 nm 附近の紫外線の吸収量と考えられたので、吸光度の積分値を求めるため「実験材料と方法」で記載した吸収スペクトル面積を算出した。検出限界 10 µg 以下の農薬のうち無作意に10種類を選んで波長 230～270 nm 間、240～260 nm 間の吸収スペクトル面積と検出限界の関係を図 3 に示した。波長 254 nm 附近の比較的狭い波長領域（波長 240～260 nm 間）の吸収スペクトル面積は検出限界と非常によく関係づけられる。

紫外線照射器の性能にもよるが本試験条件のもとでは広範囲な波長領域（波長 230～270 nm 間）の吸収スペクトル面積も検出限界との相関が認められた。

以上のことから紫外線法による検出限界を考えるには波長 230～270 nm 間の紫外外部吸収を考慮しなければならないことがわかる。

第 4 図は検出感度の、大、中、小のうち代表的な農薬の紫外外部吸収スペクトルである。

検出限界に直接関係する吸収帯を知ることも意味があると考えたので、これらの紫外外部吸収スペクトルについて若干の考察を行った。propanil の主な吸収は 254 nm 附近の強い吸収、289 nm と 298 nm 附近の弱い吸収である。254 nm 附近の吸収は測定溶媒をヘキサンからメタノールに極性を増加させると波長は赤色移動する（溶媒効果）。分子吸光係数は約 26,000 である。一方、弱い吸収帯は溶媒効果がなく、 ϵ は約 3,000 であった。カルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収は 280 nm 附近にあるが¹³⁾、 ϵ は通常 100 より小さい。以上の考察から第 4 図の propanil の吸収スペクトルはベンゼン核に由来すると考えられ、254 nm の吸収は K 吸収帯¹⁴⁾、2 つの弱い吸収はベンゼノイド吸収帯（B 吸収帯）¹⁴⁾ と推察できる。検出限界 1～3 µg のうち、A グループに属する農薬は propanil と同様な吸収スペクトルを有し、これらの検出感度が優れているのは K 吸収帯によると考えられる。trictazine はメタノール溶液で 228 nm に強い吸収があり 269 nm に弱い吸収がある。前者は溶媒効果があり、ヘキサン、100%エタノール、10%エタノールの順に波長は 225 nm、228 nm、230 nm と赤色移動し、 ϵ は約 27,000 である。269 nm の吸収帯は溶媒効果がなく、 ϵ は約 9,000 である。溶媒効果の関係から 228 nm の吸収が K 吸収帯、269 nm が B 吸収帯のように見えるが、trictazine のスペクトルの特性をベンゼン及びその含窒素化合物などと比較してみた。

ベンゼンの吸収帯は約 260 nm にあり、 $\log \epsilon$ は約 2.4、ピリジンの B 吸収帯は約 257 nm で $\log \epsilon$ は約 3.4、ピリミジンの B 吸収帯は約 240 nm で $\log \epsilon$ は約 3.5 で、R 吸収帯は約 270 nm で $\log \epsilon$ は約 2.4 である¹⁵⁾。このようにベ

ンゼン核に入る窒素原子の数が多くなると B 吸収帯は青色移動の傾向にあり、B 吸収帯の微細構造は存在するが、極めて少なくなる。 $\log \epsilon$ はかなり増大している。また、ジアジンになると強度が増大した $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による R 吸収帯が非常に顕著になってくる¹⁵⁾。ベンゼン核の B 吸収帯はほとんど溶媒効果はないがピリジンは溶媒をヘキサンからクロロホルムにすると波長が 3 nm シフトしてくる¹⁵⁾。このようにベンゼン核に窒素原子が入ると B 吸収帯の強度、位置が変化するのは窒素原子の孤立電子対による水素結合によるとされている¹⁵⁾。

これら含窒素化合物の比較の結果、trictazine の 228 nm の吸収は B 吸収帯で、269 nm の吸収は R 吸収帯と推察できる。第 2 表のトリアジン剤の紫外外部吸収スペクトルは trictazine とほぼ同様であり、これらの検出感度が高いのは吸収強度の増大した B 吸収帯に原因すると考えられる。

第 4 図、*p, p'*-DDT の吸収は 238 nm (ϵ は約 20,000) と、 ϵ が約 1,000 の弱い吸収が 261 nm、268 nm、278 nm にある。2,4-D 酸は ϵ が約 8,300 の 230 nm の吸収と ϵ が約 1,900 の吸収が 285 nm、293 nm にある。*p, p'*-DDT、2,4-D 酸とともに propanil と同じ理由から、吸収の強い方が K 吸収帯で、弱い 2～3 のスペクトルが B 吸収帯と考えられる。2,4-D 酸の K 吸収帯が propanil と比べて吸収が弱いのはアニンよりフェノール、メトキシベンゼンの K 吸収帯の吸収が弱いのと同一原因によると考えられる¹⁶⁾。第 2 表の検出限界 5～10 µg の A、B グループともに *p, p'*-DDT、2,4-D 酸とはほぼ同様な吸収スペクトルが得られており、これらのグループの紫外線法による検出限界を左右するのは K 吸収帯によると考えられる。

これらのグループの検出限界が 1～3 µg にならないのは *p, p'*-DDT などでは propanil に比べて ϵ が若干低いことの外、分子量が propanil より 1.6 倍も大きいため、1 分子当りの紫外線の吸収量は大差なくとも、一定質量当りの吸収量はかなり少なくなる。2,4-D 酸などでは分子量は propanil と同程度であり、 ϵ の差が検出限界に直接影響している。

第 4 図中 aldrin、trichlorfon は 230～270 nm 波長領域で特性吸収は見られず、第 2 表のこれらグループも同様なスペクトルを示し、その結果、検出限界が高くなったものと考えられる。

第 2 節の要旨

名種の方法による検出限界について検討した結果、次の知見が得られた。

1) 紫外線法、*o*-tolidine—紫外線法とも検出感度は

優れており実用上十分であった。紫外線法による検出限界を、第1. 1~3 µg; 第2. 3~5 µg; 第3. 5~10 µg; 第4. >25 µg の各グループに分けてみると第1グループには propanil, chlorpropham, tetradifon, nitrophen, chlorfensulphide, trietazine など化学構造中にアニリンの骨格を有するもの、2個のベンゼン核の間が窒素、酸素、硫黄で成り立っているもの、トリアジン剤が属していた。

第2グループは captan, folpet, captafol であり、第3グループは *p,p'*-DDT, 2,4-D など2個のベンゼン核の間を炭素原子が結ぶもの、フェノキシ酢酸系除草剤が含まれる。endrin, heptachlor, trichlorfon などは第4グループに属した。第3, 4グループの農薬は紫外線法よりも *o*-tolidine—紫外線法を用いる方が検出感度が優れていた。

2) ヨウ素—紫外線法が、紫外線法、*o*-tolidine—紫外線法に比べて優れた検出感度を示した農薬は captan, chlorthiamid, DCIP, dichlofenthion, EPBP のみであった。

また、硝酸銀—紫外線法は、プレート全体が灰色に着色しやすいため、検出法として他の3つの方法に比べて劣っていた。

3) 検出限界は広い波長領域 (230~270 nm) における紫外線の吸収量に由来し、この領域の紫外線の吸収量が多いほど検出感度が優れ、第4グループの農薬はこの領域に特性吸収が見られなかった。

4) 実験の範囲において第1, 3グループに属する propanil, *p,p'*-DDT, 2,4-Dなどの検出限界は共にベンゼン核のK吸収帯に由来し、このうち、*p,p'*-DDT, 2,4-Dなどの検出限界が propanil より高いのは、前者は分子吸光係数 ϵ が propanil よりやや小さいうへ、分子量が大きいこと一定質量あたりの紫外線の吸収量が少なくなり、後者は ϵ 自体が小さいことが原因であると思われる。第1グループのトリアジン剤ではB吸収帯が検出限界に大きく作用しており、この吸収帯の強度が増大されているため紫外線法による検出の感度が優れているなどの諸点が推察された。

第3節 塩素を含む農薬の発色

農薬には塩素を含むものが多いので、これらの発色を検討した。

塩素を含む農薬には *o*-tolidine 反応^{17, 18)}、硝酸銀、及びホルムアルデヒド反応¹⁹⁾の外、anilazineやdichlorvosなどの分析に適用されたピリジン—アルカリ反応²⁰⁾、aldrinやendrinなどの分析に用いられた反応など多数の発色反応があるが^{21, 22)}、操作の難易、選択性、感

度などの点から、農薬の同定、確認にはこれらのみでは十分ではない。

塩素化合物と反応しやすい試薬を用いて、出来るだけ簡単な操作で生ずる発色反応を見出すことを試みた。また、これらによる農薬の同定及び検出感度についても検討した。

1. 実験材料と方法

発色試薬及び試薬溶液： 発色試薬は一級品を用いた。試料はメタノールで調製し、thioureaは飽和溶液(室温)、resorcineは5%溶液、quinoline, imidazole及び β -naphtholは10%溶液、pyridineは70%溶液を用いた。

発色方法

方法I： 試験管(内径1.4cm, 長さ17cm)に試料溶液を農薬が5mgとなるように加え、アセトンで全量が1mlとなるようにする。これに試薬液1mlを添加する。

方法II： Iの溶液を、pyridine, quinoline及びimidazoleの場合は煮沸、他は50°Cでそれぞれ15分間加温する。

方法III： IIの溶液に飽和水酸化ナトリウム—メタノール溶液1mlを添加する。

方法IV： 試験管に試料溶液1ml, 飽和水酸化ナトリウム溶液1mlを同時に加える。

方法V： IVの溶液をIIに準じて15分間加温する。

以上の方法I~Vの発色を観察した。

検出感度の測定法： 別々の試験管に農薬が5, 10, 30, 及び50 µgとなるように試料溶液をマイクロシリンジでとり、それぞれの試験管の壁につける。次いで試薬溶液を注射針で数滴滴下し、試験管の壁の試料を洗いおとす(発色方法I)、上記IIに準じて加温(同II)、更に水酸化ナトリウム溶液を数滴滴下(同III)。

同様にして発色方法のIV, Vについても微量化した。発色の観察はすべて「から試験」と比較しながら行った。

2. 結果及び考察

2.1. 農薬の発色

各試薬による農薬の発色は第3表に掲げたが、特徴あるものについて考察する。

2.1.1. pyridine, quinoline 及び imidazole による発色

pyridine, quinolineなどはハロゲン化合物と反応して第四級塩を生成し²³⁾、アルカリ性で環構造が開裂し、様々な発色反応を行う²⁰⁾。これらの試薬は発色方法Vではすべての農薬が淡黄色(P・Y)、かっ色(Br)、黄色(Y)などに発色し、発色反応による農薬の識別は困難

第3表 塩素を含む農薬と

農薬	発												
	pyridine					quinoline					imidazole		
	I ^{a)}	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III
<i>p,p'</i> -DDT					Br·Y					P·Y			
γ -BHC					Y					P·Y			
endrin					Y					P·Y			
aldrin					Y					P·Y			
heptachlor			P·Y		B					B			
endosulfan			Y	Y	Br·R					Br			
dichlorfenthion					Br					P·Y			
trichlorfon			Pk→ R	Pk	Br		Y	R	P·Pk	Br·K			P·Pk
dichlorvos			Pk→ R	Pk	Br		O	R	P·Pk	Br·K		P·Y	P·Pk →R
chlorfenson			P·Y		Br·R					P·Y			
chlorfensulphide	P·Y	P·Y	P·Y	P·Y	Br	P·Y	P·Y	P·Y	P·Y	Br	P·Y	P·Y	P·Y
chlorobenzilate					Y					P·Y			
dichlone	Y	Br·B	D·Gn	Br·B	Br·B	Y	Br	Br·B	D·Br	Br·B	Y	O	R
captan			O	O	Br·B			Y	P·Y	Br		P·Y	Y
pentachloro benzylalcohol					Br					P·Y			
C P A					Y					P·Y			
chlorothalonil	P·Y	D· R·V	D· R·D	O	R		P·Y	Y→O		P·Y		Y	Gn·Y
dichlorofluanid			P·Br		P·Br				P·Y	P·Y		P·Br	P·Br
anilazine	Y	Br·R	O→R	R	Br·R		P·Y	P·Y		P·Y			
MCPCA					Y					P·Y			
nitrophen					Br					Br			
TCA-sodium					Br·R					P·Y			
2,3,6-TBA					P·Y					P·Y			
propanil					P·Y					P·Y			
linuron					P·Y					P·Y			
chlorpropham					P·Y					P·Y			
trietazine		P·Y	Y→O		P· Br·R					P·Y			
dichlobenil					P·Y					P·Y			
4-chloro-2-(hydroxy- methyl) phenoxy acetic acid					P·Y					P·Y			
fenoprop-trichthanol amine					P·Y					P·Y			

- a) B=黒色, Br=かっ色, G=灰色, Gn=緑色, O=橙色
 Pk=桃色, R=赤色, V=紫色, W=白色, Y=黄色
 b) D=暗い, L=明るい, P=淡い

敬種の化合物との発色

色 ^{a, b)}																
		β -naphthol					resorcine					thiourea				
IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	P·Y	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	Br·B	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	Pk	Y·O			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	Br	P·Br	P·Br	P·Pk	Pk	Br·R			Br·B	Br·B	B·Br			none -O	P·Y	Br·R
	Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Br·R			Br·B	Br·B	Br·B			none -Y	P·Y	Br·R
	P·Y	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
P·Y	Y	Y	Y	P·Pk	P·Pk	Y·G	Y	Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	P·Y	P·Y	Y	Y	P·Y
	P·Y	P·Br	P·Br		P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
D·Br	D·Br	O	O	Br·B	Br·B	Br·B	Y	Y	D·Gn·Y	Br·B	Br·B	Y	Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn
P·Y	Br·R	P·Br	P·Br	O	P·Pk	Y·O			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	Y		Y	Y	P·Y
	P·Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	Y	Y	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	Y	O	Y	Y	Y
P·Y	P·Y	P·Br	Y	O	Y	Y·O			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	Y	P·Y	Y	Y	Y
	P·Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	Y	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G		P·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br		P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Br	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					
	P·Y	P·Br	P·Br	P·Pk	P·Pk	Y·G			D·Gn·Y	D·Gn·Y	D·Gn·Y					

c) 条件

- I : 試料溶液に発色試薬を加える。
- II : Iを15分間、煮沸する。

III : IIに水酸化ナトリウム溶液を加える。

- IV : 試料溶液に発色試薬及び水酸化ナトリウム溶液を加える。
- V : IVを15分間、煮沸する。

であった。したがって、2.1.2, 2.1.3では50°Cで加温することにした。pyridineでは発色方法Ⅲのheptachlor〔以下、heptachlor(Ⅲ)〕, endosulfan(Ⅲ-Ⅳ), trichlorfon(Ⅲ-Ⅳ), dichlone(Ⅰ-Ⅳ), dichlorvos(Ⅲ-Ⅳ), chlorfenson(Ⅲ), chlorfensulphide(Ⅰ-Ⅳ), captan(Ⅲ-Ⅳ), chlorothalonil(Ⅰ-Ⅳ), dichlofluamid(Ⅲ), anilazine(Ⅰ-Ⅳ), trietazine(Ⅱ-Ⅲ)に特徴ある発色が認められた。pentachlorobenzyl alcohol(Ⅲ), CPA(Ⅱ), nitrophen(Ⅲ), TCA-sodium(Ⅲ)は観察時には無色であったが、1時間後にはP・Yとなり、trichlorfon(Ⅲ), dichlorvos(Ⅲ)はそれぞれ赤色(R), trietazine(Ⅲ)は橙色(O)に変色した。また、TCA-sodium(V)は加温時間が短い(約5分)とYで、15分後は赤かっ色(Br・R)となるが、添加試薬にメタノールを用いないで、pyridine-アセトン溶液、水酸化ナトリウム水溶液を用いると、TCA(V)は2層となり、上層がRとなる。他の供試農薬はこの反応を行わない。quinoline, imidazoleではpyridineに比べて全般的に発色の程度が弱く、endosulfan(Ⅲ-Ⅳ), trietazine(Ⅱ-Ⅲ)の発色は認められなかったが、pyridineとほぼ類似の発色が観察された。

2.1.2. β -naphthol 及び resorcine による発色

β -naphtholやresorcineのようなフェノール類はハロゲン化アルキルとそれぞれエーテルを生成し、これらエーテルは良結晶であるため、フェノールの確認に用いられる²⁴⁾。これらのフェノール類を塩素を含んだ農薬に作用させて発色を観察した。 β -naphthol溶液はそれ自体が淡かっ色(P・Br)であり、resorcineはアルカリ性で暗黄緑色(D・Dn・Y)になるため、それぞれ農薬との発色が明確でなかった。特徴ある発色として β -naphtholではendosulfan(Ⅳ), trichlorfon(Ⅳ)の桃色(Pk), chlorothalonil(Ⅰ-Ⅱ), TCA-sodium(Ⅰ)のY, dichlone(Ⅰ-Ⅱ), captan(Ⅲ)のO, dichlofluamid(Ⅱ-Ⅲ)のY, Oであり、resorcineでは、chlorfensulphide(Ⅰ-Ⅱ), dichlone(Ⅰ-Ⅱ)のY, TCA-sodium(Ⅱ)のP・Yであった。また、 β -naphtholは発色方法Ⅲでは大部分の農薬が淡桃色(P・Pk)となったが、*p,p'*-DDT, γ -BHC, endrin, aldrin, chlorfenson, chlorobenzilateの溶液は発色せず、ほぼ透明であった。

2.1.3. thiourea による発色

thioureaはハロゲン化アルキルと反応してチオエーテルを生成する²⁵⁾。ハロアルキル基を有する供試農薬としては、*p,p'*-DDT, trichlorfon, dichlone, captan, dichlofluamid, TCA-sodiumがあり、これらのうち、

p,p'-DDT, TCA-sodium以外はそれぞれ発色している。この外、chlorfensulphide(Ⅰ-Ⅳ), dichlone(Ⅰ-Ⅳ), chlorothalonil(Ⅰ-Ⅳ)などが発色している。以上の外、塩素化合物と反応しやすいと考えられるlutidine, morpholine, hydroxylamine, *p*-hydroxydiphenylamine, phthalimide, saccharin, *p*-chloroaniline, hydroquinoneなどとの発色についても検討したが、いずれも上記の発色試薬と類似の発色をするか、ほとんど発色が認められなかった。

2.2. 発色反応の同定法への応用

同定法に応用できる発色反応は本試験では供試農薬の約半数であった。まず、pyridine(Ⅰ-Ⅱ)で発色したものはchlorfensulphideのP・Y, dichloneはIでY, Ⅱで黒かっ色(Br・B)〔以下、dichlone(Y→Br・B)と略記する〕, chlorothalonil〔P・Y→暗紫赤色(D・R・V)〕, anilazine(Y→Br・R), trietazine(none→P・Y)である。このうちchlorfensulphide, dichloneはこれら自体が黄色であるが、resorcine(Ⅰ-Ⅱ)でもそれぞれYで、その外の農薬は発色しない。更にimidazole(Ⅰ-Ⅲ)でchlorfensulphide(P・Y→P・Y→P・Y), dichlone(Y→O→R)であった。dichloneは更にアセトン溶液に水酸化ナトリウムを加え、加温すると赤かっ色(Br・R)となる。これに水を添加すると青色となり、数分後にBr・Bと変化する。

pyridine(Ⅰ-Ⅱ)で発色しresorcine(Ⅰ-Ⅱ)で発色しないchlorothalonil, anilazine及びtrietazineのうち、thiourea(Ⅰ-Ⅳ)によってchlorothalonilはY→O→Y→Yとなり、anilazineとtrietazineは発色しない。次に、pyridine(Ⅲ)によってanilazine(O→R), trietazine(Y→O)と区別される。

pyridine(Ⅰ-Ⅱ)で発色せず、pyridine(Ⅲ-Ⅳ)で発色するものとしてheptachlor(P・Y→none), endosulfan(Y→Y), chlorfenson(P・Y→none), trichlorfon(Pk→Pk), dichlorvos(Pk→Pk), captan(O→O), dichlofluamid(P・Br→none)がある。heptachlor, endosulfan, chlorfensonはquinoline(V)によってそれぞれ黒(B), Br, P・Yとなる。trichlorfon, dichlorvosはquinoline(Ⅱ)によってY・Oと区別される。dichlofluamidはthiourea(Ⅰ-Ⅳ)によってY→P・Y→Y→Yとなり確認できる。

pyridine(Ⅰ-Ⅳ)で発色しない農薬のうち、TCA-sodiumは2.1.1に示した通り、pyridine(V)でY→Br・R, メタノールを用いない試薬溶液によってRとなる。また、*p,p'*-DDT, γ -BHC, endrin, chlorobenzilateは β -naphthol(Ⅲ)で透明、このうち*p,p'*-DDT, γ -BHCはpyridine(Ⅲ)で白色乳状を呈するの

第4表 農薬の検出限界 (μg)

農薬	pyridine				quinoline	imidazole			resorcine		thiourea				
	I a)	II	III	IV	III	I	II	III	I	II	I	II	III	IV	V
heptachlor			<10												
endosulfan			<10												
trichlorfon			<30		>50		>50	>50						>50	<30
dichlorvos			<30		>50		>50	>50						>50	<30
chlorfenson			>50												
chlorfensulphide									>50	<30	>10	>10			
dichlone		<5	<5			<5	<5	<5	<5		<5	<5	<5		
captan			<5		>50		>50	>50			>10	>10	<10	<5	>10
chlorothalonil					<5		>50	>50			<5	<5			
dichlofluanid			<50								>50	>50	<30	<5	>10
anilazine	<10	<5	<5												
trietazine		<30	<10												
TCA-sodium				>30											

a) 条件

I : 試料溶液に発色試薬を加える。

II : Iを15分間、煮沸する。

III : IIに水酸化ナトリウム溶液を加える。

IV : 試料溶液に発色試薬及び水酸化ナトリウム溶液を加える。

V : IVを15分間、煮沸する。

で区別できる。これらの農薬以外は反応性が乏しく、発色における明確な特徴を見いだすことが困難であった。

2.3. 発色反応の検出感度

同一農薬でも試薬、方法によって色々な発色が認められたが、これらのうち特徴あるものについて検出感度を検討した(第4表)。検出感度は必ずしも良好でないが実用上使用できる発色反応も多かった。

なお、pyridineでheptachlor(III)、thioureaでtrichlorfon(V)の発色が第3表ではそれぞれP・Y, Br・Rであるが検出感度測定時にはBr・Y, Yとなった。

第3節の要旨

塩素を含む30種類の農薬を、塩素化合物と反応しやすいと考えられる試薬pyridine, quinoline, imidazole, β -naphthol, resorcine, thioureaなどと簡単な化学操作のもとで反応させ発色を観察した。

その結果、heptachlor, endosulfan, trichlorfon, dichlorvos, chlorfenson, chlorfensulphide, dichlone, captan, chlorothalonil, dichlofluanid, anilazine, TCA-sodium, trietazineなどに特徴ある発色が認められた(第3表)。

また、30種類の農薬のうち発色反応に陽性なものについて各農薬を同定する方法を検討した。

更に発色の検出感度を調べた結果、必ずしも感度は良好でないが、実用上使用できる発色反応も多かった(第4表)。

第2章 薄層クロマトグラフィーによる農薬の属及び亜属の設定^{25, 27)}

第1章、第1節の予備的検討の結果、TLCの展開溶媒を適当に選ぶことにより、化学構造的に類似した1群の農薬を他のグループと分離して展開することが可能であることが分かったので、この方針にそって農薬の類別を行った。まず、農薬混合物を極性の異なる溶媒混合物を用いて順次段階的に展開し、展開距離の接近しているものを1つの属として184種の農薬を6属に区分けした。操作条件の変動による展開距離の変動を補正するため、各属には指標農薬を定めた。また農薬の化学構造と各属への帰属との関連を極性や有機概念図を用いて考察した。

1つの属中にはなお多数の農薬が含まれているので連続流出法、多重展開法などの技術を用いて各属内の農薬の相互分離を検討し各属を更にいくつかの亜属に分け、全体を22の亜属に類別した。

各亜属には指標農薬を定めた。

第1節 属の設定

第1章、第1節の結果に基づき、化学構造、性質の似た農薬が同じ属内に所属するよう展開条件を検討し、184種類の農薬及び類縁化合物のTLCを行い、その結果から6つの属に類別した。

TLCの展開距離は分析操作のわずかな違いによって変動するので、指標農薬を定めプレート上での属と属の

境を明確にした。

各農薬の *o*-tolidine による呈色を観察し、 R_f を測定した。

1. 実験材料と方法

農薬及び試料溶液： 第5表に掲げた農薬の純品を用い、一部、純品の入手出来ないものは工業用原体を供試した。試料溶液は第1章、第1節に準じて調製した。

プレート： 第1章第1節に準ずる。

紫外線照射器： 同上第2節に準ずる。

検出方法： 同上の紫外線法及び *o*-tolidine—紫外線法で検出し、検出困難なものはヨウ素—紫外線法を用いた。

2. 結果及び考察

2.1. 農薬の類別

農薬試料の混合物を各種の混合割合の溶媒を用いて展開し、展開距離が比較的接近しているものを1つの属として設定した。すなわちヘキサノン—ベンゼン (7:3) で展開し、展開距離が α -BHC (または DCPM) より高い農薬を第1属とし、同じ組成の溶媒で再度展開した場合の展開距離が dichlone より高いものを第2属とした。

同じプレートを次いでアセトン—ベンゼン (1:39) で展開し、captafol より高いものを第3属、更にヘキサノン—ジオキサン (3:1) で2回展開し、linuron より高いものを第4属、thiophanate より高いものを第5属、thiophanate 以下のものを第6属とした。これら段階展開のうち、展開距離の一部を第5表に掲げた。

このように各属は、これら5種の農薬 (指標農薬) によって区分されるため、TLC操作のわずかな差異による展開距離の変動があっても、供試農薬がどの属であるか容易に判別できる。ただ、tetradifon, MCPB-acid のように R_f が2の属にまたがる農薬があるので注意を要する。

第5表中、第3属のⅡとⅢにおける展開距離の大きさの順位はほぼ等しいが、第4属及び第5属におけるⅢとⅣの展開距離の順位は等しくない。

第3属のⅡとⅢ、第4属及び第5属のⅢはそれぞれベンゼンに強く影響され、第4属、第5属のⅣはジオキサンによって影響されると考えられる。

その結果、第4属のⅣではⅢに比べてトリアジン剤の属間距離がかなり高くなった。

このように展開溶媒による展開状況の著しい変化は同定時の重要な指標となる。

第5表 薄層クロマトグラフィーによる農薬の類別

属	No.	条 件 農薬及び類縁化合物	展 開 距 離 (cm)				水に対する溶解度 ²⁸⁾ (ppm)	色 調 ^{d)}	
			I ^{a)}	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ		前	後
1	1	tetrasul	9.6				難 溶	黄 色	淡黄色
	2	aldrin	9.6						淡黄色
	3	chlorfensulphide	9.5						淡黄色
	4	chlorfenethol ethylene	M ^{b)} 9.5 0.3						淡赤色
	5	DDDS	M 9.5 0.3						淡黄色
	6	heptachlor	9.5						黄色
	7	PCNB	M 8.9 10.3						淡黄色
	8	isobenzan	8.7						淡黄色
	9	<i>o,p'</i> -DDT	8.7						淡黄色
	10	<i>p,p'</i> -DDT	8.7						淡黄色
2	1	α -BHC	7.1	11.3			10 難 溶 24	黄 色 黄 色	淡黄色
	2	DCPM	7.1	11.0					黄色
	3	trifluralin	6.8	10.5					黄色
	4	benfluralin	6.5	10.2					黄绿色
	5	CFA	6.5	10.0					
	6	leptophos	6.0	9.5					

2	7	β -BHC	6.0	9.5	5 <10 難 溶 難 溶 10 0.23 7.7 0.25 黄 色 難 溶 難 溶 難 溶	淡黄色		
	8	γ -BHC	5.7	9.3		淡黄色		
	9	E P B P	M 5.7 3.0 6.0	M 9.2 7.5 11.0				
	10	<i>p</i> -nitrochlorobenzene	5.6	9.2		白 色		
	11	dichlofenthion	5.3	8.6				
	12	endosulfan	5.1	8.1		難 溶	黄緑色	
	13	echlomezol	5.0	7.8			緑 色	
	14	2,3,4,6-tetrachloro-4'-nitro diphenyl ether	5.0	7.8				
	15	C N P	5.0	7.7				
	16	chlorpyrifos	4.8	7.7				
	17	phenkapton	4.7	7.5		難 溶		
	18	δ -BHC	4.5	7.5		10	黄緑色	
	19	azoxybenzene	4.1	6.9			淡黄色	
	20	T O P E	3.9	6.6			白 色	
	21	nitrobenzene	3.9	6.5				
	22	2,4-dichloro-2'-nitro diphenyl ether	3.9	6.3				
	23	2,4,6-trichloro-2'-nitro diphenyl ether	3.8	6.2				
	24	endrin	3.6	6.0		0.23	黄緑色	
	25	dichlobenil	3.3	5.4		7.7		
	26	dieldrin	3.2	5.3		0.25	黄緑色	
	27	thioquinox	3.0	5.1			黄 色	
	28	dicofol	3.0	5.0		難 溶	黄緑色	
	29	chlorfenson	2.9	4.8		難 溶	淡黄色	
	30	chlorothalonil	2.6	4.1			橙黄色	
	31	disulfoton	2.6	4.1				
	32	chlorthalmethyl	2.4	3.9				
	2・3	33	tetradifon	2.1		3.5	難 溶	
	3	1	ethion			3.6	12.5	白 色
		2	binapacryl			3.3	12.3	黄 色
		3	E P N			3.3	12.3	黄 色
		4	fenthion			3.9	12.2	
		5	6-cyclohexyl-2,4-dinitrophenoxy acetate			3.0	12.0	黄 色
6		chinomethionate		3.9	11.7	黄 色		
7		dichlone		3.9	11.7	1 黄 色		
8		β -endosulfan		3.5	11.4	黄 色		
9		salithion		3.8	11.4	黄緑色		
10		MCPA-ethyl		3.0~ 5.6	11.4	赤かっ色		

3	11	DNCDE	2.4	11.4			
	12	chlomethoxynil	2.1	11.4			
	13	fenitrothion	2.6	11.3			
	14	amidothioate	2.0	11.0			
	15	pyridinitril	1.5	11.0			
	16	4,4'-dinitro diphenyl ether	1.5	11.0			
	17	oxadiazon	1.5	10.7			淡かっ色
	18	NNN	2.1	10.7			
	19	phenthoate	1.5	10.7			淡かっ色
	20	cyanophenphos	1.5	10.4			
	21	MCPA-cethyl	2.7	10.4			
	22	anilazine	2.7	10.4	難 溶		淡 黄 色
	23	fthalide	2.0	10.2			
	24	PPPS	1.7 0.5	10.2			
	25	dicloran	3.3	10.2		黄 色	黄 色
	26	dialifor	1.2	10.1			
	27	proclonol	2.6	9.9			
	28	vernolate	2.3	9.8			
	29	nitrostylene	1.7	9.8			
	30	phenisobromolate	2.1	9.6			
	31	MCPCA	1.7	9.6			
	32	dichlofluanid	1.7	9.6			黄 緑 色
	33	folpet	1.7	9.6	難 溶		淡 橙 色
	34	chloropropylate	2.0	9.5			淡 黄 色
	35	dichlozoline	2.3	9.5			
	36	phosalonc	1.2	9.5			
	37	pebulate	2.0	9.3			
	38	chlorpropham	2.6	9.0			
	39	cyanophos	1.2	8.9			
	40	dithianon	0.8	8.7			
	41	chlorobenzilate	1.8	8.6			淡 黄 色
	42	benthiocarb	0.2	8.6			
	43	barban	1.2	8.4	15		淡 赤 色
	44	CNPSE	0.9	8.0			
	45	CBA	2.6	7.8			淡 黄 色
	46	2,5-propanil	1.4	7.5			淡 赤 色
	47	methidathion	0.5	7.4			白 色
	48	3,4-dichloroaniline	2.0	7.4		淡かっ色	淡 黄 色

4	1	diazinon	5.7	13.4		かっ色	暗緑色
	2	3 (2,3-dichloro-phenyl)-1-methoxy-1-methylurea	6.6	12.8			
	3	trietazine	3.6	12.5	20		
	4	alachlor	3.9	12.3			かっ色
	5	mecarbam	4.8	11.7			かっ色
	6	malathion	6.2	11.3			暗緑色
	7	<i>o</i> -sec-butylphenyl N-methyl N-methyl aminocarbonyl carbamate	6.3	11.3			
	8	pentachloro-benzylalcohol	3.5	11.3			
	9	pentanochlor	5.0	11.1			
	10	propyzamide	4.8	10.8			白色
	11	prometryne	6.2	10.8	48		
	12	propazine	2.1	10.4	8.6		淡黄色
	13	swep	1.5	10.2			
	14	captan	5.1	9.9	難溶		淡かつ色
	15	ametryne	1.5	9.9			淡かっ色
	16	captafol	6.6	9.8			淡緑色
	17	B P M C	3.0	9.6			
	18	chlorphenamidine	0.8	9.6			淡かっ色
	19	EDDP	2.9	9.5			白色
	20	allyxcarb	3.2	9.5			
	21	atrazine	0.1	9.3	70		淡黄色
	22	phenazineoxide	1.7	8.9		黄色	黄色
	23	terbam	2.7	8.9			
	24	chlorfenvinphos	1.5	8.9			かっ色
	25	propaphos	1.8	8.7			淡橙色
	26	phosmet	5.4	8.6			白色
	27	carbanolate	3.3	8.6			
	28	M I P C	2.6	8.6			
	29	X M C	2.4	8.3			
	30	T C I —65	3.0	8.1			
5	1	cyprazin	1.7	8.1			
	2	C V M P	3.5	8.0			
	3	3 (2,3-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	3.0	8.0			
	4	linuron	4.5	8.0	75		淡黄色
	5	simetryne	2.0	7.7			淡黄色
	6	D S P	6.0	7.5			淡青色
	7	I B P	1.8	7.5			淡かっ色
	8	3 (4-chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	4.2	7.4		淡赤色	かっ色

5	9	MPMC			3.6	7.4		
	10	nitralin			5.9	6.8	黄色	黄色
	11	MCP E			3.2	6.5		淡赤色
	12	CPMC			3.5	6.5		
	13	MTMC			3.2	6.5		
	14	simazine			1.5	6.3	5	
	15	propoxur			2.6	5.9		
	16	diphenamid			2.1	5.7	260	
	17	cypromid			3.6	5.7		淡白色
	18	ACN			4.4	5.4	橙黄色	かっ色
	19	DMCP			2.3	5.4		
	20	carbaryl			3.0	5.4	40	
	21	chlorthiamid			4.4	5.3		淡白色
	22	propanil			2.1	5.1	225	淡黄色
	23	terbacil			1.2	5.1		
	24	dimethachlone			3.0	4.8		淡かっ色
	25	dimuron			1.7	4.8		
	26	credazin			1.5	4.5		
	27	bromacil			1.4	4.4		
	28	3-sec-butyl-5-chloro-6-methyl uracil			0.9	4.2		
	29	phenmedipham			1.8	3.6		
5・6	1	MCPB (acid)			0.5	3.3T ⁶⁾	44~48	
5・6	2	フルオテウロン			0.6	3.3		白色
6	3	bis-(3,4-dichloro phenyl) urea			1.2	3.3		
	4	thiophanate			0.8	3.3		
	5	diuron			0.3	2.7	40	
	6	N-(3,4-dichloro phenyl) N,N'- dimethylurea			0.3	2.7		淡赤色
	7	4-methylsulfonyl-2,6-dinitro- aniline			1.2	2.7	黄色	黄色
	8	3-sec-butyl-6-methyluracil			0	2.7		白色
	9	monuron			0.9T	2.4	230	
	10	chloroxuron			0.3	2.3		淡かっ色
	11	bentazon			0	2.1		淡緑色
	12	naphthyl acetic acid			0.5	2.1		
	13	oxycarboxin			0	2.1		白色
	14	dimethoate			0.3	1.7		
	15	methomyl			0	1.7		白色
	16	DAEP			0	1.1		
	17	griseofulvin			0	1.1		淡緑色

6	18	mecoprop-sodium	0.3	1.1T	895	
	19	dicamb (acid)	0	1.1T	難 溶	
	20	2,4-D (acid)	0	0.6T	725	
	21	M C P A	0	0.6T	1600	
	22	sodium <i>p</i> -chlorophenoxy ₂ acetate	0	0.6T	381	
	23	ethylene thiourea	0	0.6		淡かっ色
	24	fenoprop (acid)	0	0.6T	150	
	25	2,4,5-T (acid)	0	0.3T	280	
	26	menazon	0	0.3		か っ 色
	27	chloramphenicol	0	0.3T		
	28	amitrole	0	0	5.4×10 ⁵	
	29	naptalam (acid)	0	0	200	
	30	2,3,6-T B A	0	0	7700	
	31	4-chloro-2-(hydroxy methyl) phenoxy acetic ₂ acid	0	0		
	32	alkylbenzyl dimethyl ammonium	0	0		黄かっ色
	33	polyoxins	0	0		
	34	blasticidin S	0	0		

a) 展開条件

- I ヘキサン—ベンゼン (7 : 3), 1回
- II ヘキサン—ベンゼン (7 : 3), 2回
- III ヘキサン—ベンゼン (7 : 3), 2回, 更にアセトン—ベンゼン (1 : 39), 1回
- IV ヘキサン—ベンゼン (7 : 3), 2回, アセトン—ベンゼン (1 : 39), 1回, 更にヘキサン—ジオキサン (3 : 1), 2回

b) M: 主なスポット

c) T: ティーリング

d) スポットの検出のため, *o*-tolidine—紫外線法による処理前後の色調

2.2. 各属の特色

第1属は, aldrin, heptachlor, isobenzan 及び *p*, *p'*-DDT などの有機塩素剤のみである。第2属には endrin, dieldrin, α -, β -, γ - 及び δ -BHC などの有機塩素剤, leptophos, dichlofenthion, chlorpyrifos 及び phenkapton など6種類の有機リン剤の外, 5種類のジフェニルエーテル系除草剤がある。第3属には, EPN, ethion 及び fenthion など11種類の有機リン剤があり, 各属のうち有機リン剤が最も多い。

この外, 3種類のジフェニルエーテル系除草剤があるが, この属の化合物は一般に化学構造上の特色が明確でない。

第4属には diazinon, mecarbam, malathion 及び propaphos など7種類の有機リン剤, BPMC, terbam, MIPC 及び XMC など8種類のカーバメート剤, 5種類のトリアジン剤, 1種類の尿素系除草剤が含まれる。ま

た, 第4属と第5属の化合物の性質は比較的類似しているため, 両属にまたがるものが7種類もあった。第5属には種4類の有機リン剤, 6種類のカーバメート剤, 3種類のトリアジン剤, 3種類の尿素系除草剤, 2種類のウラシル系除草剤があり, 第6属には3種類の有機リン剤, 6種類の尿素系除草剤, 1種類のウラシル系除草剤の外, 11種類のフェノキシ系除草剤が含まれている。また, chloramphenicol, oxycarboxin, griseofulvin, alkylbenzyl dimethylammonium chloride, polyoxins, blasticidin S のような複雑なものがある。

このように各属と所属化合物の化学構造との間には, 有機リン剤を除けば密接な関係が認められた。

有機リン剤は第1属以外のすべての属に認められた。

第1節の要旨

- 1) 184種類の農薬及び類似化合物をTLCによって

6つの属に類別した。

プレート上で属と属の境界を明確にするため指標農薬として α -BHC (または DCPM), dichlone, captafol, linuron, thiophanate を用いた。同一属内では化合物の展開距離の大きさに従って配列した。

2) 各属は化合物の化学構造の差異によって、ほぼ類別することが出来た。

すなわち、有機塩素剤は第1—2属、ジフェニルエーテル系除草剤は第2—3属、カーバメート剤及びトリアジン剤は第4—5属、尿素系除草剤は主に、第5—6属だが、第4属にも1種類認められた。ウラシル系除草剤は第5—6属、フェノキシ系除草剤及び chloramphenicol, griseofulvin, polyoxins など複雑なものは第6属に所属した。有機リン剤は主に第2—4属であったが第1属以外のすべての属に認められた。

第2節 属の設定と農薬の性状

各属と農薬の化学構造との間に密接に関係が認められたが、有機リン剤のような例外もあった。

そこで各属の農薬の性状について更に検討した。

極性の異なる展開溶媒で段階展開し、展開距離の大きいものから、順次、属を設定したので、各属間の農薬の極性には規則性があると予想される。

また、有機化合物の性状を表わすものとして、双極子能率、透電恒数など分子内静電性に基づく恒数を用いることが多いが、有機概念図を適用した方がより化学的事実と一致すると云われており²⁹⁾、有機概念図を用いて各属の農薬の性状を検討した。

1. 実験材料と方法

農薬及び試料溶液： 第6表に掲げた農薬の純品を用い、2,4-D (acid) と MCPA は 5 ppm, その外は 1 ppm のヘキサン溶液を供試した。

極性度合の判定法： 10 ml の共せん試験管に試料溶液 5 ml, 蒸留水 5 ml を加える。これを 20°C の水そうに没し、時々、振とうしながら 2 時間放置した。GLC を用いてヘキサン相中の各農薬量を測定し、これを供試農薬量で除した値、すなわち k -値³⁰⁾ を算出した。

この値の大、小によって農薬の極性度合を判定した。

2. 結果及び考察

2.1. 属と農薬の極性

第6表に実験結果を掲げた。第1属の aldrin, heptachlor, 第2属の CNP, nitrophen, chlorpyrifos, leptophos の k -値は 0.96% 以上でこれら農薬の極性が少ないことが分かる。

第6属の 2,4-D (acid), MCPA の k -値は 0.14 以下で大部分が水相に移行し、これら農薬の極性が大きいことが示された。また、第4属、第5属の農薬では diazinon, propoxur, atrazine などは両者の中間的値を示し、MTMC, propazine は第1, 2属とほぼ同じ値を示した。更にヘプタン—90%—エチルアルコール相間の k -値は第7表のとおりで³⁰⁾、農薬の所属と極性の関係が一層明らかになる。極性度合の判定法としてこのような方法を用いることは、議論の余地はあるが、第1属から第6属になるにしたがって農薬の極性はほぼ増大していた。

第5表の水に対する溶解性²⁸⁾ はかなりの例外はある

第6表 ヘキサン—水相間の各属農薬の k -値

属	農薬	k -値	属	農薬	k -値
1	aldrin	0.96	4	propazine	0.99
	heptachlor	0.98		diazinon	0.84
2	CNP	0.99		atrazine	0.35
	nitrophen	0.98	5	MTMC	0.97
	chlorpyrifos	0.99		propoxur	0.37
	leptophos	0.96	6	2,4-D (acid)	0.14
				MCPA	0.03

注：2,4-D (acid) と MCPA は 5 ppm, その他は 1 ppm ヘキサン溶液を用い、各 5 ml を蒸留水 5 ml と 20°C で 2 時間分配したときの k -値。

第7表 ヘプタン—90%—エチルアルコール相間の各属農薬の k -値³⁰⁾

属	農薬	k -値	属	農薬	k -値
1	aldrin	0.76	3	EPN	0.24
	heptachlor	0.71		dichlone	0.34
	PCNB	0.82		endosulfan (II)	0.34
	isobenzan	0.73		anilazine	0.17
	<i>o,p'</i> -DDT	0.68		folpet	0.23
	<i>p,p'</i> -DDT	0.64		chlorbenzilate	0.28
2	trifluralin	0.72	4	diazinon	0.39
	lindan	0.41		malathion	0.14
	endosulfan (I)	0.64			
	endrin	0.54			
	dicofol	0.32			
	tetradifon	0.40			

が、第1属から第6属にしたがって増大している。

このように属によって農薬の極性や水に対する溶解性が異なるので、試料から農薬を抽出したり、クリーンアップする際には、これらの点を十分考慮する必要がある。

2.2. 各属の農薬への有機概念図の適用

有機概念図は有機化合物の性状を予測するために提案されたもので²⁹⁾、有機化合物の物理性が共有結合の集積による炭化水素の「有機性」と置換基に存在する静電性の影響による「無機性」との2因子から成り立つものとの考えに基づいている。実用上の便宜のため炭素1個を数値20として、有機性はその倍数、無機性は基準として水酸基の沸点への影響力を100とし、他の置換基の数値はそれとの比較によって各々に一定の数値が表示されている。

農薬製剤の物理性を検討するため、有機概念が応用された^{31,32)}。数値の適用方法として、例えば、ethylparathionの場合、一つは $\text{O} > \text{P} - \text{O}$ に該当するものが見当たらないのでエステル結合であるとの解釈で $-\text{COOR}$ の値を代用し、また $3\text{P} = \text{S}$ は $-\text{N} = 0$ とそれぞれに

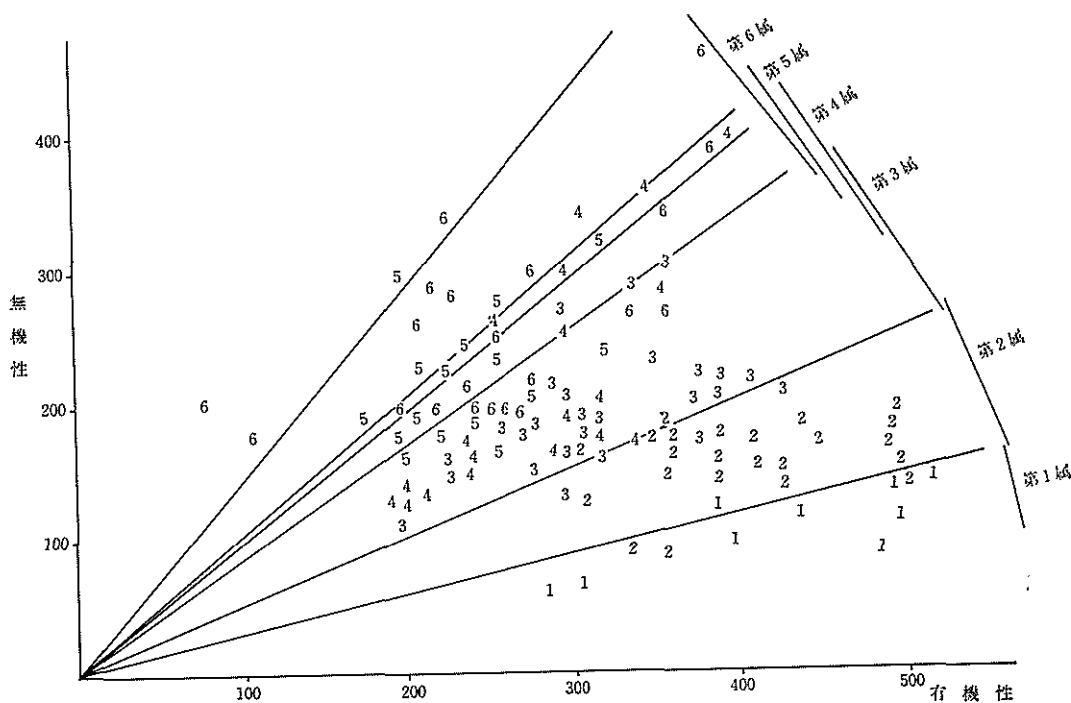
同族元素で対応しているため $-\text{N} = 0$ の値を代用する方法、もう一つは化学構造を無視して、 $-\text{S} - \text{S}, > \text{P}$ の値を機械的に適用する方法がある。しかし経験的事実は後者の方がより適合していると云われる³¹⁾。

本節では数値が表示されていないトリアジン核、 $\text{P} = 0$ などを有する農薬は除外し、その他の農薬に有機性、無機性の数値を機械的に適用した。

第5図に各属との関連で農薬の概念図を掲げた。

第1属から第6属になるにしたがって無機性が増大している。有機(A)、無機(B)両性の比率近縁の関係²⁹⁾を見るため、A/Bを算出した結果、大部分の農薬において第1属 5.9—3.5；第2属 3.8—1.9；第3属 2.1—1.1；第4属 1.6—0.9；第5属 1.4—0.9；第6属 1.3—0.5となった。これらの数値は第1, 2, 3属の差異をよく示している。第4, 5, 6属ではA/B値が漸減しているが、互に重複している。

有機リン剤について有機性、無機性を検討した(第8表)。第2属から第6属になるにしたがって有機性は減少、無機性は増大の傾向が認められ、A/Bは明らかに減少していた。このことは有機リン剤のエステル部分の



第5図 各属農薬の有機性及び無機性
注：図中の数字は、該当属の農薬を示す。

第8表 有機リン剤の有機性・無機性

属	農 薬	有機性 (A)	無機性 (B)	A/B
2	leptophos	470	180	2.61
	dichlorfenthion	350	175	1.96
	chlorpyrifos	370	255	1.45
	phenkapton	450	175	2.90
	E P B P	390	170	2.30
	disulfoton	310	160	1.94
3	E P N	380	220	1.73
	amidothioate	350	235	1.49
	ethion	400	280	1.43
	fenthion	310	175	1.77
	fenitrothion	320	225	1.42
	phenthoate	340	215	1.58
	cyanophenphos	390	220	1.77
	dialifor	420	375	1.12
	phosalone	350	325	1.07
	cyanophos	270	225	1.20
	methidathion	270	375	0.72
	salithion	230	165	1.39
4	diazinon	300	290	1.11
	mecarbam	310	335	0.93
	phosmet	350	365	0.96
	malathion	300	260	1.15
5	D S P	350	335	1.05
6	dimethoate	210	275	0.76
	D A E P	230	275	0.84
	menazon	230	440	0.52

構造が複雑、多様であることに原因すると考えられ、また、第3属に有機塩素剤 folpet, fthalideがあるが、A/B値はそれぞれ1.21; 2.06となり、この値は第3属のものに相当し、第1属の aldrin 4.00; DDT 5.88 に比べて明らかに小さい。

以上のように各属の農薬は有機塩素剤、カーバメート剤などのように化学構造、性質が互に比較的似ている。しかし、有機リン剤のごとく有機性、無機性の比に大きな開きのあるものは、それらの値に対応した属に類別されている。

第2節の要旨

1) 農薬の ρ -値からその極性の度合を判定した結果、第1属から第6属になるにしたがって農薬の極性が增大する傾向が認められた。

また、水に対する溶解度はこの順にしたがってほぼ高くなっていった。

2) 各属の農薬に有機概念図を適用した結果、有機性 (A)、無機性 (B) の比、A/B値は第1属から第6属でそれぞれ5.9—3.5; 3.8—1.9; 2.1—1.1; 1.6—0.9; 1.4—0.9; 1.3—0.5となり、属が大きくなる程減少した。

また、各属の有機リン剤の有機性、無機性を調べた結果この順に有機性が減少、無機性が増大する傾向が認められた。このことは有機リン剤のエステル部分の構造が複雑、多様なことに原因すると考察された。

3) 各属には有機塩素剤、カーバメート剤など互に類似の化学構造の農薬が含まれているが、有機リン剤のように有機性、無機性の比に大きな開きのあるものは、それらの値に対応した属に類別されていた。

第3節 亜属の設定

第1節で184種類の農薬及び類縁化合物を6つの属に類別したが、各属の農薬数は多く、化学構造の類似しているものが多いため、同定法としても、定量時の前処理法としても不十分である。

同一属内の農薬のより細かい類別、すなわち、亜属を設定する必要がある。

属の設定には化学構造の類似した農薬が同一属に入ることを考慮したが、亜属の設定には、同一属内の農薬混合物を多重展開法及び連続流出法などによる TLC で展開し、数スポットに分離し、分離状況が良好で各スポット中の農薬数が平均化するような展開条件を検討し、農薬をグループに類別した。

このような各グループを亜属として設定した。

またプレート上で亜属間の境を明確にするため、各亜属に対応する指標農薬も定めた。

結果及び考察

1. 第1属の亜属設定

第1属の農薬混合物をアセトン、ジオキサン、酢酸エチル、シクロヘキサン、ヘキサンなどの単独あるいは、混合溶媒で展開したが、各農薬の R_f は互に接近していた。活性炭の帯をシリカの間に挿入したプレートも使用したが分離は改善できなかった。活性化直後のプレートを用い、連続流出法でシクロヘキサンを用いて chlofen-sulphide の黄色スポットが6cm前後になるまで展開すると分離が比較的良好になった(第9表、第1属)。

また、分離はやや劣るが通常の展開法でシクロヘキサンを用い、15cm 展開し、aldrin が12cm、PCNB が8.5cm 前後になるまで2~3回多重展開してもよい。このようにして第1属は3つの亜属に類別した。亜属1には aldrin, tetrasul, chorfenethol ethylene, DDDS,

heptachlor, *o,p'*-DDT があり, このうち chlorfenethol ethylene, DDDS の展開距離は接近しているが, これらのスポットの色調 (第5表) はやや異なっている。heptachlor と *o,p'*-DDT は完全には分離しない。亜属2には quintozene, *p,p'*-DDT, isobenzan があり, これらのうち quintozene はスポットの色調で区別される *p,p'*-DDT と isobenzan は TLC による分離が難しい。亜属3には chlorfensulphide が所属する。

指標農薬としては aldrin, *o,p'*-DDT quintozene, chlorfensulphide を定めた, すなわち, プレート上で aldrin, quintozene はそれぞれ亜属1, 亜属2の上限を示し, chlorfensulphide は亜属3の位置を示す。

2. 第2属の亜属設定

第2属の農薬混合物をシクロヘキサン, ヘキサン-ベンゼン (95:5), ヘキサン-アセトン (95:5), ヘキサン-ジオキササン (95:5) で15cm 展開すると9~10のスポットに分離する。これらのうち, スポットのグループ化が最も容易なヘキサン-アセトン (95:5) で15cm 展開し, trifluralin と chlorpyrifos の展開距離がそれぞれ12cm, 11cmになるまで2~3回多重展開する (第9表, 第2属)。この結果, 4つの亜属を設定した。すなわち亜属1には trifluralin, CPA, endosulfan (type α) など亜属2には α -BHC, dichlofenthion, chlorpyrifos, DCPM, endrin, CNP, phenkapton, leptophos など, 亜属3には γ -BHC, dieldrin, chlorfenson, nitrophen, tetradifon など, 亜属4には dichlobenil, δ -BHC, chlorothalonil, dicofol などが所属する。指標農薬として trifluralin, phenkapton, dichlobenil と δ -BHC を定めた。プレート上で trifluralin は亜属1の位置, phenkapton は亜属2の下限, dichlobenil と δ -BHC は亜属4の上限, 下限をそれぞれ示す。

3. 第3属の亜属設定

第3属の農薬混合物をヘキサン-ベンゼン, ヘキサン-アセトン, ヘキサン-ジオキササン, ヘキサン-酢酸エチルなどで展開し, 分離状況を観察した。その結果, ヘキサン-酢酸エチル (9:1) で15cm, 黄色の dicloran が5cm前後になるまで3~4回多重展開し, 4つの亜属に類別した (第9表, 第3属)。すなわち亜属1には, dichlone, EPN, MCPB-ethyl, anilazine, chloropropylate, chlorpropham, CBA など, 亜属2には amidothioate, dichlozoline, MCPCA, chlorbenzilate など, 亜属3には PPPS, dicloran, dichlofluamid, folpet, barban, CNPSE など, 亜属4には dithianon が所属する。

指標農薬として chloropropylate, dicloran, dithianon を定めた。プレート上で chloropropylate は亜属

1の下限, dicloran は亜属3の上限, dithianon は亜属4の位置を示す。

4. 第4属の亜属設定

第4属の農薬の半数は化学構造が類似のカーバメート剤であり, これらの R_f が接近しているため亜属に類別するのが困難であった。ヘキサン, ベンゼン, 酢酸エチル, 酢酸エチル, ジオキササン, アセトンなどを組み合わせて TLC を行い亜属設定の条件を定めた (第9表, 第4属)。すなわち, ヘキササン-ジオキササン (9:1) で, 15cmのカバープレートを用いる連続流出法 (第7図参照) によって約3時間展開する。また, 若干分離は低下するがこの展開溶媒で3~4回多重展開し, 展開のつど紫外線照射器を用いて trietazine の位置を調べ, trietazine のスポットが12~13cmの距離になるように展開してもよい。

亜属1は trietazine, 亜属2は pentanochlor, pentachlorobenzyl alcohol, prometryne, propazine, など, 亜属3には atrazine, BPMC, swep など, このうち atrazine の一部は亜属4にも入る。亜属4は allyxycarb, terbam, carbanolate, MIPC, captafol, XMC, TCI-65 などであり, 亜属5の chlorophenamidine はティーリングをし, 一部が亜属4に入る。

指標農薬として trietazine, propazine, MIPC, captafol を定めた。trietazine は亜属1の下限, propazine は亜属2の下限, MIPC と captafol はそれぞれ亜属4の上限と下限を示す。

5. 第5属の亜属設定

第5属の農薬混合物を各種の条件で展開した結果, ニトロメタン飽和のヘキサン-ジオキササン (9:1) を用いて連続流出法で約4時間展開し3つの亜属に類別した (第9表, 第5属)。分離の目安として黄色の ACN が5cm 前後になるまで展開する。

亜属1は linuron, MPMC, MTMC, simazine などがあり, このうち MTMC は一部分が亜属2に入る。

亜属2には CPMC, propoxur, diphenamid, carbaryl, propanil など, 亜属3には, dimethachlone, chlorthiamid などが所属する。

指標農薬として diphenamid, ACN, chlorthiamid を定めた。プレート上で diphenamid は亜属2の上限, ACN と chlorthiamid は亜属3の上限, 下限を示す。

6. 第6属の亜属設定

第6属の農薬の中には, 遊離酸やそれらの無機塩が多く通常の展開溶媒ではティーリングが著しい。

酢酸エチル-メタノール (9:1) で15cm, 1~2回展開して, 3つの亜属に類別した (第9表, 第6属)。亜属1には thiophanate, diuron, chloramphenicol,

monuron など、亜属 2 には MCPB (acid), naphthyl acetic acid など、亜属 3 には amitrole, mecoprop, 2,4-D (acid), MCPA, dicamba (acid), sodium *p*-chlorophenoxy acetate, 2,4,5-T (acid), fenoprop (acid), naptalam (acid), 2,3,6-TBA (acid), 4-

chloro-2-(hydroxymethyl) phenoxy acetic acid [などが所属する。

指標農薬として monuron は亜属 1 の下限, naphthyl acetic acid は亜属 2 の下限を示す。

第 9 表 各属の亜属
第 1 属

農薬及び 類縁化合物	亜 属				
	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
tetrasul	10.8				
aldrin	12.0				
chlorfensulphide			5.7		
chlorfenethol ethylene	10.1				
DDDS	9.9				
heptachlor	9.3				
quintozene		7.5			
isobenzan		6.9			
<i>o,p'</i> -DDT	8.7				
<i>p,p'</i> -DDT		7.2			
指 標 農 薬					
aldrin	12.0				
<i>o,p'</i> -DDT	8.7				
quintozene		7.5			
chlorfensulphide			5.7		

第 2 属

農薬及び 類縁化合物	亜 属				
	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
α -BHC		9.9			
D C P M		10.2			
trifluralin	11.3				
benfluralin	11.3				
C P A	11.9				
leptophos		10.2			
β -BHC			6.5		
γ -BHC			7.7		
E P B P		10.3			
<i>p</i> -nitrochloro-benzene		10.3			

dichlofenthion		10.1		
α -endosulfan	11.3			
echlomezol 2	11.3			
2,3,4,6-tetrachloro-4'-nitrodiphenyl ether		9.1		
CNP		9.4		
chlorpyrifos		10.3		
phenkapton		8.9		
δ -BHC				3.5
azoxbenzene		10.2		
TOPE		8.9		
2,4-dichloro-2'-nitro-diphenyl ether		8.9		
nitrophen			7.2	
2,4,6-trichloro-2'-nitrodiphenyl ether			6.6	
endrin		9.4		
dichlobenil				6.3
dieldrin			8.6	
thioquinox		10.7		
dicofol				4.8
chlorfenson			6.8	
chlorothalonil				4.9
disulfoton			8.8	
chlorthalmethyl			7.6	
tetradifon			7.1	
指 標 農 薬				
trifluralin	11.3			
phenkapton		8.9		
dichlobenil				6.3
δ -BHC				3.5

第 3 属

農薬及び 類縁化合物	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
ethion	10.5				
binapacryl	9.8				
EPN	8.4				
fenthion	8.0				
6-cyclohexyl-2,4-dinitrophenoxy- acetate	M 9.1 8.7				
chinomethionat	7.9 M11.3				

dichlone	8.8		
β -endosulfan		5.8	
salithion		7.3	
MCPA-ethyl	8.9		
DNCDE			5.1
chlomethoxynil		6.9	
fenitrothion		6.6	
amidothioate		M 6.6	5.1
pyridinitril		6.3	
4,4'-dinitrodiphenyl ether		6.0	
oxadiazon	7.7		
NNN		6.3	
phenthoat	7.5		
cyanophenphos		6.5	
MCPB-ethyl	8.8		
anilazine	8.2		
fthalide		6.5	
P P P S		6.3	4.4
dicloran			5.1
dialifor			4.3
proclonol	7.7		
vernolate	11.4		
nitrostylene			3.6 5.0
phenisobromolate	7.5		
M C P C A		6.2	
dichlofluanid			4.7
folpet			3.9
chloropropylate	7.5		
dichlozoline		6.5	
phosalone			5.0
pebulate	11.7 13.4		
chlorpropham	7.5		
cyanophos		7.1	M 4.2
dithianon			2.2
chlorobenzilate		6.0	
benthiocarb	8.2 10.0		
barban			3.8
C N P S E			3.9

C B A	9.0	6.7		
2,5-propanil		M 6.3	2.9	
methidathion			3.5	
3,4-dichloro-aniline			2.6	
指 標 農 薬				
chloropropylate	7.5			
dicloran			5.1	
dithianon				2.2

第 4 属

農薬及び 類縁化合物	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
diazinon	8.4				
3-(2,3-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	8.1				
trietazine	M 7.5		3.9		
alachlor	7.7				
mecarbam		6.1			
malathion		5.6			
<i>o</i> -sec-butylphenyl N-methyl N-methyl aminocarbonyl carbamate		6.3			
pentachloro benzyl alcohol		5.5			
pentanochlor		5.3			
propyzamide		5.0			
prometryne		5.5			
propazine		4.9			
swep			4.1		
captan				3.5	
ametryne			3.9		
captafol				2.6	
B P M C			3.7		
chlorphenamidine					T 1.5
EDDP				3.5	
allyxycarb				M 3.0	1.1
atrazine			3.7		
phenazineoxide	7.5	4.9			
terbam				3.2	
chlorfenvinphos				3.0	
propaphos				3.2	
phosmet				2.6	

carbanolate				3.0
M I P C				3.5
XMC				3.1
T C I -65				3.1
指 標 農 薬				
trictazine	7.5			
propazine		4.9		
M I P C				3.5
captafol				2.6

第 5 属

農薬及び 類縁化合物	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
cyprazin	10.8				
C V M P	8.5				
3 (2,3-dichlorophenyl)-1,1- dimethylurea	9.5				
linuron	8.5				
simetryne	9.7				
D S P		6.5			
I B P	9.2				
3(4-chlorophenyl)-1-methoxy-1- methylurea	8.6				
M P M C	8.3				
nitralin			3.3		
M C P E	7.7				
C P M C		7.0			
M T M C	8.4				
simazine	8.3				
propoxur		7.0			
diphenamid		7.0			
cypromid		5.8			
A C N			4.4		
D M C P		5.7			
carbaryl		4.6			
chlorthiamid			2.5		
propanil		6.0			
terbacil		4.7			
dimethachlone			2.6		
dimuron			3.2		

credazin			4.4		
bromacil			3.4		
2- <i>sec</i> -butyl-5-chloro-6-methyluracil			2.9		
phenmedipham			2.6		
指 標 農 薬					
diphenamid		7.0			
A C N			4.4		
chlorthiamid			2.5		

第 6 属

農薬及び 類縁化合物	展 開 距 離 (cm)				
	1	2	3	4	5
MCPB (acid)		7.6			
フルオチウロン	11.0 12.8				
bis-(3,4-dichloro phenyl) urea	13.1				
thiophanate	12.7				
diuron	10.6				
N-(3,4-dichlorophenyl) N',N'-dimethylurea	10.4				
4-methylsulfonyl-2,6-dinitro-aniline	12.8				
3- <i>sec</i> -butyl-6-methyluracil	10.1				
monuron	M 9.8 13.2				
chloroxuron	10.3				
bentazon	11.9	8.0			
naphthylacetic acid		5.4			
oxycarboxin	10.8				
dimethoate	9.8				
methomyl		8.9			
D A E P		8.4			
griseofulvin	10.1				
mecoprop-sodium			T 1.3		
dicamba (acid)			T 2.3		
2,4-D			T 1.1		
M C P A			T 1.3		
sodium <i>p</i> -chloro-phenoxy acetate			T 0.8		
ethylene thiourea		7.2			
fenoprop (acid)			T 1.8		
2,4,5-T (acid)			T 1.2		
menazon			T 0.9		

chloramphenicol	10.9 12.0			
amitrole			2.6	
naptalam (acid)			T 1.0	
2,3,6-TBA			T 1.9	
4-chloro-2-(hydroxy methyl) phenoxy acetic acid			T 0.8	
alkylbenzyl dimethyl ammonium			0.9	
polyoxins			0.4	
blasticidin S			0.9	
指 標 農 薬				
monuron	9.8			
naphthylacetic acid		5.4		

展開条件:

- 第1属 シクロヘキサンの、15cmのカバープレートを用いる連続流出法において展開する。
 第2属 ヘキサン-アセトン (95:5) で、15cm、2~3回多重展開する。
 第3属 ヘキサン-酢酸エチル (9:1) で、15cm、3~4回多重展開する。
 第4属 ヘキサン-ジオキサン (9:1) を用いて上記の連続流出法で約3時間、展開する。
 第5属 ニトロメタンで飽和したヘキサン-ジオキサン (9:1) を用いて上記の連続流出法で約4時間展開する。
 第6属 酢酸エチル-メタノール (9:1) で、15cm、1~2回多重展開する。
 a) M: 主なスポット T: ティーリング

第3節の要旨

TLCによって各属ごとに亜属を設定した。

第1属はシクロヘキサンを用い、連続流出法で3つの亜属に類別した。指標農薬として aldrin, *o,p'*-DDT, quintozone, chlofensulphide を用いた。

第2属はヘキサン-アセトン (95:5) を用い、多重展開法で4つの亜属に類別した。指標農薬として trifluralin, phenkapton, dichlobenil, β -BHC を用いた。

第3属はヘキサン-酢酸エチル (9:1) を用い、多重展開法で4つの亜属に類別した。指標農薬として chloropropylate, dicloran, dithanon を用いた。

第4属はヘキサン-ジオキサン (9:1) を用い、連続流出法で5つの亜属に類別した。指標農薬として trietazine, propazine, MIPC, captafol を用いた。

第5属はニトロメタン飽和のヘキサン-ジオキサン (9:1) を用い、連続流出法で3つの亜属に類別した。指標農薬として diphenamid, ACN, chlorthiamid を用いた。

第6属は酢酸エチル-メタノール (9:1) で、1~2回展開して3つの亜属に類別した。指標農薬として, monuron, naphthylacetic acid を用いた。

このようにして、6属22亜属を設定し、184種類の農薬及び類縁化合物を類別した。

第2部 農業の系統的分析法

第1章 予備的検討

第1部においてはTLCを用いて農業を系統的に分離した結果を記載した。しかし、食品や環境試料の分析においては混在物が多量に存在するため、試料抽出液を濃縮して直ちにTLCに供することは、かなり困難であると予想される。そこで先ずCCを用いて試料を大別し、次いで各フラクションをTLCで分別し、更にGLCを用いて各農業を分別定量することが賢明であると考えられる。

そこでこのような方針で農業の系統分析法を確立するため予備的検討を行った。

すなわち、代表的農業20種を選んでシリカゲルによるCCで溶媒の極性を順次高くして溶出させることによって5つのフラクションに大別し、ついで各フラクション中の農業をTLC及びGLCによって分離することを試み、満足な結果を得た。

更に従来相互分離が困難とされていたカーバメート系農業の分離を検討し、TLC及びトリフルオロアセチル化後GLCを行うことにより分離しうることを確認した。

第1節 化学構造上代表的な20種類の農業の分離・同定³⁹⁾

1. 実験材料と方法

シリカ： CC用にはマリンクロッド社製シリカゲル(100メッシュ)。110°Cで2時間以上活性化した後乾燥箱中で1時間放冷したもの。

TLC用は第1部第1章第1節に準ずる。

プレート： 同上

供試農業： 第11表に掲げた農業の純品

クロマト管： 内径1.5 cm, 長さ30 cm

ガスクロマトグラフ： ウィルケンス社製M. 680。

検出器は³IIによる電子捕獲型。カラムは内径1/8インチ, 長さ5フィートでガラス製。

紫外線照射器： 第1部第1章第2節に準ずる。

紫外線灯： 同上

検出方法

紫外線法及びo-tolidine—紫外線法： 同上

クロルベンジレートの発色法： 濃硫酸10 mlに37%ホルマリン0.2 mlを加えた溶液の1滴を、プレート上のクロルベンジレートの存在と思われる場所に滴下

する。

トリアジン剤の発色法： プレートに70% pyridineを噴霧し、100°Cで30分加温した後、9N—水酸化ナトリウムを噴霧する。

アエリン骨格を有する農業の発色法： プレートに25%硫酸を噴霧し、110°Cで30分加熱し放冷後、1%亜硝酸ソーダ・1N—塩酸溶液(用時調製)を噴霧し、プレートを熱風で乾燥後、0.2% N-(1-ナフチル)エチレンジアミン—塩酸塩溶液を噴霧する。

2. 結果及び考察

2.1. カラムクロマトグラフィー

カラムの底部にあらかじめアセトンで洗浄した少量の脱脂綿を詰めた後、前記のシリカ5 gを十分タッピングしながらカラムに充てんする。

別に第11表の20種類の農業の合計量20 mgを活性していないシリカ0.5 gと十分混合し、カラムに定量的に入れる。試料の上部に少量のガラスウールを加えて、ガラス棒で十分詰めた後、第10表の展開溶媒を用いて順次展開する。展開溶媒の上部に窒素ガス圧をかけて溶出速度を1分間1 mlの割合に調節する。

この方法によって20種類の農業は5フラクションに分別された。

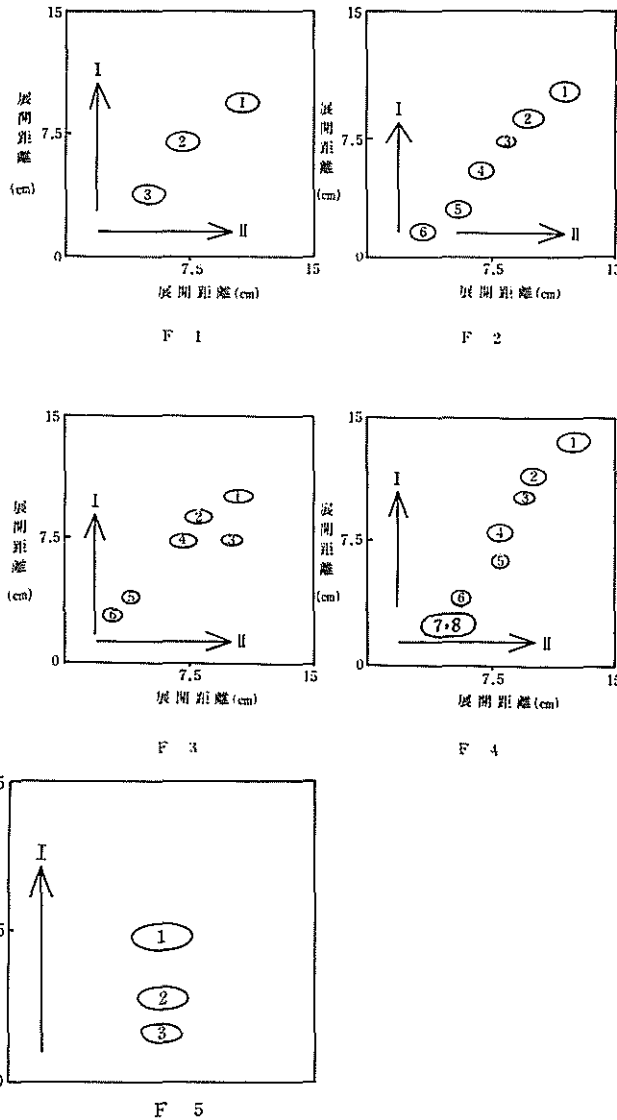
第10表 カラムクロマトグラフィーによる20種類の農業の分離

フラクション No.	展 開 溶 媒	使用量 ml
1	ヘキサン—ベンゼン (8:2)	80
2	ヘキサン—ベンゼン (1:1)	45
3	ヘキサン—ベンゼン (3:7)	75
4	ヘキサン—酢酸エチル—アセトン (8:1.5:0.5)	70
5	アセトン	80

2.2. プレート上での農業の確認

CCで分別された各フラクションの一部を濃縮し、第6図に掲げる条件でTLCで二次元展開を行い、紫外線法またはo-tolidine—紫外線法で各農業のスポットを観察した。

フラクション4(F4)のchlorobenzilateはIの発色法によって赤色となり確認できる。このLe Rosen反応は神田ら⁶⁾によって農業の確認に用いられたもので、芳



第6図 薄層クロマトグラフィーによる各フラクション中の農薬の分離

- F 1 ; (1) quintozene, (2) *p, p'*-DDT, (3) pentachlorophenylacetate.
 F 2 ; (1) pentachlorophenyl acetate, (2) dichlorofenthion, (3) *p*-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether, (4) endrin, (5) nitrophen, (6) chlorfenson.
 F 3 ; (1) chlorfenson, (2) tetradifon, (3) chlorothalonil, (4) dichlone, (5) chloroprotham, (6) chlorbenzilate.
 F 4 ; (1) dichlone, (2) chloroprotham, (3) chlorobenzilate, (4) pentanochlor, (5) swep, (6) propazine, (7) propanil, (8) chlorthiamid.
 F 5 ; (1) diuron, (2) chlorthiamid, (3) chloramphenicol.

展開条件 :

- F 1 ; (I) ヘキサン-ベンゼン (9 : 1),
 (II) ヘキサン
 F 2 ; (I) ヘキサン-ベンゼン (9 : 1), 2回,
 (II) ヘキサン-ベンゼン (9 : 1)
 F 3 ; (I) ヘキサン-ベンゼン (7 : 3), 2回,
 (II) ヘキサン-アセトン (9 : 1)
 F 4 ; (I) ヘキサン-アセトン (9 : 1) + ヘキサ
 ンベンゼン (7 : 3),
 (II) ヘキサン-アセトン (9 : 1) + ヘキサ
 ンベンゼン (7 : 3), 2回
 F 5 ; (I) ヘキサン-アセトン (7 : 3)

第11表 各フラクションの農薬の保持時間と回収率

農 薬	フラク ション No.	保 持 時 間 (分)				回 収 率 (%)
		A ^{a)}	B	C	D	
quintozene	1	2.7		2.0		100
p,p'-DDT		13.3		{11.5 14.7		100
pentachlorophenyl acetate		3.1		2.1		100
pentachlorophenyl acetate	2	3.1		2.4		5
nitrophen		19.4		9.3		100
p-nitrophenyl 2,4,6-trichloro- phenyl ether		24.8		12.9		100
dichlofenthion		3.8		2.8		100
endrin		24.6		{10.6 16.2		75
chlorfenson		17.4		6.8		26
dichlofenthion		3	3.8		2.8	
endrin	24.6			{10.6 16.2		28
chlorfenson	17.4			6.8		80
chlorothalonil	7.8			2.1		100
tetradifon	57.5			24.7		100
dichlone	4.8			2.3		20
chlorpropham	— ^{b)}		4.6	—		trace ^{c)}
chlorobenzilate	13.4			11.0		trace
dichlone	4		4.8		2.3	
chlorpropham		—	4.6	—		66
chlorobenzilate		13.4		11.0		100
swep		3.3		2.1		100
propanil		7.9		4.7		100
pentanochlor		—	{ 2.6 4.6	—		98 ^{c)}
propazine		—		1.8		100 ^{c)}
chlorthiamid		1.1		0.4		90
chlorthiamid		5	1.1		0.4	
diuron	0.5			0.4		105 ^{c)}
chloramphenicol	—			—	13.5	100 ^{d)}

a) A : 5%シリコンDC, QF-1/ガスクロムQ (80~100
メツシュ), カラム温度169°C, 窒素流速10 ml/分
B : 同 上, 窒素流速40 ml/分
C : 5%高真空グリース/クロモソルプW (AW) (40~60
メツシュ), カラム温度169°C, 窒素流速23 ml/分
D : 同 上, カラム温度185°C, 窒素流速23 ml/分

b) ピーク認められず
c) 臭素誘導体の値
d) シリル誘導体の値
e) 分光光度法による測定

香族化合物が存在すると色々の発色を fenthion, diazinon, EPN では濃褐色, dichlorvos, malathion, fenitrothion は濃赤褐色, trichlorfon は濃黄褐色, endrin は橙黄色, DDT は黄褐色, dicofol, chlorobenzilate は濃赤褐色になる。F3, F4 の農薬のうち, chlorobenzilate のみがこの反応に陽性であり, 検出感度は1スポット当り1 μ g以下であった。また, F3, F4 及び F5 の chlorpropham, swep, propanil, pentanochlor, diuron などに I のアエリン骨格を有する農薬の発色法を試みた結果, それぞれ赤色に変化し確認できた。この確認法は Coha ら³⁴⁾の方法を若干改善したもので, これら農薬の検出感度は1スポット当り1 μ g以下であった。F4 の propazine にトリアジン剤の発色法を試みたところ黄色に変化し確認できた。

この検出感度は1スポット当り3 μ gであった。F4 の propazine 以外の農薬はこの発色をしない。ここではカーバメート剤は供試されていないが, F4, F5 の農薬にカーバメート剤の発色法³⁵⁾を試みた。dichlone の黄色が赤変し, chlorthiamid, chlorpropham がすやかに橙色になったが, 他は発色しなかった。

参考までに試験した結果, XMC, CPMC, TCI-65 は橙色, MTMC は赤色, APC は黄色となった。

2.3. ガスクロマトグラフィー及び分光光度法による定量

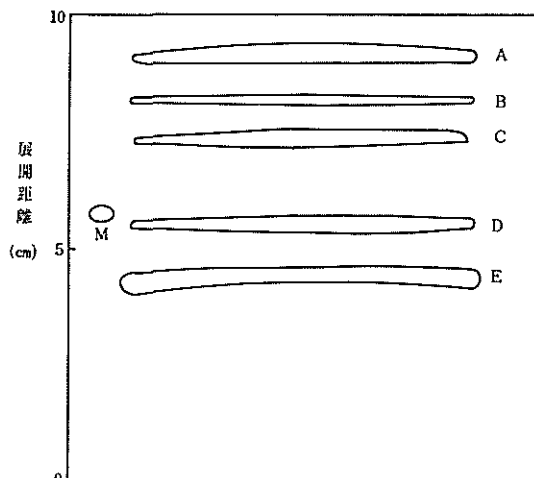
大部分の農薬は G L C によって更に確認し, 定量した。第11表に各農薬の t_R ならびに全操作を通しての回収率を掲げた。農薬によっては隣接する2つのフラクションに認められるが, 例えば F3 の chlorfenson, F4 の chlorthiamid のように, その場合でも dichlone 以外は1つのフラクションに65%以上回収できた。

dichlone は F3, F4 に認められ, 回収率は30%以下であった。この原因を調べるため dichlone のアセトン溶液に chlorfenson, tetradifon, endrin, chlorpropham, chlorothalonil を別々に加え, 室温で一晩放置し, これらの溶液をプレートに添付し, ヘキサン-ベンゼン (7:3) で3回展開した。chlorpropham と dichlone 溶液の場合, 原点に橙色の未知物質が認められた。dichlone と chlorpropham の混合直後に T L C を行っても, これは認められなかった。従って dichlone の回収率が低いのは, 分析操作の過程で chlorpropham と反応するためと推察できる。F4 の chlorpropham と pentanochlor は G L C で直接定量することが困難であるので, 加水分解し, 臭素化した後, G L C に注入しなくてはならない。これらの定量には, まず, F4 の溶出物を連続流出法による T L C (第7図) にか

上の chlorpropham と pentanochlor の2つの吸着帯をかきとりアセトンで溶出後, Gutenmann ら³⁶⁾の方法によって臭素化し, 定量する。chlorobenzilate や dichlone はこの方法を妨害しない。propazine はプレート上の吸着帯をかきとり, アセトンで溶出した後 anilazine の分析法³⁷⁾に準じて定量した。propazine の吸着帯に含まれる swep はこの分析法を妨害しない。F5 の diuron は G L C でピークが認められるが定量するには適切でなかった。F5 の溶出物を第6図の条件で T L C を行い, diuron の吸着帯をかきとり Bleidner ら³⁸⁾の方法で比色した。

chloramphenicol は G L C に直接かけられない。次の方法でシリル化した後, ガスクロマトグラフに注入し定量した。すなわち, chloramphenicol 約20 μ gを含むアセトン溶液1mlを10mlの共せん試験管に入れ, アセトンを減圧除去する。次に, 25% N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド・アセトニトリル溶液200 μ lを加え, 油浴上で40°C, 15分間加温する。アセトニトリル1mlを加えた後, この液3 μ lを第11表の条件でガスクロマトグラフに注入する。

検量線は20~60 ngの範囲で直線性であった。



第7図 連続流出法によるF4の農薬の薄層クロマトグラム^{a)}

- A. chlorpropham, chlorobenzilate, dichlone ;
 - B. pentanochlor ;
 - C. swep, propazine ;
 - D. propanil ;
 - E. chlorthiamid.
- M : A C N (指標農薬)

a) カバープレートは原点より9cm幅のものを用い, プレート表面より0.2cmの位置にする。黄色のACNが原点から6.0cmになるまでヘキサン-アセトン (9:1) で展開を行う。

第1節の要旨

第1部の分析法をCC, TLC, GLCを順次組み合わせた系統的分析法に発展させるに先立ち、予備試験として化学構造上代表的な20種類の農薬混合物を相互分離し、同定し、全操作を通しこの回収率を測定した。

その結果、CCで20種類の農薬を5フラクションに分別し、これらフラクション中の農薬をTLCや発色反応で確認した。定量には直接または臭素化、シリル化などの処理をした後、GLCを行った。また、必要によってはあらかじめTLCによって数グループに分別した後、GLCや分光光度法で定量した。また chloramphenicol のガスクロマトグラフ法も開発した。

以上によってCC, TLC, GLCを順次組み合わせた系統的分析法設定の可能性が得られた。

第2節 13種類のカーバメート剤の分離・同定³⁹⁾

1. 実験材料と方法

供試農薬： 第12表に掲げた農薬の純品、

プレート： 第1部第1章第1節に準ずる。

クロマト・オープン： 三田村理研製（ファン、×4）

ガスクロマトグラフ： 日本電子製 110型⁶³Ni、による電子捕獲型検出器・カラムは内径3mm、長さ1.5mでガラス製。

紫外線照射器： 第1部第1章第1節に準ずる。

2. 結果及び考察

2.1. 分析操作

プレートを酢酸—メタノール（3：17）に静かに浸し

た後、熱風で乾燥する。このプレートに13種類のカーバメート剤の合計量0.5mgを含んだアセトン溶液を帯状に添付する。別にACN、5mg/mlのアセトン溶液1滴を指標農薬としてプレートの端部に添付した後、連続流出法でヘキサノジオキサソ（9：1）で展開する（第10図）。

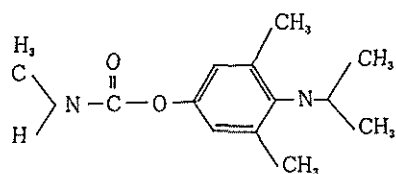
展開はクロマト・オープンの中でファンを回転しながら40°Cで、黄色のACNが原点から4.0cmになるまで行う。クロマトグラムは第10図に掲げたように4グループに分別できる。

プレート上のこれらグループの吸着帯をかき取り、各グループのカーバメートを25mlのメスフラスコにアセトンで溶出する。

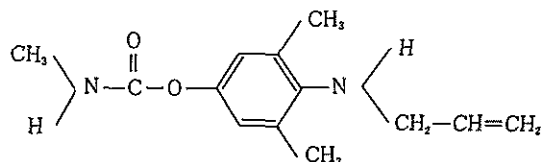
これらの溶液の5mlを別々の10ml共せん試験管に正確にとり、アセトンを減圧除去する。次いで、各試験管に酢酸エチル0.2ml、無水トリフルオロ酢酸0.2mlを加える。試験管を密せんした後、室温で暗所に24時間放置する。次に、エチルエーテル0.3ml、ヘキサン・エーテル相が5mlとなるようにヘキサソを加えた後、3mlの蒸留水で3回洗浄し、過剰の無水トリフルオロ酢酸を除去する。無水硫酸ナトリウムを少量加え、第12表条件でガスクロマトグラフに注入する。

2.2. 薄層クロマトグラフィー

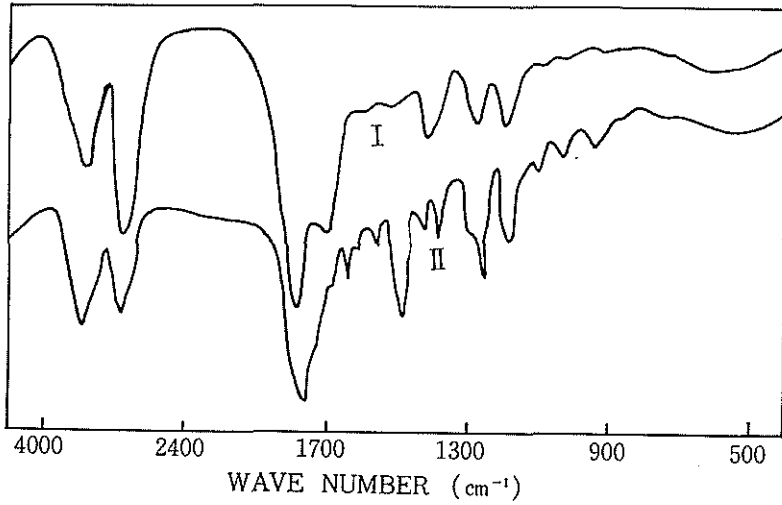
13種類のカーバメート剤を3～4グループに分別するには通常の展開溶媒、ヘキサン、ベンゼン、アセトン、酢酸エチル、メタノールの単独または混合溶媒では困難であった。allyxcarbはプレート上で一部が分解した。IRスペクトルやGC—MSで分解物を調べた結果（第8、9図）、次の化学構造を有することが推察された。



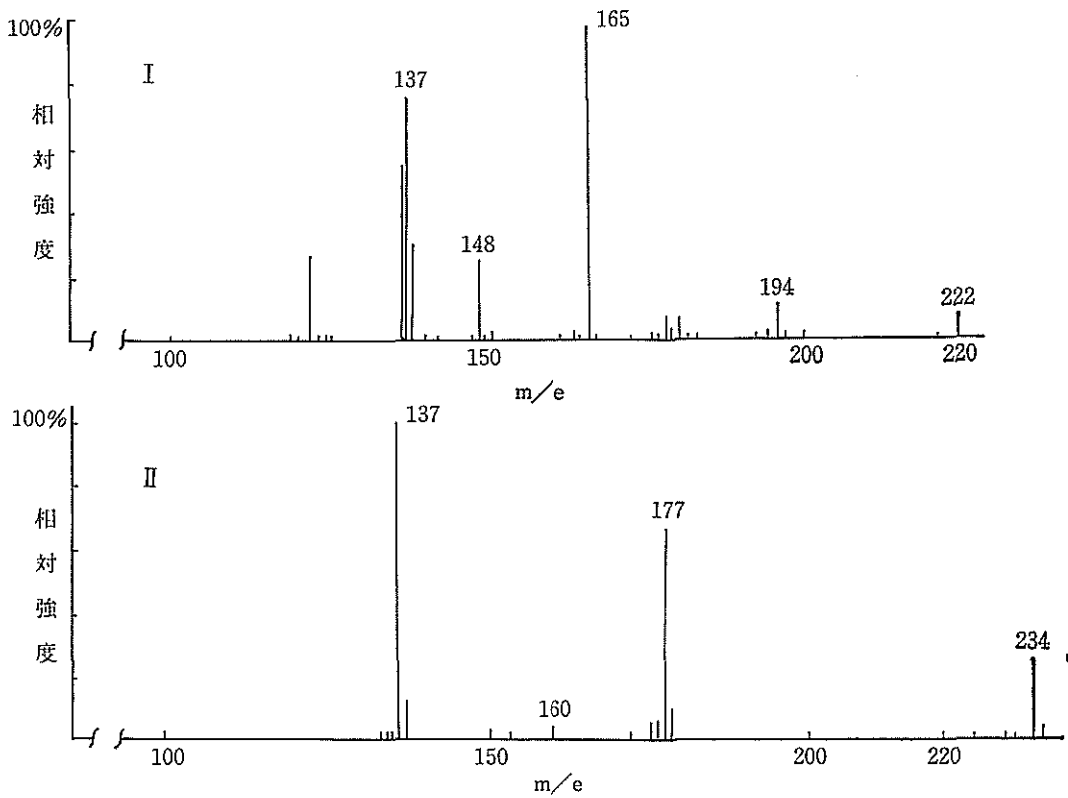
分解物 I



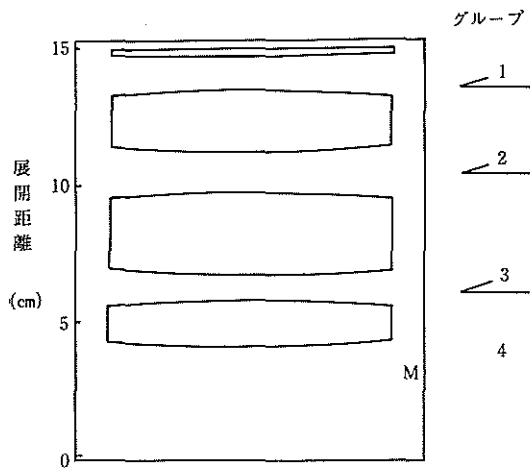
分解物 II



第8図 薄層クロマトグラフィー操作中の allyxcarb の分解物の赤外吸収スペクトル (KBr 法)
I : 分解物 I ; II : 分解物 II



第9図 薄層クロマトグラフィー操作中の allyxcarb の分解物のマスマスペクトル
I : 分解物 I ; II : 分解物 II



第10図 連続流出法による13種類のカーバメート剤の薄層クロマトグラム⁴⁾

- G 1 : MIPC, BPMC, allyxcarb, terbam.
 G 2 : MPMC, XMC, TCI-65, carbanolate.
 G 3 : MTMC, CPMC, propoxur, EMPC.
 G 4 : carbaryl

M : A C N (指標農薬)

a) カバープレートは原点から 15 cm 幅のものを用い、プレート表面から 0.2 cm の位置にする。試料はあらかじめ酢酸メタノール (3 : 17) で処理したプレートに添付する。40°C クロマトオープン中で、空気を循環しながら、黄色の A C N が原点から 4.0 cm になるまで、ヘキサノン-ジオキサン (9 : 1) で展開する。

2.3. ガスクロマトグラフィー

カーバメート剤は熱分解しやすいので無処理のまま G L C で分析することが困難である。

通常、臭素化⁴⁰⁾、トリクロロアセチル化⁴¹⁾、クロロアセチル化⁴²⁾、ジニトロアニリン化⁴³⁾など各種の誘導体を G L C にかける。しかし、これらの方法はカーバメートを分解して生ずるフェノール、アミンを分析するため、試料中にカーバメートの分解物が存在するとプラスの誤差を生ずる。

そこで、カーバメートを分解せずトリフルオロ酢酸で N-T F A 誘導体を作り G L C にかける方法 (T F A 法) を採用した。第11図にシリコン O V-17 のカラムによる各グループのクロマトグラムを掲げた。グループ 1 (G 1) の BPMC, MIPC, terbam は 150°C の時、シリコン O V-17, ポリエチレングライコール・アジベート (P E G A) のカラムを用いると互に分離が良好であった。allyxcarb は 200°C の時、シリコン O V-17 のカラムで 5.8 分、32.0 分に 2 つのピークが認められた。allyxcarb

の 5.8 分のピークは terbam のピークに接近しているので、32.0 分のピークのみが同定に用いられた。G 2, G 3 のカーバメートも E M P C 以外はシリコン O V-17, P E G A 両カラムで完全に分離できる。E M P C 及び G 4 の carbaryl は 200°C のときのみピークが認められた。

MIPC, MTMC, TCI-65 は 150°C で、P E G A のカラムでは同じ t_R であり、MIPC と CPMC, MTMC と TCI-65 は 150°C で、シリコン O V-18 のカラムでは相互に分離出来ない。このように T L C によって試料をあらかじめ分別せずに、G L C のみの分離では完全な相互分離は困難となる。

第11図に T L C 処理前後のクロマトグラムを掲げた。150°C のとき allyxcarb, E M P C, carbaryl のピークが認められないのは、カラムに吸着したか、カラムからの溶出が極めて遅いためと考えられる。200°C ではそれぞれ 2 つのピークが認められる (第12表) が、 t_R , M S スペクトルを検討した結果、200°C では T F A-誘導体は一部分解し、T F A がとれ、カーバメート自体のピークが生ずる。

カーバメート自体とその分解生成物のフェノールは T F A-誘導体に比して E C D には感度は低いが、シリコン O V-17, P E G A 両カラムでピークを生ずる。また、カーバメート自体は T F A-誘導体に比してガスクロマトグラフから非常に速く溶出するが、分解生成物のフェノールは T F A-誘導体と t_R が接近している。

したがって、試料中に多量にフェノールが含まれている時は、それらをアルカリ水で洗浄し除去する必要がある。

第 2 節の要旨

化学構造が類似している 13 種類のカーバメート剤を T L C でグループ分けした後、G L C で相互分離した。

allyxcarb を除いてこれらの農薬の T L C での回収率は、ほぼ 100% であった。allyxcarb はプレート上で分解し、20% しか回収できなかった。

しかし、従来分離しにくいと言われていたカーバメート剤を相互分離出来たことによって、C C, T L C, G L C を順次組み合わせた系統的分析法設定の可能性が得られた。

第12表 カーバメート剤のTFA誘導体の保持時間及び検出感度

カーバメート	グループ	P E G A			シリコンOV-17		
		150°C		200°C	150°C	200°C	
		t _R (分)	感度 ^{a)}	t _R (分)	t _R (分)	t _R (分)	感度
BPMC	1	6.5	3	M 1.0 5.8	8.5	M 1.0 4.1	60
allyxcarb		—	—	—	—	M 5.8 32.0	
terbam		8.3	8	M 1.2 9.3	10.4	M 1.0 5.9	
MIPC		5.5	4	M 0.9 5.3	6.2	M 0.9 3.2	
carbanolate	2	21.0	30	M 2.6 17.6	20.0	M 2.0 9.5	
XMC		7.6	4	M 1.2 8.7	7.2	M 0.9 4.4	
T C I-65		5.5 M11.3	10	M 1.7 10.5	5.0 M11.0	M 1.2 5.9	
MPMC		10.0	8	M 1.5 10.9	9.4	M 1.1 5.6	
MTMC	3	5.5	6	M 0.9 6.7	5.0	M 0.9 3.2	
CPMC		8.0	30	M 1.3 8.2	6.6	M 0.9 4.0	
propoxur		10.2	4	M 1.5 7.4	10.9	M 1.2 4.7	
EMPC		c) —	—	5.0	—	M 2.8 16.5	10
carbaryl	4	—	—	2.5 M 7.4	—	M 3.6 18.4	5

G L C条件

A : 5% PEGA/クロモソルプ W (AW, DMCS) 80~100メツシュ。カラム温度 150°C, 試料注入口及び検出器温度200°C。窒素流速 0.4 kg/cm² (*o*-sec-butylphenol の t_R 5.8分)。

B : Aと同じカラム。カラム温度200°C, 試料注入口及び検出器温度250°C。窒素流速 0.6 kg/cm² (dichlorfenthion の t_R 4.8分)。

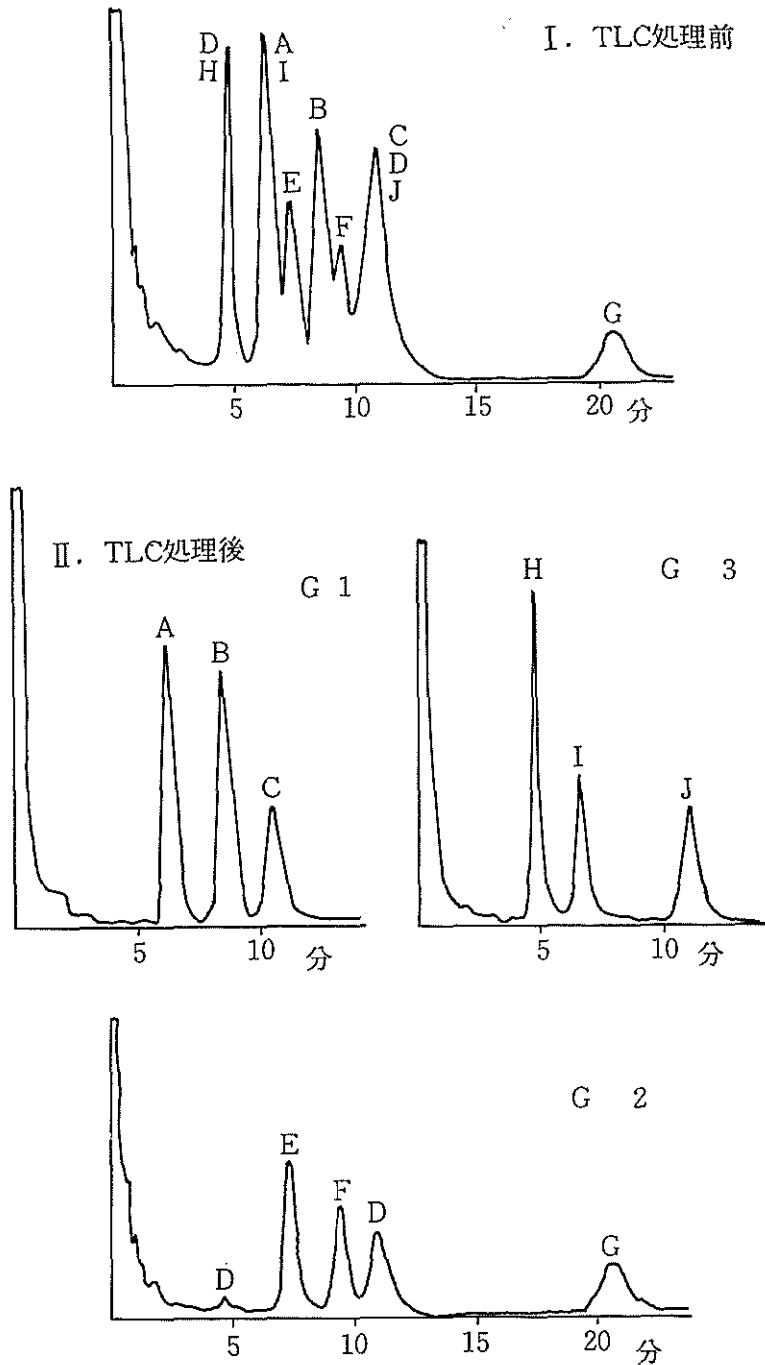
C : 5% OV-17/クロモソルプ W (AW, DMCS) 80~100メツシュ。カラム温度などAと同じ。窒素流速 1.0 kg/cm² (*o*-sec-butylphenol の t_R 2.5分)。

D : Cと同じカラム。カラム温度など Bと同じ。窒素流速 1.5 kg/cm² (dichlorfenthion の t_R 4.8分)。

注: a) アテネーターが $\times 5$ の時, 1/2フルスケールにするための ng 数

b) 主なピーク

c) 40分以内にピークは認められない。



第11図 薄層クロマトグラフィー処理前後におけるカーバメート剤の TFA誘導体のガスクロマトグラム

A. MIPC; B. BPMC; C. terbam; D. TCI-65; E. XMC; F. MPMC;
 G. carbanolate; H. MTMC; I. CPMC; J. propoxur
 試料注入量: 2.0 ng
 分析条件: アセネーター, $\times 10$; スタンディングカレント, $2.52 \times 10^{-3} A$
 その他の条件: 第12表Cと同じ

第2章 カラムクロマトグラフィー、 薄層クロマトグラフィー及び ガスクロマトグラフィーによ る系統的分離・同定法

第1章に記した予備的検討の結果、CC、TLC、GLCを順次組み合わせることによって系統的分析が可能である見通しを得たので、この方針に基づき第1部に記載した各属に帰属する農薬について順次系統的分析法を研究した。すなわち、CCにおいて第1部に記した各属をそれぞれ溶出させる溶媒条件を検討し、大体において各属ごとにまとめて溶出できる条件を見出したので、この各フラクションごとにTLC及びGLCを用いて、そこに含まれる各農薬を相互分離する方法を確立した。

第1節 第1属⁴⁵⁾

1. 実験材料と方法

供試農薬： 第13表に掲げた農薬の純品

プレート： 第1部第1章第1節に準ずる。

カラムクロマトグラフィー用シリカ： マリンクロッド社製シリカ（100メッシュ）を篩別して80メッシュから200メッシュ間の粒径のものをメタノールで数回洗浄する。プレートに準じて活性化を行う。

ガスクロマトグラフィー操作条件：

電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ： 日本電子社製 M-110型

カラム： 内径3mm、長さ1.5mガラス製

充てん剤： クロモソルブW（AW-DMCS、60~80メッシュ）にシリコンOV-17、シリコンガムSE-30、シリコンDC-II、シリコンDC QF-I、PEG Aを3%コーティングしたもの。

カラム温度： 200°C

試料気化室及び検出器温度： 250°C

キャリアーガス流速： 窒素、aldrinの t_R が6.0分となるように流速を調節する。

アテネーター： ×5

スタンディングカレント： 1.89×10^{-9} A

チャート送り速度： 1cm/分

過マンガン酸カリ及びアルカリ処理： これらの操作は第12図に掲げた。

2. 結果及び考察

2.1. 分析操作

クロマト管（内径1.5×30cm）の底部にあらかじめア

過マンガン酸カリ—硫酸処理 アルカリ処理

第1属亜属1の各農薬0.05~10µgを含むアセトン溶液1mlを10mlの共せん試験管に入れる。

6規定—硫酸1mlと約50mgの過マンガン酸カリを添加する。

1規定—水酸化ナトリウム—90%メタノールの1mlを添加する。

70°C30分間還流した後、ヘキサンで上層が5mlとなるようにする。蒸留水3mlで3回水洗し、無水硫酸ナトリウム少量を加え、ヘキサン相を乾燥する。

GLC

第12図 過マンガン酸カリ—硫酸及びアルカリ処理

セトンで洗浄した少量の脱脂綿を詰めた後、シリカ15gを十分タッピングしながら充てんする。別に第13図の10種類の農薬1~200µgを活性化していないシリカ2.0gと十分混合し、カラムに定量的に入れる。試料の上部に少量のガラスウールを加えて、ガラス棒で十分詰めた後、ヘキサン—ベンゼン（9：1）150mlで展開する。

展開溶媒の上部に窒素ガス圧をかけて溶出速度を1分間1.5mlとする。この方法によって、第1属の10種類の農薬が溶出する。

カラムからの溶出液の一部を減圧のもとで数mlに濃縮し、熱風によって溶媒を除去した後、適量のヘキサンを添加して農薬を溶解する。この2~3µlをガスクロマトグラフに直接注入しquintozene, heptachlor, *p,p'*-DDTの定量を行う（第14図）。

残りの溶出液は濃縮後、プレートに添付し連続流出法（第1章第2節）によるTLCによって亜属に分ける（第13図）。これら亜属のシリカをかき取り、農薬をアセトンで溶出する。アセトンを除去した後、ヘキサンを適量加え、これら溶液をガスクロマトグラフに注入する。亜属1のaldrin, DDDSとheptachlorはシリコンOV-17、シリコンガムSE-30のカラム（第14図、第13表A、E）を用いてそれぞれ同定する。試料中にchlorfenetholethyleneが存在しないときは、これら3農薬の同時定量が出来る。亜属2のquintozene, iobenzan, *p,p'*-DDTはシリコンOV-17カラムを用いて同定する。

亜属3のアセトン溶液は室温で2時間放置した後ガスクロマトグラフに注入しchlorfensulphideを同定する。定量には標準品のアセトン溶液を同様に処理して、ガス

クロマトグラフに注入する (第14図)。

亜属1の農薬にアルカリ処理を加え、*o,p'*-DDTと tetrasul, 過マンガン酸カリ-硫酸処理で、chlorfenethol ethyleneをそれぞれ同定、定量できる。上記の処理を行った結果、第14図に掲げるクロマトグラムが得られた。

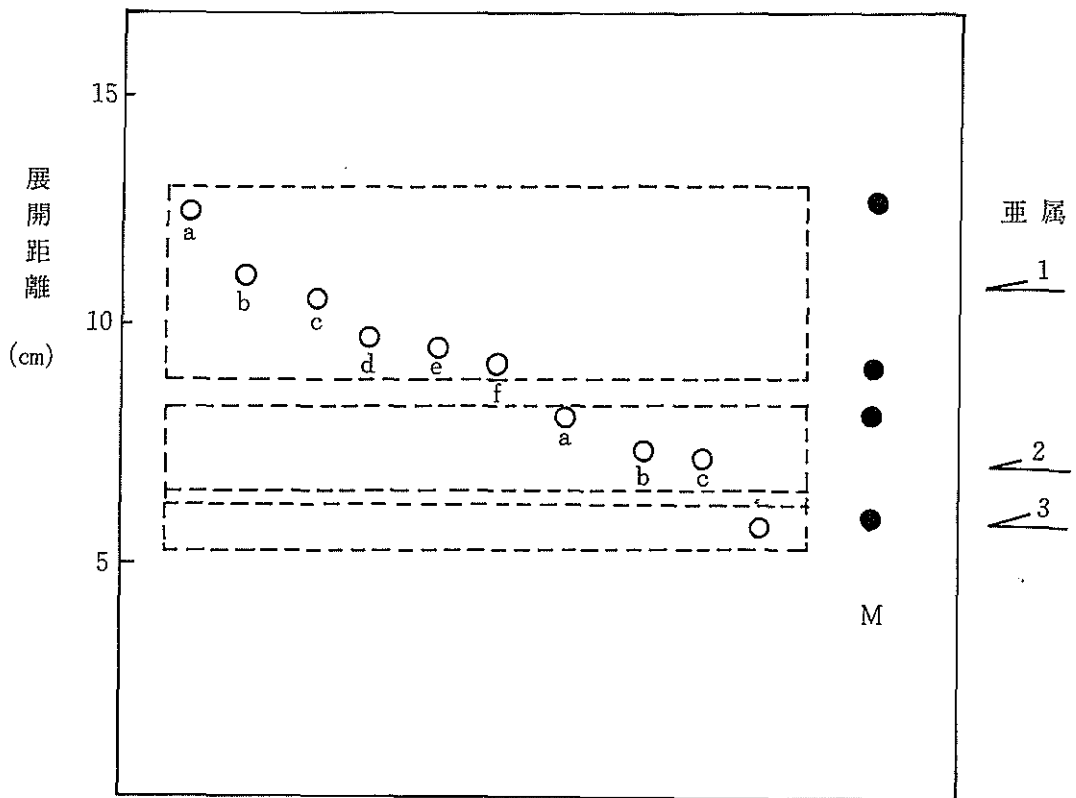
2.2. カラムクロマトグラフィー

CCで、まず、第1属と第2属の農薬を分離しなくてはならない。第1属の heptachlor, *o,p'*-DDTと *p,p'*-DDTを第2属の α -BHC, γ -BHC, dicofol, chlorothalonilから分離するため第1部の系統的分析法 (第1部第2章第1節) に準じてヘキサン-ベンゼン (7:3)

を展開剤として用いたが、 α -BHC, γ -BHCが非常に早く溶出し分離できなかった。

ヘキサン-ベンゼン (9:1) 500 ml を用いて溶出状況を調べた結果、heptachlor 15~60 ml, *o,p'*-DDT 27~49 ml, *p,p'*-DDT 38~61 ml, α -BHC 152~391 ml, γ -BHC 255~464 ml, dicofol 400 ml 以上, chlorothalonil 400 ml 以上となった。

亜属3の chlorfensulphideは80~150 ml 間にほとんど溶出した。従って、CCで第1属の農薬を溶出し、第2属の農薬と分離するためにヘキサン-ベンゼン (9:1) 150 ml を用いた (フラクションI, F1)。第2属の農薬はF1にはほとんど溶出しませんが、例えば吸着剤



第13図 連続流出法による第1属の農薬の薄層クロマトグラム

亜属1 : a. aldrin, b. tetrasul, c. chlorfenethol ethylene, d. DDSS, e. heptachlor, f. *o,p'*-DDT

亜属2 : a. quintozone, b. *p,p'*-DDT, c. isobenzan

亜属3 : chlorfensulphide

M (指標農薬) : aldrin, *o,p'*-DDT, quintozone, chlorfensulphide

点線は、次の農薬をプレートに添付した時のクロマトグラム。

aldrin 1 μ g; tetrasul 100 μ g; chlorfenethol ethylene 100 μ g; DDSS 25 μ g; heptachlor 0.5 μ g; *o,p'*-DDT 10 μ g; quintozone 1.0 μ g; *p,p'*-DDT 10 μ g; isobenzan 2.0 μ g; chlorfensulphide 200 μ g.

黄色の chlorfensulphide が原点から 7 cm になるまで連続流出法でシクロヘキサンを用いて展開する。

第13表 第1属の農薬の保持時間と検出感度

農 薬	A t _R (分)	B t _R (分)	C t _R (分)	D t _R (分)	E t _R (分)	検出感度 ^{b)}
aldrin	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	0.08
chlorfenethol ethylene	M ^{a)} 5.5 8.6	5.3	M 4.8 6.2	8.5	4.8	10.0
chlorfensulphide	4.0 17.9 M22.4	17.3	16.4	35.0	16.6	11.0
DDDS	17.9	14.8	11.9	29.0	12.8	1.8
<i>o,p'</i> -DDT	20.9	15.5	15.3	37.0	15.2	1.1
<i>p,p'</i> -DDT	28.0	23.0	19.3	68.0	19.0	0.8
heptachlor	4.6	5.2	4.8	5.9	4.8	0.03
quintozene	3.7	5.0	2.9	5.5	3.0	0.06
isobenzan	6.6	7.4	6.7	9.6	6.6	0.13
tetrasul	M22.4 33.0	17.3	16.4	35.0	16.6	12.0

分析条件：A. シリコンOV-17； B. シリコンDC QF-1； C. シリコンDC-11；
D. PEGA； E. シリコンガムSE-30。他は「実験材料と方法」に記載したとおり。

a) 主なピーク

b) アテネーターが×5の時、1/2フルスケールにするためのng数。分析は条件Aで行った。

の活性、展開剤の流速など、C C条件のわずかな変動によってα-BHCが5%程度溶出することがある。

2.3. 薄層クロマトグラフィー

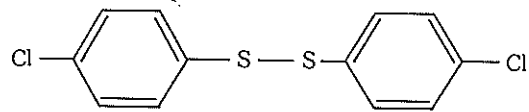
第2属の農薬が、仮にF1溶出しても、TLCで亜属に分ける時、第1属の農薬と完全に分離できる。指標農薬として、aldrin、*o,p'*-DDT、quintozeneやchlorfensulphideを用いるが、連続流出法で石英カバーを用いると紫外線ランプで展開中の各指標農薬の展開状況を観察することができる。aldrinは紫外線吸収が極めて少ないので、*o*-tolidine試薬(第1部第1章第2節)で検出する。

2.4. ガスクロマトグラフィー

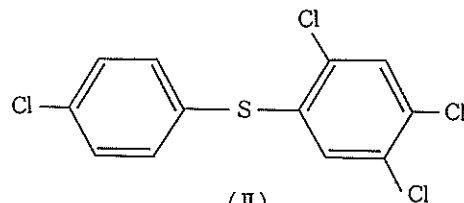
第1属の農薬を相互分離するにはシリコンOV-17のカラムがよい(第13表)。第14図にTLC処理前後のガスクロマトグラムを掲げた。

chlorfensulphide(J)はシリコンOV-17のカラム中で大部分が分解し、t_Rが4.0分のピークの外、17.9分と22.4分の2つのピークを生ずる。

GC-MSデータ(第15図)から、これら2つのピークはそれぞれDDDS(I)とtetrasul(II)と推察できた。



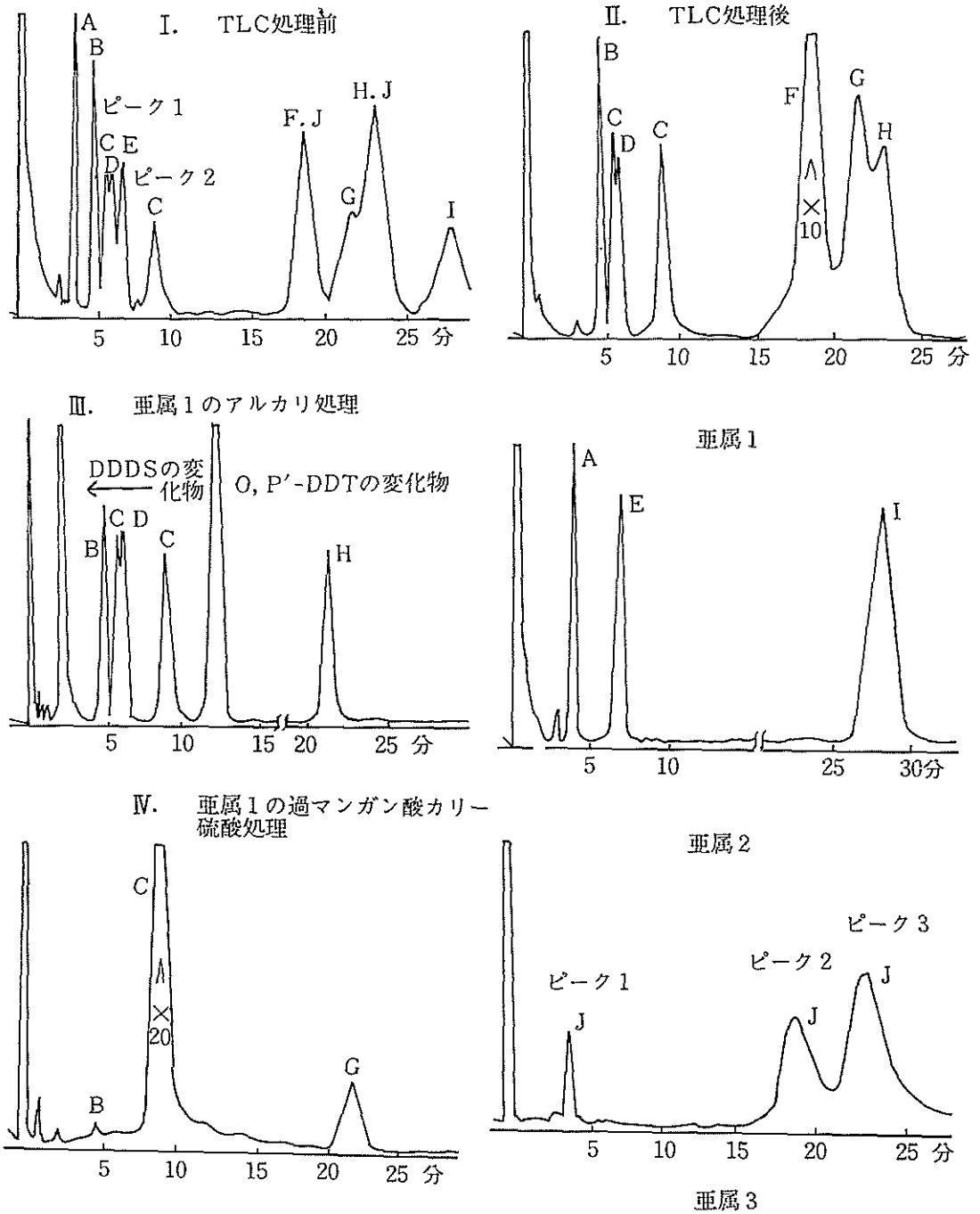
(I)



(II)

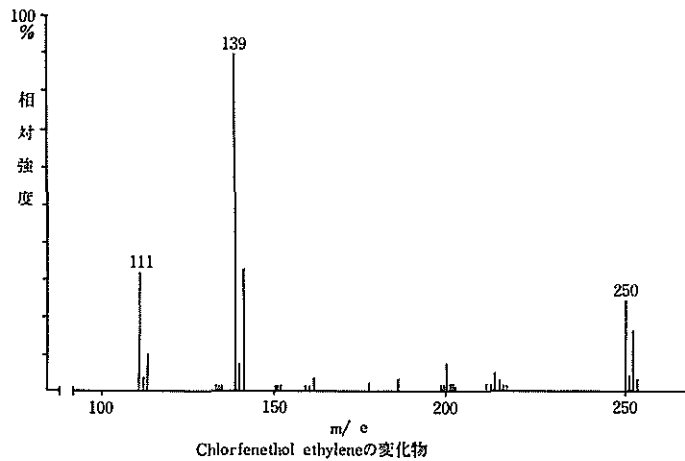
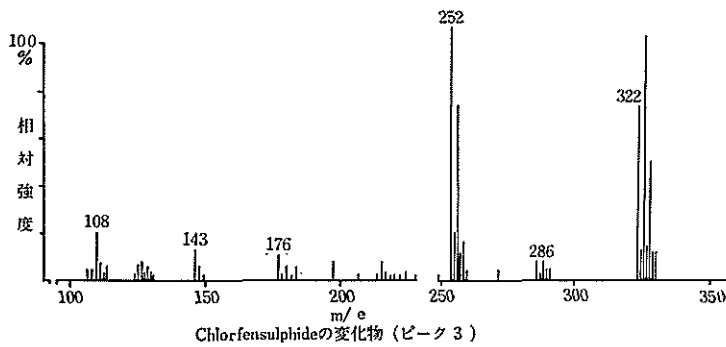
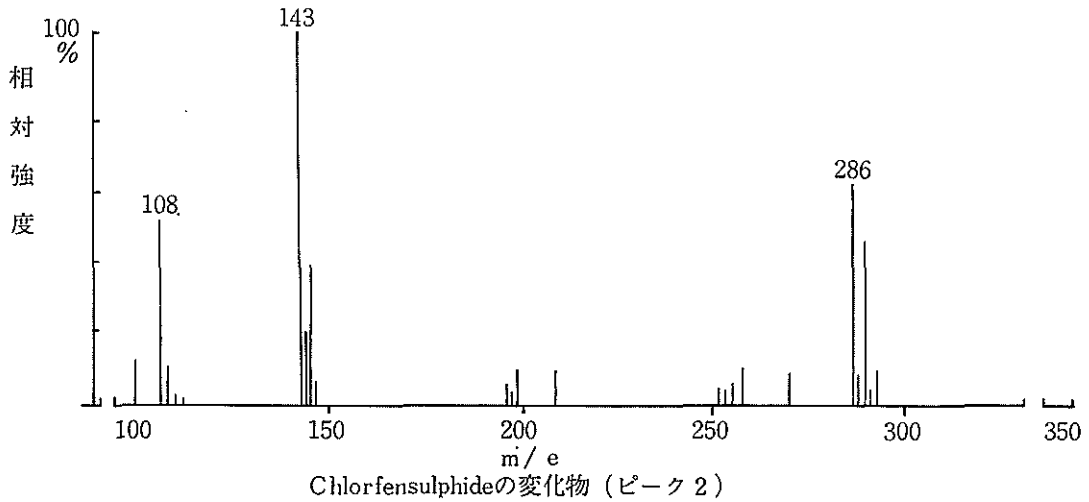
chlorfensulphide(J)はGLC操作中に分解するが、アセトン溶液中でも容易に分析し、室温で2時間以内に黄色が退色する。この退色した液は上記のGLC条件で17.9分と22.4分にピークを生ずる。これらのピーク高はchlorfensulphide(J)の黄色が退色しても12時間はほとんど変化しなかった。*o,p'*-DDT(G)はtetrasul(H)との分離が良好でないが、アルカリ処理⁴⁶⁾によって第13表Aの条件で12分にピークを生ずる。このピークは検出感度が著しく優れ、tetrasul(H)から完全に分離する(第14図)。

このアルカリ処理でDDDS(F)も2.0分に検出感



第14図 薄層クロマトグラフィー処理前後の第1属の農薬のクロマトグラム

A. quintozene 0.1 ng; B. heptachlor 0.05 ng; C. chlorfenethol ethylene 10 ng;
 D. aldrin 0.1 ng; E. isobenzan 0.2 ng; F. DDSS 2.5 ng; G. *o,p'*-DDT 1.0 ng;
 H. tetrasul 10 ng; I. *p,p'*-DDT 1.0 ng; J. chlorfensulphide 20 ng.
 GLC条件: カラムはシリコンOV-17, その他は「実験材料と方法」に記載したとおり。



第15図 ガスクロマトグラフ中での chlorfensulphide, chlorfenethol ethylene の変化物のマススペクトル

注) これらのマススペクトルは、島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 LKB-9000 を用い、70 eV で記録されたスペクトルから、バックグラウンドを差し引いて描かれた。
 分析条件: 5%シリコンOV-17, 内径 3 mm, 長さ 2 m, ガラスカラム。カラム温度 210°C, 試料注入口及びセパレーター温度 250°C, , ヘリウムガス流速は aldrin の t_R が 6.0 分となるように調節した。

度の優れたピークを生ずる。第1属の農薬のうち、*o,p'*-DDT (G) と DDDS (F) 以外は、この処理によって変化しない。

過マンガン酸カリ-硫酸処理によって chlorfenethol ethylene (C) の 5.5 分のピークは消え、8.6 分のピーク高が著しく増大した (第14図)。GC-MS データ (第15図) から、過マンガン酸カリ-硫酸処理によって chlorfenethol ethylene (C) が 4,4'-ジクロロベンゾフェノンになると推察できた。

第1属の農薬が第12図のように 70°C, 30分還流する代り室温で1分間、1規定-水酸化ナトリウム-90%メタノールで処理すると heptachlor と *o,p'*-DDT は分解せず、大きなピークを示す。

亜属1中の aldrin (D) はシリコンOV-17カラムでは chlorfenethol ethylene (C) との分離がよくない。aldrin を正確に定量するには、プレートの aldrin 部分をかき取り、シリコンOV-17カラムを用いて定量するか、亜属1の溶出液をシリコンガムSE-30カラムを用いて定量するとよい。

第1節の要旨

第1属の農薬を第2属の農薬からCCによって分離した。更に第1属の農薬をTLC及びGLCで相互分離・同定した。

全操作を通して第1属の農薬の回収率はほぼ100%であり、例外的に aldrin, chlorfensulphide は70%であった。

なお、chlorfensulphide は分析操作中 DDDS, tetrasul など分解することがGC-MS データから推察できた。

第2節 第2属・第3属⁴⁷⁾

1. 実験材料と方法

供試農薬： 第14表に掲げた農薬の純品

プレート、CC用シリカ、ガスクロマトグラフなど： 第1節に準ずるが、プレートは活性後乾燥箱で2時間以上放冷してから使用する。

2. 結果及び考察

2.1. 第2属

2.1.1. 分析操作

第16図の21種類の農薬 0.5~50 µg を第1属の場合と同様に作成したカラムに定量的に入れる。

ヘキサナーベンゼン (9:1) 150 ml, ヘキサナーベンゼン (1:3) 150 ml を用いて、溶出速度が 1.5 ml/分と

なるように順次展開する。

ヘキサナーベンゼン (1:3) による溶出液を分取する (F2)。

第2属の農薬の大部分は、F2に溶出する。

この溶出液の一部を減圧のもとで数 ml に濃縮し、熱風によって完全に溶媒を除去した後、適量のヘキサンを加えて農薬を溶解する。この2~3 µl をガスクロマトグラフに直接注入し、endosulfan, dieldrin, phenkapton の定量を行う (第17図)。残りの溶出液は濃縮後、プレートに添付した TLC によって4つの亜属に分ける (第16図)。これら亜属のシリカをかき取り、農薬をアセトンで溶出する。アセトンを除去した後、ヘキサンを適量加え、これら溶液をガスクロマトグラフに注入する。

亜属1の trifluralin, CPA; 亜属2の α -BHC, dichlofenthion, chlorpyrifos, endrin, leptophos; 亜属3の γ -BHC, β -BHC, chlorfenson, nitrophen, tetradifon; 亜属4の dichlobenil, dicofol などがシリコンOV-17のカラムで分離・定量できる (第17図)。試料の中に endrin が含まれる時、亜属2の CNP は TLC で endrin を分離した後、定量しなくてはならない。また、亜属4の β -BHC と chlorothalonil はシリコンOV-17のカラムでは分離が不十分であり、シリコンDCQF-1のカラムを用いなくてはならない。

2.1.2. カラムクロマトグラフィ

第1節で記述したように、第2属の農薬は第1属の農薬とはほぼ完全に分離できたので、第2属の農薬を第3属の農薬から分離することを検討した。最初、第2属の dicofol と chlorothalonil を第3属の dichlone, dicloran から分離するため、ヘキサナーベンゼン (9:1) 150 ml で F1 を溶出した後、第1部の分析法 (第1部第2章第1節) に準じてヘキサナーベンゼン (7:3) 400 ml で展開した。しかし、この展開溶媒では第2、第3属の農薬は溶出しない。次に、ベンゼンの割合を高めてヘキサナーベンゼン (1:1) 400 ml を用いたが chlorothalonil の大部分、dichlone, dicloran は溶出しなかった。そこで、ヘキサナーベンゼン (1:3) 400 ml を用いた。その結果、農薬の溶出状況は、 α -BHC (0~30 ml), trifluralin (20~33 ml), dicofol (90~120 ml), chlorothalonil (90~147 ml) であった。第3属の dicloran はこの展開溶媒 150 ml では溶出しない。従って、第2属の農薬を第3属の農薬から分離するのに、ヘキサナーベンゼン (9:1) 150 ml, ヘキサナーベンゼン (1:3) 150 ml で順次展開し、後者で溶出するもの (F2) を分取することにした。

この条件では第3属の dichlone, dicloran, dichlo-

fluamid, dichlozoline, folpet は溶出しないが, chlorpropham のみが、一部分、溶出した。

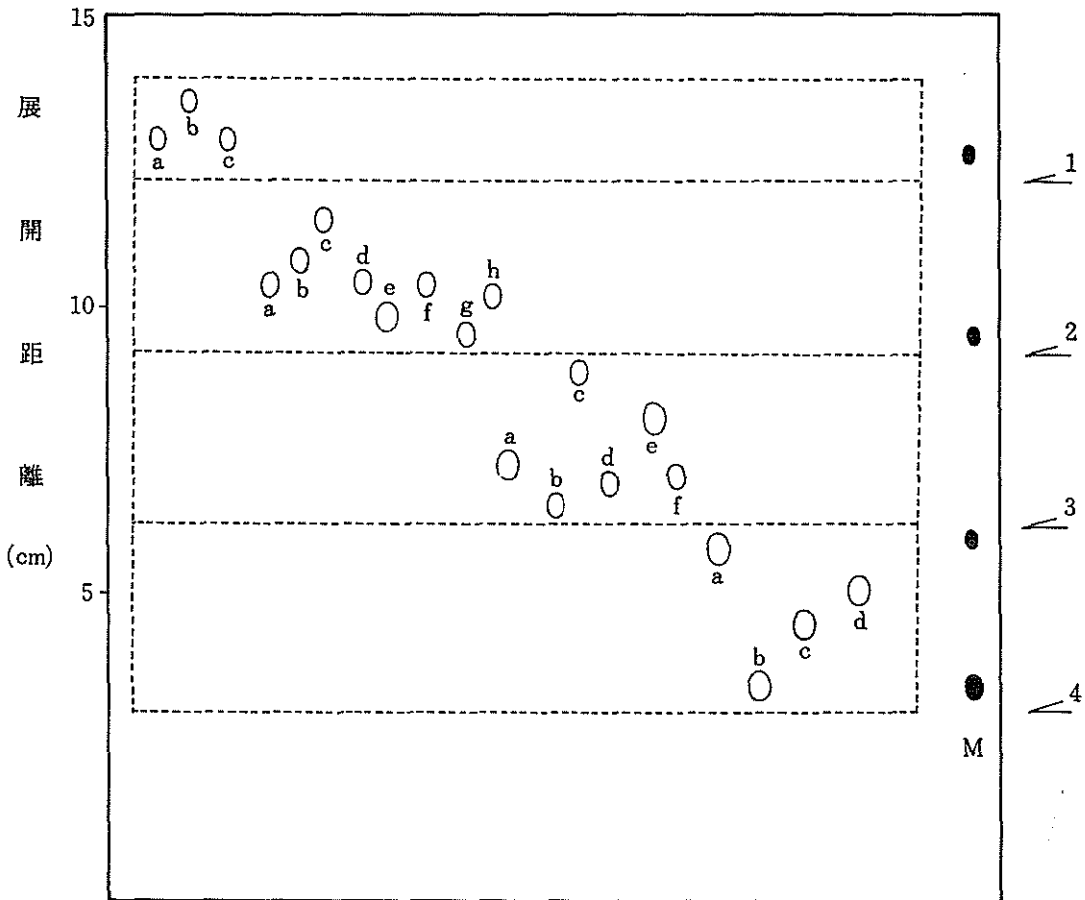
2.1.3. 薄層クロマトグラフィー

カラムからの溶出物は、TLCで亜属に分ける(第16図)。

2.1.4. ガスクロマトグラフィー

第2属の農薬の分離は、シリコンOV-17のカラムが良好であった(第14表)。

カラムからの溶出物のTLCでの処理前後のクロマトグラムを第17図に掲げた。各亜属の農薬相互の分離は比較的良好であり、全操作を通しての回収率も90%以上あった。亜属1のガスクロマトグラムには、亜属2のchlorpyrifosの一部が認められることがある。 α -endosulfan(L)の異性体である β -endosulfanは亜属5に相当し、第14表Aの時の t_R も22.5分があり、 α -、 β -態はTLC、GLCいずれでも区別できる。 α -、 β -endo-



第16図 第2属の農薬の薄層クロマトグラム

亜属1 : a. trifluralin, b. CPA, c. α -endosulfan.

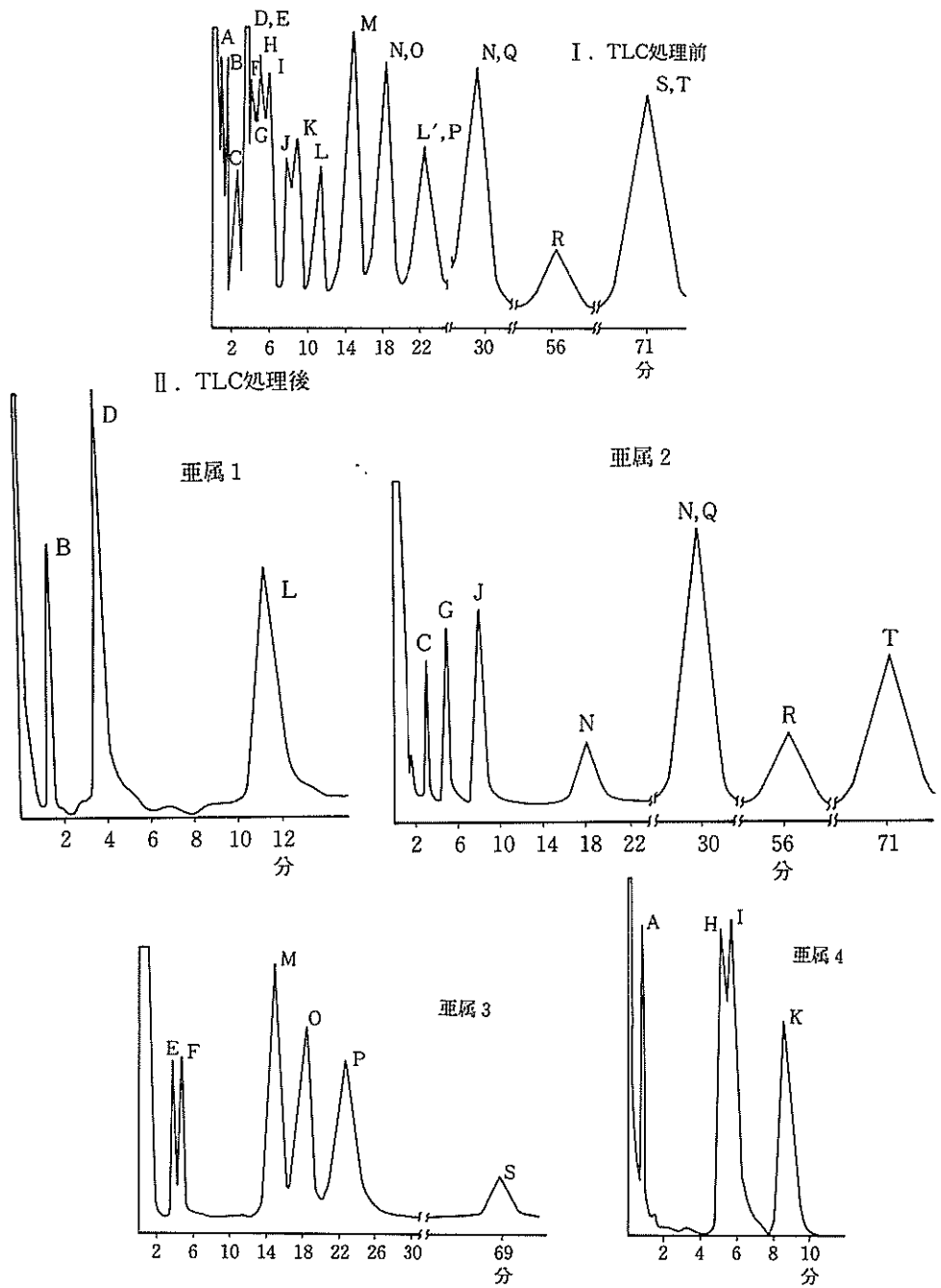
亜属2 : a. α -BHC, b. dichlofenthion, c. chlorpyrifos, d. DCPM, c. endrin, f. CNP, g. phenkapton, h. leptophos.

亜属3 : a. γ -BHC, b. β -BHC, c. dieldrin, d. chlorfensson, c. nitrophen, f. tetradifon.

亜属4 : a. dichlobenil, b. δ -BHC, c. chlorothalonil, d. dicofol.

M (指標農薬) : trifluralin, phenkapton, dichlobenil, δ -BHC

点線は第2属の農薬0.5~50 μ gをシリカプレートに添付し、ヘキサノン-アセトン(95:5)で1~2回展開したときのクロマトグラム。



第17図 薄層クロマトグラフィー処理前後の第2属の農薬のクロマトグラム

A. dichlobenil 0.125 ng, B. trifluralin 1.0 ng, C. α -BHC 0.06 ng, D. CPA 0.25 ng, E. γ -BHC 0.25 ng, F. β -BHC 0.25 ng, G. dichlofenthion 0.5 ng, H. δ -BHC 0.05 ng, I. chlorothalonil 0.4 ng, J. chlorpyrifos 0.5 ng, K. dicofol 0.5 ng, L. α -endosulfan 1.0 ng, L'. β -endosulfan 1.0 ng, M. dieldrin 1.0 ng, N. endrin 1.25 ng, O. chlorfenson 1.0 ng, P. nitrophen 1.0 ng, Q. CNP 1.0 ng, R. phenkapton 5.0 ng, S. tetradifon 5.0 ng, T. leptophos 5.0 ng
 分析条件: 第14表 条件A

第14表 第2属の農薬の保持時間と検出感度^{a)}

亜属	農薬	A ^{b)} t _R (分)	B ^{b)} t _R (分)	C ^{b)} t _R (分)	検出感度 ^{c)}
1	trifluralin	1.4	1.1	1.8	0.7
	C P A	3.6	1.8	1.8	0.13
	α-endosulfan	11.6	4.8	4.7	1.0
2	α-BHC	2.8	1.2	1.2	0.07
	dichlofenthion	4.8	2.1	2.3	0.5
	chlorpyrifos	8.0	3.0	2.9	0.4
	D C P M	10.0	3.5	— ^{e)}	250 ^{f)}
	endrin	M18.0 ^{d)} 27.2	8.6	17.3	3.1
	C N P	29.4	9.1	14.7	0.6
	phenkapton	56.5	14.5	13.0	12.5
	leptophos	71.0	17.0	14.2	5.0
3	γ-BHC	3.7	1.3	1.5	0.2
	β-BHC	4.3	1.3	2.0	0.2
	dieldrin	15.0	5.8	5.6	0.5
	chlorfenson	18.5	5.4	12.5	0.7
	nitrophen	22.4	7.4	11.4	0.8
	tetradifon	68.8	17.4	30.0	17.0
4	dichlobenil	0.9	0.4	0.9	0.07
	δ-BHC	5.4	1.6	2.3	0.17
	chlorothalonil	6.1	2.0	6.0	0.25
	dicofol	8.9	3.6	4.0	0.4

- a, b) A. シリコンOV-17; B. シリコンガムSE-30; C. シリコンDC QF-1
カラム, A, B, Cの場合, aldrinのt_Rがそれぞれ6分, 3分, 2分となるように窒素ガスの流速を調節する。
c) アテネーターが×5の時, 1/2フルスケールにするためのng数。分析条件Aで行った。
d) 主なピーク
e) ピークなし
f) FID付きガスクロマトグラフで測定した。

sulfanの土壤中での変化物である endosulfan 硫酸態は第3属であるが, CCではF2, F3に溶出し, 第2属の展開条件では亜属5に相当し, 上記の条件でt_Rは31.2分であった。

亜属2のガスクロマトグラムには, 亜属1の trifluralin (B), α-endosulfan (L)の一部が認められることがある。CNP (Q)のt_Rは条件Aで29.4分であり, これは endrin (N)の小さい方のピークと十分に

分離しない。試料中に endrin が存在するときはシリコンDC QF-1のカラムで分析するか, TLCであらかじめ処理した後, シリコンOV-17のカラムで分析する必要がある。

dicofolの变化物—*p, p'*-dichlorobenzophenone—は亜属2に属し, dicofolと異なり, *o*-tolidine 試薬によって呈色しない。これは200°C, シリコンOV-17のカラムでdicofolの分解によっても生ずる。また, この变化物はGLCでchlorpyrifos (J)と十分な分離が出来ないので, これらはFTD検出器付きガスクロマトグラフで確認する必要がある。DCPMはECDに対する感度が低いので, FIDで同定, 定量する。

亜属3のクロマトグラムには phenkapton (R)のピークが, 亜属4にはγ- (E), β-BHC (F), chlorfenson (O)のピークが認められることがある。

第3属の chlorpropham は, 一部がF2に溶出し, 亜属4のクロマトグラム(条件A)中, 2.0分のピークとして観察できる。しかし, これは亜属4の農薬の相互分離・同定には影響しない。

chlorothalonil (I)はシリコンOV-17のカラムを用いるとδ-BHC (H)との分離は良好でないが, 充てん剤の担体を80~100メッシュと細かにすると分離できた。

以上のように, 第2属の各亜属の農薬は, たとえプレート上で分離不十分で隣接する亜属に混入しても, GLCによる相互分離には影響しない。

2.2. 第3属

2.2.1. 分析操作

第15表の15種類の農薬を第1属の場合と同様に作成したカラムに定量的に入れる。ヘキサン—ベンゼン (9:1) 150 ml, ヘキサン—ベンゼン (1:3) 150 ml, アセトン—ベンゼン (1:99) 200 mlで順次展開する。

第3属の大部分の農薬はアセトン—ベンゼン (1:99) 200 ml (F3)に溶出する。この一部を減圧のもとで数mlに濃縮し, 熱風によって完全に溶媒を除去した後, 適量のヘキサンを加えて農薬を溶解する。この2~3μlをガスクロマトグラフに直接注入し, MCPA, barbanの定量を行う(第19図)。残りの溶出液は濃縮後, プレートに添付し, TLCによって4つの亜属に分ける(第18図)。これら亜属のシリカをかき取り, 農薬をアセトンで溶出する。アセトンを除去した後, ヘキサンを適量加え, ガスクロマトグラフに注入する。

亜属1の chlorpropham, dichlone, anilazine, chloropropylate, EPN; 亜属4の dithianon がシリコンのOV-17カラムで定量できる。亜属2の dichlozoline, chlorbenzilate, 亜属3の dicloran, dichlofluamid,

folpet, CNPSE はシリコン XE-60 のカラムで定量できる (第19図)。試料中に barban が存在する場合には dichlofluanid はシリコンOV-17, シリコンOV-210 の各カラムで定量する。

2.2.2. カラムクロマトグラフィー

第2属と第3属の農薬はほぼ完全に分離できたので、第3属と第4属の農薬の分離を検討した。すなわち、dichlofluanid, CNPSE, swep, captan を供試し、カラムをヘキサン-ベンゼン (9:1) 150 ml, ヘキサン-ベンゼン (1:3) 150 ml で展開後、各種割合のアセトン-ベンゼン混合液で展開した。いずれも第3属と第4属の農薬の分離はあまり良好な結果が得られず、F3には第4属の農薬が多量溶出する。完全な分離は困難なため、F3中に溶出する第4属の農薬を、亜属に分ける際、TLCで分別し、以後の操作に影響しないようにすることにし、上記の試験のうち、比較的分離の良好なアセトン-ベンゼン (1:99) を用いることにした。

2.2.3. 薄層クロマトグラフィー

F3に第2, 4属の農薬が溶出する場合を考慮して、第3属の農薬を亜属に分ける際におけるこれらの影響を

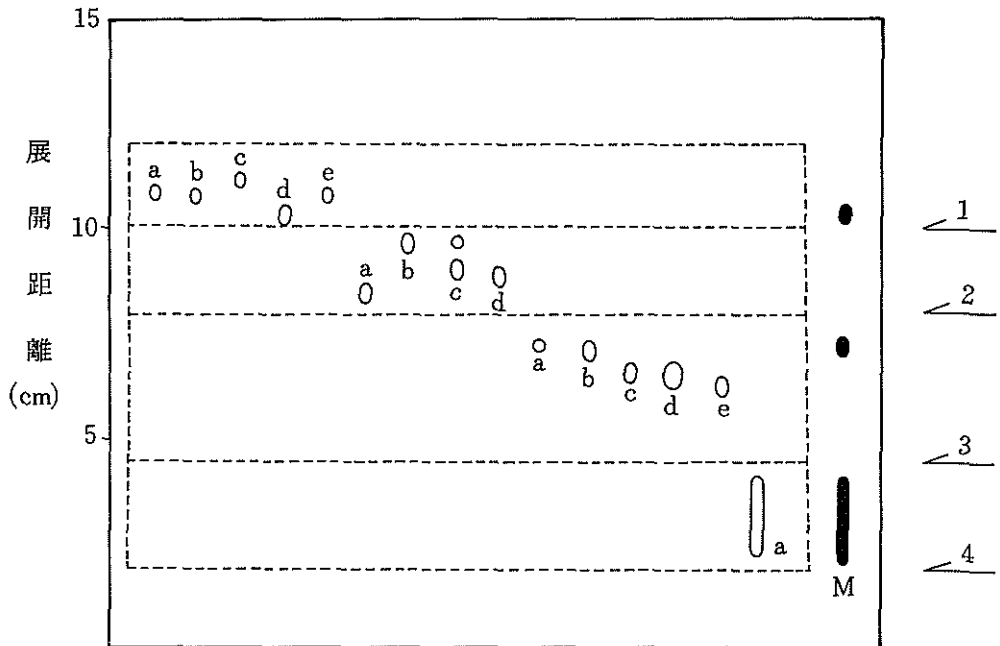
検討した。

第2属の大部分の農薬はプレート上、亜属1より上部に展開したが、 δ -BHC, chlorothalonil は亜属1, dichlobenil は亜属1, 亜属2にまたがっていた。第4属の多数の農薬は亜属4に認められ、また, prometryne, propazine, swep, pentachlorobenzylalcohol は亜属3, trietazine は亜属2, pentanochlor は亜属2, 亜属3にまたがっていた。

2.2.4. ガスクロマトグラフィー

第3属の農薬の t_R と検出感度を第15表に掲げた。亜属1の農薬はシリコンOV-17, シリコンOV-210, シリコンXE-60の各カラムで十分相互分離ができる。しかし、第2属の δ -BHC が混入すると、シリコンOV-17のカラムでは dichlone との分離ができない。同様に anilazine-chlorothalonil, chlorpropham- δ -BHC はシリコンOV-210のカラムで、anilazine- δ -BHC, anilazine-chlorothalonil はシリコンXE-60のカラムで分離しない。

dichlone と δ -BHC の t_R は第15表の条件の時、シリコンXE-60のカラムで3.6分, 7.2分, シリコンOV-



第18図 第3属の農薬の薄層クロマトグラム

亜属1 : a. dichlone, b. EPN, c. anilazine, d. chlorpropylate, e. chlorpropham

亜属2 : a. amidothioate, b. dichlozoline, c. MCPCA, d. chlorbenzilate

亜属3 : a. dicloran, b. dichlofluanid, c. folpet, d. barban, e. CNPSE

亜属4 : a. dithianon

M (指標農薬) : chlorpropylate, dicloran dithianon

点線は10~2000 μ gの農薬をプレートに添付し、ヘキサン-酢酸エチル (9:1) で3回展開した際のクロマトグラム。

第15表 第3属の農薬の保持時間と検出感度^{a)}

亜属	農 薬	A ^{b)} t _R (分)	B t _R (分)	C t _R (分)	D t _R (分)	検出感度
1	dichlone	2.5	1.9	3.6	3.1	1
	E P N	28.0	15.0	37.0	35.0	3.5
	anilazine	5.8	3.8	6.8	4.2	2.5
	chloropropylate	9.6	—	10.4	9.3	30
	chlorpropham	1.0	— ^{d)}	1.6	1.2	200
2	amidothioate	13.8	6.6	15.0	10.0	15
	dichlozoline	2.4	2.0	4.9	6.0	1
	M C P C A	M28.0 ^{c)} 42.0	—	M29.0 37.5	M24.0 36.0	30
	chlorbenzilate	10.8	—	10.9	9.3	30
3	dicloran	2.0	1.8	3.8	2.7	0.6
	dichlofluanid	4.4	3.0	5.9	6.5	0.7
	folpet	8.5	4.8	2.0 9.2	8.0	1.5
	barban	2.9	—	6.4 M20.7	8.4	600
	C N P S E	5.5	3.5	14.8	13.5	8
4	dithianon	61.0	—	192.0	126.0	100

a, b) A. シリコンOV-17; B. シリコンガムSE-30; C. シリコンXE-60; D. シリコンOV-210。カラムA, B, C, Dは aldrin の t_R がそれぞれ3分, 3分, 2分, 2分となるように窒素ガスの流速を調節する。
その他の条件は第14表と同じ

c) 主なピーク

d) ピークなし

210のカラムで3.1分, 1.5分であった。

従って亜属1の相互分離はシリコンOV-17のカラムで行うが、試料中に β -BHCが存在する際には、dichloneはシリコンXE-60, シリコンOV-210の各カラムで確認する必要がある。dichlozoline (D) はプレート上、亜属1の農薬と隣接しているため、亜属1のガスクロマトグラムにしばしば認められる。第2属のdichlobenilとchlorothalonilは第15表の条件の時シリコンXE-60のカラムでt_Rがそれぞれ0.4分, 3.2分であり、これらが混入しても亜属2の相互分離はできる。

第4属のtrietazine, pentanochlorはシリコンXE-60のカラムでt_Rがそれぞれ1.0分, 4.4分であり、これらが混入しても亜属2の農薬は相互分離・同定できる。従って亜属2の農薬はシリコンXE-60のカラムで相互分離することにした。dicloran (C) はプレート上で亜属2に隣接しているため、亜属2のガスクロマトグラムに認められることがある。MCPCA工業原体中の混在物(M')も亜属2に認められた。これはGC-MSデータから、[(4,6-dichloro-o-tolyl) oxy] aceto-o-chlor-

anilideと推論できた。

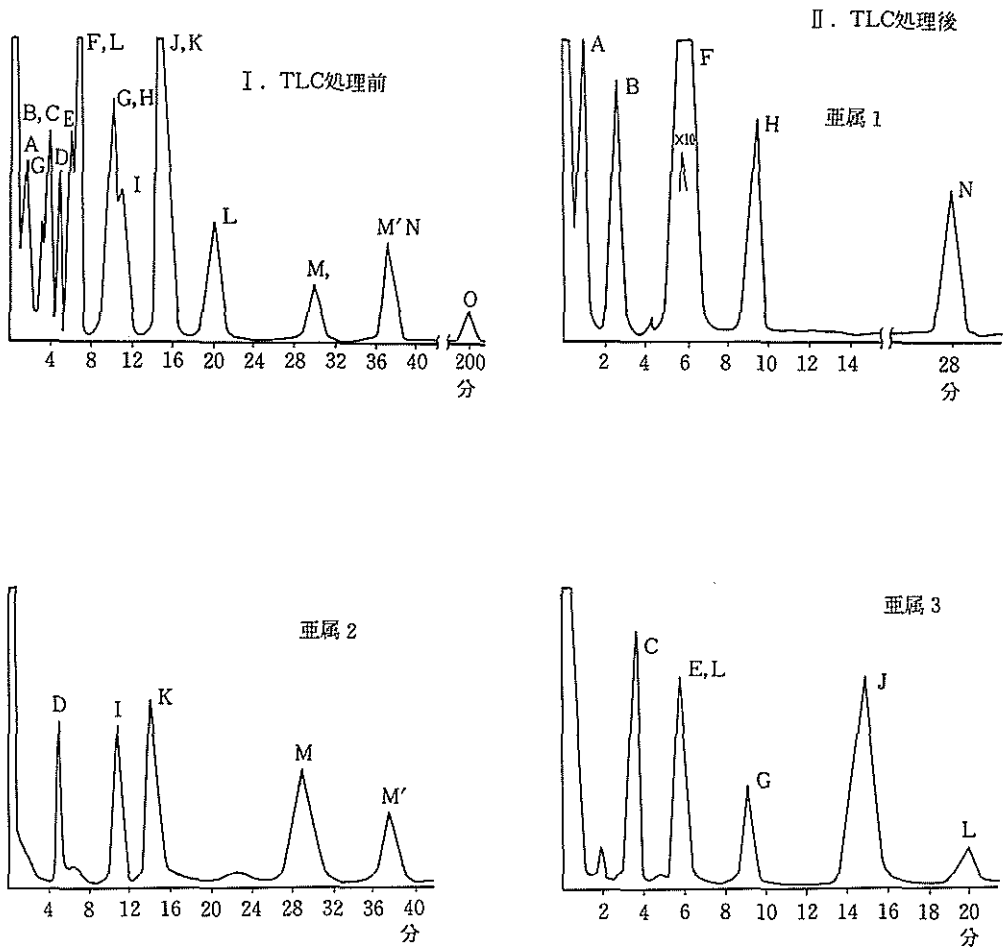
次に亜属3の相互分離を検討する。第4属のswepとpentachlorobenzylalcoholが混入した場合、これらはシリコンXE-60, シリコンOV-17, シリコン210の各カラムでそれぞれ3.8分, 4.2分; 1.8分, 3.5分; 2.0分, 2.4分となりdicloranと分離・同定できない。

dicloranの分析の際には、これらをTLCによって除去して確認する必要がある。

シリコンXE-60のカラムでは、dichlofluanidはbarbanのt_Rの小さい方のピークと分離できない。

これらの分離・同定にはシリコンOV-17, シリコンOV-210の各カラムを用いる必要がある。

第4属の多数の農薬はF3に溶出し、亜属に分別する際、第3属の亜属4に混入する。亜属4には第3属の農薬はdithianonのみで、これは第4属の農薬に比べてt_Rが極めて長く、dithianonの分析は妨害されない。第19図に第3属の農薬のクロマトグラムを示した。



第19図 薄層クロマトグラフィー処理前後の第3属の農薬のクロマトグラム

分析条件:

I; カラム: シリコンXE-60, アネテーター: $\times 10$

試料: A. chlorpropham 400 ng, B. dichlone 2 ng, C. dicloran 1 ng, D. dichlorzoline 1 ng, E. dichlofluanid 1 ng, F. anilazine 25ng, G. folpet 1 ng, H. chlorpropylate 40 ng, I. chlorbenzilate 30 ng, J. CNPSE 10 ng, K. amidothioate 20 ng, L. barban 200 ng, M. MCPCA 30 ng, M'. MCPCA 工業用原体中の混在物, N. EPN 3.5 ng, O. dithianon 30 ng

II; カラム: 亜属1の場合, シリコンOV-17. 亜属2, 亜属3の場合, シリコンXE-60.

アネテーター: $\times 5$

試料: anilazine 10 ng 以外はIと同じ.

その他の分析条件は第17図と同じ.

第2節の要旨

第2属の21種の農薬を第3属の15種類の農薬から、また第3属の農薬を第4属の農薬からCCによって分離した。更に、第2属と第3属の農薬はTLCによって4亜属に分けた後、ECD、FIDによるGLCによって相互分離し、定量した。

全操作を通しての回収率は、大部分の農薬は90%以上であったが、第3属のchlorprophamの約50%はCCでF2に溶出した。CNPSEは80%回収でき残りはF4に溶出した。dichloneとamidothioateは30%以下の回収率しか得られなかった。これはCCによって、分解したり、シリカに強く吸着したためと推察される。

第3節 第4属⁴⁾

1. 実験材料と方法

供試農薬： 第16表に掲げた農薬の純品

ジオキサソ： 特級試薬を塩酸で洗浄し水酸化ナトリウムで脱水後、金属ナトリウムで還流し蒸留したもの。

プレート、CC用シリカ、ガスクロマトグラフなど： 第1節に準ずる。

2. 結果及び考察

2.1. 分析操作

第16表の15種類の農薬を第1属の場合と同様に作成したカラムに定量的に入れる。ヘキサソ-ベンゼン(9:1) 150 ml, ヘキサソ-ベンゼン(1:3) 150 ml, アセトソ-ベンゼン(1:99) 200 ml, ヘキサソ-ジオキサソ(94:6) 150 mlで順次展開する。第4属の大部分の農薬はアセトソ-ベンゼン(1:99) 200 ml (F3) と、ヘキサソ-ジオキサソ(94:6) 150 ml (F4) に溶出する。これらの溶出液の一部を減圧のもとで数mlに濃縮し、熱風によって完全に溶媒を除去した後、適量のヘキサソを加えて農薬を溶解する。この2~3 μ lを条件D(第17表)のもとでガスクロマトグラフに直接注入し、pentachlorobenzyl alcohol, swep, captan, captafolの定量を行う。残液は無水トリフルオロ酢酸(TFA)試薬を用い、室温で1夜放置する以外は第1章第2節に準じて処理した後、条件AまたはCのもとでガスクロマトグラフに注入する。

試料量によっては各ピークの分離が悪くなるが、その場合にはF3, F4の溶出物をTLCによって、それぞれ亜属に分ける(第18図, 第20図)。これら亜属のシリカをかき取り、農薬をアセトソで溶出する。アセトソを除去しTFA試薬で処理した後、ガスクロマトグラフに

注入する。F3では条件Aで亜属2に、trietazine, 亜属3にpentachlorobenzyl alcoholとswepが認められる。亜属4にはカーバメート剤が条件AまたはCで、captan, captafolが条件Dで同定できる。F4では亜属1, 亜属2, 亜属3の農薬が条件A, 亜属4の農薬が条件A, CまたはD(第17表)でそれぞれ分離・同定できる。

これら2つのフラクション中の各農薬の合計量が試料中の含有量となる。

2.2. カラムクロマトグラフィー

第3属の農薬を溶出する展開剤は第2節で記述した。そこで、第4属と第5属の農薬の分離について検討した。第4属のterbam, MIPC, XMCと、第5属のMPMC, MTMCをCCを用いて分離するため、第3属の農薬を溶出した後、第1部第2章で第4属を設定したときの展開剤、すなわち、ヘキサソ, ジオキサソの各種の割合の混合液を用いた。しかし、第4属と第5属の農薬には化学構造の類似なカーバメート剤が多いため、両属の農薬の分離は困難であった。第4属の大部分の農薬がF4に溶出するような展開剤を用いた。

第4属の農薬がカラムから溶出する状況を第16表に掲げた。これらの結果は、分析条件の若干の変動、例えば吸着剤の充てんの仕方、展開剤の流速などによって変化するが、第4属の農薬は実用的には2つのフラクションに溶出する。亜属5のchlorophenamideはCC操作中、一部が分解し同定・定量できなかった。

2.3. 薄層クロマトグラフィー

F4の溶出物は、連続流出法によるTLCでtrietazineが12~13cmになるまでヘキサソ-ジオキサソ(9:1)を用いて展開する(第20図)。あるいは、この溶媒によって通常の展開法で3~4回展開する。この方法は亜属3, 亜属4の分離は出来ないが、簡便で実用的である。

chlorophenamideは亜属5でティリングしているが、chlorophenamide及びその変化物、4'-chloro-2'-methyl formanilideや4-chloro-2-methylanilineをヘキサソ-アセトソ(7:3)で展開すると、それぞれR_f 0.6, 0.37, 0.56の単一スポットになる。

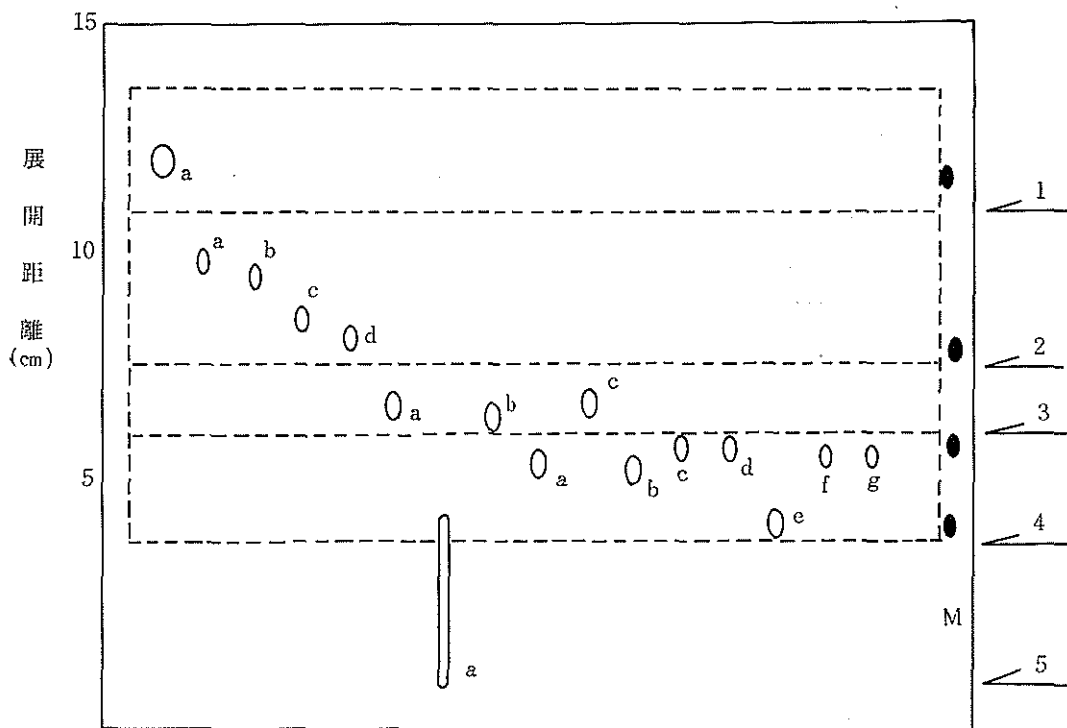
第3, 5属の農薬がF4に溶出することを考慮し、それらの影響を検討した。

その結果、chloropropylate, chlorpropham, EPNは第4属の亜属1, dichlone, anilazine, MCPA, dichlozoline, chlorobenzilate, amidothioate, dichlofluanid, folpetは亜属2, barban, CNPSEは亜属4, dithianonは亜属5, dicloranは亜属3と亜属4の中間にそれぞれ位置していた。第5属の大部分の農薬は亜属4, propanil, chlorthiamid, ACNの一部は亜

第16表 カラムクロマトグラフィーによる農薬の溶出状況

(溶出率%)

亜属	農薬	F 3	F 4	F 5	試料 (μg)	亜属	農薬	F 3	F 4	F 5	試料 (μg)
1	trietazine	46	50		100	4	terbam	55	29		200
2	pentanochlor	70	15		2500		carbanolate	44	52		400
	pentachloro- benzyl alcohol	90	10		50		captan	75	24		200
	prometryne		77	10	100		MIP C	63	35		100
	propazine		75	10	100		captafol	80	25		200
3	atrazine		10	90	100		XMC	18	79		100
	BPMC	58	28		100		TCI-65	65	37		100
	swep	61	28		200						



第20図 第4属の農薬の薄層クロマトグラム

亜属 1 : a. trietazine

亜属 2 : a. pentanochlor, b. pentachlorobenzyl alcohol, c. prometryne, d. propazine

亜属 3 : a. atrazine, b. BPMC, c. swep

亜属 4 : a. terbam, b. carbanolate, c. captan, d. MIPC, e. captafol, f. XMC, g. TCI-65.

亜属 5 : a. chlorophenamidine

M (指標農薬) : trietazine, propazine, MIPC, captafol

点線は 25~100 μg の農薬を、ヘキサン-ジオキサン (9:1) で連続流出法によって展開したときのクロマトグラム

第17表 第4属の農薬の保持時間と検出感度^{a)}

亜属	農薬	A ^{b)} t _R (分)	B t _R (分)	C t _R (分)	D t _R (分)	検出感度
1	trietazine	18.8	14.6	10.4	—	1
2	pentanochlor	— ^{c)}	—	—	3.4 ^{d)}	
	pentachlorobenzyl alcohol *	28.8	18.0	38.0	3.5	0.5
	prometryne	M21.7 ^{e)} 6.0 ^{f)}	20.4	18.4	—	1
	propazine	M17.7 5.0 ^{f)}	21.5	24.0	—	1
3	atrazine	M 5.5 17.8 21.5	7.0 M22.0 M27.0	24.0 28.0 M32.0	—	1
	B P M C	8.5	8.0	6.5	—	1
	swep	12.4	15.5	56.0	1.8	2
4	terbam	10.4	9.0	8.3	—	2
	carbanolate	20.0	19.0	21.0	—	15
	captan	—	—	—	7.5	
	M I P C	6.2	6.4	5.5	—	2
	captafol	6.4	—	—	14.0 M23.5	1
	X M C	7.2	6.9	7.6	—	2
	T C I—65	11.0	10.4	11.3	—	7
5	chlorophenamidine	3.5	M 5 7.3 11.9	13.2	1.1	2

a, b) A. シリコンOV—17, B. シリコンXE—60, C. PEGA, D. シリコンOV—17。

カラムA, B, Cの分離管温度150°C, 試料注入口及び検出器温度200°Cで, *o*-*sec*-butylphenolのt_Rがそれぞれ2.5分, 3.0分, 5.8分となるように窒素ガスの流速を調節する。カラムDは分離管温度200°C, 試料注入口及び検出器温度250°Cで, aldrinのt_Rが3.0となるように窒素ガスの流速を調節する。なお, A, B, CはTFA試薬で処理したときの, t_Rを示す。

- c) ピークなし
d) FID検出器で測定した。
e) 主なピーク
f) 極めて小さいピーク
*) 蚕床の消毒に使用されている。

属5に認められた。

2.4. ガスクロマトグラフィー

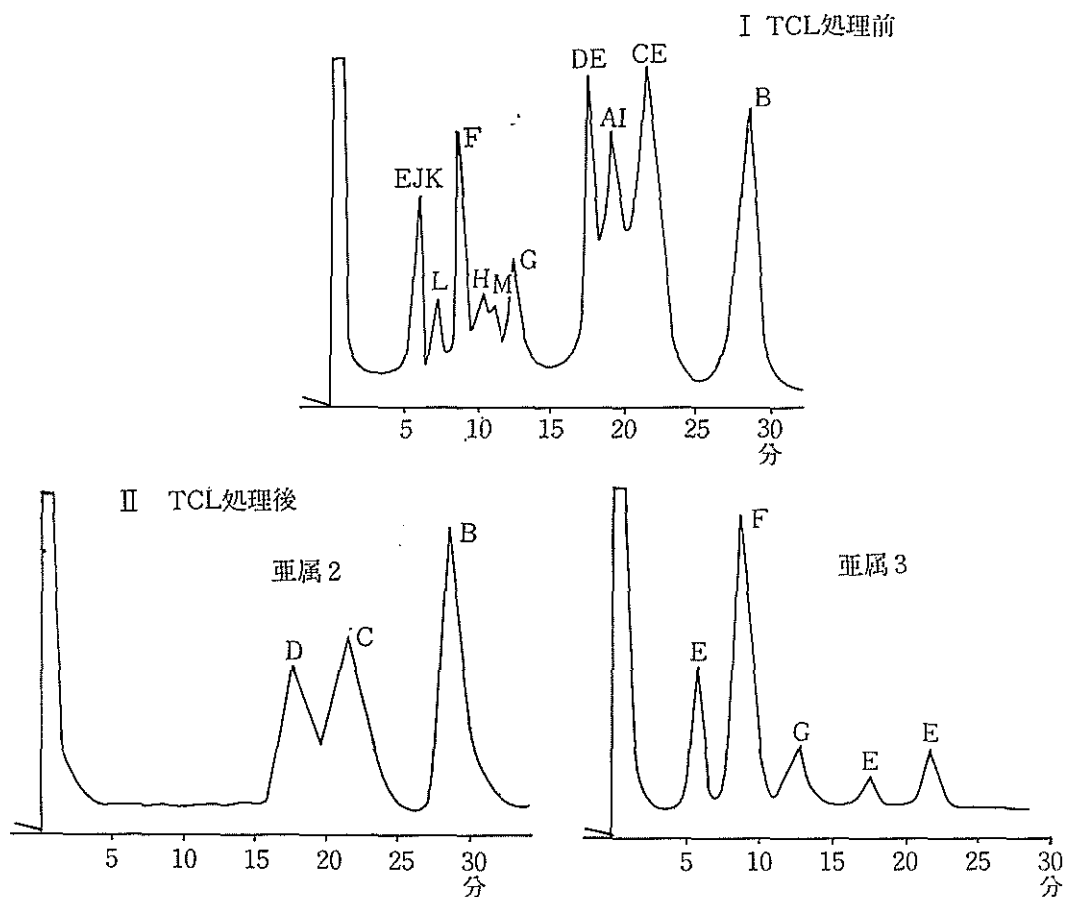
第4属の農薬のt_Rと検出感度を第17表に掲げる。亜属2, 亜属3の農薬はシリコンOV—17, シリコンXE—60, PEGAのいずれのカラムでも相互分離できる(第17表, 第21図)。

亜属3の農薬はプレート上で隣接するcaptanの一部が混入しても分離・同定できる。亜属4のcaptanとcaptafolは条件D(第17表)のもとでシリコンOV—17のカラムで十分分離・同定できる。亜属4のカーバメート剤の分離は第1章第2節とほぼ同じであり, terbam

をTCI—65またはXMCから分離するにはPEGAのカラムを用いて, *o*-*sec*-butylphenolのt_Rが10分になるよう分離管温度と窒素ガスの流速を調節するとよい。また, 亜属4の農薬は, 隣接亜属のatrazine, BPMC, swepが混入しても分離・同定できる。

第3属の農薬のF4への溶出:

第3属の農薬のうち, CNPSE以外は通常F4に溶出しない。20%程度のCNPSEが第4属亜属4に混入するが, これは条件Dでt_R5.5分であり, 条件Aではほぼ110分に相当するので, 亜属4の農薬の相互分離・同定を妨害しない。また, 第3属のCNPSE以外の農



第21図 第4属の農薬のクロマトグラム

分析条件

I ; アテネーター : ×20

試料 : A. trietazine 6 ng, B. pentachlorobenzyl alcohol 3 ng, C. prometryne 3 ng, D. propazine 3 ng, E. atrazine 3 ng, F. BPMC 6 ng, G. swep 6 ng, H. terbam 3 ng, I. carbanolate 12 ng, J. MIPC 3 ng, K. captafol 3 ng, L. XMC 3 ng, M. TCI-65 12 ng

II ; アテネーター : ×10

試料 : B. 2 ng, C. 2 ng, D. 2 ng, E. 2 ng, F. 4 ng, G. 2 ng

その他の分析条件 : 第17表Aに準ずる。

薬がF 4に溶出しても、第4属の農薬の相互分離には影響しない。

第4属の農薬のF 3への溶出 :

第4属の多数の農薬がF 3に溶出する。trietazine, pentanochlor は第3属亜属2に混入するが、条件A, Dそれぞれ相互分離できる。

pentachlorobenzyl alcohol は第3属亜属3の農薬と条件Dで分離・同定できる。また、swep は第3属亜属3に混入し dicloran と分離できないが、TFA試薬で処理し条件Aでガスクロマトグラフに注入すると、

dicloran, dichlofluamid, swep の t_R はそれぞれ39分、140分、12.4分となり分離・同定できる。folpet, barban, CNPSE はこの条件でピークが認められない。第4属のBPMC, terbam, carbanolate, captan, MIPC, captafol, XMC, TCI-65などの一部は、F 3に溶出し、第3属亜属4に混入する。しかしこれらの農薬のうちMIPC以外は条件A, D; MIPCは条件B, Cで同定できる。また、第3属亜属4の唯一の農薬 dithianon はこれらの条件ではカラムからの溶出時間が極めて遅くなるため通常ピークは認められない。

トリアジン剤のガスクロマトグラフィー：これらの農薬は通常 FTD, FPD, MCD 検出器付きガスクロマトグラフで定量されており、これらの検出感度はそれぞれ 5 ng~25 ng と言われている^{49, 50, 51)}。

これらの農薬を TFA 試薬で処理し、ガスクロマトグラフで分析した。

トリフルオロアセチル基はトリアジン剤のアミノ基の水素と置換するので⁴⁴⁾、anilazine, trietazine, prometryne, propazine, simazine, atrazine の TFA 誘導体の理論数は、それぞれ 1, 1, 2, 2, 2, 3 となる。anilazine 以外のトリアジン剤の TFA 誘導体は GLC で確かめられた。これらの検出感度は条件 A で 0.1 ng 以下であった。

atrazine は 5.5 分 (ピーク 1), 17.8 分 (ピーク 2), 21.5 分 (ピーク 3) と 3 つのピークが認められた (第 17 表)。

GC-MS のデータから ピーク 1 は di-TFA 誘導体、ピーク 2, ピーク 3 は mono-TFA 誘導体であることが分かった。ピーク 2 の主なイオンは分子イオン m/e 311 (47%), フラグメントイオンの m/e は 296 (98%), 214 (100%), 200 (17%) に対し、ピーク 3 では 311 (1%), 296 (13%), 214 (100%), 200 (70%) であった。simazine の mono-TFA 誘導体の GC-MS データと比較した結果、ピーク 3 はエチル・トリフルオロアセチル・アミノ誘導体、ピーク 2 はイソプロピル・トリフルオロアセチルアミノ誘導体に基づいていることが推察できた。

atrazine の TFA 誘導体のピークの数、高さ比は、TFA 試薬の処理時間、温度を変えてもほとんど変化しなかった。

第 3 節の要旨

第 4 属の 15 種類の農薬を CC によって 2 つのフラクションに溶出した。

これらの農薬を TLC で更に亜属に分け、ECD, FID による GLC によって相互分離し、同定した。また、これらの農薬が F 3 に溶出した場合の第 3 属の農薬の分離・同定への影響についても検討した。全操作を通しての回収率は、これらの大部分は 85% 以上であった。

第 4 節 第 5 属・第 6 属

1. 実験材料と方法

供試農薬：第 18, 20 表に掲げた農薬の純品

プレート, CC 用シリカ, ガスクロマトグラフなど：第 1 節に準ずる。

2. 結果及び考察

2.1. 第 5 属

2.1.1. 分析操作

第 18 表の 12 種類の農薬を 1 属の場合と同様に作成したカラムに定量的に入れる。ヘキサン-ベンゼン (9:1) 150 ml, ヘキサン-ベンゼン (1:3) 150 ml, アセトン-ベンゼン (1:99) 200 ml, ヘキサン-ジオキサン (94:6) 150 ml, ヘキサン-ジオキサン (85:15) 200 ml で順次展開する。

第 5 属の大部分の農薬は F 4 とヘキサン-ジオキサン (85:15) 200 ml (F 5) に溶出するが、linuron, CPMC, ACN は F 3, chlorthiamid は F 6 (後述) にも溶出する。これらの溶出液の一部を減圧のもとで数 ml に濃縮し、熱風によって完全に溶媒を除去した後、適量のヘキサンを加えて農薬を溶解する。この 2~3 μl を条件 D (第 19 表) のもとで、ガスクロマトグラフに直接注入し、diphenamid, propanil, ACN, dimethachlone の定量を行う。残液は濃縮した後、TLC によってそれぞれ亜属に分ける (第 18, 20, 22 図)。

これら亜属のシリカをかき取り、農薬をアセトンで溶出する。アセトンを除去した後、ヘキサンを適量加える。

第 5 属亜属 1 の linuron はシリコン OV-17 のカラムで直接、MPMC, MTMC, simazine は TFA 試薬で処理した後シリコン OV-17 がシリコン XE-60 のカラムで分離・定量する。亜属 2, 亜属 3 についてもヘキサン溶液を直接または TFA 試薬で処理した後、ガスクロマトグラフに注入する。F 4 から第 4 属亜属 5 (プレート上、原点から指標農薬 captafol までの位置) に混入する propanil, ACN, dimethachlone の一部は条件 D で分離・定量する。亜属 4 に混入する、linuron, ACN はヘキサン溶液を直接、MPMC, MTMC, CPMC は TFA 試薬で処理した後、シリコン OV-17 のカラムで分離・定量する (第 23 図)。また、F 3 から第 3 属亜属 4 に混入する linuron, ACN, CPMC の一部も同様にシリコン OV-17 のカラムで分離・定量する。大部分の chlorthiamid は、F 6 に溶出し、第 6 属亜属 1 で分離・定量する。これらフラクション中の各農薬の合計量が試料中の含有量となる。

2.1.2. カラムクロマトグラフィー

前節と同じ理由からヘキサン, ジオキサンの混合液を展開剤として用い、第 5 属の農薬のうちカラムから溶出しにくい simazine, propoxur を供試し展開条件を検討した。これらの農薬はヘキサン-ジオキサン (9:1) 200 ml, ヘキサン-ジオキサン (85:15) 154 ml, ヘキ

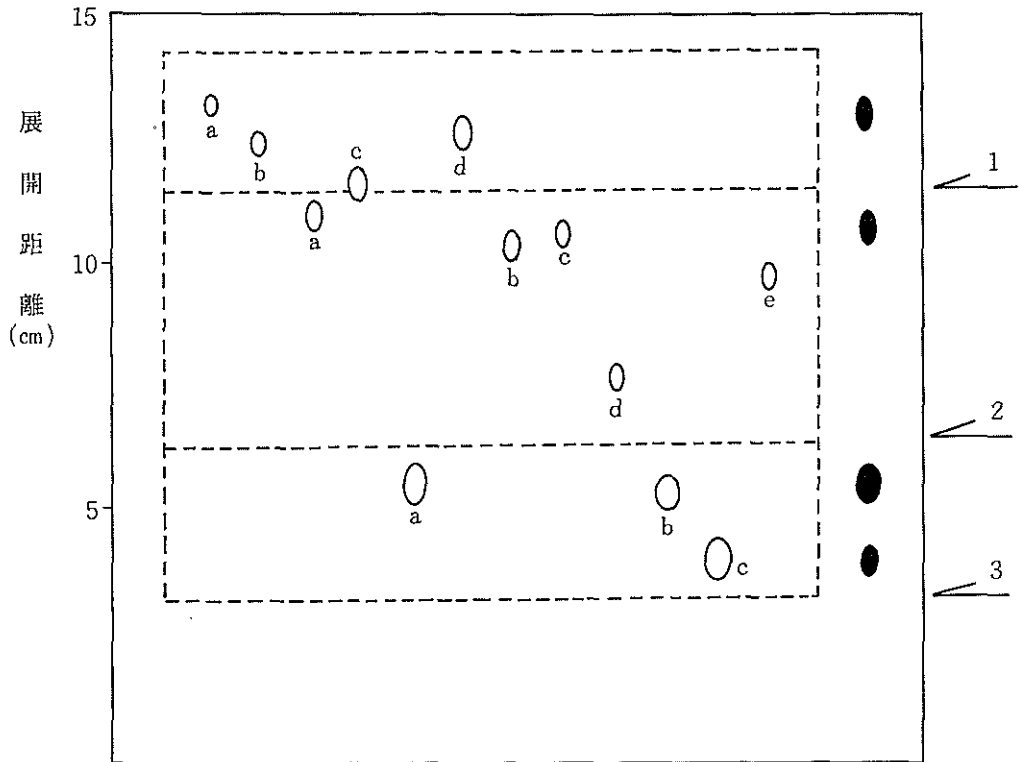
サン-ジオキサン (8:2) 70 ml, ヘキササン-ジオキサン (5:3) 30 ml のときカラムから溶出する。ジオキサンの割合が高いと第5, 6属の農薬の分離が悪くなるので, F5の展開条件としてヘキササン-ジオキサン (9:1) 200 ml とした。

第5属の農薬がカラムから溶出する状況を第18表に掲げた。CPMCの溶出率は低かったが, 試料量300 μg のとき85%以上溶出した。

ACNはアセトン溶液として長時間保存すると一部が変化し, F5, F6への溶出が増加する。この変化物の t_R は, シリコンOV-17のカラムの場合ACNのそれとほぼ等しい。この変化物はdichloneやmonochloronaphthoquinoneでなかった。また, chlorthiamidのアセトン溶液も同様で長く保存したものは, その一部がdichlobenil (第2属) に変化し, F2への溶出が増加する。これらの点には注意しなければならない。

第18表 カラムクロマトグラフィーによる農薬の溶出状況 (溶出率%)

亜属	農薬	F3	F4	F5	F6	試料 (μg)
1	linuron	30	47	10		300
	MPMC	10	65	16		100
	MTMC	10	50	38		100
	simazine			100		100
2	CPMC	38	39	5		100
	propoxur		10	90		100
	diphenamid			89	10	10000
	carbaryl		5	95		200
	propanil		10	88		100
3	ACN	25	60	14		100
	dimethachlone	5	10	84		200
	chlorthiamid			9	87	100



第22図 第5属の農薬の薄層クロマトグラム

亜属1 : a. linuron, b. MPMC, c. MTMC, d. simazine
 亜属2 : a. CPMC, b. propoxur, c. diphenamid, d. carbaryl, e. propanil
 亜属3 : a. ACN, b. dimethachlone, c. chlorthiamid
 M (指標農薬) : linuron, diphenamid, ACN, chlorthiamid
 点線は第5属の農薬 25 ~ 100 μg をプレートに添付し, ニトロメタン飽和のヘキササン-ジオキサン (9:1) で約4時間, 連続流出法で展開したときのクロマトグラム。

第19表 第5属の農薬の保持時間と検出感度^{a)}

亜属	農 薬	A ^{b)} t _R (分)	B t _R (分)	C t _R (分)	D t _R (分)	検出感度
1	linuron	— ^{c)}	—	—	0.3	45.0 ^{d)}
	MPMC	4.9	9.1	10.0	—	1.1
	MTMC	5.0 M ^{e)} 5.6	5.0 M 8.6	5.5	—	0.5
	simazine	21.0	28.0	9.5	—	0.4
2	CPMC	6.6	7.1	8.0	—	2.0
	propoxur	10.9	10.8	10.2	—	1.1
	diphenamid	—	—	—	5.8 ^{f)}	125.0 ^{g)}
	carbaryl	45.0	58.0	86.0	—	11.0 ^{h)}
	propanil	—	—	—	4.0	0.5 ⁱ⁾
3	ACN	—	—	—	5.8	4.0 ⁱ⁾
	dimethachlone	—	—	—	6.3	2.0 ⁱ⁾
	chlorthiamid	6.0	5.6	14.0	0.5	1.0

a, b) 第17表と同じ

c) ピークなし

d) 条件A, 無処理で linuron の t_R が 3.5 分のときの値e) F I D 検出器を用い条件Dで, aldrin の t_R が 6 分のときの値

f) F I D 検出器で測定

g) 主なピーク

h) 条件D, aldrin の t_R が 6 分で T F A 試薬で処理した値

i) 条件Dのときの値

2.1.3. 薄層クロマトグラフィー

F 5 の溶出物は T L C によって 3 つの亜属に分けられる (第22図)。展開に十分な時間 (約 4 時間) をかけないと carbaryl と A C N の分離が悪い。MTMC は亜属 1 と亜属 2 の中間に展開しているが、その外は分離が良好である。

第 4 属の prometryne, propazine, atrazine の一部が F 5 に溶出するが、これらは指標農薬 linuron より上に展開するので、第 5 属の農薬の分離・定量操作を妨害しないし、これら自身も容易に同定できる。また、第 5 属の農薬は F 3, F 4 にも溶出するので、どの亜属に混入するか検討した。F 3 に溶出する linuron, MPMC, MTMC, CPMC, ACN は第 3 属亜属 4, dimethachlone は原点から指標農薬 dithianon の下までに展開する。F 4 に溶出するものは多い。このうち propanil, dimethachlone, chlorthiamid が第 4 属亜属 5, ACN は亜属 4 と亜属 5 の中間、その他は亜属 4 に混入する。

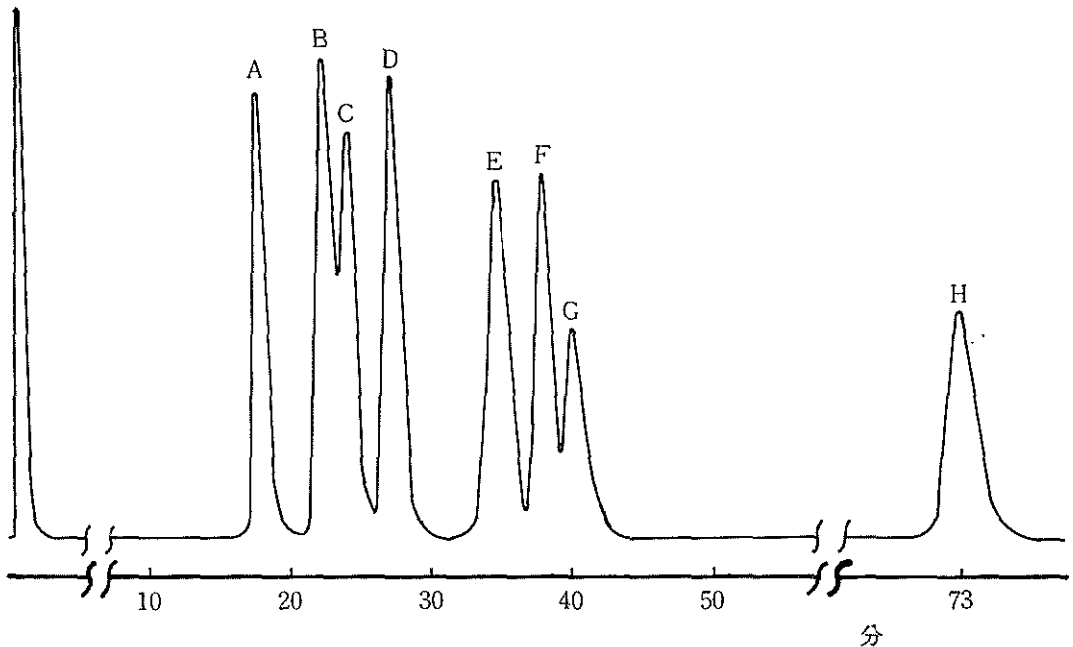
2.1.4. ガスクロマトグラフィー

第 5 属の農薬の t_R と検出感度を第 19 表に掲げる。第 5 属亜属 1 の linuron, 亜属 2 の diphenamid, propanil, 亜属 3 の農薬は条件 D (第19表) で分離・定量で

きる。chlorthiamid は t_R が短いので、分離管温度をやや低くし、t_R を長くする方がよい。これら以外の農薬は条件 A, B, C いずれでも分離・定量ができる。また、C C 用のジオキサンは蒸留直後のものを用いないと CPMC, propoxur の分析が妨害されることがある。

第 5 属の農薬の F 3 への溶出: linuron, MPMC, MTMC, CPMC, ACN, dimethachlone の一部が F 3 に溶出する。dimethachlone は 5% 程度が第 3 属亜属 4 に混入し (第18表)、他は亜属 4 に入る。第 3 属亜属 4 の農薬は dithianon のみであり、この t_R は極めて長く、混入した農薬との相互分離に影響しない。しかし、亜属 4 には第 4 属の terbam, carbanolate, captan, MIPC, captafol, XMC, TCI-65 も混入する。すなわち T F A 試薬で処理して 150°C でガスクロマトグラフに注入する 8 種類のカーバメート剤と、無処理で 200°C で注入する linuron, ACN, captan, captafol である。後者は条件 D で t_R がそれぞれ 0.3 分、5.8 分、7.2 分、23.5 分となり分離・定量できる。

また、カーバメート剤の分離には担体粒子を細かくし、3 m のカラムを用いた G L C で分離・同定できた (第23図)。



第23図 第4, 5属のカーバメート剤の分離

A. MTMC 10 ng, B. MIPC 10 ng, C. CPMC 30 ng, D. XMC 20 ng,
E. MPMC 20 ng, F. terbam 30 ng, G. TCI-65 40 ng, H. carbanolate 50 ng
カラム: 3%シリコンOV-17/クロモソルプW(AW, DMCS) 80~100メッシュ, 3 m
分離管温度: 160°C
注入口及び検出器温度: 200°C
窒素流速: *o*-sec-butylphenol の t_R が 9.0 分となるように調節する。

第5属の農薬のF4への溶出: linuron, MPMC, MTMC, CPMC, propoxur carbaryl, propanil, ACN, dimethachloneの一部はF4に溶出する。このうち propoxur と carbaryl は全量の10%程度である。propanil, ACN, dimethachlone は第4属亜属5に混入するが、これらは条件Dで分離・定量できる。

他の農薬はいずれも第4属亜属4に入る。

亜属4の農薬としては captan, captafol の外、カーバメート剤があり、これらのうち captan, captafol と第5属から混入した linuron は条件Dで分離・定量ができ、また、第4属のカーバメート剤と第5属から混入したものは上記と同じく分離・同定できる(第23図)。

2.2. 第6属

2.2.1. 分析操作

第20表の16種類の農薬を第1属の場合と同様で作成したカラムに定量的に入れる。F5までの展開後、アセトン、200 ml (F6)、次いで水100 ml で展開する。F3, F4, F5を濃縮後、プレートに添付しそれぞれの亜属に分けるときの条件で展開する。

F3ではプレート上、原点から指標農薬 dithianon の下部までのシリカをかき取り、これをアセトン10 ml で3回溶出する。別に、このシリカを重碳酸ナトリウム飽和のアセトン-メタノール(1:1)で十分溶出する。アセトン溶出液を濃縮した後、プレートに添付し、ヘキサン-ベンゼン(7:3)2回、アセトン-ベンゼン(1:3)1回、ヘキサソ-ジオキサン(3:1)2回で順次、15 cm 展開し thiophanate を単離する。プレートの展開溶媒を送風しながら十分除去後、プレート上の thiophanate 部分のシリカをかき取りメタノールで thiophanate を溶出する。波長 269 nm の吸光度を測定して thiophanate を定量する。

F4, F5については、プレート上、原点から指標農薬 captafol, chlorthiamid の下部までのシリカをそれぞれかき取り、重碳酸ナトリウム飽和のアセトン-メタノール(1:1)で溶出する。これらF3, F4, F5のアセトンメタノール(1:1)による溶出液はF6に合わせ濃縮した後、第6属の3つの亜属に分ける(第24図)。亜属1部分のシリカをかき取り、アセトンで溶出する。

この液を数 ml まで濃縮し適量のヘキサンを加える。2 ~ 3 μ l をガスクロマトグラフに直接注入し diuron を定量する。ヘキサン溶液の一部を TFA 処理 (第3節) し, 他をシリル化 (第1章第1節) した後, それぞれ第21表 e), f) の条件で monuron, chloramphenicol を分離・定量する。

亜属2部分のシリカから0.1規定水酸化アンモニウム溶液で, 1-naphthylacetic acid を溶出する。波長 225 nm と 243 nm の吸光度を測定し, その差から 1-naphthylacetic acid を定量する⁵²⁾。

亜属3部分のシリカを重炭酸ナトリウム飽和のアセトン-メタノール (1:1) で十分溶出し濃縮した後, 10 ml の共せん試験管に移す。メタノールを完全に除去しエチレンクロロヒドリン-三フッ化ホウ素 (9:1) 0.1 ml を加える。密せんし油浴中で 100°C, 10分間加温する。放冷後, ヘキサン 5 ml を加え, 過剰の試薬を蒸留水 3 ml で3回洗浄し少量の無水硫酸ナトリウムを入れる。適量のヘキサンで希釈した後, 上澄液 2 ~ 3 μ l をガスクロマトグラフに注入する (第21表, 第25図)。mecoprop と dicamba は GLC で分離できないので,

別に確認する必要がある。

F 4, F 5の一部を濃縮した試料を酢酸エチル-イソプロピルアルコール-25%アンモニア (9:7:4) で 15 cm, TLC で展開する。

mecoprop, dicamba の展開距離はそれぞれ 7.2 cm, 6.6 cm になり, この部分の溶出液をクロルエチル化して確認する。

amitrole の定量はカラムの水溶出液 6 ml を 10 ml の共せん試験管に入れ, 硫酸 (3→4) 3 ml, 0.5 亜硝酸ナトリウム 0.5 ml を加え, 10分間放置する。5%スルファミン酸ナトリウム 0.5 ml を加え, 密せんし試験管を2分間よく振った後, 1%N-ナフチルエチレンジアミン=塩酸塩 0.5 ml を加え, 5分後に波長 455 nm の吸光度を測定し, 検量線と比較して amitrole を定量する。

2.2.2. カラムクロマトグラフィー

5種類の溶媒系で展開した後, カラム中に吸着しているフェノキシ系除草剤などシリカゲルに対し吸着性の大きなものをアセトン 200 ml で溶出した。

amitrole はこの条件でもほとんど溶出せず, 更に蒸留水 100 ml で溶出することにした。各農薬の溶出状況

第20表 カラムクロマトグラフィーによる農薬の溶出状況

(溶出率%)

亜属	農薬	F 3	F 4	F 5	F 6	試料 (μ g)
1	thiophanate	89	10			3750 ^{a)}
	diuron				85	500
	monuron				85	500
	chloramphenicol			10	79	100
2	1-naphthylacetic acid		20	70		500 ^{b)}
3	mecoprop-sodium	31	57	12		300
	2,4-D (acid)			97	10	50
	MCPA		18	68		300
	dicamba (acid)		10	70	8	100
	sodium <i>p</i> -chlorophenoxy acetate			87	19	300
	2,4,5-T (acid)		60	43		50
	fenoprop (acid)	57	30	4		50
	amitrole				99	500 ^{c)}
	naptalam (acid)				100	300
	2,3,6-TBA	25	50			200
4-chloro-2-hydroxymethyl phenoxy acetic acid			87	9	300	

a) 波長 269 nm における紫外線吸光度法で測定

b) 波長 223 nm と 243 nm における紫外線吸光度法で測定⁵²⁾

c) ジアソ化した後, 波長 455 nm で測定

を第20表に掲げた。

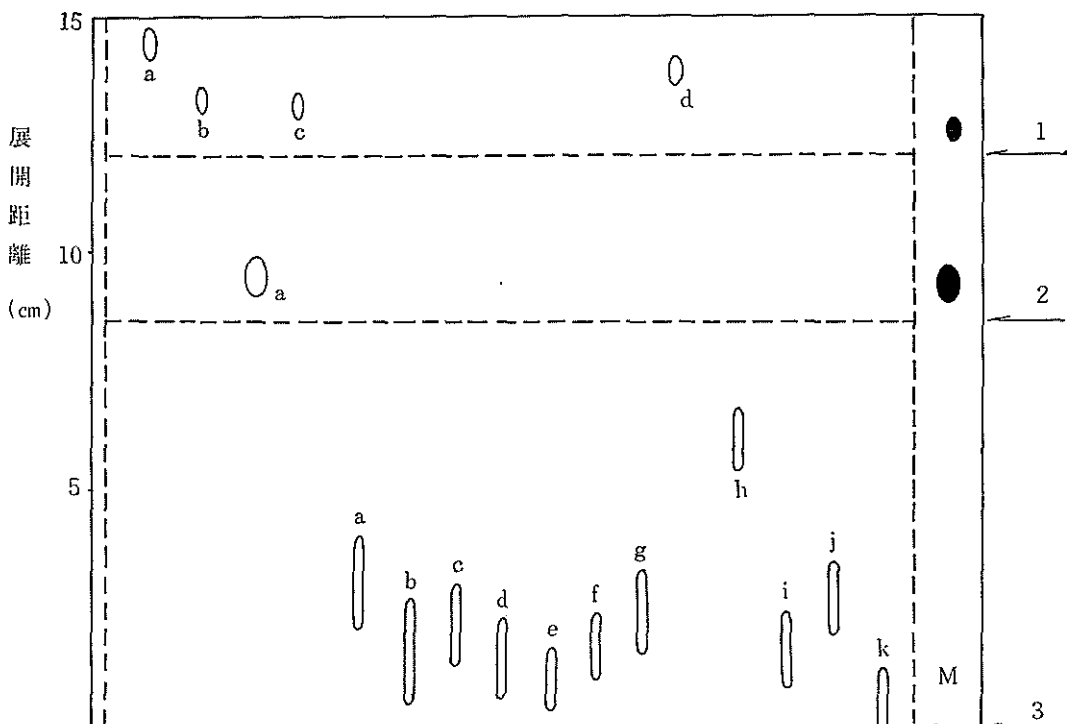
このようにカラムによる分離はTLCの場合とかなり異なり、第6属の農薬は必しもF6に溶出せず、F3、F4、F5にも溶出した。

2.2.3. 薄層クロマトグラフィー

第6属の農薬はTLCによって3つの亜属に分けられる(第24図)。F6に溶出する可能性のあるものは、第4属の prometryne, propazine, atrazine, 第5属の MTMC, simazine, propoxur, diphenamid, carbaryl, propanil, ACN, dimethachlone, chlorthiamid であり、いずれも第6属亜属1に入る。このうち、特に chlorthiamid は大部分が亜属1に入る。また、前述のように

第6属の農薬は各フラクションに溶出するので亜属に分けると、どこに混入するか検討した。F3に溶出する恐れのある thiophanate, mecoprop, fenoprop, 2,3,6-TAB は第3属亜属4の指標農薬 dithianon より下部に展開する。F4に溶出する恐れのある 1-naphthylacetic acid, mecoprop, 2,4-D, MCPA, dicamba, *p*-chlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-T, fenoprop, 2,3,6-TBA, 4-chloro-2-hydroxymethyl phenoxyacetic acid は第4属亜属4の指標農薬 captafol より下部に展開する。

F5に溶出する恐れのある chloramphenicol, 1-naphthylacetic acid, mecoprop, 2,4-D, MCPA,



第24図 第6属の農薬の薄層クロマトグラム

- 亜属1 : a. thiophanate, b. diuron, c. monuron, d. chloramphenicol
 亜属2 : a. 1-naphthylacetic acid
 亜属3 : a. mecoprop-sodium, b. 2,4-D (acid), c. MCPA, d. dicamba (acid), e. sodium *p*-chlorophenoxyacetate, f. 2,4,5-T (acid), g. fenoprop (acid), h. amitrole, i. naptalam (acid), j. 2,3,6-TBA, k. 4-chloro-2-hydroxymethyl phenoxyacetic acid
 M (指標農薬) : monuron, 1-naphthylacetic acid
 点線は50~500 μg の農薬をプレートに添付し、酢酸エチル-メタノール(9:1)で2回展開したときのクロマトグラム。

dicamba, *p*-chlorophenoxy acetic acid, 2,4,5-T, fenoprop, 4-chloro-hydroxymethyl phenoxyacetic acidのうち, 1-naphthylacetic acid, mecopropは第5属の亜属3と亜属4の中間, 他は指標農薬 chlorthiamidより下部に展開する。

このように第6属の大部分の農薬はF3, F4, F5の農薬を亜属に分ける時, それぞれ dithianon, captafol, chlorthiamidより下部に展開するので, 各亜属の農薬の分析は妨害しないし, これらの部分のシリカの溶出液をF6に合せることにより, 第6属の農薬を回収できる。

2.2.4. ガスクロマトグラフィー

第6属の農薬の t_R と検出感度を第21表に掲げた。亜属1の農薬のうち diuronのみが条件Dでピークが認められる。また, TFA化(第3節)したものはシリコンOV-17のカラムで分離管温度150°C, *o*-sec-butylphenolの t_R が2.5分のとき, thiophanateはピークなし, diuron 3.5分, monuron 3.2分, 1.4分, chloramphenicol 16.9分となり, monuronは1.4分のピークで定量できる。シリル化(第1章第1節)するとシリコンOV-17のカラムで分離管温度200°C, aldrinの t_R

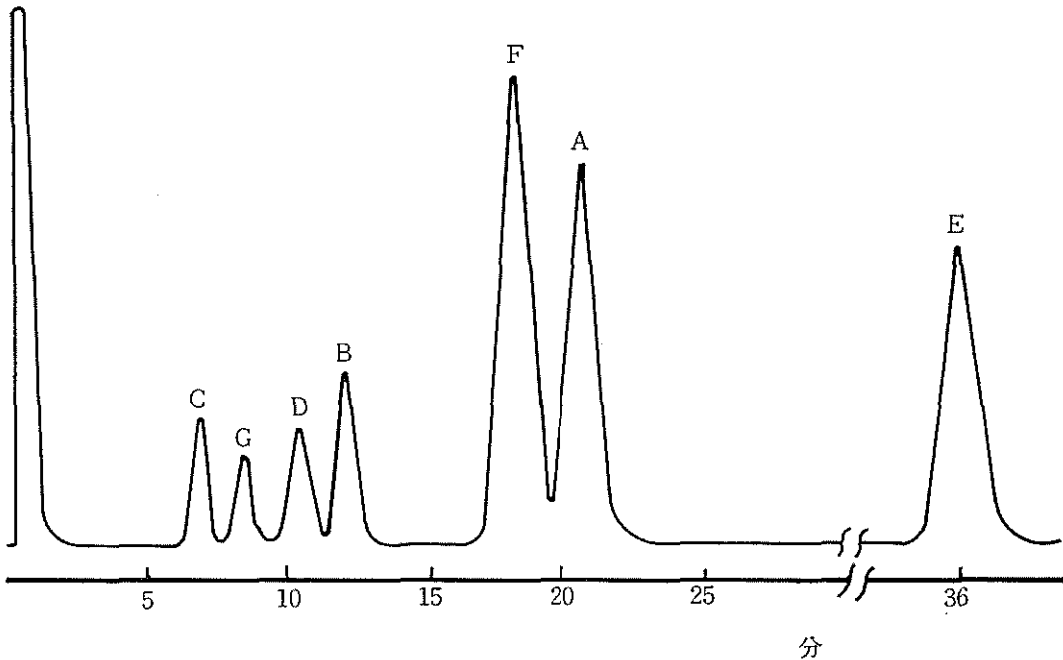
6分で, thiophanate, monuronはピークなし, diuron 0.8分, chloramphenicolは検出感度の優れたピークが22.0分に生ずる。

chloramphenicolはこの条件で定量する。第6属亜属1には第5属のchlorthiamidと少量のdiphenamidが混入し, F4を亜属に分けた際の指標農薬 captafolより下部のシリカ溶出液から30%前後のACNと少量のpropanil, dimethachloneが入る。これらは第19表条件Dで分析でき, 亜属1の農薬に影響されない。chlorthiamidはdiuronやchloramphenicolの分解物と思われるピークと重なるが, 第19表条件Aで亜属1の農薬の影響なく定量できる。

thiophanateは直接またはTFA化, シリル化の外, チオカルバモイルのN-C結合を切断してジアゾ化し, GLCを試みたが, ピークは得られなかった。

この定量はTLCで単離して紫外線吸光度法によった。

1-naphthylacetic acidはメチルニトロ誘導体⁵⁴⁾, プロモメチルジメチルシリル誘導体⁵⁵⁾にしてGLCで分析されているのでこれらを試みたが, ピークの数が多く再現性も良好でなかった。1-naphthylacetic acidは紫外



第25図 フェノキシ系除草剤のクロマトグラム

分析条件: 第21表条件C, クロロエチル化処理

試料: A. 2,4-D (acid) 12 ng, B. MCPA 60 ng, C. dicamba (acid) 60 ng, D. sodium *p*-chlorophenoxy acetate 60 ng, E. 2,4,5-T (acid) 6 ng, F. fenoprop (acid) 6 ng, G. 2,3,6-TBA 30 ng

第21表 第6属の農薬の保持時間と検出感度^{a)}

亜属	農薬	A ^{b)} t _R (分)	B t _R (分)	C t _R (分)	D t _R (分)	検出感度
1	thiophanate	— ^{e)}	—	—	—	
	diuron	—	—	—	1.0	15 ^{d)}
	monuron	—	—	—	—	25 ^{e)}
	chloramphenicol	—	—	—	—	6 ^{f)}
2	1-naphthylacetic acid	—	—	—	—	
3	mecoprop-sodium	4.1	5.4	6.6	—	25
	2,4-D (acid)	6.8	13.0	21.0	2.2	5
	MCPA	5.0	8.0	12.0	—	20
	dicamba (acid)	4.4	5.3	6.9	1.5	10
	sodium <i>p</i> -chlorophenoxy acetate	4.1	6.8	11.0	—	30
	2,4,5-T (acid)	11.0	23.0	40.0	3.5	0.8
	fenoprop (acid)	8.6	14.3	18.4	2.9	0.8
	amitrole	—	—	—	—	
	naptalam (acid)	^{g)} 10.2 M71.6	24.0	40.0	72.0	20
	2,3,6-TBA	4.9	6.0	8.0	1.6	10
4-chloro-2-hydroxy methyl phenoxy acetic acid	17.4 ^{h)}	10.0 ⁱ⁾	45.0 ⁱ⁾	3.9	6	

a, b) A. シリコンOV-17, B. シリコンXE-60, C. PEGA, D. シリコンOV-17
カラムA, B, C, Dの分離管温度はそれぞれ200°C, 170°C, 170°C, 200°Cで, aldrinの
t_Rが6分, 3.5分, 3.5分, 6.0分となるように窒素ガスの流速を調節する。なお, A, B,
Cはクロルエチル化, Dはメチル化したときの t_Rを示す。

c) ピークなし

d) シリコンOV-17, 150°C, *o*-*sec*-butylphenolの t_Rは2.5分。無処理で3.5分のピークの値

e) d)と同じGLC条件で, TFA化した時, 1.4分, 3.2分のピークのうち, 前者の値

f) シリコンOV-17, 200°C, aldrin 6.0分。シリル化した時の値

g) 主なピーク

h) aldrinの t_Rが3.0分の時の値。6.0分ではピークは認められなかった。

i) aldrinの t_Rが1.0分の時の値。3.5分ではピークは認められなかった。

線分光光度法⁵²⁾で定量することにした。

亜属3の農薬のうち, amitroleはGLCで分析できない。カラムからの水溶出液を供試し, amitroleをジアゾ化し分光光度法で定量した。その外は, クロルエチル化, メチル化するとピークが生ずる(第21表)。これらの分離状況を示す(第25図)。mecopropとdicambaのピークは分離しない。前述のようにTLCで分離して確認する必要がある。naptalamと4-chloro-2-hydroxy-methyl phenoxy acetic acidは条件A, Bで分離・同定できる。

第4節の要旨

第5属の12種類の農薬をCCで溶出した。すなわち, linuron, CPMC, ACNはF3とF4, MPMC, MT

MC, simazine, propoxur, diphenamid, carbaryl, propanil, dimethachloneはF4とF5, chlorthiamidはF5とF6にそれぞれ溶出した。これらの農薬を亜属に分けた後, GLCによって相互分離し, 同定を行い, また分離に及ぼす第3, 4属の農薬の影響などについても検討した。全操作を通しての回収率はほぼ80%以上であった。

第6属の16種類の農薬の分離・定量を行った。F3, F4, F5を亜属に分けた際の指標農薬dithianon, captafol, chlorthiamidの下部のシリカ溶出液をF6に合してTLCを行って3つの亜属に分けた後, diuronは無処理のまま, monuronはTFA化, chloramphenicolはシリル化してGLCで分析した。thiophanateは紫外線分光光度法で定量した。亜属2の1-naphthyl-

acetic acidはGLCでは良好なピークが得られず、紫外線分光光度法で分析した。

亜属3の農薬のうち、amitroleはカラムからの水溶出液を供試しジアゾ反応による呈色を波長455nmで測定した。この外はクロルエチル化してGLCで分離・定量した。

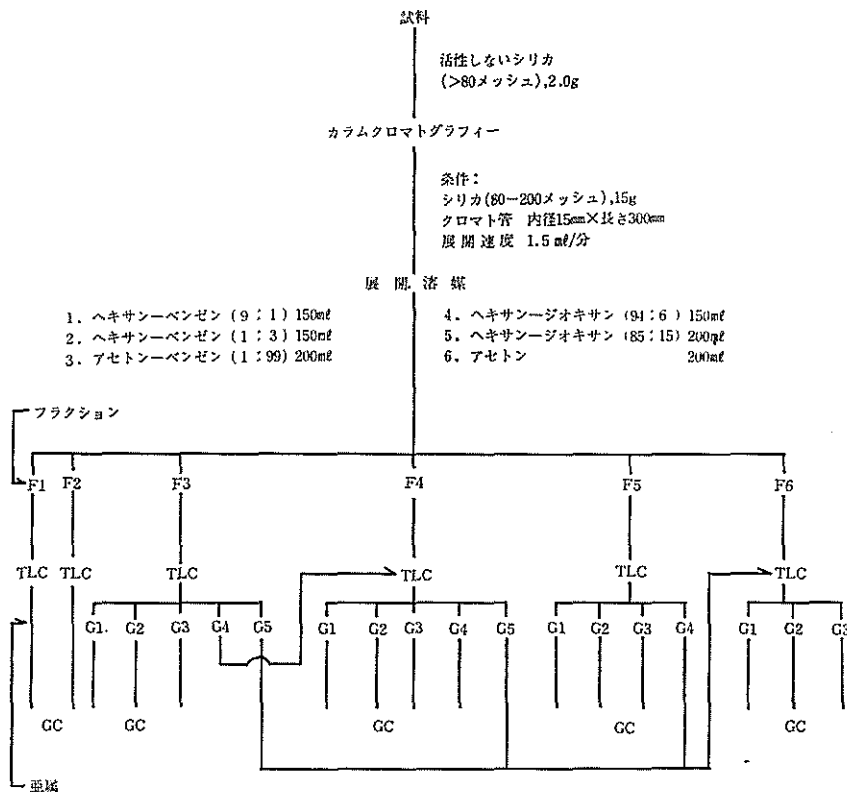
全操作を通じての回収率はほぼ75%以上であった。

第5節 第1属～第6属のまとめ

第1属から第6属までの1つ1つの属について各農薬

が、CCでどのフラクションに溶出し、どの亜属に混入するか、また、相互分離・定量できる分析条件を検討した。

しかし、個々の属の分析法を単に組み合わせて全体の系統的分析法を設定したのでは、分析操作が複雑で実用的でない。そこで、これまでの試験結果を整理して、CC、TLC、GLCを順次組み合わせた全体的な系統的分析法を次のようにまとめ、図示した。



1. 各フラクションの分別

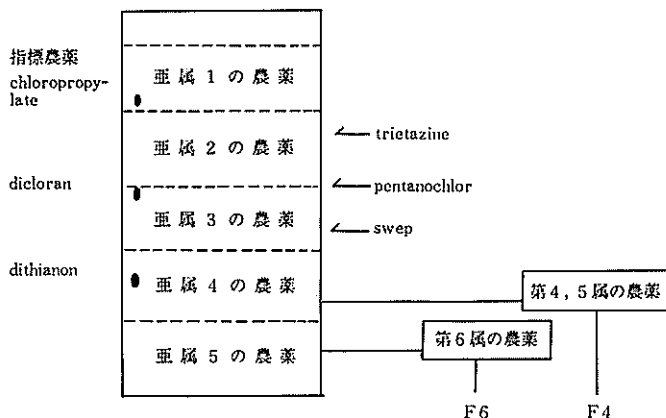
F 1 : 第1属の農薬のみ

F 2 : 第2属の農薬と、第3属の chlorpropham の一部が混入する。

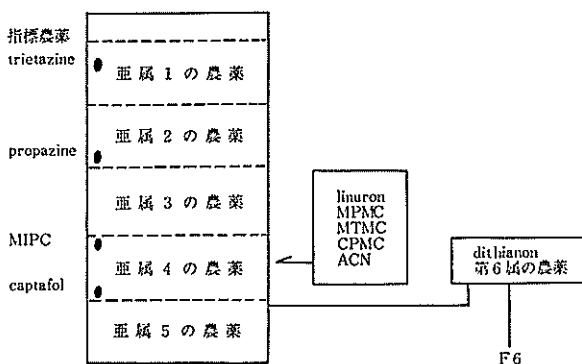
指標農薬 aldrin	●	亜属1の農薬
o, p'-DDT quintozene	●	亜属2の農薬
chlorfenc- sulphide	●	亜属3の農薬

指標農薬 trifluralin	●	亜属1の農薬
phenkapton	●	亜属2の農薬
	●	亜属3の農薬
dichlobenil	●	亜属4の農薬
δ-BHC	●	← chlorpropham

F 3 : 第3属の農薬のほか, 第4, 5, 6属の農薬の一部が混入する。

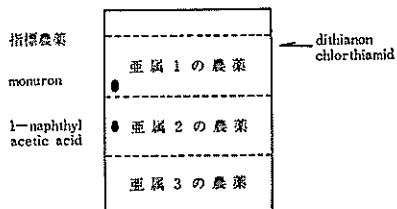
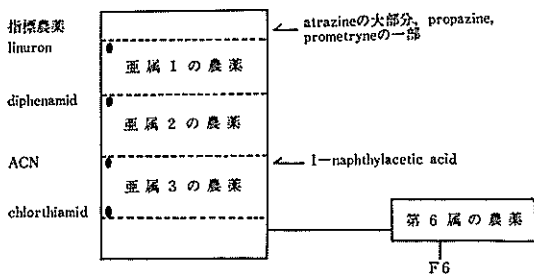


F 4 : 第4属の農薬のほか, 第5, 6属の農薬の一部が混入する。別に, 上記F3からのシリカ溶出物が加わる。



F 5 : 第5属の農薬のほか, 第4属の atrazine, propazine, prometryneの一部と第6属農薬の一部が混入する。

F 6 : 第6属の農薬のほか, 第3属の dithianon 第5属の chlorthiamid



2. 各亜属と農薬の混入状況

第26図 系統的分析法の概略

第3章 系統的分析法の応用

第1部第2章、第2部第2章に詳述したように、C、C、TCL、GLCを順次、組み合わせることによって農薬の系統的分析が可能となったので、これまでの成果を応用して、農薬製剤の品質管理や鑑識試料の分析に新しい技術を開発し、また、飼料（トウモロコシ）中の農薬の系統分析を試みたので報告する。

第1節 農薬製剤の新しい品質管理法 —パターン分析法—

農薬製剤の品質管理は、従来防除効果と関連するものとして、有効成分の含有量及び製剤の物理性に重点が置かれていた。しかし、環境汚染、有害化学物質などの安全性についての関心が一般に高まり、製剤中の有効成分以外の化学物質も含めて品質管理することが望まれるようになった。

製品中の混在物として、工業用原体中の副生成物、製剤時の添加物、経時変化によって生じたものなど、微量なものまで含めるとその種類は極めて多く、一つ一つ同定することは極めて困難である。農薬の登録時にはあらゆる角度から安全性の確認試験が行われているので、市販農薬は少なくとも登録時の見本品と品質が同等であることが望ましい。これらの要望に応える製剤の品質管理法として農薬の系統分析法の一部を応用し、TLCによるパターン分析法を開発した。

1. 実験材料と方法

指標農薬溶液：DCPM, captafol, linuron, trietazine, thiophanateの純品各10mgを1mlのアセトンに溶解した混合溶液及びdichlone 10mgを1mlのアセトン溶解したもの（これら溶液は5℃以下で保存した場合、2か月以上使用できる）。

試料溶液：登録見本品及び市販農薬を用いる。有効成分（混合剤の場合は最も含有量の高い成分）が50mgとなるように10ml共せん付試験管に量りとり、アセトン5mlを加え30分激しく振り混ぜた後、上澄液を試料溶液とする。油剤などで2層に分離した場合はアセトン相を試料溶液とする。

プレート：第1部第1章第1節に準じて活性化した後、乾燥箱中で2時間以上保存する。

2. 分析法

2.1. 指標農薬及び試料溶液のプレートへの添付

プレートの下端より3cm、右端より2cm及び10cmの位置に注射器を用いて指標農薬の溶液3滴、dichlone溶

液1滴をそれぞれ1つのスポットになるように添付する。

指標農薬の位置から2cmおきに下端に平行して、試料溶液を注射器を用いて3滴（約0.015ml）ずつ添付する。添付に際しては注射針をプレートに垂直にし静かに滴下し風乾する。

2.2. 展開

試料を添付したプレートを第22表の溶媒を用いて上昇法で15cm展開する。展開は第22表の順位に従う。

第22表 展開条件

展開順位	溶 媒	展開回数
I	ヘキサン—ベンゼン (7:3)	1
II	ヘキサン—ベンゼン (7:3)	1
III	アセトン—ベンゼン (1:39)	1
IV	ヘキサン—ジオキサン(3:1)	2

2.3. スポットの検出及び記録

順位Iに従って1回展開後、プレート上の溶媒を送風しながら除去する。シリカ面に紫外線を照射して、裏面にトレース方眼紙をあて、透過光によって検出されるスポットの輪郭を写しとる。この際各スポットの濃度の順を番号で記入する。

次に、順位IIに従い以下同様に行う。このようにして1枚のプレートのクロマトグラムを4枚の方眼紙に記録する。

2.4. クロマトグラムの比較

登録見本品と市販農薬のクロマトグラムについて各展開ごとのスポットの数、分離状況、着色の有無、紫外線照射時の濃淡などを比較する。特に検討を要する場合、別に展開したプレートに、有機塩素剤にはo-tolidine試薬、有機リン剤には塩化パラジウム試薬⁵⁶⁾、カーバメート剤にはジアゾ試薬（第1章第1節）を噴霧し、発色の状況を比べる。また、クロマトグラムの比較の外、試料調製時のアセトン溶液の色調、色の濃度、懸濁物の有無、沈殿物の有無などについての観察も参考にする。このようにして登録見本品と市販農薬の各成分を比較する。

3. 分析法の検討

3.1. プレートの活性

分離良好で再現性のあるクロマトグラムを得るにはプレートの活性が重要な条件となる。活性化条件としては110℃で2時間加熱すれば十分であったが、活性化後2時間以内の場合には試料が分解してスポットが多くなるがあった。しかし、長期間保存しておくと同分離能が悪

くなるので、プレートの保存期間と活性度合の変化について検討した。すなわち、乾燥用シリカゲルを入れた薄層クロマトグラフ用乾燥箱（以下乾燥箱）に2時間、1～3日間、2週間保存したプレートをを用い、試料としてDCPMとdichloneをヘキサン-ベンゼン（7:3）で15cm展開した。その結果、各農薬ともほとんど変化しなかった。

3.2. プレートへの添付量

製剤中の微量混在物を検出するには、プレートに多量の試料を添付した方がよいが、添付量が多すぎるとクロマトグラムの分離が悪くなる。第1部第1章第1節に準じて有効成分10mgをアセトン1mlに溶かしたものを注射器で3滴（約0.015ml、有効成分量として150μg）添付することにした。溶解度の低いものは飽和溶液を使用する。

混合剤では有効成分の含有率の高いものを基準とするが、含有率の低いものでもスポットは通常十分検出することができた。

3.3. 展 開

展開方法は第1部第2章にしたがった。その理由は、第一に多数の農薬の分離に適しているので、農薬の類縁化合物や分解物の分離に適切であること、第二に指標農薬を用いると農薬の系統分析法と対応させることができるからである。すなわち、試料中に第1属の農薬があれば、順位IでDCPMより上に検出される。同様に、IIでは第2属、IIIでは第3属、IVでは第4～6属の農薬が検出できる。従って製剤中に誤って目的外の農薬が混入した場合、それを検出し、何であるか見当がつく。

この場合、指標農薬は必しも一定したものでなくてもよく、例えばdichloneもfenthionもプレート上で第3属の上限に位置するので（第5表）、いずれを用いても

よい。

PCB, ethylene thiourea (ETU) は各々第1, 6属, hexachlorobenzene (HCB) は第1属に所属していた。また、有機リン剤CVMP（第5属）の分解物2,2',4,5'-tetrachloroacetophenone は第2属, carbaryl（第5属）、BPMC（第4属）の各々の分解物α-naphthol, o-sec-butylphenol は、いずれも第3属であった。

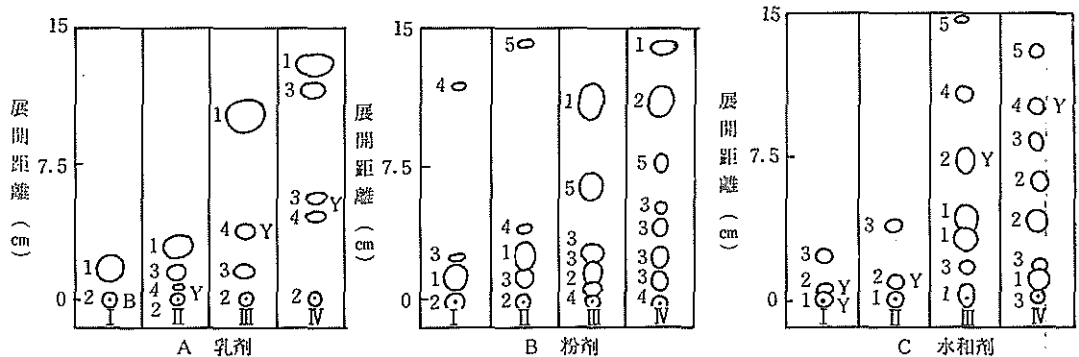
各製剤の分離状況を第27図に示した。

3.4. スポットの検出

農薬にはベンゼン核、トリアジン核のように紫外線を強く吸収する化学構造を有するものが多い。この性質はプレート上の農薬を検出するのに応用される。しかし、普通のプレートでは紫外線を照射すると全面が赤紫色となり、スポットを識別しにくいのでけい光剤入りのシリカを用いる。けい光剤入りのシリカとしてメルク社製HF₂₅₄と和光製の混合けい光剤入りのB-5UA⁵⁷⁾を検討した。特に後者は広領域紫外線(250～380nm)を照射すると、物質の吸収スペクトルに応じて特有の色を有するスポットが得られ、検出法並びに確認法として適していると考えたが、実験の結果では、農薬のスポットの色調が青色から暗紫色にかけてわずかな変化が認められる程度であり、しかもHF₂₅₄に比べて分離能が劣り、例えば展開の順位I及びIIのときクロマトグラムの分離が十分でなかった。従って本法ではHF₂₅₄を用いることにした。

また、紫外線は一般に短波（中心波長254nm）の検出力が優れているが、短波では検出困難なものでも長波（中心波長365nm）で検出できる場合もあるので、短波、長波の両方を用いてスポットを観察する。

プレート上での検出感度は、化合物によって大きく左右されるが、一般に1スポット当たり0.1～2μgである



第27図 各製剤の分離状況

注：パターンに左側に記した数字はスポットの濃度の順を示し、右側のローマ字は紫外線を照射しないときのスポットの色を示す（Y：黄色、B：茶色）。

ので⁵⁶⁾、本法では有効成分量の約1%までの混在物が検出できることになる。紫外線の外、検出方法は多数ある。例えば、ヨウ素蒸気にさらして発色させる方法は、発色に時間がかかり、発色後すぐに展開できないので、段階展開法を行うことが難しい。また、多くの場合紫外線より検出感度も劣る。

発色試薬を噴霧する方法は優れた検出感度を有するものがあるが、発色によって物質が変質し、次の順位の展開ができないため、段階展開法には適さない。

3.5. 再現性

登録見本品と市販農薬の分析を行う時期は一般にかけ離れているので、分析の再現性は重要な条件となる。再現性を左右する要因のうち、プレートの活性については、3.1.で触れた。この外、シリカ層の厚さ、展開溶媒の飽和、展開温度などについては一般のTLC操作と同様なので省略する。

本法は段階展開法によって5回展開するので、スポットの展開距離のわずかなバラツキも相乗拡大される可能性があり、また、プレートを展開そうから取り出し、風乾後再び展開するので、その間のプレートの吸湿などもバラツキの原因となる。

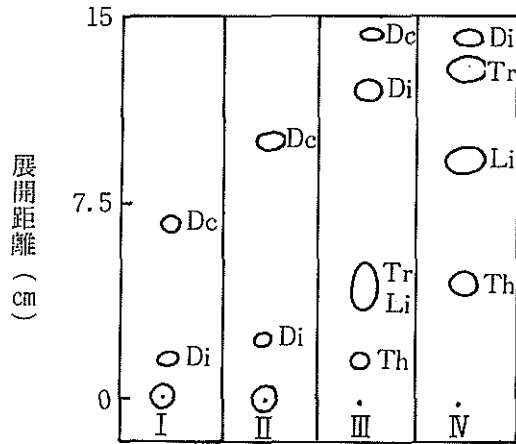
そこで段階展開法によるクロマトグラムの再現性について検討した(第23表)。すなわち、指標農薬を2.2.に従って展開し、5回のくり返し試験を行った。その結果いずれの展開距離もバラツキが少ないことが分かった。しかし、TLCは分析条件によってクロマトグラムが変りやすく、時間、分析者、場所、器具などの違いによって影響されているかどうかをチェックする意味で指標農薬を用いた(第28図)。

第23表 段階展開法によるクロマトグラムの再現性

展開 順位	指標農薬	展 開 回 数				
		1	2	3	4	5
I	D C P M	0.55	0.54	0.54	0.60	0.56
	dichlone	0.18	0.17	0.17	0.20	0.18
II	D C P M	0.87	0.80	0.80	0.82	0.80
	dichlone	0.32	0.30	0.31	0.32	0.30
III	D C P M	0.96	0.96	0.96	0.96	0.95
	dihlone	0.76	0.76	0.74	0.77	0.75
IV	dichlone	0.93	0.95	0.94	0.95	0.96
	trictazine	0.86	0.89	0.88	0.90	0.90
	linuron	0.64	0.64	0.65	0.65	0.65
	thiophanate	0.28	0.25	0.26	0.27	0.28

展開条件：第22表と同じ

注) 数値は各段階展開ごとの農薬の展開距離を、溶媒の展開距離(15cm)で除したもの。



注：Dc=DCPM, Di=dichlone, Tr=trictazine, Li=linuron, Th=thiophanate

4. 市販の農薬製剤の分析例

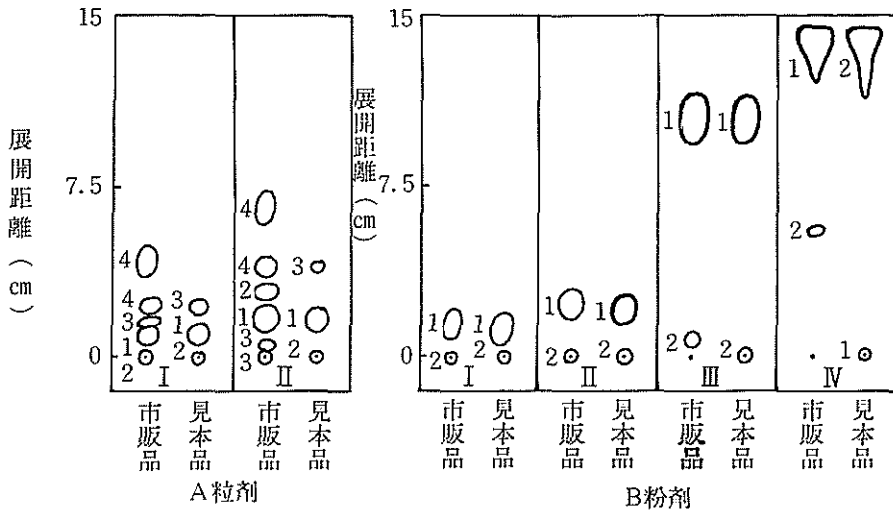
本法を用いて1973~1974年の市販農薬を分析した結果、登録見本品に比べてクロマトグラムになんらかの差異が認められた。第29図にA粒剤とB粉剤の分析結果を示した。A粒剤では見本品と比べて市販品では順位Iのとき2スポット、IIのとき3スポットが余分に認められた。B粉剤では、順位I、IIでは見本品と同一クロマトグラムであり、III、IVでは見本品の場合は原点と有効成分の2スポットであったが、市販品では原点にスポットがなかった。

更に検討した結果、A粒剤では原体の合成原料として見本品の場合はm-dichlorobenzeneを用いたが、市販品ではその一つ前の工程から原体を製造したので、それに伴う混在物であると判明した。また、B粉剤の場合は、経年変化によるものと判明した。このようにパターン分析を行った結果、製品中の異物の混在を容易に発見することができた。

第1節の要旨

農薬製剤の安全性に関する品質管理法として、農薬の系統的分析法の1部を適用しパターン分析法を開発した。

品質管理法としての適否を検討するため、試料添付量、展開方法、検出方法、再現性などの分析条件を試験した。登録見本品と市販農薬のクロマトグラムを比較することによって、市販農薬中の混入異物や経変物質を検出できた。



第2節 鑑識試料中の農薬の分析

F県警から1970年に依頼された試料に系統分析法の一部を適用したので、鑑識試料の分析例として掲げた。すなわち、試料Aと、これをCで処理し、生じた紫色の粉末Bと、有機溶媒を用いて再結晶生じた黄色結晶Cが試験の対象となった。Bは窒素があり、硫黄は認められず、Cは窒素、硫黄ともあることが分かっていた。

当初、試料の外観、窒素、硫黄の存在から試料中に dithianon または chinomethionat が存在すると予想した。そこで第1部第2章第1節に従って試料A, B, C, dithianon, chinomethionat の外、6種類の指標農薬をプレートに添付し段階展開を行った(第30図)。その結果、試料Aには2つのスポットが認められ、B, Cにはいずれの展開でも1つのスポットしか認められない。また、クロマトグラムからAには dithianon は認められない。

Aのスポットのうち R_f が大きい方は、いずれの展開でも chinomethionat のスポットのうち R_f の一番大きいものと、また dichlon のスポットと一致した。これらの試料をガスクロマトグラフにかけた結果、Aには1つのピークが得られ、その保持時間 (t_R) は dichlon のものと一致した。chinomethionat からもピークが得られたが、その t_R は dichlon のものよりかなり大きかった。B, C及び dithianon にはピークは認められなかった。

更に、呈色反応を検討した。すなわち、dichlon をアセトンに溶解し、水酸化ナトリウムを加え加温すると直ちに赤かっ色、これに水を添加すると青色となり、数

分後には黒かっ色に変化する(第1部第1章第3節)。Aはこの反応を行うが、chinomethionat は行わない。このようにして試料中に dichlon が存在していることが確かめられた。なお、クロマトグラム中、Aのスポットのうち R_f が低い方は ferbam の工業用原体中のスポットと一致していることが認められ、更に2, 3の試験の結果、この試料はジクロン・ファーバム水和剤であると推察された。試料B及びCは製剤時の副成分や有効成分の変化物と考えられる。

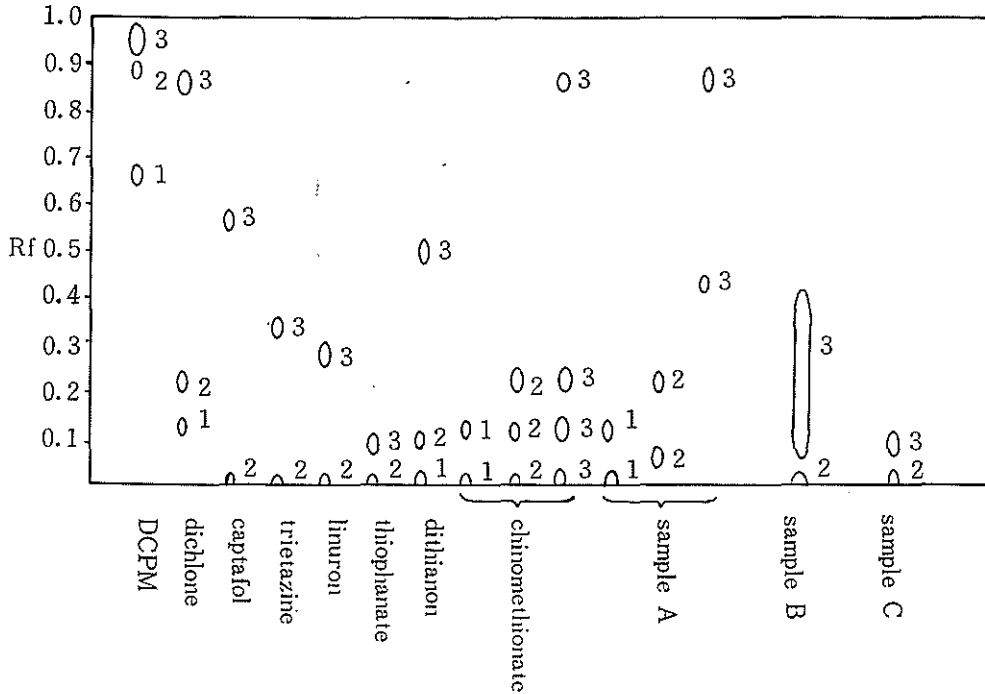
このように、まず、農薬を大別して未知農薬がどの属であるか定め、必要によっては更に亜属にまで分別した後、 R_f の大きさ、他農薬の R_f との関連、スポットの色調などから未知農薬を推定し、ガスクロマトグラフ法、呈色反応によって再確認し、同定する。

第3節 飼料中の複合残留農薬の分析

我が国においては飼料の大部分を輸入にたよっているので、その汚染経路は明確でなく、飼料中に存在する農薬の種類や量をあらかじめ予測することが困難である。従って系統分析法を応用するのに極めて適した試料であると考えられる。

油脂、色素などが多く比較的解析困難である飼料(トウモロコシ)を用いて、残留農薬を系統的に分析するための抽出操作法、液・液分配クリーンアップ法、カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ法などを設定した。

更に、トウモロコシに有機燐系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カーバメート系殺虫剤、トリアジン系殺虫剤及びジフェニルエーテル系、尿素系、フェノキシ系除草剤などを含む100種類の農薬



第30図 未知試料の薄層クロマトグラフィー

展開条件： 1. ヘキサン-ベンゼン (7 : 3), 1回
 2. ヘキサン-ベンゼン (7 : 3), 2回
 3. ヘキサン-ベンゼン (7 : 3), 2回 更に
 アセトン-ベンゼン (1 : 39), 1回

を数グループに分けて残留分析レベルで添加し、系統的分析法によって回収率を検討した。

1. 実験材料と方法

供試トウモロコシ： 飼料用トウモロコシが入手困難であったので、くみあい混合飼料6号を用い、トウモロコシのみを選別した。

供試農薬： 第25～第32表に掲げた農薬の純品

プレート： 第2章に準ずる。

クロルエチル化： 同上

TFA化： 10 ml の共せん試験管に試料溶液を入れ、溶媒を窒素ガスで十分除去した後、酢酸エチル 0.1 ml を加え残渣を溶かす。25%ピリジン-酢酸エチル 0.3 ml、無水トリフルオル酢酸 0.2 ml を加えて、25°C で15分間放置する。放冷後、エチルエーテル 0.2 ml、ヘキサン 5～10 ml を加える。ヘキサン相は蒸留水 3 ml で3回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。但し、TLC処理後の試料は、フロリジルカラムで処理してからTFA化しなくてはならない。

ガスクロマトグラフ及びその操作条件： 第2章に準

ずる。

有機溶媒： 同上。エチルエーテルは、硫酸第一鉄・硫酸混液で洗浄し蒸留したもの。

カラムクロマトグラフ用合成ケイ酸マグネシウム (フロリジル)： アメリカ・フロリジン社製 (60～100メッシュ)、P.R. 110°C で1夜以上加熱した後、デシケータ中で30分間放冷する。

活性炭： 精製白鷺印 (武田薬品製)

カラムクロマトグラフ用微結晶性粉末セルローズ (アビセル)： 旭化成製 (フナコシ薬品販売)。

フロリジルカラム： 内径15mm、長さ30cmのクロマト管にあらかじめアセトンで洗浄した脱脂綿を1cmの厚さに詰める。その上にフロリジル12g、無水硫酸ナトリウム約5gをヘキサンを用いて湿式法で充てんして、フロリジルカラム (高さ約10cm) を作製する。

活性炭-セルロースカラム： 上記と同じクロマト管に脱脂綿を詰めた後、活性炭とアビセル (1 : 10) の混合物5g、次いでその上に無水硫酸ナトリウム約5gをヘキサンを用いて湿式法で充てんして活性炭-セルロースカラムを作製する。

2. 結果及び考察

2.1. カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー操作における農薬の損失

添加試験に先立ち各種農薬のCC, TLC操作における農薬の損失を第26図の操作法に従って試験した。

農薬量は主に1.0~5.0 µgで、トウモロコシ10gに対し0.1~0.5 ppmに相当する。試験の結果、各農薬の回収率はほぼ100%で propoxur, chlorothalonil, diuron の回収が若干低下した(第24表)。propoxur, diuron ではジオキサンの変化物による妨害で、chlorothalonil では分析操作中一部分分解することに原因した。しかし、いずれにしても残留分析レベルで実用上の回収率が得られた。

第24表 カラムクロマトグラフィー及び薄層クロマトグラフィー操作における農薬の回収率

農 薬	使用量 (µg)	回収率 (%)
p, p'-DDT	1	100
	5	100
aldrin	1	100
	5	100
E P N	5	102
fenitrothion	5	100
diazinon	5	100
propoxur	10	80
chlorothalonil	5	72
simazine	5	98
diuron	5	83
	10	100

2.2. 分析操作

2.2.1. 全体的操作

全体的操作の概要は第26図に示したが、これは一つの試料中に数十種類の農薬が混在する場合の操作法であり、操作に時間もかかる。通常は次の簡略法(第31図)によって操作する。

この方法は第26図のものに比べてF1, F2の処理法は同じだが、F3はF4に合せて、F5は半量を直接クリーンアップし、残りはF6と合させた後、それぞれ第31図に従って処理する。このようにして操作の複雑なTLC処理の回数を減らした。また、第31図中F1, F2で枠で囲んだ操作は通常、省略することができる。有機塩素剤、ジフェニルエーテル系除草剤は主にF1, F2で検出される。カーバメート剤、トリアジン剤はF3・4とF5のクリーンアップ後、窒素検出器つきGCで分析するが、更にTFA処理後ECD-GCで確認することも

できる。尿素系除草剤はF5と、F6の亜属1(G1), フェノキシ系除草剤はF6のG3で検出できる。有機リン剤は通常F2~F6をクリーンアップせず直接FPD-GCで定量できる。第31図中、F5, F6で液・液分配によるクリーンアップ直後にFPD-GCにかけるのは、フロリジルカラムから一部の有機リン剤の回収が低いためである。

2.2.2. 抽出

この操作は公定試験法³⁾を若干改良したものである(第32図)。420 µの標準網ふるいを通して十分に粉砕された試料をアセトン、ベンゼンを用いて抽出後、第4~6属の農薬——特に有機溶媒に溶け難いトリアジン剤を考慮して、更にメタノールで抽出した⁴⁾。

本試験では溶媒を留去するには、すべて40°C以下で減圧して数mlに濃縮した後、清浄な窒素ガス気流を通じて完全に除去する。

2.2.3. 抽出物の液・液分配によるクリーンアップ

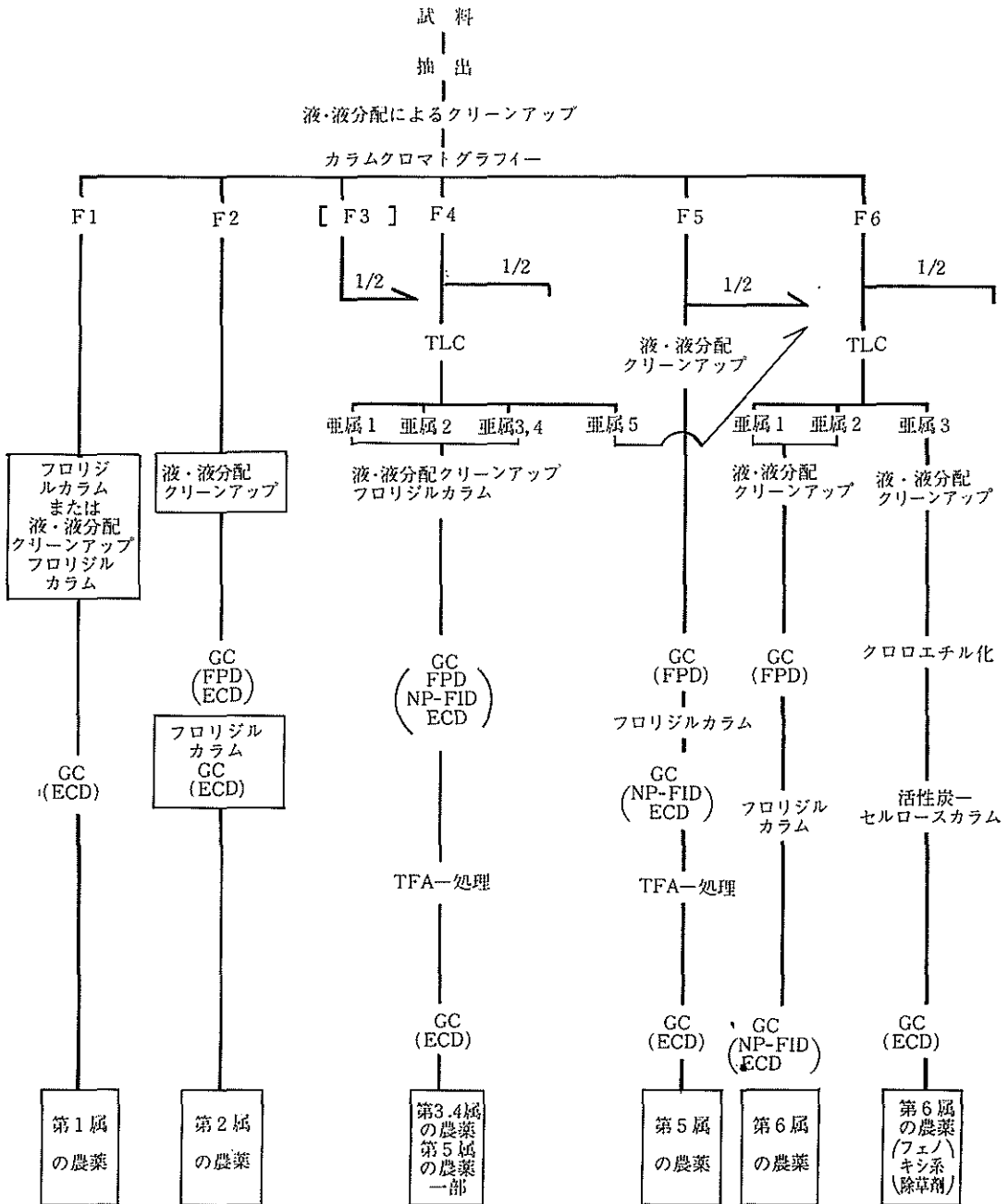
この操作はAOAC法⁶⁾を若干改良したもので、AOAC法は農薬を石油エーテル、アセトニトリルで分配し、アセトニトリル相をとり、これに石油エーテル、水を加えて農薬を石油エーテル相に転溶する。本試験では石油エーテルの代りに組成の単一なヘキサンを用いた。またヘキサン-アセトニトリル分配後、水に溶解しやすい農薬の損失を防ぐため、水を加えてヘキサン相に転溶せずにアセトニトリル相を濃縮して試料溶液とすることを試みた。しかし、アセトニトリル溶液を数mlになるまで濃縮するとトリアジン剤の損失が大きかった。第33図のようにアセトニトリル溶液を25ml前後に濃縮した後、ジクロロメタン、水を加えて農薬をジクロロメタン相に転溶する。

この操作ではヘキサンに溶解しやすい第1, 2属の農薬の損失が考えられたので、heptachlor, α-BHC, trifluralin, chlorpyrifos, dieldrinについて回収試験を行ったが、それぞれ100%近く回収できた。

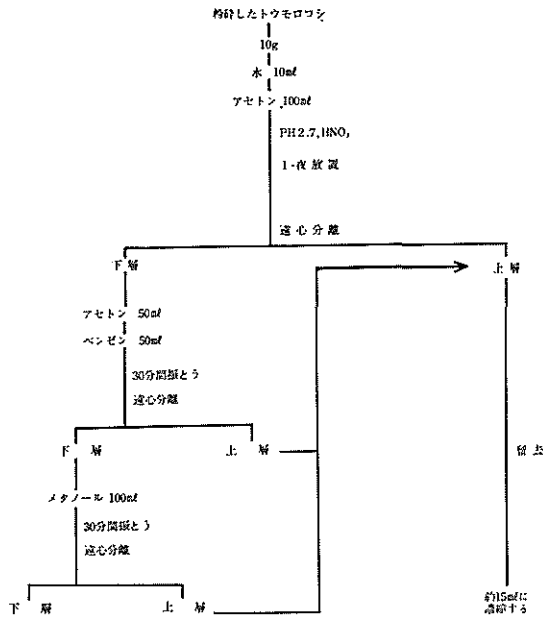
2.2.4. シリカカラムによる各フラクションの分別

クロマト管(内径1.5×30 cm)の底部にあらかじめアセトンで洗浄した少量の脱脂綿を詰めた後、第2章に準じて活性化したシリカ15gを十分タッピングしながら充てんする(シリカ層の高さ17~17.5 cm)。第33図に従って操作した窒素ガスで完全に乾燥した試料に活性化していないシリカ(>80メッシュ)2gを加え、十分かき混ぜた後、上記のカラムに定量的に入れる。

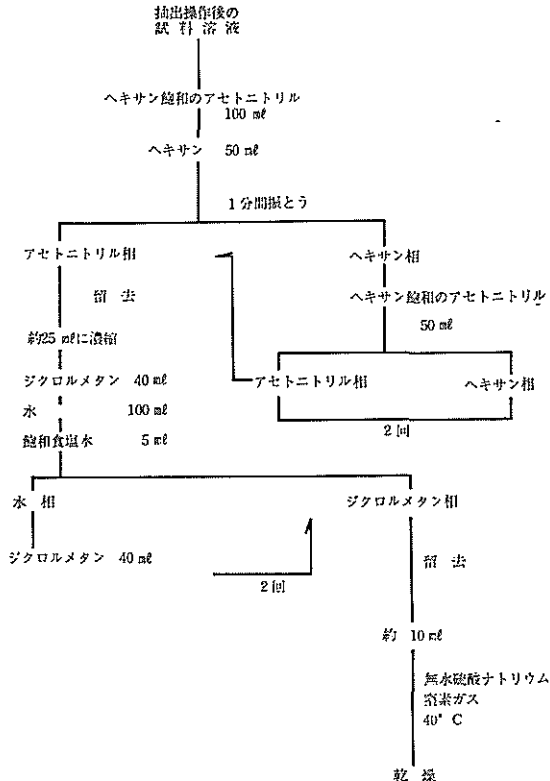
試料の上部に少量のガラスウールを加えてガラス棒で軽く詰めた後、第26図の展開溶媒で順次展開する。展開溶媒の上部に窒素ガス圧をかけて溶出速度を1分間1.5 mlとする。



第31図 系統分析の簡略法



第32図 抽出操作



第33図 液・液分配によるクリーンアップ

フラクションの分別の際、chlorothalonilはベンゼンと反応し、ジオキサンは変化物を生じ易いので、F 2, F 4, F 5の溶媒はできるだけ早く除去する必要がある。

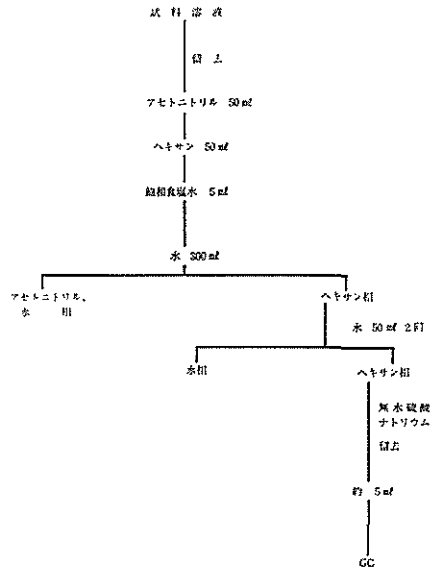
2.2.5. F 1, F 2の液・液分配によるクリーンアップ

AOAC法は有機塩素剤と一部の有機リン剤が対象となり、本研究におけるF 1, F 2, F 3の農薬がこれにほぼ相当するので、AOAC法をそのまま適用した(第34図)。

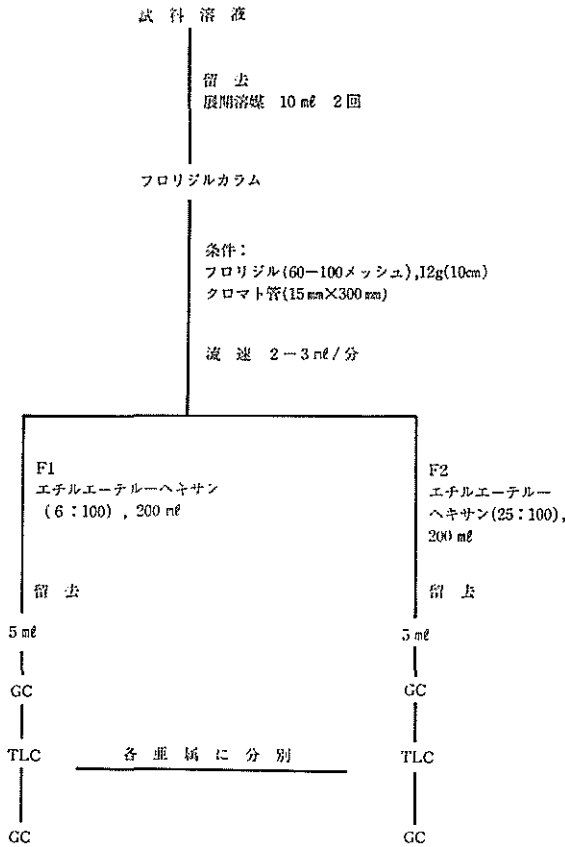
2.2.6. F 1, F 2のフロリジルカラムによるクリーンアップ

上記と同じ理由から、F 1, F 2にAOAC法を若干改良して適用したフロリジルカラムの展開溶媒としてエチルエーテル-ヘキサン (6 : 100) 200 ml で aldrin, DDT, heptachlor, isobenzan, quintozone, BHC, trifluralin など第1~2属の農薬が溶出するので⁶¹⁾, F 1のクリーンアップにこの溶媒を用いた。

エチルエーテル-ヘキサン (15 : 100) 200 ml で dieldrin, endrin, EPN, diazinon など第2~4属の農薬がフロリジルカラムから溶出するが、第2属亜属4の dichlobenil, dicofol はそれぞれ一部しか溶出しない。そこでF 2のクリーンアップにはエチルエーテル-ヘキサン (25 : 100) 200 ml を用いることにした。この条件で第2属亜属4の chlorothalonil はカラムから完全に溶出した(第35図)。



第34図 F 1, F 2の液・液分配によるクリーンアップ



第35図 F1, F2のフロリジルカラムによるクリーンアップ

2.2.7. F3のTLCによる分別

F3はF1, F2と異なり, 第4, 5, 6属の農薬が混入している恐れがあり, TLCで各亜属に分けてからクリーンアップしなくてはならない。F3には油状物質が多く溶出することがある。その際は数枚のプレートに添付する(第36図)。

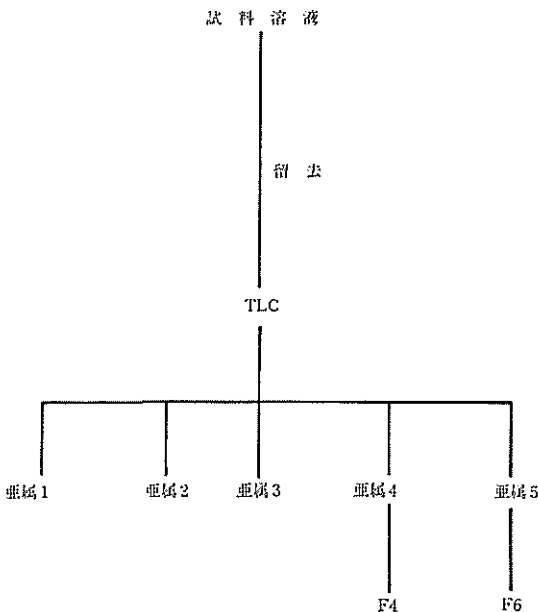
2.2.8. F3の液・液分配によるクリーンアップ

原理的には第34図と同じだが, F3にはF1, F2に比べてアセトニトリル-水相に溶け易い農薬が含まれるので, 分配時にヘキサンを多くし, 水を少なくし, 分配後更にアセトニトリル-水相に残る農薬をベンゼンに転溶した。

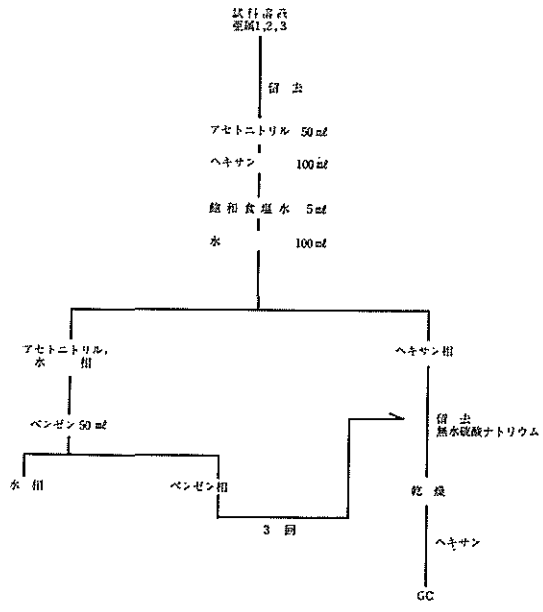
第3属の農薬のうちこの操作における回収率が最も低くなると考えられる dicloran, dichlofluanid, CNPSE について試験した結果, それぞれほぼ100%の回収があった。また, ベンゼンの代わりにAOAC法のようにヘキサンを用いると dicloran, dichlofluanidは100%, CNPSEは31%の回収であった(第37図)。

2.2.9. F3のフロリジルカラムによるクリーンアップ

第36図のF3の各亜属について直接この操作を行ってもよい。展開剤として最初エチルエーテル-ヘキサン(15:100)200mlを用いたが, anilazine, chlorbenzilate, dicloran, dichlofluanid, CNPSEの回収は50%以下であった。エチルエーテル-ヘキサン(50:100)



第36図 F3の薄層クロマトグラフィーによる分別



第37図 F3の液・液分配によるクリーンアップ

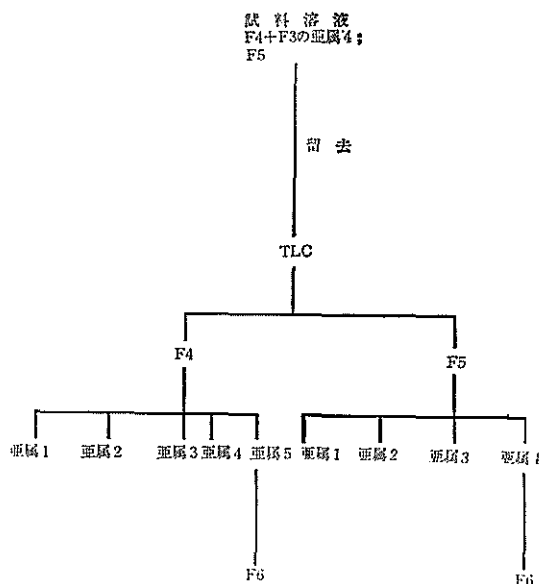
200 ml にするといずれもほぼ100%の回収があった。この条件で第3属の phosalone, 第4属の malathion も溶出する⁶¹⁾ (第38図)。

2.2.10. F 4, F 5 の液・液分配によるクリーンアップ

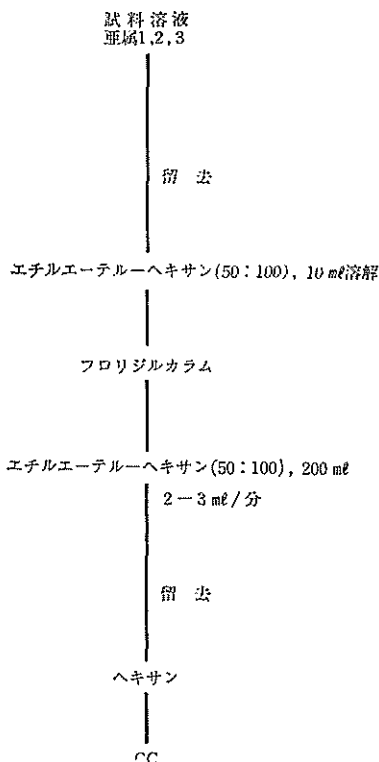
第4, 5属の農薬としてはカーバメート剤, トリアジン剤が多い。トリアジン剤はメタノール抽出後, 水を加えクロロホルムで分配し, 更に, CCで精製する⁶²⁾。carbaryl もほぼ同じで, クロロホルムの代わりにジクロルメタンを用いている^{3, 62)}。第40図はこれらの残留分析法のクリーンアップ法を準用した。第4属の prometryne, swep, XMC の回収率はいずれも100%, 第5属の simazine, carbaryl, chlorthiamid の回収率はそれぞれ80, 100, 70%であった。

2.2.11. F 4, F 5 のフロリジルカラムによるクリーンアップ

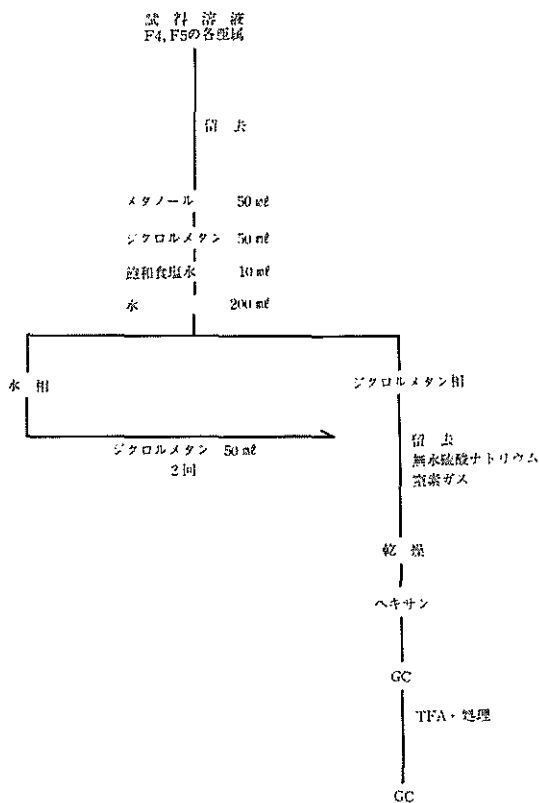
第39図のF 4, F 5 の各亜属について直接この操作を行ってもよい。この方法は carbaryl のクリーンアップ法^{3, 62)}を準用した。第4属の prometryne, swep, XMC の回収率はいずれも100%, 第5属の simazine, carbaryl, chlorthiamid の回収率はそれぞれ78, 100, 78%であった (第41図)。



第39図 F 4, F 5 の薄層クロマトグラフィーによる分別



第38図 F 3 のフロリジルカラムによるクリーンアップ



第40図 F 4, F 5 の液・液分配によるクリーンアップ

2.2.13. F 6の活性炭—セルロースカラムによるクリーンアップ

F 6のクリーンアップ法を定めるため、ヘキサン、アセトン、エチルエーテルなどの混合液でTLCを行い、比較的展開しやすいchloroethyl mecopropと展開しにくいchloroethyl 4-chloro-2-hydroxymethylphenoxy acetateを用いた。

これらはエチルエーテル—ヘキサン (4:6) 120 mlでフロリジルカラムから溶出する。しかしこの条件では試料の黄色はとれなかった。そこで、第43図の活性炭—セルロースカラムを用いた。ヘキサン—アセトン (2:1) 50 mlでこれら両者は溶出し着色物もとれたが、分析妨害物のピークは除去できなかった。

ヘキサン—アセトン (9:1) 50 mlで前者は溶出するが、妨害物は除けなかった。後者は150 ml以上に溶出した。

ヘキサン—アセトン (97:3) 50~150 mlにchloroethyl mecopropが溶出する。そこで第43図ではヘキサン—アセトン (97:3) 50 mlを溶出させ、妨害物の一部を除き、その後でヘキサン—アセトン (2:1) 70 mlが溶出する。この操作における2,4-P A酸 5 μgの回収率は、ほぼ100%であった。

2.3. 添加試験

トウモロコシに各種農薬を添加した第31図以下の操作に従い回収率を検討した。

第25表は第1, 2属の主に有機塩素剤の試験結果で、第31図のF 1, F 2をクリーンアップせずにG Cに注入したものである。第1属の農薬はF 1, 第2属のものは

第25表 第1属, 第2属の農薬の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)	
			F 1	F 2
1	tetrasul	0.5	75	
	aldrin	0.05	75	
	heptachlor	0.025	80	
	quintozene	0.05	98	
	isobenzan	0.05	85	
	<i>o, p'</i> -DDT	0.25	100	
	<i>p, p'</i> -DDT	0.25	100	
2	α -BHC	0.025		100
	trifluralin	0.25		100
	γ -BHC	0.025		100
	α -endosulfan	0.1		100
	CNP	0.25		100
	chlorpyrifos	0.25		100
	nitrofen	0.5		100
	dieldrin	0.05		100

F 2に溶出しており、ほぼ100%回収している。tetrasul, aldrinの回収が若干低いのは、第33図のアセトニトリル—ヘキサン分配のとき、トウモロコシ中の油分の影響でアセトニトリル相への分配が低下したためである。F 1, F 2のガスクロマトグラムを第44~45図に掲げた。

第26表は第2属の主に有機塩素剤、有機リン剤の試験結果で、第31図のF 2を第35図のフロリジルカラムクリーンアップ後、G Cに注入したものである。すべてF 2に溶出しており、ほぼ100%回収している。chlorothalonilは通常、フロリジルの製造時のロットによっては、このように回収が低下することがある。

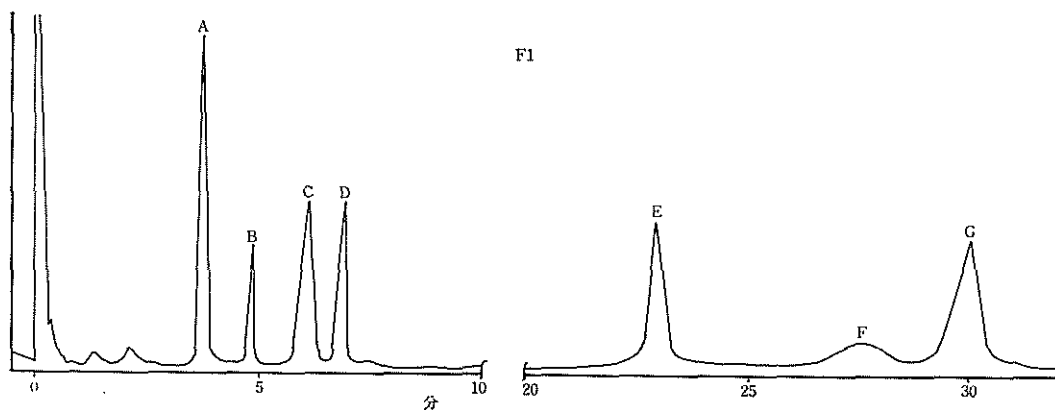
F 2を直接あるいはTLC処理後のガスクロマトグラムを第46~48図に掲げた。第47図中、亜属2 (G 2)にはG 1のtrifluralinの一部と、G 4のdicofolが操作中でbenzophenoneに変化したもののピークが認められ

第26表 第2属の農薬の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)	
			TLC 処理前	TLC 処理後
2	trifluralin	0.5	100	
	leptophos	9.0		90
	β -BHC	0.4	100	
	dichlofenthion	0.9	93	
	phenkapton	5.5	100	
	δ -BHC	0.4	100	
	endrin	1.8		100
	dichlobenil	0.4	100	
	dicofol	4.0	95	
	chlorfenson	7.0		100
	chlorothalonil	1.4	(10)	
tetradifon	7.0		100	

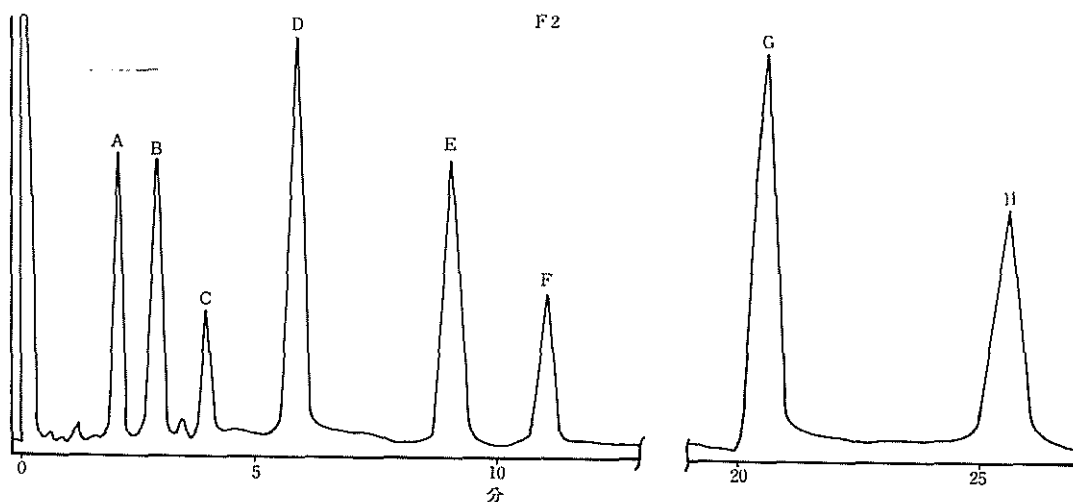
第27表 第2属, 第3属の農薬の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)	
			F 2	F 3
2	chlorothalonil	0.5	98	
3	E P N	0.5		92
	anilazine	3.0		76
	dicloran	0.5		100
	dichlofluanid	1.0		(45)
	folpet	1.0		(63)
	chloropropylate	3.0		100
	chlorobenzilate	3.0		100
	CNPSE	1.0		85



第44図 トウモロコシに 0.625~0.5 ppm 添加された第 1, 2 属の農薬の分離

A. quintozene; B. heptachlor; C. aldrin; D. isobenzan; E. *o,p*-DDT; F. tetrasul; G. *p,p'*-DDT. GC: Shimadzu 6 AM, Att. $\times 16$; Column. 2% OV-17, 1.5 m; Column temp. 200°C



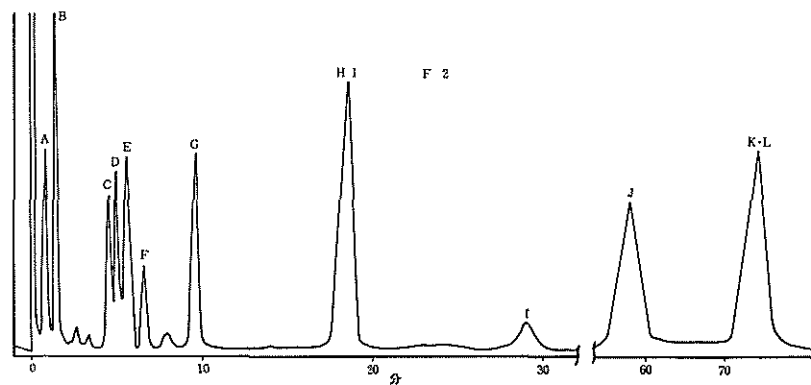
第45図 トウモロコシに 0.025~0.5 ppm 添加された第 1, 2 属の農薬の分離

A. α -BHC; B. γ -BHC; C. trifluralin; D. chlorpyrifos; E. α -endosulfan; F. dieldrin; G. nitrofen; H. CNP. GC: Shimadzu 6 AM, Att. $\times 32$; Column: 2% SP 2401, 1.5 m; Column temp. 200°C

る。第48図 F 2 G 4 には未変化の dicofol が G C 中で benzophenone に変化して検出されている。

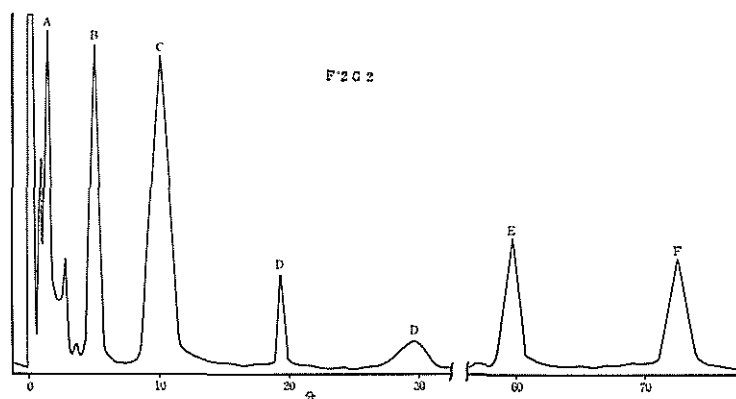
第 27 表は主に第 3 属の農薬の試験結果で、第 31 図の F 3 をクリーンアップせずに G C に注入したもので、第 3 属の農薬はすべて F 3 に、第 2 属の chlorothalonil は F 2 にほぼ 100% 溶出している。dichlofluanid, folpet の回収が低いのは、第 32 図の抽出操作において硝酸で pH 調節しなかったためである。ガスクロマトグラムを第 49 図に掲げた。

第 28 表は主に第 3, 4 属の農薬の試験結果で、atrazine が F 5 に溶出する以外は、第 31 図の F 3・4 (F 3 と F 4 を合わせたフラクション) に溶出している。F 3・4 を T L C によって第 4 属の相互分離を行った後、G C で分析した結果が第 50~51 図である。第 3 属の dichlofluanid, folpet は G 2 (第 2 章第 3 節) であり、また、第 3 属の dicloran と第 4 属の G 3・4 (G 3 と G 4 が合わさったもの) のうち無処理でピークの得られる captan, captafol が第 50 図に認められる。第 51 図は G 3・4 を T F A 処



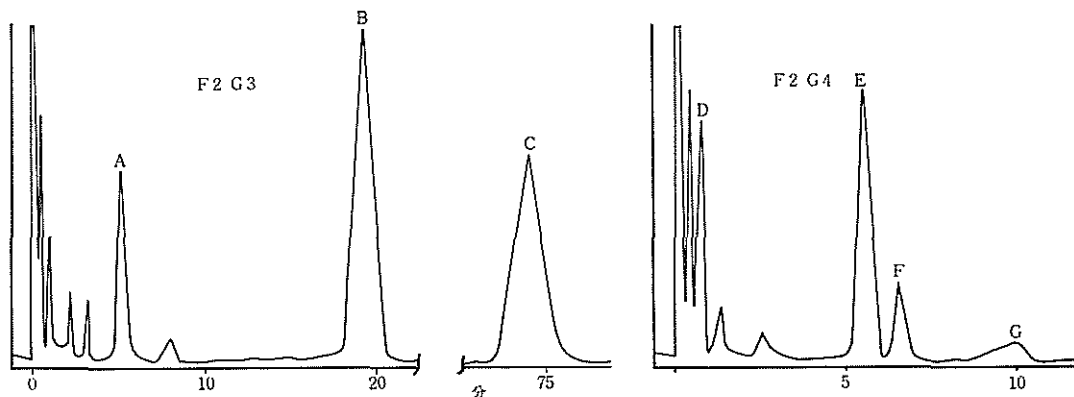
第46図 トウモロコシに0.4~9.0 ppm 添加された第2属の農薬の分離

A. dichlobenil; B. trifluralin; C. β -BHC; D. dichlofenthion; E. δ -BHC; F. chlorothalonil; G. dicofol; H. chlofenson; I. endrin; J. phencaptan; K. tetradifon; L. leptophos. GC: Shimadzu 6 AM, Att. $\times 32$; Column: 2% OV-17, 1.5 m; Column temp. 200°C



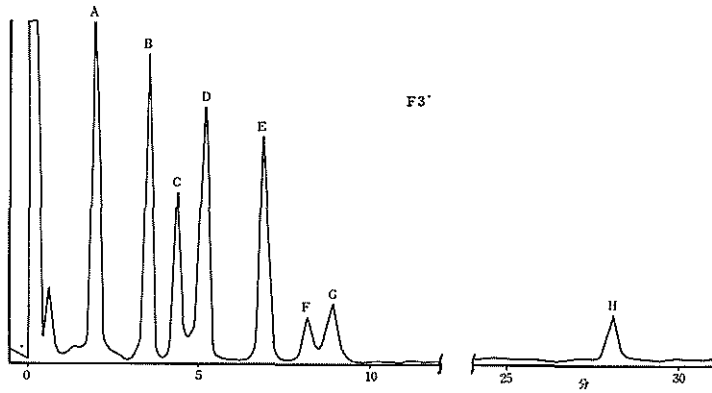
第47図 トウモロコシに添加された第2属の農薬の分離 (TLC処理)

A. trifluralin; B. dichlofenthion; C. benzophenone (<dicofol); D. endrin; E. phencaptan; F. leptophos. Condition: the same as in Fig. 46



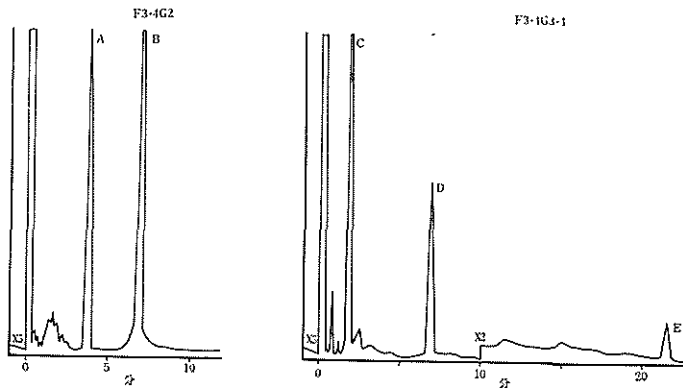
第48図 トウモロコシに添加された第2属の農薬の分離 (TLC処理)

A. β -BHC; B. chlofenson; C. tetradifon; D. dichlobenil; E. δ -BHC; F. chlorothalonil; G. dicofol. Condition: the same as in Fig. 46



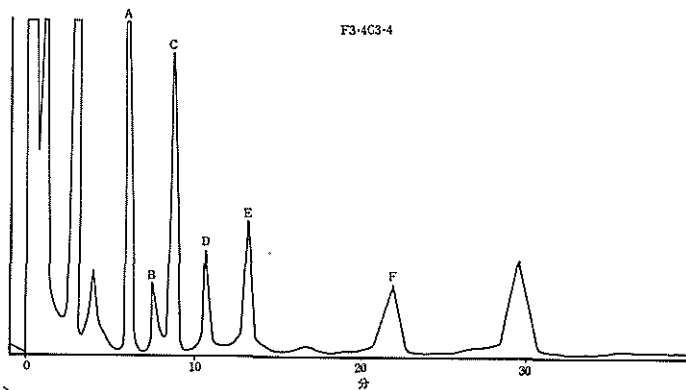
第49図 トウモロコシに0.5~3.0 ppm添加された第3属の農薬の分離

A. dicloran; B. dichlofluanid; C. CNPSE; D. anilazine; E. folpet; F. chloropylate; G. chlorobenzilate; H. EPN. GC: A Japan Electric Co. 1100, Att. $\times 10$; Column: 2% OV-17, 1.5 m; Column temp.: 200°C



第50図 トウモロコシに添加された第3, 4属の農薬の分離 (TLC処理)

A. dichlofluanid; B. folpet; C. dicloran; D. captan; E. captafol. Condition: the same as in Fig. 49



第51図 トウモロコシに添加された第3, 4属の農薬の分離 (TLC処理)

A. MIPC; B. XMC; C. BPMC; D. terbam; E. swep; F. carbanolate. Sample: TFA treatment, GC: the same as in Fig. 49, Att. $\times 5$. Column: 2% OV-17, 1.5 m; Column temp.: 134°C

理後、低温でガスクロマトグラフに注入し得られたピークである。右端のピークはTFA処理されない第50図の農薬のものと思われる。

第29表は第5属の農薬の試験結果で、今までの場合と異なり、F3・4とF5の2つに分れている。すなわちF3・4には linuron, CPMC, ACN, F5には simazine, propoxur, carbaryl が溶出し、MPMC, MTMC はF3・4とF5の両フラクションに溶出する。chlorthiamid は添加量が少ないときは操作中に第2属の dichlo-

benilに変化しF2に溶出する。

TFA処理後のガスクロマトグラムを第52図に掲げ

第29表 第5属の農薬の回収結果

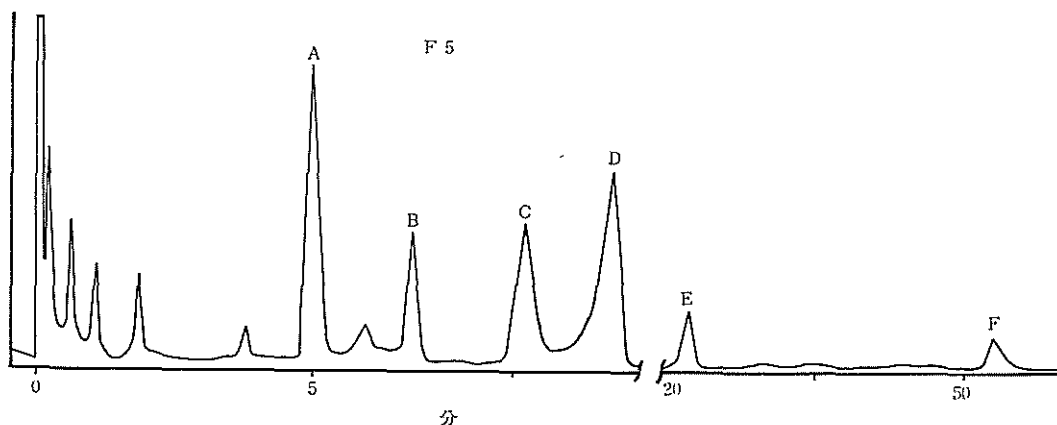
属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)		
			F 2	F 3・4 TLC 処理後	F 5
5	linuron	1.0		100	
	MPMC	0.5		44	57
	CPMC	0.5		34	
	MTMC	0.5		35	71
	simazine	0.5			100
	propoxur	0.5			92
	ACN	1.0		68	
	carbaryl	0.5			80
	chlorthiamid	0.5	60		

第28表 第3属, 第4属の農薬の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)			
			F 3	F 3・4 TLC 処理後	F 4	F 5
3	EPN	2.0	92			
	dicloran	0.5	100			
	dichlofluanid	1.0	92			
	folpet	1.0	86			
4	trietazine	0.5		83		
	prometryne	1.0		62		
	propazine	0.5		83		
	swep	3.0		100		
	captan	3.0		80	95	
	captafol	3.0		80	91	
	BPMC	0.5		90		
	atrazine	0.5				75
	terbam	0.5		100		
	carbanolate	1.0		100		
	MIPC	0.5		100		
	XMC	0.5		80		

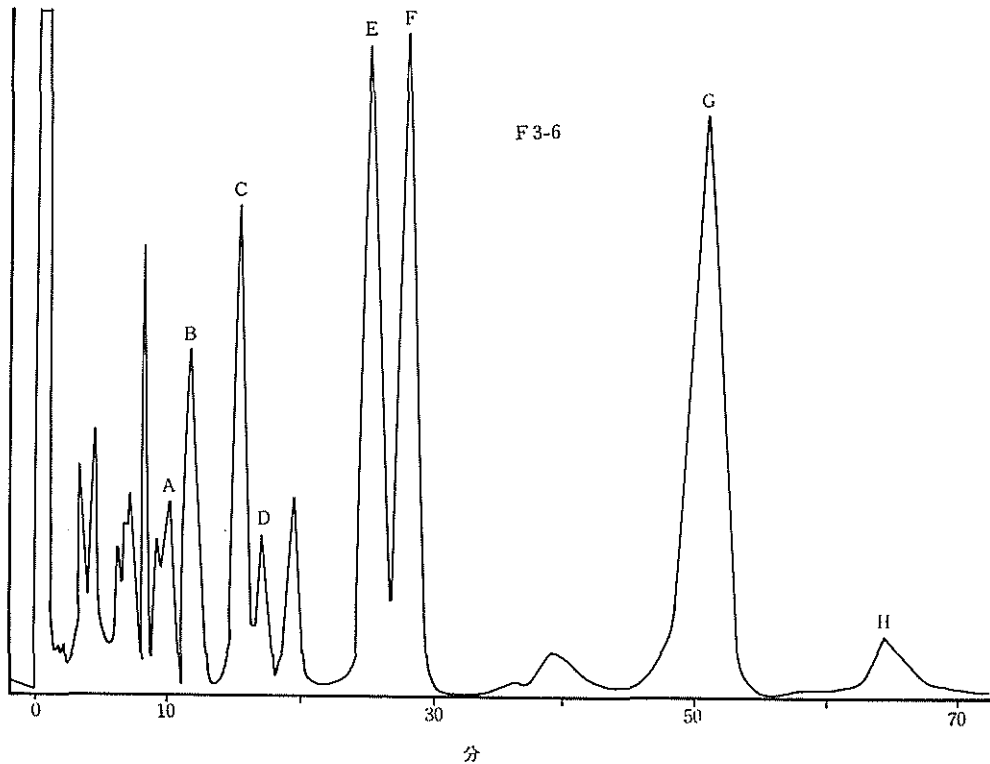
第30表 第6属のフェノキシ系除草剤の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)	
			F 3・6	G 3
6	2,4-D acid	1.0		94
	MCPA	3.0		100
	dicamba	5.0		74
	sodium <i>p</i> -chloro- phenoxy acetate	5.0		100
	fenoprop (acid)	0.5		75
	2,4,5-T (acid)	0.5		92
	2,3,6-TBA	5.0		96
	4-chloro-2-(hydroxy) phenoxy acetic acid	5.0		66



第52図 トウモロコシに添加された第5属の農薬の分離

A. MTMC; B. CPMC; C. MPMC; D. propoxur; E. simazine; F. carbaryl.
GC and Column: the same as in Fig. 49. Att. ×16. Column temp.: 147°C.



第53図 トウモロコシに添加された第6属のフェノキシ系除草剤の分離

A. dicamba ; B. 2,3,6-TBA ; C. sodium *p*-chlorophenoxy acetate ; D. MCPA ; E. fenoprop ; F. 2,4-D ; G. 2,4,5-T ; H. 4-chloro-2-(hydroxy) phenoy acetic acid.
GC : the same as in Fig.49, Att. $\times 5$; Column : 2% PEGA/Chromosorb G AW (DMCS) 800~100, 1.5 m ; Column temp. : 190°C, Aldrin 5.6 min.

た。

第30表は第6属のフェノキシ系除草剤の試験結果で、第31図のF3・6G3について液・液分配後、クロルエチル化し得られたクロマトグラムは第53図に掲げた。

第31表は、第5、6属の尿素系除草剤の試験結果で、linuron 以外はほぼ属とフラクションが対応している。linuron がF3・4に溶出しているが、これは第5属の農薬のうち最も第4属に接近している(第5表)ためと思われる。linuron, siduron, dimuron はNP-FID, diuron, monuron はECDつきガスクロマトグラフで定量した。

第32表は有機リン剤の試験結果で、第31図のF3・4, F5, F6についてクリーンアップせずにFPD-GCで定量した。第32表(実験2)中 trichlorfon より下に記載した農薬は、既に定量したものだが、有機リン剤の属とフラクションの関係を示すためにここに掲げた。

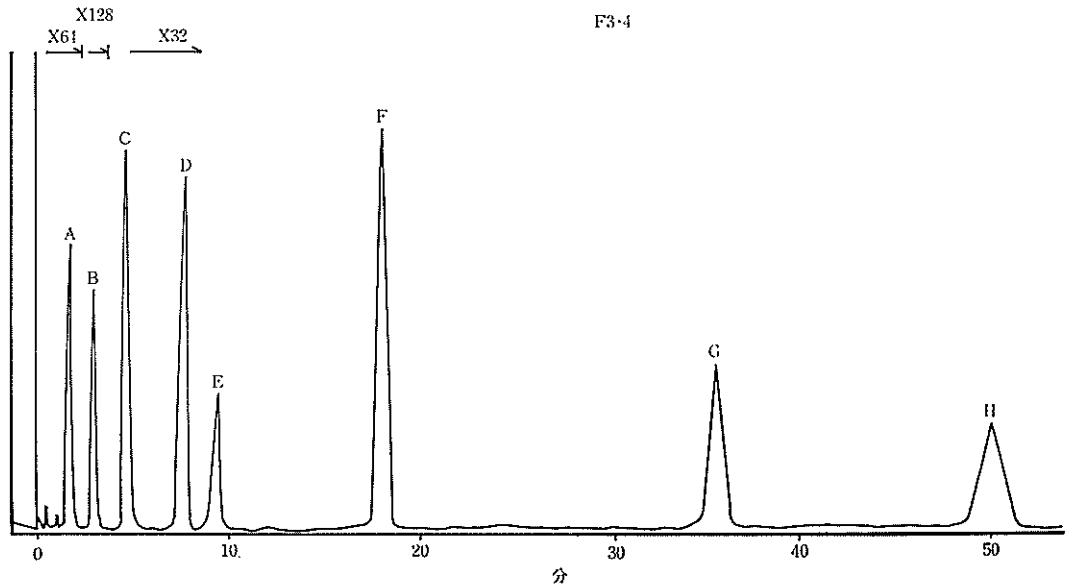
大部分の有機リン剤は属とフラクションが対応していた。第2属の disulfoton がF3に溶出しているが、こ

第31表 第5属、第6属の尿素系除草剤の回収結果

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)		
			F3, 4	F5	F6
5	linuron	1.0	90	10	
	siduron	1.0		100	
5, 6	dimuron	1.0			100
	diuron	1.0			93
6	monuron	1.0			100

れは第2属の農薬のうちで、最も第3属に接近している(第5表)ためと思われる。

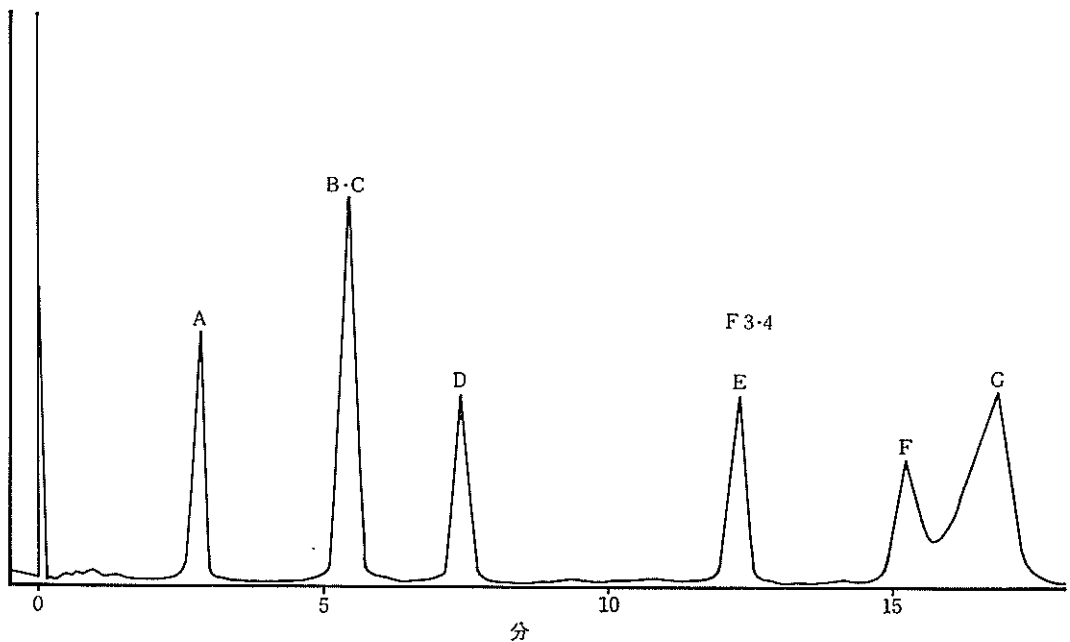
また、第3属の salithion と第5属の dichlorvos は、添加量が少量の場合には、それぞれF2, F3・4に大部分あるいは50%前後が溶出するので注意する必要がある。trichlorfon の回収率が低いのは、第33図でシクロルメタン-水分配の際、水相に残るものと推定される。ガスクロマトグラムを第54~55図に掲げた。



第54図 トウモロコシに 0.5~5.0 ppm 添加された有機リン剤の分離

A. salithion ; B. disulfoton ; C. fenitrothion ; D. phenthoate ; E. tetrachlorvinphos ; F. cyanophenphos ; G. phosalone ; H. dialifor.

GC : Shimadzu 6 AM (FPD), Att. $\times 32 \sim 128$; Column : 5% DC-200/Gas Chrom Q 60~80, 1 m \times 2 mm ; Column temp. 190°C.



第55図 トウモロコシに 0.5~5.0 ppm 添加された有機リン剤の分離

A. diazinon ; B. malathion ; C. fenthion ; D. mecarbam ; E. isoxathion ; F. ethion ; G. edifenphos.

GC and Column : the same as in Fig. 54. Att. $\times 32$.

第32表 各属における有機リン剤の回収結果
(実験1)

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)	
			F3・4	F5
2	disulfoton	2.0	79	
3	salithion	0.5	90	
	fenitrothion	1.0	93	
	phenthoate	2.0	91	
	cyanophenphos	5.0	95	
	phosalone	5.0	93	
4, 5	dialifor	5.0	89	
	tetrachlorvinphos	5.0	90	20
5	I B P	1.0	90	
	dichlorvos	1.0	90	

(実験2)

属	農 薬	添加濃度 (ppm)	回 収 率 (%)		
			F3・4	F5	F6
3	fenthion	1.0	65		
	isoxathion	2.0	90		
	ethion	1.0	75		
4	diazinon	0.5	81		
	malathion	1.0	82		
	mecarbam	1.0	80		
	cdifenphos	5.0	98		
	dimethoate	1.0			100
6	trichlorfon	1.0			35
2	leptophos	9.0	F2 90	F3	
	dichlofenthion	0.9	93		
	chlorpyrifos	0.25	100		
	phenkapton	5.5	100		
3	E P N	0.5		92	

2.4. 各フラクションの分析

F1: 第34図のクリーンアップ後、ヘキサン溶液を第13表条件Aによってガスクロマトグラフに注入した結果、多数のピークが得られた。第1属のquintozene, heptachlor, 1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene, isobenzanと同じ位のピークが認められた。更に、第35図の操作にしたがって亜属に分けた。亜属1のheptachlor, 1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene, 亜属2のisobenzanのピークは認められなかった。quintozeneに相当するピークに認められたが、亜属1のクロマトグラムにもあり、しかも後者の方が大きいピークであり、分析妨害物のものに推定される。

F2: 第34図のクリーンアップ後、ガスクロマトグラフに注入した結果、dichlobenil, α -, γ -BHC, chlorothalonil, dicofol, chlorpyrifos, dieldrinに相当するピークが認められた。

更に、第35図の操作を行った後、亜属に分けた(第56図)ところ、亜属2には α -BHCのピークAが認められた。ピークBはchlorpyrifosに相当するが亜属3にも認められ、分析妨害物のものと推定される。亜属3には γ -, β -BHC, dieldrinに相当するピークC, D, Fが認められた。 γ -BHCは試料中に2ppbに相当していた。ピークDは液・液分配クロマトグラフィーによるクリーンアップだけでは、他のピークに隠れて見えなかった。

亜属4にdichlobenil, chlorothalonil, dicofolのピークは認められなかったが、 δ -BHCに相当するピークGは認められた。

F3, F4: 第38, 41図の操作後のクロマトグラムにはピークの数少なく、特に記述するピークはなかった。

F5: 第41図の操作後、第19表条件Aでガスクロマトグラフに注入した結果、ピークの数、少なかった。

MTMC, simazineに相当するピークは認められたが、亜属1, 2, 3に同程度の高さのピークが存在していたので、分析妨害物によるものと推定される。

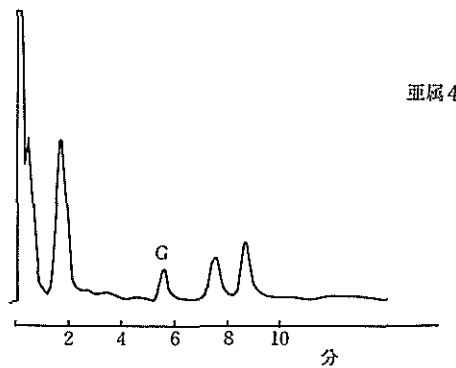
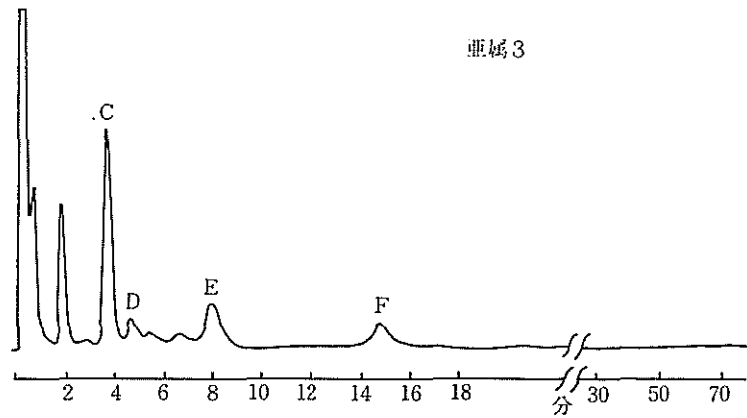
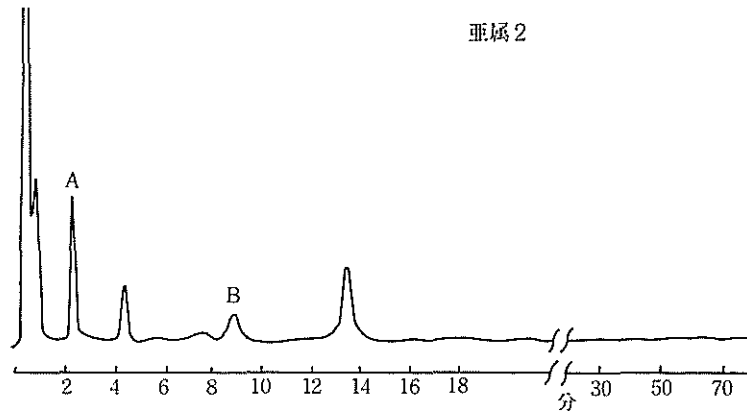
F6: 第42, 43図の操作後、第21表条件Aでガスクロマトグラフに注入した。2, 4, 5-Tに相当するピークが認められた。

第3章の要旨

系統的分析法の一部を応用し、農業製剤の新しい品質管理法、すなわち製剤中の有効成分以外の化学物質も品質管理の対象とできるTLCによるパターン分析法を開発した。また、本法を適用して鑑識試料の分析のために新しい技術も開発した。

更に、第2章第1~4節までの系統分析法に在来の残留分析技術——特にクリーンアップ操作——をそのままあるいは若干改良して導入し、試料からの農業の抽出法、抽出液のクリーンアップ法、各フラクションごとのCC、液・液分配によるクリーンアップ法などの操作法を設定した。これらの方法を用いて飼料(トウモロコシ)における有機塩素剤、有機リン剤、カーバメート剤など多数の農業の残留分析レベルでの添加試験を行い、大部分の農業について、80%以上の回収率が得られた。また、飼料(トウモロコシ)の分析も行った。

このように系統的に分離、同定することにより、試料中の多数の農業を系統的に分析できることの外、次の利点が見出された。



第56図 F 2 の各亜属のクロマトグラム

ガスクロマトグラフ条件：第14表条件A，×5

注入試料：第34～35図の操作にしたがってクリーンアップした後，亜属に分けた。
10 ml ヘキサン溶液の 2 μ l を注入。

A, B, C, D, E, F, G：これらのピークは α -BHC, chlorpyrifos, γ -BHC, β -BHC, chlorpyrifos, dieldrin, δ -BHC などのピークと同じ t_R を有する。

1) 分析結果の信ぴょう性が高められた： 例えば quintozene- γ -BHC のシリコン OV-17, シリコン Q F-1, シリコン SE-30 の各カラムにおける aldrin に対する相対保持値は 0.61—0.61 ; 0.83—0.75 ; 0.50—0.43 と接近しており、誤って同定されやすい。しかし本法では前者は第 1 属亜属 2, 後者は第 2 属亜属 3 と明確に分離できた。

2) 分析妨害物によるピークを見分けることができる： 例えば F 1 の heptachlor, isobenzan, F 2 の diclobenil, chlorothalonil, dicofol に相当するピークが分析妨害物によるものと明らかになった。

3) 大きなピークに隠されていた農薬のピークが検出できた： 例えば第 35 図の操作後、亜属に分けた結果、 β -BHC と考えられるピークが検出できた。

結 論

結論で記述したとおり複合残留農薬の分析法として、CC, TLC, GLCを順次組み合わせた農薬の系統的分析法を研究した。

第1部では、まずTLCによる系統的分析法の基礎を研究し、約200種類の農薬を用いて化学構造、性質の似たものを1つの属・亜属として6つの属、22の亜属を設定した。TLCによる展開距離は分析操作のわずかな違いによって変動するので指標農薬を定めプレート上で属の境を明確にした。各属は農薬の化学構造の差異に応じてほぼ類別できた。

すなわち、第1～2属は有機塩素剤、第2～3属はジフェニルエーテル系除草剤、第4～5属はカーバメート剤及びトリアジン剤、第5～6属に尿素系及びウラシル系除草剤、第6属にフェノキシ系除草剤、chloramphenicol, griseofulvin, polyoxin Sなど複雑なものが所属した。有機リン剤は第1属以外のすべての属に認められた。

各属の農薬の性状について更に検討した。非極性溶媒と極性溶媒間の k 値から農薬の極性を判定した結果、第1属から第6属になるにしたがって農薬の極性は増大し、水に対する溶解性も高まる傾向が認められた。また、有機化合物の性状を表わすものに有機概念図が知られているが、これを各属の農薬に適用した結果、有機性(A)、無機性(B)の比、A/B値は第1属から第6属になるにしたがって減少した。

有機リン剤は各属に所属しているので、この概念図を適用したところ、上記の順に有機性は減少し、無機性は増大する傾向にあった。有機リン剤のエステル部分の構造が複雑、多様なことに原因すると推察した。

第2部では、上述の分析法をCC, TLC, GLCによる系統的分析法に発展させた。6つの属に対応するようにCCで6つのフラクションを設定し、各フラクションの農薬を亜属に分けた後、GLCで相互分離、同定する方法を研究した。第1, 2, 3属の農薬は対応するフラクション1, 2, 3に溶出するが、第4, 5, 6属の農薬は対応しないフラクションにも溶出するので、これらの影響を少なくするため亜属に分離する際プレートのシリカからの溶出液を対応するフラクションに合わせることに

した。

この間の状況は系統的分析法の概略図として図解した(第26図及び第31図)。

以上の結果、複合残留農薬の分析法の基本骨格に当る系統的分析法を確立した。

第1～2部の分析を応用し、農薬製剤の新しい品質管理法、すなわち製剤中の有効成分以外の化学物質も品質管理の対象とすることができるTLCによるパターン分析法を開発した。

また、鑑識試料の分析のために新しい技術も開発した。

更に、本研究の主目的である環境試料、農作物や食品などの分析に適用するため、まず、油脂、色素などが多く比較的分析困難である飼料(トウモロコシ)を用いて、残留農薬を系統的に分析するための抽出操作法、液・液分配及びCCによるクリーンアップ法を検討した。

すなわち、各属は化学構造、性質の似ている農薬によって構成されているので在来の残留分析の技術——特にクリーンアップ操作——が各属ごとに導入できる。例えば、フラクション1, 2, 3にはAOCA法の有機塩素剤、フラクション4, 5にはカーバメート剤及びトリアジン剤、フラクション6にはフェノキシ系除草剤などそれぞれのクリーンアップ法が準用できる。

このようにして、各フラクションに液・液分配並びにCCによる2通りのクリーンアップ法を設定した。

また、飼料(トウモロコシ)を用いて有機塩素剤、有機リン剤、カーバメート剤、トリアジン剤及びジフェニルエーテル系、尿素系、フェノキシ系除草剤などを含む約100種類の農薬の残留分析レベルでの添加試験を行った。その結果、本法が従来の方法に比し信頼性の高い分析法であることが判った。

以上のように、CC, TLC, GLCを順次組み合わせて農薬の系統的分析法を確立し、更に在来の残留農薬の分析技術を導入して、複合残留農薬の分析法の1つの体系化を試みる新しい分析操作法を提案した。

本研究は農薬製剤の品質管理、鑑識試料の分析、環境試料及び食品などの複合残留農薬の分析への利用が期待される。

文 献

- 1) L. Johnson : *JAOAC*, 45, 363 (1962)
- 2) P. A. Mills, J. H. Onley, R. A. Gaither : *ibid.*, 46, 186 (1963)
- 3) 厚生省告示 第166号
- 4) 武田明治 : 農業科学, 2, 128 (1974)
- 5) 土井彬堂 : 日法医誌, 21, 595 (1967)
- 6) 神田瑞穂, 高浜 桂一, 椿正毅, 吉崎久幸, 渡辺千之, 清藤孝司 : 同上, 22, 229 (1968)
- 7) K. C. Walker, M. Beroza : *JAOAC*, 46, 250 (1963)
- 8) 柏司, 恩田恭子, 西島修, 鈴木啓介 : 農業生産技術, 23, 15 (1971)
- 9) 鈴木啓介, 宮下紘一, 柏司 : 農業検査所報告, 10, 19 (1970)
- 10) G. Zweig : *Analytical methods for pesticides plant growth regulators and food-additives*, 1, 241 (1963), Academic Press Inc.
- 11) R. R. Watt : *Residue Reviews*, 18, 105 (1967)
- 12) K. H. Baldschmiter, G. Jolg : *Analyst Abstr.*, 14, 2295 (1967)
- 13) A. E. Gillam, E. S. Stern : *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, p.54 (1957), Edward Arnold Ltd.
- 14) A. E. Gillam, E. S. Stern : *ibid.*, p.133
- 15) R. M. Silverstein, G. C. Bassler : *Spectrometric identification of organic compounds*, (1967), John Wiley & Sons, Inc.
荒木峻, 益子洋一郎訳 : 有機化合物のスペクトルによる同定法, p.172 (1969), 東京化学同人
- 16) C. N. R. Rao : *Ultraviolet and visible spectroscopy*, (1961), Butterworth & Co. Ltd.
中川正澄訳 : 紫外, 可視スペクトル, p.55 (1963), 東京化学同人
- 17) D. F. Boltz : *Colorimetric determination of non-metals*, p.162 (1958), Interscience Publishers, Inc.
- 18) 農業生産技術, 20, 48 (1969)
- 19) 千葉幹雄 : 科学と捜査, 9, 254 (1956)
- 20) H. P. Burchfield, P. H. Schuldt : *J. Agr. Food Chem.*, 6, 106 (1958)
- 21) A. E. O'Donnell, M. M. Neal, F. T. Weiss, T. M. Bann, T. J. DeCine, S. C. Lau : *ibid.*, 2, 573 (1954)
- 22) F. Feigl : *Spot test in organic analysis*, (1966), Elsevier Publishing Company
- 23) 船久保英一 : 有機化合物確認法, 下巻, p.619 (1954), 養賢堂
- 24) 船久保英一 : 同上, p.598
- 25) 船久保英一 : 同上, p.600
- 26) 鈴木啓介, 永吉秀光, 柏司 : 農業検査所報告, 11, 17 (1971)
- 27) 永吉秀光, 鈴木啓介, 柏司 : 同上, 15, 22 (1975)
- 28) F. A. Gunther : *Residue Reviews*, 20, 1 (1968)
- 29) 藤田稔 : 化学の領域, 11, 719 (1957)
- 30) M. C. Bowman, M. Beroza : *JAOAC*, 48, 943 (1965)
- 31) 岸要 : 応動昆第3回シンポジウム記録, 38 (1953)
- 32) 鈴木照磨 : 農業製剤学, p.100 (1964), 南江堂
- 33) K. Suzuki, K. Miyashita, H. Nagayoshi, T. Kashiwa : *Agr. Biol. Chem.*, 37, 1959 (1973)
- 34) J. Cocha, V. Vojinovic : *Analyst. Lett.*, 1, 443 (1968)
- 35) 鈴木重夫, 関口義兼, 鈴木啓介, 越中俊夫, 柏司 : 農業検査所報, 14, 21 (1974)
- 36) W. H. Gutenman, D. J. Lisk : *JAOAC*, 46, 859 (1963)
- 37) H. P. Burchfield, E. E. Storrs : *Contribs Boyce Thompson Inst.*, 18, 319 (1956)
- 38) W. E. Bleidner, H. M. Baker, Levilsky, W. K. Lowen : *J. Agr. Food Chem.*, 2, 476 (1954)
- 39) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa : *Agr. Biol. Chem.*, 37, 2181 (1973)
- 40) W. A. Gutenmann, D. J. Lisk : *J. Agr. Food Chem.*, 13, 48 (1965)
- 41) L. L. Butler, L. M. McDonough : *ibid.*, 16, 403 (1968)
- 42) R. J. Argauer : *ibid.*, 17, 888 (1969)
- 43) E. R. Holden, W. M. Johnes, M. Beroza : *ibid.*, 17, 56 (1969)
- 44) S. C. Lau, R. L. Marxmiller : *ibid.*, 18, 413 (1970)
- 45) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa : *Arg. Biol. Chem.*, 38, 279 (1974)
- 46) W. W. Sans : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 192 (1967)
- 47) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa : *Agr.*

- Biol. Chem.*, 38, 1433 (1974)
- 48) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa : *ibid.*, 40, 305 (1976)
- 49) K. Ramsteiner, W.D. Hörman, D.O. Eberle : *JAOAC*, 57, 192 (1974)
- 50) J.A. Burke, W. Holswade : *ibid.*, 49, 374 (1966)
- 51) A. M. Mattson, R. A. Kahrs, J. Schneller : *J. Agr. Food Chem.*, 13, 120 (1965)
- 52) G. Zweig : *Analytical methods for pesticides plant growth regulators and food additives*, V, 455 (1967), Academic Press Inc.
- 53) E. Kröller : *Residue Reviews*, 12, 162 (1966)
- 54) C. A. Bache, D. J. Lisk, M. A. Loose : *JAOAC*, 47, 348 (1964)
- 55) C. A. Bache, L. E. St. John, D. J. Lisk : *Anal. Chem.*, 40, 1241 (1968)
- 56) 鈴木照磨監修：農薬公定検法註解，p.131 (1972)，南江堂
- 57) 田村善藏：分析化学，19, 518 (1970)
- 58) 石川正幸，原昭二，古屋力，中沢泰男：薄層クロマトグラフィー，p.196 (1972)，南山堂
- 59) G. Zweig : *Analytical methods for pesticides plant growth regulators and food additives*, VII, 13 (1972), Academic Press Inc.
- 60) Assoc. Offic. Anal. Chemists : *Method of AOA C*, 11 th, p.475 (1970)
- 61) J. A. Burke : *Residue Reviews*, 34, 59 (1971)
- 62) 石井康雄，栢植真菜子，中村広明：農薬検査所報告，14, 25 (1974)

農薬名対照表

一般名	種類名など	化学名など
aldrin	アルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
allyxcarb	A P C	4-diallylamino-3,5-xylol methylcarbamate
ametryn	アメトリン	2-ethylamino-4-isopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine
amitrole	A T A	3-amino-1,2,4-triazole
anilazine	トリアジン	2,4-dichloro-6-(<i>o</i> -chloroanilino)-1,3,4-triazine
atrazine	アトラジン	2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine
barban	C B N	4-chloro-2-butynyl <i>m</i> -chlorophenyl carbamate
benfluralin	ベスロジン	<i>N</i> -butyl- <i>N</i> -ethyl- α , α -trifluoro-2,6-dinitro- <i>p</i> -toluidine
benthiocarb	ベンチオカーブ	<i>S</i> - <i>p</i> -chlorobenzyl <i>N,N</i> -diethylthiocarbamate
BHC	BHC	1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
binapacryl	ビナバクリル	2- <i>sec</i> -butyl-4,6-dinitrophenyl 3-methylcrotonate
bromacil	ブロマシル	5-bromo-3- <i>sec</i> -butyl-6-methyl uracil
captafol	ダイホルタン	<i>N</i> -(1,1,2,2-tetrachloroethyl thio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide
captan	キャプタン	<i>N</i> -(trichloromethylthio)-4-cyclo-hexene-1,2-dicarboximide
carbanolate	カーバノレート	6-chloro-3,4-xylol methyl carbanolate
carbaryl	N A C	1-naphthyl methylcarbamate
chinomethionat	キノキサリン系	<i>S,S</i> -6-methylquinoxaline-2,3-diyl dithiocarbonate
chloramphenicol	クロラムフェニコール	<i>D</i> -(-)-threo-2,2-dichloro- <i>N</i> -[β -hydroxy- α -(hydroxymethyl)- <i>p</i> -nitrophenethyl] acetamide
chlorfenethol	B C P E	1,1-bis (<i>p</i> -chlorophenyl) ethanol
chlorfenson	C P C B S	<i>p</i> -chlorophenyl <i>p</i> -chlorobenzene sulfonate
chlorfensulphide	C P A S	<i>p</i> -chlorophenyl 2,4,5-trichloro-phenylazo sulfide
chlorfenvinphos	C V P	2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl) vinyl diethyl phosphate
chlorobenzilate	クロルベンジレート	ethyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
chloropropylate	クロルプロピレート	isopropyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
chlorothalonil	T P N	tetrachloroisophthalonitrile
chloroxuron	クロロクスロン	3- <i>p</i> -(<i>p</i> -chlorophenoxy) phenyl-1,1-dimethylurea
chlorphenamidine	クロルフェナミジン	<i>N'</i> -(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)- <i>N,N</i> -dimethylformamidine
chlorpropham	I P C	isopropyl <i>m</i> -chlorocarbanilate
chlorpyriphos	クロルピリホス	diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphorothionate
chlorthal-dimethyl	T C T P	dimethyl tetrachloroterephthalate
chlorthiamid	D C B N	2,6-dichlorothiobenzamide
credazine	クレダジン	3-(<i>o</i> -tolylloxy)-pyridazine
cyanophenphos	C Y P	<i>p</i> -cyanophenyl ethylphenylphosphonothionate
cyanophos	C Y A P	<i>p</i> -cyanophenyl dimethyl phosphorothionate
2,4-D	2,4-D P A	(2,4-dichlorophenoxy) acetic acid
dalapon	D P A	2,2-dichloropropionic acid
DDT	DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis (<i>p</i> -chlorophenyl) ethane
diazinon	ダイアジノン	diethyl 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl phosphorothionate
dicamba	M D B A	3,6-dichloro- <i>o</i> -anisic acid
dichlobenil	D B N	2,6-dichlorobenzonitrile
dichlofenthion	E C P	2,4-dichlorophenyl diethyl phosphorothionate
dichlofuanid	スルフエン酸系	<i>N</i> -(dichlorofluoromethylthio)- <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -phenylsulfamide

一般名	種類名など	化学名
dichlone	ジクロン	2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone
dichlorvos	DDVP	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
dicloran	CNA	2,6-dichlor-4-nitroaniline
dicofol	ケルセン	2,2,2-trichloro-1,1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethanol
dieldrin	ディルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octa-hydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
dimethachlone	ジメタクロン	N-(3,5-dichlorophenyl) succinimide
dimethoate	ジメトエート	dimethyl S-methylcarbamoyl methyl phosphorothiolothionate
diphenamid	ジフェナミド	N,N-dimethyl-2,2-diphenyl acetamide
disulfoton	エチルチオメトン	diethyl S-(2-ethylthioethyl) phosphorothiolothionate
dithianon	ジチアノン	2,3-dicyano-1,4-dithia-1,4-dihydroanthraquinone
diuron	DCMU	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
echlomezol	エクロメゾール	5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,4-thiadiazole
endosulfan	ベンゾエピン	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide
endrin	エンドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octa-hydro-endo-1,4-endo-5,8-dimethanonaphthalene
ethion	エチオン	tetraethyl S,S'-methylene bis (phosphorothiolothionate)
fenitrothion	MEP	dimethyl 4-nitro- <i>m</i> -tolyl phosphorothionate
fenoprop	2,4,5-TP	2-(2,4,5-trichlorophenoxy) propionic acid
fenthion	MPP	dimethyl 4-methylthio- <i>m</i> -tolyl phosphorothionate
folpet	フォルペット	N-(trichloromethylthio) phthalimide
griseofluvin	グリセオフルビン	
heptachlor	ヘプタクロル	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metha-noindene
isobenzan	テロドリン	1,3,4,5,6,7,8,8-octachloro-1,3,3a-4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoisobenzofuran
leptophos	MBCP	4-bromo-2,5-dichlorophenyl methylphenyl phosphonothionate
linuron	リニユロン	3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
malathion	マラソン	S-[1,2-bis (ethoxycarbonyl) ethyl] dimethyl phosphorothio-lthionate
MCPA	MCP	4-chloro- <i>o</i> -tolylxyacetic acid
MCPA-ethyl	MCPエチルエステ ル	ethyl (4-chloro- <i>o</i> -tolylxy) acetate
MCPB-ethyl	MCPBエチルエス テル	ethyl 4-(4-chloro- <i>o</i> -tolylxy) butylate
MCPB-sodium		sodium 4-(4-chloro- <i>o</i> -tolylxy) butylate
mecarbam	メカルバム	S-(N-ethoxycarbonyl-N-methyl-carbamoylmethyl) diethyl phosphorothiolothionate
mecoprop	MCP	potassium 2-(4-chloro- <i>o</i> -tolylxy)-propionate
menazon	メナゾン	S-[4,6-diamino-1,3,5-triazinyl-(2)-methyl] dimethyl phosphoro thiolothionate
methidathion	DMTP	5-methyloxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazoliny-(3)-methyl dimethyl phosphorothiolothionate
methomyl	メソミル	S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate
monuron	CMU	3-(<i>p</i> -chlorophenyl)-1,1-dimethylurea
naptalam	NPA	sodium N-1-naphthylphthalamate
nitrophen	NIP	2,4-dichlorophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether

一般名	種類名など	化学名
oxycarboxin		5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide 4,4-dioxide
pebulate	ペプレート	S-propyl N-butyl-N-ethyl (thiocarbamate)
pentanochlor	C MMP	3'-chloro-2-methyl- <i>p</i> -valerotoluidide
phenisobromolate	フェニソプロモレート	isopropyl <i>p,p'</i> -dibromobenzylate
phenkapton	C MP	S-(2,5-dichlorophenylthio methyl) diethyl phosphorothiolethionate
phenmedipham	フェンメディファム	<i>m</i> -(methoxycarbonylamino) phenyl <i>m</i> -methylcarbanilate
phenthoate	P A P	S-[α -(ethoxycarbonyl) benzyl] dimethyl phosphorothiolethionate
phosalone	ホサロン	S-[16-chloro-2-oxo-3-benzoxazoliny] methyl] diethyl phosphorothiolethionate
phosmet	P MP	dimethyl S-(phthalimidomethyl) phosphorothiolethionate
prometryne	プロメトリン	2,4-bis (isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine
propanil	D C P A	3',4'-dichloropropionanilide
propazine	プロバジン系	2-chloro-4,6-bis (isopropylamino)-1,3,5-triazine
propoxur	P H C	<i>o</i> -isopropoxyphenylmethyl carbamate
pyridinitril	D D P P	2,6-dichloro-4-phenylpyridine-3,5-dicarbonitrile
quintozone	P C N B	pentachloronitrobenzene
salithion	サリチオン	2-methoxy-4 H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide
simazine	C A T	2-chloro-4,6-bis (ethylamino)-1,3,5-triazine
simetryne	シメトリン	2,4-bis (ethylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine
swep	M C C	methyl 3,4-dichlorocarbanilate
2,4,5-T	2,4,5-T	butoxyethyl 2,4,5-trichloro phenoxyacetate
2,3,6-T B A	T C B A	sodium 2,3,6-trichlorobenzoate
TCA-sodium	T C A	sodium trichloroacetate
terbacil	ターバシル	3- <i>tert</i> -butyl-5-chloro-6-methyluracil
tetradifon	テトラジフォン	<i>p</i> -chlorophenyl 2,4,5-trichloro phenyl sulfone
tetrasul	ジフェニルスルフィド	2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfide
thiophanate	チオファネート	diethyl 4,4'- <i>o</i> -phenylene bis(3-thioallophanate)
thioquinox	チオキノックス	quinoxaline-2,3-diyl trithiocarbonate
trichlorfon	D E P	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate
trietazine	トリエタジン	2-chloro-4-diethylamino-6-ethylamino-1,3,5-triazine
trifluralin	トリフルラリン	α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl- <i>p</i> -toluidine
vernolate	バーナレート	S-propyl N,N-dipropylthiocarbamate
	A C N	2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone
	alachlor	2-chloro-2'-6'-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilide
	amidothioate	2-chloro-4-methylthiophenyl methyl N-ethylphosphoramidothionate
	bentazon	3-isopropyl-2,1,3-benzo-thiadiazino-(4)-2,2-dioxide
	B P M C	<i>o</i> - <i>sec</i> -butylphenyl methyl carbamate
	C B A	pentachlorobenzaldoxime
	chlomethoxynil	2,4-dichlorophenyl 3-methoxy-4-nitrophenyl ether
	chlorpyrifos	diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate
	C N P	<i>p</i> -nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether
	C N P S E	1-chloro-2-(<i>p</i> -nitrophenyl-sulfonyl) ethylene

一般名	種類名など	化学名
	CPA	pentachlorophenyl acetate
	CPMC	<i>o</i> -chlorophenyl methyl carbamate
	CVMP	2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl) vinyl dimethylphosphate
	cyprazin	2-chloro-4-cyclopropylamino-6-isopropylamino- <i>s</i> -triazine
	cypromid	<i>N</i> -(3,4-dichlorophenyl) cyclopropane carbonic amide
	DAEP	<i>S</i> -2-acetamidoethyl dimethyl phosphorothiolothionate
	DCIP	bis (2-chloro-1-methylethyl) ether
	DCPM	bis (<i>p</i> -chlorophenoxy) methane
	DDDS	bis (<i>p</i> -chlorophenyl) disulfide
	dialifor	<i>S</i> -(2-chloro-1-phthalimidoethyl) diethyl phosphorothiolothionate
	dichlozoline	3-(3,5-dichlorophenyl)-5,5-dimethyl-oxazolidine-2,4-dione
	dimuron	1-(α,α -dimethylbenzyl)-3-(<i>p</i> -tolyl) urea
	DMCP	<i>S-p</i> -chlorophenyl dimethyl phosphorothiolate
	DNCDE	4-chloro-2-nitrophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether
	DSP	diethyl <i>p</i> -(dimethylsulfamoyl) phenyl phosphorothionate
	EDDP	ethyl <i>S,S</i> -diphenylphosphorodithiolate
	EMPC	<i>p</i> -ethylthiophenyl methyl carbamate
	EPBP	2,4-dichlorophenyl ethyl phenylphosphonothionate
	EPN	ethyl <i>p</i> -nitrophenyl phenylphosphonothionate
	fthalide	4,5,6,7-tetrachlorophthalide
	hydroxyisoxazole	3-hydroxy-5-methylisoxazol
	IBP	<i>S</i> -benzyl diisopropyl phosphorothiolate
	MCPCA	2'-chloro-2-(4-chloro- <i>o</i> -tolyoxy) acetanilide
	MCP E	2-(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy ethanol
	MI PC	<i>o</i> -cumenyl methylcarbamate
	MPMC	3,4-xylyl methylcarbamate
	MTMC	<i>m</i> -tolyl methylcarbamate
	nitralin	4-(methylsulfonyl)-2,6-dinitro- <i>N,N</i> -dipropylaniline
	nitrostylene	<i>p</i> -(2-nitro-1-propenyl) phenyl thiocyanate
	NNN	5-nitro-1-naphthonitrile
	oxadiazon	5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on
	PCBA	pentachlorobenzyl alcohol
	phenazine oxide	phenazine 5-oxide
	PPPS	2-[2-(<i>p</i> -tert-butylphenoxy)-1-methylethoxy]-1-methylethyl 2-chloroethyl sulfite
	proclonol	bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropyl methanol
	propaphos	dipropyl <i>p</i> -methyl-thiophenyl phosphate
	propyzamide	3,5-dichloro- <i>N</i> -(1,1-dimethyl-2-propynyl) benzamide
	TCI-65	2-chloro- <i>m</i> -tolyl <i>N</i> -methyl-carbamate
	terbam	3-tert-butylphenyl-methylcarbamate
	TOPE	<i>p</i> -nitrophenyl <i>m</i> -tolyl ether
	XMC	3,5-xylyl methylcarbamate
	フルオチウロン	<i>N</i> -(3-chloro-4-difluorochloro methylmercaptophenyl) <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimethylurea

Studies on the Method of the Systematic Identification and Determination for Pesticides

By Keisuke SUZUKI

Conclusion

The method of the systematic identification and determination for pesticides was investigated for the detection and measurement of pesticide residues in crops, of phytotoxic ingredients in technical products, and of toxicological ingredients in mammalia by a combination of column, thin-layer and gas chromatography.

Since a large amount of extract from crops or soils is necessary for a single analysis, pesticides in extracts must be separated into several fractions by column chromatography prior to TLC treatment. However, column chromatography is time-consuming as regards finding suitable conditions of development to separate pesticides in the extract into several fractions.

Therefore, in part 1, about two hundred pesticides were in advance classified into six divisions and twenty two subdivisions (groups) by thin-layer chromatography.

Organochlorine pesticides were in the First and Second Divisions, diphenylether herbicides in the Second and Third, carbamates and triazine herbicides in the Fourth and Fifth, urea and uracil herbicides in the Fifth and Sixth, phenoxy herbicides and such pesticides having complicated chemical structure as chloramphenicol, griseofulvin, or polyoxin S in the Sixth. Organophosphorus pesticides were in all divisions except in the First.

Examination on the property of pesticides in each division from the consideration of *p*-values—partition coefficients— between polar and non-polar solvents gave that pesticides showed more hydrophilic property and tended to increase solubility in water, as they belonged in the First to the Sixth. It was recognized from the application of the Organic Concept Map which had been well known as a method to predict the properties of

organic compounds, that the ratio of organic (A) to inorganic property (B) decreased according to the above order. Also, organophosphorus pesticides—in all divisions except in the First— tended to decrease organic property, and to increase inorganic property in this order. It was presumed that this phenomenon might be attributed to the complexity of the ester moiety of organophosphorus pesticides.

In part 2, the method of the systematic identification and determination for pesticides was further developed on the basis of the above classification into six divisions. That is, pesticides were divided into the fractions corresponding to six divisions by column chromatography. Next, pesticides in each fraction were divided into a few groups on a TLC plate, then separated from each other and determined by gas chromatography.

Thus, the method of the systematic identification and determination for pesticides was established by a combination of column, thin-layer and gas chromatography. The outline was arranged in Figures 26 and 31.

This systematic method was applied to the quality control of pesticide formulations and the inspection of forensic samples. A new technique—the pattern analysis using thin-layer chromatography—which was able to utilize the inspection of chemical components except for the active ingredient in a formulation, was developed. In order to apply this systematic method to the determination of pesticide residue in crops, food products or soils, extract procedure, liquid-liquid and column cleanup procedures were examined with feed stuffs, which had some difficulty in analysis because of being rich in oils and coloring materials. That is, since pesticides in each division are similar with each other in physical and chemical properties,

conventional techniques of residue analyses—especially cleanup techniques—are applied to the cleanup procedures for pesticides of each division. practically, the cleanup procedures adopted for organochlorine pesticides, for carbamates and triazine herbicides, for phenoxy herbicides were applied with necessary modification to cleanup the elutions of fraction 1—3, fraction 4—5, and fraction 6, respectively. Thus, two methods of cleanup procedures—liquid-liquid partition and column chromatography—were decided for the elutions of each fraction.

A recovery experiment was performed to evaluate the efficiency of this systematic method. About one hundred pesticides containing organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, carbamates and triazine, diphenylether, urea, or phenoxy herbicides

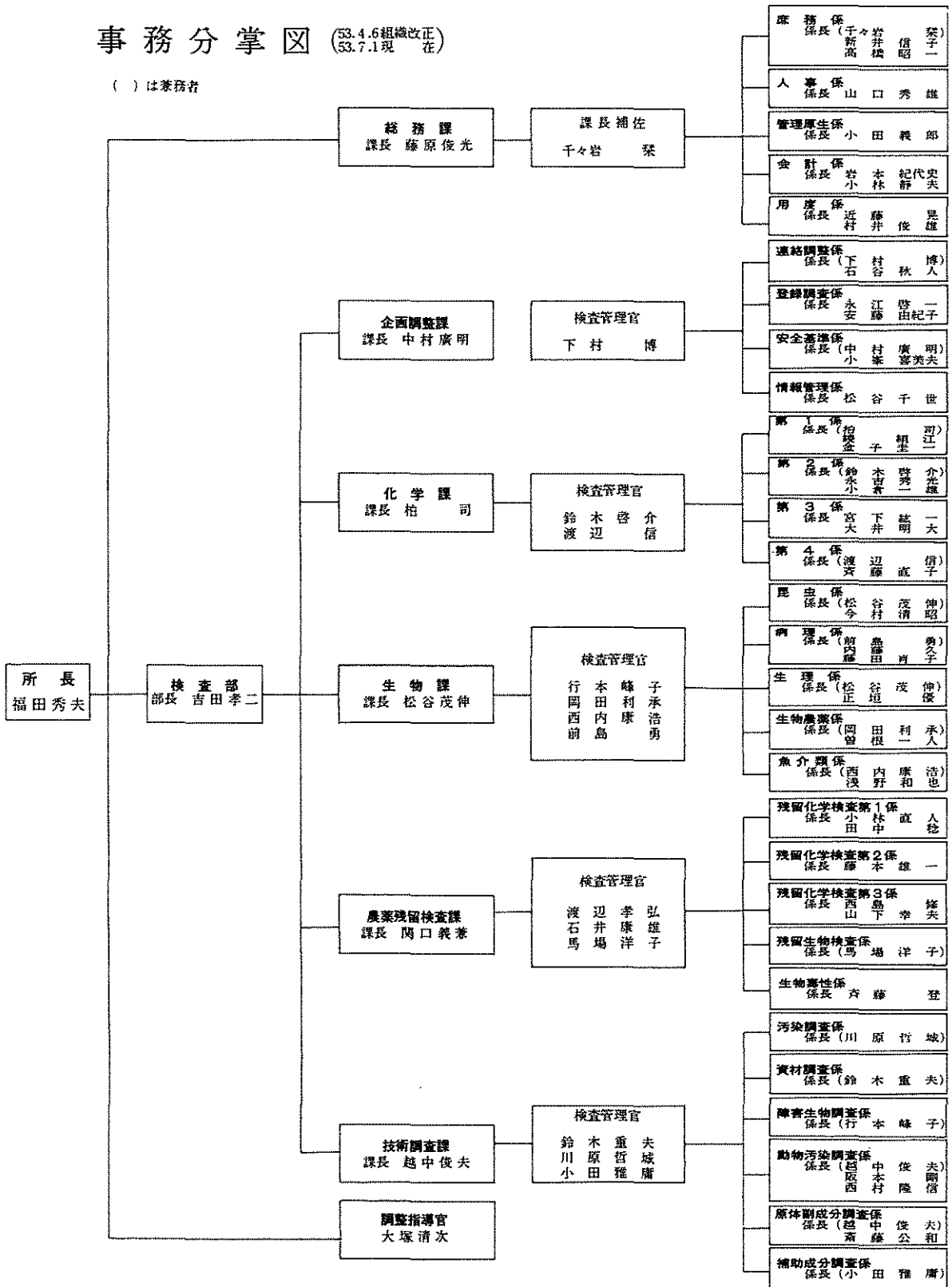
were added to the feed stuff-corns at a level of residue analysis. As a result, this systematic method proved to be satisfactory with regard to efficiency of recovery, sensitivity and specificity for various pesticides.

As mentioned above, the method of the systematic identification and determination for pesticides was established by a combination of column, thin-layer and gas chromatography. Furthermore, this systematic method was developed to the new multi-residue analysis combined with various conventional techniques of residue analysis.

The author hopes that this systematic method is very useful for the quality control of pesticide formulations, the inspection of forensic samples and the multiresidue analysis of pesticides in crops, food products or soils, etc.

事務分掌図 (53.4.6組織改正) (53.7.1現在)

() は兼務者



退職者 課長 佐田 春二 雄二 農林水産技術会議事務局へ
 転出者 補課長 中名 和 雅 構造改善局へ
 長務係 田推 高 奎 井 中国農業試験場へ
 人事係 佐藤 木 高 奎 井 横浜植物防疫所へ
 情報管理 林 技 官 環境庁へ
 農林 技 官

昭和 53 年 10 月 31 日 印 刷

昭和 53 年 10 月 31 日 発 行

農 薬 検 査 所 報 告 第 18 号

農 林 水 産 省 農 薬 検 査 所

〒187 東京都小平市鈴木町 2-772

電話 小金井 0423-83-2151(代)

印刷所 統計印刷工業株式会社

印刷者 與 石 博

〒 102 東京都千代田区飯田橋 2-17-9

電 話 261-8501(代)

農薬検査所報告第18号 正誤表

訂 正 個 所	誤	正
表紙 6行目	Ministry of Agriculture and Forestry	Ministry of Agriculture, <u>Forestry and Fisheries</u>
12頁 右 16行目	ダイズシ <u>マ</u> トセンチュウ	ダイズシ <u>ス</u> トセンチュウ
18頁 表中期間欄	53.8.22 ~ 53.8.23	<u>52</u> .8.22 ~ <u>52</u> .8.23
26頁 左 13行目	termial	term <u>in</u> al
94頁 図	表題なし	第28図 指標農薬の展開状況
95頁 図	表題なし	第29図 見本品と市販品のスポットの比較