

原著

## ミニカートリッジカラム精製による農産物中の 残留農薬一斉分析

渡辺貞夫

### Simultaneous Determination of Residual Pesticides in Agricultural Products by Clean-up using Mini-Cartridge Column

Sadao WATANABE

## Synopsis

A method for rapid and simultaneous determination of 31 organophosphorus, 38 organonitrogen and 22 organochlorine (including pyrethroid) pesticides was developed by FPD-GC, FTD-GC and ECD-GC, respectively. The pesticides were extracted from the sample with acetone, and re-extracted into the mixture of *n*-hexane: ethyl acetate (4:1). Organophosphorus pesticides in the extract were directly determined without a clean-up. On the other hand, a part of the extract was cleaned up with Sep-Pak Florisil cartridge and used for the determination of organonitrogen and organochlorine pesticides. Almost all of the pesticides were recovered from fortified apple, mandarin orange, asparagus, potato and cucumber by the proposed method, but only a few pesticides were not sufficiently recovered. This method was suitable for except several pesticides tested. These pesticides recovered in the test solution could be identified simultaneously by GC/MS (SIM).

**Key Words :** simultaneous determination, pesticides, Sep-pak Florisil cartridge, agricultural products

## 緒 言

食品中の残留農薬については、かねてより国民の関心が高く、これらを背景に食品衛生法の告示改正により従来26種類の農薬が53品目の農作物に規格基準が設定されていたものが、平成5年5月1日に新たに34種類が告示されたのを初め、9次に渡る告示<sup>1-9)</sup>により173種類が追加され、現在199種類に拡大された。また、対象はほぼ全作物に適用されるようになった。今後、さらに年20種類ほどが追加されると予想されている。告示法（公定法）

は、一部には多成分の一斉分析法も採用されているが、多くは個々の農薬ごとに異なった分析法であり、それらの方法で農作物に規格基準のある農薬をすべて検査するには膨大な時間と試薬を必要とし、効率的かつ迅速な農薬の行政検査にはむかない。このような状況から、平成11年の食品規格一部改正で食品衛生法に示された告示試験法以外の方法を残留農薬試験に使用することが認められた<sup>10)</sup>。

農作物中の残留農薬スクリーニング試験法として種々の一斉分析法が報告されている<sup>11-13)</sup>が、これらの分析法の中には告示法に示されていない特殊な機器を使用した方法もある。また、すでに報告されたものでは最近追加

神奈川県衛生研究所 食品薬品部

〒241-0815 横浜市旭区中尾1-1-1

された農薬が含まれていない。前報<sup>14)</sup>では、第1次-4次告示分の農薬も含めて有機リン系農薬29種、含窒素系農薬27種について一斉化した分析法を報告した。今回、それに有機塩素系（ビレスロイド系も含む）を加え、かつ第9次告示までの農薬も含めた一斉分析法を検討した。

## 方 法

### 1 試料

添加回収実験にはリンゴ、ミカン、アスパラガス、バレイショ及びキュウリの市販品を使用した。

### 2 試薬

農薬標準品： DDVP, エトプロホス, チオメトン, ジメトエート, テルブホス, ダイアジノン, エチルチオメトン, クロルビリホスメチル, メチルバラチオン, トルクロホスメチル, フェニトロチオン, ピリミホスメチル, マラチオン, フエンチオン, クロルビリホス, バラチオン, ホスチアゼート,  $\alpha$ -CVP,  $\beta$ -CVP, フェントエート, キナルホス, メチダチオン, ブタミホス, プロチオホス, フエンスルホチオン, エチオン, エディフェンホス, ピリダフェンチオン, EPN, ホサロン, ピラクロホス（以上有機リン系農薬）  
アルジカーブ, オキサミル, EPTC, イソプロカルブ, クロルプロファム, ベンダイオカルブ, ピリミカーブ, エチオフェンカルブ, メトリブジン, アラクロール, エスプロカルブ, チオベンカルブ, ジエトフェンカルブ, トリアジメホン, ベンディメタリン, ピリフェノックスE, ピリフェノックスZ, トリアジメノール, キノメチオネート, パクトブトラゾール, ヘキサコナゾール, フルトラニル, プレチラクロール, ミクロブタニル, フルシラゾール, シプロコナゾール, メプロニル, プロビコナゾール, レナシル, テニクロール, ジフルフェニカン, ピリブチカルブ, テブフェンピラド, メフェナセット, アミトラズ, ビテルタノール, ピリダベン, ジフェノコナゾール（以上含窒素系農薬）  
 $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, ヘプタクロル, ジコホール, ディルドリン, ヘプタクロルエボキサイド, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDT, p,p'-DDT,  $\alpha$ -エンドスルファン,  $\beta$ -エンドスルファン, エンドスルファンスルフェイト, シハロトリ, ベルメトリ, シペルメトリ, フルシリネート, フルバリネート, デルタメトリ（以上有機塩素系及びビレスロイド系）は、和光純薬工業（株）、林純薬工業（株）及びリーデル・デ・ヘーン社製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

Sep-Pak Vac フロリジルカートリッジ：Waters 社製（1 g 充填カラム）

Sep-Pak plus シリカゲルカートリッジ：Waters 社製（0.69g 充填カラム）

その他の試薬：残留農薬試験用又はそれに相当する試薬を用いた。

有機リン系農薬混合液A：DDVP, エトプロホス, ジメトエート, ダイアジノン, クロルビリホスメチル, トルクロホスメチル, フェニトロチオン, マラチオン, フエンチオン, バラチオン, フェントエート, メチダチオン, プロチオホス, フエンスルホチオン, エディフェンホス, EPN, ホサロンを各々0.5 $\mu$ g/mL の濃度となるようにアセトンで調製した。

有機リン系農薬混合液B：チオメトン, テルブホス, エチルチオメトン, メチルバラチオン, ピリミホスメチル, クロルビリホス, ホスチアゼート,  $\alpha$ -CVP,  $\beta$ -CVP, キナルホス, メチダチオン, ブタミホス, エチオン, ピリダフェンチオン, ピラクロホスを各々0.5 $\mu$ g/mL の濃度となるようにアセトンで調製した（ただし、ホスチアゼートは1 $\mu$ g/mL, ピラクロホス及びピリダフェンチオンは2 $\mu$ g/mL）。

含窒素系農薬混合液A：アルジカーブ, オキサミル, EPTC, イソプロカルブ, クロルプロファム, ピリミカーブ, メトリブジン, アラクロール, エスプロカルブ, ジエトフェンカルブ, トリアジメホン, ピリフェノックス, キノメチオネート, フルトラニル, ミクロブタニル, メプロニル, プロビコナゾール, ジフルフェニカン, ピリブチカルブ, テブフェンピラド, メフェナセット, ビテルタノール, ジフェノコナゾールを各々1 $\mu$ g/mL の濃度となるようにアセトンで調製した（ただし、メプロニルは3 $\mu$ g/mL）。

含窒素系農薬混合液B：ベンダイオカルブ, エチオフェンカルブ, チオベンカルブ, ベンディメタリン, トリアジメノール, パクトブトラゾール, ヘキサコナゾール, フルシラゾール, シプロコナゾール, レナシル, テニクロール, アミトラズ, ピリダベンを各々1 $\mu$ g/mL の濃度となるようにアセトンで調製した（ただし、レナシル及びピリダベンは3 $\mu$ g/mL）。

有機塩素及びビレスロイド系農薬混合液A： $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, ディルドリン, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDT 及び p,p'-DDT は0.1 $\mu$ g/mL, ジコホール, シハロトリ, ベルメトリ, シペルメトリ, シハロトリ, ベルメトリ, デルタメトリ（以上有機塩素系及びビレスロイド系）は、和光純薬工業（株）、林純薬工業（株）及びリーデル・デ・ヘーン社製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

有機塩素及びビレスロイド系農薬混合液B：ヘプタクロル, ヘプタクロルエボキサイド,  $\alpha$ -エンドスルファン,  $\beta$ -エンドスルファン及びエンドスルファンスルフェイ

トは0.5μg/mL、フルシリネート及びフルバリネートは1μg/mLの濃度となるようにヘキサンで調製した。

### 3 装置及び測定条件

#### 3. 1 装置

- A: ガスクロマトグラフ；島津製作所製，GC-17A, 炎光度型検出器(FPD)又は熱アルカリ型(FTD)検出器付き（以下 FPD-GCあるいはFTD-GCと略す）
- B: ガスクロマトグラフ；ヒューレット・パッカード (HP)社製, HP-6890, 電子捕獲型(ECD)検出器付き（以下 ECD-GCと略す）
- C: ガスクロマトグラフ-質量分析計（以下 GC/MSと略す）；日本電子製 オートマス System II 150 高速ホモナイザー：Kinematica社 PT3100

#### 3. 2 測定条件

##### 装置Aの測定条件：

- ・キャビラリーカラム：DB-5 (内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm, J&W Scientific社製)
- ・カラム温度：50°C(2分間保持)→(15°C/分昇温)→180°C(2分間保持)→(4°C/分昇温)→240°C(2分間保持)→(20°C/分昇温)→280°C(10分間保持)
- ・注入口温度：260°C
- ・検出器温度：280°C
- ・キャリアーガス：ヘリウムの流量がほぼ2.4mL/minとなるように調整した。
- ・注入量：2μL (スプリットレス)

##### 装置Bの測定条件：

- ・キャビラリーカラム：HP-5 (内径0.32mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm, HP社製)
- ・カラム温度：60°C(1分間保持)→(30°C/分昇温)→180°C(0分間保持)→(5°C/分昇温)→220°C(6分間保持)→(5°C/分昇温)→280°C(10分間保持)
- ・注入口温度：270°C
- ・検出器温度：290°C
- ・キャリアーガス：ヘリウムの流量は常に2.4ml/minとなるように調整した。
- ・注入量：1μL (スプリットレス)

##### 装置Cの測定条件：

- ・キャビラリーカラム：DB-5 (内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm, J&W Scientific社製)
- ・カラム温度：50°C(2分間保持)→(15°C/分昇温)→180°C(2分間保持)→(4°C/分昇温)→240°C(2分間保持)→(20°C/分昇温)→280°C(5分間保持)
- ・注入口温度：270°C
- ・キャリアーガス：ヘリウムの流量は常に2mL/min

となるように調整した。

- ・注入量：1μL (スプリットレス)

### 4 分析方法

#### 4. 1 試験溶液の調製

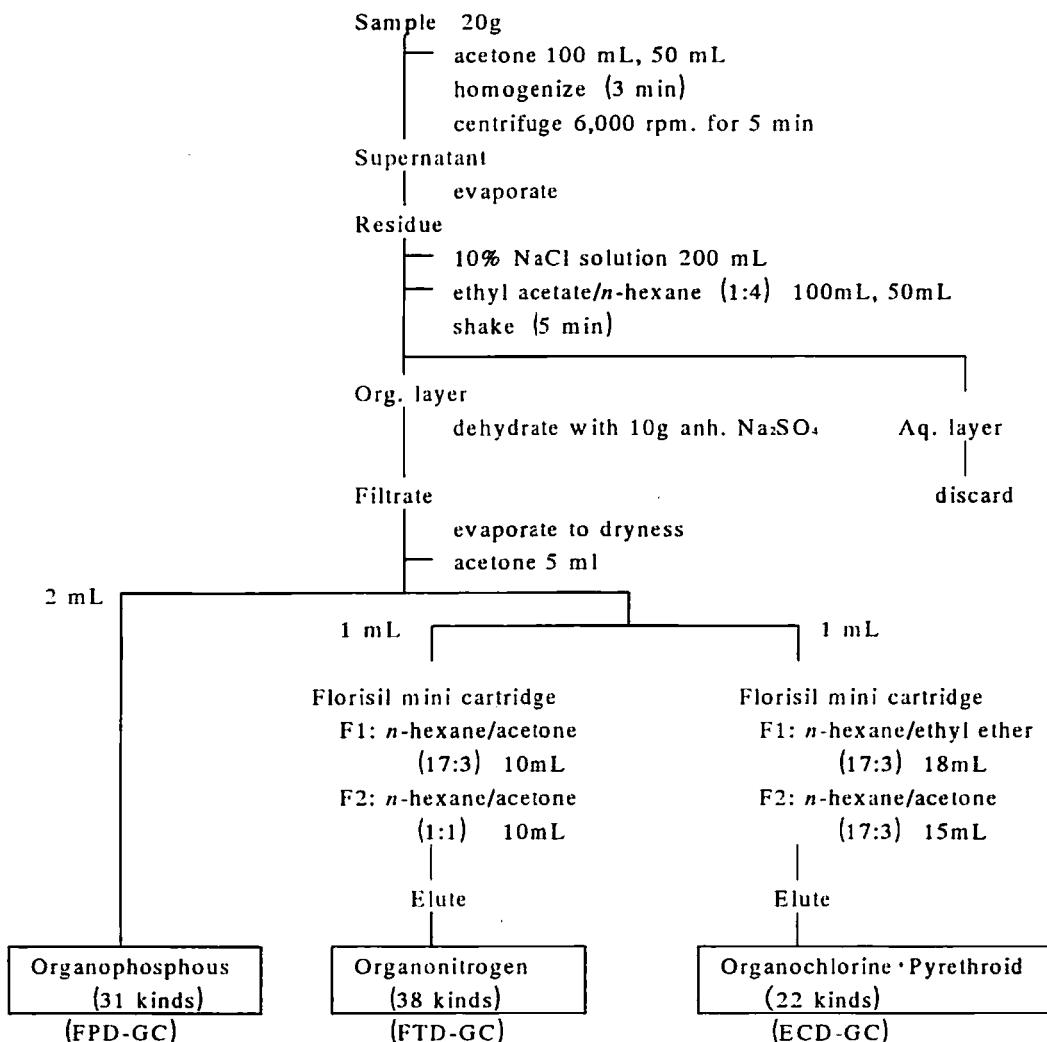
##### 4.1.1 試料からの抽出

検体20gにアセトン100mLを加え、高速ホモナイザーで3分間粉碎した後、遠心分離器を用いて毎分6000回転で5分間遠心分離する。上清を分離後、残渣にアセトン50mLを加え、同じ操作を繰り返す。上清のアセトン画分を合わせ、40°C以下でアセトンを減圧下で留去した。これにヘキサン：酢酸エチル(4:1)100mL及び10%塩化ナトリウム溶液200mLを加え5分間激しく振とうした後、有機溶媒層を分取した。水層にヘキサン：酢酸エチル(4:1)50mLを加え、同様に操作した。有機溶媒層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、有機溶媒を減圧下で留去した。

得られた残留物にアセトンを加え、正確に5mLとし、その2mLを分取し、これをFPD-GC用試験溶液とした。

**4.1.2 Sep-Pak フロリジルカートリッジによる精製**  
 含窒素系農薬を FTD-GC で、有機塩素系農薬を ECD-GC で測定する場合に、上で得られた抽出液では食品由来の成分が夾雑ピークとなり、測定妨害となる場合がある。そこで、Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップを検討した。有機リン系農薬測定用試験液を分取した残りの抽出液3mLから1mLを分取し、アセトンを風乾後、ヘキサン：アセトン(4:1)1mLに溶かし、あらかじめヘキサン10mLで洗浄しておいた Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムに負荷した。溶離液は前報<sup>[1]</sup>に準じ、まずカラムにヘキサン：アセトン(17:3)10mLを流し、これをフラクション1(F1)とした。さらにヘキサン：アセトン(1:1)10mLで溶出したものをフラクション2(F2)として分取し、それぞれの試験液を1mLに濃縮し、GC用試験液とした。

同様に、含窒素系農薬分析用を分取した残りの2mLの抽出液から1mLを分取し、アセトンを風乾後、ヘキサン：エチルエーテル(17:3)1mLに溶かし、あらかじめヘキサン10mLで洗浄しておいた Sep-Pak フロリジルカートリッジに負荷した。カラムに溶離液としてヘキサン：エチルエーテル(17:3)18mLを流し、これをフラクション1(F1)とした。さらに、ヘキサン：アセトン(17:3)15mL流し、フラクション2(F2)として、それぞれの試験液を1mLに濃縮し、GC用試験液とした。なお、その分析法の概要は Scheme 1に示した。



Scheme 1 Simultaneous analytical method of residual pesticides in agricultural products

#### 4. 2 ガスクロマトグラフによる定性・定量

得られた GC 用試験液について、有機リン系農薬は FPD-GC で定性・定量を行った。同様に、含窒素系農薬を FTD-GC で、有機塩素系農薬を ECD-GC で測定し、定量はすべてピーク面積法で行った。

#### 4. 3 ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) による農薬の確認

食品衛生法では、ガスクロマトグラフで検出されたものについては GC/MS での確認を義務づけている。含窒素系農薬、有機塩素系・ビレスロイド系はカラムで精製してあるのでそのまま、有機リン用試験溶液はこのままでは機器を汚染するので、以下の精製を加えた。測定用試料1mL にヘキサン1mL を加え、この溶液を予めヘキ

サン：アセトン (1:1) 10mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに負荷し、ヘキサン：アセトン (1:1) 20mL を流し、この溶出液を窒素気流下で1mL にし、GC/MS 用試料とした。なお、GC/MS はスキャン法では食品由来のマトリックス由来のピークが多く、目的の農薬確認に手間取ること及び感度が低いため、より高感度測定ができる SIM 法で測定した。Table 1 に示したように、全ての農薬はその保持時間を基に15グループに分け、そのグループの時間帯は Table に示した農薬確認用のモニターアイオンを1つずつ順番に0.05秒づづ測定する。その時間帯はそれを繰り返して行った。実際は、Table 1 と同じ測定メソッドを作成し、それを用いて測定を行った。







有機塩素系・ビレスロイド系農薬では、全般的にいずれの農作物についても回収率は良好であった。

Table 4 Recoveries of organonitrogen pesticides spiked to 5 agricultural products

No	Pesticide	Recovery (%)				
		Mandarin orange (n=1)	Apple (n=1)	Asparagus (n=1)	Potato (n=1)	Cucumber (n=3) Average ± SD.
1	Aldicarb	53.7	34.2	52.8	64.0	47.4 ± 5.4
2	Oxamyl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	EPTC	114.8	59.7	164.3	113.8	122.1 ± 36.1
4	Isoprocarb	66.4	69.2	73.4	61.7	90.5 ± 9.0
5	Chlorpropham	148.3	151.7	125.0	102.3	118.7 ± 7.0
6	Bendiocarb	93.8	102.9	113.6	115.9	113.8 ± 16.3
7	Pirimicarb	28.9	57.8	104.3	125.3	81.6 ± 5.7
8	Ethiofencarb	76.5	0.0	0.0	51.2	7.0 ± 12
9	Metribuzin	50.2	82.6	85.7	76.3	88.8 ± 12.2
10	Alachlor	119.5	112.9	131.5	144.1	130.7 ± 15.9
11	Esprocarb	92.3	99.0	103.2	94.6	99.2 ± 7.3
12	Thiobencarb	90.2	91.6	89.5	110.3	95.9 ± 9.7
13	Diethofencarb	106.0	104.8	133.1	101.6	102.5 ± 16.7
14	Triadimefon	88.6	86.9	103.2	93.1	95.6 ± 4.2
15	Pendimetalin	79.4	80.3	79.1	99.7	83.3 ± 3.8
16	Pyrifenoxy(Z)	82.1	78.2	105.3	94.7	86.4 ± 2.5
17	Triadimenol	66.2	74.1	68.7	99.7	91.6 ± 1.2
18	Chinomethionate	97.8	111.8	65.2	88.9	99.6 ± 2.8
19	Pyrifenoxy(E)	89.4	89.7	114.8	102.4	93.5 ± 11.1
20	Paclobutrazol	68.6	76.6	69.3	104.2	88.3 ± 4.1
21	Hexaconazole	63.6	71.8	68.0	102.5	87.9 ± 4.3
22	Flutolanil	82.5	85.4	132.6	102.8	92.0 ± 6.0
23	Pretilachlor	78.4	81.9	79.4	106.4	85.2 ± 2.6
24	Myclobutanil	88.1	77.1	100.6	90.5	94.1 ± 14.4
25	Flusilazole	67.3	68.8	65.4	102.8	91.5 ± 4.4
26	Cyproconazole	64.2	66.9	64.5	87.5	87.7 ± 4.6
27	Mepronil	88.0	109.7	134.6	128.3	116.6 ± 24.8
28	Propiconazole	75.3	68.8	99.4	110.9	86.6 ± 10.6
29	Lenacil	53.5	56.7	59.0	112.8	90.8 ± 8.5
30	Thenylchlor	74.7	74.7	72.5	115.8	77.7 ± 2.5
31	Diflufenican	91.2	107.9	100.1	100.6	109.0 ± 14.3
32	Pyributhicarb	86.5	98.4	95.9	92.7	133.8 ± 37.9
33	Tebufenpyrad	84.0	103.3	99.1	97.6	99.6 ± 6.5
34	Mefenacet	93.2	86.9	118.9	116.0	98.9 ± 1.4
35	Amitraz	0.0	0.0	0.0	10.4	0.0
36	Bitertanol	91.3	85.1	122.9	72.3	85.9 ± 6.3
37	Pyridaben	70.8	70.5	73.2	106.4	85.0 ± 1.3
38	Difenconazole	85.6	79.0	106.6	91.6	95.8 ± 10.4

Table 5 Recoveries of organochlorine pesticides spiked to 5 agricultural products

No	Pesticide	Recovery (%)				
		Mandarin orange (n=1)	Apple (n=1)	Asparagus (n=1)	Potato (n=1)	Cucumber (n=3) Average ± SD
1	α-BHC	99.0	88.5	107.2	63.0	91±0.6
2	β-BHC	102.9	86.2	106.4	89.7	90.4±1.1
3	γ-BHC	94.3	82.9	101.6	70.4	87.3±1.0
4	δ-BHC	91.9	80.3	101.3	80.5	93±3.5
5	Heptachlor	90.5	78.8	91.6	85.9	89.1±4.6
6	Dicofol	91.3	81.0	90.9	70.1	80.7±1.0
7	Dieldrin	93.3	102.4	128.5	100.6	97.3±8.4
8	Heptachlor-epoxide	90.6	74.5	88.7	80.0	88±8.5
9	α-Endosulfan	89.6	73.8	89.2	80.6	92.5±8.7
10	p,p'-DDE	91.4	80.0	107.7	83.2	93.4±1.4
11	o,p'-DDD	102.8	101.6	136.5	88.5	106.3±2.7
12	β-Endosulfan	73.9	72.3	89.1	84.0	76.5±4.6
13	p,p'-DDD	94.6	89.4	114.8	80.8	96.4±2.0
14	o,p'-DDT	87.6	85.5	102.7	91.1	85.2±2.8
15	Endosulfansulfate	77.0	76.5	90.4	88.3	100±8.3
16	p,p'-DDT	86.0	80.3	103.0	100.6	87.5±1.6
17	Cyhalothrin	82.6	88.6	107.8	82.1	99.2±2.3
18	Permethrin	92.5	90.9	110.6	85.7	94.0±2.4
19	Cypermethrin	109.5	92.4	118.4	87.0	101.0±2.3
20	Flucythrinate	83.7	89.2	101.0	82.2	100.9±13.4
21	Fluvalinate	96.1	87.6	99.4	92.9	106.2±11.1
22	Deltamethrin	103.3	95.4	124.0	76.7	96.2±17.6

#### 4 定量限界

公定法では各農薬についての定量限界を設けているが、今回検討した多くは0.005–0.02ppmの範囲である。FPD-GC, FTD-GC 及び ECD-GC による測定では各農産物からの測定妨害となるピークもほとんどなく、定量限界を S/N 比を10としても十分公定法で定められた定量限界は得られた。

#### 5 GC/MS による農薬の確認

農産物に農薬添加した検体について、本一斉分析法で得られたGC測定用試験液（有機リン系は方法の項に述べた精製を追加）について、GC/MS による確認を行った。その結果、添加回収されなかった農薬を除いたすべてが、GC/MS (SIM 法) で確認できた。約90種類という多くの農薬を1回のGC/MS測定で確認する本方法では、GC/MS 装置のソフト上の容量制限から1農薬につき1モニターイオンだけしか測定できなかつたが、農産物由来のマトリックスの妨害もほとんどなく、問題はなかった。今回は、多農薬のGC による一斉分析及びGC/MS による迅速一斉確認というスクリーニング的手法を検討したものであり、確認する農薬数が少ないならばソフト上の容量制限も受けないことから1農薬につき3以上のモニターイオンで確認するのが望ましい。

#### 結論

食品中の有機リン系31種類、含窒素系農薬38種類、有機塩素系・ビレスロイド系22種類の一斉分析法を作成した。試料をアセトンで抽出し、ヘキサン：酢酸エチル(4:1)混液で再抽出し、有機リン系農薬はそのままFPD-GC で、含窒素系農薬及び有機塩素系・ビレスロイド系農薬はSep-Pak フロリジカルムにより精製し、FTD-GC あるいはECD-GC で測定する。この方法により、スクリーニング的に使える迅速な一斉分析法が可能となった。また、得られた試験液について、GC/MS(SIM)による確認も、有機リン系は追加の精製操作が必要ではあるが、他の農薬は得られた試験液で一斉に確認可能であった。農作物5品目の添加回収実験から一部回収率が悪く本法を適用できない農薬(オキサミル、アミトラズ)及び農産物により回収率の悪いもの(エチオフェンカルブ)、すべての農産物に対して悪いもの(ジメトエート)もあったが、その他大部分の農薬は良好な回収率が得られた。

スクリーニング的検査法であるため、1つのキャビラリーカラムだけのGC条件ではあるが、測定妨害となる農作物由来の夾雜ピークはほとんどなく、日常の検査に十分使えるものと思われた。

## 謝 辞

本研究は、その一部を北里大学医療衛生学部 近藤陽子氏の協力を得て行ったものであり、ここで当氏に対して深謝致します。

## 文 献

- 1) 厚生省告示第239号：官報（号外第160号），平成4年10月27日付， p.42-71 (1992)
- 2) 厚生省告示第68号：官報（号外第34号），平成5年3月4日付， p.57-69 (1993)
- 3) 厚生省告示第200号：官報（号外第159号），平成5年9月14日付， p.1-51 (1993)
- 4) 厚生省告示第199号：官報（号外第106号），平成6年6月9日付， p.7-103 (1994)
- 5) 厚生省告示第161号：官報（号外第153号），平成7年8月14日付， p.1-16 (1995)
- 6) 厚生省告示第221号：官報（号外第198号），平成8年9月2日付， p.1-40 (1996)
- 7) 厚生省告示第179号：官報（号外第177号），平成9年9月1日付， p.3-37 (1997)
- 8) 厚生省告示第245号：官報（号外第206号），平成10年10月12日付， p.14-34 (1994)
- 9) 厚生省告示第237号：官報（号外第227号），平成11年11月22日付， p.1-14 (1999)
- 10) 厚生省告示第216号，平成11年10月1日付，“食品添加物等の規格基準の一部を改正する件”(1999)
- 11) 秋山由美，矢野美穂，三橋隆夫，武田信彦，辻正彦：固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析，食衛誌，37，351-362 (1996)
- 12) 小川正彦，坂井亨，大熊和行，松本正，久松由東，中澤裕之：GPC 及び GC/MS-SIM を用いた農産物中の残留農薬の一斉分析，食衛誌，38，48-61 (1997)
- 13) 吉井公彦，木村実加，関口幸弘，津村ゆかり，中村優美子，石光進，外海泰秀，土屋鍛：超臨界液体抽出及び GC, HPLC による穀物中残留農薬の多成分一斉分析法，食衛誌，40，68-74 (1999)
- 14) 渡辺貞夫，谷孝之，中岡正吉：食品中の有機リン系及び含窒素系農薬の一斉分析法－ミニカートリッジカラムによる精製－，神奈川県衛生研究所報告，25，15-22 (1995)