

2 稲わら及び稲発酵粗飼料中のベンフラカルブ及びカルボスルファンの液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による同時分析法の開発

齊木 雅一*, 平田 絵理香*, 近藤 勝*, 船水 悦子*

Development of Simultaneous Determination Method of Benfuracarb and Carbosulfan in Rice Straw and Whole-Crop Rice Silage by LC-MS/MS

SAIKI Masakazu*, HIRATA Erika*, KONDO Masaru* and FUNAMIZU Etsuko*

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

We have developed a quantitative determination method of the concentration of benfuracarb and carbosulfan in rice straw and whole-crop rice silage (WCRS) using a liquid-chromatograph electrospray-ionization tandem mass spectrometer (LC-ESI-MS/MS).

Having added silver nitrate solution and phosphate buffer (pH 8.0) to a sample, benfuracarb and carbosulfan were extracted with acetone, and the extracted solution was filtered. The filtrate was then diluted with phosphate buffer. Benfuracarb and carbosulfan were extracted from the diluted solution with hexane-ethyl acetate (7:3). The hexane-ethyl acetate layer was purified with a solid phase extraction column (ENVI-Carb/LC-NH₂, Sigma-Aldrich Co. LLC.; St. Louis, MO, USA), and injected into the LC-MS/MS to determine the levels of benfuracarb and carbosulfan. LC separation was then carried out on a ODS column (Mightysil RP-18GP, 2.0 mm i.d. × 150 mm, 5 μm, Kanto Chemical Inc.; Tokyo, Japan) with a gradient of 2 mmol/L ammonium acetate solution and acetonitrile as a mobile phase. In the MS/MS analysis, the positive mode electrospray ionization (ESI+) was used.

Recovery tests were conducted on rice straw and WCRS. Benfuracarb and carbosulfan were added at the levels of 0.7 mg/kg for rice straw, and 1 mg/kg for WCRS respectively. The resulting mean recoveries ranged from 86.6 % to 89.3 % for benfuracarb, and 83.1 % to 83.4 % for carbosulfan respectively. The repeatability in the form of the relative standard deviation (RSD_r) was less than 9.9 % for benfuracarb, and less than 7.2 % for carbosulfan.

Key words: benfuracarb; carbosulfan; liquid-chromatograph tandem mass spectrometer (LC-MS/MS); electrospray ionization (ESI); rice straw; whole-crop rice silage

キーワード：ベンフラカルブ；カルボスルファン；液体クロマトグラフタンデム型質量分析計；エレクトロスプレーイオン化法；稲わら；稲発酵粗飼料

1 緒 言

ベンフラカルブは大塚化学，カルボスルファンは FMC（米国）により開発されたカーバメート系殺虫剤であり，昆虫の神経伝達系に存在するアセチルコリンエステラーゼの活性を阻害することにより殺虫活性を示すと考えられている¹⁾。我が国では，ベンフラカルブは 1986 年に，カルボスルファンは 1983 年に初回農薬登録されている。カルボスルファンについては，飼料中の管理基準値²⁾として，稲わらで 0.7 mg/kg，稲発酵粗飼料（以下「WCRS」という。）で 1 mg/kg が設定されているが，分析法が飼料分析基準³⁾に記載されていない。また，ベンフラカルブについては飼料中

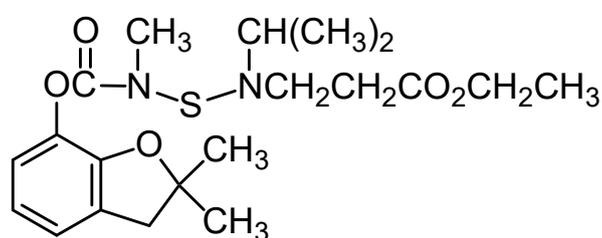
* 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

の基準値は設定されていないものの、ベンフラカルブ及びカルボスルファンの共通代謝・分解物であるカルボフラン又は 3-OH カルボフランが検出された場合、その親化合物を確認するため、ベンフラカルブとカルボスルファンは同時に分析できることが望ましいと考えられる。

財団法人日本食品分析センターが平成 21 年度⁴⁾及び平成 23 年度⁵⁾に飼料中の有害物質等分析法開発委託事業において開発した飼料中のベンフラカルブ及びカルボスルファンの分析法（以下「JFRL 法」という。）を基に、令和 3 年度、顯谷ら⁶⁾が稲わら及び WCRS を対象として飼料分析基準への収載の可否を検討したところ、JFRL 法で用いられているオクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムでは当該農薬の一部が溶出されないことが判明した。

そこで、今回、厚生労働省通知試験法⁷⁾を基に、稲わら及び WCRS 中のベンフラカルブ及びカルボスルファンの液体クロマトグラフトンデム型質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）による同時定量法を開発し、飼料分析基準への収載の可否を検討したので、その概要を報告する。

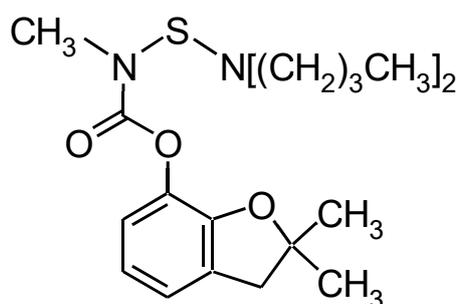
参考にベンフラカルブ及びカルボスルファンの構造式等を Fig. 1 に示した。



Benfuracarb

ethyl *N*-[2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl]oxycarbonyl(methyl)-aminothio]-*N*-isopropyl- β -alaninate

C₂₀H₃₀N₂O₅S MW: 410.53 CAS No.: 82560-54-1



Carbosulfan

2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl(dibutylaminothio)methylcarbamate

C₂₀H₃₂N₂O₃S MW: 380.54 CAS No.: 55285-14-8

Fig. 1 Chemical structure of benfuracarb and carbosulfan

2 実験方法

2.1 試料

稲わらは目開き 1 mm のスクリーンを装着した粉砕機で粉砕し、分析用試料とした。WCRS は

60 °C で 10 時間乾燥後，更に室内に静置して風乾した後，同様に粉碎し，分析用試料とした。

2.2 試薬

1) アセトン，酢酸エチル及びヘキサンは残留農薬・PCB 試験用を用いた。アセトニトリルは残留農薬・PCB 試験用及び LC-MS 用（関東化学製）を用いた。1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液は高速液体クロマトグラフ用（関東化学製）を用いた。硝酸銀，リン酸水素二ナトリウム及びリン酸二水素カリウムは試薬特級を用いた。水は Milli-Q Advantage（Merck Millipore 製）により精製した超純水（JIS K0211 の 5218 に定義された超純水）を用いた。

2) 1/15 mol/L リン酸緩衝液（pH 8.0）

1/15 mol/L リン酸水素二ナトリウム溶液 800 mL に 1/15 mol/L リン酸二水素カリウム溶液 50 mL を加え，更に 1/15 mol/L リン酸二水素カリウム溶液で pH 8.0 に調整した。

3) ベンフラカルブ標準原液

ベンフラカルブ標準品（富士フィルム和光純薬製，純度 99.6%）25 mg を量って 50 mL の全量フラスコに入れ，アセトンを加えて溶かし，更に標線までアセトンを加えてベンフラカルブ標準原液を調製した（この液 1 mL は，ベンフラカルブとして 0.5 mg を含有）。

4) カルボスルファン標準原液

カルボスルファン標準品（富士フィルム和光純薬製，純度 99.8%）25 mg を量って 50 mL の全量フラスコに入れ，アセトンを加えて溶かし，更に標線までアセトンを加えてカルボスルファン標準原液を調製した（この液 1 mL は，カルボスルファンとして 0.5 mg を含有）。

5) 混合標準液

各標準原液 1 mL を 50 mL の全量フラスコに入れて混合し，更に標線までアセトンを加えて混合標準原液を調製した（この液 1 mL は，ベンフラカルブ及びカルボスルファンとして各 10 µg を含有）。

使用に際して，混合標準原液の一部を，アセトニトリルで正確に希釈し，1 mL 中にベンフラカルブ及びカルボスルファンとして 0.05，0.075，0.1，0.25，0.5，0.75，1，2，3，4 及び 5 ng を含有する混合標準液を調製した。

2.3 装置及び器具

1) 粉碎機：SM 100 Retsch 製（1 mm スクリーン，回転数（仕様）1430 rpm）

2) 振り混ぜ機：レシプロシェーカー SR-2W タイテック製（使用時振動数 300 rpm）

3) グラファイトカーボン／アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム（以下「ミニカラム」という。）：ENVI-Carb/LC-NH₂（500 mg/500 mg）Sigma-Aldrich 製

4) LC-MS/MS：

LC 部：ACQUITY UPLC System Waters 製

MS 部：Quattro Premier XE Waters 製

2.4 定量方法

1) 抽出

分析試料 10 g を量って 500 mL の共栓三角フラスコに入れ，0.1 mol/L 硝酸銀溶液 2 mL 及び 1/15 mol/L リン酸緩衝液 30 mL を加え，30 分間静置後，更にアセトン 120 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 40 mL で洗浄し，同様に吸

引り過した。更に全量フラスコの標線までアセトンを加えた。この液を、液液分配に供する試料溶液とした。

2) 液液分配

試料溶液の一部を 1/15 mol/L リン酸緩衝液で正確に 20 倍に希釈した。希釈液 2 mL を 10 mL 共栓遠心沈殿管に正確に入れ、1/15 mol/L リン酸緩衝液 1 mL を加えた後、ヘキササン-酢酸エチル (7+3) 5 mL を正確に加え、栓をしてボルテックスミキサーを用いて 30 秒間激しくかき混ぜた。100×g で 5 秒間遠心分離し、上層 (ヘキササン-酢酸エチル層) をカラム処理に供する試料溶液とした。

3) カラム処理

ミニカラムを酢酸エチル 5 mL 及びヘキササン 5 mL で洗浄した。50 mL のなす形フラスコをカラムの下に置き、試料溶液 2 mL をミニカラムに正確に入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流下し、ベンフラカルブ及びカルボスルファンを流出させた。更に、ヘキササン-酢酸エチル (7+3) 8 mL をミニカラムに加え、同様に流出させた。流出液を 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。アセトニトリル 2 mL を正確に加えて残留物を溶かし、LC-MS/MS による測定に供する試料溶液とした。

4) LC-MS/MS による測定

試料溶液及び各混合標準液各 2 µL を LC-MS/MS に注入し、選択反応検出 (以下「SRM」という。) クロマトグラムを得た。測定条件を Table 1 及び 2 に示した。

Table 1 Operation conditions of LC-MS/MS

Column	Mightysil RP-18GP (2 mm i.d. × 150 mm, 5 µm), Kanto Chemical
Mobile phase	2 mmol/L ammonium acetate – acetonitrile (1:1) → 3 min → (1:19) (hold for 15 min) → (1:1) (hold for 5 min)
Flow rate	0.2 mL/min
Column temperature	40 °C
Detector	Quadrupole mass spectrometer
Ionization	Electrospray ionization (ESI) (Positive ion mode)
Ion source temperature	120 °C
Desolvation gas	N ₂ (800 L/h, 400 °C)
Cone gas	N ₂ (50 L/h)
Capillary voltage	2.5 kV
Collision gas	Ar (0.25 mL/min)

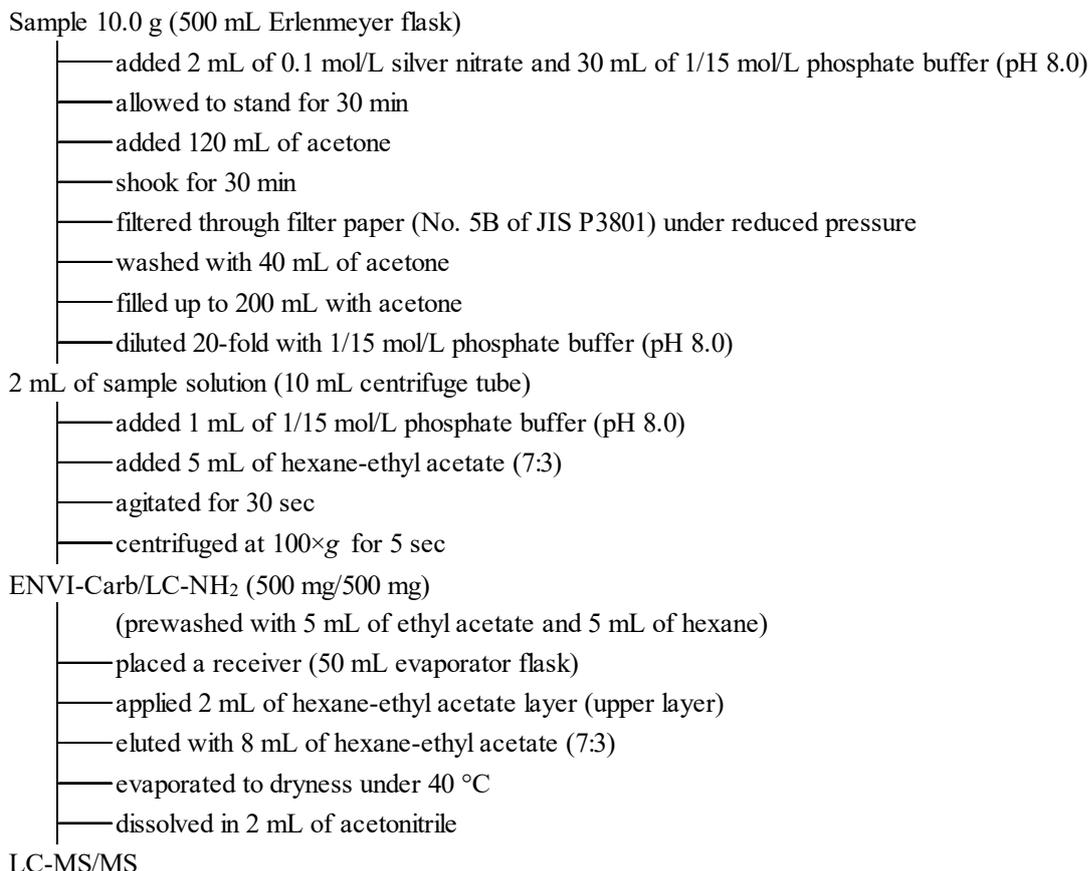
Table 2 MS/MS parameters

Target	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion		Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
		Quantifier (<i>m/z</i>)	Qualifier (<i>m/z</i>)		
Benfuracarb	411	195	-	46	31
		-	190	46	17
Carbosulfan	381	118	-	21	27
		-	160	21	21

5) 計 算

得られた SRM 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、試料中のベンフラカルブ量及びカルボスルファン量を算出した。

なお、定量法の概要を Scheme 1 に示した。



Scheme 1 Analytical procedure for benfuracarb and carbosulfan in rice straw and whole-crop silage (WCRS)

2.5 液液分配に用いる抽出溶媒及び抽出回数確認

稲わら及び WCRS を 2.4 の 1) に従って抽出、ろ過及び定容した液 2.5 mL を 50 mL の全量フラスコに分取した。これにベンフラカルブ及びカルボスルファンとして稲わらに 0.7 mg/kg 相当量、WCRS に 2 mg/kg 相当量を添加し標線まで 1/15 mol/L リン酸緩衝液を加えた。この液 2 mL を 10 mL 共栓遠心沈殿管に正確に入れ、1/15 mol/L リン酸緩衝液 1 mL を加えた後、ヘキサン、ヘキサノン-酢酸エチル (7+3) 又はヘキサノン-酢酸エチル (1+1) 5 mL をそれぞれ正確に加え、ボルテックスミキサーを用いて 30 秒間激しくかき混ぜた。100×g で 5 秒間遠心分離し、ヘキサノン-酢酸エチル層 2 mL を 50 mL なす形フラスコに正確に入れ、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。アセトニトリル 2 mL を正確に加えて残留物を溶かし、2.4 の 4) 及び 5) に従い定量し、回収率を求めた。先の共栓遠心沈殿管の下層 (水層) 全量を別の 10 mL 共栓遠心沈殿管に入れ、ヘキサン、ヘキサノン-酢酸エチル (7+3) 又はヘキサノン-酢酸エチル (1+1) 5 mL をそれぞれ正確に加え、同様に回収率を求めた。

2.6 添加回収試験

2.2 の 3)及び 4)のベンフラカルブ標準原液及びカルボスルファン標準原液をアセトニトリルで正確に希釈し添加に用いた。

ベンフラカルブ及びカルボスルファンとしてそれぞれ、稲わらに 0.7 mg/kg 相当量（最終試料溶液中で 0.7 ng/mL），WCRS に原物換算して 1 mg/kg 相当量（同 2.25 ng/mL）になるようにそれぞれ添加後よく混合し、一夜静置した後に 2.4 に従って定量し、平均回収率及び繰返し精度を求めた。

なお、WCRS への添加は風乾物試料に対してベンフラカルブ及びカルボスルファンとして 2.25 mg/kg 相当量になるよう行い、原物中濃度への換算は、原物中及び風乾物中の水分含有量を 60 % 及び 10 % と想定して、原物（水分含有量 60 %）中濃度＝風乾物（水分含有量 10 %）中濃度／2.25 の式により行った。

3 結果及び考察

3.1 液液分配に用いる抽出溶媒及び抽出回数検討

令和 3 年度、ベンフラカルブ及びカルボスルファンの添加回収試験において飼料分析基準別表 3 の試験法の妥当性確認法ガイドライン（以下「妥当性確認法ガイドライン」という。）に定められた目標値を満たす結果が得られなかった。その原因を調査したところ、スチレンジビニルベンゼン共重合体ミニカラム等の高い保持能力を持つ逆相のミニカラムからはヘキサンなどの無極性溶媒を用いても十分に溶出しないこと、多孔性ケイソウ土カラムからは酢酸エチルを用いても十分に溶出しないことが判明した。そこで、厚生労働省通知試験法を参考に、液液分配による精製を検討することとした。

厚生労働省通知試験法では、抽出液に 10 w/v%塩化ナトリウム溶液を加えヘキサン－酢酸エチル（1+1）100 mL 及び 50 mL で 2 回振り混ぜ抽出を行っている。操作の簡略化及び溶媒等の試薬の使用量削減のために遠心沈殿管を用いる方法として、2.5 に従って検討を行った。その結果は Table 3 のとおりであり、ヘキサンをを用いた場合は、1 回目の抽出で 70 % 以上回収され、2 回目も一部が回収されたが、ヘキサン－酢酸エチル（7+3）及びヘキサン－酢酸エチル（1+1）では 1 回目の抽出で 80 % 以上回収され、2 回目は検出されなかった。そこで、次のカラム処理操作への水の混入を最小限にするため、酢酸エチルの割合が少ないヘキサン－酢酸エチル（7+3）5 mL で 1 回抽出を行うこととした。

Table 3 Recoveries on extraction solvents and extraction numbers of the liquid-liquid partition

Pesticides	Samples	Solvents	Recovery (%)		
			First time	Second time	Total
Benfuracarb	Rice straw	Hexane	89	0	89
		Hexane-ethyl acetate (7:3)	85	0	85
		Hexane-ethyl acetate (1:1)	86	0	86
	WCRS	Hexane	98	1	98
		Hexane-ethyl acetate (7:3)	97	0	97
		Hexane-ethyl acetate (1:1)	96	0	96
Carbosulfan	Rice straw	Hexane	73	1	74
		Hexane-ethyl acetate (7:3)	84	0	84
		Hexane-ethyl acetate (1:1)	81	0	81
	WCRS	Hexane	70	14	84
		Hexane-ethyl acetate (7:3)	96	0	96
		Hexane-ethyl acetate (1:1)	101	0	101

n = 3

3.2 グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムからの流出画分の確認

厚生労働省通知試験法では、液液分配の抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水、ろ過、濃縮乾固後にグラファイトカーボンミニカラム及びアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラムの2種類のミニカラムを用いて精製している。そこで、操作の簡略化のために、液液分配のヘキサナー酢酸エチル層の一部を直接グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムに負荷して精製する方法の検討を行った。

稲わらを 2.4 の 1)から 2)により調製し、得られた試料溶液にベンフラカルブ及びカルボスルファンとして 0.7 mg/kg 相当量（最終試料溶液中で 0.7 ng/mL 相当量）を添加した後、2.4 3)に準じてミニカラムからの流出画分を確認した。その結果は Table 4 のとおりであり、ヘキサナー酢酸エチル（7+3）0~10 mL の画分でベンフラカルブ及びカルボスルファンが流出し、10~20 mL の画分に溶出は認められなかった。このことから、ヘキサナー酢酸エチル（7+3）10 mL（試料溶液 2 mL 及び流出溶媒 8 mL）で流出させることとした。

Table 4 Elution pattern of benfuracarb and carbosulfan from ENVI-Carb/LC-NH₂

Pesticides	Recovery (%)		Total
	Hexane-ethyl acetate (7:3)		
	0~10 mL	10~20 mL	
Benfuracarb	97	0	97
Carbosulfan	99	0	99

n = 3

3.3 妨害物質の検討

稲わら 3 検体及び WCRS 3 検体を用い、本法により調製した試料溶液を LC-MS/MS に注入し、得られた SRM クロマトグラムを確認したところ、いずれの試料においてもベンフラカルブ及び

カルボスルファンの選択性を妨げるピークは認められなかった。
 なお、得られた SRM クロマトグラムの一例を Fig. 2 に示した。

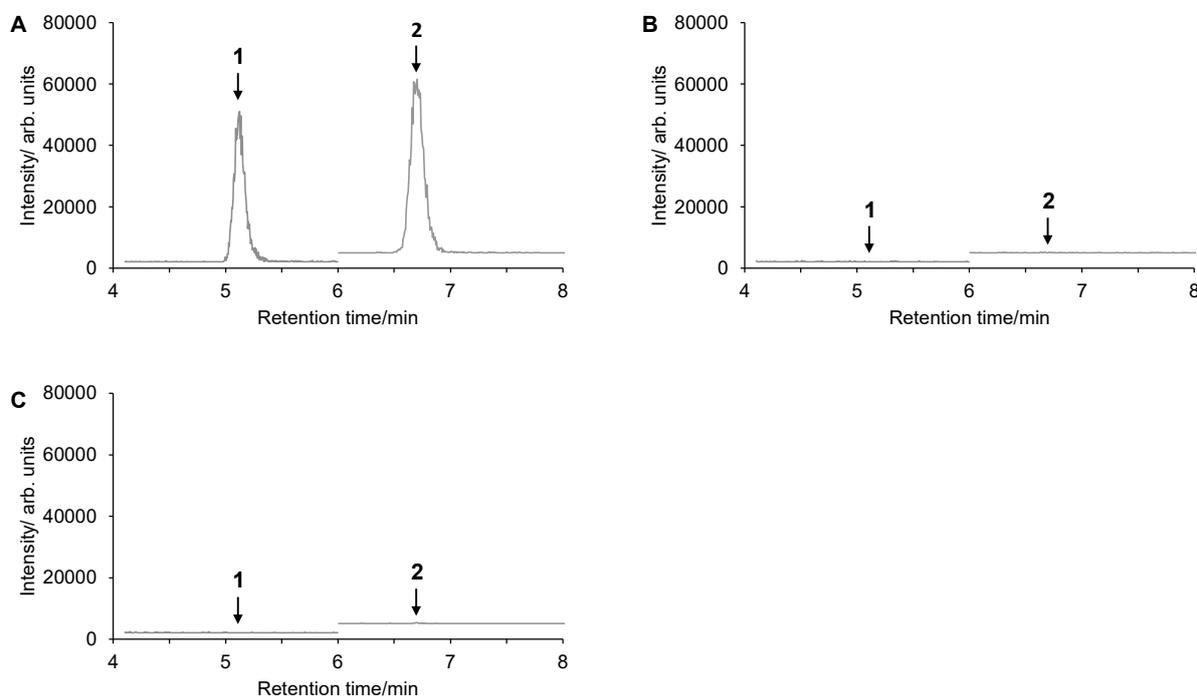


Fig. 2 Typical selected reaction monitoring (SRM) chromatograms of benfuracarb and carbosulfan in standard and blank sample solutions

(LC-MS/MS conditions are shown in Table 1 and 2. Arrows indicate the retention times of 1: benfuracarb and 2: carbosulfan. The baselines are shifted for display.)

A: Standard solution (0.1 ng/mL: 0.2 pg as each pesticide)

B: Sample solution of rice straw

C: Sample solution of WCRS

3.4 マトリックス効果の確認

2.4 の 1)から 3)により調製した稲わらのブランク試料溶液にベンフラカルブ及びカルボスルファンとしてそれぞれ 0.7 mg/kg 相当量 (最終試料溶液中でそれぞれ 0.7 ng/mL 相当量) , WCRS のブランク試料溶液に同 2.25 mg/kg 相当量 (同 2.25 ng/mL 相当量) をそれぞれ添加した各マトリックス標準液について, 2.2 の 5)に従って調製した同濃度のベンフラカルブ及びカルボスルファン標準液に対するピーク面積比を確認したところ, Table 5 のとおりであり, 試料マトリックスの測定値への顕著な影響は認められなかった。

Table 5 Matrix effect study

Pesticides	Samples	Concentration of pesticides		Matrix effect ^{b)} (%)
		Matrix standard solution (ng/mL)	Sample ^{a)} (mg/kg air-dry matter)	
Benfuracarb	Rice straw	0.7	0.7	89
	WCRS	2.25	2.25	94
Carbosulfan	Rice straw	0.7	0.7	91
	WCRS	2.25	2.25	92

$n = 3$

a) Converted from the concentration in matrix standard solution

b) Ratio of peak area of pesticides in the presence of matrix to that in the absence of matrix

3.5 添加回収試験

2.6 により添加回収試験を実施した。その結果は Table 6 のとおり、ベンフラカルブについては平均回収率は 86.6~89.3%，その繰返し精度は相対標準偏差 (RSD_r) としては 9.9%以下、カルボスルファンについては平均回収率は 83.1~83.4%， RSD_r は 7.2%以下の成績が得られ、妥当性確認法ガイドラインに定められた目標値（真度：70%以上 120%以下，精度：0.7 mg/kg では 17%以下，2.25 mg/kg では 14%以下）を満たしていた。

なお，得られた SRM クロマトグラムの一例を Fig. 3 に示した。

Table 6 Recoveries for benfuracarb and carbosulfan

Pesticides	Spiked level (mg/kg original matter) ^{a)}	Rice Straw		WCRS	
		Recovery ^{b)} (%)	RSD_r ^{c)} (%)	Recovery ^{b)} (%)	RSD_r ^{c)} (%)
Benfuracarb	0.7	86.6	9.9	—	—
	1	—	—	89.3	8.5
Carbosulfan	0.7	83.4	7.2	—	—
	1	—	—	83.1	5.2

—: Not tested

a) The benfuracarb and carbosulfan were spiked to air-dried WCRS samples one night prior to extraction. The spiked level was 2.25 mg/kg as air-dry basis for benfuracarb and carbosulfan. The levels of pesticides as fed basis were calculated with following equation on the assumption that the moisture content of WCRS samples was 60% for fed basis and 10% for air-dry basis.

The levels of pesticides as fed basis (moisture 60%)

= the levels of pesticides as air-dry basis (moisture 10%) / 2.25

b) Mean ($n = 5$)

c) Relative standard deviation of repeatability

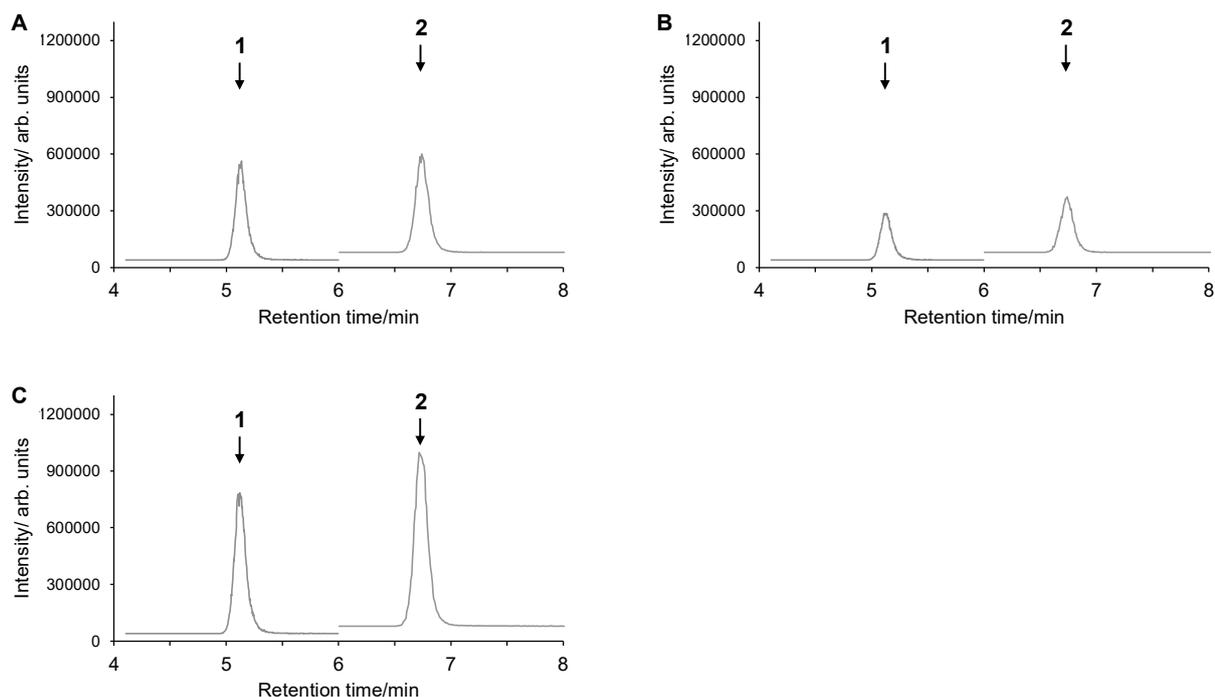


Fig. 3 Typical SRM chromatograms of benfuracarb and carbosulfan in standard and spiked sample solutions

(LC-MS/MS conditions are shown in Table 1 and 2. Arrows indicate the peaks of 1: benfuracarb and 2: carbosulfan. The baselines are shifted for display.)

A: Standard solution (1 ng/mL: 2 pg as benfuracarb and carbosulfan)

B: Sample solution of rice straw (spiked at 0.7 mg/kg of benfuracarb and carbosulfan (as 0.7 ng/mL in sample solution))

C: Sample solution of WCRS (spiked at 2.25 mg/kg fed basis of benfuracarb and carbosulfan (as 2.25 ng/mL in sample solution))

4 まとめ

稲わら及び WCRS 中に残留するベンフラカルブ及びカルボスルファンについて、厚生労働省通知試験法を基に、LC-MS/MS による定量法の飼料分析基準への収載の可否を検討したところ、以下の結果が得られた。

- 1) 操作の簡略化及び試薬の使用量削減のため厚生労働省通知試験法から、ヘキサナー酢酸エチル (7+3) で 1 回液液分配を行い、ヘキサナー酢酸エチル層をグラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムに直接負荷し精製する方法に変更した。
- 2) 稲わら及び WCRS について、本法に従って得られたクロマトグラムには、選択性を妨げるピークは認められなかった。
- 3) 本法に従い得られた試料溶液についてマトリックス効果を確認した結果、試料マトリックスの測定値への顕著な影響は認められなかった。

- 4) 稲わらにベンフラカルブ及びカルボスルファンとして各 0.7 mg/kg 相当量, WCRS に原物中に換算して各 1 mg/kg 相当量を添加し, 本法に従って 5 点併行分析を実施し, 回収率及び繰返し精度を求めたところ, 妥当性確認法ガイドラインに定められた真度及び併行精度の目標値を満たしていた.

文 献

- 1) 環境省中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会 (第 78 回) : 水質汚濁に係る農薬登録基準として環境大臣の定める基準の設定に関する資料, 令和 2 年 11 月 17 日 (2020).
- 2) 農林水産省畜産局長通知: 飼料の有害物質の指導基準及び管理基準について, 昭和 63 年 10 月 14 日, 63 畜 B 第 2050 号 (1988).
- 3) 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).
- 4) 財団法人日本食品分析センター: 平成 21 年度飼料中の有害物質等分析法開発委託事業 飼料中の有害物質等の分析法の開発 (2009).
- 5) 財団法人日本食品分析センター: 平成 23 年度飼料中の有害物質等分析法開発委託事業 飼料中の有害物質等の分析法の開発 (2011).
- 6) 顯谷 久典, 近藤 勝, 船水 悦子, 荒木 愛, 青山 幸二: 稲わら中のベンフラカルブ及びカルボスルファンの液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による同時分析法の開発, 飼料研究報告, 47, 62-72 (2022).
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法, 平成 17 年 1 月 24 日, 食安発第 0124001 号 (2005).