固相抽出—高速液体クロマトグラフィーを用いた 環境水中の農薬の同時定量

藤本 千鶴

千葉県水質保全研究所

(〒261 千葉県千葉市美浜区稲毛海岸3-5-1)

[平成7年12月21日受理]

Simultaneous Determination of Pesticides by Solid-phase Extraction/High-Performance Liquid Chromatography

Chizuru FUJIMOTO

Chiba Prefectural Laboratory of Water Pollution

(3-5-1 Inagekaigan, Mihama, Chiba 261)

[Received December 21, 1995]

Summary

A method for simultaneous determination of asulam, mecoprop, oxin-copper, thiram, bensulid, iprodione and pencycuron in environmental water, was developed. In this method, these seven pesticides were concentrated from water using polystyrene-gel minicartridge (PS-2), and determined by HPLC with a GOLF-PAK column. When this method was applied to environmental water samples collected monthly from April 1994 to March 1995 at 11 sampling points in Chiba Prefecture, many interfering peaks were observed. In order to remove these interfering peaks, two columns of GOLF-PAK and Inertsil ODS-3 were used for environmental water samples. By using of these two columns, no interfering peaks were observed, and the peaks of the seven pesticides were detected clearly.

When this two-columns method applied to the same samples collected from Chiba Prefecture, no peaks of these seven pesticides was detected in all of them.

Key words: Pesticides, HPLC, Solid-phase extraction, monitoring

1. はじめに

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン等による地下水汚染は全国的な広がりを見せており、環境庁では、このような化学物質による環境汚染を監視するために、人の健康の保護に関する環境基準項目¹⁾の大幅な見直しを行うとともに、要監視項目²⁾及び農薬の水質評価指針³⁾を設けて公共用水域の水質保全に努めている。このような状況の中、多数の化学物質の迅速な定量が要求され、GC/MS、HPLC²⁾⁴⁾⁵⁾による多成分同時定量法が用

いられるようになった。

そこで、著者は、環境庁告示²⁾により示されたチウラムの分析法(以後、「公定法」と言う。)を基本として環境基準項目のシマジン、チオベンカルブ、チウラム、要監視項目のオキシ銅、ゴルフ場使用農薬のアシュラム、メコプロップ、ベンスリド、イプロジオン、ペンシクロンの計9農薬について固相抽出用ポリスチレンゲルミニカートリッジPS-2(以下、「PS-2」と言う。)を用いたHPLCによる同時定量法を検討した⁶⁾⁷⁾。結果、環境水においてチオベンカルブを除く8農薬は公定法による同時

定量がほぼ可能であった。また、不安定性が懸念されていたアセトニトリルに溶解したチウラム標準溶液の安定性が確保できた。しかし、PS-2を用いた前処理方法において、8農薬の回収率は水添加のケースで80%以上であったが、河川水ではチウラムの回収率が極端に低下するケースが認められた⁶⁾。原因として金属類⁸⁾⁹⁾、SS⁴⁾、還元性物質等⁵⁾が考えられ、山田ら⁸⁾、吉田⁹⁾は試料水へのEDTA添加、大谷ら¹⁰⁾はEDTAとNaClを添加することによりチウラムの回収率の向上を得ており、排水基準の分析方法⁵⁾ではEDTAの添加を実施している。さらに、SSに吸着したチウラムの溶出方法として、公定法では試料水をろ過後、残渣からアセトニトリルを用いて溶出するとしている。しかし、SSからの溶出の報告例は少なく沼辺ら¹¹⁾、氏家ら¹²⁾は超音波による溶出法を用いている。さらに、環境水のHPLC測定試料中のチウラムの変化による定量値への影響が懸念される等、環境水中農薬のHPLCによる同時定量法はまだ種々の問題を抱えている。

そこで、著者は前報告⁶⁾⁷⁾に引き続き若干の追試を行いその結果から、公定法をやや変更した同時定量法を示した。本報告では、これらの結果とともに、本同時定量法による一年間の環境水モニタリング調査の結果及びモニタリング時の問題点等について報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬

シマジン、チウラム、オキシシン銅、イプロジオンは和光純薬社製農薬標準品、その他はRiedel deHaën社製農薬標準品を用いた。アセトニトリルは分析には和光純薬社製チウラム測定用、HPLC測定には関東化学社製HPLC用、その他の試薬は和光純薬社製残留農薬試験用及び特級を用いた。実験に使用した水はイオン交換後、蒸留し、MILLI-QSP.TOC.を通した水を使用した。

2. 2 標準溶液

チウラム、メコプロップ、ベンスリド、イプロジオン、ペンシクロンは50mgをアセトニトリルで1000mg/ℓとした。アシュラムはメタノールを用いて同様に作成した。シマジンとオキシシン銅は20mgをメタノールで100mg/ℓとした。これらの標準原溶液を順次混合希釈して混合標準溶液を作成した。

2. 3 固相抽出用ミニカートリッジと装置

固相抽出用ミニカートリッジはWaters社製のポリスチレンゲルミニカートリッジPS-2を用いた。固相抽出装置はWaters社製の加圧式固相抽出用定量ポンプ（以後、「コンセントレータ」と言う。）を用いた。

2. 4 装置と測定条件

HPLC装置はHP社製のHP1090と島津社製LC10を用いた。測定条件は前報告⁶⁾⁷⁾での検討結果を踏まえ、以下のとおりとした。

測定条件1（定量用）

カラム : Waters社製GOLF-PAK（ポリメタクリレート系中極ゲル6.0×150mm ステンレス製）

溶離液 : リン酸緩衝液（50mmol/ℓ pH=3.3）：
アセトニトリル=37：63

流量 : 1mℓ/min

検出器 : フォトダイオードアレイ付き
紫外吸収検出器 セル長=4mm

測定波長：220nm：シマジン、ベンスリド、イプロジオン
230nm：メコプロップ
240nm：オキシシン銅、ペンシクロン
275nm：チウラム、アシュラム

カラム槽温度：40℃ 注入量：20μℓ

測定条件2（モニタリング時物質確認用）

カラム : ジーエルサイエンス社製Inertsil ODS-3
（4.6×150mm ステンレス製）

溶離液 : リン酸緩衝液（50mmol/ℓ pH=3.3）とアセトニトリルの混合比率を3分から10分にかけて6：4から4：6のグラジェントとした。

検出器、測定波長、カラム槽温度、注入量は測定条件1と同じである。

測定条件2において、アシュラムを除く7農薬は6～200ngの範囲で直線性を示した。アシュラムは保持時間（R.T）が早いため定量性が確保できなかった。

2. 5 分析操作

分析操作は公定法を基本としたが、前報告⁶⁾⁷⁾及び以後の検討からやや変更を加え、以下のとおりとした。

試料水500mℓを分取し、10%EDTA・2Naを10mℓ加え、pHメータでHCl（1+11）によりpH=3.5に調整し、調整済み試料を作成する。あらかじめ、アセトニトリル10mℓ、水10mℓで活性化したPS-2にコンセントレータを用いて、調整済み試料を流速6mℓ/minで通水する。PS-2を水10mℓで洗浄後、N₂ガスで10分間バージし、水分除去を行う。アセトニトリル3.5mℓを緩やかに通して吸着成分の溶出を行う。得られた溶出液にN₂ガスを吹き付けて1mℓ定容とし、HPLC（測定条件1）にて測定する。SS成分の多い試料（目安としてSS 10～20mg/ℓ以上）はコンセントレータによる全量処理はできないので、以下の処理をする。試料水500mℓをGFP（1μm）でろ過し、ろ液は前記した方法で調整済み試料を作成する。残渣は吸引による水分除去後、吸引を止めて、アセトニトリル4mℓで静かに洗い、10分間放置する。

その後、再び吸引して得られた溶出液に N_2 ガスを吹き付けて約1mℓに濃縮し、調整済み試料に加え、以下同様に処理する。

HPLC測定は220, 230, 240, 275nmの4系列のクロマトグラムと吸収スペクトル(190～500nm)を同時に収録し、定量は各農薬ごとの測定波長におけるピーク積分面積で行った。

2. 6 モニタリングの概要

モニタリングではアシュラム、メコプロップ、シマジン、オキシ銅、チウラム、ベンスリド、イプロジオン、ベンシクロンの計8農薬の同時定量を計画したが、後記する理由からシマジンは同時定量から除いた。調査地点は県内の11地点の河川水・湖沼水である。調査時期は1994年4月から1995年3月までとし、採水は月1回、表層から行った。

3. 結果及び考察

3. 1 試料の前処理における検討

① PS-2吸着時のEDTA添加の影響

試料液は8農薬の混合標準溶液(シマジン1.2mg/ℓ, その他3mg/ℓ)1mℓを500mℓの水及び河川水(SS=19.0mg/ℓ)に添加し、前記した方法に従って処理しHPLCにて測定した。結果をTable 1に示すが、水添加のケースでは8農薬の回収率は80%以上を示した。一方、河川水に添加したケースでは、オキシ銅の回収率はEDTA無添加が33.15%, 添加が75.50%, チウラムは各々56.12%, 84.56%とEDTA添加により著しい回収率の上昇が認められた。これは、オキシ銅とチウラムが水溶液中の金属類により何らかの影響を受けているためと考えられる⁵⁾。その他の項目では、ベンシクロンでバラツキが大きかった以外は明確な差異は認められなかつ

た。4河川水(Table 1の河川の1測定結果を含む)について、EDTA添加の有無による回収率の結果をTable 2に示した。オキシ銅はEDTAの添加により全ての河川水で回収率の上昇が認められた。一方、チウラムは回収率が上昇したケースもあるが、ほぼ同程度のケースも認められ、回収率が金属以外の物質によっても影響を受けていることが推定される。

以後、試料液にはEDTAを添加することとした。

② SSからの溶出法の検討

河川水(SS=19.0mg/ℓ)6ℓに8農薬混合標準溶液(シマジン9.6mg/ℓ, その他24mg/ℓ)5mℓを添加し試料溶液を作成後、直ちに、500mℓを分取し、前記した方法で処理し、HPLCにて測定した。残りの試料溶液は、24時間冷暗所に保存後、室温で4時間攪拌し、以下の3ケースによる分析を行い、残渣からの農薬の溶出割合を求めた。平行試験は3回実施した。

ケース1: コンセントレータで試料溶液500mℓを処理

ケース2: 残渣単純溶出処理

試料溶液500mℓをGFP(1μm)ろ過後、ろ液は同様に処理しHPLCにて測定した。残渣はろ紙の水分を吸引除去後、吸引を止め、アセトニトリル4mℓで静かにろ紙を洗い、10間放置後吸引して、この溶出液を N_2 ガスで1mℓに濃縮後、HPLCにて測定した。

ケース3: 残渣超音波溶出処理

試料溶液500mℓをGFP(1μm)ろ過後、ろ液は同様に処理しHPLCにて測定した。残渣はろ紙の水分を吸引除去後、アセトニトリル10mℓで10分間超音波処理し、この溶出液を N_2 ガスで1mℓに濃縮後、HPLCにて測定した。

結果をTable 3に示すが、チウラム以外の7農薬は添加後2時間、24時間において、全量、ろ液ともに80%以上の回収率を示している。一方、チウラムは2時間後

Table 1 Effect of EDTA・2Na on Recovery of Pesticides from Distilled Water and River Water

sample EDTA・2Na ^{a)}	distilled water(n=3)				river water(n=3)			
	+		-		+		-	
pesticide	r(%)	cv(%)	r(%)	cv(%)	r(%)	cv(%)	r(%)	cv(%)
asulam	90.79	3.74	82.40	2.97	58.49	3.95	48.21	2.44
mecoprop	92.54	4.72	93.68	4.44	96.98	10.22	103.02	2.54
simazine	92.98	6.79	92.95	6.40	94.99	3.25	95.75	3.34
oxin-copper	93.63	1.61	92.67	1.53	75.50	5.01	33.15	2.11
thiram	88.73	6.41	86.50	4.02	84.56	9.67	56.12	11.50
bensulide	95.44	4.80	90.15	2.90	94.96	3.23	95.76	1.88
iprodione	95.46	4.85	95.78	4.88	95.37	5.06	92.17	5.50
pencycuron	92.66	2.36	96.44	9.45	71.07	29.84	69.25	23.45

Standard mixture(1mℓ) containing simazine 1.2μg and other pesticides each 3μg was added to 500mℓ of distilled water or river water.

a) 10%EDTA・2Na solution(10mℓ) was added to 500mℓ of distilled water or river water.

r:recovery cv:coefficient of variation

Table 2 Effect of EDTA・2Na on Recovery of Pesticides from River Water

river water	1		2 ^{a)}		3		4	
COD mg/ℓ	0.5		*		1.4		4.6	
SS mg/ℓ	4.5		19.0		3.0		9.0	
EDTA・2Na	+	-	+	-	+	-	+	-
pesticide	recovery(%)							
asulam	61.83	65.23	72.39	66.60	58.49	48.21	58.79	60.47
mecoprop	81.50	78.84	90.34	88.60	96.98	103.02	79.36	79.45
simazine	93.68	94.12	95.69	88.48	108.06	94.99	118.80	108.06
oxin-copper	86.99	48.85	60.71	21.78	75.50	33.15	87.37	74.88
thiram	78.61	59.08	81.03	43.29	58.49	48.21	58.79	60.47
bensulide	91.21	100.00	97.01	95.94	94.96	95.76	85.53	76.44
iprodione	99.22	89.43	99.29	99.15	95.37	92.12	91.94	92.50
pencycuron	76.75	42.34	70.13	96.72	71.07	69.25	93.37	92.93

measured by the same method as described in table 1.

* no data a)one of data(river water) in table 1

Table 3 Recovery of Pesticides from Suspended Particles in River Water

time	mean of recovery(%) (n=3)					
	2hr		24 hr			
	total		total	filtrate	precipitate	
case	1		1	2a 3a	2b	3b
pesticide						
asulam	82.11		83.07	82.14 80.58	-	-
mecoprop	85.79		87.36	91.39 86.21	-	-
simazine	92.00		92.71	106.58 95.23	tr	tr
oxin-copper	90.44		86.26	88.05 87.81	-	-
thiram	65.58		37.89	38.89 37.98	1.89	-
bensulide	103.40		99.90	93.29 96.10	2.86	2.70
iprodione	94.73		93.34	86.43 92.62	-	-
pencycuron	93.65		83.44	78.59 80.18	-	-

Standard mixture(5mℓ) containing simazine 48μg and other pesticides each 120μg was added to river water(6ℓ) to prepare a sample solution.

After standing at 5℃ in dark for 2 or 24 hr, amount of the pesticides in 500mℓ of the sample solution was measured.

tr:detected but not quantified

case 1:Pesticides in 500mℓ sample solution

case 2a,3a:Pesticides in filtrate from 500mℓ sample solution (GFP 1μm)

case 2b:Pesticide in acetonitrile(4mℓ) employed to wash the precipitates from filtrate 2a

case 3b:Pesticides in acetonitrile(10mℓ) employed to extract ultrasonic the precipitates from filtrate 3a.

で65.58%, 24時間後で37.89%と著しく減少している。残渣から溶出が確認された農薬はシマジン、チウラム、ベンスリドの3農薬であり、溶出量は最高で全検出量の5%以下と少なく、ケース2、3に明確な差異は認められないことから、通常的环境水における残渣からの農薬成分の溶出は操作の簡単なケース2(単純溶出処理法)で行うこととした。

公定法では、残渣からのアセトニトリル溶出液はPS-2溶出液と合わせているが、この溶出液は水分及びその他の夾雑物を含んでいるため、ここでは

PS-2吸着前の調整済み試料に合わせることにした。この場合、試料水中アセトニトリル混合量が3mℓを越えるとアシュラムの回収率が低下する⁷⁾ことから、溶出液はほぼ1mℓまで濃縮し添加することとした。

③ PS-2吸着後のカートリッジクリーンアップの可能性

HPLCクロマトグラムの流出初期に有機物由来と考えられる大きいピークが出現することから、これらのピークの除去の可能性を検討した。水に農薬を①の条件でPS-2吸着後、水に対するアセトニトリルの混合比率を0、5、10、20%の溶液3mℓでPS-2の洗浄を行い回収

Fig. 1 Effect of Prewashing of PS-2 Cartridge on Recovery of Pesticides
a) Ratio (%) of acetonitrile in water in eluent for prewashing.

率を求めた。結果をFig. 1に示す。Fig.には、水に対するアセトニトリルの混合比率0%時の回収率を100として回収率の変化を示した。回収率はアシュラムが混合比率5%で81%、メコプロップが20%で48%に低下するが、その他の項目は変化しない。本検討ではアシュラムの測定も可能とするために、カートリッジの洗浄は行わないこととした。

3. 2 HPLC 測定試料におけるチウラムの経時変化

物質同定のため実施している標準添加において、チウラムが著しく減少する試料が存在した。そこで、チウラムの測定試料中における安定性について以下に検討した。a: 8 農薬混合標準溶液 (シマジン1.2mg/ℓ, その他3 mg/ℓ), b: 河川水から抽出したHPLC測定用試料に8 農薬混合標準溶液をチウラムが約10mg/ℓになるように添加, c: チウラム標準溶液 (3 mg/ℓ) の3試料について0℃冷暗所保存, 4℃冷暗所保存及び室温暗所保存の3ケースについて0, 1, 2, 10, 20, 30日後のチウラムの経時変化を0℃保存のaを基準にしてFig. 2に示した。0℃保存ではa, b, cいずれも殆ど変化を示していない。4℃保存ではcは殆ど変化していないが, aは2日以降やや減少しその後ほぼ同程度で推移している。bは2日以降に明らかな減少を示している。室温保存ではcは変化を示さないが, aは2日以降, bは1日以降に明確な減少が認められた。以上から, チウラム測定用試料は0℃冷暗所保存では比較的安定であるが, 採水後分析操作, HPLC測定は速やかに実施し, 測定中も含めて保冷する必要がある。

3. 3 モニタリング結果と実試料のHPLC測定における問題点

一年間のモニタリングの結果, 7 農薬はどの地点からも検出下限値以下⁶⁾であった。

しかし, HPLC測定において, 池田ら¹³⁾も述べているようにクロマトグラム上には対象農薬に接近して多数の不明ピークが出現し定量を妨害することが考えられた。そこで, 物質確認のために, HPLC測定時に標準添加を実施するとともに, 必要に応じて, 物質確認用のカラムとしてInertsil ODS-3 (測定条件2) による測定を実施した。さらに, 不明ピーク確認のために農薬を中心とした45物質についてGOLF-PAKとInertsil ODS-3における保持時間 (R.T) と吸収スペクトル (190~500nm) のリストを作成した。

以下にHPLC測定時の問題点と対応を記す。

① 保持時間 (R.T) の近接した農薬による定量妨害

GOLF-PAKによる測定において, 保持時間 (R.T) が接近している物質及び高濃度に含有されている物質はピークの重なりが生じ, 定量に影響するケースがある。本モニタリングで同時に実施したGC/MSによる測定結果¹⁴⁾から1 μg/ℓ以上検出された農薬のうち定量に影響すると考えられる農薬として, a) オキシシン銅 (R.T=6.788) に対するモリネイト (R.T=6.850), ダイアジノン (R.T=7.032), イソプロチオラン (R.T=7.101) と, b) イプロジオン (R.T=10.702) に対するブタクロール (R.T=10.736) がある。これらの農薬は主に春から夏にかけて検出され, 特に, イソプロチオランは7月の3 河川水から10~25 μg/ℓ (GC/MS) 検出された。このような場合においては, オキシシン銅の同定は可能であるが,

定量はピークの重なりから不可能となるケースも考えられる。Inertsil ODS-3においてもオキシシン銅は保持時間(R.T)が早いために試料によっては定量性にける場合も生じる。本モニタリングではオキシシン銅は検出しなかったが、今後溶離条件やカラムの変更及び蛍光検出器による方法等を検討する必要がある。

② 対象物質の保持時間(R.T)に吸収スペクトルの類似した不明物質の出現

Table 4 に本モニタリングにおける1994.8のシマジンの測定結果についてHPLCとGC/MSの値を示すが、HPLCはGC/MSより高い傾向にあり、HPLC測定ではスペクトル形状等からシマジン以外の物質と重なっている事が推定された。このため、シマジンはGC/MSによる同時測定が可能なことから、HPLCの同時測定から除いた。

ベンスリドの保持時間(R.T)に吸収スペクトルの類似した物質が高濃度に検出されるケースが度々見られた。この点については、Inertsil ODS-3による確認で異

なる物質であることが判明した。

以上から、HPLCによる環境水中の農薬の定量においては、吸収スペクトルによる確認が必須であるとともに標準添加さらに、検出された場合は異なる性状のカラムあるいは溶離条件による確認が必要であろう。

4. まとめ

ゴルフ場使用農薬、環境基準項目、要監視項目のうちHPLCによる測定が可能と考えられる7農薬(アシュラム、メコプロップ、オキシシン銅、チウラム、ベンスリド、イプロジオン、ベンシクロン)を対象に固相抽出用ポリスチレンゲルミニカートリッジ(PS-2)抽出法を用いたHPLCによる同時定量の前処理方法について若干の追試を行った。結果、回収率にあたるEDTA添加の効果はオキシシン銅では明確であるが、チウラムでは試料により異なっていた。SSからの農薬の溶出方法としてはろ過残渣からのアセトニトリルによる単純溶出と超音波溶出でほとんど差が無かった。PS-2カートリッジのク

Fig. 2 Stability of Thiram in Acetonitrile Depending on Mixing Substances and Temperatures
a: Standard mixture (7 Pesticides each 3mg/ℓ, simazine 1.2mg/ℓ)
b: After addition of standard mixture (thiram 10 μg) to sample solution (1mℓ), extracted from 500mℓ river water, was applied to HPLC.
c: Standard solution of thiram (3mg/ℓ)
A: Peak area in each case As: Peak area in case a at 0℃ in dark

Table 4 Comparison of HPLS with GC/MS on Determination of Simazine

sample No. a)	found(μg/ℓ)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HPLC	0.46	<0.30	<0.30	0.25	0.26	0.29	0.25	0.18	<0.30	<0.30	0.73
GC/MS	0.09	0.13	0.10	0.09	0.10	0.13	0.15	0.10	<0.05	0.08	0.09

a)Environmental water collected at 11 points in Chiba Prefecture(1994.8)

リーナアップはアシュラムの回収率の低下から中止した。

検討した同時定量法を用いて、県内の河川・湖沼の11地点について1回/月の水質モニタリング調査を実施したところ、7農薬はすべての地点で検出されなかった。本モニタリングにおいては7農薬の同時定量はほぼ可能であったが、HPLCのクロマトグラムには多数の農薬及び不明物質が検出され、吸収スペクトル、標準添加、確認用カラムの使用等においても、ピークの重なり等で定量が不正確となるケースも認められ、今後LC/MS等の検討が必要と考えられる。さらに、チウラムは分解を防ぐため分析、測定中を含めて保冷の必要がある。

謝 辞

モニタリング時の採水に際して、(財)千葉県環境財団、(財)千葉県薬剤師会検査センターの方々に大変お世話になりましたことを、ここに感謝致します。

要 約

環境水中のアシュラム、メコプロップ、オキシシン銅、チウラム、ペンスリド、イプロジオン、ペンシクロンの固相抽出法(PS-2)を用いたHPLCによる同時定量法の前処理について追試を行った。これらの結果をもとに、1994.4~1995.3の毎月、千葉県内11地点の環境水について7農薬のモニタリングを実施した。春から夏に採取した試料において、HPLC測定時(カラムとしてGOLF-PAKを使用)のクロマトグラムに定量を妨害するピークの出現がしばしば認められた。そこで、定量にはGOLF-PAKとInertsil ODS-3の二本のカラムを用いて行った。結果、すべての試料から7農薬は検出されなかった。

文 献

- 1) 環境庁：環境庁告示第16号水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件。(1993.3.8)
- 2) 環境庁：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について、環水規第121号(1993)
- 3) 環境庁：公共用水域等における農薬の水質評価指針について、環水土第86号(1994)
- 4) 日本水道協会：「上水試験方法」, 344-356(1993)
- 5) 環境化学研究会：「新しい排水基準とその分析方法」, 232-242(1994)
- 6) 藤本千鶴：高速液体クロマトグラフィーによる農薬の同時定量(Ⅰ)ー固相抽出による農薬9物質の同時定量1ー, 千葉県水質保全研究所年報(平成4年度), 141-148(1993)
- 7) 藤本千鶴：高速液体クロマトグラフィーによる農薬の同時定量(Ⅱ)ー固相抽出による農薬9物質の同時定量2ー, 千葉県水質保全研究所年報(平成5年度), 141-147(1994)
- 8) 山田直樹, 富田判一, 茶谷邦男：固相抽出ーHPLCを用いた環境水のゴルフ場農薬チウラム, イプロジオン及びペンスリドの同時分析法, 衛生化学, **38**, 566-570(1992)
- 9) 吉田俊幸：固相抽出法による農薬の分析方法の検討(Ⅳ), 第45回全国水道研究発表会(1994)
- 10) 大谷仁己, 林治稔, 秋山重太郎：環境水中のチウラム等を抽出する際の前処理方法の検討, 水環境学会誌, **18**, 148-151(1995)
- 11) 沼辺明博, 村田清康：環境試料中の有機銅(オキシシン銅)分析における懸濁物質(SS)の影響, 北海道環境科学研究センター年報, **17**, 35-38(1990)
- 12) 氏家愛子, 阿部時男等：水道水質基準及び監視項目に係わる農薬13種の固相抽出法溶媒抽出法の検討, 富山県保険環境センター年報, (**12**), 67-70(1994)
- 13) 池田憲広, 伊藤重美, 佐々木美智子：ポリスチレンゲルミニカートリッジ濃縮法と高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による水道水及び河川水の農薬の定量, 環境化学, **2**, 581-590(1992)
- 14) 吉沢正, 藤本千鶴, 豊倉良夫：千葉県内公共用水域における農薬汚染実態調査, 用水と廃水, **37**, 691-699(1995)