

環境におけるフェノール類の分析

倉田 泰人

1 はじめに

フェノール類は、ベンゼン環、ナフタリン環、その他の芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で置換されたものの総称であり、このうちの最も簡単な化合物であるC₆H₅OHに対して特にフェノールという化合物名が使用されている。これらのフェノール類には、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基等の置換基がつくことにより様々な種類が存在することになる。代表的なフェノール類とその諸物性について表1にまとめた。

フェノール類は、有機合成化学工業における基礎物質であり、フェノール樹脂・ピクリン酸・染料・農薬等の原料として重要となっている。1987年における日本国内でのフェノール生産量は、307,703トン²⁾¹⁹⁾であった。フェノール類から製造された製品はいろいろな目的に、かつ多量に使用されていることから、環境中への放出は様々な経路により行われる。例えば、環境中へ農薬として直接に散布されたり、農薬の代謝分解によりフェノール類が生成する^{220, 221, 227)}。

環境中でのフェノール類の検出事例としては、水道水^{61, 104)}、河川水^{10-12, 56, 72, 180)}、海水^{13, 104)}、底質^{10, 13, 80, 83, 88)}、地下水¹⁴⁻¹⁶⁾、大気^{5, 17, 92, 200)}、雨水^{5, 104)}、パルプ¹⁸⁾、パルプ工場排水^{13, 19-21, 79, 165)}、その他の事業所排水^{11, 22, 76)}、自動車排ガス^{92, 93, 196)}、タバコの煙^{23-25, 92, 93)}について、また、生体試料として、尿^{26, 27, 90, 106, 202)}、魚^{10, 12)}、鶏と豚^{28, 171)}等についての報告がある。

U. S. EPA (米国環境保護庁) は11種のフェノール類²⁹⁾を、またカナダでは20種のフェノール類¹⁴⁴⁾をプライオリティー汚染物質に指定している (表2)。フェノール類は特にその毒性と水道水における臭気と味に与える影響が問題とされている。

国際がん研究機関 (IARC) は、1987年までにのべ628種の化学物質 (または工場過程、職業暴露) につ

いて発がん性の有無とそのリスクを調査した²³¹⁾。フェノール類について、IARCによる発がん性の評価を表3に示す。他方、U. S. EPAにおいても同様な分類を試みている²²²⁾。

フェノール類は、毒性の強さから環境中の生物に影響を与える場合がある。フェノール系除草剤として代表的なPCP (ペンタクロロフェノール) は、1960年代に水田除草剤等として大量に使用された。その後、日本においては1971年に水質汚濁性農薬に指定されて、現在その使用が制限されている。水田除草剤として多用された時には、河川へ流出することにより魚毒死事故が頻発した²²⁹⁾。

また、PCPを使用禁止にした後にも、それ以前に使用されたPCPによる汚染が問題となる場合が考えられる。スウェーデンでは、1977年にPCPの使用を完全に禁止したが、1986年の調査では人間の尿から2-30 μ g/lのPCPが検出されている¹⁰⁸⁾。

水道水における異臭味は、水道原水中に存在するフェノール類が消毒に使用する塩素と反応してクロロフェノール類を生成する^{30, 195)} ために発生する。

このように環境に存在する可能性が高く、また、生態への影響が大きいと考えられるフェノール類を測定することは重要となってきた。

フェノール類の分析については1983年にTesarovaら³¹⁾が276文献について総説をまとめている。

フェノール類の分析には一般的に、ガスクロマトグラフィー (GC)、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、比色法、薄層クロマトグラフィー (TLC) による方法等が利用されている。

HPLCによる分析方法ではその検出方法として、UV検出器^{1, 32-40, 74)}、電気化学検出器 (ECD)^{41-43, 91)}、蛍光検出器^{44, 121, 45-48)} が用いられている。また、比色法は、4-アミノアンチピリン法が簡便であるた

表1 フェノール類の物性情報

化合物	m.p.(°C)	b.p.(°C)	水溶解度 (g/100mL)	pKa	log Pow
フェノール	40.9	181.8	8.2 (15°C)	9.92	1.48
クロロフェノール (o-) (m-) (p-)	α 7; β 0; γ 4.1 32-3 41-3	175-6 214 217	2.85(20°C) 2.6 (20°C) 2.71(20°C)	8.52 8.97 9.37	2.17 2.50 2.35
ジクロロフェノール (2,3-) (2,4-) (2,5-) (2,6-) (3,4-) (3,5-)	57 45 58 67 68 68	a) 209-210 211 (744mm) ^{a)} 219-220 ^{a)} 253.5(767mm) ^{a)} 233-4 ^{a)}	— 0.45(20°C) — — — 難溶	7.71 7.90 7.51 6.78 8.62 8.25	3.19 3.08 3.20 2.86 3.37 3.52
トリクロロフェノール (2,3,4-) (2,3,5-) (2,3,6-) (2,4,5-) (2,4,6-) (3,4,5-)	83.5 55 58 61-3 68-9 101	a) — 249-250 — 252 246 271-7(746mm) ^{a)}	— — 微溶(熱) 0.12(25°C) ^{a)} 0.09(25°C) —	6.97 7.23 ^{a)} 5.80 6.72 5.99 7.55	4.07 4.21 3.88 3.72 3.69 4.39
テトラクロロフェノール(2,3,4,5-) (2,3,4,6-) (2,3,5,6-)	116-117 69-70 115	a) 164 (23mm) —	— 難溶 ^{c)} 0.1 ^{b)}	5.64 5.22 5.03	4.95 4.10 4.90
ペンタクロロフェノール	188-9	309 (754mm d.)	0.003(50°C)	4.74	5.01
クレゾール (o-) (m-) (p-)	30.9 11.9 34.8	191.0 202.7 201.9	2.5 0.5 1.8	10.32 ^{a)} 10.09 ^{a)} 10.27 ^{a)}	— 1.97 ^{b)} 1.94
ジメチルフェノール (2,3-) (2,4-) (2,5-) (2,6-) (3,4-) (3,5-)	75 25-6 74.5 48-9 64.5-6.5 68	218 211.5 (766mm) 211.5-3.5 212 225 (757mm) 219.5	0.47(25°C) ^{a)} 0.62(25°C) ^{a)} 0.46(25°C) ^{a)} 0.59(25°C) ^{a)} 0.51(25°C) ^{a)} 0.48(25°C) ^{a)}	10.54 ^{a)} 10.60 ^{a)} 10.41 ^{a)} 10.63 ^{a)} 10.36 ^{a)} 10.19 ^{a)}	— 2.42 ^{a)} — — 2.23 ^{b)} 2.23 ^{b)}
ニトロフェノール (o-) (m-) (p-)	45.0 96-7 114.0	217.2 194 subl. (70mm)	0.21(20°C) 1.35(20°C) 1.6 (25°C)	7.23 ^{a)} 8.40 ^{a)} 7.15 ^{a)}	1.79 ^{b)} 2.00 ^{b)} 2.08 ^{b)}
ジニトロフェノール (2,3-) (2,4-) (2,5-) (2,6-) (3,4-) (3,5-)	144-5 112.9 104 63-4 134 123	— subl. — — — —	微溶 0.5(冷);5(熱) 微溶 微溶 — —	— 4.09 ^{a)} 5.22 ^{a)} 3.71 ^{a)} 5.43 ^{a)} —	— 1.53 ^{c)} — — — —
トリニトロフェノール (2,3,5-) (2,3,6-) (2,4,5-) (2,4,6-)	119-20 117-8 96 121.8	— — — expl. >300	— 可溶(熱) 可溶(熱) 1.23(20°C)	— — — 0.80 ^{b)}	— — — 0.00 ^{b)}
4-クロロ-3-メチルフェノール 2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	66 86-7	235 —	不溶 難溶	— 4.35 ^{c)}	2.95 ^{c)} 2.85 ^{c)}
メトキシフェノール (o-) (m-) (p-)	28.3 <17.5 53	205 243.3-4.3 243	1.7 (15°C) 微溶 —	9.98 ^{b)} 9.65 ^{b)} 10.21 ^{b)}	— — 1.34
カテコール レゾルシン ハイドロキノン	105 110(108) 172.3	245.6 275.9 285 (730mm)	45.1 (20°C) 147.3 (12.5°C) 6 (15°C)	9.45 ^{b)} 9.81 ^{a)} 10.35 ^{a)}	— — 0.59
文献	3), a=6)	3), a=6)	3), a=5) b=4), c=6)	1), a=2) b=3), c=9)	4), a=7) b=8), c=9)

めに公定法に採用されている⁴⁹⁻⁵²⁾。この場合は、個別のフェノール類の測定値ではなくトータルのフェノール類をフェノールに換算した数値が得られるに過ぎない。さらに、パラ位に置換基があるフェノール類の測定は困難である^{53, 76)}。なお、4-アミノアンチピリン法で測定が困難なp-クレゾール類の測定にはジアゾ法が採用されている⁵⁴⁾。

ここでは、抽出と誘導体化、そしてこれらの分析方法のうち特にフェノール類の分析に重要なGCとGC/MSによる方法について述べる。

表2 プライオリティ汚染物質の指定

化合物名	米 国	カナダ
フェノール	○	○
o-クレゾール	○	○
m-クレゾール	○	○
p-クレゾール	○	○
2,4-ジメチルフェノール	○	○
2-クロロフェノール	○	○
2,4-ジクロロフェノール	○	○
2,6-ジクロロフェノール	○	○
2,3,4-トリクロロフェノール	○	○
2,4,5-トリクロロフェノール	○	○
2,4,6-トリクロロフェノール	○	○
3,4,5-トリクロロフェノール	○	○
2,3,4,5-テトラクロロフェノール	○	○
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	○	○
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	○	○
ペンタクロロフェノール	○	○
2-ニトロフェノール	○	○
4-ニトロフェノール	○	○
2,4-ジニトロフェノール	○	○
2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	○	○
4-クロロ-3-メチルフェノール	○	○

表3 国際ガン研究機関 (IARC) によるフェノール類のはつがん性評価^{222, 231, 232)}

化合物	主な用途	ヒトに対する発がん性	動物に対する発がん性	IARCによる総合評価
クロロフェノール類		Limited Evidence	-----	グループ 2B
ペンタクロロフェノール	殺菌剤・木材防腐剤		Inadequate Evidence	-----
2,4,5-トリクロロフェノール	殺菌剤・農業原料		Inadequate Evidence	-----
2,4,6-トリクロロフェノール	染料合成・殺菌剤・木材防腐剤		Sufficient Evidence	-----
3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシアニソール	食品添加物 (酸化防止剤)	No Adequate Data	Sufficient Evidence	グループ 2B
2,6-ジ-tert.-ブチルパラクレゾール	食品添加物 (酸化防止剤)	No Adequate Data	Limited Evidence	グループ 3
o-フェニルフェノール (OPP)	食品添加物 (保存料)	No Adequate Data	Inadequate Evidence	グループ 3
o-フェニルフェノール (OPP)・Na塩	食品添加物 (保存料)	No Adequate Data	Sufficient Evidence	グループ 2B
4-アミノ-2-ニトロフェノール		No Adequate Data	Inadequate Evidence	グループ 3
カテコール	写真用現像液	No Adequate Data	Limited Evidence	グループ 3
レゾルシン	染料合成・医薬品 (防腐剤, 他)	No Adequate Data	Inadequate Evidence	グループ 3
ハイドロキノン	染料合成・有機合成中間体	No Adequate Data	Inadequate Evidence	グループ 3
発がん性におけるデータの評価				
Sufficient Evidence : 暴露とヒト (動物) の発がん性の間に因果関係が証明された場合				
Limited Evidence : 因果関係を証明するには不十分だが、ヒト (動物) の発がん性の可能性を指摘する場合				
Inadequate Evidence : ヒト (動物) の発がん性について結論を下すには、データが質的あるいは量的に不十分な場合				
No Adequate Data : データが不十分の場合				
総合評価の基準				
グループ 2B : ヒトに対して発がん性を示す可能性がかなり高い。(ヒトに対する発がん性がある程度確かめられている。なお、動物実験の発がん性データが十分でなくても、変異原性などが陽性であればこのグループに指定されることがある。)				
グループ 3 : ヒトに対する発がん性の疑いがあるが、証拠は不十分である。				

2 試料の保存

試料を採取してから分析に供するまでの保存は、いかなる物質を対象にする場合においても重要な問題である。特に、フェノール類はフェノール分解菌⁵⁵⁾で分解されることから保存方法については十分に注意を払う必要がある。文献での保存方法を次に紹介する。

2・1 水質試料

2・1・1 硫酸銅とりん酸の添加

工場排水試験方法 (JIS K 0102) では、4時間以内に試験ができないときはりん酸を加えてpH値を約4とし、試料1ℓ当たり硫酸銅五水和物1gを加えて10℃以下で保存することとなっている。同様に、Wegmanら⁵⁶⁾は、採水現場で1ℓの試料水に対して1gの硫酸銅を加えた後に1.48Nりん酸溶液でpH4に調節して保存した。Carterら⁵⁷⁾はりん酸と硫酸銅を添加して4℃で保存すれば分解が抑えられることを報告している。

2・1・2 酸の添加

Carterら⁵⁷⁾は工場排水・未処理下水・処理下水中のフェノールの保存に濃硫酸を添加した。1ℓの試料について2mlの濃硫酸を添加 (添加後のpH値1.5) して4℃で保存すれば、約1ヶ月間は保存が可能であった。また、4mlの濃硫酸を添加した場合には25℃でも同様に安定であったと報告している。Afghan

ら⁵⁸⁾は水質試料に塩酸を0.1Mの濃度になるまで添加して試料の保存について検討した。その結果、5-35℃の温度範囲ではいずれも良好な保存結果が得られた。

しかし、pHを小さくする場合は吸着の問題が生ずることも報告されている。

Chladekら⁵⁹⁾は11種のプライオリティのフェノール類を含む水質試料のpH値を1-2にして保存した場合、テフロン製のビーカーの方がガラス製のビーカーを使用したときよりも回収結果は良好だったと報告している。また、プラスチック容器へのフェノールの吸着が著しいことが報告されている⁵⁸⁾。

このため、吸着および微生物分解を防ぐ目的で、酸性にした後にジクロロメタンを添加する場合がある。Sitholeら⁶⁰⁾は水道水試料の保存を次のように行っている。1ℓの試料容器に800mlの試料水を入れ、これに80mgのチオ硫酸ナトリウム、3mlの50%硫酸、50mlのジクロロメタンを加えて4℃で保存した。Sitholeら⁶¹⁾は、それらの試薬を添加した場合、4℃と23℃のどちらの保存温度でもフェノール・ハロゲン化フェノール類は少なくとも10日間は安定であったと報告している。なお、添加したジクロロメタンは中性・塩基性物質の抽出除去の目的にも使用される。その他にも、試料採取後に塩酸でpH2に調整してからジクロロメタンを入れて保存する例が報告されている⁶²⁾。

2・1・3 アルカリの添加

水酸化ナトリウムを試料に添加することでフェノールの分解が抑えられるという報告がある⁵⁷⁾。10N NaOH溶液を試料1ℓあたり2ml添加して4℃で保存すれば、約1ヶ月間は保存が可能であった。Leeら¹⁴⁸⁾は排水試料の保存に水酸化ナトリウムでpH値を10-12に調整した後に4℃で保存している。

2・2 底質試料

底質・土壌試料では、0℃に保存した場合でもクロロフェノール類は微生物による分解を受けることが報告されている⁶³⁾。したがって、試料採取後はなるべく低温で保存して分解を最小限に抑えるとともに早期に分析に供することが望ましい。

2・3 大気試料

大気試料の場合、捕集管を密封・遮光して低温で保存している例がある⁶⁴⁾。

2・4 遮光の必要性

試料の保存に際しては遮光を行う必要がある。これは、フェノール類が直接及び間接光分解を受け^{65-68, 227)}、特にフェノレートイオンの場合は非解離のフェノール類に比べて分解速度がかなり大きい^{65, 66, 68)}ためである。試料のpH値を4前後に調整した場合でも、pKa値の小さいフェノール類の場合にはほとんど全部またはその一部がイオン化していることから、褐色のガラス容器に採取することが望ましい。

3 試料からの抽出・分離

試料からフェノール類を抽出する方法としては溶媒抽出法・固相抽出法・連続液々抽出法が、また他の分離手段としては水蒸気蒸留法が報告されている。

3・1 溶媒抽出法

3・1・1 水質試料

溶媒抽出法は環境試料等から有機化合物を抽出する場合によく用いられる方法である。酸性物質であるフェノール類を抽出する場合はpH2前後で溶媒抽出を行うのが普通である。しかし、はじめにpH値を11程度のアルカリ条件にしてから中性・塩基性物質を抽出除去する方法が環境・排水試料を分析する場合に採用されている^{11, 60, 69, 71, 72, 85, 145, 170, 198, 199)}。

Spingarnら⁶⁹⁾は、U. S. EPAのMethod 625¹⁹⁸⁾(水質試料をpH11で中性/塩基性物質をジクロロメタン抽出した後にpH2でフェノール類をジクロロメタン抽出する方法)により水中の6種のジメチルフェノール類の分析を行った。酸性抽出(pH2)での回収率は36-65%であったが、アルカリ条件下における抽出除去操作(pH11)でも6-21%が回収されてくることが報告されている。

Eichelbergerら⁷⁰⁾は、U. S. EPAのMethod 625について評価した。フェノール類の回収率は25-75%であり、特にフェノール、4-ニトロフェノール、2,4-ジメチルフェノールの回収率が低くなることをあげている。

アルカリ条件下での洗浄溶媒として、Sitholeら⁶⁰⁾はハロゲン化フェノール類の分析の際にジクロロメタンを、白根ら⁷¹⁾はクロロメチルフェノール類の分析でヘキサンを使用している。白根ら⁷¹⁾は、pH11の条件下ではヘキサン洗浄によりクロロメチルフェノール類は抽出されないが、ジクロロメタン洗浄を行ったと

きには30-70%のクロロメチルフェノール類が抽出されたと報告している。楠ら⁷²⁾は、フェノール、クレゾール、2種のクロロフェノール類についてヘキサン洗浄時のpHによる抽出除去率について検討し、pH値が10と11の条件下ではほとんどがヘキサンに抽出されないことを報告している。

白根ら⁷³⁾は、両オルト位に $tert.$ -ブチル基と $sec.$ -ブチル基を持つフェノール類の分析法を開発している。これらのフェノール類はフェノールとしての挙動をほとんど示さないことから、アルカリ条件下での溶媒洗浄はできないと述べている。

後に述べる水質試料中で直接にフェノール類をアセチル化する場合を除いては、試料からの抽出効率が分析法での回収率を決定する重要な因子となる。表1にも示しているように、フェノールは他のフェノール類よりも水易溶性が比較的に大きいことから、使用する溶媒によっては回収率が低くなる場合がある。

Realini⁷⁴⁾は、11種のプライオリティのフェノール類について蒸留水(pH 2)からの溶媒による抽出効率を調べた。ヘキサンによる抽出ではフェノール、ニトロフェノール類、 o -クロロフェノールが回収されなかったが、ジエチルエーテル、ジクロロメタンではこれらの物質が36-37%回収された。フェノールの回収率をより高くするため、pH値2で抽出した後にpH値を14にしてテトラブチルアンモニウムクロライドを加えてジクロロメタンで抽出した。この時、フェノール類はテトラブチルアンモニウムイオンとイオン対を生成して抽出される。この操作により、フェノールで75%の、他のフェノール類では92-99%の回収率が得られている。

Hrivnakら⁷⁵⁾は、25種のアルキルフェノール類について6種類の溶媒(n -ペンタン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ベンゼン、ジエチルエーテル)による蒸留水からの抽出効率を調べた。極性の高い溶媒ほど抽出効率が高くなり、ジエチルエーテルで最も良好な結果が得られた。回収率は置換基の位置に関係があり、オルト位の置換基の数が多いほど回収率が高くなったと報告されている。

Cooperら⁷⁶⁾は、二価フェノール類の抽出にはベンゼンやジエチルエーテルでは抽出効率が低く、メチルイソブチルケトン(MIBK)による抽出がより良い結果を与えたと述べている。

奥村ら²¹⁷⁾は、139種の農薬について水質試料からヘキサン及びジクロロメタン抽出による回収率を調べ

た。回収率はオクタノール-水分配係数(logPow)と関連があり、ヘキサンによる抽出の場合にはlogPowが2.5以上の農薬ではほぼ定量的に抽出されることが明らかとなっている。PCPのlogPowは5.01と大きいことから、水質試料からヘキサンによる抽出は可能である^{77, 180)}。

Kopecniら⁷⁸⁾は、水-油系のエマルジョン状態の排水から14種のフェノール類を抽出するため、まずはじめに試料と等量の2.5%NaOH水溶液で抽出し、その後りん酸酸性下でジエチルエーテル等の溶媒で再度抽出を行っている。フェノールと o -クロロフェノールの回収率がそれぞれ76, 78%であった他はほぼ定量的に回収されている。

Paasivirtaら⁷⁹⁾は、クラフトパルプ製造の漂白工程(C段階:塩素漂白, E段階:アルカリ抽出)の放流水についてクロロカテコール類とクロログアヤコール類の分析を行った。彼らは試料を直接アセチル化してからヘキサンで抽出した。この操作で抽出できるフリーのフェノール類の他に、試料をアルカリで分解した後にアセチル化してはじめてヘキサンで抽出できる結合型のフェノール類がかなりの割合で生成していることを示した。

3・1・2 底質・土壌試料

Wegmanら⁸⁰⁾は、河川底質からクロロフェノール類を抽出する場合、試料を塩酸酸性にしてからトルエンで2回振とう抽出することで77-85%の回収率が得られたと報告している。酸性側で直後に溶媒抽出を行う場合の欠点としては、底質・土壌と化学的に結合しているフェノール類⁸¹⁻⁸³⁾の抽出ができないことと試料に硫黄を含む場合は激しく硫化水素を放出することが挙げられる。後者の場合は硫酸銅を加えることによって防ぐことができるとされている⁸⁴⁾。

抽出試料中の分子状態等の硫黄を除去する目的で還元銅を使用する場合があるが、2, 6-ジ- $tert.$ -ブチルパラクレゾール(BHT)は還元銅との接触により数時間で半減するとされている²²³⁾。

クロロカテコール類やクロログアヤコール類は土壌と化学的に結合しやすく、特にクロロカテコール類の場合はジクロロメタンや酢酸エチルによる抽出ではほとんど回収されないことが報告されている⁸¹⁾。

Breznyら⁸¹⁾は、試料に硫酸ナトリウムを加えた後に、酢酸エチル-無水酢酸-ピリジンの混合液を加えてフェノール類を直接にアセチル化させて抽出してい

る。この抽出法により、クロロカテコール類の回収率を50%以上にまで上昇させることができた。

Xie⁸⁵⁾は底質試料に炭酸ナトリウム水溶液を加えてクロロフェノール類等の抽出を行っている。フェノール類は試料に非解離の形で吸着されているので、フェノレートイオンとして抽出するには10分間の振とう抽出が必要だと述べている。また、中島ら⁸⁶⁾は底質試料中のグアヤコール類を1N NaOH水溶液で抽出している。その際にはあらゆる酸性物質が抽出されてくることから、アセチル化後にSep-Pakフロリジルカートリッジによるクリーンアップを行って着色成分の除去を行っている。回収率は62-85%であった。しかし、アルカリ抽出溶液に酸を加えてpH 6以下にするとしばしばゲルが生じるため、その後の溶媒抽出に支障をきたすことが多い⁸⁷⁾。アルカリ水溶液で抽出した場合には、そのままアセチル化して抽出する方法⁸⁸⁾やアニオン交換樹脂により回収する方法¹⁰⁷⁾がとられる。

Rembergerら⁸²⁾は、底質と結合したクロロカテコール類やクロログアヤコール類の抽出にメタノールと10M KOH水溶液を使用している。この抽出液からさらに、ヘキサン/*tert.*-ブチルメチルエーテル(2+1)で抽出して良好な回収率を得ている。

Butteら⁸⁹⁾は、底質試料中のPCP・TeCP(テトラクロロフェノール類)の分析において、初めに塩酸酸性下、95°Cで1時間の加水分解を行った後にトルエンによる抽出を行っている。加水分解の操作を取り入れることにより、結合型のPCPをも含めた分析値が得られた。他方、TeCPの場合は加水分解の操作の有無にかかわらず一定の定量値が得られ、結合型で存在しないことを示している。また、彼ら⁸⁹⁾はトルエン抽出液から水層への逆抽出にTESH(Triethylsulfonium Hydroxide)によるイオン対生成を利用しているが、抽出水溶液をそのままGCに注入することによりエチルエーテル化を行うことができたと報告している。

Wallら²²³⁾は、土壌試料の乾燥方法と抽出方法の違いがPCPの回収率に影響を与えることを報告した。砂質ロームと植壌土についてそれぞれFields-moist試料(土壌の保水能力の60%にイオン交換水で含水させたもの)、風乾試料(25±2°C, 72時間乾燥)、フリーズドライ試料(-85°Cで凍結後、7×10⁻¹mbarの真空下で48時間乾燥)を作成した。この試料をソックスレー抽出・振とう抽出・超音波抽出(マイクロチップ

プローブ使用)・Vortex抽出(ミキサーによる抽出)で処理して回収率を調べたところ、Fields-moist試料または風乾試料をVortex抽出した場合に最も良好な結果が得られた。他方、フリーズドライ試料は回収率が低かった。彼らは、フリーズドライ試料では他の試料に比べて可溶性有機物の量が多くなると同時に水分含量が低く、さらに土壌pHが小さいことからPCPと土壌間の吸着の程度がより強くなるために回収率が低下すると考えている。

水分含量が少なくなることにより回収率が低下する場合は他にも報告されている。Isaacsonら²²⁴⁾は、底質試料を乾燥させる過程で緩く保持された水が追い出され、それにつれて有機高分子化合物が収縮しながらフェノール類との間の水素結合がより強まることにより非可逆的な吸着が生じることを明らかにしている。

3・1・3 生体試料

Edgertonら⁹⁰⁾は、尿中のPCPを測定する場合に試料に塩酸を添加してから沸騰浴中で1時間加水分解を行った。ジアゾメタンで誘導体化してからECDにより測定を行った。加水分解を行うことにより、フリーのPCPに加えて結合型のPCPをもあわせた測定値が得られると報告している。生体に取り込まれたフェノール類はグルクロン酸または硫酸と抱合して結合型のフェノール類となって体外へ排出される²¹⁸⁾。しかし、Henneboleら²²⁸⁾は生体内で生成した結合型のPCPは、膀胱内での滞留が長くなるにつれてβ-グルクロニダーゼによって徐々にフリーのPCPに加水分解されることを示している。このため、フリーのPCPを測定することの意味が薄らぎ、トータルのPCP量を求める必要性が生じる。また、彼らは腎臓から排泄される時点での結合型PCPの割合を推定したところ、67.78-100%(平均値91.0%)であったと報告している²²⁸⁾。

同様に、尿中のクロロフェノール類を分析する場合に加水分解を行っている例が報告されている^{26, 27, 43, 106, 202, 211)}。

特に、生物試料や底質試料では結合型のフェノール類の存在が示されていることから、これらを分析する場合は加水分解操作を取り入れる必要がある。

3・1・4 大気試料

排ガス中フェノール類の分析では、JIS K 0086⁵²⁾に定められているようにNaOH水溶液(0.4W/V%)

に吸収させる方法が採用されている。この他にも、大気・排ガス試料をNaOH水溶液に吸収する例が報告されている⁹¹⁻⁹⁴⁾。

3・2 固相抽出法 (Solid Phase Extraction, SPE)

従来から利用されてきた溶媒抽出法の他に、環境分析では固相抽出法による試料調製法が利用されている。一般的に、固相抽出法の長所として次のようなことがあげられている。

- (1) 使用する有機溶媒が少量でよい。
- (2) 溶媒抽出法でエマルジョンが生成する試料に対応しやすい。
- (3) 試料採取現場で抽出すれば、冷蔵保存により試料の分解が抑えられる。
- (4) 毒性物質との接触が少なく、労働衛生上の安全性が高い。

ここでは文献に見られる回収結果を中心に紹介する。

3・2・1 C₁₈, CH基等を結合したシリカカートリッジによる回収

3・2・1・1 水質試料

Rostadら⁹⁵⁾は、8種のフェノール類について4種類の吸着剤(C₈, C₁₈, CH, PH)による回収を試みた。各フェノール濃度を100 μ g/ ℓ として回収実験を行ったところ、CH(シクロヘキシル)による回収が良好であった。しかし、フェノールについては回収率が27%と低かった。また、CHを使用したとき、各フェノールとも濃度が20 μ g/ ℓ と低いときには50 μ g/ ℓ の時と比べて回収率が低下する結果が得られたと報告している。

Chladekら⁹⁶⁾は、工場排水試料に添加したフェノールの回収実験を行った。7種類の吸着剤を検討した結果、その中ではCHが比較的良好であった(回収率37%)。この場合に、塩化ナトリウムを塩析剤として20%(W/V)まで添加すると、CHを使用したときには92%まで回収率を上昇させることができたと報告している。

Renbergら⁹⁶⁾は、水質試料中のクロロフェノール類・クロログアヤコール類・クロロカテコール類をC₁₈カートリッジで回収した。その結果、これら化合物の回収率は全て90%以上であった。

その他に、C₁₈カートリッジによるクロロフェノール類⁹⁷⁾、1-ナフトール⁹⁸⁾、ニトロフェノール類¹⁵⁰⁾

の回収について報告されている。

3・2・1・2 生体試料

Ansariら¹²⁷⁾は、人間の脂肪組織にPCPを添加してSep-Pakシリカカートリッジによる回収を試みた。¹⁴C-PCPを含む脂肪をヘキサンに溶解させ、Sep-Pakシリカカートリッジで回収した。ヘキサン、ヘキサン/クロロホルム(1+1)、クロロホルムの順で溶出させることにより、96.8%の回収率が得られた。

3・2・1・3 大気試料

Kuwataら⁶⁴⁾は、Sep-Pak C₁₈カートリッジに0.1%NaOH/メタノール溶液を含浸させてから2-100 ℓ の大気試料を捕集した。フェノールとクレゾール類の回収率は90.5-110.1%であったと報告している。

3・2・2 ポーラスポリマー樹脂(XAD樹脂等)による回収

ポーラスポリマー樹脂による抽出分離のほとんどは以下に述べるように水質試料についての報告である。

Junkら⁹⁹⁾はフェノール類のXAD-4による回収率を調べた。精製水1 ℓ にフェノール類を添加後、塩酸性にしてから樹脂に通した。7種類のフェノール類のうち、フェノールの回収率は40%と低かったが、その他のフェノール類は73-99%と良好であったと報告している。

Burnhamら¹⁰⁰⁾は、5種のフェノール類についてXAD-2による回収を試み、フェノールの回収率は45%と低かったが、2,4-ジメチルフェノール・p-ニトロフェノール・o-クレゾールは100%回収されることを報告している。

Rossumら¹⁰¹⁾は、フェノールとp-クレゾールをXAD-2, -4, -7, -8で回収することを試みた。XAD-4と-8を等量ずつ混合した場合に回収率が最も高く、それぞれ46%, 68%であった。

CoburnとChau¹⁰²⁾は、水中の3-trifluoromethyl-4-nitrophenolをXAD-7で回収した。ジエチルエーテルで溶出することにより、90-100%回収することができたと報告している。

その他にもXADによる回収の報告がある¹⁰³⁾。

高見ら¹⁰⁴⁾は、水道水中の19種のフェノール類の回収にSP207樹脂(ハロゲンを含むスチレン-ジビニル

ベンゼン共重合体)を使用し、高い回収率を得ている。

McKague¹⁷⁸⁾は、パルプ漂白工程の水質について調査する際にXAD-2で回収を行っているが、ジエチルエーテルによる溶媒抽出を行った場合にはエマルジョンが生じるので固相抽出が有効だったと述べている。

Voznakova¹⁰⁵⁾は、水質試料をSeparon SE(ステレン-エチレンジメタクリレート共重合体)のカラムに通してフェノール類を吸着させ、窒素ガスでドライパージした後に加熱脱離させてオンラインでGCに導入して測定した。60-2000ppbのフェノールの濃度範囲では回収率は84%であったと報告している。

Noren¹⁰⁶⁾は、水質試料と尿中のPCPの回収にLipidex 5000を使用した。吸着後のヘキサン洗浄により、極性の低い化合物を分離することができた。水質試料の場合、0.01-0.15ng/mlの濃度範囲では回収率が90-100%であった。また、彼らは空気中のPCPもLipidex 5000により回収している¹⁰⁶⁾。

大気試料中のアルキルフェノール類をTenax-GC⁵⁾、XAD-2⁹¹⁾で捕集している例が報告されている。

3・2・3 イオン交換樹脂による回収

Renberg¹⁰⁷⁾は、水質、土壌、魚試料からの3種のクロロフェノール類の抽出にアニオン交換樹脂(A-25)をOH型にして使用した。水質と土壌試料の場合、ほぼ定量的に回収された。魚試料の場合、回収率は74-92%であった。

Chriswell¹⁰⁸⁾は天然水中から9種のフェノール類を抽出するためにOH型のアニオン交換樹脂(A-26)を使用した。試料のpH値を12-12.5にして樹脂に通した。水酸化ナトリウムを添加したメタノールをカラムに通して中性物質を除去した後に塩酸水溶液、次いでアセトン/水(5+1)で溶出させた。その溶出液を各々ジクロロメタンで抽出してから合わせ、濃縮して測定試料液とした。いずれのフェノール類についても高い回収率が得られている。

Richard¹⁰⁹⁾は、XAD-4をクロロメチル化してアニオン交換樹脂にし、クロロフェノール類とニトロフェノール類10種の回収を試みて良好な結果を得ている。彼らは、Dowex-1、IRA-400、A-26を使用した場合には樹脂の環境を水層から有機層、そしてその逆に変えることにより劣化していくので、安定性の高いXAD-4から作成したアニオン交換樹脂が良いと述べている。

しかし、アニオン交換樹脂による環境試料からの抽出には問題があることをDi Corcia¹¹⁰⁾が報告している。すなわち、塩化ナトリウムを0.1%、1%添加して回収した場合に、ジニトロオルトクレゾールの回収率はそれぞれ72%、17%であったことから、回収率は試料のイオン強度に強く依存することが明らかとなった。

3・2・4 活性炭による回収

活性炭による水質試料からの回収についても報告がなされている¹¹⁰⁻¹¹²⁾。

Bacaloni¹¹¹⁾は、GCB(Graphitized Carbon Black)の一つであるCarbopak Bを使用して4種のフェノール類について回収実験を行った。定量的に回収されたが、ヘキサン/ジエチルエーテル(1+1)による溶出は不十分だったことを報告している。Di Corcia¹¹⁰⁾は、Carbopak Bを使用してジニトロオルトクレゾールの回収を試み、ジクロロメタン/メタノール(80+20)で溶出させることによりほぼ定量的に回収したと報告している。彼らは、35種の農薬についてジクロロメタン/メタノール(80+20)で溶出を行ったが、全ての農薬でヘキサン/ジエチルエーテル(1+1)の場合よりも高い回収率を得ている。

Borra¹¹²⁾は、Vulcan(GCB)を使用して水質試料中からプライオリティーのフェノール類11種の回収を試みた。塩酸またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドをそれぞれ添加したジクロロメタン/メタノール混合溶液を使用して2段階で溶出させることにより、全てのフェノール類を定量的に回収できた。しかし、フェノールとo-クロロフェノールは活性炭に吸着されやすい共存物質と置換しやすく、破過容量が減少することから環境試料への適用は難しいと考えられる。

3・2・5 固相抽出の問題点

固相抽出による方法についてはかなり検討されてきたが、また逆に以下の短所があることも報告されている。

- (1) フェノール類の場合は非解離の形にするために酸性条件にするが、ガラス容器への吸着⁵⁹⁾の恐れがある。
- (2) 環境中においてSSへの吸着¹¹³⁾が報告されており、SS分の取扱いを考慮する必要がある。
- (3) C₁₈、CH系吸着剤・XAD樹脂では水溶性の高

いフェノール類の回収率が低い^{99, 95, 99, 100}。
(4) 低濃度においては回収率が低下する場合がある⁹⁵。

3・3 連続抽出法

連続抽出法は、水質試料を循環的に蒸留して溶媒に抽出させたり、逆に溶媒を循環して試料に通すことによって抽出する方法である。この方法には、溶媒抽出法や固相抽出法とは異なり、少量の溶媒に直接に抽出することができ、しかもクリーンアップ操作を必要としないことから抽出液を直接にGC測定することができるという特徴がある。水蒸気蒸留されるフェノール類のうち、水溶性の低いものは循環式水蒸気蒸留装置で一括に抽出が可能と考えられる。以下に連続抽出法による報告例を紹介する。

Narangら¹¹⁴は、土壤中のフェノール類を回収する場合にNielsen-Kryger型循環式水蒸気蒸留装置を使用した。捕集溶媒としてトルエン/ジクロロメタン(95+5)を使用した。7種のフェノール類の平均回収率は62%であった。Kanら¹¹⁵も底質中の2,4-ジクロロフェノールの回収にNielsen-Kryger型循環式水蒸気蒸留装置を使用した。捕集溶媒にイソオクタンを使用し、74-75%の回収率を得ている。

Kuehlら¹¹⁶は、生体試料中のPCPを測定するときの試料調製にNielsen-Kryger型循環式水蒸気蒸留装置を使用した。pH 7の条件下、PCP濃度が50 ppbの水質試料からの回収率は96-98%であった。

Jandaら¹¹⁷は、試料水をpH 1に調整し、さらに塩化ナトリウムを多量に加えてから特殊な循環式水蒸気蒸留装置¹¹⁸を使用してフェノール類を抽出溶媒(ジエチルエーテル)に濃縮した。フェノールの回収率は0.13-26mg/lの濃度範囲で86.4-93.3%であったと報告している。Curversら¹¹⁹はさらに装置を改良し、ジクロロメタンまたは酢酸エチルを抽出溶媒とした場合に30ppbの濃度のフェノール類をほぼ定量的に抽出できたと報告している。

Pyysaloら¹²⁰は柑橘類のo-フェニルフェノール(OPP)の抽出に改良型のLikens-Nickerson装置(循環式抽出装置)を使用して80%程度を回収している。

Czuczwaら¹²¹は雨水中のフェノールとクレゾール類の抽出にソックスレー抽出装置と同様の器具を使用している。

Leeら¹²²は、底質中の20種のフェノール類の回収にソックスレー抽出装置を使用し、pH 1以下にして

20時間抽出することによりジ、トリ、テトラ、ペンタクロロフェノール類が80-95%回収できたと報告している。また、この方法ではアルカリ水溶液による逆抽出操作が重要であるとも述べている。

Brunnsら¹²³は、ニンジン、ジャガイモに残留するPCP、TeCPの抽出方法について検討した結果、塩酸酸性にしたアセトンによるソックスレー抽出が良好であったと報告している。

3・4 水蒸気蒸留法

水蒸気蒸留法は、測定物質を底質・生物・食品試料等の複雑なマトリックスから分離するための操作の一つである。しかし、分離後には溶媒抽出法や固相抽出法を組み合わせる抽出・濃縮する必要がある。

Norwitzら¹²⁴は42種のフェノール類について水蒸気蒸留の可能性を検討している。この結果、オルト位にOH基と分子内水素結合をするニトロ基、メトキシ基、ハロゲン原子があるフェノール類は定量的に水蒸気蒸留されることが明らかとなった。また、ジメチルフェノール類も水蒸気蒸留されるが、アミノフェノール類、多価フェノール類、トリニトロフェノールは水蒸気蒸留されなかった。さらに、塩化ナトリウムを大量に添加して水蒸気蒸留を行ったところ回収率が向上したが、アミノフェノール類、多価フェノール類、トリニトロフェノールの回収率には変化がみられなかったことが報告されている¹²⁵。

Narangら¹¹⁴は11種のプライオリティーのフェノール類について土壌試料からの水蒸気蒸留について検討した。その結果、4-ニトロフェノールはほとんど水蒸気蒸留されなかったと報告している。

Ernstら¹⁸⁹は食品試料中のカルバリルを測定する際に、加水分解して1-ナフトールにした後に水蒸気蒸留でマトリックスから分離している。

Stark⁸⁷は魚試料からPCPを分離する場合にアルカリ水溶液による抽出の後に硫酸酸性下で単蒸留を行うことによりマトリックスから分離している。

3・5 脂肪からのフェノール類の分離

ここでは脂肪を含む試料を取り扱った場合の脂肪と測定物質との分離について述べる。前述の水蒸気蒸留や循環式抽出装置では加熱蒸留することによりフェノール類を脂肪から分離したが、これはマトリックスからの分離を目的とした一つのクリーンアップ操作でもある。しかし、フェノール類のなかで蒸留されない

ものがあることから必ずしも十分な方法とはいえないため、分離のために他の手段が利用されている。これには例えば、アルカリ水溶液による抽出^{159, 162)}、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) による分離が一般的に利用されている¹²⁶⁻¹²⁹⁾。

Kuehlら¹²⁹⁾は、Bio-Beads S-X 2を使用してフェノール類のような極性物質を脂肪から分離する場合には、極性の高い溶媒を使用した方がよいと述べている。それにより、保持容量やバンドの広がりを減少させ、極性化合物の回収率を向上させることができるとしている。

Doughertyら¹²⁶⁾は、ミルクチョコレート等の脂肪の多い試料からPCPを分離するのにBio-Beads S-X 3を用いた。しかし、酢酸エチル/ヘキサン (85+15) 混合溶媒による溶出では脂肪の存在でPCPの溶出がリーディングを起こすため、中性脂肪や酸性脂肪との分離は不完全であったと報告している。

Ansariら¹²⁷⁾は、Bio-Beads S-X 2を用いて脂肪中のPCPをシクロヘキサンで溶出させ、99.5%の脂肪を分離できたと報告している。

Lopez-Avilaら¹³⁰⁾は、11種のプライオリティのフェノール類のうちの9種のフェノール類について、GPC (Bio-Beads S-X 3) クリーンアップ操作での回収率を調べた。GPCカラムに各8 μ gを負荷させた場合では、ジニトロフェノール類が回収されなかったと報告している。

その他に、Neidertら¹³¹⁾は、共蒸留による洗い流し法 (Sweep Co-Distillation法) や Assisted Distillation法によって、脂肪中のPCPを定量的に回収できたことを報告している。

3・6 フェノール類の酸化防止

カテコール類は、特にアルカリ条件下では酸素により容易に酸化される。このため、Moralesら¹²⁸⁾は抽出のときにアスコルビン酸を酸化防止剤として添加している。また、バニリン類やフェノールアルデヒド類もアスコルビン酸の添加により回収率が向上する¹²⁸⁾。同様な例が報告されている^{79, 82, 83, 168)}。

アルカリ条件下 (pH 12.5) では抽出操作におけるフェノールやp-クレゾールの酸化が無視できないことから、Chriswellら¹⁰⁸⁾はハイドロサルファイトナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を添加して分解を抑制している。

4 フェノール類の誘導体化

フェノール類は極性が高く、揮発性が低いことから、GCで測定する場合には誘導体化してから測定することが多い。GC/MSが普及する以前は検出器としてFIDやECDが多く用いられてきた。ECDの場合は感度を持たせるように様々な誘導体化が行われてきた。また、選択性の高いFPDを使用するような誘導体化も行われている。フェノール類に対して一般的に行われる誘導体化の手法は表4にまとめたが、ここに紹介できなかった誘導体化のいくつかはCochrane¹³²⁾、Drozd¹³³⁾の総説にまとめられている。

4・1 ペンタフルオロベンジル (PFB) 化

ペンタフルオロベンジルブロマイド (PFB-Br) によるフェノール類の誘導体化法は、U. S. EPA Method 604に採用されている。この方法の長所を列挙すると以下ようになる。

- (1) 全ての誘導体はECDに対して十分な感度がある。
- (2) 誘導体のGCでの分離が良好。
- (3) 誘導体が安定。
- (4) 再現性のある結果が得られる。

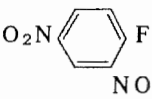
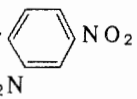
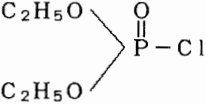
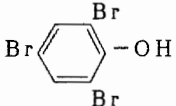
他方、短所としては次のことが挙げられる。

- (1) 過剰な誘導体化試薬は除去する必要がある。
- (2) 試薬によるバックグラウンドが高い⁶⁰⁾。

Kawahara¹³⁴⁾は、炭酸カリウムの存在下で加熱することにより、フェノール類とメルカプタン類を84-100%の収率で誘導体化したと報告した。Kawaharaの方法では、過剰のPFB-Brを蒸留で除去するが、サブマイクログラム量の誘導体を定量的に回収することは困難であると同時に時間がかかるとJohnson¹³⁵⁾は指摘している。Johnsonは、炭酸カリウムの存在下、50°Cで15分間反応させ、その後PFB-Brの除去に1%の水で不活性化したシリカゲルを使用している。

Leeら¹³⁶⁾は、1 ℓ の水に22種類のフェノールを添加してpH 2以下でジクロロメタンによる抽出を行った。抽出液を濃縮してから炭酸カリウム存在下、60°Cで1時間PFB-Brと反応させた。測定はECDによった。フェノールを除く全てのクロロフェノール類は高い回収率を示したが、フェノールは30%程度の回収率にとどまった。これらはフェノールが比較的水易溶性が大きいためと考えられている。この方法の検出限界

表4 フェノール (C₆H₅OH) の主な誘導体化反応一覧

反 応 名	誘 導 体 化 試 薬	生 成 物
ペンタフルオロベンジル (PFB) 化	C ₆ F ₅ CH ₂ Br	C ₆ H ₅ -O-CH ₂ C ₆ F ₅
アセチル化	無 水 酢 酸	C ₆ H ₅ -O-C(=O)-CH ₃
アルキル化	ジアゾアルカン類	C ₆ H ₅ -O-R (R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , 他)
	CH ₃ I	C ₆ H ₅ -O-CH ₃
	(CH ₃) ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ -O-CH ₃
ペンタフルオロベンゾイル化	C ₆ F ₅ -C(=O)-Cl	C ₆ H ₅ -O-C(=O)-C ₆ F ₅
ヘプタフルオロブチリル (HFB) 化	ヘプタフルオロ酪酸 無水物 (, 他)	C ₆ H ₅ -O-C(=O)-C ₃ F ₇
シリル化	BSTFA (, 他)	C ₆ H ₅ -O-Si(CH ₃) ₃ (, 他)
2,4-ジニトロフェニル (DNP) 化		C ₆ H ₅ -O- 
リン酸エステル化		C ₆ H ₅ -O-P(=O)(OC ₂ H ₅) ₂
臭素化	Br ₂ /KBr	

は0.1 $\mu\text{g}/\ell$ であった。

また、Leeら¹³⁶⁾は、フェノール類のPFB誘導体のECDによる分析では有機塩素系農薬の影響を受けることから、アルカリ条件下で一度溶媒による洗浄を行った方が良いと述べている。

Leeら¹³⁷⁾は、2, 4-ジニトロフェノールと2-メチル-4, 6-ジニトロフェノールの場合にはPFB-Brとの反応が60 $^{\circ}\text{C}$ で5時間もかかり、他のクロロフェノール類の30分と比べて反応時間がかなり長いと報告している。また、収率が低いのか、ECD感度が低いのかは断定できなかったが、他のPFB誘導体に比べて感度も50分の1とかなり低かったと述べている。

Davis¹³⁸⁾は、ベンゼン溶液中で18-crown-6-エーテルを相間移動触媒として使用し、フェノール類を40 $^{\circ}\text{C}$ で90分間PFB誘導体化した。使用した塩基は炭酸カリウムだが、炭酸水素カリウムやシアン化カリウムのような弱塩基では誘導体化されないと報告している。クラウンエーテルの使用は、U. S. EPAのMethod 604で採用されている。

Fogelqvistら¹³⁹⁾は水質試料からの溶媒抽出とPFB-Brによる誘導体化を同時に行うこと(Extractive Alkylation)を検討している。1 mlの試料にりん酸緩衝液を入れてpH値を11.5に調整し、そこへテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩を加えることによりフェノール類とイオン対を生成させる。これに0.05%のPFB-Brを含むジクロロメタンを加え、80 $^{\circ}\text{C}$ で2時間反応させてから有機層をECDで測定した。pH11にして水質試料を濃縮することにより低濃度フェノール類の分析も可能であると述べている。PFB化は通常は有機層中で行われるが、水層中におけるハロゲン化ベンジルとフェノレートイオンの反応生成物としてはエーテルだけではなく、オルト、パラ位にベンジル基が置換(C-アルキル化)したフェノール類も生成することが報告されている¹⁴⁰⁾。

4・2 アセチル化

1931年に、Chattaway¹⁴¹⁾はアルカリ水溶液中でフェノール類と無水酢酸を反応させて酢酸エステル類を合成したことを報告している。その後、このアセチル化反応は環境試料等のフェノール類の分析に数多く応用されてきた^{19, 56, 60, 79, 80, 82, 83, 102, 106, 142, 144, 145-147, 214)}。

無水酢酸中にはECDに対して感度を上げる元素が特に含まれないことから、対象物質としてクロロフェ

ノール類をECDにより測定を行う場合には塩素を2個以上持つ化合物に限られる。それ以外の化合物については通常GC/MSまたはFIDで測定される。

この誘導体化反応の長所を列挙すると以下のようになる。

- (1) 反応が水中で起きるため誘導体の有機溶媒による回収が容易である。
- (2) 誘導体化反応は室温で迅速に終了する。
- (3) クリーンアップ操作を特に必要としない。
- (4) 有害な試薬類を必要としない。
- (5) 誘導体のGC分離が良好である。
- (6) 誘導体が安定である。
- (7) 費用が安い。

他方、短所としては次のようなことが挙げられる。

- (1) ECDで測定する場合、フェノール、モノクロロフェノール類は感度が低い。
- (2) GC/MS (EI) で測定する時、プライオリティー汚染物質である2, 4-ジニトロフェノールと2-メチル-4, 6-ジニトロフェノールには適当なモニターイオンがない¹⁴⁴⁾。

アセチル化反応でのpH調整に使用する塩基は通常、炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムであるが、その他にりん酸緩衝液や水酸化ナトリウム⁶⁰⁾等が使用されることがある。炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムを使用する場合は、アセチル化のときに二酸化炭素が発生するのでガスの発生が終わるまで十分排気しないと分液ロート等を破損する恐れがある。りん酸緩衝液を使用すれば二酸化炭素が発生しない利点があるが、海水試料の場合はりん酸塩が沈降する¹⁴²⁾。

アセチル化においては特に、反応時のpHが重要となる。つまり、各フェノール類のpKa以上にpHを高く設定しなければフェノレートイオンが生成しないし、逆にpHが高すぎればアセチル化が終了する前に無水酢酸が全て分解してしまうか、または生成したエステルが分解してしまい、反応収率が低下する。

Abrahamssonら¹⁴²⁾は、水中のクロロフェノール類をアセチル化して分析する際のpH、無水酢酸の添加量、反応時間、誘導体の有機溶媒への抽出効率について検討した。pH調整に使用する塩基として炭酸塩、炭酸水素塩、りん酸緩衝液のいずれを使用してもアセチル化に与える影響はないが、pH11.5以上ではエステルが加水分解し、pH6以下ではフェノレートイオンが生成しないことから最適pH値は、9前後としている。無水酢酸は緩衝液に対してモル比で2倍量の使

用が最も良く、反応時間とヘキサンによる抽出時間は2分間で十分であると述べている。ヘキサンの使用量は水質試料の5分の1でほぼ100%のエステルが回収でき、分析方法全体の回収率は90%以上であった。ECDによる検出限界は ng/ℓ のオーダーである。

Renbergら⁹⁾は炭酸カリウム水溶液に無水酢酸を添加してからの経過時間とpHの関係を調べた。当初のpH値は約10であったが数秒間で7になった。この時間内に反応を終了させなければならない。

また、生成した誘導体は溶媒抽出により回収される

ことが多いが、Jandaら¹⁴⁾はクロロフェノール類を水層中でアセチル化した後に C_{18} カートリッジに通して回収し、これをベンゼンで溶出させた。この方法により、各酢酸エステルをほぼ定量的に回収することができるとともに使用する溶媒量も少なくすむと報告している。

水質試料中で直接にアセチル化した場合の回収率を表5にまとめた。Leeら¹⁴⁾は15種のジ、トリ、テトラ、ペンタクロロフェノール類について定量的に、さらにWegmanら⁵⁾は19種のクロロフェノール類につ

表5 フェノール類の直接アセチル化による回収率

化 合 物	添 加 試 料	濃 度 ($\mu\text{g}/\ell$)	回 収 率 (%)	備 考	文 献
フェノール	精製水	5.7-22.6	86-112	a	144
クロロフェノール (o-)	精製水	9.0-36.0	86-99	a	144
ジクロロフェノール(2,4-)	精製水	5.0-20.0	90-101	a	144
	海水	2.0	100		142
	精製水	5.5-22.0	87-99	a	144
	海水	2.0	100		142
トリクロロフェノール (2,3,4-)	精製水	5.1-20.4	94-102	a	144
	精製水	8.5-33.8	94-100	a	144
	精製水	5.1-20.4	92-101	a	144
	海水	1.0	99		142
	精製水	5.0-19.8	94-102	a	144
テトラクロロフェノール (2,3,4,5-)	精製水	5.0-19.8	96-98	a	144
	精製水	4.7-18.8	91-119	a	144
	海水	0.78	101		142
	精製水	5.4-20.4	89-112	a	144
ペンタクロロフェノール	精製水	7.2-28.6	92-101	a	144
	海水	0.31	98		142
	湖水	0.01-1	84-93		145
	牛乳	0.02-2	80.0-87.2		146
クレゾール (o-)	精製水	7.5-29.8	80-101	a	144
	精製水	7.8-31.0	83-103	a	144
ジメチルフェノール(2,4-)	精製水	14.8-59.2	76-99	a	144
ニトロフェノール (o-)	精製水	25-100	>97	b	214
	精製水	9.9-39.6	93-100	a	144
4-クロロ-3-メチルフェノール	精製水	5.0-19.8	88-100	a	144
トリクロロアヤコール (4,5,6-)	海水	1.0	93		142
テトラクロロアヤコール	海水	2.6	65		142

a) サロゲート化合物 (4-フルオロフェノール) に対する回収率

b) サロゲート化合物 (1-ナフトール) に対する回収率

いて85%以上回収できたと述べている。

Leeら¹⁴⁹⁾は、クロロフェノール類、クロログアヤコール類、クロロカテコール類等を排水に添加してから誘導体化した場合の4, 40, 400 $\mu\text{g}/\ell$ の濃度における回収率を調べた。クロロカテコール類は低濃度では回収率が低下するが、他は各濃度ともほぼ定量的に回収されている。しかし、4-クロロカテコールだけは高濃度においても低い回収率しか示さなかったと報告している。また、カテコール類の場合は2つのOH基ともアセチル化され、モノアセチル化体の生成は見られなかったとも報告されている。

Herterich¹⁴⁹⁾はニトロ、ジニトロフェノール類のアセチル化を検討した。ニトロフェノール類は定量的に誘導体化されたのに対して、2, 4-ジニトロフェノール類のアセチル化は不完全であった。この理由として、アセチル化は図1の反応Aのようにフェノレートイオンが無水酢酸に求核的に置換する反応であることから、ジニトロフェノール類のpKaが小さすぎるためアセチル化が進行しにくいと説明している。

ところが、Hynningら¹⁵⁰⁾は、水質試料から2, 4-ジニトロフェノールを溶媒抽出後にピリジンに触媒として無水酢酸と反応させることにより、定量的に酢酸エステルに誘導体化できたと報告している。ピリジンを使用した場合には図1の反応Bのような機構で反応が進行するためと考えられている¹⁵¹⁾。

Ballesterosら¹⁵²⁾は、水質試料と6%無水酢酸含有ヘキサンをペリスタポンプでそれぞれ送液して混合させ、誘導体化と抽出分離を連続的に行うことを検討

している。

なお、Rottら¹⁵³⁾は、12種の菌株を使ってPCP-Na塩の代謝物について調べた。そのうちの6種の菌株は添加したPCP-Na塩の量に対してPCPの酢酸エステルを6.2-0.01%生成し、他の代謝物(アニソール類、多価フェノール類)よりも多く生成したことを示した。

無水酢酸と同様に無水クロロ酢酸や無水トリフルオロ酢酸によるアセチル化も報告されている。

Leeら¹⁵⁴⁾は22種のクロロフェノール類について無水クロロ酢酸によるクロロアセチル化を検討している。水質試料を炭酸カリウムでアルカリ条件にしてクロロ無水酢酸を加えたときの反応速度はフェノール類の塩素数と関係があり、塩素数が少ないとほぼ瞬間的に反応が終了するが、TeCPとPCPの場合は10分間かかる。しかし、生成したエステル類はアルカリ条件下では分解しやすいことから数回に分けて抽出する必要があると述べている。さらに、モノクロロフェノール類のECDに対する感度が無水酢酸を使用した場合に比べて50倍以上高くなると報告している。

Couttsら¹⁵⁵⁾は3種類のアミノフェノール類について水質試料の分析を検討した。フェノール性水酸基とアミノ基を無水酢酸で反応させた後に、生成したアセトアミド誘導体のN-H基を無水トリフルオロ酢酸と反応させてからECDによる分析を行っている。これにより、0.1 $\mu\text{g}/\ell$ までのアミノフェノール類の分析ができるとしている。

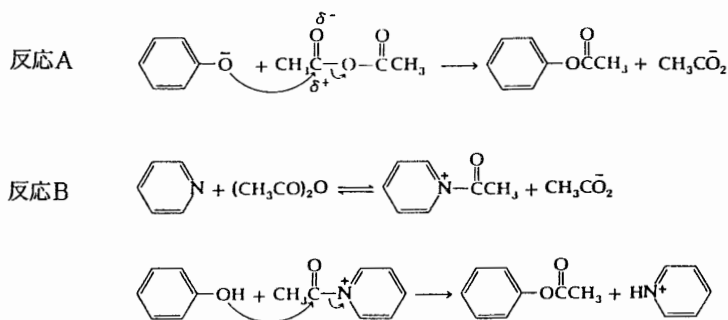


図1 アセチル化の反応機構

反応A アルカリ条件下での反応機構¹⁴⁹⁾

反応B ピリジンを触媒とした場合の反応機構¹⁵¹⁾

4・3 アルキル化

フェノール類を簡単に誘導体化する方法の一つにアルキル化がある。一般的にジアゾメタンを反応させることにより行い、アニソール類が生成する。ジアゾメタンの調製は、例えば、米国Wheaton社製のミリモル発生器を使用すれば容易に行える¹⁵⁶⁾。ガスとして発生させたジアゾメタンをジエチルエーテルに吸収させるので非常に純度の高い誘導体化試薬が得られる。しかし、ジアゾメタン及びその前駆物質のひとつである *N*-methyl-*N'*-nitro-*N*-nitrosoguanidine は動物に対する発がん性が明らかとなっていることから²³⁰⁾、取扱いには十分注意する必要がある。

反応性が高いジアゾメタンは室温下で容易に誘導体化反応を起こす。また、反応後の過剰の試薬を、活性シリカで分解したり¹⁵⁷⁾、窒素気流下で系外に排出することにより除去できるという利点もある。

Hajslovaら¹⁵⁸⁾はフェノール類のメチルエーテル化を室温下で30分間行った。試験したフェノール類のいずれも完全に反応したと述べている。

AllenとSills¹⁵⁹⁾は魚試料中の3-trifluoromethyl-4-nitrophenolの分析を行っている。抽出液を室温で15分間反応させることで完全に誘導体化できたと報告している。

しかし、Lee¹⁶⁰⁾は、9種のクロロフェノール類についてジアゾメタンによるメチルエーテル化を行ったところ、100-1000 μ gのレベルでは65-75%の収率しか得られなかったと報告している。

Hopper¹⁶¹⁾は、食品試料中のPCP分析を行う際に、テトラブチルアンモニウム塩を使用し、ヨウ化メチルでエーテル化した。40 $^{\circ}$ Cで1.5時間反応させることにより、ジアゾメタンと同じ反応収率が得られたと報告している。

Sackmauerova-Veningerovaら¹⁶²⁾も生物試料中のクロロフェノール類の分析でヨウ化メチルによる誘導体化を行い、誘導体化率は76-80%であったと報告している。Hynningら¹⁵⁰⁾は、バニリン類をジアゾアルカン類によりアルキル化を行う場合にはCHO基が複雑な反応を呈することから、ヨウ化メチルによるメチル化を行った方が良いと述べている。その他に、Wuら¹⁶³⁾がヨウ化メチルによるPCPのエーテル化を行っている。

Yangら¹⁶⁴⁾は、猿の糞便中のPCPの分析に硫酸ジメチルによるメチルエーテル化を行っている。

Butteら^{88, 89)}はPCPとTeCPのエチルエーテル化

にTESH (Triethylsulfonium Hydroxide) を使用している。これは、GCの注入口とカラム温度を180 $^{\circ}$ C以上に設定することにより、オニウム塩の熱分解によるエチルエーテル化を行わせる方法である。

Lindstromら¹⁶⁵⁾は、パルプ漂白に使用した液剤中のクロロフェノール類の分析でジアゾエタンによるエチルエーテル化を行っている。ジアゾエタンを使用した理由として、天然に存在しているアニソール類と区別するためと述べている。アニソール類は事業所排水中に含まれていたり、また自然界では微生物によるフェノール類のメチルエーテル化(バイオメチレーション)によりアニソール類が生成することが示されていることから^{82, 166-169)}、クロロフェノール類をジアゾメタンにより誘導体化して分析を行う場合には注意する必要がある。Hynningら¹⁵⁰⁾は、オルト位にニトロ基を持つフェノール類のエチルエーテル体は加水分解しやすいことを述べている。

Faasら¹⁷⁰⁾は生物試料と海水試料中のPCPの分析にジアゾエタンとジアゾペンタンによる誘導体化を行っている。アミル誘導体化にすることにより、GCでの不純物ピークとの分離が改善されたと報告している。

その他に、水中のPCP等を分析するのにジアゾメタン^{77, 87, 107)}、食品試料中のPCPの分析でジアゾエタン^{123, 171)}が使用されている。

4・4 ペンタフルオロベンゾイル化

この誘導体化反応は、アルカリ条件下でアルコールやアミンのような活性水素化合物と酸ハロゲン化合物とが反応するSchotten-Baumann反応である。アセチル化と同様にこの反応も水溶液中で行うことができるという利点がある。つまり、水溶性の高いフェノール類の場合、誘導体化により非水溶性とした後に有機溶媒で抽出すれば、より高い回収率が得られるということである。通常、生成するエステル類は室温以下にしておかないと加水分解してしまう。

Renberg¹⁷²⁾は、7種のフェノール類について誘導体化を検討したが、反応のpH条件について次のように述べている。pH12以上の時は反応試薬が加水分解し、逆に低すぎるとフェノレートイオンが生成しないので反応が進まないことを考慮し、pH値を9.9にすると良いとしている。過剰の誘導体化試薬は水酸化ナトリウム溶液を添加することにより分解するが、この操作によりGC分析におけるバックグラウンドも減少

させることができるとしている。

Buissonら¹⁷³⁾は水質試料中の8種のクロロフェノール類の分析を行った。炭酸ナトリウムの存在下でpH9.9に調整した後に誘導体化を行っている。平均回収率は70%で、ECDによる測定ではng/ℓのオーダーの分析が可能となっている。

Noseら¹⁷⁴⁾は柑橘類試料中のOPPを分析する場合にペンタフルオロベンゾイル化を行った。塩基として炭酸水素ナトリウムを使用し、室温以下、10分間の反応を誘導体化の最適条件としている。ECDではpg量の測定が可能であった。

Makitaら¹⁷⁵⁾は、フェノールカルボン酸の分析で、ペンタフルオロベンゾイル化とジアゾメタンによるメチルエステル化の2段階の誘導体化後にGCによる分析を行っている。水質試料に炭酸水素ナトリウム溶液とペンタフルオロベンゾイルクロライドを加えて、室温で反応させた。

Abrahamssonら¹⁴²⁾は、ペンタフルオロベンゾイル化した誘導体の分析時に見られるGCの高いバックグラウンドピークはアルカリ溶液によるクリーンアップで減少するが、この際に誘導体の一部が加水分解により失われると述べている。

4・5 ヘプタフルオロブチリル (HFB) 化

Nagasawaら¹⁷⁶⁾は環境水中の1-ナフトールを分析するのにHFB化を試みた。酢酸緩衝液でpHを調整してジクロロメタンで抽出した後、XAD-8で有機塩素系農薬と分離した。酢酸エチルに転溶してからピリジンに触媒として加え、次にヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFBA) を加えて30℃で60分間反応させた。ECDを使用した河川水への添加回収実験では、5 μg/ℓの添加濃度で1-ナフトールが86%回収された。

Lamparskiら¹⁷⁷⁾は、水質試料中のフェノール類の誘導体化にヘプタフルオロブチリルイミダゾール (HFBI) を使用している。水質試料のpH値を塩酸で1に調整し、ベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液の一部を脱水後、HFBIを添加して65℃で15分間反応させた。過剰のHFBIを塩酸で分解した後、ECDで測定した。彼らは誘導体の安定性について言及しており、フェノール・モノクロロフェノール類・アルキルフェノール類は比較的安定で4℃で72時間は分解は認められず、置換基の塩素または水酸基の数が増すと不安定となり、二価フェノール類については室温下では30分以内でかなり分解すると述べている。また、トリクロ

ロフェノール類はHFBIとは反応しにくいとも述べている。

Mckague¹⁷⁸⁾は、パルプ製造工程の処理液中のクロログアヤコール類等をHFBAで誘導体化して測定した。反応条件は室温下で15分間であった。置換している塩素数が0-4のグアヤコール類とバニリン他を誘導体化できた。

Bengtsson¹⁷⁹⁾は、フェノール類のHFB誘導体化の条件について検討し、pH値を8.5にした場合に比べて3.0にすると2-3倍も誘導体化の効率が高まることを示した。また、反応温度を室温から60℃に変えることにより反応収率と再現性を上げることができること、さらにGCの注入試料中に残存すると感度の偏差を大きくする未反応のHFBIは水酸化ナトリウムで処理できることを述べている。

4・6 シリル化

フェノール類のシリル化は種々のシリル化試薬によるエーテル化反応である。

Matsumotoら¹⁸⁰⁾は河川水中のPCPの測定に、*N*, *O*-bis-(trimethylsilyl) acetamide (BSA) を用いてトリメチルシリル化を行った。反応条件は95℃で20分間であった。また、Cooperら⁷⁶⁾は排水中のアルキルフェノール類とカテコール類の測定にBSAを用いてトリメチルシリル化を行った。反応条件は室温で45分間であり、触媒は不要であると述べている。測定はFIDで行い、検出限界は0.1mg/ℓであった。

Arrendaleら¹⁸¹⁾はタバコの煙に含まれるフェノール、クレゾール類、カテコールのトリメチルシリル化に、*N*, *O*-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) 試薬を使用した。反応条件は76℃で30分間である。BSAを使用するとGC分析の際に過剰のBSAとトリメチルシリルフェニルエーテルが同時に検出されることから、より揮発性の高いBSTFAを使用した方が良いと述べている。

Bertrandら¹⁸²⁾は2-cyanoethyl dimethyl (diethyl) aminosilaneをシリル化試薬としてクロロフェノール類を誘導体化した。窒素気流下で酢酸エチル溶液中のクロロフェノール類に80倍量の試薬を加え、25℃で反応させたところ数分間で反応が終了していることがわかった。収率は97.5%以上であった。この試薬はシアノ基を持つため、誘導体をNPDで測定することができる利点がある。

Francisら¹⁸³⁾は4種のフェノール類をFlophen-

mesylamineとFlopheimesylchlorideの混合試薬と反応させた。Flopheimesyl (pentafluorophenyldimethylsilyl) 誘導体にしてECDで測定した。これらの誘導体は水分の影響で加水分解していくと述べている。

その他にアルキルフェノール類¹⁸⁴⁾、エチルフェノール類¹⁸⁵⁾、カテコールと1-ナフトール¹⁸⁶⁾のトリメチルシリル化が報告されている。

4・7 2, 4-ジニトロフェニル (DNP) 化

2, 4-ジニトロフェニルエーテル (DNP) 誘導体は, Pedroら¹⁸⁷⁾が報告しているように多くのフェノール類について生成する。

Lehtonen¹⁸⁸⁾は25種のフェノール類についてDNP誘導体化の最適条件について検討した。誘導体化試薬として1-fluoro-2, 4-dinitrobenzeneを用い, 最適の初期pH値, 反応温度と時間を調べたところ, それぞれ11.5, 50°C, 40分間であったと報告している。反応速度は置換基の位置と関係があり, オルト位, メタ位, パラ位の順に大きくなると述べている。

Ernstら¹⁸⁹⁾は, 食品試料中のカルバメート系農薬を分析する場合に途中で加水分解させてフェノール類に転換してから, DNPまたは4-chloro- α , α , α -trifluoro-3, 5-dinitrotolueneを用いてDNIT (2, 6-dinitro-4-trifluoromethylether) に誘導体化している。誘導体化は20分間水蒸気による加熱で行った。この方法による回収率は90-94%であった。

Farringtonら¹⁹⁰⁾は鶏肉中のクロロフェノール類を測定した。キシレン溶液中で少量のピリジンを加えて1時間還流するという反応条件下で, TeCPとPCPは高い誘導体化率を示した。

Cookら¹⁹¹⁾は, 食品中のカルボフラン代謝物をDNP化してCoulson伝導度検出器で測定を行っている。試料抽出液にアセトン・りん酸緩衝液 (pH11.0) ・1-fluoro-2, 4-dinitrobenzeneを加え, 90-95°Cの水蒸気浴で加熱濃縮し, 乾固後にヘキサンで抽出して試料溶液としている。この誘導体化反応ではフッ化水素が発生するので反応中のpH値は8-9になるが, このpH条件が最適であると述べている。また, アセトンを添加することにより, フェノール類と誘導体化試薬を同一相中で反応させることができるので反応が速くなると述べている。

4・8 リン酸エステル化 (ホスホリレーション)

Deoら¹⁹²⁾は, ベンゼン溶液中でトリエチルアミンを触媒として12種のフェノール類をクロロりん酸ジエチルと反応させた。反応温度を60-70°Cとし, 反応時間をフェノール・イソプロピルフェノール類・クレゾール類については1-1.5時間, ジメチルフェノール類については3-4時間にしたとき, 良好な結果が得られた。FPD (P) で測定した場合の感度は, メチル化したフェノール類をFIDで測定した場合よりも少なくとも10倍高いと報告している。

4・9 臭素化

臭素化は, 臭素をフェノール類と反応させることにより, オルト及びパラ位を臭素で置換する反応である。置換される位置はオルト・パラ位に限定される。オルト・パラ位に置換基を持つフェノール類の場合は, 置換基のないオルト・パラ位にだけ臭素は置換することから, 種類によって置換される臭素の数が異なる^{193, 194)}。また, 全てのオルト・パラ位が置換されているフェノール類は臭素化されない^{193, 195)}。

菅原ら¹⁹³⁾は水中のフェノール類の臭素化の条件について検討している。過剰の臭素を添加しないと, 全てのフェノールが2, 4, 6-トリプロモフェノールにはならないと報告している。

Hoshikaら¹⁹⁶⁾は, 自動車排ガス中のフェノールと7種のアルキルフェノール類を測定するのに, 臭素水を用いてベンゼン環に臭素を置換させてプロモフェノール類とし, ECDで分析を行っている。フェノール類の400倍以上のモル比で臭素を室温下, 4時間反応させると良好な結果が得られると述べている。フェノール類の回収率は91-100%で, プロモフェノール類のECDに対する感度はフェノール類のFIDの場合に対する感度に比べて約100倍高いと報告している。

原田ら¹⁹⁴⁾は, 臭素化物のECDに対する感度はフリーのフェノール類のFIDに対する感度よりも2000倍前後高いと報告している。

臭素イオンが存在する場合, フェノールを塩素と反応させると, 2, 4, 6-トリプロモフェノールが生成することが知られている¹⁹⁷⁾。

5 GC及びGC/MSによる測定

フェノール類を誘導体化する目的はGC及びGC/MSによる測定を容易に行うためである。そのために

は4章で述べたように様々な誘導体化が利用されてきた。しかし、本質的な問題は、フェノール類個々のGCピーク形状の改善や感度の上昇ということだけではなく、種々の構造異性体をGC分離できるかどうかにある。例えば、クロロフェノール類は表1に示したように構造異性体が多種類存在する。これらのクロロフェノール類は、光分解⁶⁸⁾または生体内で代謝される²⁰⁾ことにより、他のクロロフェノール類に変化していくことが報告されている。したがって、フェノール類の各誘導体がGCで効率良く分離できるかどうかは、これらの現象を解明する上で重要な問題となる。

ここではフリーのフェノール類及び安定な誘導体であるPFB誘導体、酢酸エステル、アニソール類、ペンタフルオロベンゾイル誘導体、DNP誘導体についてGC及びGC/MSによる分離・測定について述べることにする。

5・1 フリーのフェノール類

誘導体化を行わないでフリーのフェノール類として直接にGCに注入することはよく行われている^{71, 73, 75, 117, 198-204)}。

フェノール類のような極性化合物を測定する場合、インサートガラスやカラム等に不活性部位が存在すると測定物質がそこに吸着される。その結果、測定感度を著しく低下させるとともに検出ピークの形状を悪化させる。このため、インサートガラス等を不活性化処理することが通常行われる。Kalman²⁰²⁾はそのためにHexamethylsilazineとTrimethylchlorosilaneの混合液10 μ l程度をGCに注入してインサート管を不活性化処理した。

Bartleら²⁰³⁾は水質試料をそのままGCに注入して測定を行った。カラム充填剤としてTenax GCを使用したときは良好な結果が得られなかったが、5%のポリメタフェニルエーテルでTenax GCを不活性化処理することによりピーク形状や感度を改善することができたと報告されている。

Realini⁷⁴⁾は水質試料をそのままGCに注入する方法の欠点として以下のことを指摘している。

- (1) フェノール類の濃度が1 mg/l以上のときにしか適用できない。
- (2) 測定物質の極性が高く、ピークがテーリングしやす。
- (3) 保持時間の再現性がない。
- (4) 注入した水が液相を剥離させるため、カラムの

寿命を短くする。

Korhonen²⁰⁴⁾はフェノールと19種のクロロフェノール類についてGCにおけるピーク分離を検討した。使用したカラムはSE-30, FFAP, OV-351である。いずれのカラムでもm-, p-クロロフェノールの分離ができなかった。構造異性体の分離は全般的に良くない。また、FFAPでは両オルト位に塩素を持つクロロフェノール類のうち置換基の塩素数が多いものほどテーリングが大きくなることが報告されている。

フェノール類の保持指標 (Retention Index, R. I.) について報告がされている²⁰⁵⁾。

5・2 PFB誘導体

Leeら¹³⁷⁾は、32種のフェノール類のPFB誘導体について6種類のカラムでの保持時間を求めた。OV-101, OV-1のような無極性カラムでのクロロフェノール類の保持時間は塩素の置換位置に関連がある。モノクロロフェノール類はオルト, メタ, パラ位に置換基があるとその順に保持時間が大きくなる。ジクロロフェノール類でも2個の置換基がパラ位に近づくにつれて保持時間が大きくなる。また、塩素原子が近隣している異性体ほど、さらに近隣している塩素原子数が多いほど保持時間が大きくなると述べている。

後にLeeら¹³⁶⁾は、OV-101よりもOV-1の方が良好な分離が得られ、クロロフェノール類のPFB誘導体をほぼ完全に分離することができたことを報告している。

Leeら¹³⁸⁾は、22種のクロロフェノール類のPFB誘導体についてGC/MS (EI及びNCI) による分析についても報告している。EI法では全てのPFB誘導体が $[C_6F_5CH_2]^+$ ($m/z=181$) の基準ピークを与えた。また、 $[M]^+$ とフェノレートイオンは強度が小さく、これらは特にジクロロ, モノクロロフェノール類についてだけ見られた。他方、NCI法ではフェノレートイオンが支配種であった。

Shaら²⁰⁶⁾は、トリ, テトラ, ペンタクロロフェノール類のPFB誘導体についてGC/MS (NCI及びPCI) のデータを報告している。試薬ガスとしてメタンを使用していることから、NCI法では電子捕獲型化学イオン化 (Electron Capture Negative Ionization, ECNI)²⁰⁷⁾ が起こり、各測定物質は解離共鳴捕獲反応によってベンジル基のはずれたクロロフェノールアニオンを生成する。この場合は、このイオンが基準ピークを与える。他方、PCI法では、いずれも $[C_6F_5C$

H₂]⁺ (m/z=181) が基準ピークとなる。PCPの測定感度は、PCI法の0.1ngに対してECNI法では0.1pgと3オーダーも高くなり、ECDと同程度であった。

Trainorら²⁰⁸⁾は、PFB誘導体をECNI法で測定する場合のイオン源温度の違いによるフラグメントイオンについて検討した。検討した6種のフェノール類については、置換基の塩素数にかかわらずフェノレートイオンが基準ピークとなり、イオン源温度の違いによらないことを示した。

Clineら²⁰⁹⁾は農薬の代謝分解物である12種のフェノール類のPFB誘導体についてGC/MS (NCI及びPCI) のデータを報告している。PCI法では、ある種のフェノール類は [C₆F₃CH₂]⁺ではなく、[M+H]⁺が基準ピークになることを報告している。

5・3 酢酸エステル類

Korhonenら²¹⁰⁾はクロロフェノール類の酢酸エステルについてGCにおけるピーク分離を検討した。使用したカラムはSE-30とOV-351である。SE-30では、2, 4-及び2, 5-ジクロロフェノールと2, 3, 5, 6-及び2, 3, 4, 6-テトラクロロフェノールの2組の分離ができなかった。OV-351でも、

2, 4-及び2, 5-ジクロロフェノールの分離ができなかったが、SE-30に比べてモノクロロフェノール類やテトラクロロフェノール類の分離は良好でGC/MSによる測定では問題がないと思われる。フェノールやモノ, ジ, トリクロロフェノール類のEI法による基準ピークはいずれも [M-CH₂CO]⁺であり、テトラ, ペンタクロロフェノール類の場合も同イオンが強度の大きいピークを与えている (表6)。

Hargesheimerら²¹¹⁾は、13種のフェノール類の酢酸エステルとプロピオン酸エステルについてEI法による質量スペクトルを調べた。酢酸エステル類の場合は [M]⁺, [M-CH₂CO]⁺, [CH₃CO]⁺が、またプロピオン酸エステル類では [M]⁺, [M-CH₂CH₂CO]⁺, [CH₃CH₂CO]⁺が必ず検出されると述べている。

Knuutinenら²¹²⁾は、クロロフェノール類・クロログアヤコール類・クロロカテコール類の酢酸エステルについてSE-30カラムを使用して保持時間を調べた。2, 4-及び2, 5-ジクロロフェノールと3, 4, 6-及び3, 5, 6-トリクロログアヤコールについては分離ができなかったと報告している。

Hakenら²¹³⁾は20種のクロロフェノール類の酢酸

表6 各酢酸エステルのEIスペクトル情報

化合物	設定質量数 m/z (%)	文献
フェノール	94(100), 136(22), 66(14)	144
クロロフェノール (o-)	128(100), 130(33), 170(14)	144
(m-)	128(100), 65(24), 170(6)	210
(p-)	128(100), 65(21), 170(5)	210
ジクロロフェノール (2,3-)	162(100), 126(30), 204(6)	210
(2,4-)	162(100), 164(68), 204(10)	144
(2,5-)	162(100), 99(13), 204(6)	210
(2,6-)	162(100), 164(67), 204(19)	144
(3,4-)	162(100), 99(28), 204(4)	210
(3,5-)	162(100), 99(27), 204(9)	210
トリクロロフェノール (2,3,4-)	198(100), 196(99), 240(15)	144
(2,3,5-)	196(100), 160(23), 238(1)	210
(2,3,6-)	196(100), 160(17), 238(6)	210
(2,4,5-)	198(100), 196(99), 240(14)	144
(2,4,6-)	198(100), 196(99), 240(14)	144
(3,4,5-)	198(100), 196(99), 240(14)	144
テトラクロロフェノール (2,3,4,5-)	232(100), 230(75), 234(49)	144
(2,3,4,6-)	232(100), 230(75), 234(49)	144
(2,3,5,6-)	232(100), 230(75), 234(49)	144
ペンタクロロフェノール	266(100), 264(63), 268(69)	144
クレゾール (o-)	108(100), 79(16), 150(15)	144
(m-)	108(100), 79(18), 150(16)	144
(p-)	108(100), 79(13), 150(14)	144
ジメチルフェノール (2,4-)	122(100), 107(58), 164(12)	144
ニトロフェノール (o-)	139(100), 109(25), 181(13)	214
(p-)	139(100), 109(99), 181(52)	144
ジニトロフェノール (2,4-)	43(100), 226(1), 168(1)	144
4-クロロ-3-メチルフェノール	142(100), 144(34), 184(13)	144
2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	43(100), 240(1), 168(1)	144

注) 文献210)では ³⁷Clを含むイオンについての情報は示していない。

エステルについてSE-30とOV-351カラムでのR. I. を求めた。SE-30カラムのR. I. は、2, 4, 5-と2, 3, 5-ジクロロフェノールの順序が逆転する他はPFB誘導体の順序と同じであった。

Shaら²⁰⁶⁾はトリ, テトラ, ペンタクロロフェノール類の酢酸エステルについてGC/MS (NCI及びPCI) のデータを報告している。NCI (ECNI) 法ではPFB誘導体と違って各エステルによって異なる基準ピークが得られる。2, 4, 6-TCPでは $[M-CH_3CO]^-$ が, 2, 3, 4, 6-TeCPでは $[M-CH_2CO-Cl]^-$, PCPでは $[M]^-$ が基準ピークとなった。PCI法ではそれぞれ $[MH]^-$ が基準ピークとなる。ECNI法の原理から理解できるように, これらの酢酸エステル類は分子内に塩素原子を3-5個有しているため, その塩素数に応じて測定感度に変化し, PCP, 2, 3, 4, 6-TeCP, 2, 4, 6-TCPの感度比は70:25:1であったと報告している。

Alfieriら¹⁴⁴⁾は, 20種のフェノール類の酢酸エステルを測定するためにGC/MS (EI) を用いている。多くのフェノール類についてはppbオーダーの分析が可能であった。しかし, 2, 4-ジニトロフェノールと2-メチル-4, 6-ジニトロフェノールの酢酸エステルは基準ピークが $m/z=43$ であり, その他のピーク強度は基準ピークの1%しかなかったことから (表6), GC/MS (EI) による測定はできなかつたと述べている。

5・4 アニソール類

Korhonen²¹⁵⁾は20種のクロロアニソール類についてGCにおけるピーク分離を検討した。使用したカラムはSE-30とOV-351である。SE-30カラムでの分離は良好で, 2, 3, 4, 6-と2, 3, 5, 6-テトラクロロアニソールの他はほぼ分離ができた。OV-351では, モノクロロアニソール類の分離がSE-30に比べて良好である他は分離が不十分であった。クロロアニソール類のカラムからの溶出順序はPFB誘導体や酢酸エステル類の溶出順序と多少変わってくる。例えばモノクロロアニソール類の場合, SE-30カラムではメタ, パラ, オルト異性体の溶出順序であるが, 各モノクロロアニソール類の沸点の順序とも一致しない。

Lee¹⁸⁰⁾は21種のクロロアニソール類の分析にGC/MS (EI) を用いた。マススペクトルに関する情報を示しており, 21物質のうちの18物質について基準ピーク

は $[M]^+$ が与え, 残りの3物質は $[M-15]^+$ が基準ピークを与えた。他に $[M-30]^+$ と $[M-43]^+$ が特徴的なピークとなっている。

塩素化された1, 2-ジメトキシベンゼン類はクロログアヤコール類の代謝物またはメチルエーテル化による生成物である。Korhonenら²¹⁶⁾は, これらの関連する10物質についてGCによる分離を検討し, カラムとしてSE-30を使用してそれぞれ十分な分離を得た。

5・5 ペンタフルオロベンゾイル誘導体

Renberg¹⁷²⁾は7種のフェノール類のペンタフルオロベンゾイル誘導体についてGC/MSによる測定を行った。イオン化電圧を70eVにした場合の基準ピークは $[C_6F_5CO]^+$ ($m/z=195$) であったが, 3eVにした場合は分子イオンが基準ピークになることが多いと述べている。

Sha²⁰⁶⁾らは, トリ, テトラ, ペンタクロロフェノール類のペンタフルオロベンゾイル誘導体についてGC/MS (NCI及びPCI) のデータを報告している。各誘導体ともクロロフェノールアニオンと $[C_6F_5]^-$ ($m/z=167$) の両イオンを生成しやすく, PCI法では $[C_6F_5CO]^+$ ($m/z=195$) が基準ピークとなる。

Trainorら²⁰⁸⁾は, クロロフェノール類のペンタフルオロベンゾイル誘導体をECNI法で測定する場合, イオン源温度が検出されるフラグメントイオンの出現割合に与える影響について調べた。フェノール類に置換している塩素数が多くなるにつれてイオン源温度が低い時にしか $[M]^-$ は基準ピークを与えない。そして, 高温時には $[Cl]^-$, $[C_6F_5]^-$ 等が基準ピークを与えることを示した。

5・6 DNP誘導体

Lehtonen¹⁸⁸⁾は, 25種のアルキルフェノール類のDNPの誘導体についてOV-210とSP-2000カラムによるGC分離を調べた。両カラムとも分離は良好で, クレゾール類とジメチルフェノール類の溶出順序は相当するクロロフェノール類のPFB誘導体や酢酸エステル類と同じであった。

Sha²⁰⁶⁾らは, トリ, テトラ, ペンタクロロフェノール類のDNP誘導体についてGC/MS (NCI及びPCI) のデータを報告している。NCI (ECNI) 法では2, 4, 6-TCP, 2, 3, 4, 6-TeCP, PCPのいずれとも $[C_6H_3(NO_2)_2]^-$ が基準ピークを与えた。

他方、PCI法ではいずれも $[M+H]^+$ が基準ピークとなる。

一般にDNP誘導体は揮発性が低く、GC分析では保持時間が大きい。

6 おわりに

フェノール類の試料調製（抽出・誘導体化）とGC・GC/MSによる測定について総説をまとめた。主に1980年代前半までは様々な誘導体化を含む分析法の開発に関する論文が多く提出され、その後はそれらの内で有効な分析法を用いて環境中のフェノール類の挙動や代謝・分解等が報告されている。

環境中ではフェノール類は様々な条件によりその形態を変える。クロロフェノール類は光分解によって塩

素を放出することにより、より塩素数の少ないクロロフェノール類・二価フェノール類・キノン類等になることが報告されている^{88, 227)}。また、微生物の作用によりフェノール類は分解されたり^{55, 226)}、メチルエーテル化^{82, 166-169)}されることが報告されている。逆に、嫌気性状態ではアニソール類は脱O-メチル化によりフェノール類を生成する⁸²⁾。クロロカテコール類やクロログアヤコール類⁸¹⁻⁸³⁾、PCP⁸⁸⁾、その他のフェノール類²²⁴⁾は底質と結合しやすい。そして、フェノール類は生体内でグルクロン酸や硫黄と抱合した結合型のフェノール類になる²¹⁸⁾ことが報告されている。フェノール類の動態に関しては解明されていない部分が多く、それらの調査・研究は今後とも重要性を増すと考えられる。

文 献

- 1) K. Ugland et al. : Determination of Chlorinated Phenols by High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **213**, 83-90, 1981.
- 2) L. Lepri et al. : Reversed-Phase and Soap Thin-Layer Chromatography of Phenols, *J. Chromatogr.*, **195**, 339-348, 1980.
- 3) Lange's HANDBOOK OF CHEMISTRY, 11th edition, McGraw-Hill Company.
- 4) K. L. E. Kaiser : QSAR in Environmental Toxicology, D. Reidel Publishing Company, 1983.
- 5) C. Leuenberger et al. : Trace Organic Compounds in Rain. 4. Identities, Concentrations, and Scavenging Mechanisms for Phenols in Urban Air and Rain, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053-1058, 1985.
- 6) 化学大辞典編集委員会 : 化学大辞典, 共立出版(株)
- 7) S. Banerjee et al. : Water Solubility and Octanol/Water Partition Coefficients of Organics. Limitations of the Solubility-Partition Coefficient Correlation, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1227-1229, 1980.
- 8) Y. Yoshioka et al. : The Estimation for Toxicity of Chemicals on Fish by Physico-Chemical Properties, *Chemosphere*, **15**, 195-203, 1986.
- 9) J. C. Westall et al. : Influence of pH and Ionic Strength on the Aqueous-Nonaqueous Distribution of Chlorinated Phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 193-198, 1985.
- 10) 船坂鎌三ら : 長良川の異臭魚に関する研究 (第4報) - 異臭魚原因物質としてのフェノール, *衛生化学*, **21**, 101-105, 1975.
- 11) J. E. Fountaine et al. : Some Observations Regarding Pentachlorophenol Levels in Haverford Township, Pennsylvania, *Water Res.*, **10**, 185-188, 1976.
- 12) I. H. Rogers et al. : Observations on Overwintering Juvenile Chinook Salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) Exposed to Bleached Kraft Mill Effluent in the Upper Fraser River, British Columbia, *Chemosphere*, **19**, 1853-1868, 1989.
- 13) T. -M. Xie et al. : Distribution of Chlorophenolics in a Marine Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 457-463, 1986.

- 14) D. F. Goerlitz et al. : Migration of Wood-Preserving Chemicals in Contaminated Groundwater in a Sand Aquifer at Pensacola, Florida, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 955-961, 1985.
- 15) M. Ettala et al. : Removal of Chlorophenols in a Municipal Sewage Treatment Plant Using Activated Sludge, *Water Res.*, **26**, 797-804, 1992.
- 16) 佐藤賢司ら : 関東ローム台地に発生したフェノール地下水汚染-帯水層単元と地下水流動系からみた研究-, 千葉県公害研究所研究報告, [18], 45-53, 1986.
- 17) Y. Hoshika and G. Muto : Gas-Liquid-Solid Chromatographic Determination of Phenols in Air Using Tenax-GC and Alkaline Precolumns, *J. Chromatogr.*, **157**, 277-284, 1978.
- 18) A. J. Sequeira and L. T. Taylor : Identification and Quantification of Some Chlorinated Phenolics in Wood Pulp Extracts by Gas Chromatography-Time Varied Selected Multiple Ions Mass Spectra, *J. Chromatogr., Sci.*, **29**, 351-356, 1991.
- 19) J. Knuutinen : Analysis of Chlorinated Guaiacols in Spent Bleach Liquor from a Pulp Mill, *J. Chromatogr.*, **248**, 289-295, 1982.
- 20) L. R. Suntio et al. : A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents, *Chemosphere*, **17**, 1249-1290, 1988.
- 21) K. P. Kringstad and K. Lindstrom : Spent Liquors from Pulp Bleaching, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 236A-248A, 1984.
- 22) K. Swaminathan et al. : Identification and Quantification of Organics in Nitro Aromatic Manufacturing Wastewater, *Indian J. Environ. Health*, **29**, 32-38, 1987.
- 23) C. H. Risner and S. L. Cash : A High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Major Phenolic Compounds in Tobacco Smoke, *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 239-244, 1990.
- 24) E. L. White et al. : Quantitative Determination of Selected Compounds in a Kentucky 1R4F Reference Cigarette Smoke by Multidimensional Gas Chromatography and Selected Ion Monitoring-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 393-399, 1990.
- 25) B. A. Tomkins et al. : Liquid Chromatographic Determination of Phenol and Cresols in Total Particulate Matter of Cigarette Smoke, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 919-923, 1984.
- 26) T. R. Edgerton et al. : Multi-Residue Method for the Determination of Chlorinated Phenol Metabolites in Urine, *J. Chromatogr.*, **170**, 331-342, 1979.
- 27) T. R. Edgerton et al. : Determination of Trace Amounts of Chlorinated Phenols in Human Urine by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **52**, 1774-1777, 1980.
- 28) J. D. MacNeil et al. : Determination of Pentachlorophenol in Animal Tissues : A Canadian Perspective, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **73**, 838-841, 1990.
- 29) L. H. Keith and W. A. Telliard : Priority Pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 416-423, 1979.
- 30) B. Hileman : The Chlorination Question, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 15A-18A, 1982.
- 31) E. Tesarova and V. Pacakova : Gas and High-Performance Liquid Chromatography of Phenols, *Chromatographia*, **17**, 269-284, 1983.
- 32) M. W. Dong and J. L. DiCesare : Analysis of Pollutants by Very High-Speed LC, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 517-522, 1982.
- 33) K. Bhatia : Determination of Trace Phenol in Aqueous Solution by Aqueous Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **45**, 1344-1347, 1973.
- 34) C. R. Daniels and E. P. Swan : Determination of Chlorinated Phenols in Surface-Treated Lumber by HPLC, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 628-630, 1979.
- 35) G. K. -J. Chau and J. C. Suatoni : Determination of Phenolic Compounds by HPLC, *J. Chromatogr.*

- matogr. Sci., 20, 436-440, 1982.
- 36) H. Sakurai and S. Ogawa : Determination of Aminophenol Isomers by High-Speed Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 14, 499-500, 1976.
 - 37) J. F. Schabron and R. J. Hurtubise : Separation of Alkylphenols by Normal-Phase and Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 50, 1911-1917, 1978.
 - 38) F. P. Bigley and R. L. Grob : Determination of Phenols in Water and Wastewater by Post-Column Reaction Detection High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, 350, 407-416, 1985.
 - 39) W. Markowski et al. : Computer Simulation for Optimization of High-Performance Liquid Chromatography of Some Phenolic Pollutants. *J. Chromatogr.*, 523, 81-89, 1990.
 - 40) L. A. Sternson and W. J. DeWitte : High-Pressure Chromatographic Analysis of Aniline and Its Metabolites, *J. Chromatogr.*, 137, 305-314, 1977.
 - 41) L. A. Sternson and W. J. DeWitte : High-Pressure Liquid Chromatographic Analysis of Isomeric Aminophenols with Electrochemical Detection, *J. Chromatogr.*, 138, 229-231, 1977.
 - 42) R. E. Shoup and G. S. Mayer : Determination of Environmental Phenols by Liquid Chromatography/Electrochemistry, *Anal. Chem.*, 54, 1164-1169, 1982.
 - 43) E. M. Lores et al. : Method for the Confirmation of Chlorophenols in Human Urine by LC with an Electrochemical Detector, *J. Chromatogr. Sci.*, 19, 466-469, 1981.
 - 44) D. N. Armentrout et al. : Trace Determination of Phenolic Compounds in Water by Reversed Phase Liquid Chromatography with Electrochemical Detection Using a Carbon-Polyethylene Tubular Anode, *Anal. Chem.*, 51, 1039-1045, 1979.
 - 45) K. Organ and E. Katz : Liquid Chromatographic Separation of Alkylphenols with Fluorescence and Ultraviolet Detection, *Anal. Chem.*, 53, 160-163, 1981.
 - 46) R. M. Carlson et al. : Phenol Analysis Using 2-Fluorenesulfonyl Chloride as a UV-Fluorescent Derivatizing Agent, *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 272-275, 1984.
 - 47) J. F. Lawrence : Fluorimetric Derivatization in High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 17, 147-151, 1979.
 - 48) C. Ruiter et al. : Enhanced Fluorescence Detection Dansyl Derivatives of Phenolic Compounds Using a Postcolumn Photochemical Reactor and Application to Chlorophenols in River Water, *Anal. Chem.*, 60, 666-670, 1988.
 - 49) 工場排水試験方法 : JIS K 0102 (1986)
 - 50) 日本水道協会 : 上水試験方法, pp. 447-451, 1985.
 - 51) 日本水道協会 : 上水試験方法, pp. 497-500, 1985.
 - 52) 排ガス中のフェノール類分析方法 : JIS K 0086 (1983)
 - 53) 佐谷戸安好ら : 水道水の衛生化学的研究-フェノール類の4-アミノアンチピリンによる定量法の系統的検討, *衛生化学*, 22, 350-356, 1976.
 - 54) 工場排水試験方法 : JIS K 0102 (1986)
 - 55) 例えば, 大谷仁己ら : フェノール分解菌の分離とその性質について, *群馬県衛生公害研究所年報*, [22], 80-83, 1990.
 - 56) R. C. C. Wegman and A. W. M. Hofstee : Chlorophenols in Surface Waters of the Netherlands (1976-1977), *Water Res.*, 13, 651-657, 1979.
 - 57) M. J. Carter and M. T. Huston : Preservation of Phenolic Compounds in Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 309-313, 1978.
 - 58) B. K. Afghan et al. : An Improved Method for Determination of Trace Quantities of Phenols in

- Natural Waters, *Anal. Chim. Acta*, **71**, 355-366, 1974.
- 59) E. Chladek and R. S. Marano : Use of Bonded Phase Silica Sorbents for the Sampling of Priority Pollutants in Wastewaters, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 313-320, 1984.
- 60) B. B. Sithole et al. : Determination of Halogenated Phenols in Raw and Potable Water by Selected Ion Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 466-473, 1986.
- 61) B. B. Sithole and D. T. Williams : Halogenated Phenols in Water at Forty Canadian Potable Water Treatment Facilities, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 807-810, 1986.
- 62) L. S. Sheldon and R. A. Hites : Organic Compounds in the Delaware River, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1188-1194, 1978.
- 63) M. D. Baker et al. : Degradation of Chlorophenols in Soil, Sediment and Water at Low Temperature, *Water Res.*, **14**, 1765-1771, 1980.
- 64) K. Kuwata and S. Tanaka : Liquid Chromatographic Determination of Traces of Phenols in Air, *J. Chromatogr.*, **442**, 407-411, 1988.
- 65) 河口英樹・上野美智代 : 湖沼水中における2-クロロフェノールの光分解挙動, *水質汚濁研究*, **12**, 246-249, 1989.
- 66) 河口英樹 : 天然水中における2-クロロフェノールの直接および間接光分解速度, *水質汚濁研究*, **14**, 815-819, 1991.
- 67) H. -M. Hwang and R. E. Hodson : Degradation of Phenol and Chlorophenols by Sunlight and Microbes in Estuarine Water, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1002-1007, 1986.
- 68) A. S. Wong and D. G. Crosby : Photodecomposition of Pentachlorophenol in Water, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 125-130, 1981.
- 69) N. E. Spingarn et al. : Analysis of Non-volatile Organic Hazardous Substances by GC/MS, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 571-574, 1982.
- 70) J. W. Eichelberger et al. : Precision and Accuracy in the Determination of Organics in Water by Fused Silica Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Packed Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 1471-1479, 1983.
- 71) 白根義治・岡本 拓 : クロロメチルフェノール (2, 6-, 2, 5-, 4, 2-, 4, 3-) 分析法, *化学物質分析法開発調査報告書総覧 (上巻)*, 環境庁環境保健部保健調査室, pp. 1844-1848, 1991.
- 72) 楠 憲一ら : ガスクロマトグラフ質量分析法による水中フェノール類の定量, *分析化学*, **30**, 646-651, 1981.
- 73) 白根義治・岡本 拓 : 2, 4, 6-トリート-ブチルフェノール, 2, 4, 6-トリート-ブチルフェノール, 2, 6-ジート-ブチル-4-エチルフェノール分析法, *化学物質分析法開発調査報告書総覧 (上巻)*, 環境庁環境保健部保健調査室, pp. 1839-1843, 1991.
- 74) P. A. Realini : Determination of Priority Pollutant Phenols in Water by HPLC, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 124-129, 1981.
- 75) J. Hrivnak and M. Steklac : Glass Capillary Gas Chromatographic Evaluation of the Liquid Extraction of Monohydric Alkylphenols from Water, *J. Chromatogr.*, **286**, 353-356, 1984.
- 76) R. L. Cooper and K. C. Wheatstone : The Determination of Phenols in Aqueous Effluents, *Water Res.*, **7**, 1375-1384, 1973.
- 77) 日本水道協会 : 上水試験方法, pp. 500-503, 1985.
- 78) M. M. Kopečni et al. : Gas Chromatographic Determination of Phenols in Waste Water - Oil Emulsions, *J. Chromatogr.*, **462**, 392-397, 1989.
- 79) J. Paasivirta et al. : Free and Bound Chlorophenols in Kraft Pulp Bleaching Effluents, *Chemosphere*, **24**, 1253-1258, 1992.
- 80) R. C. C. Wegman and H. H. van den Broek : Chlorophenols in River Sediment in the Netherlands,

- Water Res., 17, 227-230, 1983.
- 81) R. Brezny and T. W. Joyce : Extraction of Chlorocatechols from Soil after Acetylation, *Chemosphere*, 24, 1031-1036, 1992.
 - 82) M. Remberger et al. : Biotransformation of Chloroguaiacols, Chlorocatechols, and Chloroveratroles in Sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 51, 552-558, 1986.
 - 83) J. Paasivirta et al. : Organic Chlorine Compounds in Lake Sediments. III. Chlorohydrocarbons, Free and Chemically Bound Chlorophenols, *Chemosphere*, 21, 1355-1370, 1990.
 - 84) 岡本茂胤・松岡泰倫 : 2-, 4-, 6-トリブロモフェノール分析法, 化学物質分析法開発調査報告書総覧(上巻), 環境庁環境保健部保健調査室, pp. 1064-1072, 1991.
 - 85) T. -M. Xie : Determination of Trace Amounts of Chlorophenols and Chloroguaiacols in Sediment, *Chemosphere*, 12, 1183-1191, 1983.
 - 86) 中島純夫・浦嶋幸雄 : メトキシフェノール(2-, 3-, 4-)分析法, 化学物質分析法開発調査報告書総覧(上巻), 環境庁環境保健部保健調査室, pp. 999-1007, 1991. : または札幌市衛生研究所年報, [15], 140-144, (昭和62年度)
 - 87) A. Stark : Analysis of Pentachlorophenol Residues in Soil, Water, and Fish, *J. Agric. Food Chem.*, 17, 871-873, 1969.
 - 88) W. Butte et al. : Pentachlorophenol and Tetrachlorophenols in Wadden Sediment and Clams *Mya arenaria* of the Jadebusen After a 14-Year Period of Wastewater Discharge Containing Pentachlorophenol, *Environ. Pollut. (Series B)*, 9, 29-39, 1985.
 - 89) W. Butte et al. : The Determination of Pentachlorophenol and Tetrachlorophenols in Wadden Sediment and Clams (*Mya arenaria*) Using Triethylsulfonium Hydroxide for Extraction and Pyrolytic Ethylation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 13, 141-153, 1983.
 - 90) T. R. Edgerton and R. F. Moseman : Determination of Pentachlorophenol in Urine : The Importance of Hydrolysis, *J. Agric. Food Chem.*, 27, 197-199, 1979.
 - 91) E. Nieminen and P. Heikkila : Simultaneous Determination of Phenol, Cresols and Xylenols in Workplace Air, Using a Polystyrene-Divinylbenzene Column and Electrochemical Detection, *J. Chromatogr.*, 360, 271-278, 1986.
 - 92) K. Kuwata et al. : Determination of Phenol in Polluted Air as p-Nitrobenzenazophenol Derivative by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 52, 857-860, 1980.
 - 93) K. Kuwata et al. : Reversed-Phase Liquid Chromatographic Determination of Phenols in Auto Exhaust and Tobacco Smoke as p-Nitrobenzeneazophenol Derivatives, *Anal. Chem.*, 53, 1531-1534, 1981.
 - 94) 西川治光ら : 高速液体クロマトグラフィーによる排ガス及び熱分解ガス中のクロロフェノール類の定量, *分析化学*, 39, T71-T75, 1990.
 - 95) C. E. Rostad et al. : Bonded-Phase Extraction Column Isolation of Organic Compounds in Groundwater at a Hazardous Waste Site, *Anal. Chem.*, 56, 2856-2860, 1984.
 - 96) L. Renberg and K. Lindstrom : C₁₈ Reversed-Phase Trace Enrichment of Chlorinated Phenols, Guaiacols and Catechols in Water, *J. Chromatogr.*, 214, 327-334, 1981.
 - 97) S. Fingler et al. : A Comparative Study of Trace Enrichment of Chlorophenols in Water by Extraction with C₆ and C₈ Alkanes and by C₁₈ Reversed-Phase Adsorption, *Mikrochim. Acta*, II, 163-175, 1987.
 - 98) R. J. 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.

- 99) G. A. Junk et al. : Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants, *J. Chromatogr.*, **99**, 745-762, 1974.
- 100) A. K. Burnham et al. : Identification and Estimation of Neutral Organic Contaminants in Potable Water, *Anal. Chem.*, **44**, 139-142, 1972.
- 101) P. V. Rossum and R. G. Webb : Isolation of Organic Water Pollutants by XAD Resins and Carbon, *J. Chromatogr.*, **150**, 381-392, 1978.
- 102) J. A. Coburn and A. S. Y. Chau : Gas-Liquid Chromatographic Determination of 3-Trifluoromethyl-4-nitrophenol in Natural Waters, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 862-865, 1976.
- 103) S. F. Stepan and J. F. Smith : Some Conditions for Use of Macroreticular Resins in the Quantitative Analysis of Organic Pollutants in Water, *Water Res.*, **11**, 339-342, 1977.
- 104) 高見勝重ら : 液-固抽出/ガスクロマトグラフィーによる水質試料中の超微量フェノール類の定量, *分析化学*, **37**, 349-355, 1988.
- 105) Z. Voznakova and M. Popl : Sorption of Phenols from Water and Subsequent Thermal Desorption for GC Analysis, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 682-686, 1979.
- 106) K. Noren and J. Sjövall : Analysis of Pentachlorophenol in Water and Urine by Enrichment with Lipidex® 5000, *J. Chromatogr.*, **414**, 55-63, 1987.
- 107) 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.
- 108) C. D. Chriswell et al. : Chromatographic Determination of Phenols in Water, *Anal. Chem.*, **47**, 1325-1329, 1975.
- 109) J. J. Richard and J. S. Fritz : The Concentration, Isolation, and Determination of Acidic Material from Aqueous Solution, *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 35-38, 1980.
- 110) A. Di Corcia and M. Marchetti : Multiresidue Method for Pesticides in Drinking Water Using a Graphitized Carbon Black Cartridge Extraction and Liquid Chromatographic Analysis, *Anal. Chem.*, **63**, 580-585, 1991.
- 111) A. Bacaloni et al. : Sorption Capacities of Graphitized Carbon Black in Determination of Chlorine Pesticide Traces in Water, *Anal. Chem.*, **52**, 2033-2036, 1980.
- 112) C. Borra et al. : Evaluation of Graphitized Carbon Black Cartridges for Rapid Organic Trace Enrichment from Water, *Anal. Chem.*, **58**, 2048-2052, 1986.
- 113) G. Eder and K. Weber : Chlorinated Phenols in Sediments and Suspended Matter of the Weser Estuary, *Chemosphere*, **9**, 111-118, 1980.
- 114) A. S. 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.
- 115) G. Y. P. Kan et al. : Determination of 2, 4-D Butoxyethanol Ether Ester and Its Degradation Products 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenol in Sediment, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 1305-1308, 1981.
- 116) D. W. Kuehl and R. C. Dougherty : Pentachlorophenol in the Environment. Evidence for its Origin from Commercial Pentachlorophenol by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **14**, 447-449, 1980.
- 117) V. Janda and K. Krijt : Recovery of Phenols from Water by Continuous Steam Distillation-Extraction, *J. Chromatogr.*, **233**, 309-314, 1984.
- 118) J. Rijks et al. : Possibilities and Limitations of Stream Distillation-Extraction, as a Pre-Concentration Technique for Trace Analysis of Organics by Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **279**, 395-407, 1983.

- 119) J. Curvers et al. : A Continuous Preconcentration/Extraction Method for Organic Trace Analysis by Capillary Gas Chromatography, *Chromatographia*, **19**, 225-230, 1984.
- 120) H. Pyysalo et al. : Extraction and Determination of *o*-Phenylphenol and Biphenyl in Citrus Fruits and Apples, *J. Chromatogr.*, **168**, 512-516, 1979.
- 121) J. Czuczwa et al. : Determination of Trace Levels of Phenols and Cresols in Rain by Continuous Liquid-Liquid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **403**, 233-241, 1987.
- 122) H. -B. 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.
- 123) G. W. Bruns and R. A. Currie : Extraction of Pentachlorophenol and Tetrachlorophenol Residues from Field-Contaminated Carrots and Potatoes : Comparison of Several Methods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**, 56-60, 1980.
- 124) G. Norwitz et al. : Study of the Steam Distillation of Phenolic Compounds Using Ultraviolet Spectrometry, *Anal. Chem.*, **58**, 639-641, 1986.
- 125) G. Norwitz et al. : Steam Distillation of Phenolic Compounds in the Presence of Large Amount of Sodium Chloride, *Microchem. J.*, **35**, 240-243, 1987.
- 126) R. C. Dougherty and K. Piotrowska : Multiresidue Screening by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry of Organic Polychlorides, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 1023-1027, 1976.
- 127) G. A. S. Ansari and P. Y. Hendrix : Rapid and Convenient Separation of Pentachlorophenol from Human Fat Using Silica Sep-Pak Cartridges, *J. Chromatogr.*, **346**, 435-439, 1985.
- 128) A. Morales et al. : Analysis of Pulp Mill Effluent Contaminants in Water, Sediment, and Fish Muscle-Chlorophenols and Related Compounds, *Water Environment Research*, **64**, 669-681, 1992.
- 129) D. W. Kuehl and E. N. Leonard : Isolation of Xenobiotic Chemicals from Tissue Samples by Gel Permeation Chromatography, *Anal. Chem.*, **50**, 182-185, 1978.
- 130) V. Lopez-Avila et al. : Determination of 51 Priority Organic Compounds after Extraction from Standard Reference Materials, *Anal. Chem.*, **55**, 881-889, 1983.
- 131) E. Neidert et al. : Improved Storherr Tube for Assisted and Sweep Co-Distillation Cleanup of Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Pentachlorophenol from Animal Fats, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 773-775, 1984.
- 132) W. P. Cochrane : Application of Chemical Derivatization Techniques for Pesticide Analysis, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 124-137, 1979.
- 133) J. Drozd : Chemical Derivatization in Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **113**, 303-356, 1975.
- 134) F. K. Kawahara : Microdetermination of Derivatives of Phenols and Mercaptanes by Means of Electron Capture Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **40**, 1009-1010, 1968.
- 135) L. G. Johnson : Formation of Pentafluorobenzyl Derivatives for the Identification and Quantitation of Acid and Phenol Pesticide Residues, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **56**, 1503-1505, 1973.
- 136) H. -B. Lee et al. : Chemical Derivatization Analysis of Pesticide Residues. IX. 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.
- 137) H. -B. Lee and A. S. Y. Chau : Analysis of Pesticide Residues by Chemical Derivatization. VII. Chromatographic Properties of Pentafluorobenzyl Ether Derivatives of Thirty-Two Phenols., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1029-1038, 1983.
- 138) B. Davis : Crown Ether Catalyzed Derivatization of Carboxylic Acids and Phenols with Pentafluoro-

- robenzyl Bromide for Electron Capture Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **49**, 832-834, 1977.
- 139) E. Fogelqvist et al. : Determination of Carboxylic Acids and Phenols in Water by Extractive Alkylation Using Pentafluorobenzoylation, Glass Capillary GC and Electron Capture Detection, *J. High Res. Chromatogr.*, **3**, 568-574, 1980.
- 140) N. Kornblum et al. : Solvation as a Factor in the Alkylation of Ambident Anions : The Importance of the Hydrogen Bonding Capacity of the Solvent, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1141-1147, 1963.
- 141) F. D. Chattaway : Acetylation in Aqueous Alkaline Solutions, *J. Chem. Soc.*, 2495-2496, 1931.
- 142) K. Abrahamsson and T. -M. Xie : Direct Determination of Trace Amounts of Chlorophenols in Fresh Water, Waste Water and Sea Water, *J. Chromatogr.*, **279**, 199-208, 1983.
- 143) V. Janda and H. V. Langenhove : Determination of Chlorophenols in Water by Direct Acetylation and Solid-Phase Extraction, *J. Chromatogr.*, **472**, 327-330, 1989.
- 144) A. Alfieri et al. : One-Step Sample Preparation Technique for Broad Spectrum Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Determination of Organic Priority Pollutants in Water, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 760-765, 1989.
- 145) A. S. Y. Chau and J. A. Coburn : Determination of Pentachlorophenol in Natural and Waste Waters, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 389-393, 1974.
- 146) D. R. Erney : Gas-Liquid Chromatographic Determination of Pentachlorophenol in Milk, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 214-216, 1978.
- 147) H. -B. Lee et al. : Chemical Derivatization Analysis of Pesticide Residues. VIII. Analysis of 15 Chlorophenols in Natural Water by In Situ Acetylation. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 789-794, 1984.
- 148) H. -B. Lee et al. : Chemical Derivatization Analysis of Phenols. Part VI. Determination of Chlorinated Phenolics in Pulp and Paper Effluents, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 979-984, 1989.
- 149) R. Herterich : Gas Chromatographic Determination of Nitrophenols in Atmospheric Liquid Water and Airborne Particulates, *J. Chromatogr.*, **549**, 313-324, 1991.
- 150) P. A. Hynning et al. : Gas-Liquid Chromatographic Analysis and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Nitrovanillins, Chloronitrovanillins, Nitroguaiacols and Chloronitroguaiacols, *J. Chromatogr.*, **467**, 99-110, 1989.
- 151) J. B. Hendrickson et al. : *Organic Chemistry* (3rd edition, International Student Edition), McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., pp.509.
- 152) E. Ballesteros et al. : Gas Chromatographic Determination of Phenol Compounds with Automatic Continuous Extraction and Derivatization, *J. Chromatogr.*, **518**, 59-67, 1990.
- 153) B. Rott et al. : Microbial Decomposition of Sodium Pentachlorophenolate, *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 306-310, 1979.
- 154) H. B. Lee et al. : Analysis of Phenols by Chemical Derivatization. IV. Rapid and Sensitive Method for Analysis of 21 Chlorophenols by Improved Chloroacetylation Procedure, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 422-426, 1985.
- 155) R. T. Coutts et al. : Analysis of Aniline and Aminophenols in Aqueous Solutions Using Electron Capture Gas Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 151-155, 1981.
- 156) 例えば, ジーエルサイエンス(株) 総合カタログ, No.24, pp.597
- 157) U. S. Environmental Protection Agency : Method 515.1 (Revision 4.0), Determination of Chlorinated Acids in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector., Report Nos. : EPA/600/4-88/039, "Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water.", December, 1988.

- 158) J. Hajslova et al. : Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Phenols in the Form of Various Derivatives, *J. Chromatogr.*, **439**, 307-316, 1988.
- 159) J. L. Allen and J. B. Sills : Gas-Liquid Chromatographic Determination of 3-Trifluoromethyl-4-nitrophenol Residues in Fish, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 387-388, 1974.
- 160) H. -B. Lee : Determination of Twenty-one Chloroanisoles in Water and Sediment Samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**, 803-807, 1988.
- 161) M. L. Hopper : Methylation of Chlorophenoxy Acid Herbicides Pentachlorophenol Residues in Foods Using Ion-Pair Alkylation, *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 265-269, 1987.
- 162) M. Sackmauerova-Veningerova et al. : Identification of Chlorinated Phenols as Degradation Products of Chlorinated Pesticides in Biological Materials, *J. Chromatogr.*, **205**, 194-198, 1981.
- 163) A. Wu et al. : Mass Fragmentographic Determination of Pentachlorophenol in Rainbow Trout, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 1303-1306, 1978.
- 164) R. S. H. Yang et al. : Chromatographic Methods for the Analysis of Hexachlorobenzene and Possible Metabolites in Monkey Fecal Samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 1197-1201, 1975.
- 165) K. Lindstrom and J. Nordin : Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Chlorophenols in Spent Bleach Liquors, *J. Chromatogr.*, **128**, 13-26, 1976.
- 166) R. F. Curtis et al. : 2, 3, 4, 6-Tetrachloroanisole Association with Musty Taint in Chickens and Microbiological Formation, *Nature*, **235**, 223-224, 1972.
- 167) C. Engel et al. : Tetrachloroanisole : A Source of Musty Taste in Eggs and Broilers, *Science*, **154**, 270-271, 1966.
- 168) H. Palm et al. : Methylation Products of Chlorophenols, Catechols and Hydroquinones in Soil and Earthworms of Sawmill Environments, *Chemosphere*, **23**, 263-267, 1991.
- 169) A. H. Neilson et al. : Bacterial Methylation of Chlorinated Phenols and Guaiacols : Formation of Veratroles from Guaiacols and High-Molecular-Weight Chlorinated Lignin, *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 774-783, 1983.
- 170) L. F. Faas and J. C. Moore : Determination of Pentachlorophenol in Marine Biota and Sea Water by Gas-Liquid Chromatography and High-Pressure Liquid Chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 554-557, 1979.
- 171) J. J. Ryan et al. : Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, Chlorinated Dibenzofurans and Pentachlorophenol in Canadian Chicken and Pork Samples, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 1021-1026, 1985.
- 172) L. Renberg : Gas Chromatographic Determination of Phenolic Compounds in Water, as Their Pentafluorobenzoyl Derivatives, *Chemosphere*, **10**, 767-773, 1981.
- 173) R. S. K. Buisson et al. : Determination of Chlorinated Phenols in Water, Wastewater, and Wastewater Sludge by Capillary GC/ECD, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 339-342, 1984.
- 174) N. Nose et al. : Micro Determination of o-Phenylphenol in Citrus Fruits by Gas-Liquid Chromatography *J. Chromatogr.*, **125**, 439-443, 1976.
- 175) M. Makita et al. : Electron-Capture Gas Chromatography of Phenolic Acids as O-pentafluorobenzoyl Methyl Esters, *J. Chromatogr.*, **166**, 294-298, 1978.
- 176) K. Nagasawa et al. : Gas Chromatographic Determination of Microamounts of Carbaryl and 1-Naphthol in Natural Water as Sources of Water Supplies, *J. Chromatogr.*, **144**, 77-84, 1977.
- 177) L. L. Lamparski and T. J. Nestruck : Determination of Trace Phenols in Water by Gas Chromatographic Analysis of Heptafluorobutyl Derivatives, *J. Chromatogr.*, **156**, 143-151, 1978.
- 178) A. B. Mckague : Phenolic Constituents in Pulp Mill Process Streams, *J. Chromatogr.*, **208**, 287-293, 1981.

- 179) G. Bengtsson : A Gas Chromatographic Micromethod for Trace Determination of Phenols, *J. Chromatogr. Sci.*, **23**, 397-401, 1985.
- 180) G. Matsumoto et al. : Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols and Aromatic Acids in River Waters, *Water Res.*, **11**, 693-698, 1977.
- 181) R. F. Arrendale et al. : Analyses of Mono- and Dihydroxybenzenes in Tobacco Smoke and Pyrolyzates by Glass Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 136-143, 1982.
- 182) M. J. Bertrand et al. : Selective Gas Chromatographic Analysis of Chlorinated Phenolic Compounds Using the Nitrogen-Phosphorus Detector, *J. Chromatogr.*, **354**, 331-340, 1986.
- 183) A. J. Francis et al. : Flophemesyl Derivatives of Alcohols, Phenols, Amines and Carboxylic Acids and Their Use in Gas Chromatography with Electro-Capture Detection, *J. Chromatogr.*, **161**, 111-117, 1978.
- 184) L. I. Rossemyr : Separation and Identification of Phenols in Kerosene Using Silylation and Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **170**, 463-467, 1979.
- 185) R. W. Souter and R. H. Bishara : Quantitative Gas Chromatographic Analysis on Support-Coated Open Tubular Capillary Columns, *J. Chromatogr.*, **140**, 245-249, 1977.
- 186) A. R. Gholson et al. : Simultaneous Ultrasonic Extraction and Silylation for Determination of Organic Acids, Alcohol, and Phenols from Airborne Particulate Matter, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**, 897-902, 1987.
- 187) A. Pedro and F. Lehmann : Characterization of Phenols as Their 2, 4-Dinitrophenyl Ethers, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 321-336, 1971.
- 188) M. Lehtonen : Gas Chromatographic Determination of Phenols as 2, 4-Dinitrophenyl Ethers Using Glass Capillary Columns and an Electron-Capture Detector, *J. Chromatogr.*, **202**, 413-421, 1980.
- 189) G. F. Ernst et al. : Thin Layer Chromatographic Detection and Indirect Gas Chromatographic Determination of Three Carbamate Pesticides, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 1015-1019, 1975.
- 190) D. S. Farrington and J. W. Munday : Determination of Trace Amounts of Chlorophenols by Gas-Liquid Chromatography, *Analyst (London)*, **101**, 639-643, 1976.
- 191) R. F. Cook et al. : Determination of the Phenolic Metabolites of Carbofuran in Plant and Animal Matrices by Gas Chromatography of Their 2, 4-Dinitrophenyl Ether Derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1013-1017, 1977.
- 192) P. G. Deo and P. H. Howard : Phosphorylation of Alcohols/Phenols for Gas-Liquid Chromatographic Separation and Flame Photometric Detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 210-213, 1978.
- 193) 菅原隆一ら : ガスクロマトグラフィーによる水中フェノール及びフェノール類の定量, 宮城県保健環境センター年報, [1], 76-80, 1983.
- 194) 原田裕文ら : フェノール化合物のプロム誘導体とそのガスクロマトグラフィー, 東京都衛生研究所年報, [22], 159-166, 1970.
- 195) 芦谷和芳ら : ガスクロマトグラフ法によるフェノールおよびクロロフェノール類の分離定量ならびに塩素処理によるクロロフェノール類の生成と分解, 水道協会雑誌, **536**, 12-18, 1979.
- 196) Y. Hoshika and G. Muto : Sensitive Gas Chromatographic Determination of Phenols Bromophenols Using Electron Capture Detection, *J. Chromatogr.*, **179**, 105-111, 1979.
- 197) J. A. Sweetman and M. S. Simmons : The Production of Bromophenols Resulting from the Chlorination of Waters Containing Bromide Ion and Phenol, *Water Res.*, **14**, 287-290, 1980.
- 198) U. S. Environmental Protection Agency : Method 625, Base/Neutrals and Acids., *Federal Register*, **49** (209), October 26, 1984.

- 199) U. S. Environmental Protection Agency : Method 604, Phenols., Federal Register, 49 (209), October 26, 1984.
- 200) K. Kawamura and I. R. Kaplan : Organic Compounds in the Rainwater of Los Angeles, Environ., Sci. Technol., 17, 497-501, 1983.
- 201) L. E. Harris et al. : Direct Analysis of Water Samples for Organic Pollutants with Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Anal. Chem., 46, 1912-1917, 1974.
- 202) D. A. Kalman : Determination of Pentachlorophenol and 2, 3, 4, 6-Tetrachlorophenol in Human Urine by High Resolution Gas Chromatography, J. Chromatogr. Sci., 22, 452-455, 1984.
- 203) K. D. Bartle et al. : Use of a Modified TENAX GC Column Packing for the Direct Gas Chromatographic Analysis of Phenols in Water at the PPM Level, J. Chromatogr., 135, 351-358, 1977.
- 204) I. O. O. Korhonen : Gas-Liquid Chromatographic Analyses, X X IX. Separation of Free Chlorophenol Isomers on Non-Polar and Polar Quartz Capillary Columns, J. Chromatogr., 303, 197-205, 1984.
- 205) J. Grzybowski et al. : Relationship between the Retention Indices of Phenols on Polar and Non-Polar Stationary Phases, J. Chromatogr., 196, 217-223, 1980.
- 206) S. -Z. Sha and A. M. Duffield : Negative Ion Chemical Ionization Gas Chromatography-Mass Spectrometry of some Derivatives of Tri-, Tetra-, and Pentachlorophenols, J. Chromatogr., 284, 157-165, 1984.
- 207) 例えば, 倉田泰人ら : 環境における農薬分析. (Ⅲ) ガスクロマトグラフィーとGC-MS法による測定 (総説), 埼玉県公害センター研究報告 [16], 43-59, 1989.
- 208) T. M. Trainor and P. Vouros : Electron Capture Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry of Derivatized Chlorophenols and Chloroanilines, Anal. Chem., 59, 601-610, 1987.
- 209) R. E. Cline et al. : Gas Chromatographic and Spectral Properties of Pentafluorobenzyl Derivatives of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid and Phenolic Pesticides and Metabolites, J. Chromatogr. Sci., 28, 167-172, 1990.
- 210) I. O. O. Korhonen and J. Knuutinen : Gas Chromatographic and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Studies of Acetate Esters of Chlorinated Phenols, J. Chromatogr., 256, 135-142, 1983.
- 211) E. E. Hargesheimer and R. T. Coutts : Selected Ion Mass Spectrometric Identification of Chlorophenol Residues in Human Urine, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66, 13-21, 1983.
- 212) J. Knuutinen and I. O. O. Korhonen : Gas Chromatographic Separation of Acetylated Chlorinated Phenols, Guaiacols and Catecols on an SE-30 Quartz Capillary Column, J. Chromatogr., 257, 127-131, 1983.
- 213) J. K. Haken and I. O. O. Korhonen : Gas Chromatography of Homologous Esters, X X I. Capillary Column Studies of the Chlorinated Phenyl Acetates, J. Chromatogr., 257, 267-273, 1983.
- 214) R. T. Coutts et al. : Application of a Direct Aqueous Acetylation Technique to the Gas Chromatographic Quantitation of Nitrophenols and 1-Naphthol in Environmental Water Samples, J. Chromatogr., 195, 105-112, 1980.
- 215) I. O. O. Korhonen : Gas Chromatographic Analyses, X X VIII. Capillary Column studies of Chlorinated Anisoles, J. Chromatogr., 294, 99-116, 1984.
- 216) I. O. O. Korhonen et al. : Gas-Liquid Chromatographic analyses, X X IV. Capillary Column Studies of Chlorinated Veratroles (1, 2-Dimethoxybenzenes). J. Chromatogr., 287, 293-303, 1984.
- 217) 奥村為男・今村清 : キャピラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について, 水質汚濁研究, 14, 109-122, 1991.
- 218) 例えば, O. Hutzinger (editor) : The Handbook of Environmental Chemistry (Vol.2 Part E) --

- Reactions and Processes, pp. 163-235, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- 219) 埼玉県環境部編：未規制物質使用実態調査報告書-物性情報編，平成2年3月
- 220) T. S. S. Dikshith et al. : Residues of 1-Naphthol in Soil and Water Samples in and Around Bhopal, India, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 87-91, 1990.
- 221) L. Somasundaram et al. : Application of the Microtox System to Assess the Toxicity of Pesticides and Their Hydrolysis Metabolites, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 254-259, 1990.
- 222) 泉邦彦：発がん物質事典，合同出版，1992.
- 223) 環境庁環境保健部保健調査室編：水質，底室モニタリング調査マニュアル（1991年版），（平成3年7月）
- 224) P. J. Issacson and C. R. Frink : Nonreversible Sorption of Phenolic Compounds by Sediment Fractions: The Role of Sediment Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 43-48, 1984.
- 225) A. J. Wall and G. W. Stratton : Effects of Moisture Content on the Extractability of Pentachlorophenol from Soil, *Chemosphere*, **23**, 881-888, 1991.
- 226) J. P. Kenezovich et al. : The Influence of Different Soil Types on the Fate of Phenol and Its Biodegradation Products, *Chemosphere*, **17**, 2199-2205, 1988.
- 227) K. R. Krijgsheld and A. van der Gen : Assessment of the Impact of the Emmission of Certain Organochlorine Compounds on the Aquatic Environment. Part I : Monochlorophenols and 2, 4-Dichlorophenol, *Chemosphere*, **15**, 825-860, 1986. : references therein.
- 228) J. Hennebole und H. Parlar : Ein Beitrag zur Bestimmung der Metabolisierungsdaten von Pentachlorophenol bei Menschen, *Chemosphere*, **21**, 919-922, 1990.
- 229) 例えば，植村振作ら：農薬毒性の事典，三省堂，1988.
- 230) N. I. Sax and R. J. Lewis, Sr. : *Dangerous Properties of Industrial Materials* (7th edition), Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- 231) International Agency for Research on Cancer : IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans-Overall Evaluation of Carcinogenicity(Supplement 7), 1987.
- 232) 山崎洋：環境化学物質のヒトに対する発がん性評価-IARCモノグラフ-，トキシコロジーフォーラム，**6**，170-183, 1983.