

底質試料中のフェノール類の直接アセチル化による定量

Determination of Phenols in Sediment Samples
by Direct Acetylation

倉田 泰人

Yasundo Kurata

Abstract

A determination method of phenols in sediment samples was developed. Alkylphenols, chloromethylphenols, 2-nitrophenol, and chlorophenols were almost quantitatively recovered by steam distillation. Recoveries of naphthols ranged from 60 to 71 %, but 4-nitrophenol was not distilled. Phenols in the distillate were acetylated with acetic anhydride. Then, acetyl derivatives formed were extracted with dichloromethane, and the extract was concentrated to a volume of 1ml using Kuderna-Danish apparatus. Even low concentrations of phenols were able to be determined by gas chromatography/mass spectrometry. Method detection limits of alkylphenols, chloromethylphenols, and chlorophenols ranged from 0.49 to 1.10 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{wet}$. This method was applied to the analysis of environmental sediment samples. Phenol, cresols, and some chlorophenols were detected. In particular, p-cresol was detected in each sample at rather high concentration levels.

1 はじめに

埼玉県では法律による規制を受けていない化学物質を中心に県内における環境調査を平成2年度から実施している。平成5年度においては河川水及び河川底質中のフェノール類について調査を実施したが、それに先だって分析法を開発する必要があった。

底質試料中のフェノール類の分析法については、過去にWegmanら、Xieが報告している。Wegmanら¹⁾は塩酸酸性下で底質試料中のクロロフェノール類をトルエンで抽出し、またXie²⁾は炭酸ナトリウム水溶液でクロロフェノール類及びクロログアヤコール類を抽出す

る一般的な方法を検討している。しかし、Wegmanらの方法では対象としたクロロフェノール類の回収率は77~85%と若干低く、硫黄を含む試料では硫化水素の発生を伴う。他方、Xieの方法では抽出液のpH値を6以下にするとゲルを生じやすく、その後の処理が難しくなるという欠点がある。さらに、それらの分析法では対象としたフェノール類は種類が限定されていて、多種類のフェノール類を一斉に分析するには情報が不足している。

そこで、試料のクリーンアップ効果が高く、また簡便な水蒸気蒸留による多成分同時分析法を検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。ここで対

象にしたフェノール類は、フェノール、アルキルフェノール類、クロロフェノール類、クロロメチルフェノール類、ナフトール類、ニトロフェノール類の32種類である。これらフェノール類は直接アセチル化により誘導体化し³⁾、GC/MSにより測定した。

また、本法により河川底質中のフェノール類をモニタリングしたのでその結果も併せて報告する。

2 実験方法

2・1 試薬等

フェノール類：フェノール、3種のクレゾール類、19種のクロロフェノール類、2,4-ジメチルフェノール、2-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、2-クロロ-5-メチルフェノール、4-メチル-2-メチルフェノール、4-クロロ-3-メチルフェノールはSupelcoから入手した。2-クロロ-4-メチルフェノールはAldrichから、また、1-ナフトール、2-ナフトールは和光純薬工業(株)から入手した。

内部標準物質：GC/MS測定における内部標準物質として4-フルオロフェノール及び2-ブロモ-4-フルオロフェノールの各酢酸エステルを用いた。これらのエステルは、それぞれのフェノール類からChattawayの方法⁴⁾により合成した。

無水酢酸：和光純薬工業(株)生化学用

炭酸カリウム、りん酸：和光純薬工業(株)試薬特級

ジクロロメタン、アセトン：関東化学(株)残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)残留農薬試験用

精製水：イオン交換水を硫酸酸性下で過マンガン酸

カリウムを添加して全ガラス製蒸留装置で蒸留精製した。精製水は用時調製とした。

フェノール類標準原液：1000mg/ℓの濃度のアセトン溶液を標準原液とした。

内部標準添加用溶液：4-フルオロフェノール及び2-ブロモ-4-フルオロフェノールの各酢酸エステルを遊離フェノール類に換算して500mg/ℓの濃度のアセトン溶液にしたものを内部標準原液とした。その標準原液を混合してそれぞれ0.5mg/Lの濃度にジクロロメタンで希釈して内部標準添加用溶液とした。フェノール、クレゾール類には4-フルオロフェノールの酢酸エステルを、その他のフェノール類には2-ブロモ-4-フルオロフェノールの酢酸エステルをそれぞれ定量用内部標準として使用した。

回収率測定用底質試料：荒川本川の河川底質を使用した。性状は砂質で、比較的清浄なもの。この底質試料中には、フェノールを0.20μg/30g・wet、p-クレゾールを8.3μg/30g・wetの濃度で含んでいたが、他のフェノール類は検出されなかった。

2・2 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)：HP-5890 series II (EPC付き)及びHP-5971A

注入口ガラスインサート：ジメチルジクロロシラン(DMCS)を用いて不活性化処理したものを使用した。

2・3 分析条件

GC/MSの操作条件をTable 1に示す。また、GC/MS-SIM分析におけるモニターイオンをTable 2に示す。

Table 1 Operating conditions for gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Gas chromatograph	HP-5890 series II (Hewlett Packard)
Detector	HP-5971A (Hewlett Packard)
	Ionization energy : 70eV (Electron Impact ; E I)
	Ionization current : 300 μA
Column	J & W DB-5ms (30m × 0.25mm id., film thickness 0.25 μm)
Temperature	Column oven : 50°C (1 min) $\frac{4\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ 190°C
	Injection port : 200°C
	Transfer line : 280°C
Carrier gas	He (carrier flow 1ml/min, under constant flow mode)
Injection mode	Splitless injection (purge activation time, 2 min)
Sample volume	1 μℓ

2・4 分析操作

30 g の底質試料を500ml容の水蒸気蒸留用フラスコにとり、50mlの精製水と1mlのりん酸を加えた。水蒸気蒸留装置と接続し、蒸留を開始した。この時、1 l の耐熱ねじ口びん (Schott社製) を受け器として使用し、蒸留したフェノール類が気相へ揮散しないように25mlの捕集溶液(炭酸カリウム2.5gを精製水に溶かしたもの)を入れ、留出口を溶液中に入れた。留出液500mlを採取したら蒸留を止めた。得られた留出液をマグネチックスターラーを用いてなるべく速く攪拌し、5 mlの無水酢酸をすばやく添加してアセチル化させた。反応時間は15分とした。攪拌後、留出液を1 lの分液

ロートに移し、50mlのジクロロメタンで振とう抽出した。有機層は No. 5Aのろ紙でろ過して共栓三角フラスコに入れた。さらに、水層を25mlのジクロロメタンで振とう抽出を行い、有機層を合わせた後に無水硫酸ナトリウムで脱水した。KD濃縮器(水浴温度60℃)で約1 mlまで濃縮した後に、濃縮フラスコ等を少量のジクロロメタンで濃縮管に洗い込んだ。1 mlの内部標準添加用溶液を添加してから窒素気流下で約1 mlまで濃縮し、これを測定試料溶液とした。

2・5 検量線の作成

500mlの精製水を1 l容の耐熱ねじ口びんにとり、

Table 2 Characteristic ions for phenol acetates

Peak No. (Fig. 1)	Phenol acetate	Characteristic ion, m/z (rel. abundance)		
		Primary	Secondary	Secondary
1	4-Fluorophenol (ISTD)	112(100)	—	—
2	2-Bromo-4-fluorophenol (ISTD)	190(100)	192(99)	—
3	Phenol	94(100)	66(27)	136(18)
4	o-Cresol	108(100)	107(46)	150(21)
5	m-Cresol	108(100)	107(43)	150(18)
6	p-Cresol	108(100)	107(64)	150(14)
7	2,4-Dimethylphenol	122(100)	107(54)	164(22)
8	2-Chloro-4-methylphenol	142(100)	144(33)	107(48)
9	2-Chloro-5-methylphenol	142(100)	144(33)	107(55)
10	4-Chloro-2-methylphenol	142(100)	144(33)	107(58)
11	4-Chloro-3-methylphenol	142(100)	144(33)	107(49)
12	1-Naphthol	144(100)	115(43)	186(14)
13	2-Naphthol	144(100)	115(31)	186(16)
14	2-Nitrophenol	139(100)	109(10)	181(6)
15	4-Nitrophenol	139(100)	109(82)	181(56)
16	2-Chlorophenol	128(100)	130(32)	170(14)
17	3-Chlorophenol	128(100)	130(30)	170(17)
18	4-Chlorophenol	128(100)	130(33)	170(8)
19	2,3-Dichlorophenol	162(100)	164(67)	204(16)
20	2,4-Dichlorophenol	162(100)	164(65)	204(8)
21	2,5-Dichlorophenol	162(100)	164(66)	204(12)
22	2,6-Dichlorophenol	162(100)	164(67)	204(15)
23	3,4-Dichlorophenol	162(100)	164(62)	204(10)
24	3,5-Dichlorophenol	162(100)	164(66)	204(21)
25	2,3,4-Trichlorophenol	196(100)	198(98)	240(8)
26	2,3,5-Trichlorophenol	196(100)	198(99)	240(18)
27	2,3,6-Trichlorophenol	196(100)	198(95)	240(14)
28	2,4,5-Trichlorophenol	196(100)	198(94)	240(9)
29	2,4,6-Trichlorophenol	196(100)	198(95)	240(9)
30	3,4,5-Trichlorophenol	196(100)	198(99)	240(9)
31	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	232(100)	230(76)	240(9)
32	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	232(100)	230(79)	240(10)
33	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	232(100)	230(76)	274(21)
34	Pentachlorophenol	266(100)	264(70)	268(65)

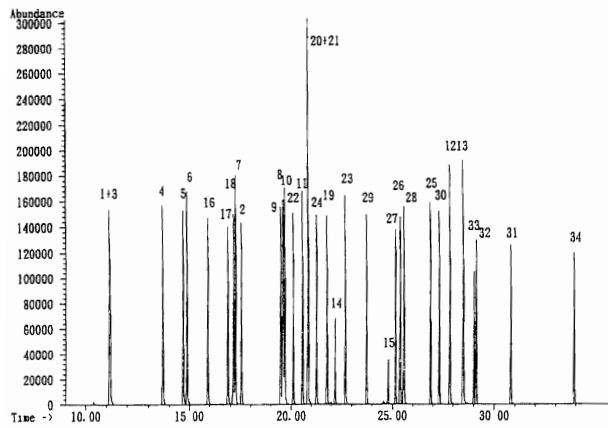


Fig. 1 Total ion chromatogram of 34 phenol acetates
Numbers on peaks correspond to Listing in Table 2.

カリウム2.5gと測定するフェノール類のアセトン溶液を添加した(添加するフェノール類の量としてそれぞれ0.02~5 μ g)。5mlの無水酢酸をすばやく添加して15分間アセチル化させた。その後の操作は2・4節に同じである。

3 結果及び考察

3・1 GC/MS測定におけるフェノール類の分離

本研究で対象としたフェノール類の酢酸エステルについてトータルイオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。2,4-ジクロロフェノールと2,5-ジクロロフェノール

Table 3 Effect of volume of distillate on recoveries (%)

Compound	Volume of distillate		
	200ml	300ml	500ml
Phenol	-----	-----	104
o-Cresol	105	100	105
m-Cresol	104	102	101
p-Cresol	-----	-----	-----
2,4-Dimethylphenol	97.5	97.6	101
2-Chloro-4-methylphenol	97.0	96.4	100
2-Chloro-5-methylphenol	100	99.2	97.6
4-Chloro-2-methylphenol	98.5	95.5	96.3
4-Chloro-3-methylphenol	98.3	100	100
1-Naphthol	32.2	64.0	71.1
2-Naphthol	23.7	51.4	62.7
2-Nitrophenol	97.1	103	106
4-Nitrophenol	nd	nd	nd
2-Chlorophenol	101	101	102
3-Chlorophenol	98.8	102	102
4-Chlorophenol	94.2	99.7	102
2,3-Dichlorophenol	99.8	101	104
2,4- + 2,5-Dichlorophenol	97.3	99.7	102
2,6-Dichlorophenol	99.6	100	102
3,4-Dichlorophenol	79.9	95.4	100
3,5-Dichlorophenol	94.3	99.8	99.8
2,3,4-Trichlorophenol	96.1	97.0	100
2,3,5-Trichlorophenol	94.4	95.9	99.8
2,3,6-Trichlorophenol	96.3	96.1	100
2,4,5-Trichlorophenol	96.4	97.1	99.3
2,4,6-Trichlorophenol	102	103	102
3,4,5-Trichlorophenol	66.4	83.3	90.4
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	93.2	96.5	99.4
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	93.4	95.1	98.2
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	93.2	94.2	99.3
Pentachlorophenol	91.0	92.7	93.6

Added amount : 1 μ g of each phenol.

nd : not detected

For phenol, recovery data were corrected for blank.

ルが分離しなかったが、他は全て分離した。また、2,4-ジメチルフェノールが他の5つの構造異性体と分離することは既に報告した³⁾。

3・2 水蒸気蒸留時に採取する留出液量の検討

水蒸気蒸留時に採取すべき留出液量を調べるために30gの河川底質試料に対して各フェノール類を1 μ gずつ添加した。そして留出液量を200ml, 300ml, 500mlとしたときの回収率を調べた。その結果をTable 3に示す。使用した底質試料中にはp-クレゾールが添加量に対して特に高い濃度で含まれていたことから、p-クレゾールを除く31種のフェノール類についてだけ回収率を求めた。フェノールは添加量に対して比較的低

い濃度で含まれていたため、ブランクを差し引いて回収率を求めた。多くのフェノール類は200mlの留出液を採取することによりほぼ定量的に回収されたが、ナフトール類, 3,4-ジクロロフェノール, 3,4,5-トリクロロフェノールの回収率は低かった。この内、3,4-ジクロロフェノール, 3,4,5-トリクロロフェノールは500mlの留出液を採取することによりほぼ定量的に回収できたが、ナフトール類は500mlの留出液量でも回収が不完全であった。また、4-ニトロフェノールは水蒸気蒸留されなかった。以上のことから、水蒸気蒸留する際に採取する留出液量を500mlとすることにより、重要となる多数のフェノール類がほぼ定量的に回収されることが分かった。

Table 4 Study of the steam distillation of phenolic compounds from fortified sediment sample (n=7)

Added amount Compound	0.1 μ g		1 μ g	
	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Phenol	-----	-----	102	4.6
o-Cresol	96.9	5.7	102	3.2
m-Cresol	98.7	6.9	99.4	2.5
p-Cresol	-----	-----	-----	-----
2,4-Dimethylphenol	97.5	9.8	98.8	3.9
2-Chloro-4-methylphenol	94.1	8.7	95.1	6.1
2-Chloro-5-methylphenol	97.8	7.2	101	6.9
4-Chloro-2-methylphenol	97.0	7.9	98.2	5.8
4-Chloro-3-methylphenol	97.0	7.4	101	3.3
1-Naphthol	64.5	16.2	71.0	5.7
2-Naphthol	60.2	14.3	61.9	8.2
2-Nitrophenol	105	8.2	104	2.6
4-Nitrophenol	-----	-----	-----	-----
2-Chlorophenol	99.4	7.1	99.7	2.5
3-Chlorophenol	96.5	6.2	100	3.0
4-Chlorophenol	96.7	6.9	100	3.0
2,3-Dichlorophenol	98.4	6.9	103	3.1
2,4-+2,5-Dichlorophenol	98.2	6.9	100	2.6
2,6-Dichlorophenol	96.1	8.1	101	2.7
3,4-Dichlorophenol	95.5	6.0	98.6	2.8
3,5-Dichlorophenol	97.1	6.9	99.4	2.8
2,3,4-Trichlorophenol	92.0	5.2	99.7	1.0
2,3,5-Trichlorophenol	87.7	8.3	98.1	1.7
2,3,6-Trichlorophenol	92.3	5.0	99.4	1.9
2,4,5-Trichlorophenol	90.9	6.0	99.5	1.9
2,4,6-Trichlorophenol	95.3	4.9	100	2.7
3,4,5-Trichlorophenol	87.7	7.3	90.1	1.9
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	88.4	6.1	98.8	1.0
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	89.3	8.5	98.0	1.4
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	88.3	6.6	98.9	1.7
Pentachlorophenol	82.9	7.3	94.5	0.9

Volume of distillate : 500ml.

For phenol, recovery data were corrected for blank.

Table 5 Reproducibility of measured value

Compound	CV(%)	Compound	CV(%)
Phenol	1.2	2,3-Dichlorophenol	0.83
o-Cresol	0.78	2,4- + 2,5-Dichlorophenol	0.64
m-Cresol	0.96	2,6-Dichlorophenol	1.0
p-Cresol	0.94	3,4-Dichlorophenol	1.1
2,4-Dimethylphenol	0.80	3,5-Dichlorophenol	0.66
2-Chloro-4-methylphenol	1.7	2,3,4-Trichlorophenol	1.1
2-Chloro-5-methylphenol	0.64	2,3,5-Trichlorophenol	1.1
4-Chloro-2-methylphenol	0.71	2,3,6-Trichlorophenol	0.83
4-Chloro-3-methylphenol	0.93	2,4,5-Trichlorophenol	1.3
1-Naphthol	1.7	2,4,6-Trichlorophenol	0.68
2-Naphthol	2.4	3,4,5-Trichlorophenol	0.97
2-Nitrophenol	0.66	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	2.1
4-Nitrophenol	----	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	1.7
2-Chlorophenol	0.90	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	2.2
3-Chlorophenol	0.96	Pentachlorophenol	2.1
4-Chlorophenol	0.55		

CV(%) were calculated from 10 continuous measured data.

3・3 添加回収試験

フェノール類は微生物による分解を受ける恐れがあること⁵⁾, またクロロカテコール類・クロログアヤコール類のようにある種のフェノール類は土壌に対して非可逆的吸着を起こすものがあること^{6,7)}が知られている。ここで対象としたフェノール類について微生物分解及び土壌に対する吸着の情報は殆ど明らかにされていない。従ってそれらの影響を排除するためにフェノール類を底質試料に添加したその日の内に水蒸気蒸留による回収を行った。

30gの河川底質試料に各フェノール類を0.1 μ g, または1 μ gずつ添加し, 500mlの留出液を採取した場合の添加回収率及び変動係数(CV)を求めた。その結果をTable 4に示す。7回の添加回収試験の結果, 0.1 μ g, または1 μ gずつ添加したとき, ナフトール類を除いた多くのフェノール類がほぼ定量的に回収され, しかも変動係数が小さいことが分かった。また, この条件下では4-ニトロフェノールの分析が行えないことが分かった。このことは, Norwitz⁸⁾らが報告しているように2-ニトロフェノールが定量的に水蒸気蒸留されるのに対して4-ニトロフェノールが水蒸気蒸留されないことと一致している。これら低濃度における添加回収試験の結果, ほぼ同等の, かつ定量的な回収結果が得られたことから, アルキルフェノール類, クロロメチルフェノール類, 2-ニトロフェノール, クロロフェノール類を広範囲な濃度で含む底質試料に対して

本法の適用が可能であると考えられる。この方法で得られた測定値は底質に物理吸着しているフェノール類の濃度と考えられ, 化学吸着しているフェノール類については底質からの分解操作を含めた分析法を採用していく必要があると考えられる。

3・4 測定値の変動係数

3・3節で調製した試料の1つをGC/MSで連続10回測定したときの値の変動係数をTable 5に示す。いずれのフェノール類についても2.4%以下を示しており, 測定が良好に行えることが分かった。

3・5 検量線及び検出限界

検量線の一例をFig. 2に示す。クレゾール類, 2,4-ジメチルフェノール, クロロメチルフェノール類, クロロフェノール類はいずれも0.7~33 μ g/kg \cdot wetの濃度範囲で原点を通る検量線が得られた。他方, 2-ニトロフェノールは緩やかな曲線を描く検量線で, GC/MSに対する感度も多少低かった。

方法の検出限界(Method Detection Limit, MDL)を求めるのに3・3節における添加回収試験の結果を使用した。フェノール以外は0.1 μ g/30g \cdot wetの添加濃度における回収結果からMDLを計算した。フェノールについては1 μ g/30g \cdot wetの添加濃度における回収結果から計算した。次式^{9,10)}によって算出したMDLをTable 6に示す。

$$MDL = t(n-1, 1-\alpha=.99) \times S。$$

ここで、 $t(n-1, 1-\alpha=.99)$ は99%信頼水準と $n-1$ の自由度で算定される標準偏差に特有の学生t分布のtである。

S。は繰り返し分析の標準偏差

フェノールを除くフェノール類のMDLは、0.49～1.10 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{wet}$ であり、低濃度までの分析が可能であることがわかった。

3・6 環境試料への適用

本法を河川底質に対して適用した。試料採取地点及び測定結果を Table 7 に示す。いずれの地点もフェノール、p-クレゾールの検出濃度レベルが高かった。特に利根川・利根大堰地点と新河岸川・笹目橋地点ではp-クレゾールの検出が顕著であった。同地点の底質試料はいずれも性状がヘドロ混じりの細砂であり、強熱減量がそれぞれ 10.4%、5.7%と高いことも関係していると考えられる。また、綾瀬川・内匠橋地点では数種類のクロロフェノール類が低濃度で検出された。

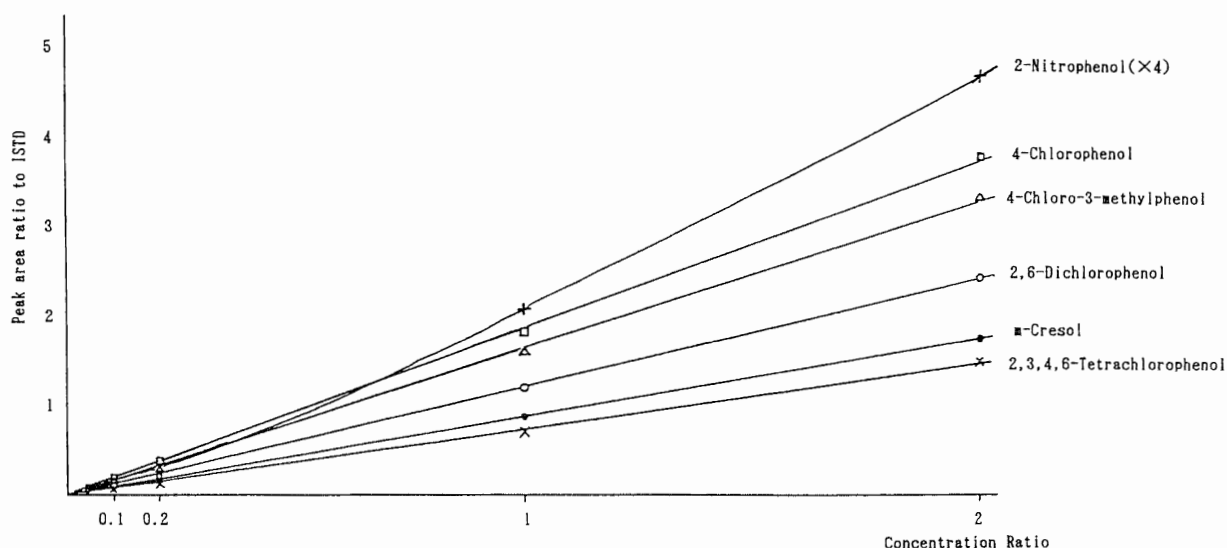


Fig. 2 Working curves for phenols

Table 6 Method detection limits (MDL, $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{wet}$)^a

Compound	MDL	Compound	MDL
Phenol	4.9 ^b	2,4-Dichlorophenol	0.71
o-Cresol	0.57	2,5-Dichlorophenol	0.71
m-Cresol	0.71	2,6-Dichlorophenol	0.81
2,4-Dimethylphenol	1.00	3,4-Dichlorophenol	0.60
2-Chloro-4-methylphenol	0.85	3,5-Dichlorophenol	0.70
2-Chloro-5-methylphenol	0.74	2,3,4-Trichlorophenol	0.50
4-Chloro-2-methylphenol	0.81	2,3,5-Trichlorophenol	0.76
4-Chloro-3-methylphenol	0.75	2,3,6-Trichlorophenol	0.49
1-Naphthol	1.10	2,4,5-Trichlorophenol	0.57
2-Naphthol	0.90	2,4,6-Trichlorophenol	0.49
2-Nitrophenol	0.90	3,4,5-Trichlorophenol	0.67
2-Chlorophenol	0.74	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	0.56
3-Chlorophenol	0.63	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.80
4-Chlorophenol	0.70	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	0.61
2,3-Dichlorophenol	0.71	Pentachlorophenol	0.63

^a MDLs were calculated using the results of fortified samples(0.1 $\mu\text{g}/30\text{g}\cdot\text{wet}$).

^b MDL was calculated using the results of fortified samples(1 $\mu\text{g}/30\text{g}\cdot\text{wet}$).

高濃度で含まれるフェノール類を測定する場合、分離カラムに対して過負荷になることがある。その場合、試料液を希釈すれば測定上の支障はなかった。さらに、測定する際に各対象物質のモニターイオンに妨害を与えることは特になく、本法による分析が有効であることが分かった。

4 ま と め

底質試料中のフェノール類を水蒸気蒸留により回収する分析法を開発したところ、以下のことが明らかとなった。

- (1) アルキルフェノール類、クロロメチルフェノール類、2-ニトロフェノール、クロロフェノール類については水蒸気蒸留を行うことにより底質試料からほぼ定量的に回収することができる。その際に採取する留出液量を500mlとすることで良好な結果が得られる。
- (2) ナフトール類は水蒸気蒸留による回収率が低く、変動係数が大きいことから、本法の適用が困難である。また、4-ニトロフェノールは水蒸気蒸留されないことから本法を適用できない。
- (3) 測定試料を繰り返し測定したところ、変動係数が小さく、アセチル化による測定が有効であった。
- (4) クレゾール類、2,4-ジメチルフェノール、クロロメチルフェノール類、クロロフェノール類のMDLは0.49~1.10 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{wet}$ であり、低濃度までの

分析が可能であった。

- (5) 本法を環境試料に対して適用したところ、フェノール、クレゾール類及び数種類のクロロフェノール類を検出した。

参 考 文 献

- 1) R. C. C. Wegman and H. H. van den Broek : Chlorophenols in River Sediment in the Netherlands, *Water Res.*, 17, 227~230, 1983.
- 2) T.-M. Xie : Determination of Trace Amounts of Chlorophenols and Chloroguaiacols in Sediment, *Chemosphere*, 12, 1183~1191, 1983.
- 3) 倉田泰人 : 水中のフェノール類の直接アセチル化による定量, *環境化学*, 4, 55~64, 1994.
- 4) F. D. Chattaway : Acetylation in Aqueous Alkaline Solutions, *J. Chem. Soc.*, 2495~2496, 1931.
- 5) M. D. Baker et al. : Degradation of Chlorophenols in Soil, Sediment and Water at Low Temperature, *Water Res.*, 14, 1765~1771, 1980.
- 6) M. Remberger et al. : Biotransformations of Chloroguaiacols, Chlorocatechols and Chloroveratroles in Sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 51, 552~558, 1986.
- 7) R. Brezny and T. W. Joyce : Extraction of Chlorocatechols from Soil after Acetylation,

Table 7 Concentrations of phenols in sediment samples (unit : $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$)

Compound	Sampling location							
	Tone Weir. Tone River Feb 24, 1994	Oyahana Bridge. Ara River Feb 25, 1994	Akigase Weir. Ara River March 29, 1994	Sasame Bridge. Shingashi River March 29, 1994	Iruma Bridge. Iruma River Feb 25, 1994	Hachijo Bridge. Naka River Feb 18, 1994	Takumi Bridge. Ayase River Feb 18, 1994	
Phenol	160	19	11	150	15	28	10	
o-Cresol	2.1	nd	nd	510	nd	nd	2.4	
m-Cresol	2.7	nd	2.8	660	nd	nd	2.7	
p-Cresol	3900	14	93	7600	27	290	190	
2,4-Dimethylphenol	1.6	nd	nd	2.4	nd	nd	nd	
2-Nitrophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2-Chloro-4-methylphenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2-Chloro-5-methylphenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
4-Chloro-2-methylphenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
4-Chloro-3-methylphenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2-Chlorophenol	3.0	nd	nd	nd	nd	nd	8.8	
3-Chlorophenol	3.0	nd	nd	nd	nd	nd	8.4	
4-Chlorophenol	nd	nd	nd	1.8	nd	nd	3.1	
2,3-Dichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,4- + 2,5-Dichlorophenol	1.3	nd	1.0	2.1	nd	nd	6.1	
2,6-Dichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
3,4-Dichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.8	
3,5-Dichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8.4	
2,3,4-Trichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,3,5-Trichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,3,6-Trichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,4,5-Trichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.7	
2,4,6-Trichlorophenol	2.1	nd	nd	nd	nd	nd	1.2	
3,4,5-Trichlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Pentachlorophenol	1.9	nd	nd	1.7	nd	nd	10	

nd = not detected (present at <MDL).

- Chemosphere*, 24, 1031~1036, 1992.
- 8) G. Norwitz, *et al.* : Study of the Steam Distillation of Phenolic Compounds Using Ultraviolet Spectrometry, *Anal. Chem.*, 58, 639~641, 1986.
- 9) J. A. Glaser *et al.* : Trace Analysis for Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1426~1435, 1981.
- 10) 環境庁環境保健部保健調査室 : 水質, 底質モニタリング調査マニュアル, 1991.