

琵琶湖・淀川水系河川水中におけるトリハロメタン前駆物質としての溶存有機物質について

環境科学センター 山田 悦, 布施 泰朗

1. 緒 言

水道水に含まれている有害なトリハロメタン (THM) は、浄水場で原水中に含まれるアンモニアや鉄、マンガンの除去を目的とした塩素処理の際に生ずることから社会的問題となっている^{1),2)}。THMのうちクロロホルムについては発がん性が確認されており、臭素化 THM (Br-THM) も人間の健康に対して潜在的な危険性があるとされている³⁾。

1970年代から1980年代初めにかけて浄水過程での塩素処理によるトリハロメタン生成機構に関する研究が数多く行われた^{4),5)}。河川表流水を塩素処理するとトリハロメタンが生成されたことが明らかになり、全有機炭素量 (TOC)、化学的酸素要求量 (COD) 及び色度物質との相関性があったことから、その前駆物質としてフミン物質が推定された。フミン物質とは、植物成分などが土壤中で分解、縮合して生成するものと、水中に流入した有機物や水生生物などから生成するものがあり、基本構造として芳香族環を持っている疎水性の高分子有機酸である。フミン物質はフミン酸とフルボ酸に分けられるが、これは酸、アルカリによる溶解度に基づく分類である。フミン酸はアルカリ溶液に可溶だが酸性溶液には沈殿し、フルボ酸は両方に可溶という性質であるが、特定の化学構造を持つ単一化学物質ではない。

本研究室では既に、淀川水系河川水中のフミン物質濃度と分子量の同時測定を行い、淀川水系河川水におけるフルボ酸濃度はフミン酸濃度の約10倍であり、河川水中ではフルボ酸が優先したフミン物質であることを明らかにしている^{6),7)}。また、フルボ酸濃度と THM 生成能の季節変化を測定し、フミン物質濃度が高いほど THM 濃度が高くなり、フミン物質と THM 生成能に相関関係があること、藻類量や臭化物イオンの影響についても明らかにしている⁸⁾。

さらに、琵琶湖北湖水中の溶存有機物質 (DOM) を疎水性-親水性、酸性-塩基性に分画し、疎水性酸 (フミン物質) の存在割合が約25%、親水性酸の存在割合が約45%と、親水性酸の存在割合が疎水性酸の約2倍であることを見出している。それ以外の画分では、疎水性中性物質の存在割合が約20%と高く、親水性塩基は5.4~11.2%を占めた。一方、疎水性塩基の割合は4%以下と低く、親水性中性物質も全体の0.8~4.2%と低い⁹⁾。しかし、今井らは霞ヶ浦湖水中の DOM を分画し、親水性酸による THM 生成能は疎水性酸の約2倍であり、湖水では親水性酸の方が疎水性酸よりも重要な THM 前駆物質であるという新しい説を提唱し、環境水中の親水性酸としては、糖酸や脂肪酸ではないかと推測している^{10),11)}。

本研究では、淀川水系河川水及び琵琶湖水中で THM 生成に寄与しているのは、フミン物質以外にどのような DOM であるかを明らかにするために、河川水と琵琶湖水中の DOM をカラム分画し、

それぞれの画分を塩素化することにより、疎水性酸、疎水性中性物質及び親水性有機物質の THM 生成能に及ぼす寄与率を求めた。さらに、標準フミン物質やカルボン酸などの THM 生成能を求め、THM 前駆物質について検討した。

2. 実 験

2. 1 試薬と装置

フミン物質の標準試料としては、Aldrich 製のフミン酸と、日本腐植物質研究会提供の Dando (愛知県段戸, 褐色森林土) 及び Inogashira (静岡県猪之頭, 黒ぼく土) のフミン酸とフルボ酸をそれぞれ用いた。Aldrich 製のフミン酸は、0.5M 塩酸溶液で 1 時間洗浄し、さらに 0.5M 水酸化ナトリウム溶液に溶解させた後、0.1M 塩酸溶液として沈殿させ遠心分離した後、蒸留水で洗浄した。この操作を上澄み液がなくなるまで繰り返して精製した⁶⁾。塩酸などの酸は有害金属測定用試薬を、その他の試薬は特級試薬を用いた。

溶存有機物質 (DOM) の分画には、非イオン性マクロ網状アクリル樹脂の Amberlite 製 XAD-7HP (28-73mesh, 平均表面積 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 平均孔径 $400\sim 500\text{\AA}$) を使用した。XAD-7HP 樹脂は、0.1M 水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬した後に、上澄み液を捨てる操作を連続 5 日間繰り返した後に、24 時間ソックスレー抽出洗浄をメタノール、ジエチルエーテル、アセトニトリル、メタノールの順序で行い精製した⁹⁾。精製した XAD-7HP 樹脂 5 ml をテフロンカラム ($10\Phi\times 50\text{mm}$) に充填し、蒸留水を約 1 L 通水しカラムのコンディショニングを行った。カラム通水は、タイゴンチューブを用いた Iwaki 製ペリスタリティックポンプ PST-100 を使用した。全有機炭素計は島津製 TOC-5000 を使用した。溶存有機炭素 (DOC) 濃度は、ろ過後の試料を 1 M 塩酸で pH 2 になるように調整し、キャリアガス (純空気) を通気して無機炭素を除去した後に行った。pH 計は堀場製 F-15 を用いた。

THM 生成能の測定には、島津製ガスクロマトグラフ装置 ECD-GC-14A と島津製クロマトパック C-R4A を使用した。キャピラリーカラムは、Quadrex の Halomatics 624, ($0.53\Phi\times 30\text{m}$, 膜厚 $3.0\mu\text{m}$) を用いた。試料注入部の温度は 200°C 、検出器の温度は 250°C とし、カラム温度は 35°C で 3 分間一定とし、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で 130°C まで昇温して 10 分間一定で測定した。

2. 2 淀川水系河川水及び琵琶湖水のサンプリング

淀川水系河川水試料の採水は、桂川 (西大橋と鳥羽下水処理場下流)、宇治川 (天ヶ瀬ダム)、木津川 (南山城と泉大橋) 及び淀川 (樟葉) の 4 河川 6 地点で行った。サンプリング地点の内、鳥羽下水処理場下流は大きな下水処理場の排水口下流で、直接的に下水処理水の影響を受けるが、それ以外の地点は直接下水の影響を受けず、各河川の水質特性を代表的に表わす場所である。琵琶湖水試料は、琵琶湖北湖 (琵琶湖大橋) 及び南湖 (赤野井港) の 2 ケ所で行った。採水地点を Fig. 1 に示す。採水した試料水は、研究室に持ち帰り、できるだけ早くミリポアのメンブレンフィルター ($0.45\mu\text{m}$) でろ過した。

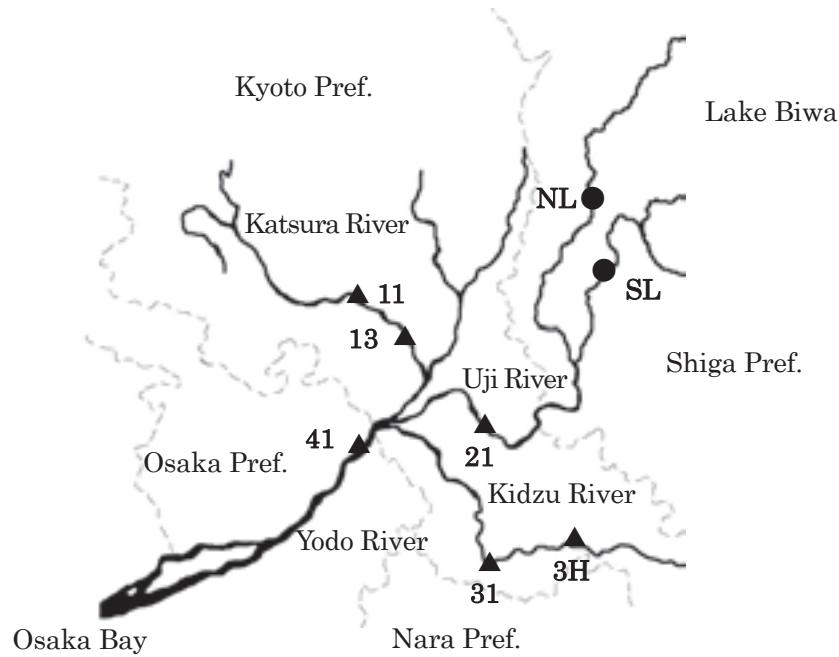


Fig. 1 琵琶湖水及び淀川水系河川水の採水地点

琵琶湖：NL 琵琶湖大橋，SL 赤野井港，河川水：11 桂川(西大橋)，13 桂川(鳥羽下水処理場下流)，21 宇治川，31 木津川(泉大橋)，3H 木津川(南山城)，41 淀川(樟葉)

2. 3 琵琶湖水及び淀川水系河川水中の DOM の分画

琵琶湖水及び淀川水系河川水中の DOM の分画法は既報の方法¹¹⁾ に従って行った (Fig. 2)。pH 2 で XAD-7HP 樹脂に吸着しアルカリで溶出するものを疎水性酸，吸着しないものを親水性有機物質とした。一連の分画操作でカラムに吸着して溶出しないものには疎水性塩基と疎水性中性物質が含まれるが，疎水性塩基は 4 % 以下と存在割合が小さいので⁹⁾，ここでは，この画分全体を疎水性中性物質とした。Aldrich フミン酸及び Inogashira フルボ酸を用いた XAD-7HP 樹脂への吸着及び脱着の実験では，吸着率は共に 100%，回収率はそれぞれ 98.0%，94.0% と良い結果が得られた。

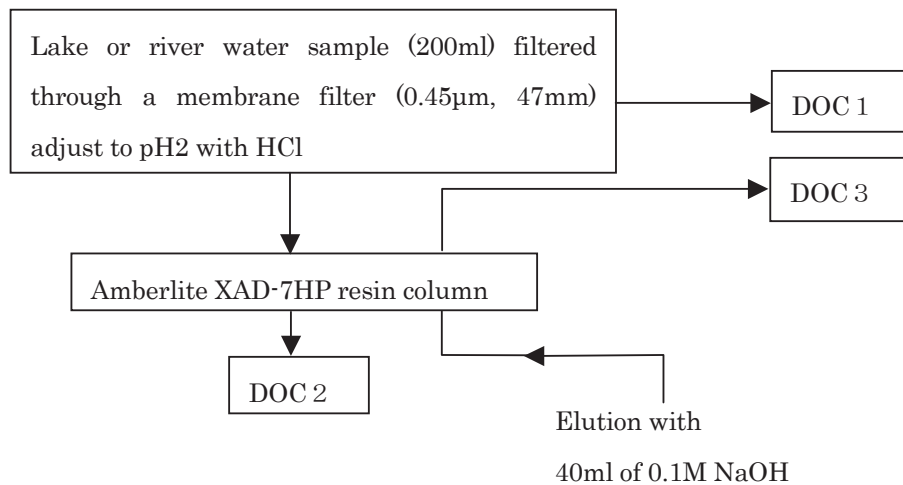


Fig. 2 環境水中の DOM の分画のフロー図

各画分の DOC 濃度は以下のように計算した。

$$\text{HoA (疎水性酸)} = (\text{DOC3} - \text{B1}) \times \text{溶出液体積} / \text{試料体積}$$

$$\text{HoN (疎水性中性物質)} = \text{DOC1} - \text{HoA} - \text{Hi}$$

$$\text{Hi (親水性有機物質)} = \text{DOC2} - \text{B2}$$

ここで、DOC1~DOC3は、Fig. 2 の操作で求められる未分画試料、XAD-7HP 樹脂に非吸着画分、及び吸着画分それぞれの DOC 値である。B 1 及び B 2 は、XAD-7HP 樹脂カラムを0.1M 水酸化ナトリウム及び pH 2 の蒸留水がそれぞれ通過後の DOC 値である。B 1 及び B 2 はそれぞれ0.78±0.09mgC/l (n = 8), 0.06±0.01mgC/l (n = 5) であった。

2. 4 THM 生成能の測定

試料水50ml を pH 7 に調整し、次亜塩素酸ナトリウムを活性塩素濃度10ppm になるように添加した。25℃暗所で24時間反応させ、(1+10) リン酸0.625ml および0.5w/v% Na₂SO₃ 溶液0.10ml をそれぞれ添加し、反応を停止した。n-ペンタン中に THM を抽出し、その濃度を ECD-GC 法で測定して全 THM 生成能を求めた。XAD-7HP 樹脂に非吸着画分は40ml を採取し、一方、吸着画分はアルカリ溶出後10ml を採取し、共に pH 7 に調整後50ml として THM 生成能を未分画試料と同様に求めた。疎水性酸溶出に用いた0.1M NaOH 溶液の THM 生成能は7.6±1.5μg/l (n = 4) となり、疎水性酸の THM 生成能は、この値を差し引いた値とした。一方、pH 2 の蒸留水の THM 生成能は微量で無視し得る値であった。

3. 結果と考察

3. 1 琵琶湖水及び淀川水系河川水中 DOM の分画

2004年10月に採水した琵琶湖水及び淀川水系河川水中 DOM をカラム分画法により分画した時の DOC 値を Table 1 に示す。淀川水系河川水試料の DOC 値は、0.97~3.38mgC/l と採水地点により異なったが、桂川（鳥羽下水処理場下流）を除くすべての河川で疎水性酸の DOC 値は親水性有機物質の DOC 値より大きいか同程度であった。一方、琵琶湖水では親水性有機物質の DOC 値の方が疎水性酸より大きいという結果が得られた。琵琶湖水及び淀川水系河川水では、疎水性酸と親水性画分が優先し、主たる DOM はフミン物質など疎水性酸と親水性有機物質であった。

河川水における疎水性酸の存在割合は42.3~64.8%であり、特に木津川 2 地点では61.5%、64.8% と高い割合を示した。木津川河川水で疎水性酸の存在割合が高い理由としては、土壌起源のフミン物質の影響が考えられる^{6),7)}。淀川水系河川水における親水性有機物質の存在割合は34.6~55.7%で、疎水性中性有機物質は 6 % 以下と低かった。琵琶湖北湖水（琵琶湖大橋）における疎水性酸の存在割合は全体の24.8%、親水性有機物質は60.0%で、疎水性中性物質も15.2%と河川水と比較すると高い値であった。これらの結果は2002年10月と2003年 4 月に測定した疎水性酸22.4~24.6%、親水性有機物質51.6~53.9%という結果と良い一致を示した⁹⁾。南湖水（赤野井港）における疎水性酸、疎水性中性有機物質及び親水性有機物質の存在割合はそれぞれ36.9%、9.6%及び53.5%で、2002~2003年の結果と良い一致を得た⁹⁾。疎水性酸としてはフミン物質が、疎水性中性物質としては炭化水素、オキソ

化合物，直鎖アルキルスルホン酸エステルなどが，親水性有機物質としては糖酸やカルボン酸などが考えられる。

McKnight らは，藻類由来有機物が主要な DOC 源である湖の溶存フミン物質濃度を測定し，その存在割合は13～20%であったと報告している^{12), 13)}。琵琶湖北湖水中のフミン物質の存在割合は約25%と McKnight らの値よりはやや高いので，藻類由来による有機物が比較的多く主要な DOC 源であるが，他の起源の有機物も存在すると考えられる。琵琶湖流入河川水中 DOM は，フミン物質37～73%，親水性酸23～35%と報告されている¹¹⁾。琵琶湖流入河川水の疎水性酸及び親水性有機物質の存在割合は，淀川水系河川水の値と同様の値で，一般的に河川水中ではフミン物質など疎水性酸の割合が親水性有機物質より大きいと推定できる。

天然水中 DOM は，土壌起源の DOM と水域由来の内部生産 DOM に分類される。E260/DOC 比として定義される SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance) は芳香族化合物と密接に関係し，土壌起源及び内部生産 DOM の E260/DOC 比は，それぞれ23～58cm⁻¹(gC)⁻¹l, 8～16cm⁻¹(gC)⁻¹l と報告されている^{14), 15)}。土壌起源の DOM は本質的に芳香族成分であり，生物活動による内部生産 DOM は，炭水化物やタンパク質等で主に脂肪族成分と考えられる。琵琶湖北湖水（琵琶湖大橋）の E260/DOC 比は平均13cm⁻¹(gC)⁻¹l, 南湖水（赤野井港）では平均18cm⁻¹(gC)⁻¹l であった⁹⁾。琵琶湖北湖水（琵琶湖大橋）では，DOC 値が高くなる夏季に E260/DOC 比は低くなる傾向が見られ，生物生産が高まることにより湖水中の DOC は，脂肪族成分の割合が高くなり，芳香族成分の割合が低くなると考えられる。一方，赤野井港では DOC 値が高くなると E260/DOC 比も高くなる傾向が見られ，赤野井港では，河川からの流入や堆積物からの土壌由来の寄与も大きいと推測される。

Table 1 淀川水系河川水及び琵琶湖水中の DOM の分画

採水地点	pH	COD (mg/l)	HS* (mg/l)	DOC(mgC/l)			
				HoA	HoN	Hi	Total
桂川							
11	6.66	1.26	0.40	0.41(42.3)	0.02(2.0)	0.54(55.7)	0.97(100.0)
13	6.40	4.66	2.57	1.19(35.2)	0.12(3.6)	2.07(61.2)	3.38(100.0)
宇治川							
21	6.94	1.52	0.27	0.51(40.5)	0.07(5.6)	0.68(54.0)	1.26(100.0)
木津川							
31	6.74	1.54	0.50	0.99(61.5)	0(0.0)	0.62(38.5)	1.61(100.0)
3 H	6.89	1.72	0.60	1.05(64.8)	0.01(0.6)	0.56(34.6)	1.62(100.0)
淀川							
41	6.83	1.40	0.61	0.55(47.4)	0.04(3.4)	0.57(49.1)	1.16(100.0)
琵琶湖							
琵琶湖大橋 (NL)				0.31(24.8)	0.19(15.2)	0.75(60.0)	1.25(100.0)
赤野井港 (SL)				0.58(36.9)	0.15(9.6)	0.84(53.5)	1.57(100.0)

*HS：フミン物質，HoA：疎水性酸，HoN：疎水性中性物質，Hi：親水性 DOM.

() 内の数値は存在割合 (%)

3. 2 琵琶湖水及び淀川水系河川水のトリハロメタン生成能

2004年10月採水の琵琶湖水及び淀川水系河川水的全 THM 生成能と画分別 THM 生成能の結果を Table 2 に示す。淀川水系河川水の塩素化による全 THM 生成量は下水処理水が混入している桂川鳥羽下水処理場下流では103.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ と、その上流の2倍以上と高かった。その他の河川水でも47.6~75.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ と採水地点により差異が生じ、木津川では他の河川の1.5倍と高い値であった。淀川水系河川水における画分別 THM 生成能は、疎水性酸が32.7~53.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ と採水地点により異なったが、親水性画分による THM 生成能は5.0~6.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ と疎水性酸と比較すると小さく、採水地点による差はあまりなかった。琵琶湖北湖水（琵琶湖大橋）の全 THM 生成能は河川水と同程度であったが、南湖水（赤野井港）では111.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ と高い値を示した。琵琶湖北湖水における疎水性酸の THM 生成能は19.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ と河川水に比べて1/2以下と低かった。

Table 2 琵琶湖水及び淀川水系河川水的全 THM 生成能と画分別 THM 生成能

採水地点	THMFP ($\mu\text{g}/\text{l}$)			
	HoA	HoN	Hi	Total
桂川				
11	32.7 (68.7)	8.0 (16.8)	6.9 (14.5)	47.6 (100.0)
13	62.2 (60.0)	18.4 (17.7)	23.1 (22.3)	103.7 (100.0)
宇治川				
21	35.9 (65.4)	13.1 (23.9)	5.9 (10.7)	54.9 (100.0)
木津川				
31	45.1 (70.9)	13.5 (21.2)	5.0 (7.9)	63.6 (100.0)
3 H	53.2 (70.9)	16.5 (22.0)	5.3 (7.1)	75.0 (100.0)
淀川				
41	44.7 (75.5)	8.0 (13.5)	6.5 (11.0)	59.2 (100.0)
琵琶湖				
琵琶湖大橋 (NL)	19.9 (29.1)	30.0 (43.8)	18.6 (27.2)	68.5 (100.0)
赤野井港 (SL)	47.8 (42.9)	46.1 (41.3)	17.6 (15.8)	111.5 (100.0)

HoA：疎水性酸，HoN：疎水性中性物質，Hi：親水性 DOM.

() 内の数字は THM 生成能への寄与率 (%)

琵琶湖水及び淀川水系河川水中 DOM の存在割合と THM 生成能への寄与率を Fig. 3 に示す。THM 生成能に及ぼす疎水性酸と親水性有機物質の寄与は、河川水中では疎水性酸の寄与率が70%前後と高く、河川水中の主たる THM 前駆物質はフミン物質であると考えられる。河川水中における親水性有機物質の THM 生成能への寄与率は7~15%と、疎水性酸に比べると低かった。一方、琵琶湖北湖（琵琶湖大橋）における THM 生成能への寄与率は、疎水性酸は30%前後であり、親水性有機物質の寄与も同程度あった。琵琶湖水中 DOM では疎水性中性有機物質が15~20%と高い割合で存在しており、疎水性中性物質の THM 生成能への寄与は約40%と疎水性酸や親水性有機物質の

寄与より大きいという結果が得られた。琵琶湖南湖（赤野井港）における THM 生成能への寄与率は疎水性酸と疎水性中性物質共に約40%と高く、親水性有機物質の寄与は15.8%と低かった。

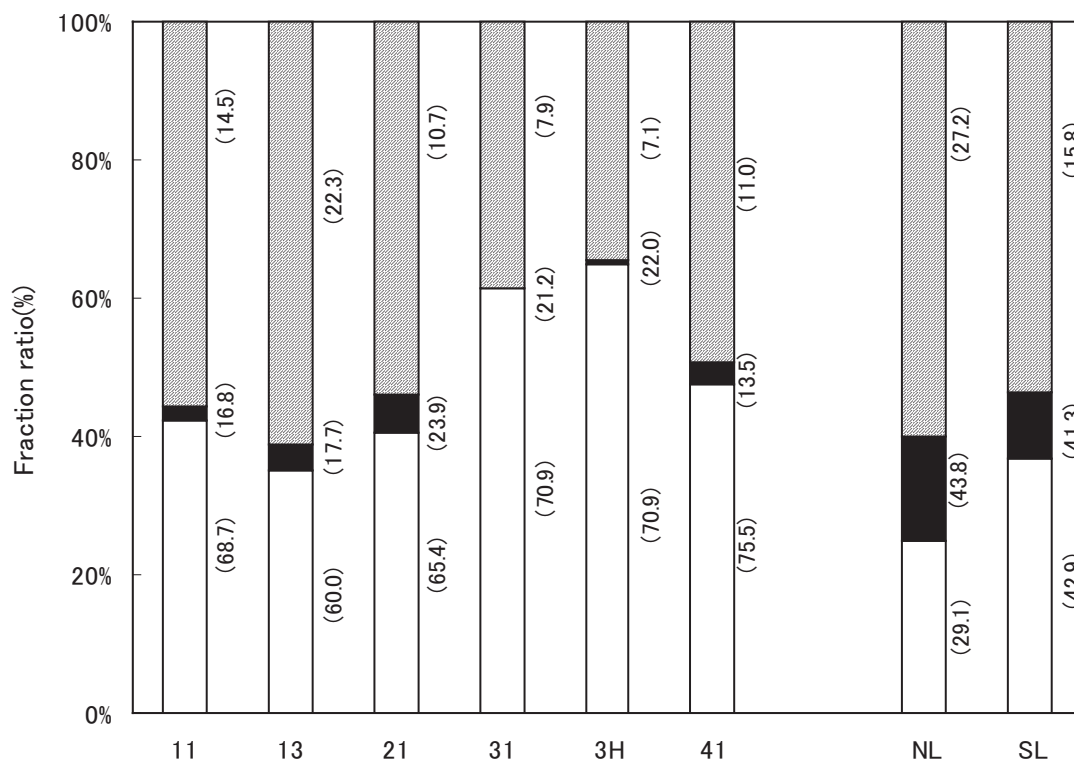


Fig. 3 琵琶湖水及び淀川水系河川水中 DOM の存在割合と THM 生成能への寄与率

□：疎水性酸，■：疎水性中性物質，▨：親水性 DOM
 () 内の数字は THM 生成能への各画分の寄与率 (%)

3. 3 琵琶湖水及び淀川水系河川水の単位有機炭素あたりの THM 生成能と標準有機物との比較

琵琶湖水及び淀川水系河川水の疎水性酸と親水性有機物質の単位有機炭素あたりの THM 生成能について Table 3 に示す。淀川水系河川水における疎水性酸の THM 生成能は45.6~81.3 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ で、他河川より DOC 値が高く疎水性酸の存在割合も高い木津川 2 地点では、45.6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、50.7 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ と、逆に他河川より低い値を示した。琵琶湖水における THM 生成能は、北湖（琵琶湖大橋）で64.2 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、南湖（赤野井港）で82.4 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ と河川水と明確な差異はみられなかった。親水性有機物質の THM 生成能は、淀川水系河川水で8.1~12.8 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、琵琶湖水では21.3~24.8 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ と、疎水性酸の THM 生成能と比較するとその値は小さく、琵琶湖水の THM 生成能の方が河川水の約 2 倍という結果が得られた。これらの結果から、湖水と河川水では親水性有機物質の種類がかなり異なるのではないかと推測できる。霞ヶ浦におけるフミン物質及び親水性画分の THM 生成能はそれぞれ平均26.9 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、31.4 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ と報告されている¹⁶⁾。琵琶湖と霞ヶ浦の湖水における各画分の THM 生成能を比較すると、親水性画分は同程度の値であるが、疎水性酸は琵琶湖の方が 2~3 倍と高い値を示した。

Table 3 琵琶湖水・淀川水系河川水の疎水性酸と親水性有機物質の単位有機炭素当たりの THM 生成能

採水地点	THMFP ($\mu\text{g}/\text{mgC}$)		
	HoA	Hi	DOM
桂川	11	79.8	12.8
	13	52.3	11.2
宇治川	21	70.4	8.7
			43.6
木津川	31	45.6	8.1
	3 H	50.7	9.5
淀川	41	81.3	11.4
			51.0
琵琶湖	琵琶湖大橋 (NL)	64.2	24.8
	赤野井港 (SL)	82.4	21.2

HoA：疎水性酸，Hi：親水性 DOM

標準フミン物質及びカルボン酸の単位有機炭素あたりの THM 生成能を Table 4 に示す。フミン物質の THM 生成能は、同じ土壌起源ではフルボ酸の方がフミン酸より高く、褐色森林土由来の Dando フルボ酸が $114.9\mu\text{g}/\text{mgC}$ と最も高い THM 生成能を示した。これは、フルボ酸はフミン酸と比較するとカルボキシル基含有量が大きく、見かけの分子サイズが小さいためと考えられる。木津川 2 地点における疎水性酸の THM 生成能が他河川より低いのは土壌起源のフミン物質の寄与が大きいと推測できる。一方、カルボン酸では、トリカルボン酸であるクエン酸が $25.9\mu\text{g}/\text{mgC}$ と最も高い THM 生成能を示し、ジカルボン酸のリンゴ酸が $13.5\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、モノカルボン酸の酢酸が $6.2\mu\text{g}/\text{mgC}$ とカルボキシル基の数に依存する傾向が認められたが、ジカルボン酸でも酢酸より低い THM 生成能のものもあった。淀川水系河川水中のカルボン酸濃度を測定したところ、乳酸のみが $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-6}\text{M}$ の範囲で検出された¹⁷⁾。しかし、河川水中の乳酸濃度は低く単位有機炭素あたりの THM 生成能も $2.9\mu\text{g}/\text{mgC}$ と小さいので親水性有機物質による THM 生成能を説明できるものではない。

これらの結果より、淀川水系河川水の THM 生成能には、フミン物質などの疎水性酸の寄与が大きく、親水性有機物質の寄与は比較的小さいと推測できる。また、琵琶湖水の THM 生成能には、疎水性酸と親水性有機物質に加えて疎水性中性有機物質の寄与が大きいことがわかったので、今後、疎水性中性物質についても検討する必要がある。

Table 4 標準フミン物質及びカルボン酸の単位有機炭素当たりの THM 生成能

有機化合物	THMFP ($\mu\text{g}/\text{mgC}$)
フミン物質	
Aldrich HA	43.6
Dando HA	70.0
Inogashira HA	41.6
Dando FA	114.9
Inogashira FA	57.3
カルボン酸	
グルクロン酸	1.9
乳酸	2.9
酢酸	6.2
リンゴ酸	13.5
クエン酸	25.9

* HA：フミン酸，FA：フルボ酸

4. 結 論

湖水や河川水の有機汚濁の原因解明はむずかしい問題であるが、従来の BOD や COD 値のみでなく DOC 値を用い、さらにカラム分画により疎水性－親水性、酸性－中性－塩基性などの成分に分画して、各成分率を求めることにより、環境水中の DOM の特性をより詳細に把握できる。さらに DOM の各画分のトリハロメタン生成能を求め、標準有機化合物のトリハロメタン生成能の値との比較により、DOM の特性や起源を評価することは、水圏周辺の土質や植生並びに人為汚染源の影響を解明する上でも有効な方法と言える。

5. 文 献

- 1) J. J. Rook: *J. Am. Water Works Assoc.*, **68**, 168 (1976).
- 2) J. J. Rook: *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 478 (1977).
- 3) U.S Environmental Protection Agency (EPA): National interim primary drinking water regulations, Control of trihalomethanes in drinking water, Fedeml Register, Vol. 44, No. 231, p. 68624 (1979).
- 4) M. Kajino: *Eisei Kagaku*, **28**, 16 (1982).
- 5) 丹保憲仁編著：水道とトリハロメタン，技報堂出版，pp. 25-38 (1989).
- 6) E. Yamada, T. Ozaki, M. Kimura: *Anal. Sci.*, **14**, 327 (1998).
- 7) E. Yamada, K. Doi, K. Okano, Y. Fuse: *Anal. Sci.*, **16**, 125 (2000).
- 8) E. Yamada: *Anal. Sci.*, **13**, 385 (1997).
- 9) S. Aoki, Y. Fuse, E. Yamada: *Anal. Sci.*, **20**, 159 (2004).
- 10) 今井章雄他：国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001，国立環境研究所（2001）。

- 11) 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏昌: 陸水学雑誌, **59**, 53 (1998).
- 12) D. M. McKnight, G. R. Aiken, R. L. Smith: *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 998 (1991).
- 13) D. M. McKnight, E. D. Andrews, S. A. Spaulding, G. R. Aiken: *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1972 (1994).
- 14) T. Fukushima, J. Park, A. Imai, K. Matsushige: *Aquatic Science*, **58**, 139 (1996).
- 15) J. Buffle, P. Delandoety, J. Zumstein, W. Haerdi, Z. Schweiz: *Hydrol.*, **44**, 325 (1982).
- 16) 今井章雄, 第21回琵琶湖研究シンポジウム講演要旨集, p. 12 (2003).
- 17) 大藪武彦: 2004年度京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科卒業論文 (2005).