

[ノート]

メチル誘導体化-GC/MS/MS法を用いた水道水中のジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の高感度分析法に関する研究

川 元 達 彦* 巻 幡 希 子

Development of Sensitive Analytical Method of Dichloroacetic acid and Trichloroacetic acid in Tap Water by Methyl Derivatization and GC/MS/MS

Tatsuhiko Kawamoto* and Nobuko Makihata

Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

SUMMARY

During the water purification process, various disinfection by-products (DBPs), such as haloacetic acids (dichloroacetic acid(DCAA) and trichloroacetic acid(TCAA)) and trihalomethane, are formed by chlorination. DCAA and TCAA are listed as Surveillance Item which are regulated by Ministers Order. For safety reservation of tap water, the high sensitive and accurate analytical method of DCAA and TCAA by the chemical ionization(CI)-GC/MS/MS was established. The limits of detection for DCAA and TCAA by using this method were $0.02 \mu\text{g/L}$ and $0.05 \mu\text{g/L}$ respectively.

I はじめに

浄水処理過程における塩素処理や高度浄水処理としてのオゾン処理により種々の消毒副生成物が生成する¹⁻⁴⁾。

著者らは、今までに兵庫県下の水道水中の消毒副生成物の実態調査結果から、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の検出濃度が高い傾向にあり、特にジクロロ酢酸では指針値レベルで推移する地点があることを明らかにし、注目してきた^{5,6)}。

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸は、現行の水道法では監視項目に位置づけられているが^{7,8)}、2003年5月30日付の水道法省令改正では、その毒性等から新たに

基準項目に位置づけられることとなった⁹⁾。

一方、水道水中にはジクロロ酢酸を含めた9種類の塩素、臭素に置換されたハロ酢酸の存在が認められ、これらの物質は構造的にも類似していることから、分離能の優れたキャピラリーカラムにおいても十分な分離が得られないケースがあるため、GC/ECD法と比べてGC/MSの適用^{5,6,10)}は重要となる。さらに、近年ではガスクロマトグラム上で分離が不十分の場合や夾雑物の影響がある場合に、目的物の微量分析にMS/MS法が注目され、様々な分野に応用されてきている¹¹⁻¹³⁾。

また、ハロ酢酸は不揮発性物質であるため、分析にはメチル誘導体化が必要であることから、正確なメチル化反応条件の確立は精度の高い分析結果を得るために必要不可欠な条件である。

ここでは、水道法省令改正で基準項目として規制されるジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸について、高感度な分析法を開発する目的からメチル誘導体化条件の確立、化合物の分子イオン等の質量情報が得られる化学イオン

水質環境部

* 別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29
兵庫県立健康環境科学研究所センター
水質環境部 川 元 達 彦

化 (CI) 法と高感度化を目的とした MS/MS 法を組み合わせた CI-GC/MS/MS 法の適用について、繁用される電子イオン化 (EI) 法の GC/MS 法と比較検討した。また、この分析法を用いて、兵庫県水道水質管理計画に基づいた監視地点におけるジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸濃度の測定結果についても併せて報告する。

II 方 法

1. 試薬および試料等

1) ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸標準溶液: ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸標準品 (和光純薬工業社製, 水質試験用 1,000 $\mu\text{g/L}$ 標準溶液) をいずれもメタノールで希釈して 100 $\mu\text{g/L}$ の標準原液を調製した。この標準原液をメタノールで適宜希釈し、各種実験に必要な標準溶液を調製した。メチル誘導体化には市販の 10% トリメチルシリルジエタノール (TMSD, MW114.2) 試薬 (GL-サイエンス社製) を用いた。

2) ジクロロ酢酸メチルおよびトリクロロ酢酸メチル標準溶液: ジクロロ酢酸メチル, トリクロロ酢酸メチル (Riedel-de Haën 社製, 液体品) をいずれも *tert*-ブチルメチルエーテル (MTBE) で溶解して 1,000 $\mu\text{g/L}$ の標準原液を調製した。この標準原液を MTBE で適宜、希釈して、メチル化反応条件であるカルボン酸のメチル誘導体化の検討に用いた。

3) 精製水: Milli Q SP.TOC (ミリポア社製) で精製したものを用いた。

4) 水道原水: 添加回収実験用に用いた水道原水は T 市の地下水を採取した。pH, 残留塩素の測定については上水試験方法¹⁴⁾に準拠して行った。

5) 塩化ナトリウム: 塩化ナトリウム (和光純薬社製) は電気炉で 500°C, 5 時間乾燥した後、使用時までデシケター中にて保存した。

その他の試薬はすべて市販の特級品を用いた。

6) 有機溶媒: MTBE は関東化学社製の水質試験用を、メタノール, *n*-ヘキサンは残留農薬試験用 2000 (和光純薬社製) を用いた。

2. GC/MS 分析

2-1) 測定条件

ガスクロマトグラフ注入口を低温から高温まで制御可能、しかも熱に不安定な測定物質にも対応できる Temperature Programmable Inlet (TPI) オンカラム注入法を採用した。

GC/MS の測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 GC/MS operation conditions

【GC】

Injection method: TPI on column injection
Injection temp.: 35°C (1.5 min) $\rightarrow$ 200°C (100°C/min)
Coolant: liquid CO₂
Oven temp.: 35°C (7 min) $\rightarrow$ 220°C (10°C/min)
Carrier gas: Helium, 40 cm/sec (EPC)
Column: Vocol (film thickness: 1.5 μm , 1.30 m, i.d.: 0.25 mm)

【MS】

Ion source temp.: EI: 200°C, CI: 150°C (methane)
Transferline temp.: 275°C
Emission current: 285 μA
Ionization volt: 70 eV
Mass range: 50–650 (m/z)

【MS/MS】

Excitation voltage: 0–1 volt, Mass range: 40–350 (m/z)

2-2) メチル誘導体化条件の確立

TMSD 試薬によるメチル化反応を、反応温度 20°C, 反応時間は 60 分で一定の条件下で、反応モル濃度との関係を検討した。

カルボン酸 0.0001 mmol (ジクロロ酢酸で 12.9 mg/L, トリクロロ酢酸で 16.5 mg/L) に対して TMSD 試薬を 0.00013 mmol (1.3 倍量, TMSD 試薬は 10% 溶液であるため, 1 mL が 1.3 mmol に相当), 0.001 mmol (10 倍量), 0.002 mmol (20 倍量), 0.003 mmol (30 倍量), 0.005 mmol (50 倍量), 0.01 mmol (100 倍量) 添加し、メチル化反応生成率をジクロロ酢酸メチルおよびトリクロロ酢酸メチルから求めた。

2-3) 電子イオン化 (EI) 法と化学イオン化 (CI) 法によるマススペクトルの比較

イオン源温度、反応ガス以外はすべて同一の分析条件とした (Table 1)。ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸 1 mg/L 混合標準溶液と TMSD 溶液 (モル濃度比 100 倍量以上) を 20°C, 60 分間反応させた溶液について、マススペクトルを比較検討した。

2-4) MS/MS 条件の最適化

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸分析における高感度化を図るため、MS/MS 条件の検討を行った。

MS/MS によりプリカーサーイオンからプロダクトイオンが生成するが、プリカーサーイオンとプロダクトイオンの選定のために MS/MS を行う際の励起エネルギー (EV: Excitation voltage) を 0–1 volt の範囲で、最適化条件の検討を行った。

3. 水中ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の溶媒抽出-誘導体化-GC/MS/MS 分析

水中ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸の溶媒抽出は上水試験方法¹⁴⁾および既報^{5,6)}に従って行い、メチル誘導体化は市販の TMSD 試薬を用いた。これらの概略を以下

に示す。

試料水 50mL (またはジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸として 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 $\mu\text{g/L}$ を含むように再精製水を加えて 50mL としたもの) を共栓付試験管 50mL に採り, 硫酸酸性下 ($\text{pH} < 1$) , MTBE 2.0mL と塩析剤としての塩化ナトリウム 15g を加えて 5 分間激しく振とうした。5 分間静置後に, 有機層を分取して無水硫酸ナトリウムによって脱水した。これに, TMSD 試薬 10 μL , メタノール 10 μL を添加し, 室温で 60 分間放置したメチル化反応液を検液とした。

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸分析のための検量線作成および定量にあたっては, CI-GC/MS/MS 法により測定を行った。

本法における添加回収実験の平均回収率と変動係数は, 3 回の繰り返し実験により求めた。

4. 水道水中のジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の実態調査

兵庫県水道水質管理計画に基づいた水質監視地点のうち, 監視 3 地点 (水源種別: 河川水 1 地点(A), 伏流水 1 地点(B), 浅井戸 1 地点(C)) の水道水を, 2000 年 6 月 27 日, 同年 10 月 24 日, 2001 年 6 月 26 日, 同年 10 月 23 日, 2002 年 6 月 25 日, 同年 10 月 22 日の計 6 回採水したものを利用した。

各地点から採取した水道水をアスコルビン酸ナトリウムによって脱塩素した後の試料水 50mL を II の 3. の方法に従って溶媒抽出を行い, メチル誘導体化反応を行ったものを分析用検液とした。

III 結果および考察

1. GC/MS によるジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の分析法について

1) メチル誘導体化条件の確立

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸と TMSD 試薬との反応モル濃度比と反応率について, それぞれのメチル化体を用いて検討を行った (Fig. 1) 。ハロ酢酸のカルボン酸のモル比 1 に対して, TMSD 試薬を 1.3, 10, 20, 30, 50, 100 倍量を個別に添加したところ, 反応率 (%) はジクロロ酢酸でそれぞれ 81, 97, 100, 101, 102, 100% ($n=3$, 平均値) であり, トリクロロ酢酸でそれぞれ 79, 96, 100, 103, 102, 100% ($n=3$, 平均値) であった。従って, 少なくとも 20 倍量 (モル比) 以上添加すれば, 反応は 20°C, 60 分で定量的に完結することが分かった。また, 両メチル化体は 24 時間安定であることを既に報告⁵⁾しているが, 検水中の分析には, ジクロロ酢酸,

トリクロロ酢酸以外に 7 種類のハロ酢酸の存在 (クロロ酢酸, ブロモ酢酸, ブロモクロロ酢酸, ブロモジクロロ酢酸, ジブロモ酢酸, ジブロモクロロ酢酸, トリブロモ酢酸) が考えられること, 反応を短時間で完結させる目的から, 100 倍量以上の大過剰の TMSD 試薬の添加を至適条件とした。また, 本法はグアニジン関連試薬から調製するジアゾメタンと比べて簡便であり, 分析操作時間の短縮化につながった。

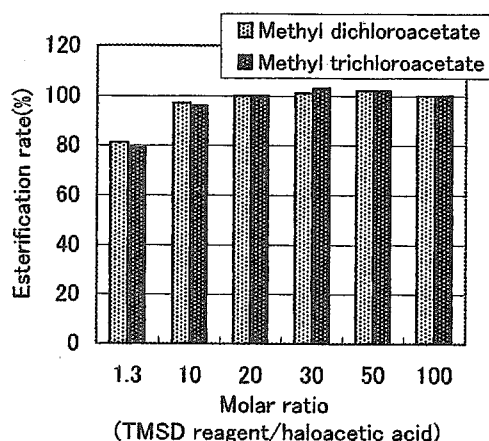


Fig. 1 Relation between the esterification rate and the molar ratio of TMSD reagent to haloacetic acid (dichloroacetic acid and trichloroacetic acid)

2) EI-GC/MS クロマトグラムとマススペクトルの解析

ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸の 1 mg/L 標準混合溶液のメチル誘導体化後の GC/MS トータルイオンクロマトグラムとそのマススペクトル Fig. 2 に示す。ジクロロ酢酸メチルは 16.57 分に検出され, トリクロロ酢酸メチルは 19.43 分に検出された。

ジクロロ酢酸メチルの EI マススペクトルは, m/z 83 がベースピークとして検出されたが, これは $[\text{CHCl}_2\text{-COOCH}_3]$ の開裂と水素原子の脱離した $[\text{Cl}_2\text{C}]^+$ の質量数と推定され, この化合物に特徴的なイオンとして検出された。また, m/z 84, 87 も塩素の同位体として比較的強いピーク強度で検出された。トリクロロ酢酸の EI マススペクトルは m/z 117 でベースピークが検出されたが, これは $[\text{CCl}_3\text{-COOCH}_3]$ の開裂によって生成した, $[\text{Cl}_3\text{C}]^+$ の質量数と推定され, この化合物に特徴的なイオンとして検出された。また, m/z 119, 121 も塩素の同位体として比較的強いピーク強度で検出された。これらの特徴的なイオンをそれぞれジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の EI-GC/MS 法による定量に用いるイオンとした。なお, これらの定量に用いるイオンは, 他の 7 種類のハロ酢酸とは保持時間でも区別されることから, 定量には問題とならないことを確認している。

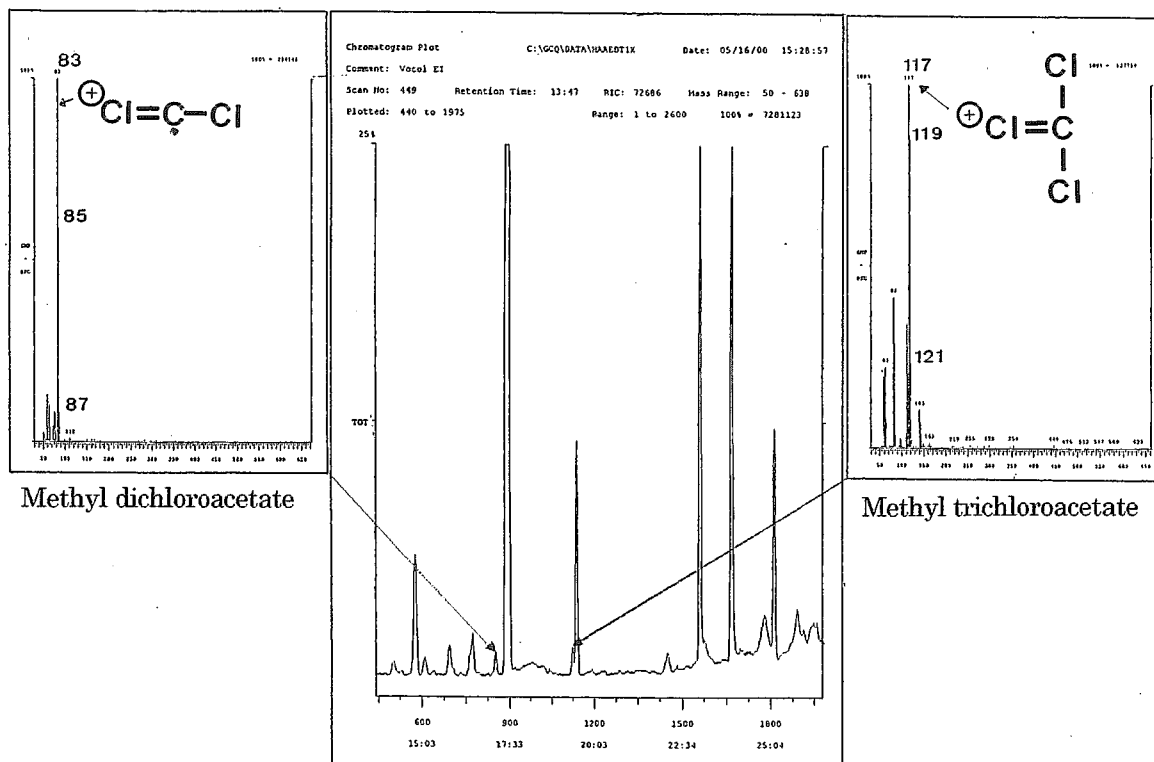


Fig.2 EI-GC/MS total ion chromatogram and mass spectra of methyl dichloroacetate and methyl trichloroacetate

3) CI-GC/MS/MS の最適条件の設定

3-1) CI-GC/MS のスペクトルの検討

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸について、メタンを反応ガスとしたCIマススペクトルをFig. 3に示す。

ジクロロ酢酸メチルのCIマススペクトルは、 $[M-H]^+$ の m/z 143がベースピークとして検出され、同位体の m/z 145, 147も検出された。トリクロロ酢酸メチルのCIマススペクトルは $[M-H]^+$ の m/z 177が

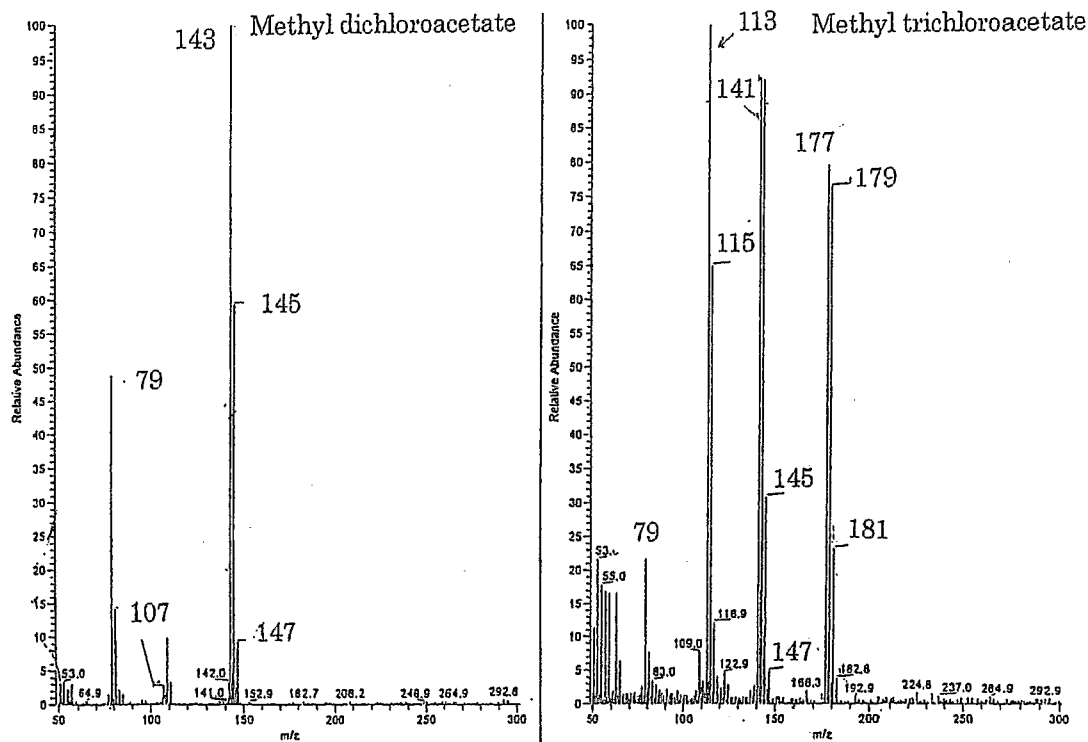


Fig. 3 CI-GC/MS spectra of methyl dichloroacetate and methyl trichloroacetate

比較的強いイオン強度で検出され、同位体の m/z 179, 181 も検出された。これらのイオンは、いずれも化合物に特徴的なイオン（分子プロトン化イオン）であり、化合物の同定に有効である。

3-2) CI-GC/MS/MS条件の最適化について

ジクロロ酢酸メチルに特徴的な m/z 143, トリクロロ酢酸メチルに特徴的な m/z 177 をプリカーサーイオンとして、0.5, 0.7 および 1.0 volt による開裂反応 (MS/MS) を行った際のマススペクトルをそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示した。ジクロロ酢酸メチルでは m/z 143 を 0.5 volt の励起エネルギー (EV) で開裂させると m/z 79, 107 が出現したが、 m/z 79 の方が強いピークとして検出された。0.7 volt, 1.0 volt と増すに従い、 m/z 143 の強度は減少し、 m/z 79 のピークがさらに強くあらわれた。 m/z 79 は $[\text{HCl} = \text{O}^+ - \text{CH}_3]$, m/z 107 は $[\text{H}_2\text{CCl} - \text{COOCH}_3]$ と推定している。トリクロロ酢酸メチルでは励起エネルギー (EV) を 0.5 volt とすると、 m/z 141 のピークがあらわれ、0.7 volt にすると m/z 177 は完全に消失し、 m/z 113 と m/z 141 が強く出現した。更に、1.0 volt にすると m/z 113 のピーク強度が増した。 m/z 113 は $[\text{CCl}_2 = \text{O}^+ - \text{CH}_3]$, m/z 141 は $[\cdot\text{CCl}_2 - \text{COOCH}_3]$ と推定している。

これらの現象を詳細に検討した結果を Fig. 6 に示す。ジクロロ酢酸メチルでは、0.7 volt において m/z 79 が最も強く出現し、トリクロロ酢酸メチルでは 0.6 volt で m/z 141 が最も強く出現したことから、これらのイオンをプロダクトイオンとして定量に用いた。

4) 定量および検出下限値

定量下限値を Signal/Noise (S/N) 比=10 として求めると、ジクロロ酢酸で $0.07 \mu\text{g/L}$, トリクロロ酢酸で $0.17 \mu\text{g/L}$ であった。検出下限値を S/N 比 = 3 から求めると、ジクロロ酢酸で $0.02 \mu\text{g/L}$, トリクロロ酢酸で $0.05 \mu\text{g/L}$ であった。分析手法の相違から定量、検出下

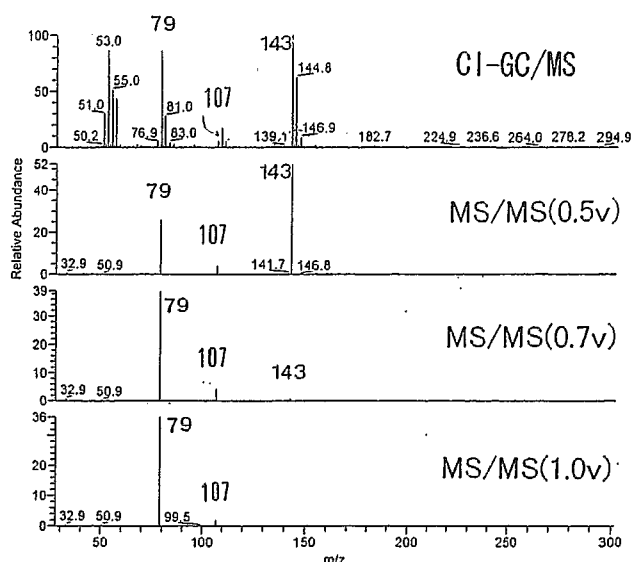


Fig. 4 CI-GC/MS/MS spectra of methyl dichloroacetate
Excitation voltage: 0.5, 0.7, 1.0 V

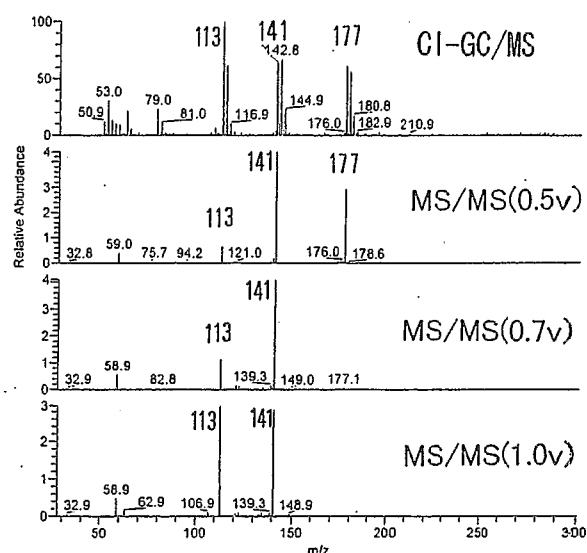


Fig. 5 CI-GC/MS/MS spectra of methyl trichloroacetate
Excitation voltage: 0.5, 0.7, 1.0 V

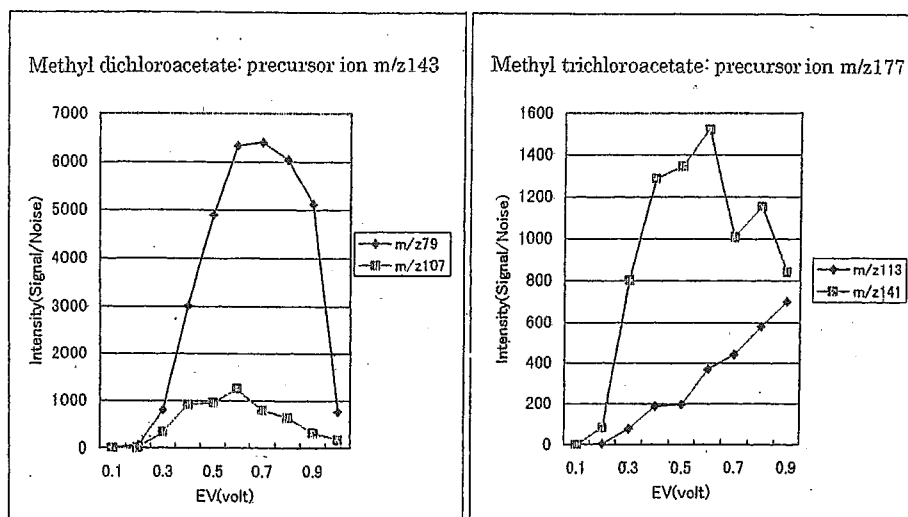


Fig. 6 Variation of the amount of generation from precursor ion to product ion with an increasing excitation voltage

限値の比較を単純には出来ないが、本法はEI-GC/MS法の検出下限値（ジクロロ酢酸：0.14 $\mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸：0.19 $\mu\text{g/L}$ ）との比較では、それぞれ7倍、4倍と高感度な結果が得られることが分かった（Table 2）。

Table 2 Limits of detection(LOD) and limits of quantitation(LOQ) of target compounds

	Dichloroacetic acid	Trichloroacetic acid
CI-GC/MS/MS		
LOD ($\mu\text{g/L}$)	0.02	0.05
LOQ ($\mu\text{g/L}$)	0.07	0.17
Precursor ion (m/z)	143	177
Product ion (m/z)	79	141
EI-GC/MS		
LOD ($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.19
LOQ ($\mu\text{g/L}$)	0.46	0.63
Monitor ion (m/z)	83, 85, 87	117, 119, 121

また、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の検量線の直線性を示す濃度範囲は、それぞれ0.07-10 $\mu\text{g/L}$ 、0.17-10 $\mu\text{g/L}$ であった。ジクロロ酢酸の直線回帰式は $Y=92.80X$ 、相関係数は $r=0.999$ であった。トリクロロ酢酸の直線回帰式は $Y=16.89X$ 、相関係数は $r=0.999$ であった。このようにジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸濃度とピーク面積値との相関係数は高い値を示し、濃度応答性の直線性が極めて良好であった。

以上のことから、本研究によりジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の検出は、ジクロロ酢酸の指針値20 $\mu\text{g/L}$ の1/1,000、トリクロロ酢酸の指針値300 $\mu\text{g/L}$ の1/6,000まで測定可能となり、バックグラウンドを抑えた低濃度レベルを検出する分析法であることが明らかとなった。

5) 添加回収実験

ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸について、0.50 $\mu\text{g/L}$ の濃度で添加回収実験を行った。回収率と変動係数をTable 3に示す。いずれの試料水においても105～108%と良好な回収率が得られた。また、変動係数も4%未満と再現性の高い結果であることを認めた。

Table 3 Recovery of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid by GC/MS/MS

		Dist. Water*	Ground water**
		R(%), CV(%)	R(%), CV(%)
Dichloroacetic acid	0.025 μg	105.3	106.4
Trichloroacetic acid	0.025 μg	106.4	108.4

*: Dist. Water: ss<1.0mg/L, pH6.9

**: Ground water. ss=1.0mg/L, pH7.0

なお、添加回収実験に用いた水道原水としての地下水

および精製水にはジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸は全く含まれていないことを確認している。

Fig. 7 に水道水から検出されたジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸のCI-GC/MS/MSクロマトグラムを示した。このクロマトグラムから、他の夾雑物は全く検出されず、両化合物は鋭いピークとして検出できることが分かった。

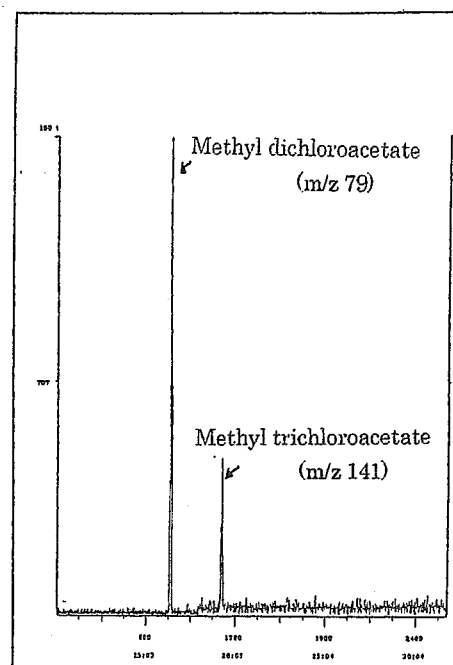


Fig. 7 CI-GC/MS/MS chromatogram of methyl dichloroacetate and methyl trichloroacetate in tap water

Methyl dichloroacetate: production ion m/z79 (EV, 0.7V)

Methyl trichloroacetate: production ion m/z141 (EV, 0.6V)

2. 水道水中ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸濃度の実態調査

本研究において開発を行った正確かつ高感度なメチル誘導体化-GC/MS/MS法を兵庫県下の水道水質監視3地点の水道水に適用し、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸濃度の測定を行った。

水道水中の実態調査の結果、水中ジクロロ酢酸の濃度範囲は、河川水を水源とするA地点の水道水で2.27～6.20 $\mu\text{g/L}$ 、伏流水を水源とするB地点の水道水で1.05～4.19 $\mu\text{g/L}$ 、浅井戸を水源とするC地点の水道水で0.23～1.26 $\mu\text{g/L}$ であった。一方、トリクロロ酢酸の濃度範囲はA地点の水道水で0.86～9.48 $\mu\text{g/L}$ 、B地点の水道水で0.48～8.05 $\mu\text{g/L}$ 、C地点の水道水で0.29～2.30 $\mu\text{g/L}$ であった。現行の指針値⁸⁾および2003年5月30日付の省令改正における基準値⁹⁾（ジクロロ酢酸：40 $\mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸：200 $\mu\text{g/L}$ ）と比較して低く下回っているものの、兵庫県下の水道水中ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の広範囲な調査結果では高い濃度の水源も

認められているため^{5,6)}、継続した監視調査が必要である。

以上、これらの結果から、水質基準で規制された値と比べて、低濃度レベルの水道水中ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸を感度良く測定しうることを認めた。

IV ま と め

水中ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の分析法として、メチル誘導体化後、CI-GC/MS/MS法の検討を行った結果、以下の知見が得られた。

1. メチル誘導体化反応は、ハロ酢酸のカルボン酸のモル比1に対して、TMSD 試薬を20倍量（モル比）以上添加後の20℃、60分間の反応は定量的に進行することが分かった。

2. CI-GC/MS法により、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸はそれぞれ特徴的なイオンである m/z 143 と m/z 177 を検出した。これをプリカーサーイオンとする CI-GC/MS/MS法により、それぞれのハロ酢酸に 0.7volt および 0.6volt の励起エネルギーを与えると、分離の良い特徴的かつ最も強度の強いプロダクトイオン m/z 79 と m/z 141 がそれぞれ出現したことから、定量イオンとして最も良いことを認めた。これらの条件によって定量する本法での検出下限値は、ジクロロ酢酸で $0.02 \mu\text{g/L}$ （指針値 $20 \mu\text{g/L}$ の 1/1,000）、トリクロロ酢酸で $0.05 \mu\text{g/L}$ （指針値 $300 \mu\text{g/L}$ の 1/6,000）であり、EI-GC/MS法のそれらと比べて、高感度に分析が可能であることが明らかとなった。

3. 精製水と水道原水（地下水）を用いて添加回収実験を行ったところ、回収率105～108%、変動係数3～4%と良好な結果であることを認めた。

4. 本法を水道水中のジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸分析に適用した結果、測定妨害となるピークは全く認められず、有用性が確認された。兵庫県水道水質管理計画に基づいた監視地点の水道水中ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸濃度を測定した結果、ジクロロ酢酸は $0.23 \sim 6.20 \mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸は $0.29 \sim 9.48 \mu\text{g/L}$ の濃度範囲で検出された。本法は低濃度レベルを精度良く測定しうることを認めた。

謝 辞

本稿を終えるにあたり、試料水の採取にご協力をいただきました兵庫県健康生活部生活衛生課ならびに各市町水道事業所の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Rook, J.J.: Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Envir. Sci. Technol.*, 11, 478-482 (1977)
- 2) Miller, J.W. and Uden, P.C.: Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances. *Envir. Sci. Technol.*, 17, 150-157 (1983)
- 3) Christman, R.F., Norwood, D. L., Millington, D. S., Johnson, J. D. and Stevens, A.A.: Identify and yield of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 625-628 (1983)
- 4) 猪子正憲, 松野武雄: フミン酸からトリハロメタン生成の一考察. 水道協会雑誌, 54(2), 21-26 (1985)
- 5) 川元達彦, 辻 英高, 市橋啓子, 寺西 清: 兵庫県下の水質監視地点における消毒副生成物の分布について. 兵庫衛研報, 32, 149-155 (1997)
- 6) 川元達彦, 寺西清: 兵庫県下の水道原水におけるハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能の比較. 兵庫衛研報, 34, 163-175 (1999)
- 7) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知: 「水道水質に関する基準制定について」, 平成4年12月21日, 衛水第264号
- 8) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長通知: 「水質基準を補完する項目に係る測定方法について」等 の一部改正について, 平成11年6月29日, 衛水第39号
- 9) 厚生労働省: 「水質基準に関する省令」, 平成15年5月30日, 厚生労働省令第101号
- 10) 高橋保雄, 森田昌敏: 水道水中のハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法. 環境化学, 7(3), 495-506 (1997)
- 11) Choi, M.H., Chung, B.C., Lee, W., and Kim, Y: Determination of anabolic steroids by gas chromatography/negative-ion chemical ionization mass spectrometry and gas chromatography/negative-ion chemical ionization tandem mass spectrometry with heptafluorobutyric anhydride derivatization. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 376-380 (1999)

- 12) 中牟田啓子, 木下誠, 松原英隆: トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物のGC/MS/MSを用いた分析法の検討. 福岡市保健環境研究所報, No.24, 135-138 (1999)
- 13) 森田昌敏, 白石寛明: 環境ホルモンの新たな計測手

法の開発と環境動態に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告 (FY1999-2001), p.1-25 (2002)

- 14) 日本水道協会編: 上水試験方法2001年版. P107-455, 日本水道協会出版, 東京 (2001)
- (受理 2003年11月25日)