

環境汚染原因物質の検索方法に関する研究（第2報）

Analysis of Environmental Organic Pollutants (II)

小林 進 稲村 江里 小野 雄策

要 旨

水中のフェノール類を簡単に、また、迅速に抽出・溶離するための前処理方法としてセップパック C18 ディスポカートリッジについて検討したところ、水からの回収率が特に悪いフェノールについても、ほぼ満足する回収率を得た。

この方法を産業廃棄物最終処分場からの浸出水に応用したところ、液々抽出法よりも優れていることが分かった。また、浸出水中のフェノール類を GC/MS/CPU で同定したところ、フェノール及び 3 種類のモノメチルフェノールと 2 種類のジメチルフェノールが含まれることがわかった。そして、これらフェノール類は生物処理で良く除去されること等、排水処理の過程での処理性についても有益な情報を与えるものであった。

1 はじめに

有機汚濁物質による環境汚染の問題として、最近、有機ハロゲン化合物による地下水汚染がある。地下水汚染などの問題が発生した場合には、事業場や廃棄物処分場などの発生源、原因物質、汚染経路及び汚染範囲などを早急に調査する必要がある。

前報¹⁾では、有機スポットテスト、高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（高速 GPC）による分子量分画クロマトグラムのプロファイル分析、アンバーライト XAD-2 樹脂で抽出、溶離した中性物質のガスクロマトグラフィーなどを行い、高速 GPC のプロファイル分析により、汚染源を明らかにすることができた。

高速 GPC などによるプロファイル分析は、汚染源を把握するのに非常に有効な手段となりうるが、他方、汚染原因物質を特定することは難しい。

そこで、汚染原因物質や汚染経路、汚染範囲等の調査に重要な役割をもつマーカ物質などを検索する方法の開発が必要となっている。そのため、今回は、フェノール類のような酸性物質の、簡易で迅速な抽出・濃縮方法などについて検討してみた。

フェノール類は通常の天然水中には存在しないといわれ、化学工場排水、アスファルト舗装道路洗浄排水、鉄管内塗料からの流出など、人為的な汚染物質のひと

つであるとされる。特に、井戸水等の飲料水にフェノールが混入した場合の異臭の問題など、従来から環境汚染物質のひとつとして問題^{2) 3)}となっており、さらにクロロフェノールのような除草剤として使用されたものによる環境汚染^{4~9)}が危惧されている。

現在、フェノール類の分析には、前処理として蒸留を行ったサンプルについて、4-アミノアンチピリン法¹⁰⁾が用いられている。これは、酸化剤としてのフェリシアン化カリウム存在下、4-アミノアンチピリンとフェノールの縮合によって生成する赤色のアンチピリン色素の吸光度を測定する方法であり、4-アミノアンチピリンと反応して呈色するフェノール化合物全体をフェノール濃度として換算している。そのため、この方法で求められるのは、サンプル中に存在するフェノール類の最少推定値のみであり、サンプルがどのようなフェノール性物質で構成されているかは全くわからない。さらに、置換基が多くなると呈色が弱くなり、P-置換体は呈色しないものが多いなどの問題がある。

この方法では、汚染の原因となっている物質がどのようなフェノール化合物であるかを把握できないという点で致命的であり、そのため GC 法^{3) 6~9) 11~18)}、HPLC 法^{4~5) 19~28)}、GC-MS 法^{29~31)}などのクロマトグラフィーによる分析が行われている。その場

合、一般には溶媒抽出法がとられているが、大量の水サンプルと大量の溶媒を使用し、抽出と濃縮に多くの時間を費し、さらに操作過程でのロスが大きいなど、種々の問題がある。そのようなサンプル調整の問題点を解決するために、XAD樹脂を用いた方法³¹⁾などが盛んに検討されているが、特殊な装置や溶媒濃縮が必要であるなどの問題点が残っている。

最近、セップパックカートリッジやボンドエルトのようなサンプル前処理用吸着・抽出ディスクカラムカートリッジが用いられるようになり、^{30) 32~33)}この方法は、溶媒・試薬・使用器具が少なくすむこと、操作が簡単で高い回収率が期待できること、毒性物質への接触が少なく労働衛生上の安全性が高いこと、エマルジョンの形成がないこと、現場での直接処理が可能であること、蒸発濃縮の必要がないことなど、多くの有用性が認められている。

そこで、これらのサンプル前処理用吸着・抽出ディスクを種々検討した結果、フェノール類の抽出・濃縮には、セップパックC₁₈が使用できることがわかった。

また、最近では、フェノール類のHPLC法による分析が多くなっているが、未知試料の場合、検出される物質を同定するための有力な手段となるGC-MSを用いる事を前提として、本報ではGC分析を行うこととした。

2 実験方法

2・1 試薬

セップパックC₁₈カートリッジ(日本ウォーターズ)は、親油性、低極性の充てん剤であるオクタデシルラン(ODS)が充てんされたカートリッジで、充てん量375mgのものである。

メタノール、アセトニトリル、ジクロロメタンは残留農薬用(和光純薬)を、その他の試薬は特級品(和光純薬)を用いた。

ガスクロマトグラフィ用カラム充てん剤は、FAP-S/クロモソルブW、60~80メッシュ(信和化工)である。

2・2 装置及び条件

2・2・1 ガスクロマトグラフ

<装置>

島津GC-7A (水素炎イオン化検出器; FID)

<GC条件>

カラム : FAP-S/クロモソルブW
3mm×2mガラスカラム
温度 150℃
注入口及び検出器温度: 200℃
レコーダフルスケール: 8×10^{-11} A
キャリアーガス : 窒素 50ml/min.
空気: 0.5 l/min.
水素: 45ml/min.

2・2・2 ガスクロマトグラフ/質量分析計

<装置>

島津GCMS-QP1000

<GC条件>

カラム : FAP-S/クロモソルブW
3mm×2mガラスカラム
温度 150℃
キャリアーガス : ヘリウム 30ml/min.
EIモード : 70 eV
CIモード : 200 eV (イソブタン)

2・3 操作

2・3・1 サンプルの調整

水サンプル 50 mlをとり、1 N-塩酸又は0.1 N-水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH 6に調整する。これに15 gの塩化ナトリウムを加えて試料液とする。

2・3・2 試料液からのフェノール類の抽出と分離

セップパックカートリッジを吸引できるようにセットし、最初にメタノール2mlを自然流下により通過させ、次いで蒸留水5mlでゆるやかに吸引しながらカートリッジを洗浄する。カートリッジ上端にわずかに水が残っている状態になったら、カートリッジをかかわさないように注意して、試料液を吸引しながら通過させ、フェノール類をカートリッジに保持させる。試料液がカートリッジ上端にわずかに残った状態で、蒸留水1mlを通して洗浄する。次いで、10分間強く吸引して空気を通し、カートリッジ内に残っている水分をとる。次に、アセトニトリル1mlをカートリッジの上端におき、5分間放置してカートリッジ中によく浸透させ、最後にカートリッジを取り出して、5mlの注射筒につけてゆっくりアセトニトリルを共栓試験管にとり、アセトニトリルで抽出されたフェノール類をガスクロマトグラフに注入し、分析する。

3 結果と考察

3・1 使用カートリッジの選定

Chladek と Marano³⁰⁾は、工場排水中のフェノール類の抽出で、ボンドエルトのいろいろな吸着カートリッジについて検討し、シクロヘキシル (CH) 吸着剤が最適であると報告している。そこで、使用カートリッジを選定するため、フェノール類の中で最も抽出しにくいフェノールを用いて、CHカートリッジとセップパックC₁₈について Chladek と Marano³⁰⁾の方法に準じて比較検討した。すなわち、1 ppmのフェノール溶液100mlについて、無処理のもの、PH2に調整したもの、塩化ナトリウム25gを添加したものと及び塩化ナトリウム25gを加えてPH2に調整したものについて、カートリッジを通してその回収率をみた。

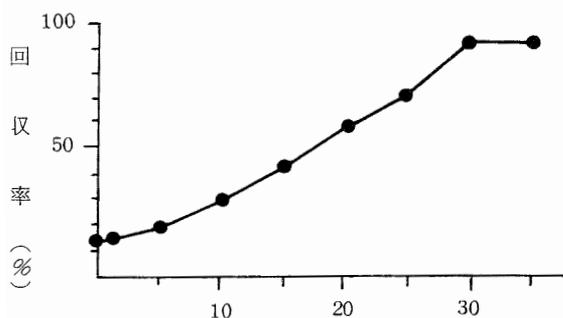
表1 ボンドエルトCHとセップパックC₁₈カートリッジによるフェノールの回収率 (%)

	ボンドエルト	
	CH	セップパックC ₁₈
無処理	6.2	1.4
pH2に調整	7.0	1.4
NaCl25g添加	1.6	7.2
pH2に調整しNaCl25g添加	1.6	6.8

表1に示したように、セップパックC₁₈カートリッジで回収率が良い結果を得たので、これについて以後の検討を行って見た。

3・2 添加塩化ナトリウム量の回収率に及ぼす影響

表1からわかるように、塩析剤としての塩化ナトリ



1 ppmフェノール溶液100mlに対するNaCl添加量 (g)
図1 NaCl添加量の違いによるフェノールの回収率

ウムの添加により回収率が非常に良くなることから、塩化ナトリウム添加量のちがいでフェノールの回収率を観察した。

1 ppmのフェノール溶液100mlに対し、塩化ナトリウムを0、1、5、10、15、20、25、30、35g添加したものをC₁₈カートリッジに通し、その回収率を検討した結果について、図1に示した。

図1から、塩化ナトリウム30~35g添加で回収率が92%と最も高くなった。安全性の点から、添加量は35gの方が良いと考えられるが、35gだと溶解の融和点に近いため溶けにくく、しかも粘性が高くなってカートリッジの通過に時間がかかることから、塩化ナトリウムの添加量はサンプル100mlに対して30gとした。

3・3 サンプルのpHによる影響

フェノール類のような酸性物質の場合、通常、液性を酸性側にしてカートリッジを通してている。そこで、PHによる影響をみるために、1 ppmのフェノール溶液100mlに塩化ナトリウムを30g加え、pH値を1、2、3、4、5、6、7、8とした場合の回収率を検討し、その結果を図2に示した。

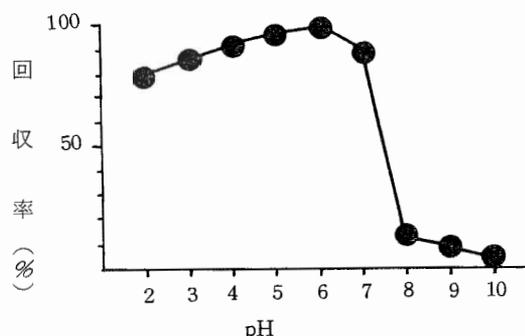


図2 サンプルのpHによるフェノールの回収率

図2から、フェノールのような弱酸性物質は、pH値が6付近で最高の回収率を示すことがわかったので、サンプルはpH6に調整することとした。

フェノールについてだけの検討のため、他の酸性物質についてはどうなるのかは明らかではないが、水からの抽出が特に難しいフェノールで高回収率ならば、

他の物質も高い回収率で抽出できるものと考えられる。しかし、フェノール以外の他のフェノール性物質については、いろいろな実際のサンプル中に含まれるものや、EPAの優先汚染物質に指定される物質などについての回収率をみながら、今後、検討してゆく必要がある。

3・4 各種カラムカートリッジによる比較検討

ボンドエルトからはいろいろなカートリッジカラムが発売されており、これらのいくつかについて検討してみた。

サンプルとして10ppmのフェノール溶液を10mlとり、pH値を6にしてから、塩化ナトリウムを3g添加してフェノールの回収率を観察し、その結果を表2に示した。それによると、サンプル量を10mlとした場合、セップパックC₁₈では99%のフェノールが回収されることがわかった。

表2 各種カートリッジによるフェノールの回収率
(10ppmフェノール溶液 10ml使用)

	回収率 (%)
ボンドエルト C8 (オクチル)	72
ボンドエルト C2 (エテル)	32
ボンドエルト PH (フェニル)	55
ボンドエルト C18(オクタデシル)	79
ボンドエルト CN (シアノプロピル)	31
ボンドエルト CH (シクロヘキシル)	85
セップパック C18	99

また、Chladek と Marano³⁰⁾ がボンドエルトのCHカートリッジで行った場合は95%の回収率となっているが、本報では85.1%の回収率しか得られなかった。

これは、彼らが1200mgの充てん剤量のカートリッジを使用しているのに対し、本報では500mgのものを使用したことによる、充てん剤量のちがいによるものと考えられる。

表2から、セップパックC18が99%の回収率で最も良い結果を示し、次いで、ボンドエルトCH、ボンドエルトC18……の順であった。

また、セップパックC18カートリッジは注射筒に簡単に取りつけることができるため、カラムに試料を通

す場合、吸引の方法によるだけでなく、加圧によっても抽出・濃縮が可能で、これは、現場でのサンプリングが容易にできることを示しており、この点からも、セップパックカートリッジが有用であると思われる。

3・5 カラムカートリッジで捕集できるサンプル量

フェノールを高率で捕集できるサンプル量を知るために、100μg/mlのフェノール溶液を1mlとり、それぞれ、10、30、50、75、100、150及び200mlにメスアップしたサンプルをセップパックC18カラムに通し、回収率を測定した結果を図3に示した。

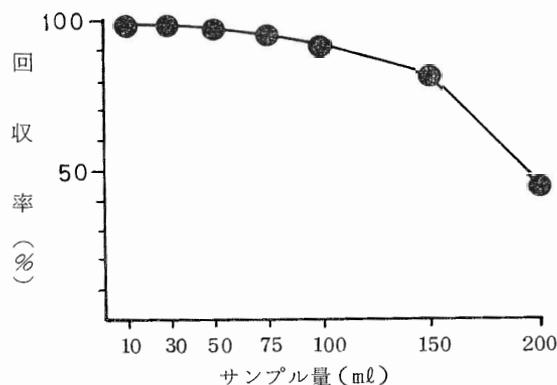


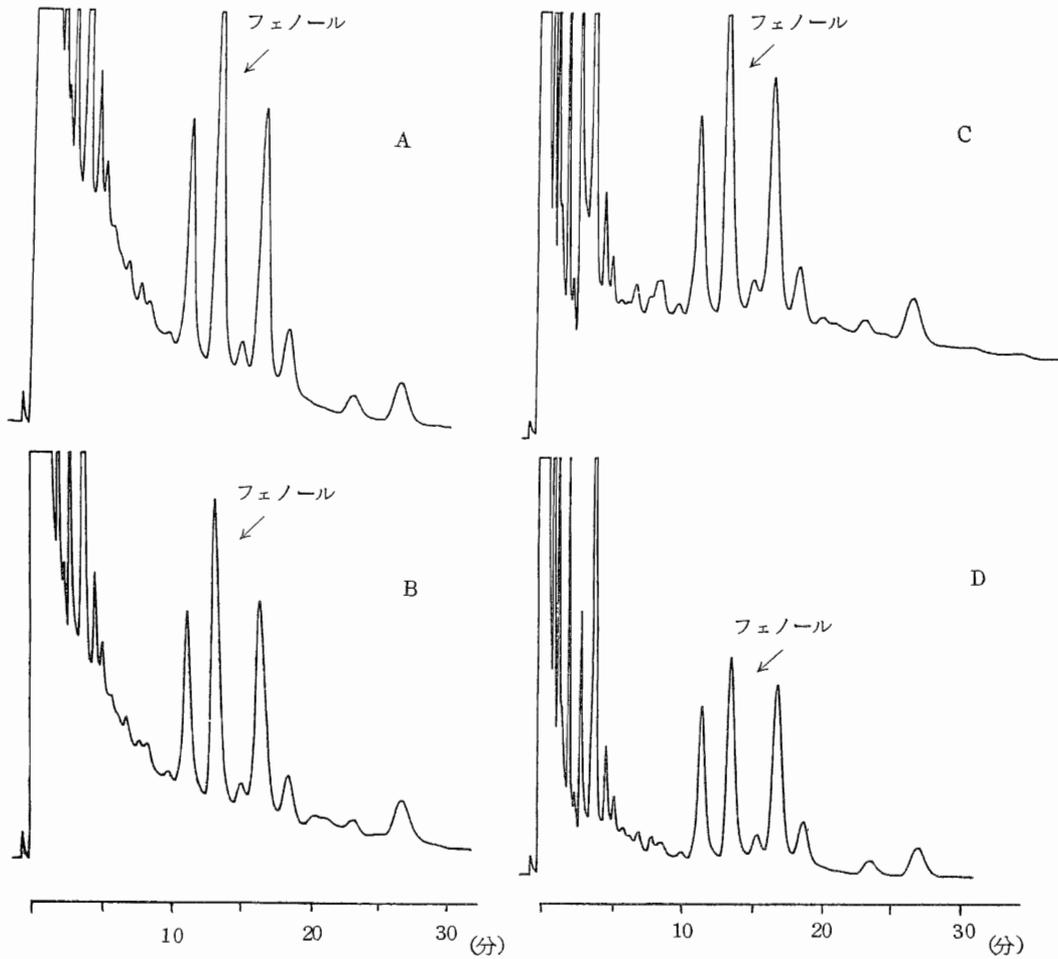
図3 サンプル量の違いによる、カラムカートリッジへのフェノールの保持性

図3から、通過液量が少ないほどフェノールの回収率が高くなっており、回収率からみれば、サンプル量10~30mlが最適である。しかし、試料中のフェノール類の含有濃度が低い場合には濃縮率がこれでは不十分であり、またサンプル量100mlでも92%の回収率は得られるが、これ以上になると、急激に回収率が悪くなるため、本報告では、実際のサンプルの場合、50mlを通過させることとした。

4 実サンプルへの応用

4・1 サンプル及びフェノール類の抽出・濃縮

サンプルとして産業廃棄物最終処分場の浸出水を使用した。浸出水は、0.45μmのメンブレンフィルターでろ過したものと、従来フェノール類の前処理として用いられている蒸留したものについて、液一液抽出とセップパックC18処理とを比較し、結果を図4に示した。



- A : 原水をセップパック処理したもの。
- B : 蒸留したものをセップパック処理したもの。
- C : 原水から液々抽出したもの。
- D : 蒸留したものから液々抽出したもの。

図4 液々抽出及びセップパックC18によるフェノール類の抽出

液-液抽出法については、種々報告がなされているが、フェノールの回収率が悪いものが多い。それで、Realini²⁷⁾は酸性抽出を行った後で4級アンモニウム塩でカチオンイオンペアーを作り、アルカリ側で再度抽出して好結果を得ており、本法ではこの方法を応用した抽出操作を行った。

すなわち、サンプル50mlをとり、0.1N塩酸でpH値を2に調整する。これをジクロロメタン10mlで1

回、次いで5mlで3回抽出する。さらに、水相については0.1Mテトラブチルアンモニウムクロライドを1ml加えてから、水酸化ナトリウムを1~2粒加え、pH値を14とする。これをジクロロメタン5mlで4回抽出し、先のジクロロメタンと合わせて芒硝脱水し、40℃の水浴上、マイクロデルナダーニッシュ濃縮器で1mlに濃縮したものをガスクロマトグラフにかけた。

図4から、浸出水、蒸留液ともにセップパックC18

による抽出の方が効率的であることがわかる。また、液-液抽出法とセップパックC18法とのピークパターンが全く一致しており、水試料中のフェノール類の抽出濃縮法として、セップパックC18カートリッジの使用が有効であることが認められた。

特に、浸出水そのまま液-液抽出を行った場合には、ガスクロマトグラムのベースラインが非常に高くなっており、多くのマトリックス成分が共に抽出されることを示し、これは、Realini²⁷⁾の方法は、蒸留液又はマトリックス成分の非常に少ない水サンプルの抽出方法としては応用できるが、夾雑物の多いサンプルに適用することはむずかしいことを示している。

また、蒸留によってもフェノール類の回収は低くなることから、夾雑物の多いサンプルでも、0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過しただけで良い結果を与えるセップパックC18を通す方法が有利であることがわかった。

4・2 最終処分場浸出水中フェノール類のGC/MS/CPUシステムによる同定

浸出水のガスクロマトグラムとGC/EIMS TIIクロマトグラムを対比したものを図5に示した。TIIクロマトグラムは、フェノール性化合物に対して感度が悪いことがみとめられたが、ガスクロマトグラムと対比したピークパターンが得られ、これらのピークについて同定を行った。ピーク1から4はフェノール性の化合物ではなかったが、それぞれ、以下のように含酸素化合物として同定された。

- ピーク1 : 3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン
- ピーク2 : 3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール
- ピーク3 : 2-エチル、1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル、1,3-ペンタンジオール
- ピーク4 : 3,3,6,6-テトラメチル、1,4-シクロヘキサジエン
- ピーク5と6 : 検索された物質はCIマスと合わず同定できなかったが、ピーク5は分子量(M.W.)120(CIマス、EIマス)、ピーク6はM.W.104(CIマス、EIマス)のものであった。

図5のクロマトグラム上のピーク7, 8, 9, 10及び11と12について、それらのEIマスペクトル、検

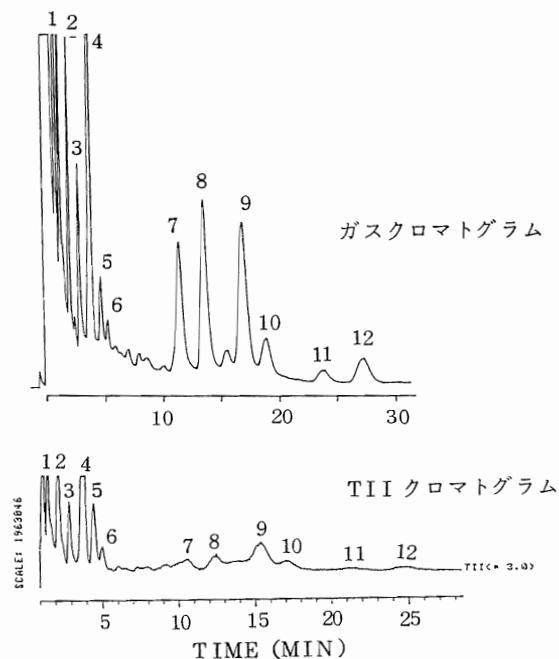


図5 浸出水のガスクロマトグラムとGC/MS TIIクロマトグラム

索されたマスペクトラ、CIマスペクトルを、それぞれ、図6, 7, 8, 9及び10に示した。

ピーク7, 9, 10はモノメチルフェノールの異性体のどれかであり、ピーク8はフェノールであることが同定できた。また、ピーク11と12はジメチルフェノールの異性体のどれかであることを示すものと考えられるが、質量数50から60にかけての大きなバックグラウンドピークに影響されて、明確ではなかった。

これらのことを確認する意味で、M.W. 94 (フェノール)、M.W. 122 (ジメチルフェノール)、M.W. 108 (モノメチルフェノール)のマスキングクロマトグラムを図11に示した。

以上のことから、サンプル中のフェノール類としては、フェノール、3種類のモノメチルフェノール、2種類のジメチルフェノールが含まれているといえる。

さらに、EPAの優先化学汚染物質とされているクロロフェノール類について、マスキングクロマトグラムを検索したところ、M.W. 128、M+2 130(塩素1個の同位体の寄与によるピーク強度比3:1)のモノクロロフェノールがわずかに含まれているようであったが、確認はしていない。

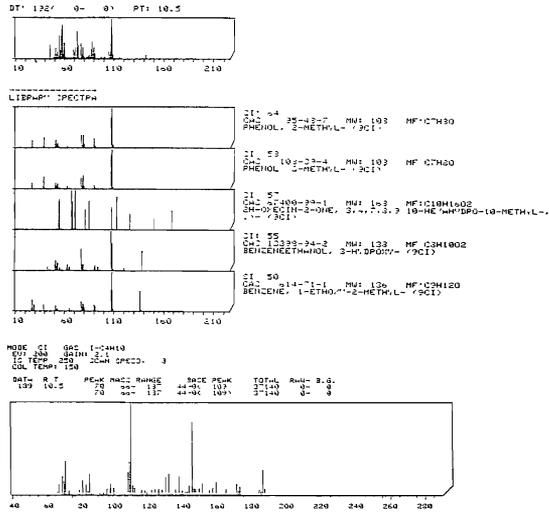


図6 ピーク⑦のGC/MS/CPUによる同定

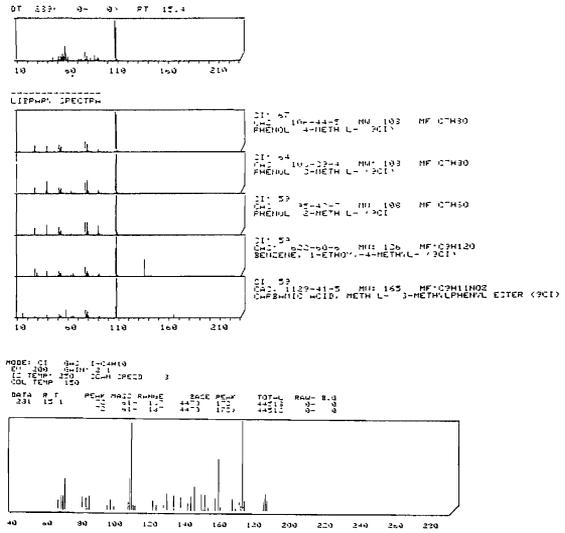


図8 ピーク⑨のGC/MS/CPUによる同定

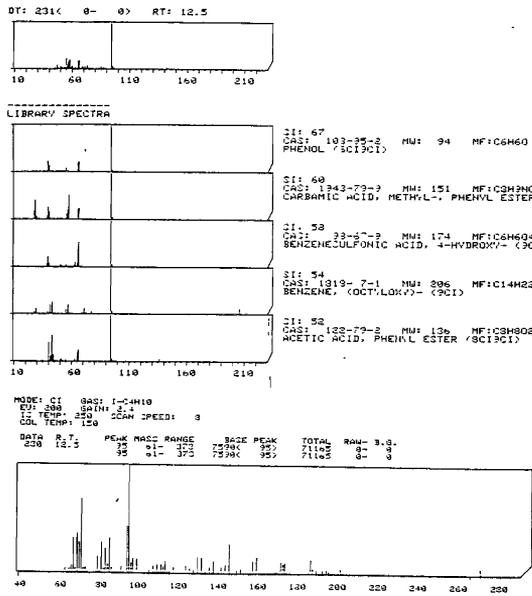


図7 ピーク⑧のGC/MS/CPUによる同定

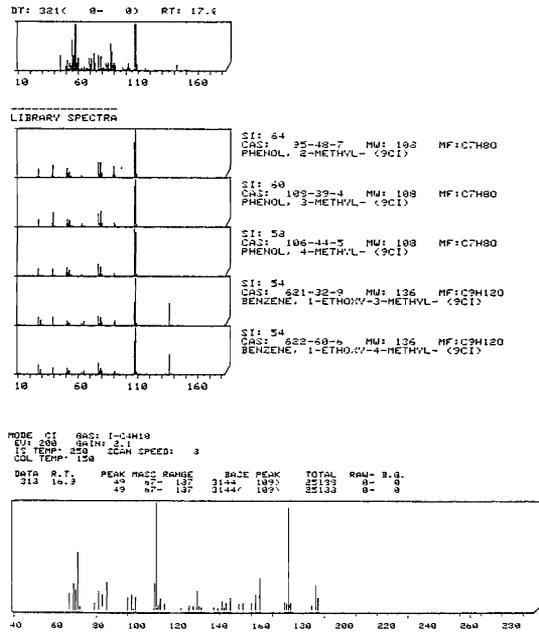


図9 ピーク⑩のGC/MS/CPUによる同定

4・3 排水処理施設における処理性の評価への応用

最終処分場の浸出水処理施設の単位操作ごとに採水したものをセップパックC18カートリッジを用いて分析し、処理性を観察した結果を図12に示した。サンプルを蒸留によって前処理したものを分析に用いた。

浸出水(処理原水)中のフェノール類は、生物処理によってほとんどなくなり、また、クロマトグラムの前の方にある含酸素化合物は、凝集沈殿処理によって消失し、最後に活性炭処理により、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールがわずかに残るだけで、他はきれいに処理されて放流されている様子がわかる。

5 まとめ

フェノール類を水から抽出、溶離するための前処理として、セップパックC18カラムカートリッジについて検討した。その結果、水からの回収率が悪いフェノールについても、ほぼ満足する回収率を得ることができた。

産業廃棄物最終処分場から溶け出してくる浸出水にこの方法を応用したところ、0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過したものをセップパックC18に通過させた後、アセトニトリルで溶離しただけでGC分析できることがわかった。また、蒸留、液-液抽出、濃縮などの煩雑な操作がないため、溶媒の使用量が極めて少なくすむとともに、分析時間の著しい短縮が認められた。

さらに、GC/MSにより検出されたピークを同定した結果、試料中のフェノール類として、フェノール、モノメチルフェノール3種、ジメチルフェノール2種の計6種類が含まれることがわかり、また、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールのような含酸素化合物も共に抽出、溶離されていることがわかった。

これら浸出水に含まれるフェノール類は生物処理により、また、含酸素化合物は凝集沈殿処理と活性炭処理により良く除去されることを確認することができた。

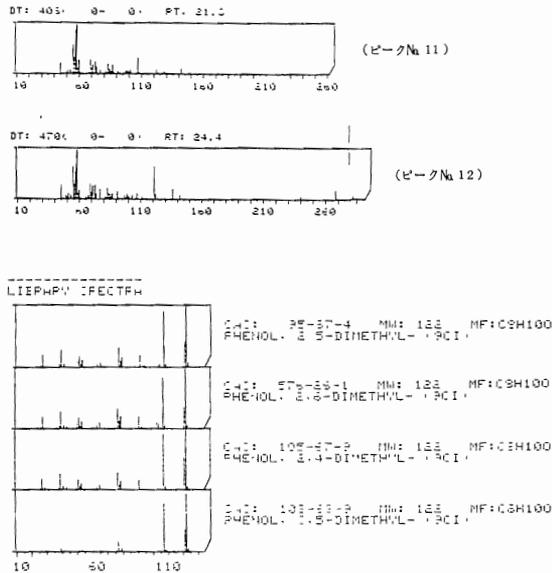


図10 ピーク⑪と⑫のGC/MS/CPUによる同定

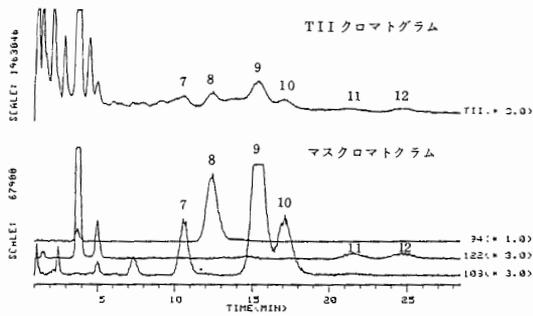


図11 浸出水中に含まれるフェノール類のマスククロマトグラム
(ピークの番号は、図5のピークの番号に対応する)

文 献

- 1) 稲村江里, 他; 環境汚染原因物質の検索方法に関する研究 (第1報), 埼玉県公害センター年報, [12] 174~181 (1985)
- 2) 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**, 1039~1043 (1979)
- 3) Chriswell, et. al.; Chromatographic Determination of Phenols in Water, *Anal. Chem.*, **47**, 1325~1329 (1975)
- 4) Uglund, et. al.; Determination of Chlorinated Phenols by High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **213**, 83~90 (1981)
- 5) Dong and DiCesare; Analysis of Priority Pollutants by Very High-Speed LC, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 517~522 (1982)
- 6) Buisson, et. al.; Determination of Chlorinated Phenols in Water, Waste water, and Wastewater Sludge by Capillary GC/ECD, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 339~342 (1984)
- 7) Krijgsman and Kamp; Determination of Chlorophenols by capillary gas chromatography, *J. chromatogr.*, **131**, 412~416 (1977)
- 8) Wegman and Hofster; Chlorophenols in Surface Waters of the Netherlands (1976 - 1977), *Water Res.*, **13**, 651~657 (1979)
- 9) Wegman and Broek; Chlorophenols in River Sediment in the Netherlands, *Water Res.*, **17**, 227~230 (1983)
- 10) 日本工業標準調査会編; 工場排水試験法 (JIS-K0102, 1974)
- 11) Mattson and Petersson; Reference GLC Data for the Analysis of Phenolic Compounds as Trimethylsilyl Derivatives, *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 546~554 (1977)
- 12) Schultz. et. al.; Analysis of Lignin Hydrogenation Products by Gas Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 235~237 (1981)

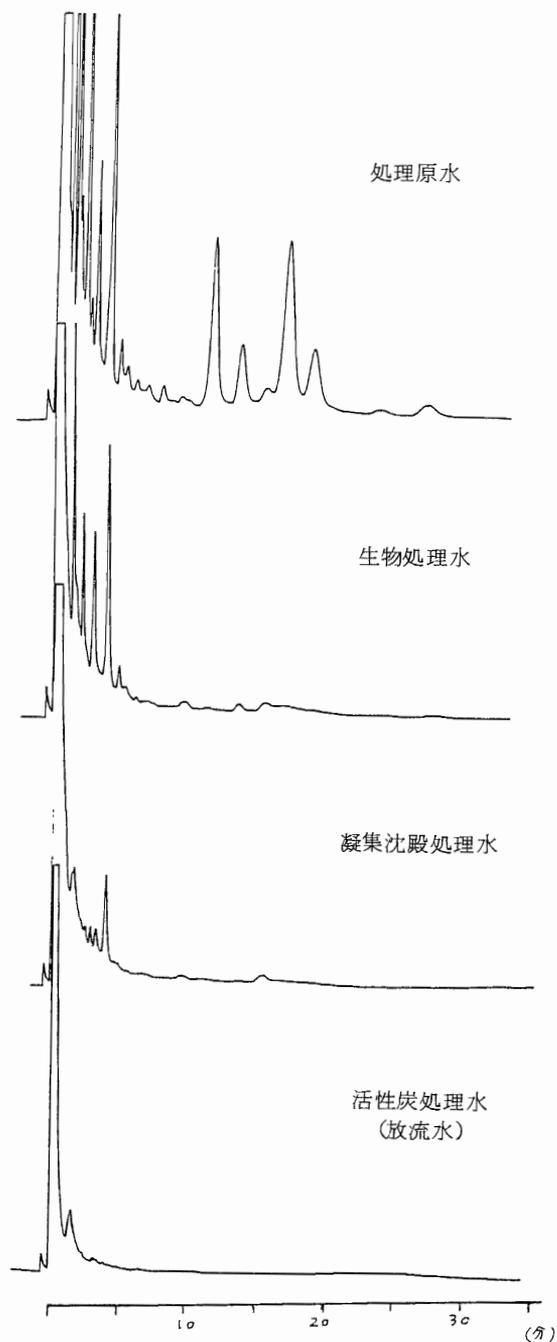


図 12 排水処理過程でのフェノール類の変化

- 13) Davis ; Crown Ether Catalyzed Derivatization of Carboxylic Acids and Phenols with Penta fluoro benzyl Bromide for Electron Capture Gas Chromatography, *Anal. chem.*, **49**, 832~834 (1977)
- 14) Lamparski and Nestruck ; Determination of Trace Phenols in Water by Gas Chromatographic Analysis of Heptafluoro-butryl Derivatives, *J. Chromatogr.*, **156**, 143~151 (1978)
- 15) Makita, et. al. ; Electron-capture gas chromatography of Phenolic acids as O-pentafluoro benzoyl methyl esters, *J. Chromatogr.*, **166**, 294~298 (1978)
- 16) Edgerton and Moseman ; Gas Chromatography of Underivatized Chlorinated Phenols on Support Bonded Polyester Column Packings, *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 25~29 (1980)
- 17) Voznakova and Popl ; Sorption of Phenols from Water and Subsequent Thermal Desorption for GC Analysis, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 682~686 (1979)
- 18) Coutts, et. al. ; Analysis of Aniline and Aminophenols in Aqueous Solutions Using Electron Capture Gas Chromatography, **19**, 151~155 (1981)
- 19) Chao and Suatoni ; Determination of Phenolic Compounds by HPLC, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 436~440 (1982)
- 20) Daniels and Swan ; Determination of Chlorinated Phenols in Surface-Treated Lumber by HPLC, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 628~630 (1979)
- 21) Carlson, et. al. ; Phenol Analysis Using 2-Fluorene-sulfonyl Chloride as a UV-Fluorescent Derivatizing Agent, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 272~275 (1984)
- 22) Schabron and Hurtubise ; Separation of Alkylphenols by Normal-Phase and Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. chem.*, **50**, 1911~1917 (1978)
- 23) Schafron and Hurtubise ; Chromatographic and Spectrometric Methods for the Separation, Characterization, and Identification of Alkylphenols in Coal-Derived Solvents, *Anal. chem.*, **51**, 1426~1433 (1979)
- 24) Ogan and Katz ; Liquid Chromatographic Separation of Alkyl phenols with Fluorescence and Ultraviolet Detection, *Anal. Chem.*, **53**, 160~163 (1981)
- 25) Shoup and Mayer ; Determination of Environmental Phenols by Liquid Chromatography / Electrochemistry, *Anal. Chem.*, **54**, 1164~1169 (1982)
- 26) Bhatia ; Determination of Trace Phenol in Aqueous Solution by Aqueous Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **45**, 1344~1347 (1973)
- 27) Realini ; Determination of Priority Pollutant Phenols in Water by HPLC, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 124~129 (1981)
- 28) Leppi, et. al. ; Reversed-Phase and Soap Thin-Layer Chromatography of Phenols, *J. Chromatogr.*, **195**, 339~348 (1980)
- 29) Matsumoto, et. al. ; Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols and Aromatic Acids in River Water, *Water Res.*, **11**, 693~698 (1977)
- 30) Chlodek and Marano ; Use of Bonded Phase Silica Sorbents for the Sampling of Priority Pollutants in Waste waters, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 313~320 (1984)
- 31) Tateda and Fritz ; Mini-Column Procedure for Concentrating Organic Contaminants from Water, *J. Chromatogr.*, **152**, 329~340 (1978)
- 32) Oyler, et. al. ; Determination of Aqueous Chlorination Reaction Products of Polynuclear Aromatic Hydro-carbons by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography-Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **50**, 837~842 (1978)
- 33) Saner, et. al. ; Trace Enrichment with Hand-Packed μ -CELL ODS Guard Columns and Sep-Pak C18 Cartridges, *Anal. Chem.*, **51**, 2180~2188 (1979)