パージ&トラップー微量電気伝導度検出システムによる塩素処理水中の全揮発性有機ハロゲン (TVOX) の連続モニタリング

藤原 舞¹⁾, 前田 恒昭²⁾, 後藤 純雄³⁾, 小野寺祐夫¹⁾

¹⁾東京理科大学大学院薬学研究科 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

²⁾(独)産業技術総合研究所 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1)

³⁾麻布大学環境保健学部 (〒229-8501 神奈川県相模原市渕野辺1-17-71)

[平成19年8月28日受付, 平成19年12月21日受理]

Continuous Monitoring of Total Volatile Organic Halogen (TVOX) in Chlorinated Waters by Means of a Purge & Trap-Micro Electrolytic Conductivity Detection System

Mai FUJIWARA¹⁾, Tuneaki MAEDA²⁾, Sumio GOTO³⁾ and Sukeo ONODERA¹⁾

¹⁾Graduate School of Pharmacy, Tokyo University of Science
(2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510)

²⁾National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563)

³⁾College of Environmental Health, Azabu University
(1-17-71 Fuchinobe, Sagami-hara, Kanagawa 229-8501)

[Received August 28, 2007; Accepted December 21, 2007]

Summary

An analytical system composed of a purge and trap injection system coupled to Hall detector (HECD) specific for analysis of total volatile halogenated hydrocarbons (TVOX) in chlorinated water was optimized. Samples were purged with purified dry air and trapped into the mixture of Tenax GC and Carboxen 1000, and then the TVOX were discharged by heating the trap tube at 250 °C into the detector. The detector with nickel catalyst was held at 850 °C for catalytic reduction of TVOX with hydrogen gas to form halogen halides. The generated hydrogen halides were quantitatively determined by electrolytic conductivity detector. Purge & trap-HECD conditions were optimized for TVOX analysis, and the limits of detection and quantitative analysis were evaluated. The proposed method allows to analyze water samples whose TVOX concentrations range is from $\mu\text{g}/\ell$ to mg/ℓ . This method was also applied to the continuous monitoring of TVOX levels in model chlorinated water and drinking water, in order to find out their formation potentials or daily, weekly and seasonal variations.

Key words: purge/trap-HECD, trihalomethane, TVOX, drinking water

1. はじめに

1974年以降、水道原水、工場排水および冷却水の塩素処理が有機ハロゲンの新たな発生源となることが報告された^{1,2)}。これら化合物には水系の典型的汚染物である揮発性有機ハロゲン (VOX) やトリハロメタン (THM) が含まれている。VOX (1, 1, 1-トリクロロエタン; 1, 1, 2-トリクロロエチレン; テトラクロロエチレンなど) は精密機械工場およびドライクリーニング等における洗浄剤として幅広く使用され、これらの生産工程、移送および貯蔵過程、取り扱い工程および最終使用時にその一部が環境中へ移行し、地下水や地表水汚染を引き起こした。一方、THM (クロロホルム; プロモジクロロメタン; ジプロモクロロメタン; プロモホルム) は水道原水に含まれる天然有機物 (フミン酸など) と塩素とが反応して生成する VOX の一種である。有害微生物やウイルスによるリスクを水道水から取り除くため³⁾に、今後も塩素による消毒が必要であり、代替消毒システムが開発されない限り THM の生成から逃れることはできない。人に対する潜在的な健康影響^{4,5)}を考えると、水道水に存在する VOX を含めた有機ハロゲン化合物に対して今後も十分な監視が必要である。

塩素処理水中の THM の測定技術はこれまで多数報告されており、液/液抽出 (LLE) 法またはヘッドスペース (HS) 法-電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフィー (GC/ECD) による分離・検出が一般的であった^{1,2,6-8)}。しかし、これらの測定法は、その後、様々な問題を抱えていることが指摘されている⁹⁾。近年、試料水から直接またはそのヘッドスペースから THM をシリンジ内面にコーティングした吸着剤などへ濃縮する固相抽出法 (SPE, SPME)^{8,10,12)} および試料水に清浄ガスを通気することによって THM のみを活性炭フィルター¹³⁾、Tenax GC/Carboxen 1000 吸着剤¹⁴⁾ またはキャピラリーカラムの固定相液体¹⁵⁾ に濃縮するパージ&トラップ (P/T) 法などが確立された。更に、放射線源であるために使用制限の多い GC/ECD に代わって GC-質量分析計 (GC/MS) が用いられ、選択イオンモニタリング (SIM) による高感度検出システムが確立された¹⁶⁾。現在、これらは公定法¹⁶⁻¹⁸⁾ として P/T-GC/MS, HS-GC/MS および LLE-GC/ECD が水中の THM 分析に利用されている。

塩素処理水中の有機ハロゲンによる負荷を軽減するために、適正な塩素処理管理手法の開発が必要である。今日、難揮発性有機ハロゲンの測定法として活性炭吸着/高温燃焼/微量電量滴定が行われ、活性炭吸着有機ハロゲン (AOX) または全有機ハロゲン (TOX) として報告されている¹⁹⁻²²⁾。一方、THM の分析法として上に述べた公定法の他、最近、水中有機ハロゲン連続モニタリングの目的で試料導入部と GC/MS を直結したシステム

が報告されている^{9,23,24)}。しかし、GC/ECD は有機ハロゲンに対して比較的高感度であるが、実質的に検出できる成分はハロゲン元素置換数 3 個以上の化合物に限られている。また、GC/MS は高価であるばかりでなく、その維持管理費用および操作する分析者の熟練度が要求される。更に、水道水中の THM または全揮発性有機ハロゲン (TVOX) レベルの日内および週内変動に関するデータは、著者らの知る限り、報告されていない。

一方、古くから GC 検出器として使用されている電気伝導度検出器 (Hall detector system, electrolytic conductivity detector=HECD)²⁵⁻²⁸⁾ はハロゲン、窒素、イオウ原子を含む有機化合物に特異的に応答する。著者らはこれに着目し、GC による分離を省略して P/T 装置と直結させることにより、個々の VOX 濃度が低くても TVOX とすれば、簡易、迅速かつ高感度に検出できると考えた。本研究では、自動採水装置付き P/T-HECD システムを試作し、これを用いた塩素処理水中の TVOX 連続監視の可能性、および実際の水道水における TVOX レベルの変動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 試薬

ポンプから供給された空気をモレキュラーシーブおよび活性炭カラムで精製した後、パージガスとして使用した。水素ガスは (株) エステック社製の水素発生器 (GH2150A 型) から供給し、モレキュラーシーブにより精製した後、Hall detector の還元ガスとして使用した。Tenax GC (60/80mesh)/Carboxen 1000 (60/80mesh) は Supelco 社から購入し、濃縮管に充填して使用した。有機ハロゲン混合標準原液 (CHCl_3 , 2 mg/mL; CHBrCl_2 , 1 mg/mL; CHBr_2Cl , 4 mg/mL; CHBr_3 , 20 mg/mL; $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$, 0.5 mg/mL; $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, 0.2 mg/mL; $\text{CCl}_3\text{-CH}_3$, 0.1 mg/mL のメタノール混合溶液) は関東化学株式会社から購入した。使用時に開封した後、直ちにメタノールで希釈して検量線作成および添加回収実験に使用した。また、環境水質分析用 54 成分混合試料 (VOC-54) は東京化成工業から購入し、GC/MS の標準試料とした。2-プロパノール (特級試薬) は関東化学株式会社から購入し、HECD の循環溶液とした。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (5% 有効塩素含有) は関東化学株式会社から購入し、使用前に有効塩素濃度をヨウ素滴定法により測定し、0.1M リン酸緩衝液 (pH 7.0) で希釈して用いた。その他の無機試薬はいずれも市販特級品を使用した。

2. 2 P/T-HECD 装置

水中の TVOX を測定するための測定装置の概略を

Fig. 1に示す。本装置はオートサンプラー（DDK 社製 GAS-2A 型）、試料濃縮部（DKK 社製 GAS-30 型）および還元燃焼・検出部（Tracor/Varian Model 1000, Hall detector system）から構成される。このシステムのうち、水道水中の TVOX 測定に用いた装置は、本研究で試作した自動採水および自動パージを兼ねたもの（Fig. 1 の⑩）である。すなわち、2 ℓの鉄製容器下端から蛇口水を定流速（30m ℓ/min）で流し、その中間部から試料水50m ℓをテフロン製注射筒の先端部（Fig. 1-⑩）に定期的に採水した。この操作は3回繰り返して行い、注射筒を洗浄した。続いて、注射器の下端部からパージガスを通気し、TVOX を試料濃縮装置に導いた。

試料濃縮装置の濃縮管（15cm x 2mm i.d.）に Tenax GC と Carboxen 1000 を 8 : 7 の割合で充填してパージガ

ス中の TVOX 濃縮に用いた。パージガスは、23~25℃の範囲で、1 試料につき30m ℓ/min の流速で5分間通気した。試料濃縮装置内の無機ハロゲンガスは、TVOX 濃縮後に、25m ℓ/min の流速で2分間のドライパージにより除去した。吸着した TVOX は、濃縮管の温度を急速に250℃まで昇温させ、30m ℓ/min の流速で2分間パージして脱着回収した。還元燃焼炉・検出器に導かれた TVOX は、水素ガス気流（40m ℓ/min）中、ニッケル触媒を用いて850℃の還元炉内でハロゲン化水素に変換させた。生成したハロゲン化水素は2-プロパノール溶液に吸収させ、一定速度で測定セルに導いて電気伝導度の変化をパソコンに入力して測定した。

試料導入（S/V）、濃縮試料導入（CS/V）、濃縮管加熱（TH）、濃縮管冷却（TC）および試料吸引（VT, CD, VU）を組み合わせた操作システムのプログラムをパソコンで管理し、測定を行った。検量線作成およびモデル塩素処理水中の TVOX 測定における装置の操作プログラムを Table 1 に、水道水中の TVOX 連続測定におけるそれを Table 2 に示した。

Fig. 1 Apparatus for purge & trap - Hall detector system

- ① water sample; ② purge gas (purified air); ③ concentration tube (Tenax GC/Carboxen 1000); ④ recovery gas (H₂); ⑤ reduction furnace (Ni catalyst); ⑥ HECD cell; ⑦ absorbent (2-propanol); ⑧ pump; ⑨ recorder; ⑩ automatic water sampling device

2. 3 P/T-GC/MS 装置

2. 2で述べた P/T 装置に、GC/MS 装置（HP5971型、HP 社製）を直結し、水道水中の揮発性有機化合物（VOC）を測定した。使用したキャピラリーカラムおよびその他の測定条件は既報^{29）}と同様である。

2. 4 モデル塩素処理水の調製、水道水の採水およびこれらの水中 TVOX 測定

予備実験に用いたモデル塩素処理水を調製するため、試料水を2001年5月27日に江戸川および荒川から採水した。江戸川および荒川河川水の水温は、それぞれ、20℃および22.8℃、pHが6.72および7.28、化学的酸素要求量（COD）が2.96および3.24mg/ℓであった。江戸川および荒川河川水の24時間塩素要求量は、それぞれ、

Table 1 Program of TVOX measurement for model chlorinated water

Step	Time	S/V	CS/V	TH	TC	VT	VD	VU
	0.1				on		Pulse	
Purge & trap	1	on						
Dry purge	5							Pulse
Thermal desorption Start	7	off	on	on	off	Pulse		
Thermal desorption Stop	11		off	off	on			
Re-start	15							

Table 2 Program of TVOX measurement for drinking water

Step	Time	S/V	CS/V	TH	TC	VT	VD	VU
Sampling	0.1					Pulse		
Concentration start	5				on			
Purge & trap	6	on					on	
Dry purge	12						off	
Thermal desorption Start	14	off	on	on	off			
Thermal desorption Stop	18		off					
Cool tapping tube	20			off		on		
Re-start	60							

10mg/ℓおよび15mg/ℓであった。それぞれの河川水10mℓと0.1Mリン酸緩衝液(pH 7.0) 1mℓを15mℓバイアル瓶に入れ、テフロンコーティングのセプトラムとアルミナキャップで密栓した後、これらを試料濃縮部に直結したオートサンプラーに装着した。それぞれのバイアル瓶に有効塩素の初期濃度が20mg/ℓとなるようにマイクロシリンジで次亜塩素酸ナトリウム溶液をすばやく加えて反応開始とし、2.2の方法でTVOXを測定した。

水道水は東京理科大学薬学部校舎(東京都新宿区、地下の20トン受水槽からポンプで5階の2トン高架水槽へ汲み上げ、各階に配水)の蛇口から2001年6月および2002年10月に、常時、流水状態にして採水した。水温は、それぞれ、23～25℃および15～17℃であった。蛇口水のpHは6.8～7.1、それらの遊離型残留塩素濃度は6月の水道水が平均0.6mg/ℓ、10月のそれが平均0.45mg/ℓを示した。これらの水道水から1時間ごとに50mℓを自動採水器に取込み、2.2の方法でTVOXを測定した。

3. 結果および考察

3.1 システムブランク、検出下限、定量下限

試料水中のTVOX測定に先立ち、装置の基本性能としてシステムブランク、検出下限および定量下限を求めた。検出および定量下限値は、検量線作成時の最低注入量である0.05μg-ClのTVOXを5回測定して求めた。コンピュータ処理で得られたシステムブランクに近い低レベル(0.03μg-Cl)および高レベル(2.0μg-Cl・TVOX)注入の測定例をFig.2に示した。HECDによって検出されるTVOXピークは保持時間0.39分(システムブランクに近い量では0.2分)に現われ、その後に僅かなテーリングも見られたが、定量に支障を与える形状でないと判

断した。標準偏差の3倍を検出下限値、10倍を定量下限値としたとき、それぞれの値は0.03μg-Clおよび0.10μg-Cl・TVOXとなった。

検量線は、2.4に従って、Milli-Q水10mℓに有機ハロゲン混合溶液の一定量をマイクロシリンジで注入して調製し、TVOXを測定して作成した(Fig.3)。TVOXは有機ハロゲンの組成比からハロゲン化水素の生成量を計算して求めた。検量線は、TVOXの注入量をx軸に、電気伝導度の応答をy軸にプロットしたところ、0.10～3.50μg-Cl TVOX量の範囲で良い直線性を示した。我が国の水道水質基準値¹⁸⁾がT-THMとして0.100mg/ℓであるところから、Table1およびTable2に示した操作条件でモデル塩素処理水(10mℓのとき、10～350μg-Cl/ℓ)及び水道水(50mℓのとき、2～70μg-Cl/ℓ)のTVOX監視に十分対応できる測定システムであると判断した。

3.2 モデル塩素処理水中のTVOX生成曲線

水温20℃、pH 7.0および初期塩素濃度を20mg/ℓとして塩素処理したときの、江戸川および荒川河川水のTVOX生成ポテンシャル曲線をFig.4に示す。いずれの試料水も塩素処理開始の直後から急激なTVOX濃度の上昇が24時間まで観察され、その後、緩慢な増加が認められた。TVOX生成ポテンシャルは採取した河川水の水質を反映しており、CODや24時間塩素要求量に依存し(2.4参照)、更に河川水に含まれる有機物と塩素との接触時間が長いほど高くなる傾向を示した。TVOX生成ポテンシャルが上流から下流にかけてCODの増加に伴って高くなる傾向が、1986年の多摩川河川水を20℃、pH 7、初期塩素濃度10mg/ℓの条件で、24時間に亘り、塩素処理したときにも観察されている^{20,21)}。

実際の浄水処理施設においては、原水を沈殿およびろ

Fig. 2 Example of TVOX measurements by means of purge & trap-Hall detector system for low concentration ($0.03 \mu\text{g-Cl}$) and high concentration ($2.0 \mu\text{g-Cl}$) of TVOX in water (50 mL)

Fig. 3 Calibration curve of TVOX obtained using purge & trap-Hall detector system

過処理した後に、処理水への塩素注入を行うのが一般的である。また、特に有機汚濁が高い場合を除いて、塩素の注入量は 10 mg/l 以下として運転されている。本実験では、沈殿およびろ過を省略し、初期塩素濃度 20 mg/l のモデル塩素処理水を調製したため、Fig. 4のような高いTVOX生成ポテンシャルが得られたと考えられる。浄水処理施設から塩素消毒水が水道管（配水管、給水管）を経て、一般家庭の蛇口に至るまで、1日から7日を必要とする。最長7日間のTVOX生成ポテンシャルを100%とすると、いずれのモデル試料水も、1日後に約

Fig. 4 Formation of TVOX during chlorination of neutral water samples at 20°C
Curve A=the Ara River, Curve B=the Edo River. Initial concentration of available chlorine = 20 mg/l

54%、3日後に約75%に達することが分った (Fig. 4)。これらの結果から、水道管に滞留する間にも TVOX 生成の進行していることが示唆される。また、自動採水装置付き P/T-HECD 装置による連続測定は24時間だけでなく一週間以上の連続測定にも適用できると考えられた。

3. 3 水道水中 TVOX の連続測定および GC/MS 測定

蛇口流量を 30 mL/min とし、1時間ごとにその 50 mL を自動採水装置で採取して水道水の TVOX レベルを自動採水装置付き P/T-HECD 装置により測定した。TVOX レベルの週内変動が大きい2001年6月19日から6月28日の測定例、および週内変動が比較的小さい2002年10月23日から10月31日までの測定例を Fig. 5 に示した。6月の試料水の TVOX レベルは中旬（平均 $15 \mu\text{g-Cl/l}$ ）から下旬（平均 $30 \mu\text{g-Cl/l}$ ）にかけて、徐々に、上昇する傾向が認められた (Fig. 5 A)。結果は示していないが、7月2日の夕方から4日の早朝にかけて、TVOX 濃度は平均 $50 \mu\text{g-Cl/l}$ に達した。また、2002年秋期の TVOX レベルは日内変動があるものの、大きな週内変動は認められなかった (Fig. 5 B)。

水道水中の TVOX レベルは主に VOX 前駆体濃度、塩素の注入量、pH、水温および接触時間に依存する。微生物活動が活発になる初夏から夏は、塩素注入量の増加と水温上昇によって TVOX の生成量が多くなり、結果として TVOX 濃度の上昇 (Fig. 5 A) が生じたと考えられる。浄水処理施設で行われている通常の塩素消毒では原水中の炭水化物、タンパク質および脂肪酸から VOX の生成が認められないものの、あらかじめ、これら有機物を河川底質微生物で分解させてから塩素処理すると、その初期段階で AOX とともに VOX の一種；クロロホルムが多

Fig. 5 Variation of TVOX concentrations in drinking water during early summer season (A) in 2001 and fall season (B) in 2002

量に生成することが報告されている²⁰⁾。従って、微生物活動による TVOX 前駆有機物の生成も、6 月から 7 月にかけての TVOX レベル上昇の一因になると考えられた。

水道水における TVOX レベルの日内変動を見ると、いくつかの例外を除いて、夜間、特に 0 時前後が高レベルに、逆に、昼間、特に 12 時前後が低レベルになる傾向が見られた (Fig. 5)。この傾向は TVOX 測定を行った都市域における水道水の使用実態を反映したものと考えられる。すなわち、都市活動の活発な昼間は水道水の使用量が多く、一方、人口の少ない夜間はその使用量が減少し、結果的に、貯水槽内における水道水の滞留時間に比例した TVOX レベルの変化として説明できる。さらに、昼間と夜間の TVOX レベルの顕著な日内変動が 6 月後半 (Fig. 5 A) から 7 月にかけて認められた。これらの現象は、水温が 24℃ 以上になると蛇口水の THM レベルが浄水処理施設の塩素消毒直後のそれに比べて 1.2 から 1.8 倍高くなったとする報告例³⁰⁾および高層建築物の貯水槽を経た蛇口水の THM レベルが貯水槽に入る前のそれに比べて高くなったとする報告例³¹⁾と一致する。

P/T-GC/MS 法による水道水中の揮発性有機化合物 (VOC) の測定例 (2001 年 6 月 27 日 12 時) を Table 3 に示した。全 VOC 濃度は 33.4 $\mu\text{g}/\ell$ であり、その組成は THM : 96.9%, その他の VOC : 0.83%, ベンゼン, トルエンおよびアルキルベンゼン : 2.17% であることが

Table 3 GC/MS determinations of volatile organic hydrocarbons in drinking water sampled at June 28th, 2001

Compound measured	Concentration ($\mu\text{g}/\ell$)	Compound measured	Concentration ($\mu\text{g}/\ell$)
methylene chloride	0.11	tetrachloroethene	0.03
t-1,2-dichloroethene	ND	dibromochloromethane	5.15
1,1-dichloroethene	ND	ethylbenzene	0.20
c-1,2-dichloroethene	ND	1,3-xylene	0.08
chloroform	16.79	1,2-xylene	0.06
1,1,1-trichloroethane	0.02	styrene	0.02
tetrachlorocarbon	0.03	bromoform	0.49
benzene	0.08	n-propylbenzene	0.01
1,2-dichloroethane	ND	1,3,5-trimethylbenzene	0.01
trichloroethene	0.05	1,2,4-trimethylbenzene	0.05
1,2-dichloropropane	ND	1,4-dichlorobenzene	0.03
bromodichloromethane	9.95	1,2-dichlorobenzene	0.01
toluene	0.22	1,2,4-trichlorobenzene	0.01
t-1,3-dichloropropene	ND	hexachlorobutadiene	ND
1,1,2-trichloroethane	ND	total VOC	33.40

分った。ところで、水中 THM 等の P/T-GC/MS 法による測定値は化合物濃度 ($\mu\text{g}/\ell$) で、一方、P/T-HECD 法によるそれは $\mu\text{g-Cl} \cdot \text{TVOX}/\ell$ で表示される。1THM 分子から 3 分子のハロゲン化水素が生成することおよび実測された THM 組成から計算した値は $29.4 \mu\text{g-Cl}/\text{TVOX}/\ell$ となった。Table 3 (THM レベル, $32.4 \mu\text{g}/\ell$) と Fig. 5 A (6 月 27 日正午前後, $30 \mu\text{g-Cl} \cdot \text{TVOX}/\ell$) の結果に大きな差異がないことから、水道水や他の塩素処理水中の THM の監視に、簡易、迅速かつ高感度の自動採水装置付き P/T-HECD 法が十分に適用可能であると考えられる。

要 約

塩素処理水中の TVOX レベルを簡易、迅速かつ高感度でモニタリングするための分析システムを試作し、その基本性能、モデル塩素処理水および水道水への適用を検討した。本分析システムは自動採水装置、P/T および HECD から構成されている。精製空気て試料水をパージし、Tenax GC/Carbosen 1000 を充填した濃縮管に TVOX を吸着濃縮した後、 250°C で加熱脱着して検出装置に導入した。検出装置内で、ニッケル触媒および水素ガス気流中、 850°C で TVOX をハロゲン化水素に還元熱分解して循環プロパノール溶液に溶解させ、その電気伝導度の変化を測定した。本分析装置は塩素処理水中に $\mu\text{g}/\ell \sim \text{mg}/\ell$ の濃度範囲で存在する TVOX 測定に適用できることが分った。この分析システムをモデル塩素処理水および水道水の TVOX レベルのモニタリングに応用し、その生成ポテンシャル、日内、週内および季節変動に関する情報を得ることが出来た。

文 献

- 1) Rook, J.J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *J. Water Treat. Exam.*, **23**, 234-243 (1974)
- 2) Bellar, T.A. and Lichtenberg, J.J.: Determining volatile organics at the microgram per litre levels by gas chromatography. *J. Am. Water Works Assoc.* **66**, 703-711 (1974)
- 3) Rodriguez, M.J. and Serodes, J.B.: Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distributed systems. *Water Res.*, **35**, 1572-86 (2001)
- 4) EPA, National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-Products Notice of Data Availability; Office of Ground Water and Drinking Water, 1998.
[<http://www.epa.gov/OGWDW/mdbp/dis.html>]
- 5) Geter, D.R., George, M.H., Moore, T.M., Kilburn, S.R., Huggins-Clark, G. and DeAngero, A.B.: The effects of a high animal fat diet on the induction of aberrant crypt foci in the colons of male F344/N rats exposed to trihalomethanes in drinking water. *Toxicology Letters*, **147**, 245-252 (2004)
- 6) Castello, G., Gerbino, T.C. and Kanitz, S.: Sensitivity and linearity of headspace and liquid-liquid extraction techniques for gas chromatographic analysis of halocarbons in water. *J. Chromatogr. A*, **351**, 165-175 (1986)
- 7) Garcia, C., Tiedra, P.G., Gomez, J.A. and Garcia-Vilanova, R.J.: Evaluation of the liquid-liquid extraction technique and application to the determination of volatile halo-organic compounds in chlorinated water. *J. Chromatogr. A*, **605**, 251-255 (1992)
- 8) Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D. and Nikolaou, A.D.: Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere*, **45**, 275-284 (2001)
- 9) Zoccolillo, L., Amendola, L., Cafaro, C. and Insogna, S.: Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, **1077**, 181-187 (2005)
- 10) Stack, M.A., Fitzgerald, G., O'Connell, S. and James, K.J.: Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, **41**, 1821-1826 (2000)
- 11) Cho, D.-H., Kong, S.-H. and Oh, S.-G.: Analysis trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.*, **37**, 402-408 (2003)
- 12) Vola-adisak, N. and Varanusupakul, P.: A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *J. Chromatogr. A*, **1121**, 236-241 (2006)
- 13) Cassan, D., Mercier, B., Castex, F. and Rambaud, A.: Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere*, **62**, 1507-1513 (2006)
- 14) Wallace, L., Zweidinger, R., Erickson, M., Cooper, S., Whitaker, D. and Pellizzari, E.: Monitoring individual exposure. Measurements of volatile organic compounds in bleaching zone air, drinking water, and exhaled breath. *Environ. Intern.*, **8**, 269-282 (1982)

- 15) Kampioti, A.A. and Stephanou, E.G.: Simultaneous determination of halogenated neutral and acidic disinfection by-products in drinking water by closed-loop stripping extraction and capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **857**, 217-229 (1999)
- 16) USEPA Method 524-2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectroscopy, USEPA, Cincinnati, OH, 1995
- 17) USEPA Method 551.1, Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection, USEPA, Cincinnati, OH, 1998
- 18) 水道水質基準に関する省令, 平成15年厚生労働省令第101号, 2002年5月30日
- 19) Sjostrom, L., Radestrom, R., Carlberg, G. E. and Kringstad, A.: Comparison of two methods for determination of total organic halogen (TOX) in receiving waters. *Chemosphere*, **14**, 1107-1113 (1985)
- 20) Onodera, S., Nishikawa, T. and Suzuki, S.: Chemical changes of organic compounds in water: XIV Characterization and determination of halogenated organics formed during chlorination of water from the Tama River. *J. Chromatogr. A*, **409**, 259-290 (1987)
- 21) Onodera, S., Nishikawa, T., Igarashi, K., Nishimura, A. and Suzuki, S.: Halogenated organics: Their presence and potential formation in the Tama River, Japan. *J. Contam. Hydrol.*, **9**, 155-173 (1992)
- 22) Onodera, S., Nagatsuka, T., Rokuhara, T., Asakura, T., Hirayama, N. and Suzuki, S.: Re-evaluation of solid-phase adsorption and desorption techniques for isolation of trace organic pollutants from chlorinated water, *J. Chromatogr. A*, **642**, 185-194 (1993)
- 23) Brown, M.A. and Emmert, G.L.: On-line monitoring of trihalomethane concentrations in drinking water distribution systems using capillary membrane sampling-gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **555**, 75-83 (2006)
- 24) Brown, M.A., Miller, S. and Emmert, G.L.: On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Anal. Chim. Acta*, **592**, 154-161 (2007)
- 25) Cochrane, W.P., Wilson, B.P. and Greenhalgh, R.: Determination of sulphur- and chlorine-containing pesticides with electrolytic conductivity detector. *J. Chromatogr. A*, **75**, 207-218 (1972)
- 26) Lawrence, J.F. and Ryan, J.J.: Comparison of electron-capture and electrolytic-conductivity detection for the gas-liquid chromatographic analysis of heptafluorobutyl derivatives of some agricultural chemicals. *J. Chromatogr. A*, **130**, 97-102 (1977)
- 27) Driscoll, J.N., Conron, D.W. and Ferioli, P.: Comparison of a new electrochemical detector for gas chromatographic analysis with the electrolytic conductivity detector. *J. Chromatogr. A*, **302**, 269-276 (1984)
- 28) Mu, H., Wesen, C., Odenbrand, I. and Wahlund, K.-G.: Response factors of organochlorine compounds in the electrolytic conductivity detector. *J. Chromatogr. A*, **849**, 285-292 (1999)
- 29) 星 純也, 泉川 碩雄, 前田 恒昭, 森田 昌敏, 田邊 潔: 揮発性有害大気汚染物質自動分析装置による長期連続測定およびキャニスター法との比較, 環境化学, **11**, 193-204 (2001)
- 30) Toroz, I. and Uyak, V.: Seasonal variation of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination*, **176**, 127-141 (2005)
- 31) Takahashi, Y., Onodera, S., Morita, M. and Terao, Y.: Concentrations and compositions of halogenated disinfection by-products in drinking water after passing through a receiving tank and an elevated tank. *Environ. Sciences*, **10**, 247-259 (2003)