

## 2) 河川中の高魚毒性農薬分析法の検討

吉田 達雄 村川 弘 飛野 敏明

### 要 旨

河川中の高魚毒性農薬 68 成分について、簡易迅速分析法の開発を行った。そのうち 48 成分を GC/MS を用いて測定し、GC/MS で測定困難な 20 成分を LC/MS/MS を用いて測定した。GC/MS 測定農薬について、試料として標準品を添加した蒸留水を多孔性ケイソウ土カラムに負荷し、溶出溶媒検討の結果、酢酸エチル 150ml を用いた時、すべての農薬成分について、回収率 87~101% の良好な値が得られた。この条件による GC/MS 測定及び試料をアセトニトリルで直接希釈した LC/MS/MS 測定を組み合わせることにより、河川水について標準品添加回収試験を行った結果、回収率 87~103% の良好な値が得られた。

キーワード：GC/MS, LC/MS/MS, 高魚毒性農薬, 河川

### はじめに

農薬の流入が原因として疑われる河川の魚へい死事故は毎年各地で報告されており、広範囲で甚大な被害を及ぼしている。2001 年岡山県の河川にてフナ、ハエやナマズなど約 2 万匹がへい死し、この河川水を分析した結果、エンドスルファン  $1 \mu\text{g/l}$  が検出されている<sup>1)</sup>。また、2005 年沖縄県では、ティラピア及びボラ、また別時期にウナギのへい死事例が報告されており、河川からエンドスルファンがそれぞれ  $7.6 \mu\text{g/l}$ ,  $4.5 \mu\text{g/l}$  検出され、この農薬による急性中毒死と考えられている<sup>2)</sup>。さらに、2008 年佐賀県の河川において、約 1,000 匹のアユ等のへい死が発生し、水質分析や魚の検査を実施したところ、トルフェンピラドが検出されている<sup>3)</sup>。これらの事例のように、魚毒性の高い農薬が公共用水域に流入すると、魚類に大きな影響を及ぼす。

農薬の魚類に対する毒性評価は、原則としてコイを用い、農薬を溶解させた水槽中で飼育し、48 時間以内にその半数が死亡する濃度（半数致死濃度：median tolerance limit, TLm, 単位：mg/l）により行われている。ミジンコを使用した場合は、3 時間以内の半数致死濃度で評価される。魚毒性の強さは TLm の値から A 類, B 類, B-s 類, C 類, 水質汚濁性農薬に分類されている<sup>4)</sup>。A 類はコイで  $\text{TLm48h} > 10\text{mg/l}$ , ミジンコで

$\text{TLm3h} > 0.5\text{mg/l}$  のもの、B 類はコイで  $0.5\text{mg/l} < \text{TLm48h} \leq 10\text{mg/l}$ , ミジンコで  $\text{TLm3h} \leq 0.5\text{mg/l}$  のもの、B-s 類は B 類の中で、コイで  $0.5\text{mg/l} < \text{TLm48h} \leq 2\text{mg/l}$  のもの、C 類はコイで  $\text{TLm48h} \leq 0.5\text{mg/l}$  のものと規定されている。さらに、水質汚濁性農薬は水産動植物の被害や人畜への被害が懸念される農薬成分に対して指定されており、使用の制限が行われている。これらの中で、魚毒性の高い農薬成分は環境への流出に対して厳しい規制が行われているにもかかわらず、高魚毒性農薬成分を迅速に分析する方法の研究は少ない。これは高魚毒性農薬成分の大部分が、多くの研究機関で検討されてきた水道水質基準<sup>5~7)</sup>、環境基本法で定められた要監視項目<sup>8,9)</sup>やゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針<sup>10~13)</sup>の分析項目に入っていないためと考えられる。魚へい死事故の再発を防止するためには、原因調査が必要であり、そのために迅速に河川中の高魚毒性農薬を分析する方法が求められる。

農薬成分分析法として、多孔性ケイソウ土カラムを用いた報告がある<sup>14,15)</sup>。これは、水分を含む試料中の農薬を多孔性ケイソウ土カラムに水とともに保持させ、それをヘキサンや酢酸エチルなどで溶出させることにより、GC/MS で測定可能な有機溶媒中に移行させる

方法である。また環境省通知におけるアセフェート個別分析法においても多孔性ケイソウ土カラムを用いた方法が示されている<sup>10)</sup>。これらの方法は、操作が簡易で迅速な方法であり、さらに溶出溶媒の種類及び量により、農薬成分の溶出傾向が変化する<sup>15)</sup>ということが知られている。一方、水溶性が高く、難揮発性のため GC/MS で測定困難な農薬成分を高精度で定量することが可能な LC/MS/MS<sup>16,17)</sup>を用いて分析する方法が報告されている。筆者らの研究室においても LC/MS/MS を用いた農薬分析法の開発を行ってきた<sup>18,19)</sup>。これは、作物試料を含水アセトニトリルで抽出希釈し LC/MS/MS を用いて測定する方法で、GC/MS で測定困難な農薬成分を分析することが可能である。

そこで、これらの知見を基に、河川中の高魚毒性農薬成分を簡易迅速に分析する方法の開発を目的として、多孔性ケイソウ土カラムに水試料を保持させ、これを溶出させる有機溶媒の検討を行い、多孔性ケイソウ土カラムからの溶出成分について GC/MS を用いて測定する方法を検討した。さらに、GC/MS では、測定困難な農薬成分については、水試料をアセトニトリルで希釈し、LC/MS/MS を用いて測定する方法を併用することにより、測定を行う方法を検討した。対象成分は魚毒性の高い B-s 類、C 類及び水質汚濁性農薬である 68 成分とした。試験方法は、標準品添加回収試験を用い、良好な結果が得られたので、報告する。

## 実験方法

### 1 試料の調製

分析対象農薬成分は、魚毒性が高い B-s 類、C 類及び水質汚濁性農薬である 68 成分とした。農薬標準品は林純薬工業製、関東化学製、和光純薬工業製、Dr. Ehrenstorfer GmbH 製、LKT labs Inc. 製を用いた。その中で、48 農薬成分（表 3）を GC/MS 測定対象とし、20 農薬成分（表 4）を LC/MS/MS 測定対象とした。

水試料は、分析対象農薬成分が不検出であることを確認した蒸留水及び河川水を用いた。これら水試料に、農薬標準混合溶液を試料中でそれぞれ 5 $\mu$ g/l となるように添加し、10 分間放置して、添加回収試験用水試料とした。

### 2 GC/MS 測定

#### 2. 1 GC/MS 測定用試験溶液調製

1 で調製した水試料 20ml を多孔性ケイソウ土カラム (InertSep K-solute 20ml, GL Sciences 製) に負荷後、5 分間放置した。これをヘキサンまたは、酢酸エチル

で溶出し、溶媒の種類及び量による農薬成分溶出に及ぼす影響について比較検討を行った。検討は、蒸留水を用い、検体量として、ヘキサンは 150ml、酢酸エチルは 50, 100, 150ml とした。これらをエバポレーターで減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 1ml を正確に加えて溶解し、GC/MS 測定用試験溶液とした。

#### 2. 2 GC/MS 測定条件

GC は、Agilent 社製 Agilent6890、MS は、Agilent 社製 Agilent5973、カラムは Agilent 社製 HP-5MS（長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 $\mu$ m）を使用した。注入口温度は 250 $^{\circ}$ C に設定し、注入方法はパルスドスプリットレス法により行った。オープン温度は 80 $^{\circ}$ C で 2 分間保持し、毎分 30 $^{\circ}$ C で 180 $^{\circ}$ C まで昇温した後、10 分間保持した。さらに毎分 2 $^{\circ}$ C で 200 $^{\circ}$ C まで昇温し、それから毎分 3 $^{\circ}$ C で 280 $^{\circ}$ C まで昇温を行い 10 分間保持した。イオン化法は電子衝撃イオン化 (EI) 法で、イオン源温度は 220 $^{\circ}$ C、MS 四重極温度は 150 $^{\circ}$ C とした。定量は選択イオンモード (selected ion monitoring, SIM) を用いた。なお、検量線は、無添加試料抽出液を使用してマトリックス一致標準溶液を用いて作成した。

### 3 LC/MS/MS 測定

#### 3. 1 LC/MS/MS 測定用試験溶液調製

1 で調製した水試料 5ml にアセトニトリル 4ml を加え、混合した。それに、メタノール 1ml を加え、非水系フィルター (GL クロマトディスク 25N 0.45 $\mu$ m, GL Sciences 製) を用いてろ過し、LC/MS/MS 測定用試験溶液とした。

表 1 LC/MS/MS グラジエント条件

Time (min)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	流速 (mL/min)
0	98	0	1	1	0.2
1	98	0	1	1	0.2
1.01	38	60	1	1	0.2
9	8	90	1	1	0.2
19	8	90	1	1	0.2
21	0	98	1	1	0.2
25	0	98	1	1	0.2
25.01	98	0	1	1	0.53
47	98	0	1	1	0.53

A: 蒸留水; B: メタノール; C: 500mM 酢酸アンモニウム;  
D: 0.5% ギ酸

表2 有機溶媒による多孔性ケイソウ土カラムからの農薬成分溶出効果

	ヘキサン		酢酸エチル					
	150mℓ		50mℓ		100mℓ		150mℓ	
	回収率 (%)		回収率 (%)		回収率 (%)		回収率 (%)	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
Acrinathrin 1	70	3.9	79	0.3	100	2.3	98	1.6
Acrinathrin 2	66	4.2	84	2.3	93	6.0	97	1.7
Bifenthrin	84	6.7	86	0.4	94	3.7	99	2.1
Cadusafos	100	10.4	97	2.4	102	2.6	101	3.3
Chlorfenapyr	93	12.0	86	1.8	97	1.0	98	1.5
Chlorpyrifos	90	9.7	84	2.1	95	2.1	100	1.9
Cyfluthrin 1	68	5.4	80	1.6	85	2.3	100	2.2
Cyfluthrin 2	67	3.4	81	0.8	87	3.0	98	1.2
Cyfluthrin 3	66	3.6	82	2.8	89	5.3	97	0.1
Cyfluthrin 4	66	4.6	79	2.0	79	6.7	99	0.5
Cyhalothrin 1	74	5.4	83	1.1	95	3.5	98	2.6
Cyhalothrin 2	74	6.2	80	0.5	98	5.7	97	2.4
Cypermethrin 1	66	5.2	85	2.0	95	0.9	97	1.0
Cypermethrin 2	71	5.9	72	2.9	88	2.5	98	1.3
Cypermethrin 3	68	2.9	74	1.3	90	4.3	99	0.4
Cypermethrin 4	71	9.5	68	2.2	84	4.1	99	0.8
Diazinon	68	18.7	87	3.7	102	3.0	101	2.7
α-Endosulfan	87	9.9	88	3.7	97	1.9	98	2.1
β-Endosulfan	95	9.9	88	1.2	99	5.9	99	0.9
Endosulfan sulfate	92	8.7	87	2.8	97	2.9	98	1.1
EPN	77	4.3	71	3.5	94	3.5	98	0.7
Famoxadone	40	11.0	77	1.1	84	3.6	87	1.5
Fenobucarb	68	14.8	93	3.8	104	2.6	99	1.1
Fenothiocarb	105	3.4	87	3.3	99	2.8	99	1.1
Fenpropathrin	77	7.9	79	2.1	97	1.7	99	1.7
Fenvalerate 1	70	5.9	80	0.9	88	3.1	99	2.1
Fenvalerate 2	64	1.8	77	1.9	95	4.5	98	2.4
Fipronil	15	7.7	85	3.6	97	5.2	98	1.9
Fluacrypyrim	83	8.4	91	5.4	95	2.7	99	1.7
Flucythrinate 1	73	3.1	77	3.2	82	0.7	99	0.6
Flucythrinate 2	70	4.7	74	0.6	89	3.9	99	1.6
Fluvalinate 1	60	2.9	83	2.3	92	2.8	100	2.6
Fluvalinate 2	61	2.9	83	1.9	94	4.9	101	2.3
Halfenprox	62	2.1	79	1.6	91	8.1	93	3.1
Permethrin 1	81	7.6	82	3.9	92	4.0	100	1.3
Permethrin 2	77	6.2	87	0.8	91	3.3	99	1.0
Phenthoate	100	7.3	89	1.5	99	3.7	98	1.8
Profenofos	95	6.5	87	4.7	103	2.7	101	2.6
Propargite 1	55	1.0	75	3.8	100	1.2	99	1.0
Propargite 2	55	1.9	79	1.0	94	5.0	98	3.0
Pyraclufos	83	13.9	94	2.8	102	4.0	97	2.3
Pyridaben	74	5.2	80	3.1	90	4.3	100	2.6
Pyrimidifen	36	5.1	92	1.2	101	2.6	100	1.7
Tebufenpyrad	86	7.9	87	0.9	100	4.2	101	2.6
Tefluthrin	36	11.0	75	4.0	96	10.9	99	3.6
Tolfenpyrad	65	8.1	82	1.7	98	1.7	99	0.9
Trifloxystrobin	85	7.1	85	2.4	97	3.3	100	0.2
Trifluralin	66	8.6	75	1.0	90	4.9	94	5.1

### 3. 2 LC/MS/MS 測定条件

LC : Waters2795(Waters) , MS/MS : Quattro Premier(Waters), カラム : Symmetry shield4.6×100mm, 3.5μm(Waters), 移動相 : A 液(水), B 液(メタノール) C 液(500mM 酢酸アンモニウム), D 液(0.5%ギ酸), グラジエント条件 : 表 1 のとおり, カラム温度 : 40℃, 注入量 : 20μl, イオン化方法 : ESI, 測定 : MRM(Positive・Negative 同時取り込み), キャピラリー電圧 : 3.45・-2.5kV, ソース温度 : 120℃, デゾルベーション温度 : 350℃, デゾルベーションガス流量 : 1,000l/h, コーンガス流量 : 100l/h

#### 結果及び考察

##### 1 多孔性ケイソウ土カラム精製条件設定

多孔性ケイソウ土カラムにおける溶出溶媒について、回収率を比較した結果を表 2 に示した。溶出をヘキサソール 150ml で行ったとき、アクリナトリン、シフルトリン及びシペルメトリン等の農薬成分は、回収率が約 70%と低かった。これらの農薬成分は、共通して非極性農薬成分であり、抽出溶媒を酢酸エチルとすることにより、回収率が上昇し、50ml, 100ml, 150ml と溶媒量が増加するにつれて回収率の増加が見られ、酢酸エチル 150ml において回収率 87~101%と最も良好な値が得られた。多孔性ケイソウ土カラム精製において、非極性農薬成分は、水への溶解性が低いため固相表面に吸着し、溶出溶媒への移動と分配を、その中間に存在する水相が阻害することが、報告されており<sup>14)</sup>、水への溶解性が低いヘキサソールでは、カラム中の水相による阻害により、溶出が十分に進まなかったと考えられる。そして、わずかながら水への溶解性を有する酢酸エチルは、カラム中の水相へ溶解することにより、非極性農薬成分の溶解性を高め、分配が進み、回収率が上昇したものと考えられる。酢酸エチル 150ml 溶出において、ほとんどの農薬成分で回収率がほぼ 100%になった。また、溶出溶媒量を増やすと、その後の濃縮操作時間も長くなるため、分析の迅速性が損なわれる。以上のことから、この分析法における多孔性ケイソウ土カラムの溶出溶媒は酢酸エチル 150ml が最適な条件であると考えられる。

##### 2 GC/MS 測定添加回収試験

今回、抽出効率が最も良好であった、酢酸エチル 150 ml を多孔性ケイソウ土カラム溶出溶媒として用いる条件により、河川水を試料として行った添加回収試験結果を表 3 に示した。回収率は 87~103%となった。

表 3 添加回収試験結果 (GC/MS)

	河川水		魚毒性※
	回収率 (%)		
	平均	RSD	
Acrinathrin 1	100	3.2	C
Acrinathrin 2	101	3.1	C
Bifenthrin	99	2.0	C
Cadusafos	102	1.7	C
Chlorfenapyr	99	3.1	C
Chlorpyrifos	98	0.9	C
Cyfluthrin 1	103	3.1	C
Cyfluthrin 2	99	1.2	C
Cyfluthrin 3	98	2.3	C
Cyfluthrin 4	99	1.8	C
Cyhalothrin 1	100	1.2	C
Cyhalothrin 2	95	2.8	C
Cypermethrin 1	99	1.4	C
Cypermethrin 2	96	3.9	C
Cypermethrin 3	100	0.3	C
Cypermethrin 4	97	1.3	C
Diazinon	102	1.2	B-s
α-Endosulfan	96	5.1	C/指定
β-Endosulfan	100	1.6	C/指定
Endosulfan sulfate	99	1.8	C/指定
EPN	100	2.5	B-s
Famoxadone	87	3.4	C
Fenobucarb	102	0.8	B-s
Fenothiocarb	101	2.3	C
Fenpropathrin	100	3.2	C
Fenvalerate 1	99	1.9	C
Fenvalerate 2	98	6.5	C
Fipronil	101	2.2	C
Fluacrypyrim	103	0.5	C
Flucythrinate 1	100	2.3	C
Flucythrinate 2	102	4.1	C
Fluvalinate 1	97	6.2	C
Fluvalinate 2	100	2.8	C
Halfenprox	96	4.2	C
Permethrin 1	100	1.2	C
Permethrin 2	98	1.6	C
Phenthoate	100	1.4	B-s
Profenofos	101	1.9	C
Propargite 1	99	3.0	C
Propargite 2	99	3.8	C
Pyraclofos	100	2.1	C
Pyridaben	97	1.3	C
Pyrimidifen	101	0.6	C
Tebufenpyrad	97	2.9	C
Tefluthrin	93	2.8	C
Tolfenpyrad	99	2.3	C
Trifloxystrobin	103	1.6	C
Trifluralin	95	2.2	B-s

※ B-s: 0.5mg/l < TLm48h ≤ 2mg/l (コイ); C: TLm48h ≤ 0.5mg/l (コイ); 指定: 水質汚濁性農薬

農薬成分の添加回収試験において回収率の許容範囲の目安とされる値は 70~120%<sup>20,21)</sup>とされており、これは今回 GC/MS 測定農薬成分とした 48 成分すべてにつ

いて、十分に満たすものであった。

### 3 LC/MS/MS 測定添加回収試験

LC/MS/MS 測定農薬 20 成分について、河川水を試料として行った添加回収試験結果を表 4 に示した。回収率は 90~103%となり、すべての農薬成分について、良好な値を示した。この中でトラロメトリンは、熱に不安定な化合物であり、GC 測定では、注入口での熱分解によりデルタメトリンに変化する<sup>22)</sup>。そのため、トラロメトリンは GC/MS を用いて定性的に分析することは困難であるが、今回、トラロメトリンを LC/MS/MS を用いて分析することにより、分析を良好に行うことが可能となった。アセトニトリル希釈を用いる LC/MS/MS 測定では、濃縮操作がなく、さらに機器測定中の熱負荷が小さい。そのため、今回検討を行った 20 農薬成分以外にも、揮発性の高い農薬成分や熱

表 4 添加回収試験結果 (LC/MS/MS)

	河川水		魚毒性*
	回収率 (%)		
	平均	RSD	
Diafenthuron	91	2.0	C
Emamectin amino B1a	98	0.8	C
Emamectin amino B1b	96	1.9	C
Emamectin benzoate B1a	98	1.1	C
Emamectin benzoate B1b	100	0.6	C
Emamectin formylamino B1a	91	2.9	C
Emamectin formylamino B1b	103	7.7	C
Emamectin	96	2.9	C
N-methylformylamino B1a			
Emamectin	90	3.5	C
N-methylformylamino B1b			
Emamectin 89Z B1a	97	0.4	C
Fenbutatin oxide	95	1.5	C
Fenprophate	97	0.2	C
Fluazinam	97	0.6	C
Flusulfamide	95	1.3	C
Ioxynil	93	4.8	C
Quinoclamine	96	5.0	B-s
Quizalofop ethyl	97	1.7	B-s
Rotenone	97	2.1	C/指定
Tralomethrin1	92	5.5	C
Tralomethrin2	95	1.8	C

※B-s:0.5mg/l<TLm48h≤2mg/l(コイ)；

C:TLm48h≤0.5mg/l(コイ)；指定:水質汚濁性農薬

分解性農薬成分など、広範囲の農薬成分について適用が可能であると考えられる。

### 4 検出限界

本分析法で用いた検量線の最小濃度は、GC/MS 測定で 20µg/l, LC/MS/MS 測定で 0.5µg/l である。これらは、水試料中濃度で 1µg/l となる。またこの検量線最小濃度でのクロマトグラムにおける S/N 比は、GC/MS 測定において最大がトリフルラリンの 1914 となり、最小がアクリナトリン 1 の 24 であった。また LC/MS/MS 測定では S/N 比は最大がフルスルファミドの 493 で、最小がトラロメトリン 1 の 4 であった。今回、S/N 比 >3 であるものを検出限界とし、検量線最小濃度においてすべての農薬成分について S/N 比 >3 を満たしたため、このときの試料中濃度 1µg/l を検出限界とした。この濃度は、魚毒性 C 類となる農薬のコイに対する TLm48h である 0.5mg/l の 500 分の 1 の濃度である。また一般に市販されている農薬の濃度は数万から数十万 mg/l であり、農薬の流入による魚へい死事故での河川中の濃度は、流失により 1 万倍程度に希釈されたとしても、数から数十 mg/l となる。1µg/l はこれら希釈された濃度から、さらに数千から数万分の 1 の濃度であり、河川中の高魚毒性農薬成分の特定を目的とした本分析法の検出限界として、十分な濃度であると考えられる。

### ま と め

多孔性ケイソウ土カラムを用いる GC/MS 測定及びアセトニトリル希釈を用いる LC/MS/MS 測定を組み合わせることにより、河川中の B-s 類, C 類, 水質汚濁性農薬など魚毒性の高い農薬 68 成分について、簡易迅速に分析可能な手法を開発した。標準品添加回収試験を行った結果、回収率 87~103%と良好な値が得られ、河川中の高魚毒性農薬成分分析法として、十分適用できるものと考えられる。

また、この分析による操作時間は約 1 時間と短く、さらに、分析に必要な試料量が GC/MS 測定で 20ml, LC/MS/MS 測定で 5ml, 合計 25ml と少ない。そのため、魚へい死事故現場での迅速なサンプリングが可能であり、迅速なサンプリングは、原因物質の流失を抑え、事故の原因究明にとって重要な役割を果たす。この分析法を用いた時、午前中に試料を搬入できれば、当日の夕方に分析結果を導き出すことも可能である。毎年、全国各地にて、魚へい死事故の報告があり、原因として河川への農薬成分流入が考えられる場合があ

る。今回、この分析法の確立によって、河川中の高魚毒性農薬成分が迅速に分析可能となり、魚へい死事故の原因究明に大きな役割を果たすと考えられ、再発防止への取り組みに役立つものと期待される。

#### 文 献

- 1) 吉岡敏行, 西島倫子, 山辺真一, 林隆義, 今中雅章, 伊東清実, 西山尚伸, 横山佳昭: 岡山県環境保健センター年報, **26**, 26-28(2002).
- 2) 玉城不二美, 比嘉榮三郎, 渡口輝, 大城洋平, 吉田直史, 金城孝一, 安里直和, 上地さおり, 宮城俊彦: 沖縄県衛生環境研究所報, **40**, 175-178 (2006).
- 3) 佐賀県庁ホームページ  
<[http://www.pref.saga.lg.jp/web/\\_25806.html](http://www.pref.saga.lg.jp/web/_25806.html)>
- 4) 農林水産消費安全技術センター: “登録農薬有効成分の魚毒性・毒性一覧”,  
<<http://www.acis.famic.go.jp/toroku/dokusei.htm>>
- 5) 厚生労働省: 厚生労働省令第 101 号, 平成 15 年 5 月.
- 6) 神野憲一, 清水得夫, 上原伸夫: 分析化学, **55**, 721-726(2006).
- 7) 卷幡希子, 山崎富夫, 英保次郎: 分析化学, **56**, 579-585(2007).
- 8) 環境省: 環境省水・大気環境局長通知, 環水大水発第 091130004 号・環水大土発第 091130005 号, 平成 21 年 11 月.
- 9) 神野憲一, 清水得夫, 上原伸夫: 分析化学, **56**, 1141-1146(2007).
- 10) 環境庁: 環境庁水質保全局長通知, 環水土第 234 号, 平成 13 年 12 月.
- 11) 西尾香奈子, 早川祥美: 水環境学会誌, **16**, 55-58 (1993).
- 12) 木口 倫, 齊藤勝美: 分析化学, **49**, 575-582 (2000).
- 13) 滝埜昌彦, 代島茂樹, 山口憲治, 中原武利: 分析化学, **50**, 309-317(2001).
- 14) K.Iijima, M.Saka, Y.Odanaka, O.Matano: *J.Pestic.Sci.*, **22**, 17-26(1997).
- 15) 飯島和昭, 坂真智子, 小田中芳次, 加藤保博, 高田 誠, 細見正明: 農薬学会誌, **31**, 190-202 (2006).
- 16) 鈴木 茂: *J.Mass Spectrom.Soc.Jpn.*, **55**, 117-125 (2007).
- 17) 小林祐子: 分析化学, **58**, 985-997(2009).
- 18) 福島孝兵, 増永ミキ, 宮原喜子, 飛野敏明: 熊本県保健環境科学研究所報, **37**, 36-39(2007).
- 19) 吉田達雄, 村川 弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明: 第 31 回農薬残留分析研究会講演要旨集, p.150-165(2008).
- 20) 厚生省: 厚生省生活衛生局食品保健課長通知, 衛食第 117 号, 平成 9 年 4 月.
- 21) 環境省: “化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 20 年度版)”, p. 119(2009).
- 22) A.Valverde, A.Aguilera, M.Rodriguez, M.Boulaid:*J.Chromatogr.A*, **943**, 101-111(2002).