

2 飼料中のピコリナフェンのガスクロマトグラフ質量分析計による定量法

松尾 信吾*

Determination of Picolinafen in Feeds by GC-MS

Shingo MATSUO*

(* Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center)

An analytical method for determination of picolinafen in feeds using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed. After addition of water to samples, picolinafen was extracted with acetone. The extract was filtered and topped up to 200 mL with acetone. The sample solution was evaporated to dryness and dissolved in water, and then purified by Chem Elut cartridge (Varian) with hexane. The eluate was evaporated to dryness and dissolved in cyclohexane-acetone (4:1), and then purified by gel permeation chromatography (GPC). The eluate was evaporated to dryness and dissolved in hexane, and purified by Sep-Pak Plus Florisil cartridge (Waters) with hexane-acetone (17:3). The eluate was evaporated to dryness and dissolved in acetone containing 0.05 v/v% of polyethylene glycol 400, and subjected to GC-MS on a fused silica capillary column (HP-5MS; 0.25 mm i.d×30 m, film thickness: 0.25 μm (Agilent Technologies)) for determination of picolinafen. A recovery test was conducted using two kinds of formula feed, corn, wheat and ryegrass straw spiked with picolinafen at 10 μg/kg and 100 μg/kg. These tests resulted in recoveries of 90.0~109 % of picolinafen with relative standard deviations (RSD) of within 8.9 %. A collaborative study was conducted in nine laboratories using a formula feed and ryegrass straw spiked with picolinafen at 100 μg/kg. The mean recovery of picolinafen in formula feed was 98.0 %, and the repeatability and reproducibility in terms of the relative standard deviations (RSD_r and RSD_R) and HorRat were 3.9 %, 11 % and 0.50 respectively. The mean recovery of picolinafen in ryegrass straw was 89.6 %, and the repeatability and reproducibility in terms of RSD_r and RSD_R and HorRat were 7.0 %, 12 % and 0.55 respectively.

Key words: 残留農薬 pesticide residue ; ピコリナフェン picolinafen ; ガスクロマトグラフ質量分析計 gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) ; ゲル浸透クロマトグラフィー gel permeation chromatography (GPC) ; 共同試験 collaborative study ; 飼料 feed ; 乾牧草 grass hay

1 緒 言

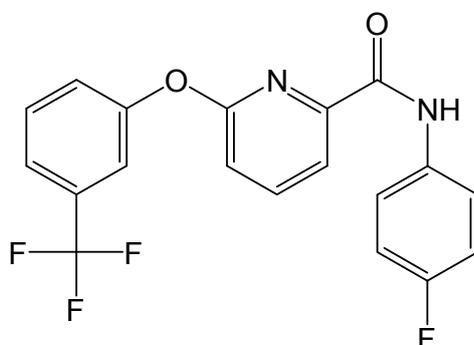
ピコリナフェンは BASF が開発した芳香族カルボン酸系除草剤で、日本では農薬としての登録はされていない。飼料安全法における残留基準は設定されていないが、食品衛生法に基づく食品中の残留基準値は、穀類等で 0.02~0.04 ppm、豆類で 0.02 ppm となっている¹⁾。また、オーストラリアでの乾牧草の基準値は 0.05 ppm である。

野崎ら²⁾が検討したガスクロマトグラフ質量分析計による飼料中の農薬の一斉定量法ではピコリナフェンの回収率が低かったことから、「平成 18 年度飼料中の有害物質等残留基準を設定するための分析

* 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

法開発及び家畜等への移行調査委託事業」において財団法人日本食品分析センターが開発した「ガスクロマトグラフ質量分析計によるピコリナフェンの残留分析法（以下「分析センター法」という。）³⁾」を基に飼料分析基準⁴⁾への適用の可否について検討を行ったので、その概要を報告する。

なお、ピコリナフェンの構造式を Fig. 1 に示した。



N-(4-fluorophenyl)-6-(3-(trifluoromethyl)phenoxy)-2-pyridinecarboxamide
 $C_{19}H_{12}F_4N_2O_2$ MW: 376.3 CAS No.: 137641-05-5

Fig. 1 Chemical structure of picolinafen

2 実験方法

2.1 試料

市販の配合飼料（肉豚肥育用，乳用牛飼育用），小麦，とうもろこし及び乾牧草（ライグラスわら）をそれぞれ 1 mm の網ふるいを通してまで粉碎して用いた。なお，検討に用いた配合飼料の配合割合を Table 1 に示した。

Table 1 Composition of the formula feed used in this study

Formula feed types	Ingredient types	Proportion (%)	Ingredients
For cattle	Grains	52	Corn, Dehulled Rice, Wheat, Lupins, Cornstarch
	Oil meal	23	Soybean meal, Rapeseed meal, Corn gluten meal
	Brans	19	Corn gluten feed, Corn distiller's dried grains with solubles, Bran, Screening pellet, Rice bran
	Others	6	Molasses, Calcium carbonate, Alfalfa meal, Salt, Feed yeast, Alfalfa
For growing pig	Grains	78	Corn, Rye, Bread crumbs, Wheat flour, Barley, Wheat
	Oil meal	19	Soybean meal, Rapeseed meal
	Others	3	Animal fat, Calcium carbonate, Calcium phosphate, Salt, Vegetable oil, Feed yeast

2.2 試薬

1) ピコリナフェン標準液

ピコリナフェン標準品（Riedel-de-Haën 製，純度 99.9%）25 mg を正確に量って 50 mL の全量フラスコに入れ，アセトンを加えて溶かし，更に標線まで同溶媒を加えてピコリナフェン標準原液を調製し

た（この液 1 mL は、ピコリナフェンとして 0.5 mg ($f=0.999$) を含有する。）。

使用に際して、標準原液の一定量を 2) の希釈溶媒で正確に希釈し、1 mL 中にピコリナフェンとして 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 及び 1 μg を含有する各ピコリナフェン標準液を調製した。

2) 希釈溶媒

0.05 v/v% ポリエチレングリコール含有アセトン

3) アセトン、ヘキサン、シクロヘキサンは残留農薬分析用試薬を、ポリエチレングリコールは平均分子量 400（関東化学製）を用いた。

2.3 装置及び器具

1) ガスクロマトグラフ質量分析計：島津製作所製 GCMS-QP2010Plus

2) 振とう機：タイテック製 レシプロシェーカー SR-2W

3) ロータリーエバポレーター：東京理化工器製 NAJ-160

4) ゲル浸透クロマトグラフ装置：日本分光製 GPC システム（ポンプ：PU-2080Plus, オートサンプラー：AS-2050Plus, フラクションコレクター：SF-212N）

5) 多孔性ケイソウ土カラム：Varian 製 Chem Elut 20mL 保持用

6) 合成ケイ酸マグネシウムミニカラム：Waters 製 Sep-Pak Plus Florisil cartridge（充てん量 910 mg）にリザーバーを連結したもの

7) 遠心分離器：久保田製作所製 8410

8) メンブランフィルター：関東化学製 HLC-DISK 25（孔径 0.45 μm , 直径 25 mm, PVDF）

2.4 定量方法

1) 抽出

分析試料 10.0 g を量って 200 mL の共栓三角フラスコに入れ、水 20 mL（乾牧草は 30 mL）を加え、30 分間静置した。更にアセトン 100 mL を加え、30 分間振り混ぜて抽出した。200 mL の全量フラスコをブフナー漏斗の下に置き、抽出液をろ紙（5 種 B）で吸引ろ過した後、先の三角フラスコ及び残さを順次アセトン 50 mL で洗浄し、同様に吸引ろ過した。更に全量フラスコの標線までアセトンを加えた。この液 40 mL を 200 mL のなす形フラスコに正確に入れ、40 $^{\circ}\text{C}$ 以下の水浴で約 4 mL まで減圧濃縮し、カラム処理 I に供する試料溶液とした。

2) カラム処理 I

試料溶液を多孔性ケイソウ土カラムに入れ、試料溶液の入っていたなす形フラスコを水 5 mL で洗浄し、洗液をカラムに加えた後、5 分間静置した。200 mL のなす形フラスコをカラムの下に置き、先のなす形フラスコをヘキサン 10 mL ずつで 3 回洗浄し、洗液を順次カラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで流下し、ピコリナフェンを溶出させた。更に同溶媒 50 mL をカラムに加えて同様に溶出させた。溶出液を 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮し、窒素ガスを送って乾固させた。

シクロヘキサン-アセトン（4+1）10 mL を正確に加えて残留物を溶かし、この液を 10 mL の遠心沈殿管に入れ、2,000 rpm（1,000 $\times g$ ）で 5 分間遠心分離した後、上澄み液をメンブランフィルター（孔径 0.45 μm ）でろ過し、ゲル浸透クロマトグラフィーに供する試料溶液とした。

3) ゲル浸透クロマトグラフィー

試料溶液 5.0 mL をゲル浸透クロマトグラフに注入し、ピコリナフェンが溶出する画分を 100 mL のなす形フラスコに分取し、40 $^{\circ}\text{C}$ 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガス

を送って乾固した。

ヘキサン 5 mL を加えて残留物を溶かし、カラム処理 II に供する試料溶液とした。

Table 2 Operating conditions for GPC

Column	Shodex CLNpak EV-2000 AC (20 mm i.d.× 300 mm, 15 μm)
Guard column	Shodex CLNpak EV-G AC (20 mm i.d.× 100 mm, 15 μm)
Eluent	Cyclohexane-acetone (4:1)
Flow rate	5 mL/min
Fraction volume	75~105 mL

4) カラム処理 II

合成ケイ酸マグネシウムミニカラムをヘキサン 5 mL で洗浄した。試料溶液をミニカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。試料溶液の入っていたなす形フラスコをヘキサン 5 mL ずつで 2 回洗浄し、洗液を順次ミニカラムに加え、同様に流出させた。

50 mL のなす形フラスコをミニカラムの下に置き、ヘキサン-アセトン (17+3) 10 mL を加えてピコリナフェンを溶出させ、溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固した。

希釈溶媒 1 mL を正確に加えて残留物を溶かし、ガスクロマトグラフ質量分析計による測定に供する試料溶液とした。

5) ガスクロマトグラフ質量分析計による測定

試料溶液及び各ピコリナフェン標準液各 2 μL をガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、Table 3 の測定条件に従って選択イオン検出 (SIM) クロマトグラムを得た。

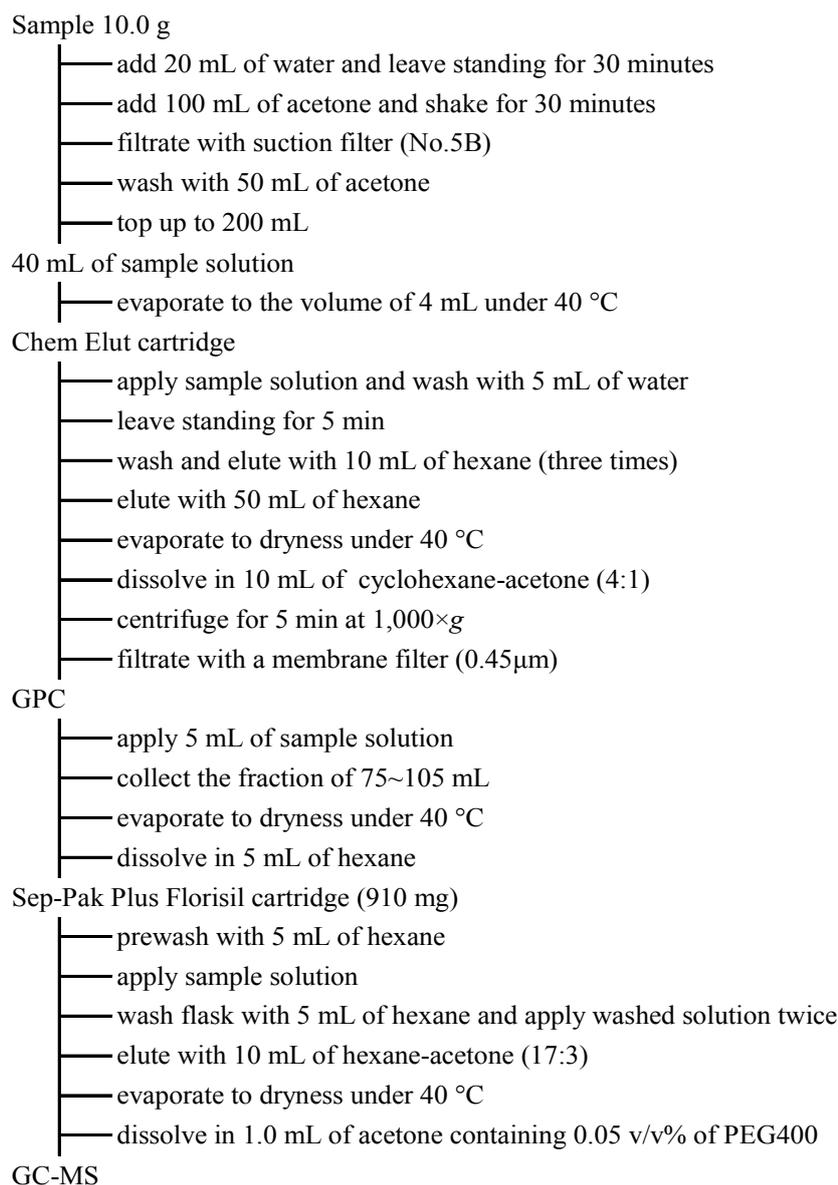
Table 3 Operating conditions for GC-MS for analysing picolinafen

Column	Rtx-5MS (0.25 mm i.d.× 30 m, 0.25 μm film thickness)
Column temp.	80 °C (1 min)→20 °C/min→280 °C (10 min) →300 °C(10 min)
Injection mode	Splitless (60 s)
Injection temp.	250 °C
Carrier gas	He 1.0 mL/min
Transferline temp.	280 °C
Ion source temp.	230 °C
Ionization energy	70 eV
Ionization	Electron ionization (EI)
Monitor ion	<i>m/z</i> 376 (for quantitation), 238(for confirmation)

6) 計 算

得られた SIM クロマトグラムからピーク面積を求めて検量線を作成し、飼料中のピコリナフェン量を算出した。

なお、定量法の概要を Scheme 1 に示した。



Scheme 1 Analytical procedure for picolinafen

3 結果及び考察

3.1 検量線

調製した 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 及び 1.0 µg/mL の各標準液 2 µL をガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、得られた SIM クロマトグラムから検量線を作成した。

標準原液をアセトンで希釈した標準液のクロマトグラムは Fig. 2 (A) のとおりであり、安定したピーク形状が得られなかった。そのため、ポリエチレングリコール（以下「PEG」という。）を添加することによるピーク形状の改善⁵⁾を試みた。0.05 v/v%相当量の PEG を添加したアセトンで希釈した標準液のクロマトグラムは Fig. 2 (B) のとおりであり、ピークの形状が改善されたことから、本法では希釈溶媒に PEG 含有アセトンを用いることとした。その結果、検量線は、Fig. 3 のとおり 0.004~2.0 ng の範囲で直線性を示した。

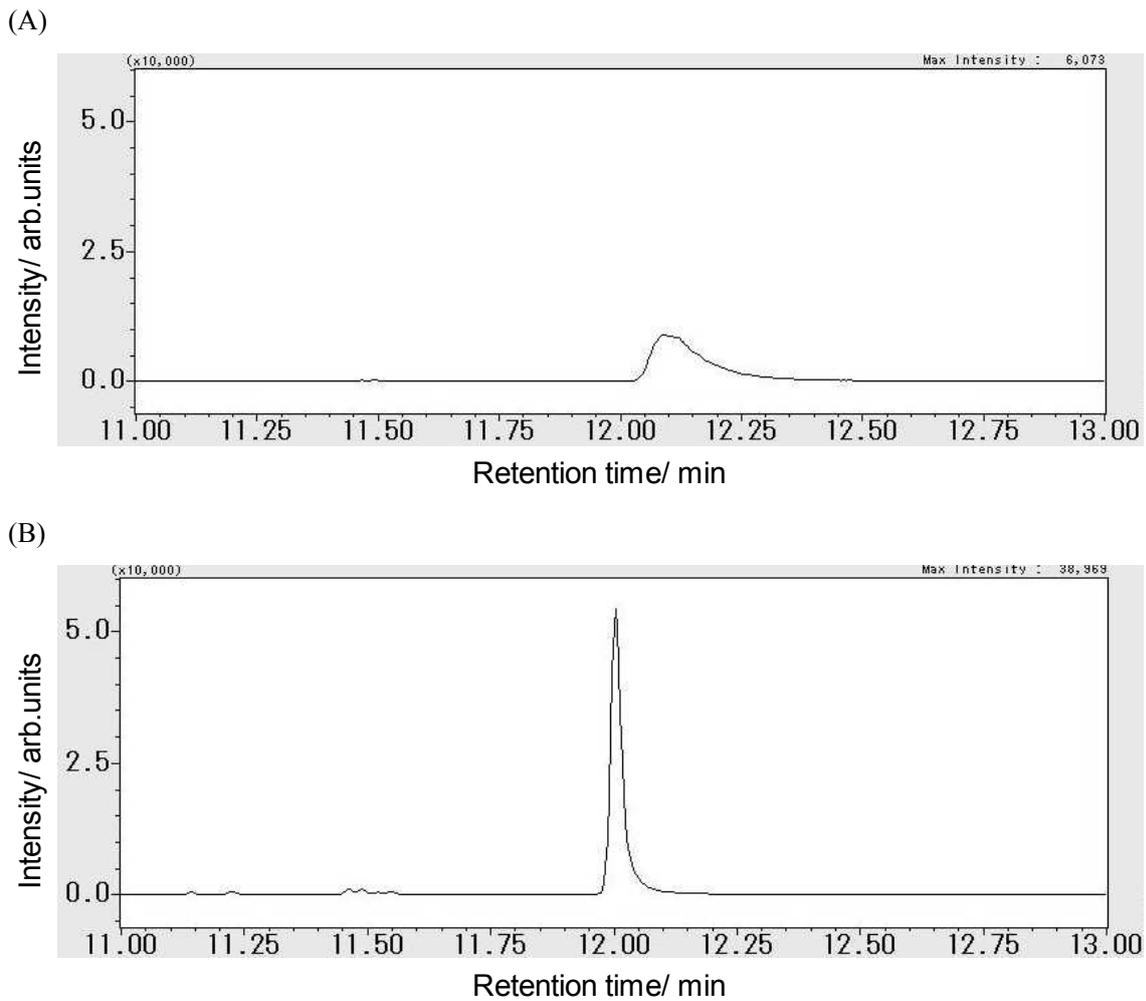


Fig. 2 SIM chromatograms of standard solution (0.1 $\mu\text{g/mL}$)

- (A) Acetone without polyethylene glycol addition
(B) Acetone added with polyethylene glycol 400 at 0.05 v/v%

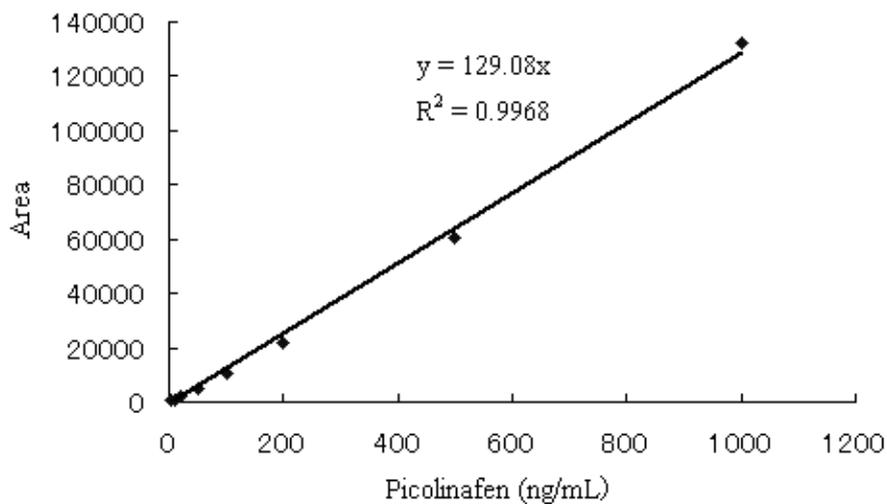


Fig. 3 Calibration curve of picolinafen

3.2 ゲル浸透クロマトグラフィーの検討

分析センター法では、配合飼料の分析において、多孔性ケイソウ土カラムによる精製の後、試料中の脂質等を除くための精製操作として、ヘキサン-ヘキサン飽和アセトニトリルによる液液分配を行っている。同分析法を用いて、肉豚肥育用配合飼料及びとうもろこしを分析したところ、結果は Table 4 のとおり平均回収率及び繰返し精度（相対標準偏差（RSD））ともに良好な結果が得られなかった。これは液液分配による精製が不十分なことが考えられた。また、脂質の少ない飼料についても、最終試料液中に色素などの夾雑物の残留が確認されたことから、分析機器等への負荷を考慮し、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた精製を検討した。

1 mL 中にピコリナフェンとして 0.5 μg を含有する標準液 1 mL を正確にとり、乾固した後、その残留物にシクロヘキサン-アセトン（4+1）10 mL を正確に加え、2.4 の 3) のゲル浸透クロマトグラフィー処理を行い、溶出画分の検討を行った。

その結果、Table 5 のとおりピコリナフェンはシクロヘキサン-アセトン（4+1）80~100 mL でほぼ溶出しており、本法では 75~105 mL の画分を分取することとした。

なお、分析センター法では合成ケイ酸マグネシウムミニカラムによる処理の前にヘキサソージエチルエーテルで精製を行っているが、本法ではゲル浸透クロマトグラフィーによる精製で十分であると考えられたことから、ヘキサソージエチルエーテルでの精製操作を省略することとした。

Table 4 Recovery test of picolinafen (Liquid-liquid extraction)

Spiked level ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Formula feed for growing pig		Corn	
	Recovery ^{a)}	RSD ^{b)}	Recovery ^{a)}	RSD ^{b)}
100	80.7	(13)	171	(8.0)
10	124	(42)	111	(14)

a) Mean recovery ($n=3$)

b) Relative standard deviation of repeatability

Table 5 Elution pattern from GPC (standard solution)

	Fraction volume (mL)							Total
	40~50	~60	~70	~80	~90	~100	~110	
Picolinafen recovery	0	0	0	1	72	27	0	100

3.3 合成ケイ酸マグネシウムミニカラムの溶出画分の検討

合成ケイ酸マグネシウムミニカラムからのピコリナフェンの溶出画分の検討を行った。

1 mL 中にピコリナフェンとして 1.0 μg を含有する標準液 1 mL を正確に合成ケイ酸マグネシウムミニカラムに負荷し、ヘキサン-アセトン（17+3）における溶出画分の検討を行った。

その結果、Table 6 のとおりピコリナフェンは、ヘキサン-アセトン（17+3）10 mL の区分で溶出することから、本法ではヘキサン-アセトン（17+3）10 mL で溶出することとした。

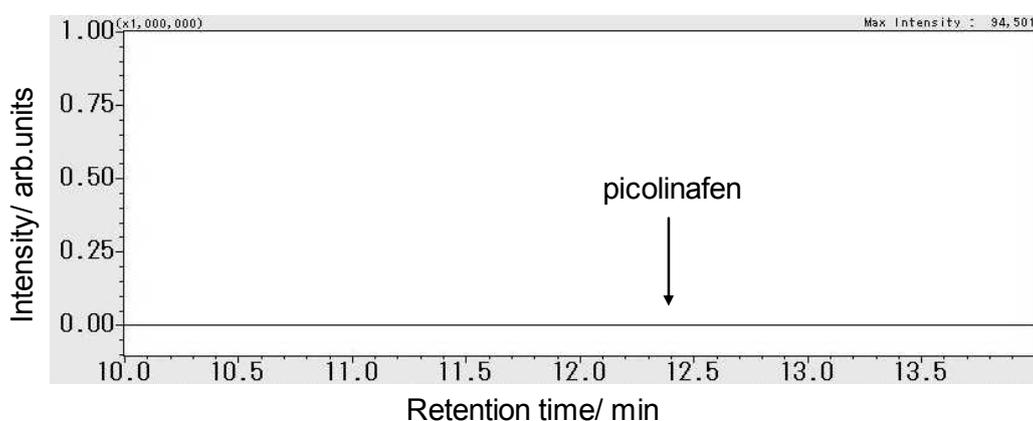
Table 6 Elution pattern from Florisil cartridge (standard solution)

					(%)
	Hexane		Hexane-acetone (17:3)		Total
	15 mL	~10 mL	~20 mL	~30 mL	
Picolinafen recovery	0	100	0	0	100

3.4 妨害物質の検討

配合飼料 4 種類 (成鶏飼育用, 肉豚肥育用, 乳用牛飼育用 2 種類) 小麦, えん麦, 大麦, ライ麦, ふすま, 綿実, とうもろこし, ライグラスわら及びアルファルファ乾草を用い, 本法に従って SIM クロマトグラムを作成したところ, ピコリナフェンの定量を妨害するピークは認められなかった.

なお, 妨害物質の検討で得られたクロマトグラムの一例を Fig. 4 に示した.

**Fig. 4 SIM chromatogram of sample solution (Formula feed for cattle)**

3.5 添加回収試験

配合飼料 (肉豚肥育用及び乳用牛飼育用), 小麦, とうもろこし及びライグラスわらにピコリナフェンとして 10 及び 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量をそれぞれ添加した試料を用いて, 本法に従って 3 回併行分析を実施し, 回収率及び分析精度を検討した. その結果は, Table 7 のとおりであり, 平均回収率は, 90.0~109 %, 繰返し精度は相対標準偏差 (RSD) として 8.9 %以下であった.

なお, 添加回収試験で得られたクロマトグラムの一例を Fig. 5 に示した.

Table 7 Recovery test of picolinafen

Spiked level ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Formula feed for cattle		Formula feed for cattle		Wheat		Corn		Ryegrass straw	
	Recovery ^{a)}	RSD ^{b)}	Rec. ^{a)}	RSD ^{b)}	Rec. ^{a)}	RSD ^{b)}	Rec. ^{a)}	RSD ^{b)}	Rec. ^{a)}	RSD ^{b)}
100	109	(4.6)	97.2	(3.1)	91.5	(5.2)	90.0	(6.9)	101	(8.7)
10	105	(6.7)	106	(3.1)	98.2	(5.5)	97.7	(8.9)	96.7	(4.0)

a) Mean recovery ($n=3$)

b) Relative standard deviation of repeatability

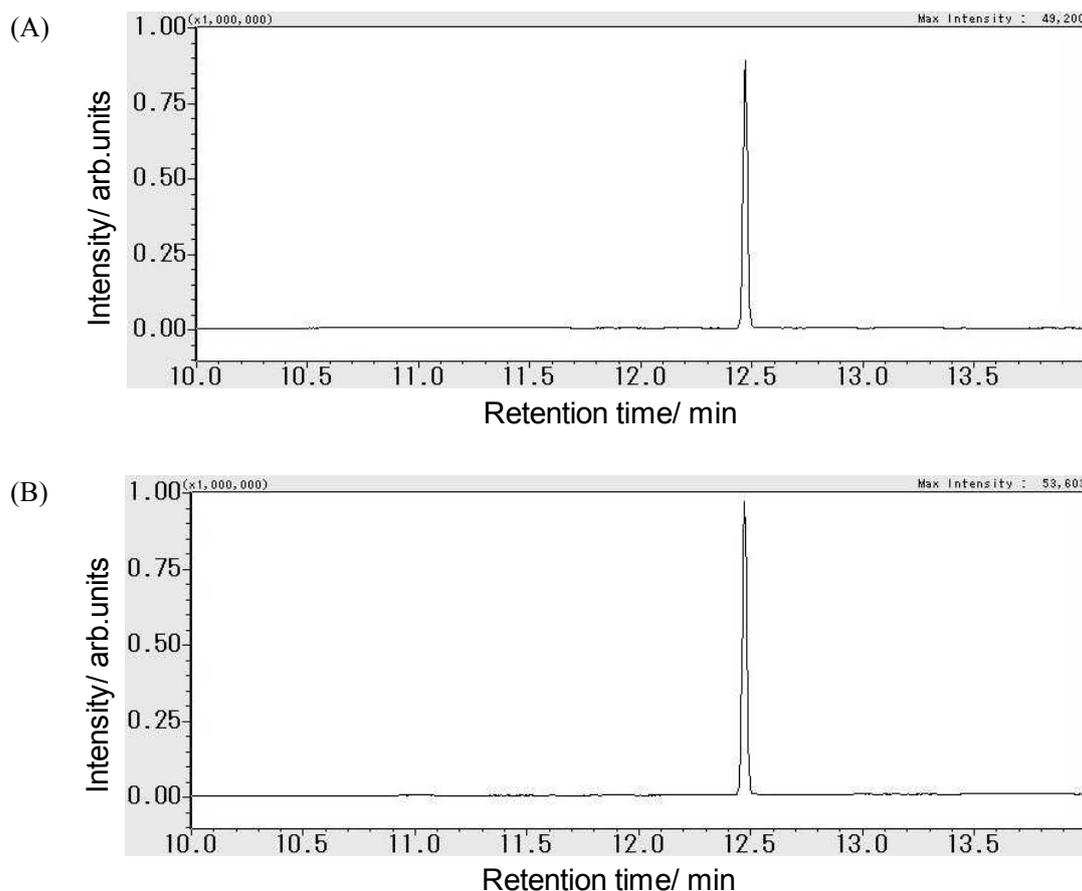


Fig. 5 Chromatograms of standard and sample solutions in the recovery test

(A) Standard solution (0.1 µg/mL)

(B) Sample solution of formula feed for cattle (spiked with picolinafen at 100 µg/kg)

3.6 定量下限及び検出下限

本法による定量下限を確認するため、添加回収試験により得られるピークの SN 比が 10 及び 3 となる濃度を求めた。

その結果、ピークの SN 比が 10 となる濃度は、2.5 µg/kg であった。

しかし、確認のため乳用牛飼育用配合飼料及びライグラスわらにピコリナフェンとして 2.5 及び 5 µg/kg 相当量を添加した試料を用いて添加回収試験を実施した結果は、Table 8 のとおり、添加量 2.5 µg/kg の乳用牛飼育用配合飼料において、平均回収率は 63.1 %、繰返し精度は相対標準偏差 (RSD) として 34.9 %と良好な結果が得られなかった。一方、添加量 5.0 µg/kg の試料では、乳用牛飼育用配合飼料及びライグラスわらともに良好な結果であった。以上の結果から、本法の定量下限は 5 µg/kg 程度であると考えられた。

また、検出下限は、 SN 比が 3 となる濃度として 1 µg/kg であった。

Table 8 Recovery test to define the limit of quantification

Spiked level ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Formula feed for cattle				Ryegrass Straw	
	Recovery ^{a)}		RSD ^{b)}		Recovery ^{a)}	
5.0	99.4	(10)		89.0	(7.7)	
2.5	63.1	(35)		87.0	(16)	

a) Mean recovery ($n=3$)

b) Relative standard deviation of repeatability

3.7 共同試験

本法の再現精度を調査するため、共通試料による共同試験を実施した。

配合飼料（乳用牛飼育用）及び乾牧草（ライグラスわら）にピコリナフェンとして 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量を添加した試料を用い、株式会社島津総合分析試験センター、全国酪農業協同組合連合会分析センター、財団法人日本食品分析センター多摩研究所、財団法人マイコトキシン検査協会、独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部、同札幌センター、同仙台センター、同名古屋センター及び同福岡センターの計 9 試験室で共同試験を実施した。

その結果は Table 9 のとおりであり、配合飼料（乳用牛飼育用）では、平均回収率は 98.0 %、その室内繰返し精度及び室間再現精度はそれぞれ相対標準偏差（ RSD_r 及び RSD_R ）として 3.9 % 及び 11 % であり、HorRat は 0.5 であった。

また、乾牧草（ライグラスわら）では、平均回収率は 89.6 %、その室内繰返し精度及び室間再現精度はそれぞれ RSD_r 及び RSD_R として 7.0 % 及び 12 % であり、HorRat は 0.55 であった。

参考のため、各試験室で使用したガスクロマトグラフの機種等を Table 10 に示した。

Table 9 Collaborative study results of picolinafen

Lab. No.	Sample (µg/kg)			
	Formula feed for cattle		Ryegrass straw	
1	102	101	103	99.3
2	104	105	82.8	83.8
3	112	103	84.7	98.6
4	110	105	104	105
5	81.4	84.5	78.7	73.3
6	77.5	88.1	84.2	70.1
7	94.3	97.2	92.2	92.8
8	111	107	101	86.3
9	89.0	92.6	90.1	82.2
Spiked level	100		100	
Mean value ^{a)}	98.0		89.6	
Recovery (%)	98.0		89.6	
RSD _r ^{b)} (%)	3.9		7.0	
RSD _R ^{c)} (%)	11		12	
PRSD _R ^{d)} (%)	22		22	
HorRat	0.50		0.55	

a) $n=18$

b) Relative standard deviations of repeatability within laboratory

c) Relative standard deviations of reproducibility between laboratories

d) Predicted relative standard deviations of reproducibility between laboratories calculated from the modified Horwitz equation

Table 10 Instruments used in the collaborative study

Lab.No.	GC-MS	GC column (i.d.×length, film thickness)
1	SHIMADZU GC-MS QP2010	Phenomenex ZB-1 (0.32 mm×30 m, 0.25 μm)
2	Agilent Technologies 6890N/5975B	J&W DB-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
3	Agilent Technologies 6890/5973	J&W DB-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
4	Agilent Technologies 6890N/5973inert	Agilent Technologies HP-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
5	SHIMADZU GC-MS QP2010Plus	RESTEK Rtx-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
6	ThermoELECTORON CORPORATION FOCUS/POLARISQ	Thermo TR-5ms SQC (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
7	SHIMADZU GCMS-QP2010	RESTEK Rtx-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
8	ThermoELECTORON CORPORATION FOCUS/POLARISQ	Thermo TR-5ms SQC (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)
9	SHIMADZU GCMS-QP2010	Agilent Technologies HP-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm)

4 まとめ

飼料中のピコリナフェンについて、分析センター法を基に、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた定量法の飼料分析基準への適用の可否について検討し、次の結果を得た。

- 1) ピコリナフェンの標準液の検量線は 0.004~2.0 ng の範囲で直線性を示した。
- 2) 分析センター法では、試料中の夾雑物等の除去が不十分であったため、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた精製を検討したところ良好な結果を得た。
- 3) 希釈溶媒にポリエチレングリコールを 0.05 v/v% 添加したアセトンを使用することで良好なピークが得られた。
- 4) 本法によりピコリナフェンの定量を妨げる妨害ピークは認められなかった。
- 5) 2 種類の配合飼料, 2 種類の穀物及び乾牧草にピコリナフェンとして 10 及び 100 μg/kg 相当量を添加し, 添加回収試験を実施した結果, 平均回収率は 90.0~109 %, その繰返し精度は相対標準偏差 (RSD) として 8.9 % 以下であった。
- 6) 本法によるピコリナフェンの定量下限は 5 μg/kg, 検出下限は 1 μg/kg と考えられた。

なお, 本法は, 平成 21 年 5 月 1 日付けで飼料分析基準に記載された。

謝 辞

共同試験に参加して頂いた株式会社島津総合分析試験センター, 全国酪農業協同組合連合会分析センター, 財団法人日本食品分析センター多摩研究所, 財団法人マイコトキシン検査協会の各位に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 厚生省告示：“食品，添加物等の規格基準”，昭和 34 年 12 月 28 日，厚生省告示第 370 号 (1959).
- 2) 野崎 友春，堀米 明日香，渡部 千会：飼料研究報告，31，39 (2006).
- 3) 財団法人日本食品分析センター：平成 18 年度 飼料の有害物質等残留基準設定等委託事業（分析法の開発） 飼料中の有害物質等の分析法の開発 (2007).
- 4) 農林水産省消費・安全局長通知：“飼料分析基準の制定について”，平成 20 年 4 月 1 日，19 消安第 14729 号 (2008).
- 5) 畑野 和宏：福岡市保健環境研究所報第 28 号（平成 14 年度），キャピラリー・ガスクロマトグラフ/PEG 共注入法の農産物中の有機リン系農薬同時定量法への適用 (2003).