

高速液体クロマトグラフィーによる農産物中の チオファネートメチルの定量

宮本 文夫, 佐伯 政信

Determination of Thiophanate Methyl in Agricultural Products by High Performance Liquid Chromatography

Fumio MIYAMOTO and Masanobu SAEKI

I はじめに

チオファネートメチル (TM) はベンゾイミダゾール系の農薬で殺菌剤として用いられている。TMは化学的に不安定であり、植物体中で代謝、分解されて徐々にメチル-2-ベンゾイミダゾールカーバメート (MBC) に変化して残留する¹⁾。そのため、TMの分析にはTMを化学的に閉環させてMBCに変換した後、総MBCを高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定する方法²⁾⁻³⁾が一般的に用いられている。しかしながら、同系の農薬であるベノミルもTM以上に化学的に不安定で、植物体中で速やかに代謝、分解されてMBCに変化する⁴⁾とともに、分析操作中においても自然に速やかに分解し、MBCに変化する^{4),5)}。そのため、ベノミルの分析にもTMと同様に変換した総MBCをHPLCで測定する方法^{6),7)}が用いられている。またMBCそれ自身もカルベンダジムの名称で農薬として用いられている。従って、総MBCの測定値のみではTM、ベノミル及びカルベンダジムのいずれが使用されたかの判別は困難である。

最近、近藤ら⁸⁾はTMが分解しないような分析操作法を用いて果実中のTMとベノミル由来のMBCを同時に抽出精製し、HPLCで同時定量する方法を開発し、この方法でTMとベノミルの使用の判別が可能であることを報告している。著者らは農産物に対して近藤らの方法が適応可能かどうかを追試検討した。その結果、精製操作でTMの吸着や分解が起こって十分な回収率が得られず、TMを正確に定量できなかった。更に、それに伴って分解生成物のMBCが共存するためベノミルやカルベンダジム由来のMBCとの判別も困難であった。

そこで、著者らはTMを正確に定量するために液-液分配抽出によりTMとベノミルやカルベンダジム由来のMBCを精製分画してTM画分とMBC画分に分け、TM画分をアルミナカートリッジで精製した後、画分中のTMとTM由来のMBCをHPLCで定量する方法を検討した。また、近藤らのHPLC条件では食品由来の妨害物質の影響でTMとMBCの同時測定が困難な場合があったため、HPLC条件についても検討改良したのでそれらの結果を報告する。

II 実験方法

1. 試料

市販の農産物及び生産者または輸入業者より入手した農産物21種を用いた。

2. 試薬及び試液

TM及びMBC標準品：和光純薬工業(株)製 残留農薬試験用

TM及びMBC標準溶液：TM及びMBCをそれぞれメタノールに溶解し、0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を調製した。

0.2Mリン酸塩緩衝液 (pH6.5)：0.2Mリン酸二水素ナトリウム溶液と0.2Mリン酸水素二ナトリウム溶液を7：3の割合で混合して用いた。

0.5%ジエチレングリコール (DEG) 溶液：DEG 0.5gをメタノール100mlに溶解して用いた。

セライト545：関東化学(株)製

分液ろ紙No.2 S：アドバンテック東洋(株)製

ケイソウ土カラム：バリアンアソシエイツ社製 Chem Elut™ 20ml

アルミナカートリッジ：ウォーターズ社製 Sep-pak アルミナN-カートリッジをアセトニトリル5mlで洗浄して用いた。

特に品質記載のない試薬及びその他の試薬はいずれも試薬特品を用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：日本分光(株)製PU-980型ポンプ、同860-CO型カラム恒温槽、同UV-970型紫外部検出器、同821-FP型蛍光検出器及び(株)島津製作所製CR-6A型データ処理装置を用いた。

4. HPLC条件

1) TM測定条件

カラム：TSK-GEL ODS 80TM (4.6mm i. d. \times 250mm)

ガードカラム：TSK-GEL ODS 80TM (3.2mm i. d. \times 15mm)

移動相：アセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液 (4：6)

流量：0.8ml/min

カラム温度：40°C

検出波長：UV 278nm

2) MBC測定条件

カラム：TSK-GEL ODS 80TM (4.6mm i. d. \times 250mm)

ガードカラム：TSK-GEL ODS 80TM (3.2mm i. d. \times 15mm)

移動相：アセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液 (4 : 6) またはメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液 (1 : 1)

流量：0.8ml/min

カラム温度：40°C

検出波長：UV 278nm及びケイ光 EX285nm, EM315nm

5. 試験溶液の調製

1) 抽出

細切した試料100gにL-アスコルビン酸ナトリウム4gを加えて磨砕し、その10.4g(試料重量10g)をとり、メタノール-0.2Mリン酸塩緩衝液(1 : 1)混液50mlを加えて3分間ホモジナイズして抽出した。セライト545を約0.5cmの厚さに敷いた吸引用ガラスろ過器に試料と抽出溶媒の混合物をのせ、吸引ろ過した。ろ過しにくい試料については、混合物にセライト545を加え混合してから吸引ろ過した。ろ過器の残留物をメタノール-0.2Mリン酸塩緩衝液(1 : 1)混液40mlで洗浄し、ろ液を合わせ、これに水を加えて100mlとし抽出液とした。

2) 精製

抽出液から30mlを分取し、水30ml及びジクロロメタン60mlを加えて5分間振とう抽出した後、静置または遠心分離してジクロロメタンを分離し、ジクロロメタン40mlを分取した。このジクロロメタンに0.1N塩酸溶液20mlを加えて5分間振とう抽出した後、更に水20mlを加えて再度振とう抽出してジクロロメタン層と水層を分取し、ジクロロメタン層をTM画分とし、水層は合わせてMBC画分とした。

TM画分のジクロロメタン層を分液ろ紙No.2Sにてろ過し、0.5%DEG溶液2mlを加えて40°C以下で約1mlまで減圧濃縮し、室温にて窒素気流下で乾固した後、残留物をアセトニトリル5mlに溶解した。この溶液をアルミナカートリッジに負荷して流出液を捨て、メタノール15mlで溶出した。溶出液に0.5%DEG溶液2mlを加えて40°C以下で約1mlまで減圧濃縮し、室温にて窒素気流下で乾固した後、残留物をメタノール1mlに溶解し、TM用試験溶液とした。

MBC画分の水層については、必要に応じてジクロロメタン20mlで洗浄した後、1N水酸化ナトリウム溶液5ml及び酢酸エチル40mlを加え、5分間振とう抽出し酢酸エチル層を分取した。残った水層に酢酸エチル40mlを加えて再度振とう抽出し、酢酸エチル層を分取して酢酸エチル層を合わせた。次に酢酸エチルを無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ろ紙でろ過し、40°C以下で減圧濃縮し、残留物をメタノール1mlに溶解し、MBC用試験溶液とした。

6. 定量

TM用試験溶液の20 μ lを高速液体クロマトグラフに注入してピーク高を測定し、TM及びMBC標準溶液により求めた検量線により試験溶液中のTM量及びMBC量を算出した。試料中のTM量は、TM用試験溶液から得られたTM量とMBC量に1.79(TMの分子量342.4/MBCの分子量191.2)を乗じたものを合算して算出した。

なお、TM及びMBCの定量限界値はいずれも0.05 μ g/gである。

III 結果及び考察

1. TMの抽出方法の検討

近藤ら⁸⁾は試料にメタノール-0.2Mリン酸塩緩衝液(1 : 1)混液を加えて30分間振とうした後、吸引ろ過して得られたろ液を減圧濃縮し、メタノールと0.2Mリン酸塩緩衝液で一定量にしてTMの抽出操作を行っている。

著者らは抽出操作の迅速化のため振とう抽出をホモジナイズ抽出に変更した。また、吸引ろ過後の減圧濃縮操作は試料によっては突沸が起り、濃縮が困難な場合があった。そこで操作の迅速化も考慮して濃縮操作は除くこととした。

水を試料とした時の抽出操作での1.0 μ g/gのTMの回収率は近藤らの方法及び著者らの方法ともほぼ100%で、抽出操作におけるTMの分解はなかった。

2. 有機溶媒の濃縮操作中のTMの安定性

カラムや液-液分配抽出による精製操作では有機溶媒の濃縮操作が不可欠である。そこで、TMの精製操作で使用することができると考えられる6種の溶媒(ジクロロメタン-ヘキサン(1 : 1)混液、エチルエーテル-ヘキサン(1 : 1)混液、ジクロロメタン、エチルエーテル、酢酸エチル及びメタノール)について濃縮操作におけるTMの安定性を検討した。TM2.0 μ gを含有する各溶媒100ml、及び安定化剤として0.5%DEG溶液2mlを添加したTM2.0 μ gを含有する各溶媒100mlをそれぞれ40°C以下で約1mlまで減圧濃縮し、室温にて窒素気流下で乾固した後、残留物をメタノール2.0mlに溶解して、TMを測定し回収率を求めた。結果を表1に示す。酢酸エチルを除く5種の溶媒は、安定化剤のDEGを添加していない場合は濃縮操作でTMの分解が起り回収率が低い場合も見られたが、DEGを添加した場合はいずれの溶媒も90%以上の回収率を示し、分解も僅かであり、精製用の溶媒として使用可能と考えられた。酢酸エチルは安定化剤の添加の有無にかかわらず濃縮操作でTMが完全に分解し、回収率が0%で、精製用の溶媒としては不適と考えられた。

表1. 有機溶媒の濃縮操作におけるTMの安定性

溶 媒	TM回収率 (%)	
	安定化剤 添加なし	0.5%DEG溶液 2ml添加
ジクロロメタン-ヘキサン(1 : 1)	29.8(30.0)	92.4(5.2)
エチルエーテル-ヘキサン(1 : 1)	60.4(27.6)	94.6(0)
ジクロロメタン	83.1(5.6)	93.0(8.0)
エチルエーテル	89.4(2.8)	102.8(0)
酢酸エチル	0(42.9)	0(37.0)
メタノール	97.8(3.6)	96.4(5.9)

(): TMの分解により生成したMBCより換算したTM%

3. TMの精製方法の検討

近藤ら⁸⁾は抽出液20ml(試料4g相当)をケイソウ土カラムに負荷し、ジクロロメタン-ヘキサン(1 : 1)混液を流してTMを溶出させ、次に溶出液を濃縮して窒素気流下で乾固した後、残留物を酢酸エチルに溶解し、アルミナカートリッジに負荷してメタノールでTMを溶出させて精製を行っている。

そこで、まずケイソウ土カラムによる精製について検討することとした。水、キュウリ及びメロンの抽出液に1.0 μ g/gとな

るようにTMを添加し、ケイソウ土カラム処理を行い、TMの回収率を求めた。その結果、表2に示したようにキュウリ及びメロンにおける回収率は95%以上で良好であったが、水では18.2~22.3%の低い回収率を示した。水の場合、TM由来のMBCは僅かしか検出されなかったことから、ケイソウ土カラム処理ではTMの分解はほとんど起こっていないものと考えられ、ケイソウ土

表2. ケイソウ土カラム処理におけるTMの回収率

試料	TM添加量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	TM回収率(%)
水	1.0	22.3 (4.5)
		18.2 (9.2)
キュウリ	1.0	96.4 (—)
メロン	1.0	104.3 (—)

(): TMの分解により生成したMBCより換算したTM%
—: 測定不能

表3. 液-液分配抽出操作におけるTMの回収率

試料	TM添加量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	TM回収率 (%)		
		ジクロロメタン-ヘキサン (1:1)	ジクロロメタン	エチルエーテル
水	1.0	97.9 (2.4)	93.9 (5.6)	91.9 (10.7)
		94.3 (4.3)	95.7 (8.7)	88.8 (7.5)
キュウリ	1.0	89.7 (—)	98.6 (—)	97.0 (—)
メロン	1.0	96.0 (—)	98.9 (—)	97.6 (—)

(): TMの分解により生成したMBCより換算したTM%
—: 測定不能

なお、後述のアルミナカートリッジによる精製でTM由来のMBCが検出されることから、このTM由来のMBCとペノミルやカルベンダジム由来のMBCを分けるために液-液分配抽出操作に0.1N塩酸溶液による抽出操作¹⁷⁾を追加してあらかじめTMとMBCの分別を行なうこととした。この0.1N塩酸溶液の抽出操作を追加した液-液分配抽出操作におけるTMの回収率はいずれの試料においても表3と同様に90%以上を示した。また水、キュウリ及びメロンの抽出液にペノミル及びカルベンダジムを添加した時、ペノミル及びカルベンダジム由来のMBCは95%以上が0.1N塩酸溶液に移行したことから、TMとMBCの分別は十分可能であると考えられた。

次にアルミナカートリッジによる精製について検討した。水、キュウリ及びメロンの液-液分配抽出精製液に1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ となるようにTMを添加し、アルミナカートリッジ処理を行い、TMの回収率を求めた。その結果、表4に示したように、いずれの試

表4. アルミナカートリッジ処理におけるTMの回収率

試料	TM添加量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	TM回収率(%)
		酢酸エチル負荷
水	1.0	35.8 (24.8)
		52.6 (20.2)
		34.8 (22.9)
		35.1 (25.5)
キュウリ	1.0	19.3 (30.5)
		18.1 (20.4)
メロン	1.0	18.0 (17.4)
		12.1 (34.5)

(): TMの分解により生成したMBCより換算したTM%

に吸着されたTMが溶出溶媒で溶出しなかったものと推測された。そこで溶出溶媒としてより極性の大きいジクロロメタン及びエチルエーテルの使用について検討したが、水におけるTMの回収率はいずれも50%以下で大幅な改善は見られなかった。

ケイソウ土カラムによる精製では試料によって回収率が低下する恐れがあることから、液-液分配抽出¹⁷⁾による精製について検討することとした。水、キュウリ及びメロンの抽出液に1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ となるようにTMを添加し、ジクロロメタン-ヘキサン(1:1)混液、ジクロロメタン及びエチルエーテルを用いる3種の液-液分配抽出法でTMの回収率を求めた。その結果、表3に示したように3種の液-液分配抽出法はいずれの試料においても88%以上の回収率を示し良好であった。ジクロロメタンを用いる液-液分配抽出法が溶媒層と水層の分離が最も良好であったことから、本報ではジクロロメタンを用いる液-液分配抽出法により精製を行なうこととした。

料においても回収率は50%以下で非常に低い回収率であった。また、TM由来のMBCがTM換算で16~34%検出され、アルミナカートリッジ処理でTMの分解がかなり起こっていることが示された。近藤ら⁸⁾のアルミナカートリッジ精製法ではTMを酢酸エチルに溶解してカートリッジに負荷しているが、酢酸エチルには表1に示したようにTMを分解する可能性が強いため酢酸エチルを他の溶媒に変更する必要があると考えられた。そこで、負荷溶媒として酢酸エチルの代わりにアセトニトリル及びジクロロメタンを用い、アルミナカートリッジ処理におけるTMの回収率を求めた。その結果、表5に示したようにアセトニトリルを用いた場合の方が回収率が良く、TM由来のMBCも含めたTMの回収率は83~94%であった。TMのアルミナカートリッジ処理操作中の分解は食品試料で差が見られ、食品試料の方がTMの分解割合が高かった。ジクロロメタンを用いた場合水に比べキュウリとメロンのTMの回収率が低かったが、これはジクロロメタン負荷液と共にTMが流出したことが原因であった。以上の結果から、アルミナカートリッジ精製の負荷溶媒にはアセトニトリルを用いることとした。

表5. 負荷溶媒としてアセトニトリル及びジクロロメタンを用いた時のアルミナカートリッジ処理におけるTMの回収率

試料	TM添加量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	TM回収率 (%)	
		アセトニトリル負荷	ジクロロメタン負荷
水	1.0	86.0 (3.6)	87.1 (3.9)
		84.6 (3.1)	85.5 (3.3)
キュウリ	1.0	73.6 (21.3)	15.7 (15.7)
メロン	1.0	68.0 (15.7)	6.5 (6.0)

(): TMの分解により生成したMBCより換算したTM%

4. HPLC条件の検討

近藤らは移動相にメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)を用いてUV278nmでTM及びMBCを測定している。種々の農産物から得られたTM用試験溶液を近藤らのHPLC条件で測定したところ、農産物によってTM及びMBCの測定が困難な場合があった。移動相としてはアセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)でもTM及びMBCの測定が可能であることから、この2つの移動相における食品由来の妨害物質の影響を比較検討した。結果を表6に示した。TMの測定に対してはアセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)の方が良好で、いずれの農産物にも妨害ピークの存在は認められなかったことからTMの測定にはこの移動相を用いることとした。MBCの測定に対してはメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)の方が良好であったが、MBCはTMと同時に検出定量されることからアセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)で妨害ピークが存在する白菜、レタス及びナスのみをメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)で測定することとした。なお、MBCはUV278nm以外にもケイ光をEX285nm, EM315nmで測定することが可能であるため両方法を併用して測定することとした。

上記の検討で設定したHPLC条件で測定した米、大豆、ナス、ニンジン及びグレープフルーツのTM用試験溶液のクロマトグラムを図1に示した。

表6. 2つの移動相における食品由来の妨害物質の影響

試料	アセトニトリル-0.01MKH ₂ PO ₄ (4:6)		メタノール-0.01MKH ₂ PO ₄ (1:1)	
	TM	MBC	TM	MBC
	UV278nm	UV278nm 及びケイ光	UV278nm	UV278nm 及びケイ光
大豆	○	△	○	△
白菜	△	×	×	△
レタス	○	×	×	△
ナス	△	×	×	△
ネギ	△	△	×	○
ニンジン	○	○	△	○
ピーマン	○	○	○	○
キュウリ	△	△	○	△
オレング	△	△	×	△
レモン	△	△	△	×
グレープフルーツ	△	△	×	○
メロン	○	○	○	○

○: 保持時間及び付近に妨害ピークなし
 △: 保持時間付近に妨害ピーク存在(標準ピークと分離)
 ×: 保持時間に妨害ピーク存在(標準ピークと重なる)
 ケイ光波長: Ex285nm, Em315nm

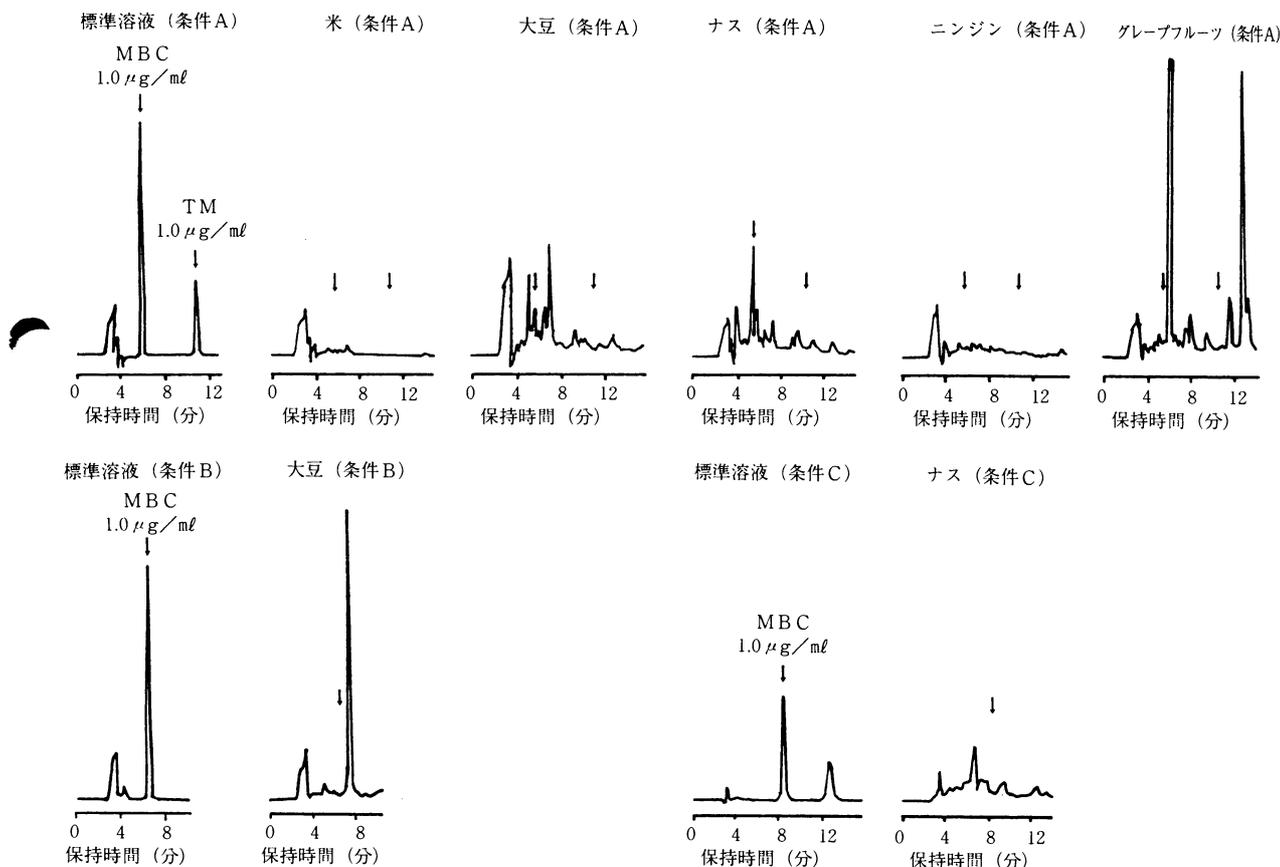


図1 標準溶液及び農産物から得られたTM用試験溶液の高速液体クロマトグラム

HPLC条件A: 移動相; アセトニトリル-0.01MKH₂PO₄(4:6), 検出; UV278nm
 HPLC条件B: 移動相; アセトニトリル-0.01MKH₂PO₄(4:6), 検出; ケイ光 Ex285nm, Em315nm
 HPLC条件C: 移動相; メタノール-0.01MKH₂PO₄(1:1), 検出; UV278nm

5. 各農産物におけるTMの添加回収率

TMが不検出の21種の農産物にTMを0.5 μg/gとなるように添加し、TM画分における回収率を求めた。結果を表7に示した。未変化のTMとMBCに変化したTMの合計の回収率は72.9~90.7%で農産物による大きな差はなく、実用上十分な回収率が得られた。MBCに変化したTMは添加したTMの4.9~69.8%で、農産物の種類によって大きな差が見られ、アルミナカートリッジ処理操作でのTMの分解が農産物の種類によって大きく異な

表7. 農産物におけるチオファネートメチル (TM) の添加回収率
添加量: 0.5 μg/g

農作物名	未変化TM 回収率(%)	MBCに変化した TM回収率(%)	合計TM 回収率(%)
米	80.6	7.1	87.7
小麦	60.5	23.1	83.6
大豆	51.7	23.4	75.1
小豆	65.1	21.6	86.7
バレイショ	76.3	11.8	88.1
テンサイ	79.5	4.9	84.4
白菜	50.9	36.2	87.1
レタ	78.8	10.5	89.3
ナス	71.1	11.7	82.8
タマネギ	81.7	9.0	90.7
ネギ	63.9	18.7	82.6
アスパラガス	73.1	13.7	86.8
ニンジン	40.4	45.3	85.7
トマト	60.1	29.7	89.8
ピーマン	50.1	22.9	72.9
キュウリ	61.9	19.0	80.9
レモン	48.8	37.1	85.9
オレンジ	11.7	69.8	81.5
グレープフルーツ	29.9	45.9	75.8
カキ	49.6	34.8	84.4
メロン	60.3	21.0	81.3

各回収率は3試行の平均値を示す

ていることが分かった。この結果からアルミナカートリッジ処理操作でのTMの分解には食品成分が強く関与しているものと推測された。

なお、各農産物に0.5 μg/gのペノミル及びカルベンダジムを添加した時、ペノミル及びカルベンダジム由来のMBCのTM画分への移行率は0~4.2%でごく僅かであり、ペノミルやカルベンダジムの共存がTMと同程度の量であればTMの測定値に対する影響はほとんどないと思われる。

IV まとめ

近藤らによって開発されたTMのHPLCによる定量法について追試検討し、種々の農産物に適用可能な方法に改良した。

1. TMの抽出方法は操作の迅速化を目的にホモジナイズ抽出に変え、吸引ろ過後の濃縮操作は除いた。

2. 精製用溶媒としてジクロロメタン-ヘキサン(1:1)混液、エチルエーテル-ヘキサン(1:1)混液、ジクロロメタン、エチルエーテル及びメタノールの5種の溶媒が濃縮操作時の安定化剤のDEGの添加条件下で使用可能であった。酢酸エチルはT

Mの分解をまねくため精製用溶媒として不適であった。

3. 近藤らのケイソウ土カラム精製法は水試料におけるTMの回収率が非常に低く、試料によって回収率が低下する恐れがあった。これに対し、液-液分配抽出精製法は水及び食品試料のいずれにおいても良好な回収率を示し、またTMとペノミルやカルベンダジム由来のMBCの分別が可能でアルミナカートリッジ精製で生成するTM由来のMBCとペノミルやカルベンダジム由来のMBCを分けることができることから、液-液分配抽出精製法を用いることとした。液-液分配抽出に用いる溶媒としてはジクロロメタンが最適であった。

近藤らのアルミナカートリッジ精製法は負荷溶媒として酢酸エチルを使用しているためTMの分解が起こり非常に低い回収率を示した。そこで、TMの分解の起こりにくいアセトニトリルを負荷溶媒として使用することとした。

4. TMの測定に用いる移動相としては近藤らのメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)よりアセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)の方が妨害物質の影響を受けないため、アセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)を用いることとした。MBCの測定に対してはメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)の方が良好であったが、MBCはTMと同時に検出定量されることからアセトニトリル-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(4:6)で妨害ピークが存在する農産物のみをメタノール-0.01Mリン酸二水素カリウム溶液(1:1)で測定することとした。MBCはUV278nm以外にもケイ光EX285nm, EM315nmで測定することが可能であるため両方法を併用して測定することとした。

5. 本法での21種の農産物における0.5 μg/gのTMの回収率は72.9~90.7%で、実用上十分な回収率が得られた。MBCに変化したTMは添加したTMの4.9~69.8%で、農産物の種類によって大きな差が見られた。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、貴重な資料をお送りいただいた大分県衛生環境研究センター化学部 立花敏弘先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 後藤真康, 加藤誠哉: 増補 残留農薬分析法, 148-150, ソフトサイエンス社, 東京, 1987.
- 2) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針・理化学編, 134-136, 日本食品衛生協会, 東京, 1991.
- 3) 農薬環境保全対策研究会編: 農薬登録残留基準 残留農薬基準ハンドブック, 471-474, 化学工業日報社, 東京, 1995.
- 4) 後藤真康, 加藤誠哉: 増補 残留農薬分析法, 190-192, ソフトサイエンス社, 東京, 1987.
- 5) 茶谷祐行, 筒井剛毅, 太田真由美, 足立 透(1993): かんきつ類中の6種ポストハーベスト農薬の系統的分析法, 京都府衛公研年報, 38, 9-16.
- 6) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針・理化学編, 136-138, 日本食品衛生協会, 東京, 1991.

高速液体クロマトグラフィーによる農産物中のチオファネートメチルの定量

- 7) 農業環境保全対策研究会編：農業登録保留基準 残留農薬基準ハンドブック，843-845，化学工業日報社，東京，1995.
- 8) 近藤 巖，前川吉明，熊谷昌士（1994）：高速液体クロマトグラフィーによる果実中のペノミル及びチオファネートメチルの迅速同時分析，食衛誌，35，8-12.