

GC-FPD による食品中の残留農薬の分析

—小麦粉中の残留有機リン系農薬の分析—

長坂 尚子, 近藤陽太郎

Simultaneous Determination of Chlorpyrifos-methyl and Malathion in Wheat Flours by GC-FPD

Naoko Nagasaka and Yôtarô Kondo

The residual organophosphorus pesticides of chlorpyrifos-methyl and malathion in wheat flours were analyzed by gas chromatography with flame-photometric detector (GC-FPD). Organophosphorus pesticides were extracted with acetone from 20g of the samples and the extract was treated with an aqueous phosphoric acid-ammonium chloride solution. The solution was filtered in the presence of Celite 545 and the filtrate was concentrated to give an aqueous solution. The solution was extracted with ethyl acetate and then washed with 2% sodium chloride solution. After drying over anhydrous sodium sulfate, the extract was evaporated to dryness and reconstituted in 5ml of acetone. The resulting solution was used as an analytical sample without further cleanup. Chlorpyrifos-methyl was detected from 12 among 21 flour samples with a concentration range of 0.01–0.37 $\mu\text{g/g}$ and malathion was found in 7 among 21 samples with a concentration range of 0.01–0.15 $\mu\text{g/g}$. The detection limit was 0.005 $\mu\text{g/g}$ for wheat flours.

はじめに

有機リン系農薬は、第二次世界大戦後普及し、現在世界中で最も使用頻度の高い農薬である。安定で残留性の高い有機塩素系農薬が使えなくなり、それに代わるものとして用いられるようになったが、毒性が強く、農業従事者に中毒者を出すと共に、自殺や他殺目的での使用も頻発し、代表的な薬毒物とされている。また言われているほど分解性は良くなく、しばしば野菜や果物、そして加工食品からも数多く検出されている¹⁻⁶⁾。私たちが毎日摂取する農薬の量はごく微量であるため、急性毒性としてすぐに表だって現れてくるわけではない。しかし、ごく微量であっても残留農薬がもたらす害に、化学物質過敏症 (chemically sensitive patient) という症状がある。この症状は、微量の化学物質を長期間摂取することによって引き起こされ、皮膚・神経・眼・血管等にアレルギー症状が複雑に現れるものである³⁻⁶⁾。その原因のひとつとして、食品中に残留する有機リン

系農薬の慢性的な摂取が疑われている。有機リン系農薬を成人で1日に1 μg 毎日吸入し続けると発症すると言われている。現在の食生活は、洋風化傾向にあり、1日のうち1回はパン食であるという人は多いはずだ。日本は世界でも有数の小麦消費国であり、1998年の調査では、一年間に消費される小麦の量は約598万トンである。国別の輸入量はアメリカ310万トン(54%)、カナダ152万トン(26%)、オーストラリア114万トン(20%)である。国産小麦の生産量は約22万トンで、そのうち食パンに使用される国産小麦は約8%と極めて少ないので、外国産小麦を使用したものがほとんどである。日本では収穫後の農薬使用は認められていないが、主要輸入国であるアメリカ、カナダやオーストラリアでは収穫後に農薬を使用することが認められているので、所謂ポストハーベスト農薬(収穫後処理農薬)が残留する危険性が高い。ポストハーベスト農薬は、収穫の一定期間前に使用されるプレハーベスト農薬に比べ、消費者にわたるまでの期間が短く、倉庫貯蔵のため太陽や雨などの自然分解による減少が少なく、残留量がその分高くなると考えられている。さらに、輸

入農産物に対する残留農薬基準の設定法は、国内に基準がないものは、政府が原則として FAO/WHO、アメリカとオーストラリアで決められた三つの基準のうちから、最も大きい数値を採用していたので、世界で最も緩い基準値になっている。この3国でのポストハーベスト農薬の使用は、クロルピリホスメチルについてはアメリカとオーストラリアで認可され、マラチオンはアメリカとカナダにおいて認可されている^{4,5)}。

食パンに限らず小麦粉を用いた食品は、うどんやパスタ、ケーキやビスケットから天ぷら衣に至るまで、様々な形で利用されていることを考えると、小麦粉製品を摂取しない日はないとも言える。野菜や果実のような生で摂取する食品に対しては、残留農薬の危険性がよく注目されるが、小麦粉製品のような加工食品中の残留農薬を気にかけている人は少ないように思われる。そこで、小麦に対する農薬のこれまでの検出例⁷⁻¹⁰⁾をもとに、日常の食生活で使用する機会の多い市販小麦粉を対象に、有機リン系農薬であるクロルピリホスメチルとマラチオンの残留量を GC-FPD を用いて同時分析したので報告する。

実験方法

1. 試料

京都市内で購入した小麦粉、小麦胚芽、小麦ふすま、天ぷら粉、ホットケーキミックス粉、ハンバーガー用パンなどを用いた。

2. 試薬

1) 有機リン系農薬

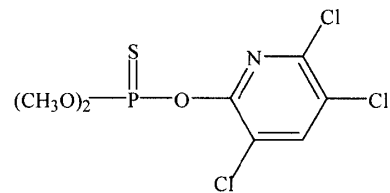
和光純薬工業（株）製を使用した。

A. クロルピリホスメチル Chlorpyrifos-methyl: ダウ・ケミカル社が開発した有機リン剤で、野菜、イネなど広範囲の害虫に有効である。残留基準はない。

- <一般名> Chlorpyrifos-methyl
- <種類名> クロルピリホスメチル
- <商品名> レルダン
- <分子式> $C_7H_7Cl_3NO_3PS$
- <分子量> 322.5
- <化学名> O,O-dimethyl-O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl-phosphorothioate
- <外観> 無色結晶
- <融点> 45.5-46.5°C
- <溶解性> 水 4mg/l (24°C), アセトン 6400mg/l (24°C), ベンゼン 5200mg/l (24°C),

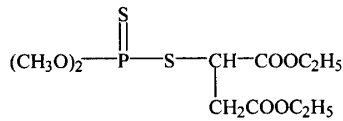
ジエチルエーテル 4800mg/l (24°C), クロロホルム 3500mg/l (24°C), メタノール 390mg/l (24°C), ヘキサン 230g/kg (24°C)

- <安定性> 中性溶液で安定, 酸およびアルカリ溶液で分解
- <登録保留基準値> 米 (玄米) (0.01ppm), 野菜 (0.03ppm), てんさい (0.03ppm)
- <ADI> 0.01mg/kg/day
- <環境動態特性> 土壌中半減期 1.5-33日



B. マラチオン Malathion: 有機リン系殺虫剤で、ウンカ・ヨコバイ類、アブラムシ、スリップスなどの吸汁性害虫に効力を示す。蠅、蚊などの衛生害虫駆除、動物、家畜舎の害虫駆除に使用されている。また、外国では穀物などに保存時の害虫防除、いわゆるポストハーベスト処理として使用される。催奇形性がある。

- <一般名> Malathion
- <種類名> マラソン
- <商品名> マラソン
- <分子式> $C_{10}H_{19}O_6PS_2$
- <分子量> 330.36
- <化学式> S-1,2-bis(ethoxycarbonyl)-ethyl-O,O-dimethyl-phosphorodithioate
- <外観> 淡褐色液体
- <融点> 2.85°C
- <沸点> 156-157°C (0.7mmHg)
- <溶解性> 水 145mg/l (25°C)。アルコール, エステル, ケトン, エーテル, ベンゼン, クロロホルムなどの有機溶媒に易溶。石油エーテルに僅溶
- <安定性> 中性で比較的安定, 酸およびアルカリで分解
- <残留基準値> 米 (玄米) (0.1ppm), 小麦 (8.0ppm), 小麦粉 (1.2ppm), 野菜 (2.0ppm)
- <ADI> 0.02mg/kg/day



2) 溶媒

アセトンとアセトニトリルはナカライテスク(株)製, 酢酸エチルは和光純薬工業(株)製を使用した。

3) 試薬

セライト 545, 塩化アンモニウムはナカライテスク(株)製, 無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム, リン酸は和光純薬工業(株)製のものを使用した。

4) 標準溶液

農薬標準品 100mg を正確に量り採ってアセトンに溶かして 100ml (1mg/ml) とし, 標準原液とした。これを実験のつど, 適宜アセトンで希釈して標準溶液を調製した。

3. 装置

ガスクロマトグラフ: 日立製作所 G-5000 型 GC-FPD (スプリット付き)

検出器: 日立製作所 炎光光度検出器 (FPD)

キャピラリーカラム: J & W SCIENTIFIC DB-1 ; 内径 0.32mm × 長さ 60m 膜厚 0.25 μm

記録計: 島津製作所 クロマトパック C-R6A

GC-FPD 操作条件: 注入口温度 250°C; 検出器温度 280°C; カラム温度 昇温 140°C (1分) → 5°C/min → 240°C (4分); キャリヤー窒素 240kPa; 検出器フィルター 525nm; 試料注入量 4 μl

4. 試験試料の調製

1) 農薬の検出限界

GC-FPD の対象農薬に対する検出限界を調べるため, 0.001-0.1 μg/ml の農薬標準溶液を調製し, その 4 μl を注入した。

2) 検量線の作成

0.005-1.0 μg/g の農薬標準溶液を調製し, その 4 μl を GC-FPD に注入した。ピーク面積と農薬標準溶液の濃度から検量線を作成した。

3) 試験溶液の調製法

試験溶液の調製は, 既存の公定法^{11, 12)} や報告されたもの¹³⁾ を参考にした修正法を用いた。本研究で用いた試験溶液の調製法を図 1 に示す。

試料 20g を共栓付き三角フラスコに採取する。水 20ml を加え, 30 分間放置し, アセトン 80ml を加え, 激しく 10 分間振とうする。セライト 545 を約 5mm の厚さに敷いた吸引漏斗に混合液を注ぎ, ろ液を三角フラスコに回収する。残渣にアセトン 20ml を加え, 再び吸引ろ過し, ろ液を合わせる。塩化ア

ンモニウム 10g とリン酸 20ml を水 800ml に溶かした凝固液 100ml とセライト 545 5g をろ液に加え, 混合液をとときかき混ぜながら 30-40 分間放置する。混合液を吸引ろ過し, ろ液をナス型フラスコに回収する。残渣に 40% 含水アセトン 20ml を加え, 再び吸引ろ過し, ろ液を合わせる。ロータリーエバポレーターを用いて 35°C の水浴中で約 100ml まで濃縮する。濃縮液を分液漏斗に移し, 2% 塩化ナトリウム溶液 200ml と酢酸エチル 100ml を加え, 5 分間振とうし, しばらく放置する。分液後, 酢酸エチル層 (上層) に 2% 塩化ナトリウム溶液 100ml を加え, 1 分間振とうし, しばらく放置する。下層は廃棄し, 上層を三角フラスコに回収する。初めに分取した水層を分液漏斗に移し, 酢酸エチル 50ml を加え, 5 分間振とうし, しばらく放置する。水層は廃棄し, 酢酸エチル層を三角フラスコに合わせる。合わせた酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウム 10-20g を加え, 脱水する。吸引ろ過し, ろ液をロータリーエバポレーターを用いて 35°C の水浴中で約 3ml まで濃縮する。濃縮液をアセトンで 5ml に定容し, 試験溶液とする。

4) 添加回収試験

5 μg/ml 濃度の混合 2 種農薬標準溶液 1ml を試料 20g に添加し, 本法を用いて試験溶液を調製し, 農薬の回収率を求めた。

5. 農薬分析操作

残留農薬分析における一連の操作は, 一般に抽出 → 転溶・脱水 → 精製 (クリーンアップ) → 測定 の順に行われる。抽出に用いられる溶媒には, 多くの試料には水分が含まれるため, 水と混ざり易い極性溶媒が用いられる。以前はアセトニトリルが主流であったが, 水分除去性に優れたアセトニトリル (b.p 81.6°C) よりも, 安価で揮発しやすく, 濃縮, 除去が容易に行えるため, アセトン (b.p 56.5°C) による抽出が主流になっている。ろ過により極性の高いアセトンに溶けなかった極性の低い物質の除去が行われる。続いて転溶・脱水操作を行うが, このままではアセトン溶液から水を取り除くのが困難なため, 農薬を一旦水と混ざりにくい非極性溶媒に溶解 (転溶) した後脱水を行う。有機リン系農薬分析において, ジクロロメタンの転溶率がよいことから, 転溶溶媒として用いられることが多いが, ジクロロメタンは塩素化合物で毒性があり, しかも揮発性で分解されにくく, 環境に放出され易いため, 長期にわたり環境を汚染することが懸念されるので, ジクロロメタンに比べて毒性の低い酢酸エチルを用いるこ

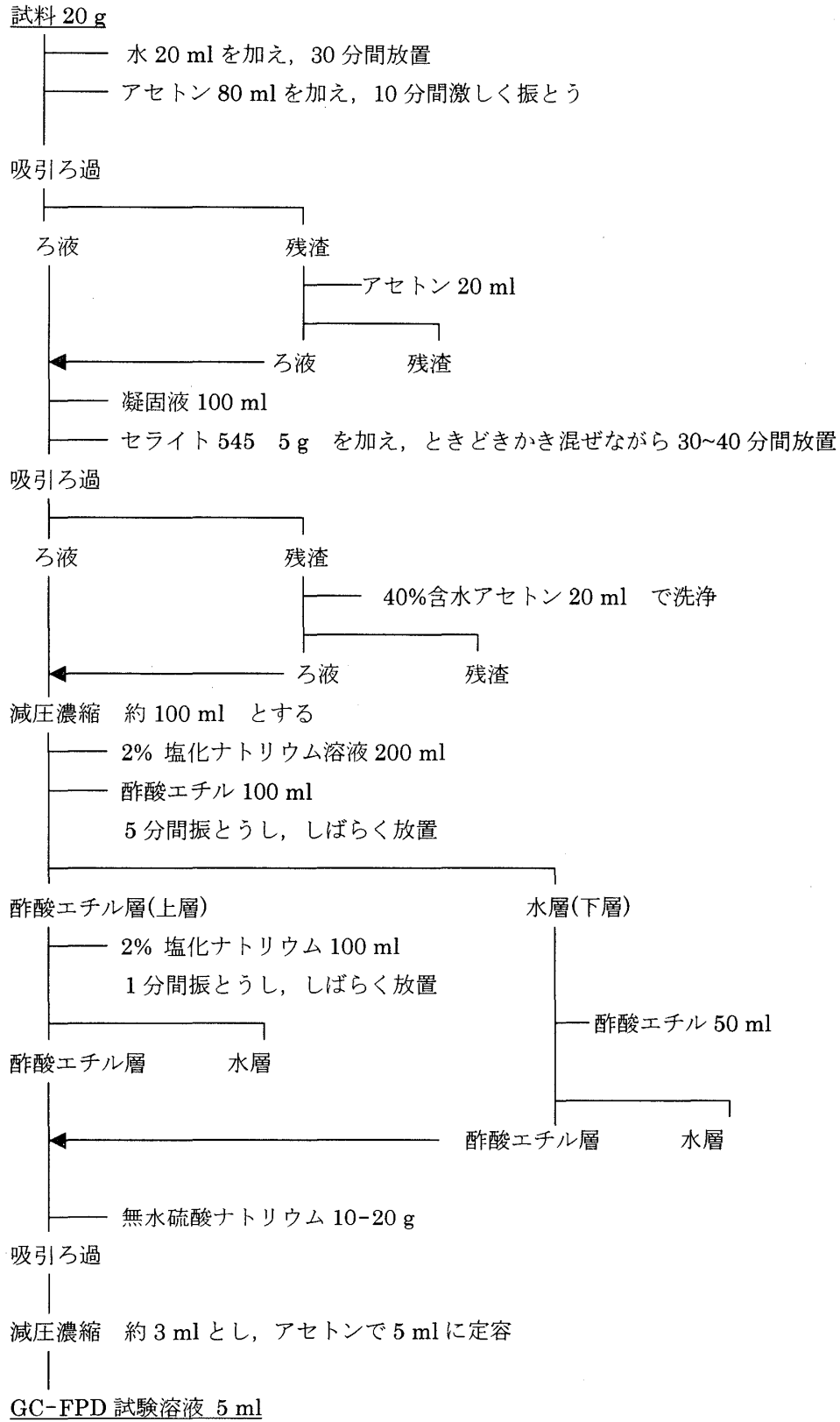


図 1 小麦粉試料中の残留農薬の抽出法

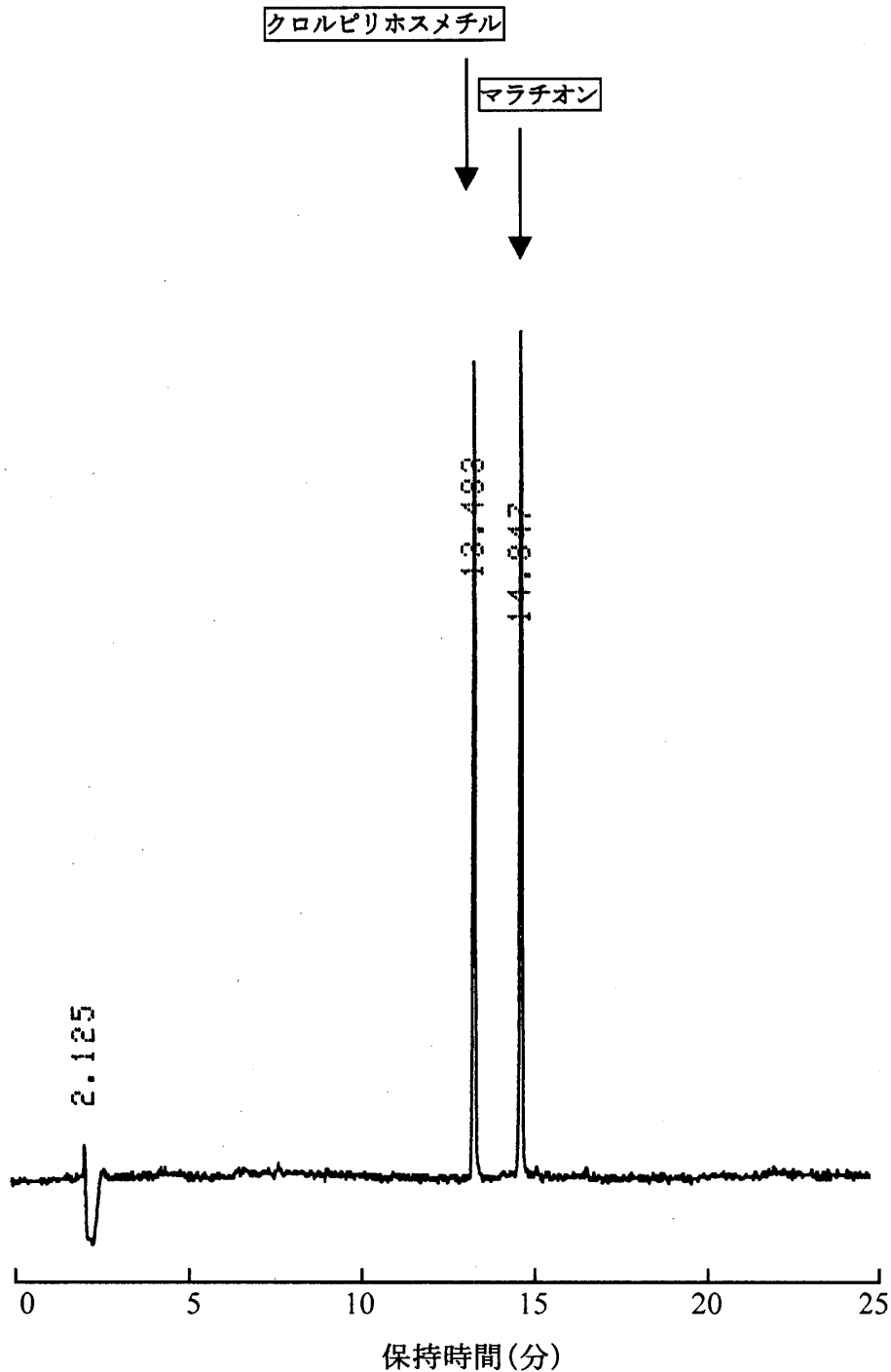


図2 標準農薬クロルピリホスと馬拉チオンの GC-FPD クロマトグラム

とにした。転溶操作には、電解質である塩化ナトリウム水溶液を加え、塩析効果を利用して抽出効率の向上とエマルジョン生成の防止を行っている。これにより、酢酸エチルと水が分離し易くなる。溶媒中に溶け込んだ水をさらに無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、溶媒を濃縮すると分析用抽出液ができる。抽出液中には農薬のみでなく、多くの天然成分も同時に抽出されるため、これら農薬以外の成分をできる限り取り除く操作が精製（クリーンアップ）で、

農薬分析の最も大切な工程である。小麦粉のような脂肪成分を多く含む試料は、エマルジョンが起りやすく、これを防止するため直接脂肪を除くアセトニトリル・ヘキサン分配法^{14,15)}や Sep-pak C₁₈ カートリッジを用いるクロマト法^{15,16)}が工夫されている。本実験法では、有機リン系農薬に対して選択性の高い分析法である炎光光度検出器付きガスクロマトグラフィー（GC-FPD）を用いて測定を行うので、手間の掛かる精製操作を省略できると考え、転溶操

表 1 小麦粉中の残留農薬量

銘柄	農薬 ($\mu\text{g/g}$)	
	クロルピリホスメチル	マラチオン
<国産小麦>		
(株) 創健社 薄力粉	検出されず	痕跡
コープ神戸 薄力粉	0.01	検出されず
桜井食品 (株) 中力粉	検出されず	0.01
(有) パイオニア企画 強力粉	検出されず	痕跡
カドヤ (株) 小麦ふすま	検出されず	検出されず
<外国産小麦>		
日清製粉 (株) 薄力粉	0.04	0.01
日本製粉 (株) 薄力粉	0.05	検出されず
コプロ (株) 薄力粉	0.12	0.02
井澤製粉 (株) 薄力粉	検出されず	痕跡
日清製粉 (株) 強力粉	0.01	0.01
(有) パイオニア企画 強力粉	0.01	検出されず
(有) 私の台所 強力粉 全粒粉	0.22	0.05
京都市立学校給食パン用小麦粉	0.02	0.01
アリサン (有) 無農薬栽培無漂白小麦粉	検出されず	検出されず
(有) 私の台所 小麦胚芽	0.01	痕跡
日清ファルマ (株) 小麦胚芽	検出されず	検出されず
(有) パイオニア企画 小麦ふすま	0.37	0.15
日清ファルマ (株) 小麦ふすま	検出されず*	検出されず*
昭和産業 (株) 天ぷら粉	0.02	検出されず
(株) 永谷園 ホットケーキミックス	0.03	検出されず
マクドナルド ハンバーガー用パン	検出されず	検出されず

* クロルピリホスメチルとマラチオンは検出されなかったが、保持時間 10.6 分の付近に他の農薬と思われるピークが高濃度で検出された。

作前のアセトン抽出液に塩化アンモニウムーリン酸溶液を加え凝固液とし、前処理する方法¹³⁾を用いた。この操作によりアセトン抽出液から試料由来の色素や他の妨害物質などの共雑物を凝固・沈殿させることができる。同じ過程で酢酸亜鉛を用いる方法¹⁶⁻¹⁹⁾も報告されているが、小麦粉については思わしい結果が得られなかった。

結果と考察

1. 抽出、精製方法の検討

試料からの有機リン系農薬の抽出には、クロルピリホスメチルとマラチオンの溶解性が高いアセトンを用いた。アセトンを留去した後に使用する転溶溶媒には、幾分水の溶解性が高いものの環境汚染の少ない酢酸エチルを使用した。分光法を用いる GC-FPD が有機リン系農薬の検出に対して選択性が高いと考えられるので、脱脂処理は特に行わなかった。添加回収試験では、試料 20 g に 5 $\mu\text{g/ml}$ 濃度の混合 2 種農薬標準溶液 1 ml を添加し、本法に従って試験溶液の調製を 3 回行い、農薬の平均回収率を求めた。

クロルピリホスメチル、マラチオン共に、98.5%以上の高回収率を示した。また、検出限界を希釈法で求めたところ、0.005 $\mu\text{g/g}$ であり良好な結果が得られ、本法が分析方法として十分使用できることが分かった。農薬の定量は、クロルピリホスメチル、マラチオンについて 0.005 $\mu\text{g/g}$ -1.0 $\mu\text{g/g}$ の範囲で検量線を作成して行った。なお、標準農薬 2 種の検量線は、良好な直線性が得られた。図 2 に混合標準溶液のガスクロマトグラムを示した。

2. 小麦粉中の残留農薬

市販されている小麦粉、小麦胚芽、小麦ふすま、天ぷら粉、ホットケーキミックス粉、ハンバーガー用パンなどについて分析を行ったところ (表 1), 21 検体中 13 検体から農薬が検出された。その内訳は、国産小麦を使用した小麦粉 5 検体のうち 1 検体からクロルピリホスメチル (0.01 $\mu\text{g/g}$) を、またもう 1 検体からマラチオン (0.01 $\mu\text{g/g}$) を検出した。外国産小麦を使用した小麦粉 16 検体では、11 検体にクロルピリホスメチル (0.01-0.37 $\mu\text{g/g}$), 6 検体にマラチオン (0.01-0.15 $\mu\text{g/g}$) が検出された。そのうち

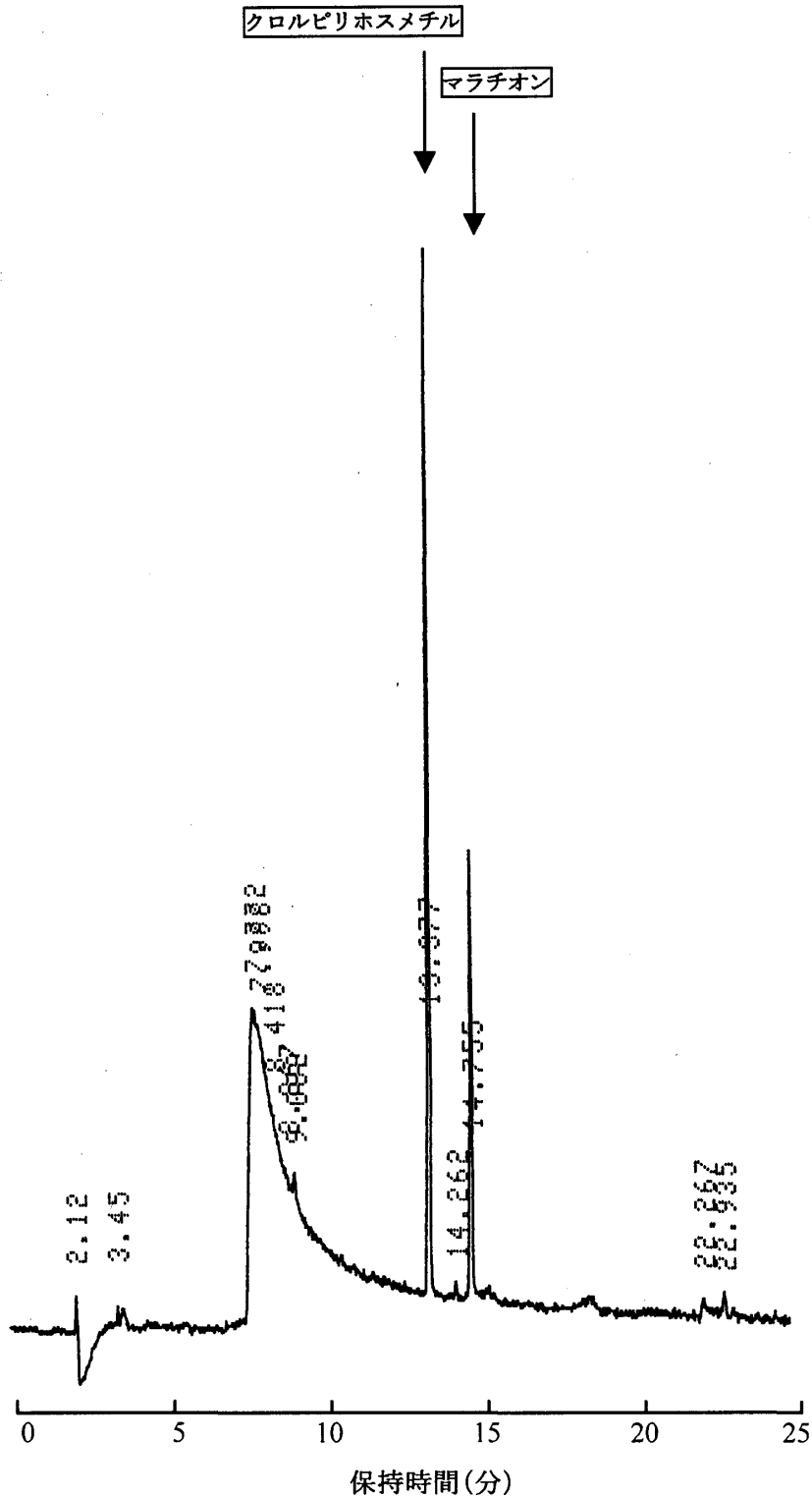


図 3 市販小麦ふすま (パイオニア企画) 中の残留農薬クロルピリホスと馬拉チオンの GC-FPD クロマトグラム
試料当りに換算すると、クロルピリホスは $0.37 \mu\text{g/g}$ に、馬拉チオンは $0.15 \mu\text{g/g}$ に相当する。

6 検体はクロルピリホスメチルと馬拉チオンの両方が検出された。表皮部分を含む小麦ふすまでは、外国産の 1 検体からクロルピリホスメチル ($0.37 \mu\text{g/g}$) と馬拉チオン ($0.15 \mu\text{g/g}$) が高濃度で検出され (図 3)、また、表皮を分離せず製造する小麦全粒粉でも、

外国産の 1 検体からクロルピリホスメチル ($0.22 \mu\text{g/g}$) と馬拉チオン ($0.05 \mu\text{g/g}$) が高濃度で検出された。小麦に散布された農薬は、小麦の表皮部分である「ふすま」に残留しやすい傾向が見られた。小麦粉のみではなく、小麦粉を使用した小麦粉加

表 2 対象農薬の穀類に対する残留基準値

農作物	クロルピリホスメチル* ($\mu\text{g/g}$)	マラチオン ($\mu\text{g/g}$)
小麦	10**	8.0
小麦粉	2**	1.2
米 (玄米)	—	0.1
大麦	—	2.0
そば	—	2.0

* 2002 年においては、日本では残留基準値は定められていない。

** 日本では残留基準値が設定されていないため、FAO/WHO の国際最大残留基準値を示した。

工製品中にも農薬が残留することが報告されている²⁰⁻²⁴⁾。これらの場合、加熱温度が高いほど農薬は分解・揮散されるが、カステラやビスケット等では、製造上での水の添加により中心部まで十分に温度が上昇しにくいいため加工後にも残留しやすいとしている。また、麺類に含まれる極性の高い農薬は、ゆでる過程で減少するが、脂溶性の高いクロルピリホスメチルは、ゆでた後にも残留している。一方、マラチオンはアルカリで分解されやすいため、かん水を使用する中華麺では残留率は低い、うどんやパスタ等では残留率は高いという報告²⁵⁾がある。小麦粉は、野菜や果実のような剥皮や洗浄による農薬の除去操作がなく、脂肪成分が多いことから極性の低

い脂溶性の農薬が残留されやすいと考えられる。以上のことを考えると、クロルピリホスメチルやマラチオンの検出された小麦粉で調理をすることは、残留農薬を食品として直接摂取する原因となると考えられる。

食品衛生法に基づく小麦と小麦粉の残留基準値は、マラチオンにはあるが、クロルピリホスメチルには設定がない(表 2)。本実験でのクロルピリホスメチルの検出値は $0.01\text{--}0.37\ \mu\text{g/g}$ で、FAO/WHO の国際最大残留基準値の $2\ \mu\text{g/g}$ と比較すると本実験の検出値は $1/200\text{--}1/5$ の値であった。一方、マラチオンの基準値は $1.2\ \mu\text{g/g}$ であり、本実験でのマラチオンの検出値は $0.01\text{--}0.15\ \mu\text{g/g}$ なので、これは基準値の $1/120\text{--}1/8$ の値であった。しかし、基準値以下とはいえマラチオンには催奇形性があるとされているため、食品の摂取による慢性毒性が表れてくる可能性も考えられる。また、米での基準値 $0.1\ \mu\text{g/g}$ と比較すると $1.2\ \mu\text{g/g}$ という基準値は高く、小麦消費量が増えている現在においては甘い基準値とも言える。

現在学校給食で用いられるパン用小麦粉にはアメリカやカナダ産の小麦を使用した小麦粉が用いられている。今回用いた試料からは基準値を下回るが、クロルピリホスメチル ($0.02\ \mu\text{g/g}$) とマラチオン ($0.01\ \mu\text{g/g}$) がともに検出された(図 4)。学校給食

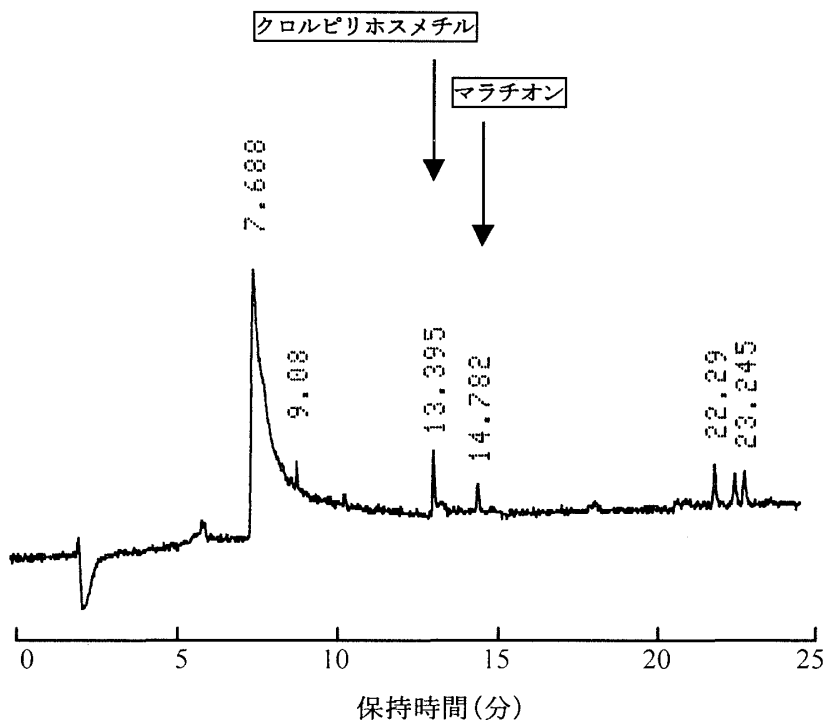


図 4 学校給食用小麦粉中の残留農薬クロルピリホスとマラチオンの GC-FPD クロマトグラム
試料当たりに換算すると、クロルピリホスは $0.02\ \mu\text{g/g}$ に、マラチオンは $0.01\ \mu\text{g/g}$ に相当する。

用の小麦粉は経済性から、外皮に近い部分も用いた準一等粉であるので⁴⁾、農薬が外皮に残留しやすいこと、外国産小麦にはポストハーベスト農薬が使用されることを考えると、このような小麦粉を用いた場合、今回の結果から分かるように農薬が学校給食用パン中に残留する危険性が十分考えられる。その量は微量であっても、成長期で感受性の高い子供にとっては、化学物質過敏症等の被害を受ける恐れがあるだろう。

ま と め

日本では、国産小麦の生産量が少ないため、市販されている小麦粉には外国産小麦が使用されることが多いが、外国産小麦を用いた小麦粉からポストハーベスト農薬使用のためと思われる残留農薬が、16 検体のうち 11 検体とかなりの頻度で検出された。このような小麦粉を用いて製造されたパンやパスタ等は、確実に有機リン系農薬の摂取源となる。健康志向から全粒粉を用いた全粒粉パンなどが市場に回っているが、農薬は小麦の表皮(ふすま)部分に残留しやすい傾向があるため、表皮部分を用いて製造するこのようなパンの喫食は、一方で有機リン系農薬の慢性的な摂取につながる事が予想され、化学物質過敏症などのアレルギーによる健康被害が増大する恐れがあると考えられる。外国でポストハーベスト農薬を使用したような農産物の輸入を日本が認めないことが最も重要だと考えられるが、今回の結果から分かるように、少数ではあるが、外国産小麦粉のなかにもポストハーベスト農薬を検出しない製品もあることから、このような農薬を使用していない、安全と思われる小麦の選別輸入を促すとともに、国産小麦の生産を拡大していくことが大切であろう。また、学校給食用のパンについては、国産小麦粉を使うなど残留農薬に対して早急な対策がなされるべきである。

文 献

- 1) 吉田武美：衛生化学，40，486 (1994)
- 2) 植村振作，河村 宏，辻万千子，富田重行，前田静夫：農薬毒性の事典，三省堂，東京 (1988)
- 3) 渡辺雄二：食卓の化学毒物事典，三一書房，東京 (1995)
- 4) 小若順一：食品添加農薬 気をつけよう輸入食品 2，学陽社，東京 (1993)
- 5) 小若順一，三宅征子：生活衛生，36，3 (1992)
- 6) 小若順一：食品と暮らしの安全，134，33 (2000)
- 7) 永山敏広，小林麻紀，塩田寛子，田村行弘：食品衛生学雑誌，36，643 (1995)
- 8) 永山敏広，真木俊夫，観 公子，飯田真美，川合由華，二島太一郎：食品衛生学雑誌，30，438 (1989)
- 9) 渡邊知保：食品衛生学雑誌，33，305 (1992)
- 10) 永山敏広，小林麻紀，伊藤正子，塩田寛子，友松俊夫：食品衛生学雑誌，37，411 (1996)
- 11) 農薬残留分析法研究班編：最新農薬の残留分析法，中央法規出版，東京 (1995)
- 12) 厚生省生活衛生局食品化学課編：残留農薬分析法 Draft，社団法人日本食品衛生協会，東京 (1986)
- 13) K. Sasaki, T. Suzuki and Y. Saito: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70, 460 (1987)
- 14) 長南隆夫：北海道衛生研究所報，41，5 (1991)
- 15) K. Yoshii, Y. Tsumura, S. Ishimitsu, Y. Tomigai and K. Nakamuro: *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 2502 (2000)
- 16) 坂井 亨，今村倫子，佐藤 誠，小川正彦，志村恭子，大熊和行，森 善宣，倉田英雄，大井田隆，久松由東，溝口次夫，鈴木澄子，中澤裕之：食品衛生学雑誌，35，636 (1994)
- 17) 外海泰秀，津村ゆかり，中村優美子，伊藤誉志男：食品衛生学雑誌，33，449 (1992)
- 18) K. Adachi, N. Ohokuni and T. Mitsuhashi: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67, 798 (1984)
- 19) M. Toyoda, K. Adachi, T. Ida, K. Noda and N. Minagawa: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 73, 770 (1990)
- 20) 堀 義弘，長南隆夫，佐藤正幸，岡田迪徳：食品衛生学雑誌，33，144 (1992)
- 21) 津村ゆかり，長谷川新，関口幸弘，中村優美子，外海泰秀，伊藤誉志男：食品衛生学雑誌，35，1 (1994)
- 22) 有田俊幸：食品衛生学雑誌，35，34 (1994)
- 23) 伊東正則，佐藤 正，吉田晶子，阿部敦子，鈴木恵子：食品衛生研究，46，25 (1996)
- 24) 河村葉子，武田明治，内山 充，堺 敬一，石川英樹：食品衛生学雑誌，21，70 (1980)
- 25) 有田俊幸：食品衛生学雑誌，35，34 (1994)