

水中揮發性有機物質의 分析에 關한 研究

全玉慄 · 徐丙台 · 李靜子 · 李德行

서울特別市 保健環境研究院

Study on Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Water

Ockkyoung Chun, Byungtae Suh, Jungja Lee and Deokhaeng Lee

Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment

ABSTRACT

In recent years, great concern for the improvement of drinking water quality has been arising due to the contamination of the raw and treated water. So trihalomethanes (THMs) and some other volatile organic compounds (VOCs), potential carcinogenic substances, rendered the government to take some countermeasurements for clean water service in the dimension of public health. In this study, we used liquid-liquid extraction method as a rapid simple method for determination of VOCs through elution with n-Pentane in water. The aim with the present study has been to determine the changes of recovery and reproducibility of the method under the various conditions in extraction solvents, solvent ratio and extraction time, and to observe the concentrations under the various temperature and pH during storage.

Keywords : Volatile organic compounds, trihalomethanes, potential carcinogenic substances, liquid-liquid extraction method

I. 緒 論

産業의 發達과 人口 增加에 따른 環境汚染의 擴散은 여러면에서 人類에 威脅을 가하고 있으며, 특히 飲用水 증 有毒性 汚染物質의 測定과 人體影響에 대한 安全性 評價는 最近 先進國에서 큰 關心과 研究의 對象이 되고 있다.^{1) 2)}

우리나라도 과거 이삼십여년간 급격한 經濟成長을 거치면서 대규모 工場地帶의 廢水 流出과 生活下水 및 農耕地, 畜産廢水의 汚染으로 인하여 水資源의 惡化를 초래하였으며, 그 결과 현재 上水源으로 이용되고 있는 河川 및 湖沼는 水質이 2級水 以上인 것으로 보고되어³⁾ 모든 水資源 및 飲用水에 대한 管理方案이 더욱 절실히 要求되고 있으나 이에 대한 實際的인 研究가 거의 없는 실정이다.

最近 세계보건기구(WHO)의 보고에 의하면⁴⁾ 水中에 약 2,000가지 이상의 化學物質이 存在하고 약 750가지의 物質이 飲用水에서 確認되었으며 이 중 600가지 이상의 物質이 有機汚染物質로서 確認되었

는데 여기에는 發癌性 物質, 突然變異性 物質 등이 포함되어 있는 것으로 알려졌다. 따라서 WHO에서는 飲用水의 水質에 관한 指針(Guidelines for Drinking Water Quality)을¹⁾ 마련하고 勸獎하고 있으며 각 국은 이를 基礎로 하여 실정에 적합한 規制基準을 設定하고 施行하고 있는데, 미국의 경우 環境보호청 (United States Environmental Protection Agency : EPA)에서 安全飲用法 1次 飲用水 基準(National Interim Primary Drinking Water Regulation)을 1985年 10月 개정, 人體 危害性 評價에 基礎한 農藥, Trihalomethanes(THMs) 및 多核芳香族炭化水素類 (PAHs) 등 83개 物質에 대해 最大 許容濃度 目標值 (Maximum Contaminant Level Goals : MCLGs)를 勸告하였으며,²⁾ 점차 補充해 가고 있다.

이와 같이 水質項目 內容이 指標(Indicator)로서 一般 水質項目만 調査하던 段階에서 벗어나 特定物質을 分離, 定量分析을 통하여 測定하고 人體 危害度를 評價하려는 方向으로 變化하고 있는 趨勢이며, 우리나라도 뒤늦게나마 基礎研究調査 및 檢査項目의

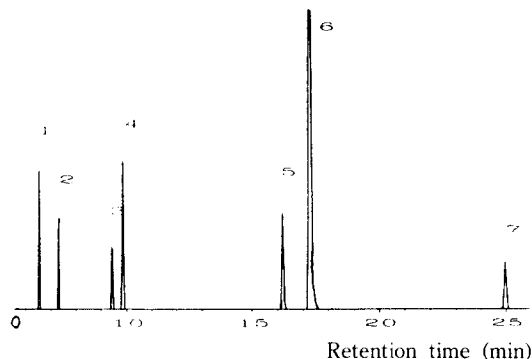


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile organic compounds. 1. Chloroform, 2. 1,1,1-Trichloroethane, 3. Trichloroethylene, 4. Bromodichloromethane, 5. Tetrachloroethylene, 6. Dibromochloromethane, 7. Bromoform.

改定이 이루어져 保社部 飲用水質基準¹³⁾에 총트리할로메탄 項目이 追加되었으며, 1,1,1-Trichloroethane, Trichloroethylene 및 Tetrachloroethylene 등의 揮發性 有機汚染物質에 대한 檢査項目도 追加 施行되어질 豫定이나, 이에 대한 法的인 規制를 施行하기에 앞서 우리나라에서의 汚染實態 및 危害度 評價가 충분히 이루어져야 함에도 불구하고 基礎資料나 汚染實態調查가 부족할 뿐 아니라 定量方法에 대한 研究도 미비한 狀態이다.

또한 미국 EPA나 외국의 여러 機關에서 勸獎하는 揮發性有機物質의 分析方法이 Purge & Trap과 GC/MS를 利用하고 있는데 비해 우리나라의 경우 Purge & Trap과 MS system이 水質分析機關들에 아직 普遍化되어 있지 않은 실정이기 때문에 分析條件을 設定하는데 있어서 기존의 외국 實驗資料들을 參考하기 어려우며, 이러한 理由에서 이번 揮發性有機物質 分析方法에 관한 保社部 시행령 역시 多量의 試料를 正確하고 수월하게 分析할 수 있도록 溶媒抽出法(LLE: Liquid Liquid Extraction)을 本方法으로 規定하고 있다.

따라서 본 論文은 飲用水 중의 揮發性有機物質에 대한 研究의 첫단계로서 溶媒抽出法(LLE)으로 抽出한 成分을 Capillary Column과 Electron Capture Detector(ECD) System으로 分析하는데 있어서 試料의 貯藏條件과 分析條件의 變化에 따른 回收率(Recovery) 및 再現性(Reproducibility)을 測定함으로써 最適 抽出, 分離, 確認 및 定量分析 技法을 評價하고, 多量의 試料를 分析함에 있어서 揮發性有機物質의 安全性, 특히 實驗室 環境內에서 分析

Table 1. Analytical conditions of gas chromatography for volatile organic compounds (VOCs)

Column	Ultra-2(50 m×0.2 mm×0.33 μm)
Injection temperature	160°C
Oven temperature	35°C (10 min)-1.5°C/min - 60°C (0 min)
Detector temperature	200°C
Detector	ECD
Carrier gas	N ₂ 12 ml/min
Auxiliary gas	33 ml/min
Column head pressure	25 psi
Sample injection vol.	1 μl

하고자 하는 成分含量의 時間經過에 따른 變化를 觀察함으로써 보다 效果的인 分析條件들을 提示하고자 한다.

II. 材料 및 方法

1. 實驗材料

본 實驗에서 使用된 飲用水 試料는 精製水(Organic free water)에 濃度を 알고 있는 揮發性有機物質 標準溶液을 添加하여 調製하였으며, 이때 精製水는 3次 蒸溜水를 n-Pentane(殘留農藥 試驗用)으로 抽出하고 펜탄을 際去한 뒤 蒸溜하여 使用하였다.

또 貯藏時의 試料는 테프론 처리가 된 채수병에 공기층이 없는 狀態로 막은 뒤 保管하였다.

2. 試藥

揮發性有機物質 標準溶液은 Supelco社의 Purgeable Halocarbons Kit 601 S를 Methanol(99.8%, Riedel deHaen)로 段階稀釋하여 調製하였으며, 抽出溶媒인 n-Pentane(min. 97.0%, Wako)과 n-Hexane 300(min. 96.0%, Junsei)은 殘留農藥 試驗用을 使用하였다.

標準 揮發性有機物質의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다.

3. 分析器機

實驗에 使用한 gas chromatograph는 Hewlett-Packard社의 HP5890 seriesII였으며 data分析 및 統計處理에는 HP3365 chemstation(DOS series)을 使用하였다.

또 진탕기는 ELVIS(Sugiyama-Gen Environ. Sci. Co., Ltd.)로 252 rpm에서 使用하였으며, 純粹蒸溜 裝置는 ECLA water purification system을 使用하

Table 2. Calibration results of volatile organic compounds (VOCs)*

VOCs	Regression Eq.	Coefficient of determination (r^2)**
Chloroform	rsp=660 (amt)**+27.5	0.996
1,1,1-Trichloroethane	rsp=708 (amt)+156	0.999
Trichloroethylene	rsp=5.79e+003 (amt)+1e-012	1.000
Bromodichloromethane	rsp=868 (amt)+1.4e-013	1.000
Tetrachloroethylene	rsp=1.02e+003 (amt)+83.4	1.000
Dibromochloromethane	rsp=472 (amt)+7.96e-014	1.000
Bromoform	rsp=943 (amt)+410	1.000

*Water : Pentane ratio = 5 : 1.

**For least squares linear regression.

***Amount (concentration) : 16 $\mu\text{g/l}$, 32 $\mu\text{g/l}$, 48 $\mu\text{g/l}$.

Table 3. Recovery of VOCs from water extracted by solvents (water : solvent = 5 : 1)

VOCs (n=5)	Conc. ($\mu\text{g/l}$)	Percent recovery (%)	
		n-Pentane	n-Hexane
Chloroform	16	95.66 \pm 1.45	91.08 \pm 1.63
	32	93.08 \pm 0.91	90.64 \pm 0.88
	48	95.14 \pm 0.97	91.97 \pm 1.04
1,1,1-Trichloroethane	16	94.54 \pm 0.93	92.26 \pm 0.83
	32	96.18 \pm 1.13	93.04 \pm 0.90
	48	95.39 \pm 0.81	92.76 \pm 0.79
Trichloroethylene	16	95.60 \pm 0.43	89.96 \pm 0.37
	32	96.70 \pm 0.51	90.36 \pm 0.48
	48	96.27 \pm 0.39	91.41 \pm 0.41
Bromodichloromethane	16	95.70 \pm 0.89	90.07 \pm 0.88
	32	96.64 \pm 0.90	91.89 \pm 0.91
	48	98.92 \pm 0.87	92.74 \pm 1.09
Tetrachloroethylene	16	94.41 \pm 0.49	91.33 \pm 0.58
	32	95.13 \pm 0.51	91.96 \pm 0.51
	48	95.54 \pm 0.47	92.37 \pm 0.49
Dibromochloromethane	16	93.84 \pm 0.51	91.69 \pm 0.59
	32	94.63 \pm 0.48	93.81 \pm 0.37
	48	94.92 \pm 0.63	93.64 \pm 0.53
Bromoform	16	97.43 \pm 0.29	94.20 \pm 0.36
	32	97.93 \pm 0.32	93.96 \pm 0.31
	48	96.95 \pm 0.27	94.37 \pm 0.29

였다.

사용된 GC의 분석조건은 Table 1과 같다.

4. 分析方法

음용수의 수질기준 및 검사방법¹⁴⁾과 境汚染公定試驗¹⁵⁾, Standard Method¹⁶⁾에 의거하여 Liquid-

Liquid Extraction Method로 揮發性有機物質을 抽出하였으며,¹⁷⁻²⁰⁾ Standard Calibration에는 external standard를 利用하였다.

(1) 溶媒別 回收率 算出 및 比較

調製水에 標準溶液을 添加하여 段階別 濃度로 調製한 試料을 n-Pentane과 n-Hexane으로 각각 抽出하여 回收率을 比較하였다.

(2) 試料 : 溶媒 比率에 따른 回收率 比較

段階別 濃度로 調製한 試料에 抽出溶媒인 n-Pentane의 比를 變化시키면서 回收率을 比較하였다.

(3) 抽出時間에 따른 回收率 比較

32 $\mu\text{g/l}$ 의 濃度로 均一調製한 試料에 n-Pentane을 添加한 후 진탕기에 넣고 진탕시간을 달리하여 回收率을 比較하였다.

(4) 貯藏溫度 및 pH에 의한 貯藏期間 中の 濃度 變化

32 $\mu\text{g/l}$ 의 濃度로 調製한 試料을 常溫과 4°C에 각각 保管하면서 42日間의 濃度變化를 觀察하였으며, 磷酸을 添加하여 pH를 2로 調整한 濃度別 試料도 4°C에 保管하면서 42日間의 濃度를 比較하였다.

III. 結果 및 考察

각 濃度別 調製試料을 Liquid-Liquid Extraction (LLE)법에 의해 抽出分析하고 Multi-Calibration을 施行한 結果를 Table 2에 나타내었다.

n-Pentane과 n-Hexane을 抽出溶媒로 한 濃度別 回收率은 Table 3과 같다.

위 結果에 의하면 n-Pentane이 이들 揮發性有機物質에 대해 더 높은 回收率을 나타냈으며 既存의 報告에 의하면²¹⁾ 抽出溶媒로서 n-Pentane이 分析物質들의 peak와 겹치지 않을 뿐 아니라 分配係數도

Table 4. Recovery of VOCs from water extracted by pentane at different water : pentane ratio (conc. : 32 µg/l)

VOCs (n=5)	Percent recovery (%)		
	2.5 : 1	5 : 1	10 : 1
Chloroform	89.97± 1.70	94.63± 1.11	93.62± 1.02
1,1,1-Trichloroethane	91.82± 0.98	95.37± 0.67	94.06± 0.51
Trichloroethylene	92.37± 0.69	96.19± 0.45	95.27± 0.32
Bromodichloromethane	92.64± 0.97	97.09± 1.35	94.33± 1.17
Tetrachloroethylene	93.08± 0.58	96.19± 0.45	93.79± 0.64
Dibromochloromethane	93.01± 0.81	94.46± 0.46	93.27± 0.76
Bromoform	93.71± 0.88	97.44± 0.40	96.30± 0.51

적당하며 물에 거의 녹지 않아 抽出 후 물과 쉽게 分離되어 揮發性有機物質의 抽出에 가장 좋은 것으로 報告되고 있으나 n-Pentane의 境遇, 實驗環境이 24℃ 以下에서 維持되어야 한다는 制限이 있기 때문에¹⁸⁾ 一般的으로 多量の 試料을 實驗室에서 分析할 경우 n-Hexane도 많이 使用되고 있다.

n-Pentane의 物시료에 대한 容量比를 달리하여 抽出分析한 結果를 Table 4에 나타내었다.

위에서 보는 바와 같이 32 µg/l의 濃度로 調製한 物시료 100 ml에 대해 n-Pentane을 각각 10 ml, 20 ml, 40 ml씩 넣고 抽出分析한 結果, water : n-pentane의 比가 5 : 1인 境遇에 가장 높은 回收率을

Table 5. Recovery in 100 ml water sample as a function of the amount of extracted solvent (conc. : 32 µg/l)

VOCs (n=5)	Percent recovery (%)		
	2 min	5 min	10 min
Chloroform	89.71± 0.87	94.59± 0.98	94.93± 0.81
1,1,1-Trichloroethane	91.06± 0.31	95.61± 0.55	96.22± 0.63
Trichloroethylene	91.98± 0.66	96.37± 0.43	96.89± 0.49
Bromodichloromethane	92.84± 1.07	97.07± 1.02	97.29± 1.31
Tetrachloroethylene	92.07± 0.91	96.08± 0.71	97.04± 0.87
Dibromochloromethane	93.65± 0.60	95.21± 0.58	96.40± 0.43
Bromoform	95.70± 0.51	97.83± 0.37	98.45± 0.61

보였으며 이보다 溶媒의 比率이 添加한 境遇에는 抽出物이 稀釋되는 結果를 보여 오히려 그 값이 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

다음은 抽出時間 經過에 따른 回收率을 나타낸 것이다. Table 5의 結果에 의하면 진탕시간이 2分에서 5分으로 增加되었을 때에는 回收率이 크게 增加하였으나, 10分까지 延長시켰을 때에는 5分일 때에 비해 크게 增加하지 않았음을 볼 수 있었다.

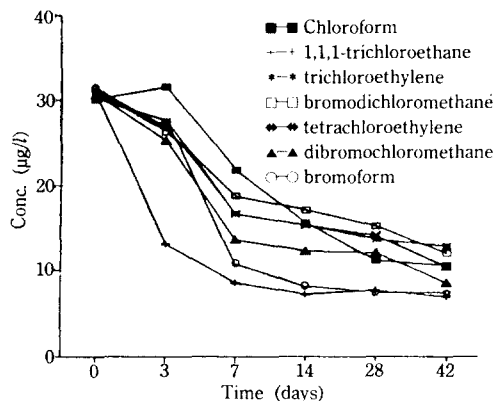
Table 6은 7개 揮發性有機物質의 濃度가 각기 32 µg/l가 되도록 調製된 試料을 空氣層이 없도록 밀폐시켜 常溫과 4℃에 保管한 것과 試料의 pH를 2로 調整하여 4℃에 保管한 試料에 대해 각각 3日, 7日,

Table 6. Changes of concentration of VOCs during storage (conc. : 32 µg/l)

VOCs (n=5)	Days	Conditions		
		Room temp.	4℃	4℃, pH=2
Chloroform	0	30.10± 1.83	30.36± 0.88	30.25± 0.81
	3	31.60± 0.94	29.48± 1.21	29.45± 0.94
	7	21.84± 0.81	27.06± 1.16	29.36± 1.31
	14	15.64± 0.98	26.13± 0.91	29.07± 1.14
	28	11.30± 1.03	25.55± 0.98	28.84± 0.83
	42	10.62± 0.77	20.57± 0.80	26.49± 0.92
1,1,1-Trichloroethane	0	30.71± 0.64	30.44± 0.62	30.54± 0.70
	3	13.15± 0.67	25.20± 0.73	27.23± 0.82
	7	8.64± 0.45	23.25± 0.59	24.07± 0.54
	14	7.33± 0.81	22.69± 0.84	23.60± 0.71
	28	7.67± 0.73	20.43± 0.55	23.02± 0.69
	42	7.04± 0.88	17.60± 0.81	20.37± 0.83

Table 6. Continued

VOCs (n=5)	Days	Conditions		
		Room temp.	4°C	4°C, pH=2
Trichloroethylene	0	30.18± 0.58	30.47± 0.58	30.70± 0.61
	3	27.58± 0.62	28.18± 0.67	30.22± 0.37
	7	16.61± 0.69	25.19± 0.66	28.38± 0.49
	14	15.37± 0.59	25.03± 0.65	27.29± 0.63
	28	13.66± 0.60	22.44± 0.54	26.35± 0.54
	42	12.88± 0.64	20.38± 0.61	25.79± 0.66
Bromodichloromethane	0	30.96± 0.93	31.11± 0.96	31.03± 1.31
	3	26.31± 1.04	28.95± 1.23	30.31± 1.24
	7	18.74± 0.98	28.63± 1.04	28.76± 0.96
	14	17.12± 0.87	26.11± 1.17	28.98± 0.92
	28	15.33± 0.94	25.19± 0.95	26.34± 0.99
	42	12.04± 0.99	25.10± 0.94	25.76± 0.83
Tetrachloroethylene	0	30.76± 0.31	30.68± 0.36	30.73± 0.47
	3	27.02± 0.44	28.53± 0.41	31.82± 0.49
	7	16.72± 0.37	26.74± 0.35	28.84± 0.31
	14	15.38± 0.29	25.42± 0.30	26.43± 0.36
	28	14.12± 0.36	24.39± 0.27	25.69± 0.20
	42	10.53± 0.49	22.77± 0.45	24.97± 0.43
Dibromochloromethane	0	30.70± 0.51	30.85± 0.64	30.74± 0.54
	3	25.22± 0.67	28.59± 0.73	27.24± 0.55
	7	13.72± 0.69	26.65± 0.63	27.66± 0.62
	14	12.30± 0.49	25.08± 0.50	26.96± 0.68
	28	12.14± 0.54	24.55± 0.67	26.40± 0.41
	42	8.66± 0.58	21.80± 0.51	22.66± 0.49
Bromoform	0	31.32± 0.86	31.05± 0.88	31.03± 0.92
	3	27.00± 0.89	28.74± 0.69	30.38± 0.88
	7	10.79± 0.71	27.30± 0.72	28.04± 0.81
	14	8.43± 0.74	25.43± 0.75	28.00± 0.82
	28	7.21± 0.61	25.07± 0.81	27.67± 0.73
	42	7.14± 0.82	22.45± 0.87	23.89± 0.69

**Fig. 2.** Stability of VOCs in water stored at room temperature.

14일, 28일 및 42일에 농도를 분석한 결과이다.

이 결과에 의하면調製試料를常溫에保管한境遇時間이經過함에 따라 dehydrohalogenation reaction^{25, 28)}이 매우 빨리進行되어 각成分의濃度가急速히減少되었음을 알 수 있으며(Fig. 2), 이러한反應이低溫上에서는 매우 느리게進行되고(Fig. 3) 보존제로서 磷酸을添加하여 pH를 낮추어준境遇에는 더욱 늦추어져 약 4週間은 안정된狀態로保存이可能하였음을 알 수 있다(Fig. 4).

IV. 結 論

7個揮發性有機物質이 混合된 試料를 抽出溶媒의

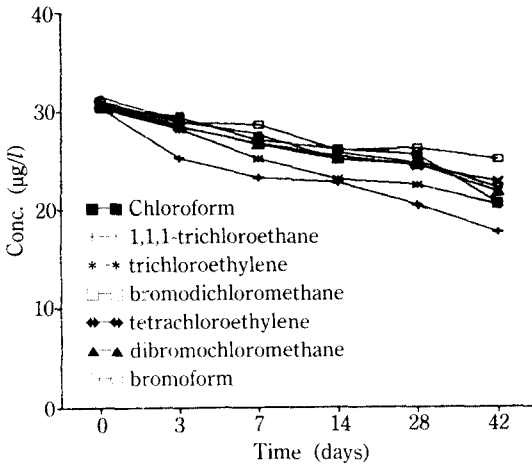


Fig. 3. Stability of VOCs in water stored at 4°C.

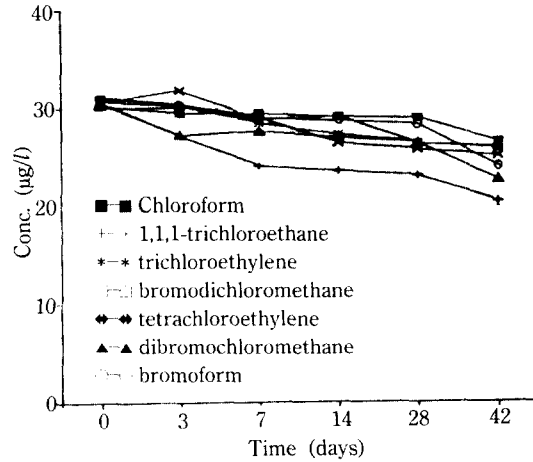


Fig. 4. Phosphoric acid preservation of VOCs in water stored at 4°C.

比率과 種類를 달리하고 진탕시간을 달리하여 GC의 capillary column과 ECD로 抽出分析하고, 常溫과 低溫 및 酸性條件下에 貯藏하면서 濃度變化를 觀察한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

- ① 각 成分에 대하여 3段階 濃度別로 calibration을 實施한 結果, chloroform과 1,1,1-trichloroethane의 境遇 決定係數(coefficient of determination)가 1로서 좋은 相關關係에 있었으며, 위 두 成分도 각각 0.996과 0.999로 良好한 狀態임을 알 수 있었다.
- ② n-Pentane과 n-Hexane을 각기 抽出溶媒로 하여 濃度別 回收率을 分析한 結果 n-Pentane에서 더 높은 回收率을 보였다.
- ③ 각 成分을 32 µg/l의 濃度로 調製한 試料 100 ml에 대해 n-Pentane의 量을 달리하여 抽出分析한 結果, 물 : Pentane의 容量比가 5 : 1인 境遇에 가장 높은 回收率을 보였다.
- ④ 각 成分을 32 µg/l로 調製하고 물 : Pentane = 5 : 1로 하여 抽出時間을 變化시키면서 回收率을 分析한 結果, 2分에서 5分으로 진탕시간을 增加시켰을 때 回收率이 큰 폭으로 增加하나, 10分까지 延長한 境遇에는 큰 差異를 보이지 않았다.
- ⑤ 32 µg/l의 濃度로 調製한 試料를 常溫과 低溫, 酸性下에서 貯藏한 結果, 時間이 經過함에 따라 dehydrohalogenation에 의해 각 成分의 濃도가 減少하나, 酸性下에서 低溫貯藏한 境遇 약 4週間은 安定되게 保存이 可能함을 알 수 있었다.

參考文獻

- 1) Kopfler, F. C., Melton, R. G., Mullaney, J. L. and Tardiff, R. G. : Human Exposure to Water Pollutants, presented before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Philadelphia, Pennsylvania, April, 1975.
- 2) Robert A. Neal : Assessing Toxicity of Drinking Water contaminants: An Overview. J. AWWA., 44-47, October, 1990.
- 3) Cantor, K. P. *et al.* : Bladder Cancer, Drinking Water Source and Tap Water Consumption, A Case Control Study. *Jour. Natl. Cancer Inst.*, **79**, 1269, 1987.
- 4) Weisburger, E. K. : Carcinogen Studies on Halogenated Hydrocarbons. *Environ. Health Persp.*, **21**, 7-19, 1977.
- 5) Tardiff, R. G. *et al.* : Preliminary Assessment of Suspected Carcinogens in Drinking Water Interim Report to Congress, Appendix vii Washington D.C., 1975.
- 6) Xu, Fengdan and Liu, Jinglan : Detection of Mutagenic Activity of Organic Concentrates in Drinking Water. *Inst. Health. Chin. Acad. Med. Sci., Beijing, Peop. Rep. China, Huanjing Kexue*, **4**(3), 61-64, 1983.
- 7) Yeh, H. G. and Kastenber, W. E. : Health Risk Assessment of Biodegradable Volatile Organic Chemicals, A Study of Perchloroethylene (PCE), Trichloroethylene (TCE), Dichloroethylene (DCE) and Vinyl chloride (VC). *J. Hazard. Mater.*, **27**(2), 111-126, 1991.

- 8) United States Environmental Protection Agency : Drinking Water Health Advisories for 15 Volatile Organic Chemicals, Report 1990, Order No. PB 90-259821, 283p. (Eng.). *avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce. Index(U.S.)* **90**(21), 1990.
- 9) 環境廳 : 環境保全. 1986.
- 10) WHO : Guidelines for Drinking Water Quality, Health Criteria and Other Supporting Information, **2**, 1984.
- 11) WHO : Guidelines for Drinking Water Quality, **1**, 58-60, 1984.
- 12) U.S.EPA : National Interim Primary Drinking Water : *Final Rule, Federal Register*, **44**(23), 685 24, 1979.
- 13) 保社部令 841号, 1990年 1月 11日 公布.
- 14) 保社部 : 飲用水의 水質基準 및 檢査方法. 1992.
- 15) 環境廳 : 環境汚染公定試驗法. 1983.
- 16) APHA, AWWA, WPCF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., 1992.
- 17) Weilliaoshuor, M. B. : *Chem. Tech. Water*, **9**, 245-247, 1987.
- 18) Henderson, J. E., Peyton, G. R. and Glaze, W. H. : A Convenient Liquid-Liquid Extraction Method for the Determination of Halomethanes in Water at Part-per-Billion Level. Identification and Analysis of Organic Pollutant in Water. Ann. Arbor Science, p. 195, 1976.
- 19) Mieuse, J. P. : A Rapid and Sensitive Method for the Determining Volatile Organohalide in Water. *J. AWWA*, **69**(1), 60-63, Jan. 1977.
- 20) Richard, J. J. and Junk, G. A. : Liquid Extraction for the Rapid Determination of Halomethanes in Water. *J. AWWA*, **69**(1), 64-70, 1977.
- 21) Mehran, M. F., Slifker, R. A. and Cooper, W. J. : A Simplified Liquid-Liquid Extraction Method for Analysis of Trihalomethane in Drinking Water. *J. Chromato. Sci.*, **22**, June 1984.
- 22) Dressman, R. C., Stevens, A. A., Fair, J. and Smith, B. : Comparison of Methods for Determination of Trihalomethanes in Drinking Water. *J. AWWA*, pp. 192-196, July 1979.
- 23) Tsutagawa Yuko, Kawai Hideo and Hosogai Yutaro : Determination of Volatile Halogenated Hydrocarbons in Mineral Water and Tap Water. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, **31**(6), 532-536, 1990.
- 24) Bromund, Richard H. : Determining Volatile Organics in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **15**(1), 6-10, 1981.
- 25) Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy, D. and Rav-Acha, Ch. : Trihalomethane Formation in Chlorinated Drinking Water : A Kinetic Model. *Wat. Res.*, **25**(7), 797-805, 1991.
- 26) Michael P. Maskarinec, Lynne H. Johnson, Susan K. Holladay, Ronnie L. Moody, Charles K. Bayne and Roger A. Jenkins : Stability of Volatile Organic Compounds in Environmental Water Samples during Transport and Storage. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1665-1670, 1990.