

環境における農薬分析

（I）有機塩素系農薬の分析

小林 進 杉崎 三男 倉田 泰人

1 はじめに

前報¹⁾では、農薬の環境問題について総説した。

その結果は、新たに開発・使用されている農薬は、多種多様ではあるが、以前のものに比べると、動物に対する毒性がそれほど高くなく、残留性・生物濃縮性も低くなっているという傾向を示した。

他方、これらの新規に開発された農薬の長期暴露効果等がほとんど把握されていないため、それによる環境影響については明らかにされていなかった。

しかし、環境中では、一般に、散布時期・散布量・降雨・季節等と関係した、一過性の汚染形態を示す場合が多いように見える²⁾。

このため、環境問題として重大なものは、やはり有機塩素系農薬及びPCB・ダイオキシンといった、難分解性で残留性・生物濃縮性の高い有機塩素化合物が中心になると考えられる。

ところで、分析機器の進歩及び各種知見の蓄積により、従来とは比較にならないほどの正確で確実な分析が要求されるようになっており、たとえば、次のような事例が報告されている³⁾。

昭和53-54年に環境庁が実施した「生物指標環境汚染測定調査」により、徳島県鳴門沖で採取されたイガイから、魚類蓄積量の数100-1000倍に当たる0.12-0.76ppmのディルドリンが検出された。その他の調査からも、瀬戸内海全域にわたって高濃度汚染が認められたため、厚生省はディルドリンの暫定許容基準等を定めた。

ところが一部の研究者から、イガイ中に検出されたディルドリンは、マススペクトル上で類似のマスフラグメントイオンを示す炭化水素による誤認ではないかとの疑義が提出された。このため、関田ら³⁾は、GC-MSを中心としたいろいろな手法を使って再確認を

行って、ディルドリンであることを証明している。

このように、環境汚染物質を分析する場合には、検出された物質を確実に同定しておかなければ、環境分析・残留分析の面で重大な誤認を引き起こす危険性のあることを示唆しており³⁾、分析に要求される精度と確度は、分析機器及びその周辺機器の発達と共に、非常に高度なものとなっている。

そこで、本報では、環境問題を考える際の最も基礎的で重要な部分を占める農薬の分析方法について、総説を試みた。

第1報で有機塩素系農薬について、第2報では有機りん系農薬等を、第3報で農薬分析に用いられる機器等についてまとめた。

2 有機塩素系農薬分析の概要

分析は通常次の4段階のプロセスを経て行われる。

- (1) サンプリング
- (2) サンプルマトリックスからの目的成分の抽出
- (3) 抽出液の精製（抽出液中に存在する妨害物質から目的成分を単離する。）
- (4) GC・GC-MS・HPLCのような機器による定性及び定量分析

抽出液中に存在するいろいろな妨害物質は、精製操作を行う際に、分析目的の成分と共に溶出してくる場合があり、正確な定量を妨害する。ある妨害物質は、GC等のカラムを劣化させたり、GCの試料注入口に析出物を作り、GC分析の再現性にも影響を与える。

このため、目的成分を正確に同定・定量するためには、精製段階が決め手であるともいわれる⁴⁾。

農薬及び関連化合物の分析に関しては、Shermaらによる進歩総説が、Anal. Chem. に2年毎に発表されている。最近の特徴としては、農薬分析の特別新し

い方法などの開発・進展はみられないが、キャピラリーGC法・GC-MS法・HPLC法・自動化法などの分析技術の進歩があげられている⁵⁾。

この他にも、1975年のJ. Chromatogr. Sci. (Vol. 13) に農業分析に関する詳細な総説があり、農業分析を行う際の有益な情報を提供している¹¹⁾。

さらに、Fishbein⁶⁾ はDDTに関して、BrinkmannとRermer⁷⁾ は農業ではないが有機塩素化合物であるPCNに関する物理化学的性状・毒性・生態学・分析などの詳細な総説を報告している。

これまでに行われてきた農業の分析は、環境試料に対するものよりは、むしろ食品中の残留農業に関するものが大部分を占めている。従って、環境試料を分析する場合には、食品の分析で得られてきた知見を大いに活用することが大切であると思われる。

分析例の多い食品の場合は、食品衛生法に農業の残留基準が設定されている。新たに使用されたために、設定のないものについては、環境庁がこれに準ずる基準を定めることになっている¹⁰⁾。この際、同時に分析方法も告示され、その内容は日本農業学会誌に逐次報告される。他にも、食品の残留農業分析法をまとめたもの⁸⁾や解説書⁹⁾があり、参考になる。

3 サンプリング

3・1 大気

大気輸送は、発生源から遠く離れた地域へ、農業やPCBのような有機塩素化合物をインプットする重要な侵入経路であるとみなされている¹²⁻¹³⁾。

従って、大気分析は、地球的規模での汚染問題ともからめ、重要な課題であるが、次に述べるような問題¹⁶⁾が多いために、現状では分析例なども非常に少ない状態にある。

フィルターや吸着剤を利用した従来からのサンプリング方法では、次のような理由により、サンプリングの過程で気相-固相分布を変化させてしまう可能性が高い。

(1) フィルターに捕集されている粒子状物質への気相中成分の吸着

(2) 固相中成分の気相への揮発

雨水中によく検出されるHCBやリンデン¹⁴⁻¹⁵⁾は、蒸気圧からみると、通常の大気環境の条件下では気相中に存在すると考えられている。

大気中に存在している汚染物質が、気相と固相のど

ちらに多く分配されるかは、環境の温度及びその温度における化合物の蒸気圧にかかっている。

いくつかのデータは、乾性降下物中に存在する微量有機汚染物質の方が、湿性降下物に含まれるものよりもかなり大きいことを示している¹⁶⁾。

しかし、HCBやリンデンの場合は大気中における気相と固相の分布が未だ不明であるために、沈着メカニズムについてはよく知られていない¹⁶⁾。

以上のようなことから、粒径分布に関する情報と共に、環境大気中における汚染物質の真の気固分布を把握可能な、より信頼性の高いサンプリング方法の開発が要求されている。

Laneら¹⁶⁾は、シリコンゴム(SE-54)の拡散式吸収層とダイコトマウスサンブラとを組み合わせたサンプリング装置を開発した。

大気中のガス状農業は吸収層に吸収させ、ここを通過した粒子状物質はダイコトマウスサンブラで分級される。HCB及びリンデンでは98%の回収率が得られており、環境分析に適用できると評価している。

大気中農業のサンプリングは、一般にはハイポリュウムエア-サンブラーを使用し、ポリウレタンフォームで裏打ちされたGFF¹⁷⁾やポリウレタンフォームプラグとGFFを組み合わせたもの¹⁷⁾等に捕集することにより行われる。

この場合、化合物によっては捕集効率が低くなることもある。さらに、ウレタンフォームから化合物を脱着させるためには、ソックスレー抽出を行う必要があるので、時間がかかるという不利な面もある¹⁸⁾。

Gerhartら³⁰⁾は、大気中の微量殺虫剤を連続自動採取する装置を設計し、その操作について詳細に報告している。この装置の特色として、空気流速が直接・連続的に計測できること及び試料体積も求め得ることをあげている。

WallaceとSherren¹⁸⁾は、米国国立安全衛生研究所が採用しているイソオクタンによるバブリング法に変えて、Tenax GCを固相吸着剤としてアルドリンの捕集を行っている。

この方法では、粒子状のものとガス状のものを分離できないが、吸入によって人に取り込まれる可能性のあるアルドリンは全てサンプリングできるため、人への吸入量をみる場合にはこの方法で十分であると述べている。

Ellingら¹⁹⁾は、蛍光指示薬を含んだ薄層クロマトグラフィー用プレートを吸着剤として、大気中に微量

存在するアトラジンの捕集方法を報告している。

彼らは、円筒にこのプレート巻き付けたものを木の枝などに吊りおき、3週間後に回収して好結果を得ている。

RapaportとEisenreich²⁰⁾は、大気中へ排出されたPCBとHCBのインプット量を歴史的に推測するため、泥炭コアを採取して深さ方向での分布を分析し、年代別の降下量を測定した。

この結果から、降下物は泥炭コア内で安定に保存されることが判明したため、降下の歴史を推定する方法として適用できるとしている。

3・2 底質

底質は、多くの汚染物質を吸着するという点で、水質の状況を把握する上での重要な知見を与える。

なぜなら、汚染物質が底質に吸着したり脱着するメカニズムはよく理解されていないが、底質は、水質にたいして長期にわたって、ある種の影響を持続的に与えていることは疑いないからである²¹⁾。

底質のサンプリングは採泥器を用いて行われる。採取された底質試料を運搬・保管する場合には、有機物の分解に伴って生成するガスを放出できるような工夫を容器にしておく必要がある²¹⁾。

採取してきた底質試料からは、2.5mmメッシュのフルイを通して固形粒子を除去する。次いで、十分に攪拌・混合し、テフロンシールしたねじ蓋付のガラス瓶に保管するといった方法が一般に採られる²³⁾。

3・3 土壌

土壌の場合は、テフロン匙を使用し、土壌表面から約2cmまでの表土をサンプリングする。落葉や根などはサンプリングに先立って除去しておく。採取した土壌はテフロンシールしたガラス瓶に入れて実験室に持ち帰る。すぐに分析しない場合には凍結乾燥を行い、分析に供するまで冷凍保存する¹⁴⁾。

この他にも、採土杖（オーガー）を用いて手で採取する方法²²⁾などがある。

3・4 水試料

水試料は、採取瓶を水中に沈めて採取される。この時に、水底の堆積物などを巻き上げないように注意する必要がある²²⁾。

空気とのバブリングを最少にするために、水試料を保存容器の上まで一杯に満たすように採取してから、

テフロンシールされた蓋で密閉する²⁵⁾。

3・5 生物試料²²⁾

魚は魚網・引き網・釣具を用いて採取される。鳥は霞網を使用しての採取がよく行われる。動物は落とし穴・罠などを使って捕獲される。

採取試料はアルミホイルで包んで持ち帰るが、この際、アルミホイルは光っている方を外側にして包む。

腐敗しやすい試料の場合は、ドライアイスを入れたコンテナに入れて実験室に運び込む。

3・6 保存

採取した試料を直ちに分析できないために、保存の必要性が生じる場合が多い。

他方、後年になってから、何らかの理由で定量等の必要性が生じた場合に備え、組織や環境試料を長期保存しておくという重要性に関しては、ここ数年、かなり注目されるようになってきている²⁶⁾。

長期保存するときには、凍結して保存する 경우가多いが、磨砕・凍結・凍結乾燥・保存・解凍などの処理過程で成分の分解・消失が起こり易い。このため、必要に応じて添加保存試験などを行って、貯蔵安定性をチェックすることが重要である¹⁰⁾。

しかしながら、長期にわたる実験が必要であるという単純な理由から、長期保存の問題に対する決定的な解答はなく、この問題に関する報告例もわずかしきみられない²⁶⁻²⁷⁾。

長期保存に対する課題には次の二つがある²⁶⁾。

- (1)試料を、微生物・菌類・酵素による分解から避けて保存する。
- (2)定量する化合物のレベルの維持及び化学的な保全をはかった上で保存する。

最大の問題は、金属の場合には保存容器からの汚染であるが、有機化合物では保存期間中に起こる分解である。

NorstromとWon²⁶⁾は、鶏卵及び組織の凍結乾燥物を16-23日室温保存貯蔵している間に、 α -HCHと γ -HCHが完全に分解したことを報告している。

HillとSmart²²⁾も、卵又は卵脂肪中の α -HCH及び γ -HCHが凍結乾燥保存中に、卵中に存在する天然物による脱塩化水素反応の結果、完全に消失してしまったと報告している。

同様に、簡単に脱塩化水素反応を起こすpp'-DDTやpp'-DDD（それぞれpp'-DDEとpp'-DDMU

になってしまう)は、凍結乾燥物を室温で11-23日間、保存している内にかなり減少する²²⁾。この場合、pp'-DDT・pp'-DDDの減少とpp'-DDEの増加及びpp'-DDMUの出現とは定量的であった。

脱塩化水素反応は他の組織にもみられ、-12℃から-15℃で凍結保存した鳥の肝臓に含まれるpp'-DDTの半減期は約65日であった²³⁾。この減生は、好気的な条件下では起こらないことから、還元鉄ポルフィリンを媒介としたものであると推測されている²⁴⁾。

アルドリン・ヘプタクロールエポキシサイド・クロロダン・cis-及びtrans-ノナクロル・ディルドリン・8-及び10-モノヒドロミレックス・ミレックス・PCBレベルには、凍結乾燥物を15-52日の短期間、室内に放置しておいても影響がみられていない。

以上のことから、HCH異性体・pp'-DDT・pp'-DDDのように、簡単に脱塩化水素反応し易い化合物は、凍結乾燥保存により、急速に消失してしまうことが明らかになったと報告している²⁵⁾。

この他に、GCカラム(60m, DB-5)での保持時間が、ヘプタクロールよりも短い有機塩素系農薬は、凍結乾燥操作により揮発してしまい、急速に減少してしまうことも判明している²⁶⁾。

他方、-18℃から-28℃での生冷凍保存は最も良く残留農薬を保持し、ヘプタクロールエポキシサイド・オキシクロロダン・ディルドリン・HCB・pp'-DDE・ミレックス・PCBの残留レベルには、3年以上の保存によっても、有意の差を示す変化が見出されることはなかったと報告されている²⁶⁾。

また、凍結乾燥物を-18℃から-28℃で貯蔵した場合にも影響がみられなかったことに言及している。

この他にも、Egli²⁷⁾により、残留農薬の貯蔵安定性について、次のような関係のあることが報告されている。

- (1)70℃における中性溶液中の加水分解半減期が10日以上のもは、少なくとも1年以上安定である。
- (2)50℃での中性溶液中の加水分解半減期が1日以下の場合は、残留分の貯蔵安定性は不安定である。
- (3)半減期がこの中間にあるときは、各化合物ごとに、更に安定性試験を行う必要がある。

4 抽出

土壌・底質・動植物・水・大気捕集物などの環境試料から、有機塩素系農薬やPCBのような有機塩素化合物を抽出する方法には、溶媒による振とう法・ソックスレー抽出法・超音波抽出法・多孔性ポリマーによる吸着法・bonded phase シリカゲルカートリッジによる抽出法、その他がある。

全てのサンプルに共通して良いという方法はないため、抽出方法の特徴をよく把握した上で、最適な抽出法を選択する必要がある。

4・1 溶媒抽出法

4・1・1 食品

食品の残留農薬分析の場合、以前はヘキサン・ベンゼン等の非極性溶媒を用いる溶媒抽出法がとられていた。この方法による抽出効率はかなり悪いことが判明したため、最近ではアセトンやメタノール等の極性溶媒が一般に使用されるようになった。

メタノールは代謝産物の抽出効率がアセトンよりも優れている。しかし、価格や取り扱いの容易さという点で、アセトンを用いる場合が一般的である¹⁰⁾。

乾燥試料の場合は、等量-倍量の水を添加してから抽出するか又は含水溶媒で抽出する方法の方が、乾燥物そのものから直接溶媒抽出するよりも、抽出率がはるかに高いことが明らかになっている¹⁰⁾。

アセトン抽出液については、アセトンを減圧濃縮してから適量の食塩水を加え、メタノール抽出液の場合は多量の食塩水で希釈し、ヘキサン又はジクロロメタンで再抽出する¹⁰⁾。

この際に、発泡や乳化によって液相の分離が困難になることがある。このときには、1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を数ml加え、軽く降り混ぜてやると、微小な凝固沈澱物を生成して、液相の分離が可能になる場合がある¹⁰⁾。

Draft³¹⁾は、食品を脂肪食品と非脂肪食品とに分類し、脂肪食品についてはジエチルエーテル/石油エーテル(1:1)で、非脂肪食品の場合は65%アセトニトリル溶液で抽出を行う方法をとっている。

Tuinstra³²⁾は、脂質を含む試料や穀類からの有機塩素系農薬の抽出に酢酸エチルを用いている。

これら各種知見は、環境試料の抽出を行う際にも、十分応用可能であろうし、また良い参考になると考えられる。

4・1・2 底質・土壌

WegmanとHofstee³³⁾は、土壌や川の底質中に存在する17種類の有機塩素化合物を抽出する方法を検討している。

この結果、試料に水を添加したものにアセトンを加えて一夜放置して抽出後、アセトン抽出物を水に転溶してから石油エーテルで再抽出する方法が最も良い結果を与えたと報告している。

この他にも、アセトンの抽出効率について検討したもの³⁴⁾やジクロロメタン抽出による方法⁴⁾などが報告されている。

土壌からのリンデンの抽出方法として、ヘキサン-アセトン抽出よりも、三フッ化ホウ素-メタノール抽出が良い結果であったという報告³⁵⁾もある。

光武³⁶⁾は、土壌・底質中のクロルデン類の抽出にアセトニトリルを用い、これを水に転溶してヘキサン抽出を行っている。

底質中のクロロフェノール類を溶媒抽出する方法としては、次のようなもの³⁸⁾がある。

底質を塩酸酸性としてからトルエン抽出を行い、次いで、このトルエン抽出液から0.1M炭酸カリウム溶液の方へ逆抽出したものに無水酢酸を加え、石油エーテルで再抽出する方法である。

なお、この試料を室温で放置しておいた時、2日後には微生物による分解が生じ、回収率に影響したことが述べられている。

4・1・3 水試料

水試料に含まれる有機塩素系農薬などの抽出法としては、分液ロートを用いた、ジクロロメタン²³⁾(EPA法)あるいは15%エーテル含有ヘキサン²⁵⁾による溶媒抽出が、一般に行われている。

溶媒抽出法は、操作が簡単であるため、ルーチン分析に多く利用されている。この場合、濃縮時におこる目的成分の損失及び濃縮率を上げたときの溶媒中不純物による影響などが大きな問題となる¹⁰⁹⁾。

このような難点を取り除こうとして、1ℓの水にわずか0.6mlのペンタンを加えて振り混ぜ、微量成分を抽出しようとした試みがなされた。しかし、このように1000倍以上の濃縮率で溶媒抽出を行うことになると、回収する溶媒量の変動してしまうため、定量分析には応用できなかった。

このため、松枝¹¹⁰⁾は、特注のメスフラスコに水試料1ℓをとってヘキサン1mlを加え、スターラーで

30分間攪拌後静置し、有機溶媒を分離後、直接GC分析を行う方法について検討した。

オクタノール/水-分配係数が3.7以上の化合物については、良好な回収率が得られることを確認している。

植木と小出¹¹¹⁾は、松枝¹¹⁰⁾が使用した特注のメスフラスコの代りに、どこの実験室でも入手可能な、フラン瓶を用いた抽出を検討し(280倍の濃縮率)、スクリーニングを行うためには最適であることを報告している。

クロロフェノール類の場合は、水試料を酸性(pH試験紙を用いて注意しながら、(1:1)硫酸でpH値を2以下にする)としてから、ジクロロメタン抽出³⁷⁾する方法などがとられる。

クロロフェノキシ系除草剤の場合には、6N硫酸で酸性化してから15時間リフラックスしたものをベンゼン抽出する方法²⁵⁾や、塩酸で酸性化したものを30%エーテル含有ヘキサンで溶媒抽出を行う方法³⁹⁾等がとられる。

水試料からCNP等のジフェニルエーテル系除草剤を抽出する溶媒としては、専らヘキサンが使用されている⁴⁰⁻⁴²⁾。抽出液を濃縮する際、松尾⁴²⁾は、KD濃縮器を使用するよりも、ロータリーエバポレーターを用いたときの方が回収率は良好であったことを報告している。

4・1・4 生体試料

脂肪組織や肝臓などのような生体試料の場合には、ガラス乳鉢中で試料に無水硫酸ナトリウムを加えてすり潰し、これをカラムに詰め、ヘキサンで溶出させて抽出する方法がとられる⁴⁴⁻⁵⁵⁾。

-20℃で冷凍貯蔵しておいた組織の場合⁴³⁾は、冷蔵庫(4℃)に一夜放置し、抽出する前30分間室温に置いて解凍する。アセトン洗浄したアルミホイル上でこの組織を細切し、これに無水硫酸ナトリウムと15%アセトン含有ヘキサンを加えてホモジナイザーで約2分間ホモジナイズして抽出する。

このとき、組織がホモジナイザーのブレードに巻き付いてブロックとなってしまうことがあるため、スピードを注意深くコントロールする必要がある。

抽出液を1600rpmで15分間、遠心分離し、無水硫酸ナトリウムのカラムを通したものを、ロータリーエバポレーター(35℃)で濃縮する。

牛乳や母乳の場合は、アセトン-ヘキサン抽出が多

くとられるようになってきた⁴⁵⁻⁴⁶⁾。

ヒト脂肪組織からの抽出には15%アセトン含有ヘキサンが使用され⁴⁷⁾、同様に血液中の遊離ミレックスの抽出にも9%アセトン含有ヘキサンが用いられている⁴⁸⁾。

Zounら⁴⁹⁾は、魚及びかえる組織試料中のエンドスルファンを分析するために、無水硫酸ナトリウムとすり潰してトルエン抽出を行っている。

エンドスルファンは、環境への残留は比較的短く、哺乳動物に対する毒性も小さいが、魚類に対しては最も毒性の強い農薬の一つとして知られている。

Allender⁵¹⁾は、植物体中のクロロフェノキシ系除草剤を定量するために、葉の組織を細かく砕いたものから酸性化したアセトンで抽出している。

4・2 ソックスレー抽出法

魚などの分析には、いろいろな溶媒を用いたソックスレー抽出も行われる。

ソックスレー抽出法を採用する主な理由としては、ほとんどの微量有機汚染物質が、この条件下では安定であることがあげられる。

他のいくつかの方法、たとえば硫酸処理や鹼化などによる方法は、有機塩素系農薬を化学変化させる場合のあることが知られている。

ソックスレー抽出法は、有機塩素系農薬やPCBが魚組織の脂肪分に蓄積されることから、これらを脂質と共に抽出してしまうというやり方である。

脂質にはいろいろな種類があり、非極性のものからより極性の強いものまである。ある脂質は組織中の蛋白質や炭水化物と結合しており、他に、いわゆるフリーな非結合型の遊離脂質がある。

De Boer⁵²⁾は、ソックスレー抽出の際に使用する溶媒を検討した。この結果、鹼化の方がソックスレー抽出法よりも高い回収率を与えたこと等から、有機塩素化合物は、遊離脂質だけでなく抽出法しにくい結合脂質中にも含まれることを明らかにした。

このため、脂肪含有率の少ない魚の組織中濃度や脂肪含有量等を測定する場合には、非極性溶媒をもちいた抽出は信頼できないとして、ソックスレー抽出には極性溶媒を用いるべきだと主張している。

ところで、ソックスレー抽出法は、土壤試料中の有機物を徹底的に抽出する方法として知られる⁵⁹⁾。

土壤の場合は、ヘキサンを用いたソックスレー抽出(24時間)が報告されている²⁴⁾。抽出効率は80%以

上であったが、土壤の化学組成によっては変動することが述べられている。

ハイポリウムエアースンプラから回収されたガラス繊維ろ紙及びポリウレタンフォームプラグは、それぞれトルエンとアセトンでソックスレー抽出されている¹⁷⁾。

クロロフェノール類は、(1:1)硫酸をもちいてサンプルのpH値を1以下とし、59%アセトン含有ヘキサンで20時間ソックスレー抽出された⁵⁴⁾。

通常、8時間抽出を行っているが、3、5、16時間の抽出時間についても検討してみた結果、クロロベンゼン類とヘキサクロプロタジエンの場合には、回収率に相違がみられないことが報告されている。

クロロベンゼン類が低回収率となる最大の原因は、濃縮操作における損失にある。Leeら⁵⁹⁾によれば、ロータリーエバポレータによる濃縮操作では、 $T_3CB \cdot T_4CB \cdot P_5CB \cdot HCB$ が70-85%、DCBでは50-70%しか回収されていない。

このため、通常のKD濃縮器に変えて、3段階マクロSnyderカラムと加熱炉を使用し、イソオクタンと沸石を加えて濃縮操作を行った結果、常に90%以上の高回収率が得られたことを報告している。

4・3 水蒸気蒸留法

これは、不揮発性の有機化合物の中から揮発性のものを分離するために用いられる、最も古い方法の一つである。

しかしながら、環境試料から農薬を抽出する方法としてはあまり用いられておらず、チオカルバメート系除草剤⁵⁸⁾やその他わずかな報告例⁵⁶⁻⁵⁷⁾があるにすぎない。

水蒸気蒸留は水の沸点温度以下で起る。このため、水蒸気蒸留を行うためには、100°Cでおよそ1 KPa程度の、かなりの蒸気圧をもつ有機化合物でなければならないが、ほとんどの農薬は蒸留されてくる。

蒸留された抽出液は清浄であるため、一般には、精製操作を行う必要がないという利点がある⁵⁵⁾。

Nash⁵⁵⁾は、土壤・植物・大気中浮遊粒子状物質に含まれる22種の農薬に対する水蒸気蒸留の抽効効率について検討した。

その結果は、75%以上の回収率があり、揮発性の高いものほど回収率も高いことを示した。

有機塩素系農薬の回収率は、DDTを除けば、ソックスレー抽出法と同一であった。DDTは、土壤の種

類によっては強く吸着されるために、ここでは全く水蒸気蒸留されなかった。

4・4 超音波抽出法

この方法は有機塩素系農薬やPCBのルーチン分析のために用いられている⁵⁹⁾。

底質・組織のアセトニトリルによる超音波抽出法が報告されている⁶⁰⁾。

底質中のクロロベンゼン類の超音波抽出法としては、ソックスレー超音波抽出法に比べて回収率が悪いために、超音波抽出法は使用できないという結果がある⁵⁹⁾。

4・5 多孔性ポリマーによる抽出法

固相への吸着サンプリング法は、どちらかといえば大気中の微量汚染物質のサンプリング及び濃縮のために開発されてきた⁶¹⁾。

水試料に応用しようとする試みはあまり行われなかったが、分析時間・コスト・労働力・溶媒消費といった点で非常に有利なことから、水から有機物を分離するための、いろいろな吸着剤が開発されるようになった。

吸着剤の多くは、スチレンやジビニルベンゼンの重合体及び/又は共重合体であり、Amberlite XAD-2^{63 84 89 90)}・XAD-4^{64 91)}・IRA-93⁶⁵⁾及びPorapak Q⁷¹⁾などの応用例が報告されている。

特に、Amberlite XAD-2樹脂は、非極性化合物の抽出と濃縮に非常に多く使用されている⁶¹⁾。

MustyとNickless⁹¹⁾は、河川水中に存在する有機塩素系殺虫剤とPCBの抽出に対する、カーボワックス/ウンデカン/クロモソルブWからなる逆相液液分配のシステム及びAmberlite XAD-4、ポーラスポリウレタン、溶媒抽出の抽出効率を検討している。

どの方法とも類似した結果を示したが、PCB（アロクロール1260）の場合だけは溶媒抽出法による必要があったことを報告している。

他方、XAD-7やXAD-8のような、わずかに疎水性が小さいアクリル酸エステルポリマーは、水から極性の高い化合物を抽出するための吸着剤として使用されている⁷²⁾。

また、二種類の異なるポリマーを組み合わせれば（たとえばXAD-4とXAD-8を50:50というように）非極性と極性化合物のそれぞれを抽出することも報告されている⁸⁹⁾。

スチレンとエチレンジメタクリレートの共重合体であることから、スチレン型とアクリル酸エステル型の両方の性質を示すSpheron-SEもまた、水中の汚染物質を分析するために使用できる。

ポリウレタン（アミドエステル重合体）とTenax-GC（フェニレンオキサイド重合体）は、水から微量の有機物を吸着する能力があることも判明している⁶⁹⁾。

Tenax-GCに吸着させてから、熱脱着させる方法が、Verinoら⁷⁴⁾により行われているが、水溶性化合物に対する回収率は低く、脱着の前に行われる乾燥処理による損失も観察されている。

油や表面活性物質のような妨害物質が存在する場合でも、Tenax吸着カラムは、液-液抽出法と同様な結果を示すが、農薬を吸着している懸濁物質を含む天然水の場合には、Tenax抽出を行う前に濾過し、懸濁物質については別に抽出する必要があった⁶⁹⁾。

濾過液に対するTenax抽出は効果的で、液-液抽出で得られる抽出液に比べ、存在する妨害物質の量が極めて少ないことが判明している。

ポリウレタンフォームにはいろいろと欠点があり、特異的な汚染物質への使用に限定される⁷⁵⁾。

活性炭もまた、有機塩素化合物の吸着剤として使用されている⁷³⁾。

しかしながら、多孔性ポリマーによる抽出方法の場合にも、依然として、特別な装置及び溶媒抽出法と同様な溶媒の濃縮操作が必要であるという不利な点が残っている⁶¹⁾。

4・6 bonded phaseシリカゲルカートリッジによる抽出法（固相抽出法；SPE）

溶媒抽出法等、これまでに述べてきた抽出方法は、次のようないくつかの欠点があった。

- (1)大量の水試料を運搬しなければならない。
- (2)大量の溶媒を使用する。
- (3)多くの時間と設備が必要である。
- (4)サンプリング・抽出・濃縮といった各単位操作ごとに、成分の損失とコンタミネーションの可能性がある。

最近開発された、試料前処理用の吸着・抽出ディスクカラムカートリッジは、次のような利点があり、以上の問題点から免れられるようになった。

- (1)使用する溶媒・試薬・器具が少なくすむ。
- (2)操作が簡単で高い回収率が期待できる。

- (3)毒性物質との接触が少なく、労働衛生上の安全性が高い。
- (4)乳化・発泡の形成が少ない。
- (5)現場での直接処理が可能である。
- (6)溶媒の多量使用による危険性がない（最小限の濃縮操作で済む）。
- (7)コンタミネーションが少ない。

このディスクカラムカートリッジが開発された経緯をみると、1975年頃から、逆相HPLC用カラム充填剤として、ODS（オクタデシル基〔C-18〕を結合した多孔性のシリカゲル）が多用されるようになったことが挙げられる⁶²⁾。

さらに、Kirkland⁷⁰⁾は、このODSカラムの先端に大量の水試料を注入してやることにより、水中に微量含まれる有機汚染物質をここに濃縮するという前処理を行って成功した。

この方法が提案されてから、水試料から有機化合物を抽出するために固相抽出法（SPE）が広く用いられるようになった。

さらに、固相抽出に使用可能なbonded phaseとして多種類のものが開発されていることから、各サンプルごとに最も効果的な吸着剤が選定できるというメリットもある⁶¹⁾。

CO : Pell ODSバックガードカラム・Sep Pak・Bond Elutカートリッジなどが一般に使用されている⁶¹⁾。

特に、固相抽出用の逆相カラム吸着剤が開発されたことに伴い、これまでは液-液抽出などでしかできなかった、水から疎水性化合物を抽出することが、SPEでも可能となった点が大きく評価されている⁷⁶⁾。

SPEの使用は、最近ではドラマチックに増加している。これが開発された当時は、環境分析に専ら使用されたが、最近では、臨床分析の方に多く応用されるようになった。

臨床試料も環境試料と同様に複雑なマトリックスを有することで共通するが、環境試料の場合には、大量の試料から抽出する必要があるという点で異なる。

しかし、大量の試料を扱うときには、現在のカートリッジ容量では限界があり、標準物質を用いた検討のときでさえも、マトリックス成分が存在しないにもかかわらずブレイクスルーの発生を報告している例もある⁷⁸⁾。

以上のことから、吸着剤と溶質との間における相互作用（たとえば、ファンデルワールス力、疎水性など）

の強さに関連付けて、サンプルサイズと吸着剤の量を調整してやれば、より大きな容量の環境試料を取り扱うことが可能となるため、カートリッジやカラムのデザインも含めた開発が望まれている⁷⁹⁾。

水試料中の有機塩素化合物の抽出に応用したものとしては、農薬^{77-82 87)}、クロロフェノール類^{54 83 84)}、PCB^{85 86)}、クロロフェノキシ酸系除草剤⁸²⁾、ジフェニールエーテル系除草剤^{88 112)}等がある。

JunkとRichard⁷⁷⁾は、C₁₈カートリッジを使用し、抽出を行ったときの、いろいろな農薬の回収率について検討した。

このカートリッジは、粒子径が小さいため、表面積が大きい。従って、水中に溶存している農薬と吸着剤とが接触する機会は極めて大きく、完全に近い。

このため、250bed volume/min以上の、非常に速い流速で抽出操作を行ったとしても、確実な抽出が行われる。そして、他の報告^{54 77 92)}にみられるものと同じく、流速については厳密にコントロールする必要がないとしている。

さらに、農薬の場合には、酢酸エチルが最適な溶離溶媒であることを明らかにしている。

これまでは、アリキル基を結合した多孔性シリカに吸着している化合物の溶離溶媒として、一般にメタノールとアセトニトリルが推奨されてきた。この二つの溶媒に対しては、多くの疎水性化合物は溶解度に限界を有しているため、1-5 mlの溶離液を用いて溶離操作を行う必要があった。

ところが、40um C₁₈結合多孔性シリカ100mgを充填したカートリッジカラムを使用し、溶離溶媒として酢酸エチルを用いたときには、ほとんどの農薬は、最初に溶出してくる60ulの溶離液中に、90%以上の回収率で溶離してくることが示されている。

ただし、降雨後に採取された水試料のように、懸濁物質の負荷が極めて大きい場合には、プレフィルター（ポアサイズ0.7umのガラス繊維フィルター）を装着させる必要があった。

さらに、野外で、農薬を表流水から抽出させるための操作についても言及している。

すなわち、実験室であらかじめ酢酸エチルとメタノールで前処理したカートリッジカラムを、水で置換して密閉したものをサンプリング場所へ持って行く。これに、0.7umのガラス繊維ろ紙で濾過したサンプル水を通して抽出し、実験室に持ち帰って乾燥した後、溶出操作を行う。

ところで、酸性・中性／塩基性抽出による溶媒抽出法は、有機化合物を機能により分離し、異なるGCカラムを使って分析するための前処理方法である。

しかし、新しく開発されたdurabondキャピラリーカラムのように、このような分離を行わないままで分析可能なものが現れてきた。

このため、Rostadら⁹³⁾は、有害廃棄物処分場（木材処理工程）の地下水について溶媒抽出法にかわる前処理方法としてSPEを検討し、その有用性について報告している。

C₈・C₁₈・CH・PH基を結合したシリカカートリッジを用いて回収率を比較した結果、酸性又は塩基性化合物に対し、最良の回収率及び最小の偏りを与えたのはC₁₈カートリッジであった。

さらに、実験室内でのSPEに対する検討結果が良好であったならば、現場への適用を考えるべきであると次のように述べている。

たとえば地下水を例にあげれば、嫌気性の帯水層から好気的な環境へ地下水を移すと、中に含まれる有機物の酸化又は生物分解が始まり、これはサンプルから抽出されるまで続くことになる。

SPEの場合、採取された地下水はサンプリング場所で処理されるため、有機化合物を地下水から迅速に分離できる。従って、サンプリングから分析するまでの間に起る有機物変化を最小にすることができる。

ChladekとMarano⁹⁴⁾は、酸性及び中性の汚染物質の抽出に対して、BondElutカートリッジのethyl(C₂)・butyl(C₄)・octyl(C₈)・octadecyl(C₁₈)について比較検討した。さらに、酸性物質については、cyclohexyl(CH)・diol(DH)・cyanopropyl(CN)も対象とした。

この結果、CHはフェノール性の、C₈カートリッジは中性の汚染物質に有効であったと報告している。

4・7 その他の抽出法

脂肪分の多いサンプルを溶媒抽出した場合に生じる脂肪及び他の妨害物質を除去するために、アルミナを使った抽出方法が報告されている。

Lea⁹⁵⁾は、部分的に不活性化したアルミナを効果的に使用して、脂質から農薬を分離している。

また、ClaeysとHillebrand⁹⁷⁾は、次のことを発見している。

すなわち、フロリジルやシリカが有する単位容量当たりの脂質及び油脂の吸収力よりも、アルミナのそれ

はより大きいこと及びアルミナの吸着活性を不活性化させることにより有機塩素系農薬と脂質をうまく分離できることである。

さらに、DuinkerとHillebrand⁹⁷⁾は、塩基性のアルミナの方が活性度をコントロールし易いこと及び有機塩素系農薬のGCを行う際に妨害となる成分は溶媒による前洗浄で除去可能であることを報告している。

GilleaspieとWalters⁹⁴⁾は、高速ブレンダーを使用して脂質からアセトニトリルと水の混合溶媒で農薬を抽出する際に、その第一段階としてアルミナを使用し、脂肪又は油脂を分散させて吸着させている。

90%以上の回収率が得られており、抽出されてくる脂質の量は、AOAC法のような公定法によったものの1/3程度であった。さらに、この方法だと、やっかいなエマルジョンの生成もなく、抽出に要する時間も短くて済むと報告している。

この他に、多量の脂肪を含む脂質から痕跡量の有機塩素化合物を、迅速・経済的に抽出する方法として、濃硫酸処理による溶媒抽出法がある⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾。

NorheimとOkland¹⁰⁰⁾は、生物試料に濃硫酸を加えてから60°Cのオープンに4時間入れ、これをヘプタンで抽出して遠心沈澱したものを直接GCに導入し、有機塩素化合物を分析している。この場合、DDEは分解してしまうことが報告されている。

AhmadとMarolt¹⁰¹⁾は、魚のpp'-DDTとその代謝物を簡単に分析する方法を開発した。魚を磨砕したものを、リン酸ナトリウム・クエン酸ナトリウム・硫酸ナトリウムと練り、これをアルミナ・シリカカラムの上のせ、ヘキサンで抽出・精製したものを直接GC分析する方法である。

この他に、母乳中に存在する有機塩素系殺虫剤を、親油性ゲルであるLipidex5000を用いて抽出する方法について、NorenとSjovall¹⁰²⁾が報告している。

セファデックスLH-20をhydroxyalkyl化した誘導体で、10%のhydroxyalkyl基を有するLipidex1000は、牛乳から脂質と有機塩素系農薬を分離・抽出するための有効な吸着剤として知られている。しかし、母乳に応用したときには、あまり良い結果は得られていなかった。

50%のhydroxyalkyl基をもつ極性の小さいLipidex5000は、母乳に応用したとき、Lipidex1000よりも有効であった。ゲルと脂質の凝縮は、35°Cで抽出を行うことにより避けることが可能で、ゲル中に脂質と農薬等の全てが取り込まれる。

ディルドリン・HCB・PCB等について溶媒抽出法と比較したところ、同じような結果が得られている。

ところで、キロミクロン（乳状脂粒）中に存在する脂質及び有機塩素系汚染物質を定量的に抽出する場合には、ミルク中に蟻酸を添加して抽出する方法がよく取られる。さらに、血液中農薬の溶媒抽出を行う際にも、蟻酸は使用されてきた。

DDTとHCHの回収率を比較検討した結果からも、蟻酸を添加した方が、これがない場合よりも高い回収率を示すことが知られており、これは、血しょう蛋白への有機塩素化合物の結合を減少させるためと推測されている。

4・8 各種抽出法の比較

Alford—stevens²³⁾は、有機塩素系農薬とPCBの抽出法について比較検討した。

水からの抽出の場合は、ジクロロメタンによる分液ロート抽出（EPA公定法）を行って、HCH・ディルドリン等で90%以上、クロルダン・ヘプタクロル・PCB等で50—80%以上の回収率を得ている。

土壌及び底質の場合には、溶媒抽出法と超音波抽出法の両方について比較検討している。

溶媒抽出法（メタノール、次いで10%メタノール含有ジクロロメタン抽出を行う。）は良好な抽出効率を示したが、12.5時間という長い時間を要するという難点があった。

他方、超音波抽出法（無水硫酸ナトリウムと混合したものを、ジクロロメタン—アセトン（1：1）と3分間ホモジナイズするだけ。）の場合、抽出効率は溶媒抽出法に比べて悪いが、迅速で簡単、そして装置も比較的安いという重要なメリットがある点で捨て切れないものがあると述べている。

DunnivantとElzerman¹⁰³⁾も、有機塩素系農薬の抽出に一般に用いられているソックスレー抽出や水蒸気蒸留のデメリットとして、長い抽出時間と壊れやすく高価なガラス器具を必要とすること及び比較的大量の試料と溶媒が要求されることをあげている。

このため、多数の試料を処理しなければならない調査等を行う場合には、必要な時間と経費が大幅に増大することから、ここでは超音波抽出法を試み、抽出溶媒をうまく選択してやれば、ソックスレー抽出法や水蒸気蒸留法と大差がないところまで抽出効率を上げてやることができることを報告している。

JohnsenとStarr¹⁰⁴⁾は、有機塩素系農薬を添加し

た土壌について、超音波抽出法とソックスレー抽出法による回収率を比較検討し、ヘプタクロルエポキシドとディルドリンの回収率が超音波抽出法の方が優れていたことを除けば、ソックスレー抽出法と大きな違いをみしていない。

ところが、底質の場合をみると、環境に存在している状態の底質からは、有機塩素系農薬が、超音波抽出法に比べて、かなり高い濃度でソックスレー抽出法により回収される。しかし、この底質に農薬を添加して添加回収実験を行った結果は、超音波抽出と同程度の回収率となってしまった。

このことから、抽出効果の検討を行う際、底質の場合には添加回収実験は不適當であるとしている。

他方、抽出方法の違いだけが回収率に影響を与える要因ではなく、抽出溶媒の選択及び底質の水分含量もまた、非常に重要であるという報告がある¹⁰³⁾。

回収率は、底質と抽出溶媒との接触に直接関係しているため、湿潤状態の底質に、より近い極性を有する極性溶媒の方が、定量的な抽出を可能にする。

従って、抽出操作を最適化するためには、抽出溶媒の選択が極めて重要であり、特に、抽出される試料の水分含量を考慮して選択する必要があることに言及している。

試料の水分含量はまた、固相中の水和の変化という面から、回収率に影響を与える。たとえば、有機塩素系農薬の回収率は、乾燥した土壌や底質からよりも、自然状態の水を含む野外試料からのものの方が高い値を示す¹⁰⁴⁾。

この問題を取り上げたものとしては、IsaccsonとFrink¹⁰⁵⁾による、乾燥状態及び湿潤状態にある底質の収着挙動に関する研究がある。

この研究から、乾燥によって、保持されていた水がゆっくりと取り去られた部分は、有機高分子化合物中の適当な部位との間に水素結合を形成するのに好都合な状態となっており、ほとんどの抽出方法に対して抵抗することが明らかとなった。

さらに、水分含量の変動に伴う粘土の膨張と収縮もまた、回収率に影響することを明らかにしている。

粘土粒子内に入り込んでいる化合物は会合していることから、pore matrixは乾燥試料中では減少する。

このため、乾燥した底質の場合は、化合物の収着相から溶液相への移動が妨害されてしまい、回収率を減少させるか又は全く妨げてしまう。

こういったことから、有機塩素系農薬などの抽出操

作に先だち、底質や土壌試料を乾燥させる場合には、いろいろな問題があることを考慮する必要がある。

ところで、環境汚染物質としての塩化フェノール類は、その高い毒性によって注目されている¹¹³⁾。

2, 3, 4, 6-四塩化フェノールや2, 3, 6-三塩化フェノールと共にPCPは、農薬として広く一般に使用され、特に森林保護用に多く用いられた。また、パルプ工場や製紙工場の漂白工程で生成した、三及び四塩化グアヤコール類とカテコール類は工場排水中に検出される。さらに、クロロフェノール類とクロログアヤコール類は生物に蓄積することも明らかとなっている⁵⁴⁾。

クロロフェノール類の水からの抽出法としては、一般に液-液抽出法^{37, 114(注)}がとられる。この場合、エマルジョンの形成により相分離が難しくなるという問題がある。さらに、クロロカテコール類のように比較的水溶性の高い化合物の場合は、不十分な抽出効率を与えることがある。

イオン交換法や架橋したポリスチレン樹脂への逆相吸着法¹¹⁵⁾もあるが、特殊な例を除いては、あまり良い結果を与えていない¹¹⁷⁾。

SPE (Sep-pak C₁₈) を使った抽出濃縮が好結果を与えることが報告⁸⁴⁾されている。

底質からのクロロフェノール類の抽出は、通常次の方法により行われる。

- (1) 高いpHのバッファ溶液又は塩基性溶液を用いた抽出
- (2) 低pHに酸性化してから溶媒抽出³⁸⁾
- (3) pH値を1以下とした水蒸気蒸留¹¹⁵⁾
- (4) pH値を1以下としたソックスレー抽出⁵⁴⁾

なお、(4)の方法は、有機塩素系農薬や多環芳香族炭化水素類⁵⁴⁾、PCB¹¹⁶⁾、クロロベンゼン類⁹⁹⁾等、多くの化合物を抽出するためにも採用されている。

このように、いろいろな化合物の抽出に応用可能な方法を採用することは、将来的に多成分同時分析法を開発する必要がある場合には好都合であると、Leeら⁵⁴⁾は述べている。

4・9 コンタミネーションについて

微量分析を行う場合には、使用する水・溶媒・標準溶液・サンプリング及び貯蔵・保存について、常に厳密な管理の下にコンタミネーションの問題が追及されていなければならない。

この目的のためには、ガラス容器が使用されるべき

で、テフロン製のものを除いては⁸⁵⁾、ゴムや合成物を用いてはならない⁹³⁾。

プラスチック類と接触した水は、たとえばフタル酸エステルのようなプラスチック類に起因する不純物を含むようになる⁷⁴⁾。

ガラス器具を洗浄する場合には、洗剤で洗った後、純水ですすいでからメタノールで数回洗浄する¹²²⁾か又は蒸留水、アセトン、ヘキサンの順に極性を下げて洗浄し、各洗浄段階で130℃に乾燥させる⁸⁵⁾。

有機溶媒を使用せずに、水道水で数回洗浄しただけのガラス容器を使用する方が良いということも紹介されている⁷⁵⁾。

4・9・1 容器への吸着

使用する容器壁に、溶存している化合物が微量、吸着されるために、定量結果が歪曲される場合のあることが報告されている⁹⁹⁾。

また、ppb濃度の殺虫剤が、水溶液からガラスやガラスウールに吸着されるという報告もある¹¹⁹⁾。

他方、ガラスウールの使用は不純物を発生させる原因になる場合のあることもわかっている。ペンタンやジクロロメタンで抽出可能な有機物が、ガラスウール中に、0.5mg/g程度含まれるという報告もある⁷⁵⁾。

ガラスウールから不純物を除去するためには、数分間塩酸で処理し、次いでソックスレー抽出器を用いて24時間、ジクロロメタンで連続抽出する方法が最適である⁷⁵⁾。

4・9・2 水

使用する水は、検出可能な濃度で不純物を含んでいないかどうか、ブランクテストを行う必要がある。蒸留水は微量分析に適しておらず、何らかの処理を施す必要に迫られることが多い。

揮発性の有機物だけが含まれている場合は、清浄な大気中で水を沸騰させることにより除去できる。

しかし、高沸点化合物を含む場合には、Porapak Q・Amberlite XAD-2・活性炭・Bondapak・Tenaxのような吸着剤を詰めたカラムを通過させて、溶存物質を吸着除去させる方法がとられる⁷⁵⁾。

このようにして得られた純水であっても、3日以上は保管してはならない⁷⁵⁾。

Chriswell¹²⁰⁾は、噴霧蒸発法と呼ばれる方法を提案している。

この方法によれば、水中に存在する、GCに検出可

能なほとんどの有機化合物の濃度を著しく低下させることができる。

これは、高速のガス流中に水を噴霧して得られる極めて微細な水のミストを、ガラス表面に衝突させることにより凝縮させ、受器に落とすようになっており、1時間当たり600mlの純水を与える。

4・9・3 溶媒

微量分析に適する純粋な溶媒が根本的には存在しない¹²¹⁾ことから、使用前には溶媒を必ず清浄化する必要がある。残留農薬用の溶媒についても、新しいロットの場合にはブランクテストが必要である⁷⁵⁾。

4・9・4 標準物質

定量分析や添加回収実験などを行うために溶媒に加えられる標準物質も不純物を含むが、標準物質に要求される純度からすれば、水やガラスの容器等に比べてあまり問題とはならないであろう⁷⁵⁾。

4・9・5 無機化合物

溶媒抽出により得られた抽出液の脱水及び揮発性を増加させる目的での添加など、分析操作の過程で無機物質が添加されることがある。

これら無機化合物が不純物の発生源となる場合も多く、使用に先立って精製しておいた方が有利である。

たとえば、脱水の目的でよく使用される無水硫酸ナトリウムの場合、マッフル炉で2時間加熱して、残留している有機化合物を除去する¹²²⁾というような方法がとられる。

5 精製

試料からは、目的成分と共にいろいろな化合物が抽出されてくる。抽出液に含まれる脂肪等、目的成分以外のものは、定量操作等を行う際に妨害となるため、その前に精製操作を行って、目的成分と不純物とを分離する必要がある。

溶出液中に油脂が多量にある場合には、通常、溶媒を濃縮してからヘキサン-アセトニトリルによる液-液分配が行われる。

色素や油脂の除去方法としては、凝固処理も有効である¹⁰⁾。

すなわち、溶媒の濃縮液に凝固液（塩化アンモニウム2gとリン酸4mlを水に溶かしたもの。）50mlと適

量のアセトン及びセライト2gを加え、吸引濾過する方法である。このとき、アセトンの量によって農薬の回収率が異なる。水に溶けにくく、吸着され易い農薬ほどアセトンの量を増やさねばならないが、50mlを超えると精製効果が悪くなる。

精製に用いられるクロマトグラフィー（以後クロマトという。）用のカラム吸着剤としてはフロリジルが一般的である。

他に、シリカゲルも用いられるが、活性炭やアルミナの使用は少なくなっている¹⁰⁾。

この他にも、いろいろな精製方法が検討され、報告されている。

たとえば、Stallingら¹³⁰⁾は、半自動化されたGPCを用いて、魚組織からの抽出液から脂質を分離除去したが、あるサンプルではうまくいかない場合がみかけられたと報告している。

この改善のために、二つの重力流クロマトのステップが検討されている。すなわち、GPC（Sephadex LH-20等）及びシリカ及び／又はアルミナ充填剤による分離である¹³⁹⁻¹⁴¹⁾。この方法を用いて、環境試料に対する一連の精製とフラクショネーションが行われている¹⁴²⁻¹⁴³⁾。

他方、ディスポカートリッジによる、底質や組織試料の迅速な精製が達成されるようになってきた⁶⁹⁾。

なお、通常重力流カラム法では溶出状態をオンラインでモニターできないため、クロマトシステムでの問題（たとえば、溶出液量や溶出容量のずれ等。）が生じたとしても、気付かれずに定量されてしまう可能性がある。

このような問題から免れるために、Huntら¹⁴⁴⁾は、タンデムMS装置を使って、環境試料中の有機汚染物質を、精製操作なしで分析する方法を報告している。残念ながら、この装置は高額なものであるために、使用できる研究室は極めて限定されるであろう⁴⁾。

5・1 カラムクロマトによる精製

有機塩素系農薬の精製法としては、従来、Millesら¹²⁶⁾の方法すなわちフロリジルカラムクロマトによる方法がとられてきた。

最近では、2種類の吸着剤を詰めたカラムクロマトを使用して精製効果を高める方法なども報告されている^{101-142,143)}。

ここで最も大きな問題となることは、有機塩素系農薬とPCBが、カラムクロマトによる精製により、多

くの場合、共に溶出してくることである。

このため、いくつかの精製方法が開発されてきた。

- (1)フロリジルカラムクロマト^{166 177 181 182)}
- (2)アルミナカラムクロマト^{34 183)}
- (3)シリカゲルカラムクロマト^{178 183 184)}

さらに、カラムクロマトによる精製の場合は、吸着剤のロット・活性度などの違い及びサンプルマトリックスによる影響等によって、溶出してくる農薬成分の画分や位置がずれる場合が多いという問題がある。

一般には、マトリックス成分の影響により、農薬の溶出位置が前の方へずれることが多い¹⁰⁾。

有機塩素系農薬の各溶出位置を正確に把握するために、能勢と小林¹⁴⁶⁾はズダン色素を用いたフロリジルの活性度を評定する方法について検討した。簡易なミニカラムを使った方法ではあるが、カラムクロマトの前に、別に行う必要があった。

Griffinら¹⁵³⁾は、アズレンを目視可能なマーカーとして使用し、最も分離が困難な組み合わせとして知られるpp'-DDEとPCBを、シリカゲルカラムクロマトで分離している。

アズレンはDDEのフラクションに入ってくるが、アルドリンの0.00029倍の感度しかないことから、たとえ低レベルのDDT分析の場合であっても、測定可能な応答を与えることはないであろうと言及している。

Nowicki¹⁵²⁾も、フロリジルカラム精製の際にアズレンをモニターとして使っている。

アズレンは、6%エーテル含有ヘキサンを溶離液としたときには、ブルーのバンドとしてカラム内を移動するので、サンプルに添加してやれば、リアルタイムに目視によってモニター可能である。

5・2 GPCを用いた精製

GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いた農薬の精製は、Stallingら¹³³⁾によって導入された。

シクロヘキサンを溶媒系としたBio-Beads SX-2ゲルは、魚抽出液の脂質を99.5%除去させ、農薬の回収率も、DDT・DDD・DDE・メトキシクロル・リンデン・ディルドリン・エンドリンで95%以上となった。

農薬の分子量はほとんどが200-400の間にあり、脂質は600-1500の分子量をもつ。さらに、高分子量の農薬は塩素を含むものが多いことから、脂質よりもコンパクトな分子である。こういった理由により、GP

Cはほとんどの農薬を脂質から分離させる。

このGPC精製法は、TindleとStalling¹³⁴⁾によって自動化され、迅速で高回収率な精製法として評価^{4 43 124 126 135-138)}されている。

なお、GPC法ではないが、機械的に精製する方法としてUNITREX (universal trace residue extractor ; SGE)という共蒸留による洗い流し法(SCD法)を応用した装置についての報告もある¹²⁷⁾。

5・3 化学反応を利用した精製

いろいろな精製方法がある中で、Murphy¹⁵⁶⁾により開発された、硫酸を使用した精製法は、簡単・迅速・経済的であるために、ルーチン分析には最適だといわれている^{147 148)}。彼は、この方法を動物組織中の酸に安定な有機塩素系農薬に応用し、成功している。

Hernandezら¹⁵⁷⁾は、この方法を使って、22種の有機塩素系農薬とPCBの分析に適用して検討した。

この精製方法により、農薬は三つのグループに分類された。

- (1)硫酸で処理しても変化しなかった農薬
HCB・PCNB・リンデン・ヘプタクロル・アルドリン・ジコホール・ヘプタクロルエポキシサイド・op'-, pp'-DDE・クロルダン・op'-, pp'-DDD・op'-, pp'-DDT・ミレックス・メトキシクロル・PCB類
- (2)硫酸処理で一部分解する農薬
フェントン・テトラジフォン
- (3)完全に分解してしまった農薬
ディルドリン・エンドリン・ジクロラム・トリフルラリン

さらに、残留農薬やその代謝産物の前処理・同定・確認を行う目的で、アルカリ分解法が多用されている¹⁵⁷⁻¹⁶⁰⁾。

アルカリ処理 (KOH-エタノール) の効果は次のようであった¹⁵⁷⁾。

- (1)アルカリ処理で変化しないもの
HCB・ヘプタクロル・トリフルラリン・アルドリン・ヘプタクロルエポキシサイド・ディルドリン・エンドリン・ミレックス・テトラジフォン・op'-, pp'-DDE・PCB
- (2)分解して新しいピークを生成するもの
PCNB・op'-, pp'-DDD・op'-, pp'-DDT・メトキシクロル
- (3)新しいピークの生成なしに分解するもの

リンデン・ジクロラン・ジコホール・クロル
ダン・フェンソソ

なお、濃硫酸-発煙硝酸による、塩素化芳香族化合物のニトロ化を利用したミレックスの同定が行われている^{123 151 162}。

環境試料中に一般に検出される有機塩素系農薬の中では、クロルダン・ノナクロル・HCB・ミレックス・フォトミレックスだけが、ニトロ化後に回収されてくることを応用した方法である。

Adachiら¹⁵⁰は、活性炭に吸着された有機塩素化合物が大量のアセトニトリル-水(60:40)で洗ってもカラムに保持されること及び牛乳から抽出されてくる脂肪等の妨害物質は溶出してしまふことを利用し、活性炭カラムクロマトによる精製を行っている。

さらに、このとき溶出してくる妨害ピークは、1%炭酸ナトリウム溶液で洗浄すると消失させられることを報告している。

5・4 SPEによる精製

広島ら¹⁴⁵は、牛乳中の有機塩素系農薬の簡易精製法としてSep-Pakフロリジルカートリッジカラムを用いている。

この場合、ヘキサンの溶出では、 δ -HCHの回収率が低く、ディルドリンとエンドリンは全く回収されないため、5%エーテル含有ヘキサン30mlで溶出させて良好な結果を得ている。そして、アセトニトリル分配とフロリジルカラムクロマトを組み合わせた精製法に比べて、回収率も良く、変動が小さいことに言及している。

Lopez-Avilaら¹³²も、フロリジルカートリッジカラムを使用して、種々様々な環境質から得られる抽出物について、22種の塩素化炭化水素と16種類のフタル酸エステルに対する精製を行っている。

溶離溶媒として、ヘキサン・エーテル・アセトン・ジクロロメタンをいろいろに組み合わせて検討している。

他に、PCP¹⁴⁹やジフェニルエーテル系除草剤¹¹²などへの応用例が報告されている。

5・5 特異的検出器の使用による精製操作の省略

最近みかけるようになったHall電解伝導度検出器(HECD)は、有機硫黄化合物・有機窒素化合物・有機ハロゲン化合物に対してサブナノグラムの検出器

感度を与える¹³¹。

HECDは、PCBのような塩素化物モードに対しては特異性が低く、反面、ミレックスのように塩素化の程度が高い非芳香族化合物に対しては強い特異性を有している^{161 162}。

このため、HECDを使用した場合は、非特異的なECDを使用する時に必要とした精製操作の重要度が極めて小さくなり、農業分析は、抽出とGCにのみかかることになる¹²⁸⁻¹³⁰。

他方、EI・CIのようなMSによる検出法を用いることにより、マトリックス効果を最小にする方法がある。MSのイオン化モードに関していえば、NICIが、たとえばPCBなどではEIの感度よりも6-176倍も高くなることが知られている。

NICIモードは、塩素化合物に少なくとも3-4個の塩素原子がないと簡単に同定できないという不利な点がある。しかし、この条件さえ満たせば、高い電子親和性の不純物をサンプルが含む場合でも、NICIはわずかなマトリックス効果しか受けないことが証明されている。

5・6 硫黄の除去方法

ほとんどの底質や消化汚泥などに含まれる硫黄元素は、残留分析を行うときの大きな障害となる。

硫黄レベルが高いサンプルが注入されたECDは、かなり長時間、飽和状態が続くため分析不能の状態を保つことになる。他方、硫黄レベルが低い場合でも3本又はそれ以上の硫黄に由来した明瞭なピークが出現して、HCH異性体やアルドリンの定量を妨害する。

KOH/エタノール又はラネイニッケルを用いて硫黄を定量的に抽出・除去する方法はあるが、同時に、DDTをDDEに、DDDをDDMUに変えてしまう。また、ほとんどのHCH異性体は分解する。

金属水銀も、硫黄除去に使用可能であるが、水銀は有害であると共に不適性な使用によっては重大な影響を環境に与える可能性が強い。

このため、迅速・非破壊的に、そして効果的に硫黄除去ができ、毒性物質も使用する必要のない方法として、Jensenら¹⁵⁵はテトラブチルアンモニウム塩と亜硫酸ナトリウムを用いた方法を報告しており、いろいろと応用されている^{123 142}。

さらに、十分に洗浄した純銅線を水試料に加えて抽出操作を行えば、定量妨害を強く引き起こす硫黄の抽出が避けられるという報告もある¹⁵⁷。

6 測定

測定法については第3報で詳細に言及するため、ここでは有機塩素系農薬等の測定に関係した文献をあげるに留めたが（主として文献番号の167以降）、測定について少し触れてみたい。

1966年にJensenがPCB汚染を発見して以来、有機塩素化合物による環境汚染の問題は今日まで分析者の大きな関心事の一つであった。

最初、PCBは、DDT等の残留農薬分析の際に、ECDクロマト上に出現する未知の妨害ピークとして検出された。この未知ピークがMSによりPCBであることが確認されてから、分析上の大きな問題となり、農薬とPCBを分離するための様々な努力がなされてきた。

しかし、ほとんどの場合、これらを別々のフラクションに分離するという方法に頼っていたために、必要とする情報を得るためには、必然的に分析数が大幅に増加し、コスト的にも大きな負担を強いるものであった。

ここにきて、MSを検出器として使用できる研究室が増えたにもかかわらず、残念ながら現状は未だGC-ECDに頼っている状態にある。

他方、モニタリングやサーベイランス計画、食品の質の確認、農薬の登録と勧告、あるいは間違った散布及び健康上の問題等から、分析に供されるサンプルは発生してくる。しかも、その濃度は、ppbレベルの水試料からppb-ppmレベルの食品及び%オーダーで含まれる散布溶液や処方品までの範囲に及ぶ。

また、分析目的により、単独の農薬として分析するのか、あるいは多成分同時に分析するのかで大きく二つに分かれる。

散布状況や汚染状況が明らかな化合物の分析にキャピラリGCを使用することも有益である。

なぜなら、高分解能のキャピラリカラムを使用すれば、抽出・精製の過程で分離されずに最終的に残ってしまった妨害物質は目的成分と分離され、クリアウインドウ（目的物質のRtにバックグラウンドのないきれいなベースラインの部分を用いる。）も簡単に得られるからである。

この結果として、サンプルの精製は厳格に行う必要がないということになるが、カラムへの過負荷及びキャピラリGC系の汚染に対しては大きな注意を払う必要がある。

また、パックドカラムGCでは、ソルベントフロン

ト付近に大きなテーリングが観察される場合が多い。このテーリングにより、揮発性の農薬は定量妨害を受ける。キャピラリGCの場合には、このようなものはみられず、HCBやHCH異性体のように、早期に溶出してくるピークも容易に定量できる¹⁶⁷⁾。

キャピラリGCを最適化する上で最大の問題となる決定的な要因はカラム注入口である¹⁶⁷⁾。

精製操作の有無にかかわらず、サンプルを繰り返して注入していれば、サンプル中の微量の不純物が注入口に析出するようになる。

たとえば、pp'-DDTのピーク高さにおける変動係数は、注入口に脂質物質が析出したことで大きくなり、数週間で、ECDの応答は初期値の25%に減少する。このような場合には、超音波洗浄あるいは挿入口の物理的な洗浄が必要となる。

数ヶ月連続使用すれば、液相のブリージング又は析出物の蓄積により、カラムは劣化の兆候を示すようになる。このときに、キャピラリカラムの先端15-20cmを切り取ってやれば、クロマト性能を回復できる場合が多い。この場合、Rtだけはわずかに小さくなるが、相対Rtには全く変化がみられない¹⁶⁷⁾。

自動サンプル注入装置を用いる場合にはキャリアオーバーの問題がある。

溶媒ブランクをとってみると、前のサンプルから持ち越された痕跡量のブランクが検出されることはしばしばあり、洗浄溶媒の選択を誤った場合には、10%以上のキャリアオーバーが観察されることもある。

特に、未知物質及び濃度変動の大きいサンプルに対するルーチン分析を行う場合には、十分な注意が要求される¹⁶⁷⁾。

ところで、GCの分離用カラムについて、Draftは次のように述べている。

GCによる農薬のルーチン分析には、パックドカラムと大口径キャピラリカラム(0.4mm id又はそれ以上)の、大きく分けて二種類のカラム型が一般に使用されている。

これでほとんどの農薬は分析可能だが、ある場合には、小口径のキャピラリカラム(0.39mm id又はそれ以下)を使用して分析することが必要になるときもある。

小口径のメチルシリコンキャピラリカラムは、スプリットモードで使用されており、trans-, cis-クロルデン及びtrans-ノナクロルのようなテクニカルクロルデンの異性体を分離する。

バックドカラムは未だに使用されているが、少しづつ大口径キャピラリカラムの使用へと移行している。ここで使用されているカラムのほとんどは、比較的非極性なメチルシリコン又はフェニルメチルシリコン系のものである。

このため、より極性の高い小口径キャピラリカラムを使用して、ルーチ的な確認を行うことを検討した結果、6%シアノプロピルフェニル固定相(DB-1301; J&W Sci.)が良好であることが、54種類の農業標準品を用いた実験から明らかになっている。

このカラムにより、メチルシリコン系の恒温分析では分離不能であったオクタクロルエポキシド/ヘプタクロルエポキシド及びpp'-DDE/ディルドリンの分離に成功している。

なお、GC-MS-SIMによって選択性・特異性をもたせた分析がこれからは多くなるであろうが、反面、この選択性の高さの故に、サンプル中に存在する他の環境汚染物質は検出されず、潜在的に重要な情報を失ってしまう²¹⁾という点に関しては、今後の大きな課題になるものと考えられる。

文 献

- 1) 小林進：農業の環境問題，埼玉県公害センター研究報告，〔15〕，1-29，1988.
- 2) R. Richards et. al. : Pesticides in Rainwater in the Northeastern United States, *Nature*, **327**, 129-131, 1987.
- 3) 関田寛ら：食品中の残留農薬分析に関する研究（第31報）瀬戸内海イガイ中のディルドリン及びエンドリンの残留分析並びにコンピューター付きガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによるディルドリンの確認，衛生試験所報告，〔99〕，41-46，1981.
- 4) M. Krahn et. al. : High-performance Liquid Chromatographic Method for Isolating Organic Contaminants from Tissue and Sediment Extracts, *J. Chromatogr.*, **437**, 161-175, 1988.
- 5) J. Sherma and G. Zweig : Pesticides, *Anal. Chem.*, **57**, 1R-15R, 1985.
- 6) L. Fishbein : Chromatographic and Biological Aspects of DDT and its Metabolites (Chromatographic Reviews), *J. Chromatogr.*, **98**, 177-251, 1974.
- 7) U. Brinkman and H. Reymers : Polychlorinated Naphthalenes, *J. Chromatogr.*, **127**, 203-243, 1976.
- 8) 武田明治：食品中の残留農薬分析法，食品衛生研究，**34**，1019-1045，1984.
- 9) 加藤誠哉・後藤真康：残留農薬分析法，ソフトサイエンス社，1980.
- 10) 後藤真康：食品中の残留農薬分析法の近年の進歩，食品衛生研究，**35**，1077-1083，1985.
- 11) Special Issue : Analysis of Pesticides ; a State-of-the-art Review, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 201-336, 1975.
- 12) S. Eisenreich et. al. : Airborne Organic Contaminants in the Great Lakes Ecosystem, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 30-38, 1981.
- 13) E. Atlas and C. Giam : Global Transport of Organic Pollutants ; Ambient Concentrations in the Remote Marine Atmosphere, *Science*, **211**, 163-165, 1981.
- 14) W. Strachan and H. Huneault : Automated Rain Sampler for Trace Organic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 127-130, 1984.
- 15) J. Pankow et. al. : Trace Organic Compounds in Rain. I. Sampler Design and Analysis by Adsorption/Thermal Desorption (ATD), *ibid.*, **18**, 310-318, 1984.
- 16) D. Lane et. al. : Development and Evaluation of a Novel Gas and Particle Sampler for Semivolatile Chlorinated Organic Compounds in Ambient Air, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 941-947, 1988.
- 17) T. Nakano et. al. : Level of Chlorinated Organic Compounds in the Atmosphere, *Chemosphere*, **16**, 1781-1786, 1987.
- 18) B. Wallace and A. Sherren : Measurement of Aldrin in Air by Gas Chromatography with Sorbent-Filled Trapping Tube, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 93-97, 1986.

- 19) W. Elling et. al. : Atmospheric Transport of Atrazine ; A Simple Device for its Detection , Environ. Pollut. , **48**, 77-82, 1987.
- 20) R. Rapaport and S. Eisenreich : Historical Atmospheric Inputs of High Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons to Eastern North America, Environ. Sci. Technol. , **22**, 931-941, 1988.
- 21) J. Ford et. al. : Sampling and Analysis of Pesticides in the Environment , J. Chromatogr. Sci. , **13**, 291-295, 1975.
- 22) A. Hill and N. Smart : Dehydrochlorination of Some Organochlorine Pesticides in Freeze-Dried Egg and Egg Fat during Storage , J. Agric. Food Chem. , **29**, 675-677, 1981.
- 23) A. Alford-stevens et. al. : Multilaboratory Study of Automated Determination of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Water , Soil , and Sediment by Gas Chromatography/Mass Spectrometry , Environ. Sci. Technol. , **22**, 304-312, 1988.
- 24) A. Requejo et. al. : Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Soils of the Everglades National Park and Adjacent Agricultural Areas, Environ. Sci. Technol. , **13**, 931-935, 1979.
- 25) F. Saleh et. al. : Selected Organic Pesticides , Occurrence , Transformation , and Removal from Domestic Wastewater , J. Water Pollut. Control Fed. , **52**, 19-28, 1980.
- 26) R. Norstrom and H. Won : Long-term Preservation of Egg and Tissue Homogenates for Determination of Organochlorine Compounds ; Freezing Versus Freeze-drying , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **68**, 129-135, 1985.
- 27) H. Egli : Storage Stability of Pesticide Residues, J. Agric. Food Chem. , **30**, 861-866, 1982.
- 28) R. Alan and S. Nigel : Dehydrochlorination of Some Organochlorine Pesticides in Freeze-Dried Egg and Egg Fat during Storage , J. Agric. Food Chem. , **29**, 675-677, 1981.
- 29) D. Jefferies and C. Walker : Uptake of pp'-DDT and Its Post-mortem Breakdown in the Avian Liver , Nature , **212**, 533-534, 1966.
- 30) H. Gearhart et. al. : Automated Sequential Sampler for Gas Chromatographic Determination of Trace Airborne Pesticides , Anal. Chem. , **52**, 2223-2225, 1980.
- 31) J. Daft : Determination of Pesticide Residues in Food with a 6% Cyanopropylphenyl Capillary Column , J. Chromatogr. Sci. , **27**, 75-78, 1989.
- 32) L. Tuinstra et. al. : Tandem Capillary Gas Chromatography in Pesticide Residue Analysis, J. Chromatogr. , **395**, 307-315, 1987.
- 33) R. Wegman and A. Hofstee : Determination of Organochlorines in River Sediment by Capillary Gas Chromatography . Application to Dutch River Sediment , Water Res. , **16**, 1265-1272, 1982.
- 34) A. Ambrus et. al. : General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin , Soil , and Water ; Extraction and Cleanup , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **64**, 733-742, 1981.
- 35) N. Westcott and B. Worobey : Novel Solvent Extraction of Lindane from Soil , J. Agric. Food Chem. , **33**, 58-60, 1984.
- 36) 光武隆久ら : 土壌及び底質中クロルデン類のECDガスクロマトグラフィーによる定量法, 全国公害研会誌, **8**, 77-80, 1983.
- 37) H. Lee et. al. : Chemical Derivatization Analysis of Pesticide Residues. Analysis of Phenol and 21 Chlorinated Phenols in Natural Waters by Formation of Pentafluorobenzyl Ether Derivatives , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **67**, 1086-1091, 1984.
- 38) R. Wegman and H. Van Den Broek : Chlorophenols in River Sediment in the Netherlands , Water Res. , **17**, 227-230, 1983.
- 39) A. Smith : Gas Chromatographic Method for Analysis of 2,4-D in Wheat ; Interlaboratory Study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **67**, 794-798, 1984.

- 40) 高橋保雄ら：水中のCNPとNIP，東京都立衛生研究所研究年報，〔30-1〕，224-226，1979.
- 41) 宮崎洋子ら：河川水を水源とする県内の上水道の原水と浄水に含まれる除草剤CNPとクロメトキシニルについて，大分県公害衛生センター年報，〔12〕，28-32，1984.
- 42) 松尾無子ら：水道水に係るCNP濃度について，秋田県衛生科学研究所報，〔29〕，85-87，1985.
- 43) G. LeBel and D. Williams : Determination of Halogenated Contaminants in Human Adipose Tissue , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **69**, 451-458, 1986.
- 44) R. Norstrom et. al. : Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food Chains ; Identification , Geographical Distribution , and Temporal Trends in Polar Bears , Environ. Sci. Technol. , **22**, 1063-1071, 1988.
- 45) S. Kapoor et. al. : Simplified Method for Estimation of DDT and Hexachlorocyclohexane Residues in Milk , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **64**, 14-15, 1981.
- 46) J. Tessari and E. Savage : Gas-Liquid Chromatographic Determination of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Human Milk , *ibid.* , **63**, 736-741, 1980.
- 48) H. Stahr et. al. : Determination of Extractable Mirex in Whole Blood , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **63**, 965-969, 1980.
- 49) P. Zoun et. al. : Gas Chromatographic Determination of Endosulfan in Fish and Water Samples , J. Chromatogr. , **393**, 133-136, 1987.
- 50) G. Bowes and J. Lewis : Extraction of Polychlorinated Biphenyls ; Evaluation of a Column Technique Applied to Polar Bear and Seal Tissue , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **57**, 138-144, 1974.
- 51) W. Allender : Determination of Chlophenoxy Herbicides in Plant Material Exposed to Spray Drift , J. chromatogr. Sci. , **27**, 193-196, 1989.
- 52) J. De Boer : Chlorobiphenyls in Bound and Non-bound Lipids of Fishes ; Comparison of Different Extraction Methodes , Chemosphere , **17**, 1803-1810, 1988.
- 53) M. Notarianni et. al. : An Analysis of PCB_s and Organochlorine Pesticides by Capillary Gas Chromatography ; A Modern Approach to PCB/OCP Residue Analysis of Human Milk , Anal. Pro. , **23**, 260-261.
- 54) H. Lee et. al. : Analysis of Phenols by Chemical Derivatization. (V) Determination of Pentachlorophenol and 19 Other Chlorinated Phenols in Sediments , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **70**, 1003-1008, 1987.
- 55) R. Nash ; Extraction of Pesticides from Environmental Samples by Steam Distillation , J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **67**, 199-203, 1984.
- 56) D. Kuehl et. al. : Micromethods for Toxic Residue Screening by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry , Anal. Chem. , **52**, 935-940, 1980.
- 57) V. Lopez-avila et. al. : Determination of Atrazine , Lindane , Pentachlorophenol , and Diazinon in Water and Soil by Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry , *ibid.* , **57**, 2797-2801, 1985.
- 58) R. Nash and E. Woolson : Persistense of Chlorinated Hydrocarbon Insecticides in Soils , Science , **157**, 924-927, 1967.
- 59) H. Lee et. al. : Analytical Reference Materials ; Part V. Development of a Sediment Reference Material for Chlorobenzenes and Hexachlorobutadiene , Analyst , **111**, 81-85, 1986.
- 60) R. Ozretich and W. Schroeder : Determination of Selected Neutral Priority Organic Pollutants in Marine Sediment, Tissue , and Reference Materials Utilizing Bonded-Phase Sorbents , Anal. Chem. , **58**, 2041-2048, 1986.
- 61) E. Chladek and R. Marano : Use Of Bonded Phase Silica Sorbents for the Sampling of Priority

- Pollutants in Wastewaters , *J. Chromatogr. Sci.* , **22**, 313–320, 1984.
- 62) W. Saner et. al. : Trace Enrichment with Hand-Packed CO : PELL ODS Guard Column and Sep-Pak C₁₈ Cartridges, *Anal. Chem.* , **51**, 2180–2188, 1979.
- 63) J. Walsh et. al. : Application of Liquid Chromatography to Pollution Abatement Studies of Munition Wastes , *ibid.* , **45**, 1215–1220, 1973.
- 64) J. Ryan and J. Fritz : Determination of Trace Organic Impurities in Water Using Thermal Desorption from XAD Resin , *J. Chromatogr. Sci.* , **16**, 488–492, 1978.
- 65) W. Ryswyk : The Removal of Organic Matter with a Weakly Basic Macroreticular Ion-Exchange Resin , *J. Chromatogr.* , **103**, 259–263, 1975.
- 66) A. Thruston, Jr. : High Pressure Liquid Chromatography Technique for the Isolation and Identification of Organics in Drinking Water Extracts , *J. Chromatogr. Sci.* , **16**, 254–259, 1978.
- 67) K. Kay : Polybrominated Biphenyls (PBB) Environmental Contamination in Michigan , 1973–1976 , *Environ. Res.* , **13**, 74–93, 1977.
- 68) J. Navratil et. al. : Open-Pore Polyurethane Columns for Collection and Preconcentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Water, *Anal. Chem.* , **49**, 2260–2263, 1977.
- 69) V. Leoni et. al. : The Use of Tenax for the Extraction of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Water , *J. Chromatogr.* , **125**, 399–407, 1976.
- 70) J. Kirkland : Preferred Experimental Conditions for Trace Analysis by Modern Liquid Chromatography , *Analyst* , **99**, 859–885, 1974.
- 71) R. Cassidy et. al. : Preconcentration of Organosilicons on Porous Polymers and Separation by Molecular-Sieve and Reversed-Phase Chromatography with an Atomic Absorption Detection System , *J. Chromatogr. Sci.* , **14**, 444–447, 1976.
- 72) A. Burnham et. al. : Identification and Estimation of Neutral Organic Contaminants in Potable Water , *Anal. Chem.* , **44**, 139–142, 1972.
- 73) A. Bacaloni et. al. : Sorption Capacities of Graphitized Carbon Black in Determination of Chlorinated Pesticide Traces in Water , *ibid.* , **52**, 2033–2036, 1980.
- 74) B. Versino et. al. : Organic Micropollutants in Air and Water ; Sampling , Gas Chromatographic – Mass Spectrometric Analysis and Computer Identification , *J. Chromatogr.* , **122**, 373–388, 1976.
- 75) M. Dressler : Extraction of Trace Amounts of Organic Compounds from Water with Porous Organic Polymers , *ibid.* , **165**, 167–206, 1979.
- 76) M. Wells and J. Michael : Reversed-Phase Solid-Phase Extraction for Aqueous Environmental Sample Preparation in Herbicide Residue Analysis , *J. Chromatogr. Sci.* , **25**, 345–350, 1987.
- 77) G. Junk and J. Richard : Organics in Water ; Solid Phase Extraction on a Small Scale , *Anal. Chem.* , **60**, 451–454, 1988.
- 78) E. Bogus et. al. : Analysis of Pesticides Exposure Pads Using Selective Absorption and Elution of Reversed-Phase Solid Support , *J. Agric. Food Chem.* , **33**, 1018–1021, 1985.
- 79) R. Bushway : High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Carbaryl and 1-Naphthol at Residue Levels in Various Water Sources by Direct Injection and Trace Enrichment , *J. Chromatogr.* , **211**, 135–143, 1981.
- 80) S. West et. al. : Automated Extraction Technique for Determination of Experimental Insecticide Nifluridide and its Cyclized Product in Water by High Pressure Liquid Chromatography , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **66**, 111–114, 1983.
- 81) M. Lynch and E. Weiner : HPLC ; High Performance Liquid Chromatography , *Environ. Sci. Technol.* , **13**, 666–671, 1979.

- 82) S. Hole et. al. : Determination of Phenoxy Acid Herbicides Using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography , *J. Chromatogr.* , **356**, 429-432, 1986.
- 83) R. Shoup and G. Mayer : Determination of Environmental Phenols by Liquid Chromatography/Electrochemistry , *Anal. Chem.* , **54**, 1164-1169, 1982.
- 84) L. Renberg and K. Lindstrom : C_{18} Reversed-Phase Trace Enrichment of Chlorinated Phenols, Guaiacols and Catechols in Water , *J. Chromatogr.* , **214**, 327-334, 1981.
- 85) E. McNeil and R. Otson : Determination of Chlorinated Pesticides in Potable Water , *ibid.* , **132**, 277-286, 1977.
- 86) K. Woodburn et. al. : Generator Column Determination of Octanol/Water Partition Coefficients for Selected Polychlorinated Biphenyl Congeners , *Environ. Sci. Technol.* , **18**, 457-459, 1984.
- 87) R. Bagnati et. al. : Screening of 21 Pesticides in Water by Single Extraction with C_{18} Silica Bonded Phase Columns and HRGC-MS , *Chemosphere* , **17**, 59-65, 1988.
- 88) 安増真一・高田文子 : セツパック C_{18} カートリッジカラムを用いた除草剤の分析 , *福岡市衛試報* [11] , **54** -57 , 1986.
- 89) C. Osterroht : Development of a Method for the Extraction and Determination of Non-Polar, Dissolved Organic Substances in Sea Water , *J. Chromatogr.* , **101**, 289-298, 1974.
- 90) G. Junk et. al. : Simplified Resin Sorption for Measuring Selected Contaminants . *J. Am. Water Works Assoc.* , **68**, 218-222, 1976.
- 91) P. Musty and G. Nickless : Extraction for Organochlorine Insecticides and Polychlorinated Biphenyls from Water , *J. Chromatogr.* , **120**, 369-378, 1976.
- 92) T. Steinheimer and M. Ondrus : Determination of Selected Azaarenes in Water by Bonded-Phase Extraction and Liquid Chromatography , *Anal. Chem.* , **58**, 1839-1844, 1986.
- 93) C. Rostad et. al. : Bonded-Phase Extraction Column Isolation of Organic Compounds in Ground-water at a Hazardous Waste Site , *ibid.* , **56**, 2856-2860, 1984.
- 94) A. Gillespie and S. Walters : Alumina Blending Technique for Separation of Pesticides from Lipids , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **67**, 290-294, 1984.
- 95) R. Lea : Separation of Pesticide Residues from Lipids Prior to Gas-Liquid Chromatographic Analysis , *ibid.* , **59**, 224-225, 1976.
- 96) R. Claeys and R. Inman : Adsorption Chromatographic Separation of Chlorinated Hydrocarbons from Lipids , *ibid.* , **57**, 399-404, 1974.
- 97) J. Duinker and M. Hillebrand : Minimizing Blank Values in Chlorinated Hydrocarbon Analyses , *J. Chromatogr.* , **150**, 195-199, 1978.
- 98) D. Veierov and N. Aharonson : Improved Cleanup of Large Lipid Samples for Electron Capture Gas Chromatographic Quantitation and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Confirmation of Organochlorine Residues , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **63**, 202-207, 1980.
- 99) D. Veierov and N. Aharonson : Economic Method for Analysis of Fluid Milk for Organochlorine Residues at the 10 ppb , *ibid.* , **63**, 532-535, 1980.
- 100) G. Norheim and E. Okland : Rapid Extraction of Some Persistent Chlorinated Hydrocarbons from Biological Material with Low Fat Content , *Analyst* , **105**, 990-992, 1980.
- 101) N. Ahmad and R. Marolt : One-Step Extraction and Cleanup Procedure for Determination of pp'-DDT , pp'-DDD , and pp'-DDE in Fish , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **69**, 581-586, 1986.
- 102) K. Noren and J. Sjoval : Analysis of Organochlorine Pesticides , Polychlorinated Biphenyls , Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Human Milk by Extraction with the Lipophilic Gel Lipdex 5000 , *J. Chromatogr.* , **422**, 103-115, 1987.

- 103) F. Dunnivant and A. Elzerman : Determination of Polychlorinated Biphenyls in Sediments, Using Sonication Extraction and Capillary Column Gas Chromatography—Electron Capture Detection with Internal Standard Calibration, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**, 551–556, 1988.
- 104) R. Johnsen and R. Starr : Ultrarapid Extraction of Insecticides from Soil Using a New Ultrasonic Technique, *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 48–51, 1972.
- 105) A. Alford—Stevens et. al. : Interlaboratory Study on Determination of Polychlorinated Biphenyls in Environmentally Contaminated Sediments, *Anal. Chem.*, **57**, 2452–2457, 1985.
- 106) A. Chau and L. Babjak : Column Chromatographic Determination of Mirex, Photomirex, and Polychlorinated Biphenyls in Lake Sediments, *J. Assoc. Off. Chem.*, **62**, 107–113, 1979.
- 107) G. Copland and C. Gohmann : Improved Method for Polychlorinated Biphenyl Determination in Complex Matrices, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 121–124, 1982.
- 108) P. Isaacson and C. Frink : Nonreversible Sorption of Phenolic Compounds by Sediment Fractions ; The Role of Sediment Organic Matter, *ibid.*, **18**, 43–48, 1984.
- 109) F. Karasek et. al. : Preconcentration for Trace Analysis of Organic Compounds, *Anal. Chem.*, **53**, 1050A–1058A, 1981.
- 110) 松枝隆彦ら : 飲料水中の化学物質の迅速分析法, *水処理技術*, **29**, 299–307, 1988.
- 111) 植木肇・小出圭子 : 地下水中の農薬類の簡易スクリーニング手法の検討, *熊本県衛生公害研究所報*, [18], 39–40, 1988.
- 112) 玉川勝美ら : SEP-PAKカートリッジによるジフェニルエーテル系除草剤の簡易分析法, *衛生化学*, **32**, 153–158, 1986.
- 113) 小林進ら : ダイオキシンとその関連化合物 (総説), *埼玉県公害センター年報*, [11], 11–54, 1984.
- 114) A. Chau and J. Coburn : Determination of Pentachlorophenol in Natural and Waste Water, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 389–393, 1974.
- 115) P. Rossum and R. Webb : Isolation of Organic Water Pollutants by XAD Resins and Carbon, *J. Chromatogr.*, **150**, 381–392, 1978.
- 116) L. Renberg : Ion Exchange Technique for the Determination of Chlorinated Phenols and Phenoxy Acids in Organic Tissue, Soil, and Water, *Anal. Chem.*, **46**, 459–461, 1974.
- 117) R. Coutts et. al. : Gas Chromatographic Analysis of Trace Phenols by Direct Acetylation, *J. Chromatogr.*, **179**, 291–299, 1979.
- 118) A. Narang et. al. : Evaluation of Nielsen—Kryger Steam Distillation Technique for Recovery of Phenols from Soil, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1330–1334, 1983.
- 119) P. Musty and G. Nickless : Use of Amberlite XAD-4 for Extraction and Recovery of Chlorinated Insecticides and Polychlorinated Biphenyls from Water, *J. Chromatogr.*, **89**, 185–190, 1974.
- 120) C. Chriswell : Removal of Gas Chromatographable Organic Compounds from Water by a Spray Vaporization Technique, *ibid.*, **132**, 537–542, 1977.
- 121) A. Burnham et. al. : Trace Organics in Water ; Their Isolation and Identification, *J. Am. Water Works Assoc.*, **65**, 722–725, 1973.
- 122) G. Junk et. al. : Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants, *J. Chromatogr.*, **99**, 745–762, 1974.
- 123) 富永泰子ら : 河川水中及び底質中の農薬の微量分析 (第2報) マイレックス分析時の硫黄及びPCBの除去, *新潟公害研報告*, [8], 65–69, 1983.
- 124) J. Ault et. al. : Mutiresidue Gas Chromatographic Method for Determining Organochlorine Pesticides in Meats ; Validation Study for Swine and Beef Fats, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 941–944, 1985.

- 125) J. Ault and T. Spurgeon : Multiresidue Gas Chromatographic Method for Determining Organochlorine Pesticides in Poultry Fat ; Collaborative Study , *ibid.* , **67** , 284–289, 1984.
- 126) AOAC Official Methods of Analysis : sec. 29 · 037–29 · 043 , 1984.
- 127) B. Luke et. al. : Recent Advances in Cleanup of Fats by Sweep Co–Distillation ; Organochlorine Residues , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **67** , 295–298, 1984.
- 128) M. Luke et. al. : Levels and Incidences of Pesticide Residues in Various Foods and Animal Feeds analyzed by the Luke Multiresidue Methodology for Fiscal Years 1982–1986, *ibid.* , **71** , 415–420, 1988.
- 129) M. Luke et. al. : Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus , Organonitrogen , and Organohalogen Pesticides in Produce , Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors , *ibid.* , **64** , 1187–1195, 1981.
- 130) M. Luke et. al. : Extraction and Cleanup of Organochlorine , Organophosphate , Organonitrogen , and Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas–Liquid Chromatography , *ibid.* , **58** , 1020–1026, 1975.
- 131) R. Hall. : A Highly Sensitive and Selective Microelectrolytic Conductivity Detector for Gas Chromatography , *J. Chromatogr. Sci.* , **12** , 152–160, 1974.
- 132) V. Lopez–Avila et. al. : Cleanup of Environmental Sample Extracts Using Florisil Solid–Phase Extraction Cartridges , *ibid.* , **27** , 209–215, 1989.
- 133) D. Stalling et. al. : Cleanup of Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish Extracts by Gel Permeation Chromatography , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **55** , 32–38, 1972.
- 134) R. Tindle and D. Stalling : Apparatus for Automated Gel Permeation Cleanup for Pesticide Residue Analysis ; Applications to Fish Lipids , *Anal. Chem.* , **44** , 1768–1773, 1972.
- 135) K. Griffitt and J. Craun : Gel Permeation Chromatographic System ; An Evaluation , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **57** , 168–172, 1974.
- 136) L. Johnson et. al. : Automated Gel Permeation Chromatographic Cleanup of Animal and Plant Extracts for Pesticides Residue Determination , *ibid.* , **59** , 174–184, 1976.
- 137) J. Ault et. al. : Automated Gel Permeation Chromatographic Preparation of Vegetables , Fruits , and Crops for Organophosphate Residue Determination Utilizing Flame Photometric Detection , *J. Agric. Food Chem.* , **27** , 825–828, 1979.
- 138) M. Hopper : Automated Gel Permeation System for Rapid Separation of Industrial Chemicals and Organophosphate and Chlorinated Pesticides from Fats , *ibid.* , **30** , 1038–1041, 1982.
- 139) W. Giger and M. Blumer : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment ; Isolation and Characterization by Chromatography , Visible , Ultraviolet , and Mass Spectrometry , *Anal. Chem.* , **46** , 1663–1671, 1975.
- 140) W. Giger and C. Schaffner : Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment by Glass Capillary Gas Chromatography , *ibid.* , **50** , 243–249, 1978.
- 141) L. Ramos and P. Prohaska : Sephadex LH–20 Chromatography of Extracts of Marine Sediment and Biological Samples for the Isolation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons , *J. Chromatogr.* , **211** , 284–289, 1981.
- 142) P. Voogt et. al. : Simultaneous Clean Up and Fractionation of Organochlorine Compounds by Adsorption Chromatography , *ibid.* , **363** , 407–411, 1986.
- 143) D. Wells et. al. : Separation of Organochlorine Residues by Adsorption Chromatography Prior to Capillary Gas Chromatography , *ibid.* , **328** , 372–377, 1985.
- 144) D. Hunt et. al. : Scheme for the Direct Analysis of Organics in the Environment by Tandem Mass Spectrometry , *Anal. Chem.* , **57** , 525–537, 1985.

- 145) 広島紀以子ら：牛乳中の残留農薬の分析－S E P・P A Kカートリッジによる簡易分析法の検討－，仙台市衛生試験所報，[17]，301－303，1987.
- 146) 能勢憲英・小林進：フロリジルの活性度の評定方法について，食品衛生学雑誌，**13**，272－275，1972.
- 147) S. Waliszewski and G. Szymczynski：Simple, Low-Cost Method for Determination of Selected Chlorinated Pesticides in Fat Samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **65**, 677－679, 1982.
- 148) S. Waliszewski and G. Szymczynski：Inexpensive, Precise Method for the Determination of Chlorinated Pesticide Residues in Soil, *J. Chromatogr.*, **321**, 480－483, 1985.
- 149) G. Ansari and P. Hendrix：Rapid and Convenient Separation of Pentachlorophenol from Human Fat Using Silica Sep-Pak Cartridges, *ibid.*, **346**, 435－439, 1985.
- 150) K. Adachi et. al.：Novel Method for Estimation of Chlorinated Pesticide Residues in Milk, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1315－1318, 1983.
- 151) S. Insalaco et. al.：Routine Determination of Mirex and Photomirex in Fish Tissue in the Presence of Polychlorinated Biphenyls, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 261－265, 1980.
- 152) H. Nowicki：Application of Azulene as Visual Aid to Monitor Column Chromatographic Chromatographic Fractionation of Samples for Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Determination, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 16－18, 1981.
- 153) D. Griffin et. al.：Optimization of Chromatographic Conditions for the Separation of pp'-DDE from Aroclor 1254 on Silica, Using Azulene as Indicator, *ibid.*, **63**, 959－964, 1980.
- 154) C. Porte and J. Albaiges：Quantitation of Total versus Selected Polychlorinated Biphenyl Congeners in Marine Biota Samples, *J. Chromatogr.*, **442**, 386－393, 1988.
- 155) S. Jensen et. al.：Residue Analysis of Sediments and Sewage Sludge for Organochlorine in the Presence of Elemental Sulfur, *Anal. Chem.*, **49**, 316－318, 1977.
- 156) P. Murphy：Sulfuric Acid for the Cleanup of Animal Tissues for Analysis of Acid-Stable Chlorinated Hydrocarbon Residues, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **55**, 1360－1362, 1972.
- 157) F. Hernandez et. al.：Sulfuric Acid Cleanup and KOH-Ethanol Treatment for Confirmation of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls; Application to Wastewater Samples, *ibid.*, **70**, 727－733, 1987.
- 158) A. Chau and M. Lanouette：Confirmation of Pesticides Residue Identity; Derivative Formation in Solid Matrix for the Confirmation of DDT, DDD, Methoxychlor, Perthane, cis- and trans-Chlordane, Heptachlor, and Heptachlor Epoxide Pesticides Residues by Gas Chromatography, *ibid.*, **55**, 1058－1066.
- 159) R. Krause：Quantitative Dehydrochlorination of Pentane Residues and Effect of Alcoholic Potassium Hydroxide on Other Pesticides, *ibid.*, **55**, 1042－1052, 1972.
- 160) W. Trotter：Removing the Interference of DDT and Its Analogs in the Analysis for Residue of Polychlorinated Biphenyls, *ibid.*, **58**, 461－465, 1975.
- 161) D. Hallett et. al.：Mass Spectral Confirmation and Analysis by the Hall Detector of Mirex and Photomirex in Herring Gulls from Lake Ontario, *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 1189－1193, 1976.
- 162) R. Norstrom et. al.：Gas-Liquid Chromatographic Determination of Mirex and Photomirex in the Presence of Polychlorinated Biphenyls; Interlaboratory Study, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**, 37－42, 1980.
- 163) I. Saito et. al.：Determination of Chlordane in Human Blood by Gas Chromatography, *Analyst*, **110**, 263－267, 1985.
- 164) W. Cochrane and R. Greenhalgh：Chemical Composition of Technical Chlordane, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 696－702, 1976.

- 165) J. Barnett and H. Dorough : Metabolism of Chlordane in Rats , *J. Agric. Food Chem.* , **22**, 612–619, 1974.
- 166) A. Krynitsky et. al. : Combined Extraction–Cleanup Column Chromatographic Procedure for Determination of Dicolol in Avian Eggs , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **71**, 539–542, 1988.
- 167) B. Ripley and H. Braun : Retention Time Data for Organochlorine , Organophosphorous , and Organonitrogen Pesticides on SE–30 Capillary Column and Application of Capillary Gas Chromatography to Pesticides Residue Analysis , *ibid.* , **66**, 1084–1095, 1983.
- 168) J. Gebhart et. al. : Mass Spectrometric Determination of Polychlorinated Biphenyls as Isomer Groups , *Anal. Chem.* , **57**, 2458–2463, 1985.
- 169) D. Muir et. al. : Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food Chains ; Accumulation of Specific Polychlorinated Biphenyls and Chlordane–Related Compounds , *Environ. Sci. Technol.* , **22**, 1071–1079, 1988.
- 170) H. Lee : Determination of Twenty–one Chloroanisoles in Water and Sediment Samples , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **71**, 803–807, 1988.
- 171) 中野武ら ; GC/ECDおよびGC/MSを用いたキャピラリー・カラムによるPCBの分析, 兵庫県立公害研究所研究報告, [19], 57–62, 1987.
- 172) R. Webb and A. McCall : Quantitative PCB Standards for Electron Capture Gas Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* , **11**, 366–373, 1973.
- 173) S. Sonchik : Environmental Applications of Capillary GC Columns , *ibid.* , **21**, 106–110, 1983.
- 174) R. Dreher and B. Podratzki : Development of an Enzyme Immunoassay for Endosulfan and Its Degradation Products , *J. Agric. Food Chem.* , **36**, 1072–1075, 1988.
- 175) J. Thompson et. al. : Relative Retention Ratios of Ninety–Five Pesticides and Metabolites on Nine Gas–Liquid Chromatographic Columns over a Temperature Range of 170 to 204° C in Two Detection Modes , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **58**, 1037–1050, 1975.
- 176) C. Ruiter et. al. : Enhanced Fluorescence Detection of Dansyl Derivatives of Phenolic Compounds Using a Postcolumn Photochemical Reactor and Application to Chlorophenols in River Water , *Anal. Chem.* , **60**, 666–670, 1988.
- 177) W. Liao et. al. : Rapid , Low–Cost Cleanup Procedure for Determination of Semivolatile Organic Compounds in Human and Bovine Adipose Tissues , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **71**, 742–747, 1988.
- 178) V. Lopez–Avila et. al. : Single–Laboratory Evaluation of EPA Method 8080 for Determination of Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Hazardous Wastes , *ibid.* , **71**, 375–387, 1988.
- 179) A. Alford–Stevens et. al. : Accuracy and Precision of Determination of Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls with Automated Interpretation of Mass Spectrometric Data , *Anal. Chem.* , **58**, 2022–2029, 1988.
- 180) L. Shvon et. al. : Automated Procedure for Mass Spectrometric Determination of Polychlorinated Biphenyls as Isomer Groups , *ibid.* , **57**, 2464–2469, 1985.
- 181) P. Mills et. al. : Elution Solvent System for Florisil Column Cleanup in Organochlorine Pesticide Residue Analyses , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **55**, 39–43, 1972.
- 182) B. McMahon and J. Burke : Analytical Behavior Data for Chemicals Determined Using AOAC Multiresidue Methodology for Pesticide Residue in Fish , *ibid.* , **61**, 640–652, 1979.
- 183) J. Armour and J. Burke : Method of Separating Polychlorinated Biphenyls from DDT and Its Analogs , *ibid.* , **53**, 761–768, 1970.
- 184) T. Bidleman et. al. : Separation of Polychlorinated Biphenyls , Chlordane , and pp' –DDT from

- Toxaphene by Silicic Acid Column Chromatography , *ibid.* , **61**, 820–828, 1978.
- 185) P. Porter et. al. : The Detection Limit , *Environ. Sci. Technol.* , **22**, 856–861, 1988.
- 186) J. Hajslova et. al. : Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Phenols in the Form of Various Derivatives , *J. Chromatogr.* , **439**, 307–316, 1988.
- 187) T. Edgerton and R. Moseman : Gas Chromatography of Underivatized Chlorinated Phenols on Support Bonded Polyester Column Packings , *J. Chromatogr. Sci.* , **18**, 25–29, 1980.
- 188) I. Korhonen : Separation of Free Chlorophenol Isomers on Non–Polar and Polar Quartz Capillary Columns , *J. Chromatogr.* , **303**, 197–205, 1984.
- 189) L. Tullberg et. al. : Structural Investigation of Phenols and Alcohols Using Silylation and Gas Chromatography , *ibid.* , **120**, 103–113, 1976.
- 190) W. Krijgsman and C. Kamp : Determination of Chlorophenols by Capillary Gas Chromatography , *ibid.* , **131**, 412–416, 1977.
- 191) H. Lee et. al. : Chemical Derivatization Analysis of Pesticides Residues , Analysis of 15 Chlorophenols in Natural Water by In Situ Acetylation , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **67**, 789–794, 1984.
- 192) I. Korhonen and J. Knuutinen : Gas Chromatographic and Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Studies of Acetate Esters of Chlorinated Phenols , *J. Chromatogr.* , **256**, 135–142, 1983.
- 193) T. Edgerton et. al. : Multiresidue Method for the Determination of Chlorinated Phenol Metabolites in Urine , *ibid.* , **170**, 331–342, 1979.
- 194) L. Lamparski et. al. : Gas–Liquid Chromatographic Determination of Chlorinated Benzenes and Phenols in Selected Biological Matrices , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **63**, 27–32, 1980.
- 195) M. Sackmauerova–Veningerova et. al. : Identification of Chlorinated Phenols as Degradation Products of Chlorinated Pesticides in Biological Materials , *J. Chromatogr.* , **205**, 194–198, 1981.
- 196) H. Lee and A. Chau : Analysis of Pesticide Residues by Chemical Derivatization ; Chromatographic Properties of Pentafluorobenzyl Ether Derivatives of Thirty–two Phenols , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **66**, 1029–1038, 1983.
- 197) K. Abrahamsson and T. Xie : Direct Determination of Trace Amounts of Chlorophenols in Fresh Water , Waste Water and Sea Water , *J. Chromatogr.* , **279**, 199–208, 1983.
- 198) A. McKague : Phenolic Constituents in Pulp Mill Process Streams , *ibid.* , **208**, 287–293, 1981.
- 199) L. Lamparski and T. Nestruck : Determination of Trace Phenols in Water by Gas Chromatographic Analysis of Heptafluorobutyl Derivatives , *ibid.* , **156**, 143–151, 1978.
- 200) H. Lee et. al. : Analysis of Phenols by Chemical Derivatization . Rapid and Sensitive Method for Analysis of 21 Chlorophenols by Improved Chloroacetylation Procedure , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **68**, 422–426, 1985.
- 201) S. Shang–Zhi and M. Duffield : Negative Ion Chemical Ionization Gas Chromatography–Mass Spectrometry of some Derivatives of Tri–, Tetra– and Pentachlorophenols , *J. Chromatogr.* , **284**, 157–165, 1984.
- 202) A. Ono : Separation of Dichlorophenol Isomers by Gas–Liquid Chromatography , *Analyst.* , **108**, 1265–1267, 1983.
- 203) A. Habboush and S. Al–Bazi : Gas–Liquid Chromatographic Study of the " Ortho–Effect" of Phenols , *J. Chromatogr. Sci.* , **16**, 296–302, 1978.
- 204) S. Onodera et. al. : Gas Chromatographic Identification and Determination of Chlorinated Quinones formed during Chlorination of Dihydric Phenols with Hypochlorite in Dilute Aqueous Solution. *J. Chromatogr.* , **200**, 137–144, 1980.
- 205) J. Grzybowski et. al. : Relationship between the Retention Indices of Phenols on Polar and Non–

- Polar Stationary Phases , *ibid.* , **196**, 217–223, 1980.
- 206) S. Hussain and M. Kifayatulla : Separation of Chlorophenols and Chlorocresols by High Performance Liquid Chromatographic and Gas–Liquid Chromatographic Technique , *ibid.* , **168**, 517–522, 1979.
- 207) G. Sovocool et. al. : Analysis of Technical Chlordane by Gas Chromatography/Mass Spectrometry , *Anal. Chem.* , **49**, 734–740, 1977.
- 208) S. Prinsloo and P. DeBeer : Gas Chromatographic Relative Retention Data for Pesticides on Nine Packed Columns : Organophosphorus and Organochlorine Pesticides , Using Electron Capture Detection , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **70**, 878–888, 1987.
- 209) 関田寛ら : 食品中の残留農薬分析に関する研究 (第32報) コンピューター付きガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる農作物中の残留農薬の確認, 衛生試験所報告, [99], 89–97, 1981.
- 210) 佐藤信俊ら : PCT汚染調査 (第1報), 宮城衛研年報, [57], 70–71, 1982.
- 211) 藤田淳二ら : 化学物質に関する調査研究 (第1報) – 下水汚泥中クロルデン類の分析法について –, 香川県公害研究センター所報, [10], 9–13, 1985.
- 212) A. Borsetti : Determination of Pentachlorophenol in Milk and Blood of Dairy Cattle, *J. Agric. Food Chem.* , **28**, 710–714, 1980.
- 213) N. Fehringer and S. Walters : Evaluation of Capillary Gas Chromatography for Pesticide and Industrial Chemical Residue Analysis ; Comparison of Quantitative Results Obtained on Capillary and Packed Column , *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* , **69**, 90–93, 1986.
- 214) B. Sithole et. al. : Determination of Halogenated Phenols in Raw and Potable Water by Selected Ion Gas Chromatography–Mass Spectrometry , *ibid.* , **69**, 466–473, 1986.
- 215) M. Hopper : Methylation of Chlorophenoxy Acid Herbicides and Pentachlorophenol Residues in Foods Using Ion–Pair Alkylation , *J. Agric. Food Chem.* , **35**, 265–269, 1987.
- 216) W. Oller and M. acranmer : Analysis of Chlorinated Insecticides and Congeners , *J. Chromatogr. Sci.* , **13**, 296–300, 1975.