



ガスクロマトグラフィー

—ヘッドスペース法—

恩 田 宣 彦

1 はじめに

ガスクロマトグラフィー(GC)におけるサンプリング法の一つとして、ヘッドスペース法を位置づけるのが適当といえる。比較的揮発性に富む有機・無機成分のGC分析、特に微量分析に適したサンプル前処理及びサンプル導入に用いられている。ヘッドスペース法は、スタティック法と呼ばれる平衡ヘッドスペース法とダイナミック法と呼ばれるパーズ・アンド・トラップ法に分けることができる。

本稿では、主に1984~1986年の文献についてJICST及びCASの検索により取り上げた。最近の進歩について述べる前に、ヘッドスペース法についての著書をはじめに紹介する。上記期間に著されたものに、Ioffeらの成書がある¹⁾。スタティック法の原理について詳しく参考になる。これ以前には、ヘッドスペース法の原典ともいえるHachenbergらの成書²⁾のほかに、1977年に米国で開かれたコロキウムをまとめたもの³⁾、1978年に西ドイツで催された第2回国際ヘッドスペースGCシンポジウムを組織したKolbの編集したもの⁴⁾がある。後者には広範にわたる応用が紹介されており、現在でも充分役に立つ情報が含まれている。最近の総説としては、1984年にNunezらによる詳細な報告があり、スタティック法とダイナミック法の比較と、ダイナミック法に用いる固体吸着媒の特性及び脱着方法について論述している⁵⁾。1985年にMcNallyらが上記両ヘッドスペース法のそれぞれの長所、短所と1983年までの200近い応用例を述べている⁶⁾。

2 スタティック法

この方法では、試料は密閉容器(通常100 ml以下)に入れられ、一定温度に保たれる。平衡または定常状態になってから、一定量の気相(ヘッドスペース)をサンプリングし、GC分析する。平衡系であれば、分配係数($K=C_L/C_G$; C_L, C_G は液相, 気相における注目している成分の濃度)及び相比($\beta=V_G/V_L$; V_G, V_L は気相, 液相の体積)と次の関係がある。

$$C_G = \frac{C_L^*}{K + \beta}$$

C_L^* は気液平衡前の試料濃度であって、分析によって求めようとしている濃度である。 C_G はGC分析により測定される量である。 C_G を大きくするためには、 $K + \beta$ が小さい必要がある。Ioffeらの表¹⁾によれば、 K は水溶液系(25℃)で、例えば4.0(ベンゼン)、150(酢酸エチル)、5260(エチルアルコール)などの値をとる。この K の値を小さくするためには、試料温度の上昇、塩や酸・塩基の添加による活量係数の変化を利用する。

次に、サンプリング法としては、圧力バランス法が定量性(再現性)及びGCピークの広幅化の点から優れていることが示された^{8)~10)}。ガスタイトシリンジを使用した場合との比較がされた⁸⁾。圧力バランス法では、試料容器を加圧(P)、次いで圧力リリース(P')によりサンプリングを行う。この過程は逐次シミュレーション⁸⁾、微分方程式による解析¹¹⁾、また同一容器から繰り返しサンプリング(各回とも平衡が成立している)をしたときの n 回目のサンプリング量 m_n の定式化¹⁰⁾が行われた。

$$m_n = M_0 \left(\frac{K + \beta P/P'}{K + \beta} \right)^{n-1} \left(\frac{\beta}{K + \beta} \right) \left(\frac{P - P'}{P'} \right)$$

この関係は、Ioffeらの装置で確かめられ、圧力バランスサンプリングの精度として1%以内が認められ

Gas Chromatography: Headspace Analysis.

Nobuhiko ONDA 株式会社パーキンエルマー・ジャパン分析機器事業部

た¹⁰⁾。Kolbの実測によれば、キャピラリーカラム分析でサンプリング時間が4.8秒であるのに対してGCピークの半値幅が1.4秒という興味ある例が報告されている⁹⁾。

微量成分の分析のためには、大量のヘッドスペースを分析カラムに導入しなければならないので、特にキャピラリーGC分析には後述のクライオフォーカシング(cryofocusing)が注目されている。

スタティック法は1段階ガス抽出であり、相平衡に基づく濃縮しか期待できないので、蒸気圧の低い成分の分析には不適當であるが、操作の容易さ、分析の迅速性、精度の点でダイナミック法より優れている¹⁶⁾。

3 ダイナミック法

この方法では、固体試料には不活性ガスを流し、また液体試料に対しては不活性ガスを吹き込み、目的成分をバージし、トラップと呼ばれる吸着媒を充てんしたもの、冷却したものに捕集する。GC分析のために、トラップした成分を蒸発(脱着)させ、カラムに導く。このダイナミック法は連続抽出によるので微量成分の濃縮に優れている。しかし、以下に示すように幾つかの問題点が依然として残っている。この分野での興味ある論文としては、Curversら¹²⁾のclosed-loop strippingとGrobら¹³⁾の微小トラップが挙げられる。

まず、バージのプロセスについて、ストリップング速度(dm/dt)が調べられた。

$$\frac{dm}{dt} = m \frac{F}{V_G + KV_L}$$

F は不活性ガスの流量である。Núñezら⁹⁾によれば、95%の抽出に必要な時間($T_{0.05}$)は次式で与えられた。

$$T_{0.05} = \frac{3(V_G + KV_L)}{F}$$

K の大きい系では不活性ガスの流速を大きく、相比を小さくすることが必要である。Curversらのclosed-loop strippingの装置により、極性の異なる幾つかの物質の水溶液が調べられた。無極性成分については、回収率 R は $1 - \exp(-Ft/V_G)$ であり、不活性ガス流量と気相体積により決まる。例えば、 $F=330$ ml/min、 $V_G=150$ mlのとき、99%の抽出が2分間で得られた。しかし、極性成分については、このような高い回収率は一般に期待できない。

トラップの構造及び充てん物についての報告は多い^{12,13)}。活性炭、グラファイトカーボン系と多孔性ポリマー系に分けられる。前者は水に対して高い親和性があり、ヘッドスペース分析では水分の存在することが多

く、吸着特性が影響を受ける欠点がある。同時に、高い表面活性のために、不可逆吸着となり脱着が困難となる。そのため、脱着温度が高く、時間も長くなり目的成分の分解などが生じる⁹⁾。有機溶媒を用いた脱着に対しても、多成分を完全に遊離させることは不可能である。Curversら¹²⁾は塩化メチレンを動めているが、芳香族物質の回収率は低い。市販されている多孔性ポリマー吸着媒は、水に対して親和性が低く、吸着は可逆的である。使用上の注意として高温での酸化分解が挙げられる⁹⁾。Tenax [poly(2,6-diphenyl-*p*-phenylene oxide)]は熱安定性と低い表面積のために最も利用されている。そのほかに、錯体形成能力を利用したトラップ物質がある¹⁴⁾。アルデヒド、ケトン、ニトリルの捕集に、Eu(III)をポリマー鎖中に導入したものが用いられた。また、吸着と同時に表面上で誘導体化する充てん物も利用された¹⁶⁾。エチレンオキサイドはHBrで処理された活性炭表面上で、2-プロモメタノールに変換され、溶媒脱着、GC分析された。効率の良い吸着トラップでは、一般に、脱着が困難になり、逆に脱着が容易な系では吸着力及び吸着量が小さく、捕集能力が低いために分析成分が漏出するbreak-throughの問題がある。これは、多成分系の試料の分析で、ダイナミック法が遭遇する問題である。キャピラリーGCを考えると、トラップサイズをできるだけ小さくしなければならない。Grobら¹³⁾は、内径0.3 mm、長さ60 mmのガラス管内面に10 μ mの活性炭を融着したオープントラップ(COT)と12~15 μ mの液相(化学結合タイプ)をコーティングしたフィルムトラップ(FT)を作った。熱分解を受けやすいリモネンを例に検討した結果、FTタイプのオープントラップが優れていることを報告している。

ダイナミック法により、10 pptの成分の検出、5000倍の濃縮、b.p. 350 $^{\circ}$ Cの成分の分析¹²⁾があるが、ダイナミック法を用いたキャピラリーGCでは後述のクライオフォーカシングが不可欠であろう。最近、脱着にprogrammable temperature vaporizer (PTV)を応用した急速加熱脱着の報告がある^{17,18)}。

4 キャピラリーヘッドスペースGC

ヘッドスペース分析では、スタティック法、ダイナミック法いずれもGCへの注入試料は気体であり、試料量は高分解能キャピラリーカラムにマッチさせることは難しい。サンプルスプリットは微量分析には不利である。カラム内でのオン・ストリームで、GCピーク幅を小さくする方法として、低温を利用したクライオフォーカシングの報告が多数ある。冷却方法として、i) カラム全

体を冷却 (whole column cooling, WCC), ii) カラムヘッドを冷却 (cold head trapping, CHT) がある。WCC はガスクロマトグラフの低温アクセサリーを用いて、カラムオープン後を -70°C 前後に冷却する¹⁷⁾⁻²³⁾。CHT はカラムの一部、30 cm 程度を -70°C ぐらいに冷却し、試料をトラップ・濃縮する¹¹⁾²⁴⁾。WCC に比べ、液体窒素の消費は少なく簡便である。いずれの冷却でも、break-through を生じる成分について考慮しておく必要がある²³⁾²⁴⁾。Kolb ら²⁴⁾ は CHT を用い、塩化ビニル樹脂中の塩化ビニルモノマー (b.p. -14°C) のような低沸点成分に適用した。WCC を用い、複数の試料容器から多量のサンプリングをして微量成分の分析をした例もある²⁵⁾。クライオフォーカシングのプロセスは単に冷却による試料の freezing ではなく、クロマトグラフィーの理論に基づくカラム液相と試料成分との相互作用、すなわちキャパシティーファクター (k) の増大から考察するほうが妥当である²³⁾²⁴⁾。Kolb らは、TLC で用いられる相対移動速度 R_F を使って解釈をした。 R_F は試料、キャリアーの移動速度 U_s 、 U_c を用いて次のように表される。

$$R_F = \frac{U_s}{U_c} = \frac{1}{1+k}$$

例として、 $k=1$ の場合、 -70°C では $U_s=0.46\text{ cm/s}$ である²⁴⁾。最近の液相の厚いキャピラリーカラムの場合、相比 β が小さくなり、クロマトグラフィー理論の $K=k\beta$ から k が大きくなる。従って、 U_s は更に小さくなり、効果的なフォーカシングが可能になるはずである。Pankow は、標準的な液相の厚さである $0.12\text{ }\mu\text{m}$ から厚い $3\text{ }\mu\text{m}$ までのメチルシリコーンの液相のカラムを用い、 -80°C から 0°C の WCC で保持時間、ピーク幅を測定した²⁵⁾。液相が厚くなると、クライオフォーカシングの温度はそれほど低温でなくてよいことを示している。これは、Grob ら¹³⁾ の FT オープントラップの考えと符号している。Takeoka らは PEG タイプの液相で、 0°C でも分離能力のあるカラムの例を挙げている²⁵⁾。カラムを直接液体窒素に浸ける CHT を用いて、 $500\text{ }\mu\text{l}$ のヘッドスペースをカラムに注入した。そして、CHT と分析カラムの間に Grob らの retention gap²⁶⁾ の利用を勧めている。

5 定量法

サンプルのタイプにより、内部標準法、外部標準法が利用されるが、内部標準物質には蒸気圧特性まで類似したものが適当である。ダイナミック法ではパーズ、トラップ、脱着のプロセスすべてに類似した物質を選択しなければならない。従って、外部標準法が広く用いられて

いる。ヘッドスペース法特有の問題として、サンプルマトリックスの影響を常に考慮しなければならない。よく知られた試料や簡単なマトリックスの系以外では擬似マトリックスを調製できないために、標準添加法が用いられる。適用に当たっては、装置のサンプリング精度及び適用濃度範囲の検討が重要である。しかし、固体サンプルへの標準添加は実際上不可能であり、このため各種のマルチプルガス抽出法が提唱されている²⁷⁾⁻²⁹⁾。Drozd らは以下の5種に分類し、それぞれの定量計算の方法を示した²⁹⁾。

- 1) ヘッドスペース相として、 V_G の純ガスを導入し、平衡後、 V_G を取り出し GC 分析する。McAuliffe の方法である³⁰⁾。
- 2) 上の 1) において、取り出すのは全ヘッドスペース V_G の一部 v_G である。その後は純ガス v_G をヘッドスペース相に追加しておく。
- 3) V_L の凝縮系と V_G の純ガスを同時に容器に導入し、平衡後 V_G を取り出す。
- 4) 上の 2) と同様一部 v_G を取り出すが、取り出し方はヘッドスペース相の圧力が毎回同一になるように行う等圧モードサンプリングである。Kolb ら²⁷⁾ のマルチプルヘッドスペース抽出 (MHE) 法である。
- 5) 連続ガス抽出法。 v_G がゼロに近い不連続ガス抽出であり、ダイナミック法そのものである。

このようなマルチプルガス抽出法は固体サンプルのヘッドスペースの定量法として、スタティック法、ダイナミック法いずれでも利用されている²⁷⁾²⁸⁾。MHE 法の応用は Kolb ら²⁷⁾ により様々な試料に行われた。その結果、固体試料の場合、層状または微細多孔性であれば定量できることが示された。この方法は不溶性固体試料への応用と溶剤を用いないことによる、希釈とコンタミネーションがないことから有用な分析法といえる。

定量ヘッドスペース分析を行ううえで幾つかの興味ある現象が認められた。粉末試料のヘッドスペースにわずかな量の水の添加により、ガス抽出が迅速に行われた¹¹⁾²⁷⁾。このことは、同一系列の固体試料とはいえ、水分含量の異なる試料については注意が必要であることを意味している。これは Drozd らの喚起した²⁹⁾ 抽出プロセスの間に分配係数が変わる可能性と対応しており、ヘッドスペース分析に対する問題提起となる。そのほかに、ヘッドスペース分析で頻りに使われているマグネチックスターラーのテフロン外皮に相当量のベンゼン、トルエンが吸着していることが分かり、その量が MHE 法により定量された³¹⁾。

6 応 用

スタティック法とダイナミック法について、より実用面から比較を述べたものに McNally ら⁶¹⁾の報告がある。一例として、スタティック法では1日に60試料の分析処理に対して、ダイナミック法では8-10分析を挙げている。基本的には、それぞれヘッドスペース法の特徴と試料特性により選択するのが適当である。1983年以前の応用は、McNally ら⁶¹⁾によりまとめられており、ここではそれ以後の文献を示す。

6.1 食品

最も多数の応用が報告されている。微生物の汚染によるチーズのケロシン様のおい原因物質として、1,3-ペンタジエン³²³⁾、また芳香成分のフェニルアセトアルデヒドをはじめ各種揮発性アルデヒド、アルコール²⁴³⁾、フェノール類³⁵⁾が分析された。アセタールの分解による遊離アセトアルデヒドの迅速定量分析がワインの熟成後の品質管理に使われた³⁶⁾。ビールのフレーバーがダイナミック法とクライオフォーカシングを用いて分析された³⁷³⁾。コーヒーの分析では、アロマの分析³⁹⁾、脱カフェインコーヒー中の塩化メチレンの定量が行われた³⁷⁴⁾。穀物中の残留二臭化エチレンが低検出限界(0.4 ppb)で定量された⁴¹⁴⁾。植物油の酸化安定性、熱安定性がヘッドスペース法で評価された⁴³⁴⁾。クライオフォーカシングを用いて、微量(1-10粒, 10 mg)のスパイスのヘッドスペースが高感度に分析された²¹⁾。タンパク質加水分解調味料の揮発成分の同定がされた⁴⁵⁾。食肉中のピラジン、チオフェンなどの複素環式化合物、アルデヒド、アルコールなど多数の成分が見いだされた⁴⁶¹⁻⁴⁸⁾。食品中のアクリロニトリルの共同測定がNPD(窒素・リン検出器)を用いて行われた⁴⁹⁾。

6.2 生体試料

アリの体の異なる部位の炭化水素パターンがダイナミック法により分析され、アリの種類が化学的に分けられた⁵⁰⁵⁾。アルコール投与のラットの血中及び肝臓のアセトアルデヒド量が分析され、投与形態との関係が調べられた⁵²⁾。質量分析選択イオンモニタリング(SIM)により、ラットの血清から12 ng/mlの高感度でメタノールが分析された⁵³⁾。ヒト血しょう0.5 mlを用いて1.61-103 mMのエタノール、エステル化をして0.05-1.9 mMの酢酸が定量された⁵⁴⁾。そのほかに、血中のメタクリル酸メチル⁵⁵⁾、ICP発光分析を検出器としてメチル水銀⁵⁶⁾、尿中のアセチルコリンがトリメチルアミンに変え

ぶんせき 1987 12

られ⁵⁷⁾、ヘッドスペース分析された。微生物の増殖のモニター、分類、更に診断に応用した報告は最近多い。高い確率で増殖を確認した⁵⁸⁾。病原性の17種65株について、培地のヘッドスペース分析をして疫学的に有効なことが認められた⁵⁹⁾。酵素活性の測定に利用された⁶⁰¹⁻⁶²⁾。

6.3 環境試料

環境水中のトリハロメタンをはじめハロカーボンの分析は多い。スタティック法、ダイナミック法と溶媒抽出との比較も多い。ECDを用いた検出限界はC₂ハロカーボンで0.01 µg/l⁶³⁾、クライオフォーカシングを利用して0.005 µg/l⁶⁴⁾が報告されている。McNally ら⁶⁵⁾とKolb ら⁶⁶⁾の総説がある。そのほかに、家畜ふん尿由来の硫黄化合物⁶⁷⁾、窒素化合物⁶⁸⁾が分析された。

6.4 高分子樹脂

ABS中のブタジエン⁶⁹⁾、ポリエチレン中のエチレン⁷²⁾などのモノマーがヘッドスペース分析された。イオノマーのラミネートフィルムの揮発成分と加工工程の関係が調べられた⁷⁰⁾。ポリプロピレンのポリマー臭として、2-エチルチオプロパンがヘッドスペースGC/MSにより同定された⁷¹⁾。ほ乳瓶口の樹脂からN-ニトロジメチルアミンが定量された²⁸⁾。

6.5 物理化学

スタティック法により、迅速に相平衡パラメーターが得られている。ヘンリー定数の温度依存、共存物質の影響⁷³⁾、溶液論⁷³⁾などの検討に利用されている。吸着-脱着の測定に用いられた⁷⁴⁾。

6.6 その他

香料分析への応用は多い⁷⁵⁾。医薬品の残留溶媒、揮発性不純物が定量分析された²⁸¹⁷⁶¹⁷⁷⁾。電子産業で使われている揮発性ハロゲン化無機化合物に含まれる微量(ppt)の有機物がclosed-loop strippingにより分析された⁷⁸⁾。

文 献

- 1) B. V. Ioffe, A. G. Vitenberg: "Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography", (1984), (Wiley-Interscience, New York).
- 2) H. Hachenberg, A. P. Schmidt: "Gas Chromatographic Head-space Analysis", (1977), (Heiden, London).
- 3) G. Charalambous, Ed.: "Analysis of Food and Beverages. Head-space Techniques", (1978), (Academic Press, London).
- 4) B. Kolb, Ed.: "Applied Head-space Gas Chromatography", (1980), (Heiden, London).

(69)

865

- 5) A. J. Nunez, L. F. Gonzales, J. Janak: *J. Chromatogr.*, 300, 127 (1984).
- 6) M. E. McNally, R. L. Grob: *Am. Lab.*, 17, (1), 20 (1985).
- 7) M. E. McNally, R. L. Grob: *Am. Lab.*, 17, (2), 106 (1985).
- 8) B. Kolb, P. Pospisil: "Sample Introduction in Capillary Gas Chromatography", Edited by P. Sandra, p.191 (1985), (Huethig Heidelberg).
- 9) A. G. Vietenberg, T. L. Reznik: *J. Chromatogr.*, 287, 15 (1984).
- 10) A. G. Vietenberg: *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 122 (1984).
- 11) N. Onda, B. Kolb, M. Auer, F. Shirai: Proceedings of 7th International Symposium on Capillary Chromatography, p. 110 (1986).
- 12) J. Curvers, Th. Noy, C. Cramers, J. Rijks: *J. Chromatogr.*, 289, 171 (1984).
- 13) K. Grob, A. Habich: *J. Chromatogr.*, 321, 45 (1985).
- 14) S. M. Billedeau, H. C. Thompson, Jr., E. B. Hansen, Jr., B. J. Miller: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67, 557 (1984).
- 15) E. J. Williams, R. E. Sievers: *Anal. Chem.*, 56, 2523 (1984).
- 16) G. G. Esposito, K. Williams, R. Bongiovanni: *Anal. Chem.*, 56, 1950 (1984).
- 17) S. Nitz, F. Drawer, E. Jölich: *Chromatographia*, 18, 313 (1984).
- 18) F. Poy, L. Cobelli: *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 114 (1985).
- 19) J. F. Pankow, M. E. Rosen: *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 7, 504 (1984).
- 20) T. P. Wampler, W. A. Bowe, J. Higgins, E. J. Levy: *Am. Lab.*, 17, (8), 82 (1985).
- 21) T. P. Wampler, W. Bowe, E. J. Levy: *Am. Lab.*, 17, (10), 76 (1985).
- 22) P. L. Wylie: *Chromatographia*, 21, 251 (1986).
- 23) J. F. Pankow: *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 9, 18 (1986).
- 24) B. Kolb, B. Liebhardt, L. S. Etre: *Chromatographia*, 21, 305 (1986).
- 25) G. Takeoka, W. Jennings: *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 177 (1984).
- 26) K. Grob, Jr., R. Muller: *J. Chromatogr.*, 244, 185 (1982).
- 27) B. Kolb, P. Pospisil, M. Auer: *Chromatographia*, 19, 113 (1984).
- 28) R. G. Westendorf: *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 521 (1985).
- 29) J. Drozd, J. Novák: *J. Chromatogr.*, 285, 478 (1984).
- 30) C. McAuliffe: *Chem. Tech. (London)*, 1, 46 (1971).
- 31) D. F. Keeley, M. A. Hoffpauir, J. R. Meriwether: *Anal. Chem.*, 58, 1258 (1986).
- 32) J. D. Daley, G. T. Lloyd, E. H. Ramshaw, W. Stark: *CISRO Food Res.*, 46, 59 (1986).
- 33) M. B. Liewen, E. H. Marth: *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 180, 45 (1985).
- 34) H. C. Dunn, R. C. Lindsay: *J. Dairy Sci.*, 68, 2859 (1985).
- 35) H. C. Dunn, R. C. Lindsay: *J. Dairy Sci.*, 68, 2853 (1985).
- 36) J. S. Jones, G. D. Sadler, P. E. Nelson: *J. Food Sci.*, 51, 229 (1986).
- 37) E. C-H. Chen: *Brew. Dig.*, 60, 30 (1985).
- 38) A. Murakami, H. Goldstein, E. Chicoye: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 44, 33 (1986).
- 39) R. Silwar: *Trends Anal. Chem.*, 5, 78 (1986).
- 40) B. D. Page, C. F. Charbonneau: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67, 757 (1984).
- 41) L. A. Pranoto-Soetardhi, M. A. H. Rijk, N. De Kruijf, R. H. De Vos: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 25, 151 (1986).
- 42) J. W. DE Vries, J. M. Broge, J. P. Schroeder, R. H. Bowers, P. A. Larson, N. M. Burns: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 1112 (1985).
- 43) J. M. Snyder, E. N. Frankel, K. Warner: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1055 (1986).
- 44) J. M. Snyder, E. N. Frankel, E. Selke: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 1675 (1985).
- 45) S. Takasaki, K. Kubota, A. Kobayashi, S. Akatsuka: *日本食品工業学会誌*, 33, 329 (1986).
- 46) D. S. Mattram: *J. Sci. Food Agric.*, 36, 377 (1985).
- 47) D. S. Mattram, S. E. Croft, R. L. S. Patterson: *J. Sci. Food Agric.*, 35, 233 (1984).
- 48) A. M. Galt, G. MacLeod: *J. Agric. Food Chem.*, 32, 59 (1984).
- 49) B. D. Page: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 776 (1985).
- 50) J. H. Brill, W. Bertsch: *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 9, 462 (1986).
- 51) J. H. Brill, W. Bertsch: *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 9, 461 (1986).
- 52) A. Watanabe, N. Hobara, H. Nagashima: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, 513 (1986).
- 53) E. Davoli, L. Cappellini, L. Airoid, R. Fanelli: *J. Chromatogr. Sci.*, 24, 113 (1986).
- 54) H. G. Giles, S. Meggiorini, E. I. Vidins: *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 64, 717 (1986).
- 55) P. Pfaffli, N. Svartling: *J. Chromatogr.*, 345, 386 (1985).
- 56) G. Decadt, W. Baeyens, D. Bradley, L. Goeyens: *Anal. Chem.*, 57, 2788 (1985).
- 57) T. J. Davies, N. J. Hayward: *J. Chromatogr.*, 307, 11 (1984).
- 58) M. B. Huysmans, W. J. Spicer: *J. Chromatogr.*, 337, 223 (1985).
- 59) M-F. De La Cochetiere-Collinet, L. Larsson: *J. Chromatogr.*, 305, 178 (1984).
- 60) B. Kjøppen, L. Dalgaard: *J. Chromatogr.*, 321, 385 (1985).
- 61) B. Kjøppen, L. Dalgaard: *Anal. Biochem.*, 136, 272 (1984).
- 62) D. W. Wilkins, R. H. Schmidt, L. B. Kennedy: *J. Agric. Food Chem.*, 34, 150 (1986).
- 63) H. Hellman: *Z. Wasser-Abwasser Forsch.*, 18, 92 (1985).
- 64) M. Mehran, W. J. Cooper, M. Mehran, W. Jennings: *J. Chromatogr. Sci.*, 24, 142 (1986).
- 65) M. E. McNally, R. L. Grob: *J. Chromatogr.*, 284, 105 (1984).
- 66) B. Kolb, P. Pospisil: *Angewandte Chromatographie*, No. 43 (1985), (Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen).

- 67) E. M. Odam, J. M. J. Page, M. G. Townsend, J. P. G. Wilkins : *Odour Prev. Control Org. Sludge Livest Farming*, p. 284 (1986).
- 68) 辻 正彦, 山崎富夫, 奥野年秀 : 兵庫県公害研究所研究報告, 17, 27 (1985).
- 69) J. R. Startin, J. Gilbert : *J. Chromatogr.*, 294, 427 (1984).
- 70) M. H. Fernandes, S. G. Gilbert, S. W. Paik, E. F. Stier : *J. Food Sci.*, 51, 722 (1986).
- 71) R. A. Sanders, T. R. Morsch : *J. Chromatogr.*, 351, 525 (1986).
- 72) K. Schoene, J. Steinhanses : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 321, 538 (1985).
- 73) Y-G. Li, T. Teng, J-F. Lu, G. Chen, J-D. Li : *Fluid Phase Equilibria*, 30, 297 (1986).
- 74) D. R. Garbarini, L. W. Lion : *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1122 (1985).
- 75) A. B. Svendsen, J. J. C. Scheffer, Eds. : "Essential Oils and Aromatic Plants", (1985), (Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht).
- 76) T. P. Wampler, W. A. Bowe, E. J. Levy : *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 64 (1985).
- 77) J. R. Saucerman, C. E. Winstead, T. M. Jones : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67, 982 (1984).
- 78) Z. Weidenhoffer, Z. Plzak, J. Dolansky : *J. Chromatogr.*, 350, 324 (1985).