

【調査研究】

食品中の有害化学物質等に関する調査研究

- 残留農薬の一斉分析法について -

難波順子、劔持堅志、武志保、門田実（衛生化学科）、今中雅章（水質第二科）

要 旨

残留農薬基準が設定されていない農薬を含めた5系統（カーバメイト系、有機リン系、有機塩素系、含窒素系、ピレスロイド系）の農薬の一斉分析法を検討した。ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）の測定条件を検討し、選択イオン検出法（SIM）を用いて83種類の農薬を高感度に測定することが可能になった。また、液々抽出、フロリジル及び活性炭ミニカラム、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を組み合わせた前処理法を検討し、63種類の農薬を同時分析可能な分析法を確立した。これは市場農産物中の残留農薬の実態調査、緊急検査等のスクリーニング法としての適応が可能である。

【キーワード：農薬、一斉分析法、GPC、GC/MS】

1 はじめに

食品衛生法では年10～20農薬の食品残留基準設定が行われてきており、現在（平成14年4月1日）229農薬で基準が設定されている¹⁾。また、日本で約300農薬²⁾、世界では600～700農薬が登録されており³⁾、新規農薬の開発や輸入農産物の増加により今後とも基準設定の増加が考えられる。告示分析法が既に100を越える中、迅速簡便な一斉分析法の確立が急がれており、種々の一斉分析法が既に報告されている⁴⁻⁸⁾。そこで、本研究でも系統の異なる農薬を対象とし、今後基準設定が行われる可能性のある農薬をも含め、多成分を感度良く測定できる分析法を検討した。市販のカートリッジカラムによる精製をGPC操作の前に行うことにより、GPCカラムへの負荷を軽減し、多検体、連続測定でのGC/MSの定量安定性を向上させたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

添加回収実験には、岡山市内で販売されている農産物を使用した。

2.2 試薬

有機溶媒等は残留農薬分析用試薬を使用した。

フロリジルミニカラム：Spelco社製LC-Florisil（5g，20ml，注射筒型）ヘキサンで洗浄後使用した。

グラファイトカーボンカラム：Spelco社製ENVI-Carb（0.5g，6ml，注射筒型）トルエン、アセトン、ヘキサ

ンで順次洗浄後使用した。

標準品は残留農薬分析用を使用した。

標準液は標準品20mgを少量のアセトンに溶解し、ヘキサンで100mlとして200 µg/mlの溶液を調整した。

内部標準品は林純薬製の2,4-Diphenyl-1-butene-d5（2,4-DPB-d5）又はCIL社製Hexachlorobenzene-¹³C6（HCB-¹³C6）を用いた。

2.3 装置及び測定条件

2.3.1 キャピラリーGC/MS測定条件

（装置） Thermo Quest 製 POLARIS

イオントラップMS/MSシステム

（注入方式） スプリットレス注入 1 µl

（230、パーズ開始時間 1.5min）

（カラム） HP-5 trace analysis，0.25mm × 30m
0.25 µm

（カラム温度）昇温分析

50（2min）-20 /min-120 -7

/min-310（5min）

（トランスファーライン温度）285

（イオン化条件） 230（70eV）

（キャリアーガス） He（99.9999%）1ml/min
（定流量モード）

（測定法） フルスキャン法 m/z=45-450 0.46秒間隔
SIM法 農薬のモニターイオンを表1に示した。

内部標準

2,4-DPB-d5 m/z=213

HCB-¹³C₆ m/z=290

2.3.2 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)操作条件

(カラム) 昭和電工 Shodex CLNpak PAE-2000 Ac

(20mm × 300mm)

(プレカラム) 昭和電工 Shodex CLNpak PAE-G AC

(8mm × 50mm)

(溶離液) シクロヘキサン : アセトン (5 : 95)

4ml/min

(温度) 40

(注入量) 2ml

(サイクルタイム) 30min

試料の分取毎に、テトラヒドロフラン (THF) : トルエン (1 : 1) 2mlを注入してカラムを洗浄した

2.4 分析方法

2.4.1 抽出方法

抽出条件は 野菜、果物等 (図1) と 脂肪含量の高い穀類、豆類、種実類 (図2) に分けて検討した。

野菜、果物等の場合

粉碎した検体にアセトンを加えて振とうし抽出 (100ml, 50ml 2回) し、ろ過 (GF/B, 110mm) 後減圧濃縮した。抽出液にヘキサン酢酸エチル混液 (8 : 2) 100ml及び5%塩化ナトリウム水溶液100mlを加えて振とうし、有機層を分取し、水層は再度ヘキサン酢酸エチル混液 (8 : 2) 50mlで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮後ノナンを加えて再濃縮した後ヘキサンに溶解し、試料抽出液とした。

穀類、豆類、種実類の場合

粉碎した検体に水を加え攪拌し、2時間放置した後、アセトニトリルを加えて振とうし抽出する。遠心後アセトニトリル層にヘキサン20mlを加え振とうし脂肪分を除去した。アセトニトリル層を分取後、減圧濃縮した。抽出液にヘキサン酢酸エチル混液 (8 : 2) 100ml及び5%塩化ナトリウム水溶液100mlを加えて振とうし、有機層を分取し、水層は再度ヘキサン酢酸エチル混液 (8 : 2) 50mlで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮後ノナンを加えて再濃縮した後ヘキサンに溶解し、試料抽出液とした。

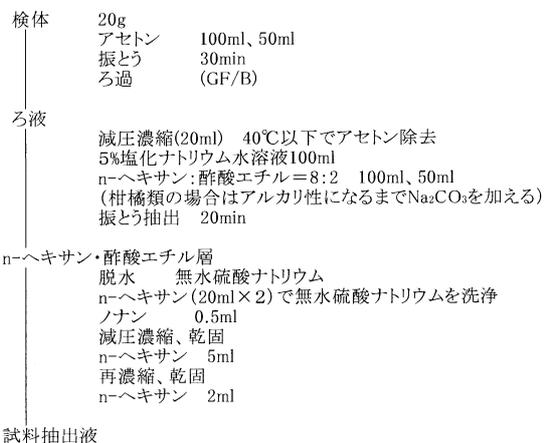


図1 果物及び野菜の抽出法

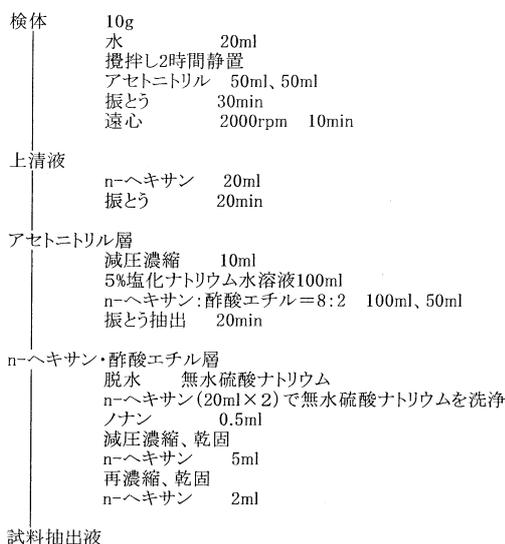


図2 穀類、豆類及び種実類の抽出法

2.4.2 試料抽出液のクリーンアップ方法

精製及び定量条件を、図3に示した。まず抽出溶液をフロリジルミニカラムに負荷し、アセトン : n-ヘキサン

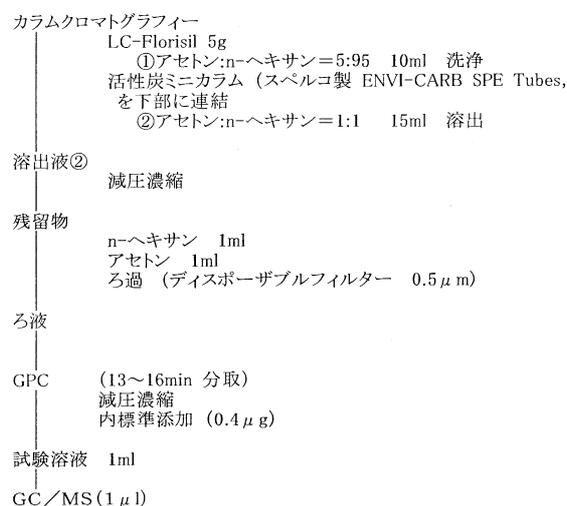


図3 試料抽出液のクリーンアップ法

(5:95) 10ml で洗浄した。グラファイトカーボンカラムをフロリジルミニカラムの下部に連結し、アセトン：n-ヘキサン(1:1) 15ml で溶出させた。濃縮後、GPC精製を行い、13~16分のフラクションを分取し、濃縮後、内標準を0.4 µg添加し、GC/MSで測定した。

3 結果及び考察

3.1 GC/MSによる一斉分析条件の検討

SIM測定では、多チャンネル測定を行うと感度と定量性が低下することから、83農薬を混合標準溶液A, Bの2グループとし、モニターイオンをグルーピングして測定した。表1にグルーピング、保持時間の例、定量に用いたモニターイオン及び検出限界を示す。約30分の測定で全ての農薬を分離、定量出来た。検出限界は、標準溶液のクロマトグラムでS/Nが3を示す量を試料20g中の濃度に換算した値で示したが、全ての農薬が0.5~5ng/gの範囲であり、高感度分析が可能であった。内標準物質は多環芳香族物質のPhenanthrene-d10、Naphthalene-d10等を検討したが、カラムが劣化するとピークのテーリングが著しくなり、定量性が悪化した。このため、カラムが劣化してもテーリング現象が生じにくいスチレンダイマー・トリマー(2,4-DPB-d5, cis-1,2-Diphenylcyclobutane-d5等)及びHCB-¹³C₆について検討した結果、定量性が良好であった2,4-DPB-d5及びHCB-¹³C₆を内標準物質に選定した。

3.2 試料分析法の検討

3.2.1 抽出条件の検討

図1及び2に示す抽出方法について検討した。

抽出溶媒の検討

検体からの抽出は種々の農薬抽出によく利用されるアセトンを用いた。一方、穀類、豆類、種実類の場合は脂肪含量が高いため、アセトンで抽出後にアセトニトリル分配による脱脂操作が必要となる。そこで、検体からの抽出溶媒としてアセトニトリルを用い、ヘキサンで洗浄する⁹⁾ことにより脱脂操作の簡略化を図った。

アセトン抽出した後の再抽出溶媒の検討を行った。5%塩化ナトリウム水溶液と抽出溶液(ヘキサン、酢酸エチル又はヘキサンと酢酸エチルの混液(8:2))との液々抽出(容積比1:5)を行い、表2に示した。ヘキサンと酢酸エチルの混液(8:2)を用いた場合、他の2抽出溶媒よりも抽出率が良く、数農薬を除き一回の抽出で70%

表1 GC/MS(SIM)法の測定条件

Compounds	Group 1)		R.T. 2) (min)	Monitor ion (m/z)	D L ³⁾ (ng/g)
	A	B			
DDVP	1		8.33	185	5.0
MTMC(metolcarb)	1		11.48	107	2.5
Echloomezole	1		11.31	211	2.5
Chlorneb	1		12.16	206	2.5
MIPC(isoprocarb)		2	12.64	136	2.5
XMC		2	13.03	122	2.5
BPMC		2	13.71	150	2.5
Trifluralin		2	14.61	306	0.5
Bethrodine	3		14.69	292	2.5
Pencycuron	3		14.97	180	2.5
Simazine	3		15.77	201	5.0
Atrazine		4	15.90	215	2.5
Propyzamide		4	16.39	173	0.5
Diazinon		4	16.50	179	0.5
Chlorothalonil(TPN)	5		16.57	266	5.0
IBP	5		17.20	204	2.5
MBPMC		6	17.70	220	0.5
Chlorpyrifos-methyl		6	17.79	286	0.5
Bromobutide		6	17.77	232	2.5
Vinclozoline		6	17.91	285	2.5
Palathion-methyl	7		17.96	263	5.0
Tochlorfos-methyl	7		18.00	265	2.5
Simetryn	7		18.12	213	2.5
NAC(carbaryl)	7		18.13	144	2.5
Metalaxyl		8	18.21	206	2.5
Prometrin		8	18.33	241	2.5
Dithiopyr		8	18.39	354	0.5
Flumioxazin		8	18.39	306	0.5
MEP	9		18.68	277	5.0
Esprocarb	9		18.93	222	2.5
Malathion	9		18.96	173	5.0
Metolachlor		10	19.04	238	0.5
Chlorpyrifos		10	19.12	314	0.5
Thiobencarb		10	19.16	257	2.5
Dimethylvinphos		10	19.18	295	2.5
MPP	11		19.25	278	0.5
Parathion	11		19.33	291	5.0
Tetraconazole	11		19.43	336	5.0
Fthalide	11		19.55	243	2.5
Pendimethalin		12	20.02	252	2.5
a-CVP		12	20.04	323	2.5
Isophenphos		12	20.29	213	5.0
b-CVP		12	20.32	323	5.0
Methyl dymron	13		20.31	107	2.5
PAP(phenthoate)	13		20.47	274	5.0
Captan	13		20.50	149	5.0
Methidathion	13		20.86	145	1.0
CVMP		14	21.03	329	2.5
Butachlor		14	21.13	237	2.5
a-Endosulfan		14	21.26	195	0.5
Butamifos		14	21.34	286	2.5
Napropamide	15		21.48	271	5.0
Flutolanil	15		21.56	173	0.5
Pretilachlor	15		21.69	238	2.5
Isoprothiolane	15		21.70	189	5.0
Oxadiazon		16	21.91	175	0.5
Buprofezin		16	22.08	249	2.5
Isoxathion		16	22.41	177	2.5
NIP		16	22.52	283	2.5
Chlorbenzilate	17		22.77	251	0.5
MPP-sulfoxide	17		22.79	278	2.5
b-Endosulfan	17		22.84	195	2.5
MPP-sulfon(fenthion)	17		22.92	310	2.5
Mepronil		18	23.38	269	2.5
CNP		18	23.64	317	2.5
EDDP		18	23.78	310	2.5
Endosulfansulfate		18	23.86	272	0.5
Daimuron	19		24.12	107	5.0
Thenylchlor	19		24.22	288	2.5
Nitralin	19		24.60	316	2.5
Propargite	19		24.44	135	1.0
Pyridaphenthion		20	25.03	340	2.5
Iprodione		20	25.05	314	2.5
EPN	21		25.29	169	2.5
Bifenox	21		25.73	341	5.0
Phosalone	21		26.17	182	0.5
Mefenacet	21		26.50	192	5.0
Pyrazophos		22	26.94	232	5.0
cis-permethrin		22	27.84	183	2.5
trans-permethrin		22	28.03	183	2.5
Ethofenprox	23		29.55	164	5.0
es-Fenvalerate	23		30.34	125	5.0
Fenvalerate	23		30.64	125	2.5

1) Group of monitoring ions

2) Retention time

3) Detection limit (S/N=3)

以上の回収率が得られた。

アセトン含量の抽出率に対する影響

再抽出において、5%塩化ナトリウム溶液中にアセトン等の有機溶媒が多量に存在すると回収率が低下すること

表2 試料分析法条件検討及び添加回収実験における農薬の回収率(%)

Compounds	液液抽出率(%) (容積比 1:5)			Florisil カラム溶出率(%)			添加回収率(%)	
	H:E A (2:8)	H	E A	H:A (95:5) 0-10ml	H:A (1:1) 0-15ml	H:A (1:1) 16-25ml	小麦 (n=4)	オレンジ (n=4)
DDVP(dichlorvos)	60	28	64		28		7	2
MTMC(metolcarb)	61	16	74		82		81	45
Echlomezole	76	94	56		79		82	60
Chlorneb	84	94	70		70		0	0
MIPC(isoproc carb)	84	62	76		100		102	82
XMC	76	50	72		83		108	87
BPMC(fenobucarb)	90	76	78		101		111	90
Trifluralin	98	90	78	10	85		80	71
Bethrodine	100	96	76		79		75	71
Pencycuron	72	62	80		99		67	42
Simazine	60	0	60		112		0	14
Atrazine	100	60	78		108		98	85
Propyzamide	100	90	74		114		107	99
Diazinon	110	102	80		103		99	87
Chlorothalonil(TPN)	96	100	52		99		2	20
IBP(iprobenfos)	96	84	82		113		104	94
MBPMC(tebucarb)	82	82	72		111		107	99
Chlorpyrifos-methyl	98	96	74	6	92		105	87
Bromobutide	100	86	76		103		100	94
Vinclozoline	92	88	76		93		93	96
Parathion-methyl	102	92	82		109		105	95
Tolchlofos-methyl	100	96	76		86		96	88
Simetryn	80	58	78		110		0	1
NAC(carbaryl)	60	30	88		106		10	1
Metalaxyl	34	12	66	18	87		78	93
Prometryn	96	86	84		98		4	0
Dithiopyr	102	90	84		102		62	62
Flumioxazin	102	86	80		102		61	62
MEP(fenitrothion)	86	92	80		98		104	95
Esprocarb	108	118	76		103		100	93
Malathion	80	68	56		107		104	89
Metolachlor	102	92	84		104		99	99
Chlorpyrifos	98	94	72		84		98	85
Thiobencarb	108	92	82		87		103	94
Dimethylvinphos	100	82	84		91		90	94
MPP	100	96	32		87		14	48
Parathion	90	94	76		107		103	92
Tetraconazole	84	42	80		98		96	88
Fthalide	96	92	76		102		0	0
Pendimethalin	104	98	86		82		110	98
a-CVP(chlorfenvinphos)	120	72	90		71		78	84
Isophenphos	94	92	54		110		110	119
b-CVP(chlorfenvinphos)	136	78	88		90		96	99
Methyl dymron	98	86	82		91		94	75
PAP(phenthoate)	92	98	88		98		100	96
Captan	104	94	102		89		55	21
Methidathion	94	80	82		100		92	92
CVMP	94	92	82		89		80	94
Butachlor	104	96	78		98		94	107
a-Endosulfan	104	98	76		100		11	8
Butamifos	104	94	72		93		101	103
Napropamide	72	78	78		106		93	92
Flutolanil	108	86	92		114		102	88
Pretilachlor	104	94	82		106		96	85
Isoprothiolane	98	84	80		54		58	54
Oxadiazon	104	96	84		103		102	100
Buprofezin	100	102	84		100		92	96
Isoxathion	98	104	78		78		103	103
NIP(nitrofen)	108	86	88	3	63		10	11
Chlorobenzilate	96	86	86		99		97	80
MPP-sulfoxide	40	0	124		75	30	17	25
b-Endosulfan	104	96	98		90		19	10
MPP-sulfon(fenthion)	82	52	88		113		90	77
Mepronil	108	96	114		78		94	93
CNP(chlornitrofen)	104	90	100	5	63		18	19
EDDP(edifenphos)	102	76	100		77		74	92
Endosulfansulfate	104	96	86		85		86	93
Daimuron	78	0	74		103		107	74
Thenylchlor	90	94	76		99		94	84
Nitralin	94	86	86		86		89	69
Propargite	102	92	84		100		102	98
Pyridaphenthion	94	64	98		84		95	95
Iprodione	106	80	102		97		89	71
EPN	96	90	82		113		104	70
Bifenox	102	104	88		96		100	78
Phosalone	102	94	80		111		99	82
Mefenacet	94	78	80		102		1	1
Pyrazophos	92	78	88		105		94	100
cis-permethrin	104	96	88	8	65		96	84
trans-permethrin	102	100	92	6	65		99	88
Ethofenprox	100	114	76		101		100	82
es-Fenvalerate	96	96	84		112		98	84
Fenvalerate	100	92	78		109		99	77

H:hexane, E A:ethyl acetate, A:acetone

から、検体からの抽出液に含まれるアセトン及びアセトニトリルは減圧濃縮時に出来るだけ除去する必要がある。アセトンが20ml残った状態では5%塩化ナトリウムから抽出溶媒への移行率が低下する農薬があった。

検体が酸性である場合の抽出法

酸性が強い柑橘類等の抽出時には、塩基性農薬の抽出率を向上させると共に、黄色色素等の夾雑物を水層に除去するために水層をアルカリ性にするが良いことが報告されている¹⁰⁾。今回の分析法の検討でも、酸性成分はクリーンアップ操作でも完全に除去できず、GC/MSの定量性に悪影響を与えた。アセトン除去した後アルカリ性になるまでNa₂CO₃を加えることで、抽出溶媒への妨害物質の移行を明らかに軽減され、定量性が向上した。

3.2.2 カラムクロマトグラフィー条件の検討

精製に用いるカラムはフロリジル、シリカゲル、5%含水フロリジル、5%含水シリカゲル、弱陰イオン交換ミニカラム (Bond Elut PSA、Bond Elut SAX、Bond Elut PSA+SAX)、フロリジルミニカラム (LC-Florisil)、シリカミニカラム (LC-Si)、グラファイトカーボンカラム (ENVI-Carb) を検討した。活性化したフロリジル等を用いたオープンカラムでは一部の農薬が不可逆吸着し、回収率が低下するとともに多成分を溶離出来る条件の設定は困難であった。担体含水させた場合は不可逆吸着現象は少なくなったが、クリーンアップ効果も低下した。イオン交換系カラムでは多成分の同時溶出が困難であった。このため、フロリジルミニカラム (Spelco LC-Florisil 5g, 20ml, 注射筒型) とグラファイトカーボンカラム (ENVI-Carb 0.5g, 6ml, 注射筒型) を連結させる方法を検討した。フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける溶出溶媒の検討を表2に示した。フロリジルミニカラムにヘキサン溶液で負荷し、まずアセトン:n-ヘキサン (5:95) 10ml で洗浄した。次に、グラファイトカーボンカラムをフロリジルミニカラム下部に連結した状態でアセトン:n-ヘキサン (1:1) 15ml で溶出させた。この画分にほぼ全ての農薬が溶出した。また、グラファイトカーボンカラムではほとんどの農薬が回収できた。

3.2.3 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 操作条件の検討

カラムクロマトグラフィーによってクロロフィル、カロテノイド等の妨害成分の除去などある程度の精製効果

が得られたが、検体によっては高分子の妨害成分等の除去が十分ではなく、多検体の連続分析ではGC/MS装置の汚れによって、感度の低下や定量性の悪化が生じたため、GPCを用いた精製を検討した。GPCは分子量分布によって分画が行われる。今回使用したGPCカラムはフタル酸エステル分析法に使用された水溶性溶媒の使用が可能なカラムである¹¹⁾。GPC操作条件¹²⁻¹³⁾における農薬類の分離状況を検討したところ、13分~16分 (52ml~64ml) のフラクション (12ml) 中にほぼ全ての対象農薬が溶出したが、Mefenacet, Fthalide, NAC, Simetryn の4農薬が16分~19分 (64ml~76ml) のフラクションに溶出した。また、試料をシリンジフィルター (0.5µm) でろ過することと、試料の分取毎にテトラヒドロフラン (THF) : トルエン (1:1) 2mlを注入して

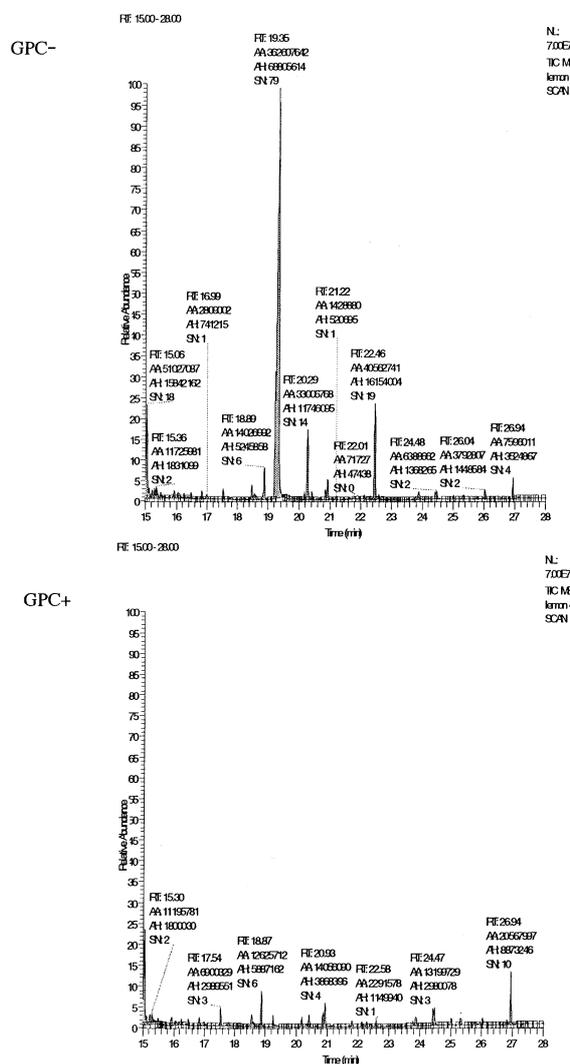


図4 レモンのTICクロマトグラム
GPC処理有り又は無しの場合のレモンのTICクロマトグラムを同一スケールで示す

カラムを洗浄することにより、多検体の連続分取が可能であった。レモンのGPC処理前後での精製度の違いを同一スケールのTICクロマトグラムで図4に示した。GPCによる分取を行うことにより、妨害成分の量を大幅に削除出来たことからGC/MSに対する負荷が小さくなり、定量安定性が向上した。

3.3 添加回収実験

小麦10gに対して農薬標準溶液を各0.5 µg添加し、回収実験を行った (n=4)。表2に示す様に、63農薬が回収率70%以上と良好な値が得られた。この内、36農薬は表2で太字で示す残留農薬基準が設定されている農薬であり、27農薬は残留農薬基準が設定されていない農薬である。この分析法がスクリーニング試験法として利用可能であると同時に、今後の新規基準設定における一助になると思われる。又、オレンジ20gに対して同様に添加回収実験を行うと60農薬が回収率70%以上であった。その上、今回一斉分析の対象となりうる63農薬は、カーバメイト系、有機リン系、有機塩素系、含窒素系、ピレスロイド系という5系統に及ぶことから、この分析法は幅広い農薬に応用されることが期待される。構造、特性が類似した他の農薬も本法で測定可能と考えられる。今後、添加回収実験に用いる農作物の種類を増やすとともに、市場農産物中の残留農薬の実態調査にも適用する予定である。

4 まとめ

残留農薬基準が設定されていない農薬を含めた5系統(カーバメイト系、有機リン系、有機塩素系、含窒素系、ピレスロイド系)の農薬の一斉分析法を検討し、次に示す結果を得た。

- 1) ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) SIM法の測定条件の検討を行い、83農薬を混合標準溶液A、Bの2グループとし、モニターイオンをグルーピングして測定した。
検出限界は全ての農薬が0.5 ~ 5ng/gの範囲であり、高感度分析が可能であった。
- 2) 検体からの抽出溶媒はアセトン(野菜、果物)又はアセトニトリル(穀類、豆類、種実類)とし、抽出溶媒除去後にヘキサンと酢酸エチルの混液(8:2)と5%塩化ナトリウム水溶液を加えて液々抽出した。また、穀類、豆類、種実類の脂肪性食品については、

アセトニトリル溶液をヘキサンで洗浄する簡易アセトニトリル/ヘキサン分配を行った。

- 3) カラムクロマトグラフィーはフロリジルミニカラムに負荷し、アセトン:n-ヘキサン(5:95)10mlで洗浄し、グラファイトカーボンを下部に連結した状態でアセトン:n-ヘキサン(1:1)15mlで溶出させた。
- 4) GPC条件(カラム:昭和電工 Shodex CLNpak PAE-2000 Ac (20mm × 300mm、溶離液:5%シクロヘキサン含有アセトン 4ml/min、温度:40)において農薬は13分~16分のフラクションにほぼ溶出し、高いクリーンアップ効果が得られた。
- 5) 本法における小麦10gを用いて行った添加回収実験では残留農薬基準が設定されていない127農薬を含め、5系統63農薬が回収率70%以上と良好な値が得られ、スクリーニング法としての使用が可能であった。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第94号:平成14年3月13日
- 2) 「今月の農業」編集室:農薬登録保留基準ハンドブック改訂3版,化学工業日報社,東京,1998
- 3) CDS Tomlin: The Pesticide Manual Eleventh Edition, UK, 1997
- 4) 秋山由美、矢野美穂、三橋隆夫、武田信幸、辻正彦: 固層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, Vol.37, No.6, 351-362, 1996
- 5) 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を用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析, 食衛誌, Vol.38, No.2, 48-61, 1997
- 6) 吉井公彦、津村ゆかり、中村優美子、石光進、外海泰秀、土屋緞、木村実加、関口幸弘: 超臨界流体抽出及びGC, HPLCによる穀類中残留農薬の多成分一斉分析法, 食衛誌, Vol.40, No.1, 68-74, 1999
- 7) 根本了、佐々木久美子、衛藤修一、斉藤勲、酒井洋、高橋哲夫、外海泰秀、永山敏廣、堀伸二郎、前川吉明、豊田正武: GC/MS (SIM) による農作物中110農薬の一斉分析法, 食衛誌, Vol.41, No.4, 233-241, 2000
- 8) 吉岡直樹、秋山由美、辻正彦: 11種農薬のGC/MS

- による多成分一斉スクリーニング法への適応性の検討，兵庫県立衛生研究所年報第36号，105-108，2001
- 9) 劔持堅志、鷹野洋、肥塚加奈江、荻野泰夫、森忠繁：水質、底質モニタリング調査の分析方法，環境化学，Vol.3，No.2，279-293，1993
- 10) 外海泰秀、津村ゆかり、中村優美子、柴田正：HPLCによる青果物中残留農薬及びその代謝物の一斉分析法，食衛誌，Vol.39，No.1，13-25，1998
- 11) 高橋保雄：フタル酸エステル類の抽出及び測定法，第26回日本環境化学会講演会予稿集，31-61，平成10年10月29日
- 12) 劔持堅志：GC・HRMSを用いた環境試料（水質、底質及び生物）中のポリ塩化ナフタレン類（PCNs）の分析法，第10回環境化学討論会講演要旨集，26-27，2001
- 13) 劔持堅志：GPC（Gel Permeation Chromatography）の微量化学物質（PCBs、PCNs等）分析への応用，第11回環境化学討論会講演要旨集，2002