多摩川における溶存有機化合物の検索と定量

尹 順子, 寺口 智美, 朱 曉明, 岩島 清

(株)環境管理センター・環境基礎研究所

(〒192-01 八王子市下恩方町323-1)

[平成6年2月25日受理]

Identification and analysis of dissolved organic compounds in Tamagawa River.

Sun-Ja YUN, Tomomi TERAGUCHI, Xiao-Ming ZHU,
and Kiyoshi IWASHIMA

Environmental Control Center Co., Ltd.,

The Institute of Basic Environmental Research

(323-1 Shimoongata-machi, Hachioji, Tokyo 192-01)

[Received February, 25, 1994]

Summary

Organic components in the water of Tamagawa River were analyzed by GC/MS to study the influence of chemicals from the river basin. Eighty-one kinds of compounds containing n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, plasticizers, fatty acids, pesticides, etc. were identified. Organophosphoric acid triesters (TCEP, TBXP, TBP, TPP), pesticides (CAT, IBP, diazinon, atrazin, MBPMC, chlorpyrifos, bromacil) and aroma chemical (galaxolide) were detected in water samples at five locations by using solid phase extraction. Among four organophosphoric acid triesters tested, TCEP showed the highest concentration (370~7.3ng/l) and TPP was the lowest (1.0~6.0 ng/l). Among all the pesticides tested, CAT showed the highest concentration (110ng/l~not detectable) and bromacil was undetectable. Galaxolide was detected in all of samples and ranged from 0.7ng/l to 100ng/l. It seems possible that galaxolide can be an indicator compound in domestic sewage water due to the increased concentrations toward downstream.

Key Words: Tamagawa River, Solid phase extraction, GC-MS Identification, Organic compounds, Galaxolide

1. はじめに

化学物質の使用量は産業及び生活の高度化、多様化に伴い、種類、量ともに、増加の一途をたどっており、その数は数百万種とも一千万種とも言われる。現在、化審法に基づく既存化学物質ハンドブックに記載される物質数は、約23000種(1988年現在)¹⁾に及び、環境庁による調査では1974年から1992年までに、716種の調査対

象物質の内、約36%の257物質が環境中から検出されている²⁾。特に人間活動の盛んな都市域では、多くの化学物質が使用され、環境中に放出されている。それらは様々な供給経路を通じて河川中へ流入すると考えられ、河川中の化学物質は流域の都市構造や生活様式を反映すると考えられる。

本研究では都市河川に影響をおよぼす主要な化学物質を明らかにすると同時に、それらの主要な供給源および

供給経路等の環境中での挙動を明らかにすることを目的として、まず典型的な都市河川の一つである多摩川の溶存有機化合物を検索し、その結果から異なる供給源、供給経路を示していると考えられるいくつかの化合物群の実態把握を行った。

2. 河川水中の有機化合物の検索

2.1 試料および分析方法

検索用の試料として1992年12月にFig.1に示したS5において河川水50ℓを採取した。抽出溶媒は残留農薬試験用を蒸留して使用した。石英ろ紙、無水硫酸ナトリウム、シリカゲル等は600℃で5時間焼成したものを用い、その他は溶媒で洗浄して操作中の汚染を極力回避した。

試料はろ過した後、ジクロロメタンで10分間の振とう抽出を行った。同様の操作を繰り返し2回分をあわせて抽出液とした。抽出液は脱水後ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した後ヘキサンに溶かし、シリカゲルカラム（1cmφ×15.5cm）に添加した。分画は以下のような溶出溶媒を用いて行った。n-ヘキサン（18ml）、n-ヘキサン/ジエチルエーテル（9：1，18ml×2）、ヘキサン/ジエチルエーテル（7：3，18ml×2）、ヘキサン/ジエチルエーテル（1：1，18ml×2）、ジエ

チルエーテル（18ml）およびメタノール（18ml）である。それぞれのフラクションは窒素気流下で100μℓまで濃縮し、GC/MSによる測定を行った。

GC/MS装置および操作条件は以下の通り。

装置：Hewlett Packard 5890Ⅱ，5971A

カラム：ultra-1（0.2mmφ×25m×0.33μm）またはDB-17（0.25mmφ×30m×0.25μm）

カラム温度：60℃で1分間保持した後120℃まで30℃/minで昇温，120℃から280℃または300℃まで7℃/minで昇温後5分間または10分間保持

キャリアーガス：He，0.23ml/minまたは0.44ml/min

注入口：オンカラム方式，カラム温度+3℃

トランスファーライン温度：280℃

イオン化法：EI

イオン化電圧：70eV

検出された化合物ごとの操作条件はTable 1に示した。

2.2 結果および考察

1992年12月に採取した試料についてGC/MSにより同定した有機化合物をTable 1に示し、代表的なトータル

Fig. 1 Sampling location

S1: Hamura-zeki, S2: Haijima-bashi, S3: Sekido-bashi, S4: Komai Komae city,
S5: Maruko-bashi

Table 1 Compounds identified in water of Tamagawa river

	Fraction number*	Retention time	GC/MS condition**
Aliphatic hydrocarbons			
1 n-Alkane C ₁₄ ~C ₃₀	1	11.41 ~32.03	A
2 Squalane	1, 2	28.22	A
3 Squalene	2, 3	29.85	A
Fatty acids and esters			
4 Tetradecanoic acid methyl ester	2	16.26	A
5 Hexadecanoic acid methyl ester	2, 3	19.19	A
6 (Z)-9-Octadecenoic acid methyl ester	2	21.53	A
7 Octadecanoic acid methyl ester	2	21.86	A
8 Eicosanoic acid methyl ester	2	24.34	A
9 Octadecanoic acid butyl ester	2	25.02	A
10 Hexadecanoic acid	7, 8	19.71	C
11 Octadecanoic acid	7, 8	22.33	C
Polycyclic aromatic hydrocarbons			
12 Naphthalene	1	8.09	A
13 Biphenyl	2	10.92	A
14 1,3-Dimethyl-naphthalene	2	11.69	A
15 Ácenaphthylene	2	12.09	A
16 Fluorene	2	14.23	A
17 Phenanthrene	2	17.21	A
18 Anthracene	2	17.37	A
19 Pyrene	2	21.14	A
20 Fluoranthene	2	21.16	A
Plasticizers			
21 Hexanedioic acid dioctyl ester (DOA)	3, 4	25.06	A
22 Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	3, 4	26.65	A
23 Dimethyl phthalate (DMP)	4	11.71	A
24 Diethyl phthalate (DEP)	4	13.94	A
25 Dibutyl phthalate (DBP)	4, 5	19.44	A
26 Butyl benzyl phthalate (BBP)	4	24.27	A
27 Diheptyl phthalate (DHP)	4	25.54	A
28 Citroflex A ¹⁾	5	23.30	A
29 Triphenyl phosphate (TPP)	6	28.17	C
30 Tris(dichloropropyl)phosphate (TDCPP)	7	25.89	C
31 Tributyl phosohate (TBP)	8	14.93	A
32 Tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP)	8, 9	18.83	C
33 Tris(butoxyethyl)phosphate (TBXP)	9	25.30	C
Pesticides			
34 Chlorpyrifos ²⁾	2	19.91	A
35 MEP ³⁾	3	19.17	A
36 Diazinon ⁴⁾	4	17.19	A
37 MBPMC ⁵⁾	5	18.66	A
38 BPMC ⁶⁾	6	15.82	C
39 Atrazine ⁷⁾	6	18.20	C
40 CAT ⁸⁾	6, 7	18.49	C

Table 1 (continued)

		Fraction number*	Retention time	GC/MS condition**
41	Bromacil ⁹⁾	7	22.57	C
42	IBP ¹⁰⁾	8	17.87	A
Others				
43	Dodecanal	2	11.27	A
44	Galaxolide ¹¹⁾	2, 3	18.28	A
45	3,4-Dimethylphenol	3	7.31	A
46	Skatol ¹²⁾	3	10.77	A
47	2-(Methylthio)-benzothiazole	3	14.36	A
48	p-(1,1,3,3,-Tetramethyl-buthyl)phenol	3	14.45	A
49	Diphenylmethanone	3	14.67	A
50	Musk ketone ¹³⁾	3	19.73	A
51	α, α -Dimethyl-benzenemethanol	4	6.63	A
52	Camphor ¹⁴⁾	4	7.52	A
53	Octadecanol	4	21.34	A
54	o-Cresol	5	6.14	A
55	l-Menthol	5	8.01	A
56	α -Terpineol ¹⁵⁾	5	8.21	A
57	Triacetin ¹⁶⁾	5	9.89	A
58	Cholesterol	5	34.30	B
59	BHT ¹⁷⁾	6, 7	12.42	C
60	N-Ethyl-p-toluenesulfonamide	6, 7	17.66	C
61	N-Butyl-benzenesulfonamide	6, 7	19.28	C
62	p-Toluenesulfonamide	7	18.60	C
63	N,N-Diethyl-m-toluamide	8	13.90	A
64	Triethyl citrate	9	15.85	C
65	Caffeine	9	21.19	C

* Fraction numbers (by silica gel column chromatography)

- 1 n-Hexane 1ml~18ml
- 2 n-Hexane/Diethyl ether(9:1) 1ml~18ml
- 3 n-Hexane/Diethyl ether(9:1) 19ml~36ml
- 4 n-Hexane/Diethyl ether(7:3) 1ml~18ml
- 5 n-Hexane/Diethyl ether(7:3) 19ml~36ml
- 6 n-Hexane/Diethyl ether(1:1) 1ml~18ml
- 7 n-Hexane/Diethyl ether(1:1) 19ml~36ml
- 8 Ether 1ml~18ml
- 9 Methanol 1ml~18ml

** GC/MS condition

Detector HP-5971A (Hewlett Packard)

Ionization energy: 70eV (EI)

Gas chromatograph HP-5890 series II (Hewlett Packard)

Transfer line temperature: 280°C

Injection: On-Column mode, oven temperature+3°C

- A Column: ultra-1 (0.2mm ϕ $\times$ 25m $\times$ 0.33 μ m)
 Temperature: 60°C (1min) – 30°C/min – 120°C – 7°C/min – 300°C (5min)
 Carrier gas: He 0.23ml/min
- B Column: ultra-1 (0.2mm ϕ $\times$ 25m $\times$ 0.33 μ m)
 Temperature: 60°C (1min) – 30°C/min – 120°C – 7°C/min – 300°C (10min)
 Carrier gas: He 0.23ml/min
- C Column: DB-17 (0.25mm ϕ $\times$ 30m $\times$ 0.25 μ m)
 Temperature: 60°C (1min) – 30°C/min – 120°C – 7°C/min – 280°C (5min)
 Carrier gas: He 0.44ml/min

- 1) 2-Hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid tributyl ester
- 2) Phosphorothioic acid 0,0-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl)-ester
- 3) Phosphorothioic acid 0,0-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl)ester
- 4) Phosphorothioic acid 0,0-diethyl O-[6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl]ester
- 5) 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol methylcarbamate
- 6) 2-s-Butylphenyl methylcarbamate
- 7) 6-Chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
- 8) 6-Chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
- 9) 5-Bromo-6-methyl-3-(1-methylpropyl)-2,4-(1H,3H)-pyrimidinedione
- 10) Phosphorothioic acid 0,0-bis(1-methylethyl) S-(phenylmethyl)ester
- 11) 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[γ]-2-benzopyrane
- 12) 3-Methyl-1H-indole
- 13) 1-[4-(1,1-Dimethylethyl)-2,6-dimethyl-3,5-dinitrophenyl]ethanone
- 14) (1R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one
- 15) $\alpha, \alpha, 4$ -Trimethyl-3-cyclohexenemethanol
- 16) 1,2,3-Propanetriol triacetate
- 17) 2,6-Di(tert-butyl)-4-methylphenol

イオンクロマトグラムをFig.2およびFig.3に示した。全フラクションから検出されたピークは微小なものまで含めると200本以上にも達したが、その中から入手可能な範囲の標準品を用いて保持時間および質量スペクトルを照合し同定したものである。同定した化合物は脂肪酸炭化水素類 (19種)、多環芳香族炭化水素類 (9種)、脂肪酸・脂肪酸エステル (8種)、可塑剤 (13種)、農薬 (9種)、その他 (23種) を含め81種であった。

Table 1に示したように、産業系および生活系の人間活動に由来する化合物と自然生態系からの寄与が大きい化合物の存在が確認された。人間活動起源物質として、多環芳香族炭化水素類³⁻⁵⁾、可塑剤⁶⁻¹⁰⁾、農薬¹¹⁻¹⁸⁾、香料¹⁹⁾等が検出された。これらの中で化粧品や石鹸等に香料として使用されているガラクソリドは生活系の人間活動起源物質と考えられるが、これまでに環境水についての報告は見られなかった。また生態系由来の化合物と

Fig. 2 Total ion chromatogram of n-hexane/diethyl ether (9:1) fraction. Numbers refer to the compounds listed in Table 1.

Fig. 3 Total ion chromatogram of n-hexane/diethyl ether (7:3) fraction. Numbers refer to the compounds listed in Table 1.

して、*n*-アルカン類や脂肪酸類が検出された。これらは多摩川堆積物²⁰⁾で分析された組成と類似しており、河川に自生する藻類やバクテリアに由来するものと推察された。*n*-アルカン類の一部は石油汚染に由来する可能性もある。

このように、単一物質の濃度は微量ながら、多種類の化学物質の存在が確認されたことは、今後、健全な河川環境の維持、向上のためには多数の物質が混在する系での複合的な影響を考慮した管理の必要性を示唆するものである。

3. 河川水中の有機化合物の定量

河川水中有機化合物の検索結果 (Table 1) から、供給源の特定が困難で非点源的な汚染形態を示すと考えられる可塑剤と、河川生態系への影響が憂慮される農薬¹³⁻¹⁴⁾、および生活雑排水の指標化合物としての可能性が高い香料について、多摩川河川水中での実態を把握するために定量を試みた。可塑剤としては、有機リン酸トリエステル系の TCEP, TBXP, TBP, TPP を、農薬では除草剤としてアトラジン, MBPMC, CAT, プロマシル, 殺菌剤として IBP, 殺虫剤としてダイアジノン, クロルピリホスを、香料としてはガラクソリドを選択した。

3.1 試料および分析方法

1993年8月Fig.1に示したS1～S5において表層水を10ℓずつ採取した。試料はろ過した後、固相カートリッジ (Sep-Pak Plas PS-1) 1本当たり1ℓを通水

(10ml/min以下)し、乾燥後ジクロロメタンで溶出 (3ml/min) した。溶出液はカートリッジ10本分を合わせ無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。次いで窒素気流下で溶媒を除去したのち、内部標準 (1-クロロテトラデカン) 入りのアセトンで100μℓとした。GC/MS測定は2.1と同じ条件でUrtra-1を用いてSIM法により測定した。対象物質のうちガラクソリドはIFF社より提供を受けた。

3.2 回収率および再現性

蒸留水をジクロロメタンで精製した水に12種の化合物を、約200ng/ℓとなるように調製し、3ℓ分について上記の分析法に従って4回操作し、回収率および再現性を検討した。

得られた回収率及び再現性をTable 2に示した。ガラクソリドとTBXPを除いて、8割またはそれ以上の回収率が得られ、再現性は全ての化合物で変動係数6%以内であった。性質の異なる数種類の化合物に対する多成分分析法としては比較的良好な結果が得られた。また同時に行った空操作試験では、対象物質のモニターイオンに重なり、定量値に影響を与える物質は検出されなかった。

3.3 結果および考察

Table 3に5地点での各対象物質の濃度を示した。

3.3.1 有機リン酸トリエステル類

有機リン酸トリエステル類は4種類それぞれが全地点で検出され、濃度レベルはTCEPで高く、TPPで低かつ

Table 2 Recoveries of analytical method with solid phase extraction

Compound	Recovery(%) n=4	C. V. (%)
TCEP	102	3.2
TBXP	61	5.9
TBP	94	5.6
TPP	85	3.4
CAT	95	2.3
IBP	97	4.1
Diazinon	86	1.7
Atrazin	93	2.6
MBPMC	89	1.8
Chlorpyrifos	79	5.4
Bromacil	111	4.3
Galaxolide	62	5.0

Table 3 Concentration of 12 kinds of chemicals in river water (ng/ℓ)

	S1	S2	S3	S4	S5
TCEP	7.3	14	230	220	370
TBXP	7.0	17	150	130	220
TBP	4.5	2.5	58	29	41
TPP	1.0	1.1	4.4	4.9	6.0
CAT	ND*	18	48	90	110
IBP	ND	26	19	29	44
Diazinon	ND	2.4	9.0	5.4	22
Atrazin	ND	ND	9.5	13	15
MBPMC	2.5	3.2	6.9	7.5	12
Chlorpyrifos	ND	0.5	1.7	3.2	5.9
Bromacil	ND	ND	ND	ND	ND
Galaxolide	0.7	2.5	100	92	80

* Not detected

: CAT <0.1, Diazinon <0.6, Atrazin <0.3, Bromacil <1.1

た。有機リン酸トリエステル類についてはこれまでに河川水⁶⁻⁷⁾や河川水の濃度に影響をおよぼす要素としての下水処理放流水⁸⁾、生活雑排水⁸⁾、工場排水⁸⁾、道路上堆積物⁹⁾、雨水⁹⁾、降雨流出水⁹⁾、環境水中での分解¹⁰⁾について報告されている。多摩川において、4種の有機リン酸トリエステルはS3で急激な増加が観察され、TBPを除き最も下流のS5で最高濃度を示した。S3より上流で流入する浅川は多摩川に流入する河川では流量が最も大きく、流域の下水道普及率は32.7%²¹⁾と低いため、多摩川の水質におよぼす影響は大きい。S3より下流で流入する河川である大栗川や野川流域の下水道普及率はそれぞれ80.6%、91.1%²¹⁾と高く、下水処理施設での処理効率が高いとされているTBPやTBXP、TPPの両河川からの供給は少ないと考えられる。TBXPやTPPがS3よりS5で濃度が高かったことは多摩川下流域において下水処理過程を経由しない供給源の存在とその寄与が大きいことを示唆している。

3.3.2 ガラクソリド

ガラクソリドは調査した全地点で検出され、その濃度範囲は0.7~100ng/ℓであった。上述したようにガラクソリドは石鹸や化粧品等に使用されるムスク系香料で生活系から放出されると考えられる。濃度はS3で急激な増加が観られ、生活雑排水混入率の高い浅川の流入による影響を示した。それより下流では緩やかな減少を示し、S5では2割程度の減少が観られた。S3での急激な増加は、一部が生活雑排水に由来すると考えられるTBPやTCEPと同じであったが、S5へ向かっての減少は下水道普及率の高い下流域での供給が少ないことを示している。すなわち、ガラクソリドは生活雑排水に由来し、下水道処理過程で除去されている可能性が高いと考えられる。これはガラクソリドが生活雑排水の指標化合物になりうる可能性を示すものである。

3.3.3 農薬

測定した7種類の農薬の濃度範囲は不検出~110ng/ℓであった。CATの濃度レベルが最も高くプロマシルは全地点で不検出であった。試料を採取した8月下旬は、農用地では農薬散布をほぼ終えた時期に当たり、農薬の濃度は散布時期に比べ低い。淀川水系における調査¹¹⁻¹²⁾では、農耕地を流域にもつ河川でおもに出現する農薬(IBP等)と、都市や住宅地を貫流する河川で濃度が高い農薬(CAT、ダイアジノン等)の分布は明確に異なっているが、多摩川においてはこれらの下流に向かっての濃度変化のパターンには差異が認められなかった。すなわち、水田でおもに施用されるIBPも、都市域の緑化施設等でも使用される多目的施用のCATやダイアジノンもS2で出現し、下流に向かって徐々に増

大した。農業を主幹産業とする地域での農耕地から河川への移行過程^{12,17-18)}についてはいくつか報告されているが、都市域での多目的施用農薬の挙動については不明な点も多い。今後、都市河川に影響をおよぼす重要な化学物質である農薬については、都市域での農薬の使用実態や環境中での挙動の解明が重要な課題である。

要 約

多摩川河川水について、流域環境からの有機化学物質の影響を調べるためにGC/MSによる検索を行った結果、脂肪族炭化水素類、多環芳香族炭化水素類、可塑剤、脂肪酸類、農薬等81種の化合物が同定された。その中から有機リン酸トリエステル類(TCEP, TBXP, TBP, TPP)、農薬(CAT, IBP, ダイアジノン, アトラジン, MBPMC, クロルピリホス, プロマシル)、香料(ガラクソリド)について、5地点で固相抽出法による定量をおこなった。その結果、有機リン酸トリエステル類ではTCEPの濃度が高く(7.3~370ng/ℓ)、TPPで低かった(1.0~6.0ng/ℓ)。農薬ではCATが高く(不検出~110ng/ℓ)、プロマシルは全地点で不検出であった。ガラクソリドは全地点で検出され、その濃度範囲は0.7~100ng/ℓであった。下流に向かっての濃度変化はガラクソリドが生活雑排水の指標化合物となる可能性を示唆した。

文 献

- 1) 通商産業省基礎産業局化学品安全課監修：既存化学物質ハンドブック、化学工業日報社、東京、(1988)
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：平成5年版化学物質と環境、pp 487-488、(1993)
- 3) Lee, M. L., Prade, G. P., Howard, J. B., and Hites, R. A.: Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed. Mass Spectrom.*, **4**, 182-186, (1977)
- 4) 高田秀重, 石渡良志, 尹順子：東京湾堆積物中の炭化水素類, 水質汚濁研究, **7**, 172-181, (1984)
- 5) 石渡良志, 高田秀重, 斎藤裕政, 尹順子：東京湾周辺環境における有機汚染物質の挙動：多環芳香族炭化水素およびアルキルベンゼン, *Res. Org. Geochem.*, **5**, 51-55, (1986)
- 6) 福島実, 川合真一郎：難燃性可塑剤有機リン酸トリエステル類による水質汚濁の現状と推移, 生態化学, **8**, No. 4, 13-24, (1986)
- 7) Fukushima, M., Kawai, S., and Yamaguchi, Y.: Behavior of organophosphoric acid triesters in Japanese riverine and coastal environment. *Wat. Sci. Tech.*, **25**, 271-278, (1992)
- 8) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康：工場排

- 水および生活排水中の有機リン酸エステル類の定量, 水質汚濁研究, **8**, 529-535, (1985)
- 9) 福島実, 小田国雄, 東海明宏, 川合真一郎: 陸上と水中における有機リン酸トリエステル類 (OPE) の存在状態の比較, 水質汚濁学会講演集, **23**, 297-298, (1989)
 - 10) 服部幸和, 石谷寿, 久下芳生, 中本雅雄: 環境水中における有機リン酸トリエステル類の減衰, 水質汚濁研究, **4**, 137-141, (1981)
 - 11) 山口之彦, 福島実, 藤田忠雄, 山田明男: 淀川水系における農薬の分布および季節変動, 環境化学, **1**, 56-63, (1991)
 - 12) 福島実: 農薬の環境中での流れと挙動—地域水系を例として—, 水質汚濁研究, **14**, 79-83, (1991)
 - 13) 畠山成久, 白石寛明, 浜田篤信: 霞ヶ浦水系河川のヌカエビ (*Paratya compressa improvisa*) 生物試験による農薬毒性の季節変動, 水質汚濁研究, **14**, 460-468, (1991)
 - 14) 畠山成久, 福嶋悟, 笠井文絵, 白石寛明: 河川の藻類生産に及ぼす除草剤の影響評価, *Jpn. J. Limnol.*, **53**, 327-340, (1992)
 - 15) 中村又善, 大崎靖彦: 環境における農薬に関する研究 (第2報)—筑後平野の河川水系における農薬の実態調査—, 全国公害研究会誌, **9**, 35-39, (1984)
 - 16) 山口慎一, 高田敏夫: 福井県内の北潟湖と流入河川の農薬調査, 福井県環境センター年報, **21**, 71-77, (1991)
 - 17) 丸論: 水系環境における農薬の動態に関する研究, 千葉県農試特報, 1-62, (1991)
 - 18) Squillace, P. J., and Thurman, E. M.: Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 538-545, (1992)
 - 19) Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., and Akiyama, K.: Synthetic musk residue in biota and water from Tama River and Tokyo Bay (Japan). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **12**, 83-89, (1983)
 - 20) 信楽義夫, 石渡良志: 環境試料中の直鎖飽和の脂肪酸・アルコール・炭化水素の分布と起源, *Jap. J. Limnol.*, **42**, 72-81, (1981)
 - 21) 東京都環境保全局: 汚濁総量管理システムによる負荷量集計結果 (1989)