

論文 (Original)

液体クロマトグラフィー/質量分析法による廃棄物処分場浸出水中の化学物質の分析

長谷川敦子, 鈴木 茂*
(環境保全部, *国立環境研究所)

Analysis of chemical substances in the leachate of landfill by LC/MS

Atsuko HASEGAWA, Shigeru SUZUKI*
(Environmental Conservation Division, *National Institute for Environmental Studies)

Summary

An analytical method was developed for the determination of tetrabromobisphenol A (TBBP-A), tribromophenol (TBP), tris (dibromopropyl) diisocyanate (TDBPIC), hexabromocyclododecane (HBCD), dibromopropyl TBBP-A (DBP-TBBP-A), decabromodiphenylether (DBDE); major brominated flame retardant (BFR), N,N'-ditolyl-p-phenylenediamine (DTPD), N,N'-dixylyl-p-phenylenediamine (DXPD), N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD); antioxidants of rubber, in a leachate sample by liquid-chromatography/mass spectrometry (LC/MS). TBBP-A, DTPD and DPPD were detected at a high rate in leachate samples from landfills containing plastic and rubber waste. TBBP-A in leachate may be an indicator that screening landfill sites where waste flame retardant plastics were deposited. Successively, samples were analyzed by LC/TOF (time of flight)-MS and mass spectrum data were retrieved to identify some unknown compounds in the leachate. Five compounds were identified.

Keywords : LC/MS, brominated flame retardant, antiozonant, leachate

1 はじめに

我々の身の回りには便利な工業製品があふれているが、それらはいずれ廃棄物となり、埋め立て処分されるものも多い。廃棄物埋め立て処分場からの浸出水にはそれら廃棄物に由来する化学物質が含まれていると考えられる。家電製品やOA機器、自動車など身の回りの多くの製品に使用されている合成樹脂類には難燃剤が含まれている。難燃剤には環境汚染物質として高い関心を集めている有機ハロゲン系化合物が多く、なかでもテトラブロモビスフェノールA (TBBP-A)が大きな割合を占めている。また合成ゴム製品には老化防止剤が含まれていることが多いが、かつて使用されていた物質にはN,N'-ジトリル-p-フェニレンジアミン (DTPD) などその後化審法第一種特定化学物質に指定され、製造、販売、輸出入が事実上禁止された有害な物質も含まれている。このような物質が浸出水中に含まれるとすると、継続的な実態把握が必要と考えられる。環境中化学物質の測定で用いられた分析法はほとんどガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS)であったが、液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS)は、難揮発性、高極性物質や熱に不安定な物質など、GC/MSでは分析困難であった化学物質を測定対象にすることができる分析方法で、近年装置の急速な性能向上により、複雑で未知の共存物質を有する

環境試料への応用が検討され始めた。すでに農薬類や内分泌かく乱化学物質などの分析法¹⁻⁶⁾、著者による空気中フタル酸ジイソノニルなど⁷⁾、およびTBBP-Aを含む臭素化難燃剤の測定手法⁸⁾が報告されており、従来法では精度、感度が不十分であった化学物質を環境中から検出できるようになった。本研究では、廃棄物埋め立て処分場からの浸出水中の化学物質調査のため、TBBP-Aなどの臭素化難燃剤、DTPDなどのゴム老化防止剤についてLC/MSを使用した分析法を検討し、感度、効率など従来法に比較して良好な結果を得た。本法を用いて神奈川県内の廃棄物埋め立て処分場浸出水を分析し、得られた知見について報告する。

2 実験方法

2.1 対象物質

臭素化難燃剤はTBBP-Aの他、トリブロモフェノール (TBP)、トリスジブロモプロピルジイソシアネート (TDBPIC)、ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)、ジブロモプロピル TBBP-A (DBP-TBBP-A)、デカブロモジフェニルエーテル (DBDE) を対象物質とした。臭素化難燃剤需要はTBBP-Aが大部分を占め、近年は年間3万トン前後で推移している。DBDEは臭素化ダイオキシン発生問題が忌避されて需要が減少しつつある。TBPは他の難燃剤の原料となることも多い。

老化防止剤では第一種特定化学物質に指定されている DTPD, N,N'-ジキシリル-p-フェニレンジアミン (DXPD), 構造や用途に共通点が多い N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD) を対象とした。Fig. 1 に対象物質の構造などを示す。

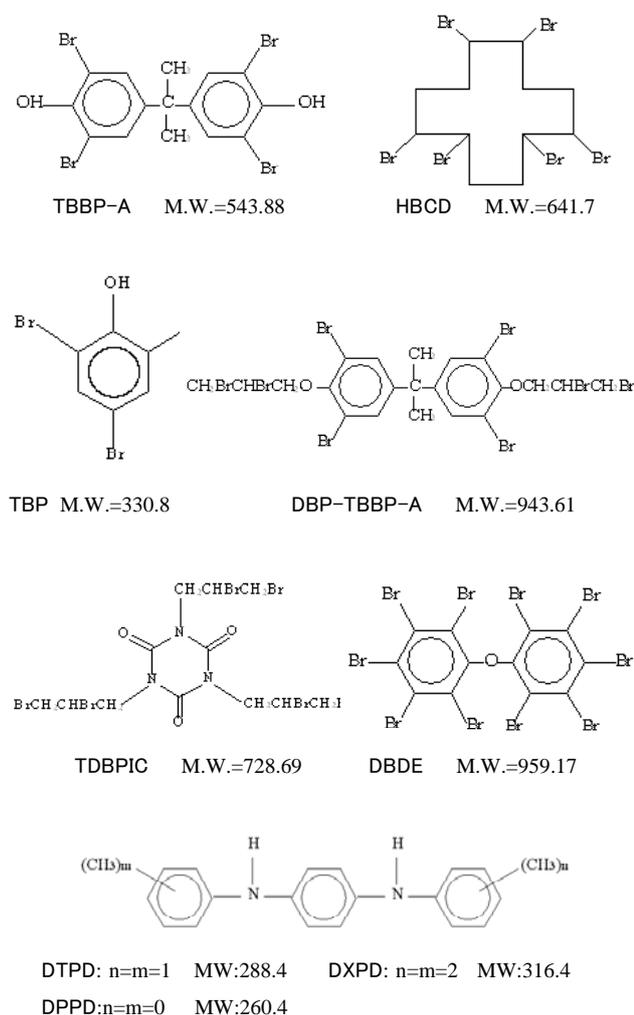


Fig. 1 Target compounds

2. 2 試薬及び器具

TBBP-A は Aldrich 製, TDBPIC, HBCD, DBP-TBBP-A は東京化成製 (α , β , γ 異性体別の HBCD は Cambridge Isotope Laboratories 製), TBP は 関東化学工業製, DBDE は和光純薬製, 内部標準物質として用いる安定同位体 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBP-A は Cambridge Isotope Laboratories 製を用いた。DTPD は 6 種類の異性体が存在するが, 精工化学(株)から提供されたオルトオルト体を使用した。オルトオルト体は市販されていた老化防止剤中の DTPD 中最も含有率が高かった異性体である。DXPD (3,5 体のみ) は Aldrich 製, DPPD は和光純薬製, 内部標準物質として用いる安定同位体のフタル酸ジエチルヘキシル d 体 (DEHP-d4) は 関東化学製

環境分析用を用いた。アセトニトリル, メタノールは和光純薬製 高速液クロ用, アセトン, トルエン, ジクロロメタンは和光純薬製ダイオキシン分析用を用いた。水試料から対象物質を抽出するために固相抽出カートリッジである Absolut NEXUS 500mg (Varian 製) を用いた。試料処理に用いるガラス器具はすべて使用前にアセトンで洗浄して用いた。

2. 3 装置及び測定条件

液体クロマトグラフは, Agilent 製 1100 シリーズ, カラムは臭素化難燃剤分析の場合は野村化学製 Develosil C30-UG-5 ($5\ \mu\text{m}\ 2.0 \times 150\text{mm}$), 老化防止剤分析の場合は ODS-UG-5 ($5\ \mu\text{m}\ 2.0 \times 50\text{mm}$), 移動相は水/アセトニトリルの混合割合を変化させたグラディエント分析を行った。質量分析計は, Applied Biosystems MDS SCIEX 製 API3000 三連四重極型質量分析計を用い, イオン化は大気圧化学イオン化法 (APCI) で, 臭素化難燃剤はシングル, 老化防止剤はタンデムイオン化を行った。装置に供給する窒素ガス, 純空気は Kaken 製 N_2 generator で調製した。その他の条件を Table 1 に示した。

Table 1 Operation conditions of LC/MS

HPLC (Agilent1100)	
Mobile phase	
BFRs	5% CH_3CN /water (1min) – 100% CH_3CN (20 – 30min)
antiozonants	5% CH_3CN /water (1min) – 100% CH_3CN (10 – 15min)
Flow	200 $\mu\text{L}/\text{min}$
Oven temp.	40 $^\circ\text{C}$
Injection volume	10 μL
MS (API3000)	
Ion source	Heated nebulizer
Ionization mode	
BFRs	Negative-APCI-SIM
antiozonants	Positive-APCI-MRM
Monitor ion	m/z 543 (TBBP-A) 331 (TBP) 728 (TDBPIC) 641 (HBCD) 986 (DBP-TBBP-A) 894, 487 (DBDE) 555 ($^{13}\text{C}_{12}$ -TBBP-A) 287 \rightarrow 180 (DTPD) 315 \rightarrow 195 (DXPD) 259 \rightarrow 167 (DPPD) 395 \rightarrow 153 (DEHP-d4)

2. 4 試料採取

水質試料は2002年2月～2004年4月に神奈川県内12ヵ所の廃棄物埋め立て処分場から採取した浸出水中で、褐色ガラス瓶に採取し分析まで冷蔵保存した。

2. 5 試料前処理法

水質試料は1000mLを直径47mmの石英繊維濾紙で濾過した。濾液をアセトン5mL、ついで純水5mLで洗浄した固相抽出カートリッジに毎分10mLの流速で通水して対象物質を濃縮した。濃縮後、窒素ガスを通してカートリッジを乾燥させ、アセトン5mLで溶出した。試料を濾過した石英繊維濾紙は室内で風乾しアセトン5mLで溶出した。溶出液を合わせ、内標準物質として¹³C₁₂-TBBP-A、DEHP-d₄を添加し、窒素気流下でほとんど乾固するまで濃縮し、アセトニトリルで1.0mLとしたものをLC/MS用試料溶液とした。溶液に濁りが生じた場合は濾過して分析に供した。

2. 6 飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) による未知物質定性の試み

浸出水中の未知物質を同定する試みはGC/MSによるものがいくつか報告されている⁹⁻¹²⁾。今回、高分解能を持つTOF-MSを用いて浸出水試料を分析し、検出された各ピークのイオンの精密質量を測定して分子組成を絞り込み、さらにタンデムMSでフラグメントイオンを測定して構造情報を得ることにより、より多くの未知物質を同定することを試みた。浸出水試料は廃プラスチック類主体の処分場から採取し、2.5に従って処理した。測定にはApplied Biosystem MDS/SCIEX社製、Q-star XL三連四重極型質量分析計を用いた。この機器はトータルイオンで精密質量を測定し、ピークを検知すると自動的にイオンを選択してタンデムMS測定を行いフラグメントイオンのスペクトルを得る性能を有している。イオン化法はプロトン付加の比較的単純なイオンが多数検出されたAPCI-positiveを選択した。

3 結果と考察

3. 1 モニターイオン及び測定条件の選択

標準物質をスキャンモードで測定し、得られた質量スペクトルをFig. 2に示した。臭素化難燃剤の場合は主として[M-H]⁻イオンを生じた。このイオンを前駆イオンとし、コリジョンセルでコリジョンガスと衝突させるとプロダクトイオンとして臭素イオン79、81が生成した。これらのイオンを選択してタンデムMS測定(MRM)を行ったところ、クロマトグラムのベースラインが安定し、精度が向上したと考えられるが感度は大きく低下した。そのため定量はシングルイオン化によるSIM(selected ion monitoring)測定で行うこととした。試料によってはシングルイオン化では共存物

質の影響によってベースラインが乱れたりノイズが大きくなったりして十分な定量精度が得られなかったため、タンデムイオン化で確認を行うこととした。

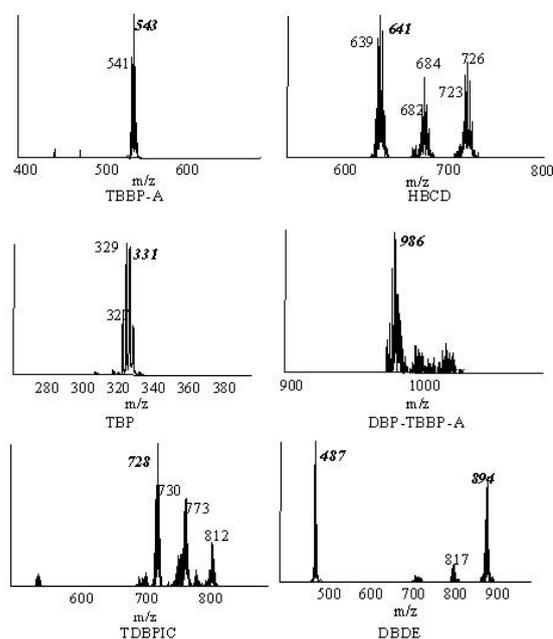
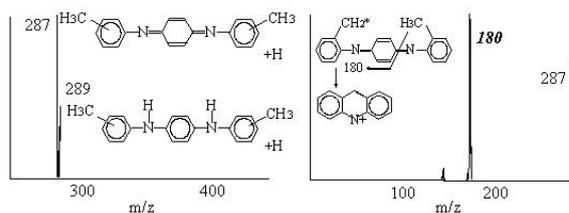
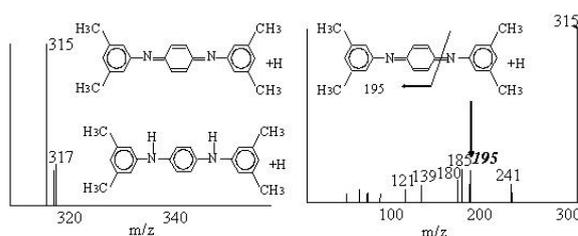


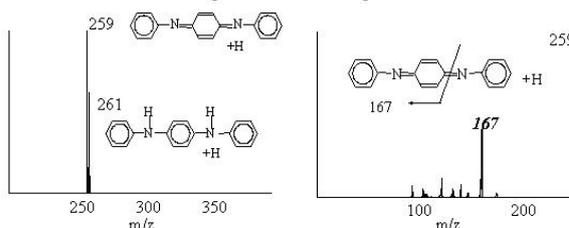
Fig. 2 Single mass spectrum of BFRs APCI-negative



Spectrum of DTPD left: single mass, right: tandem mass (o,o-) precursor ion: m/z=287



Spectrum of 3,5-DXPD left: single mass, right: tandem mass precursor ion: m/z=315



Spectrum of DPPD left: single mass, right: tandem mass precursor ion: m/z=259

Fig. 3 Mass spectrum of antiozonants APCI-positive

LC/MS のポジティブイオン化ではプロトンが 1 つ付加した $[M+1]^+$ の擬分子イオンを生成することが多いが、DTPD などゴム老化防止剤の場合は見かけ上 $[M-1]^+$ のイオンの方が強度が高く安定していた。おそらく Fig. 3 に示したように元分子から水素が脱離し、分子量が 2 減ったものにプロトン付加しているものと思われる。それぞれのスペクトルから高感度のイオンを前駆イオンとしタンデムイオン化による MRM (multiple reaction monitoring) モードで定量を行った。

Fig. 2, 3 中の斜字体で表示した数値が分析時のモニタリングイオンである。臭素化難燃剤の HBCD には α , β , γ の 3 種の異性体があるがスペクトル上の差異は認められなかった。

3. 2 添加回収試験

浸出水試料 1000mL に標準溶液を添加したものと無添加の試料を 2. 5 に従って前処理して分析し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を Table 2 に示した。ただし濾液と石英繊維濾紙に残留したものは別々に定量した。平均回収率は 54 ~ 105 %, 相対標準偏差 (RSD) は 5~19 % であった。回収率 80 % 以上の物質は本法で定量可能と考えられる。回収率がやや低く、回収率のばらつきがやや大きい物質があるが、それらの物質も半定量的な取り扱いが可能と考えられる。対象物質のうち TBBP-A, TBP, TDBPIC, HBCD, ゴム老化防止剤 3 種は濾液から回収される割合が高く、実際の試料に含まれる場合はこれらの物質は水溶液中に多く存在すると考えられるため、対象物質を含む廃プラスチックや古タイヤなどの廃棄物が埋め立てられた場合、劣化、分解して雨水などに溶けだして浸出してくる可能性がある。

Table 2 Recovery and relative standard deviation (RSD, n=5)

Compounds	Amount (ng)	Recovery (%)			RSD (%)
		filtrate	filter	total	
TBBP-A	10	85.0	5.5	90.5	7.2
TBP	10	87.6	0.0	87.6	8.8
TDBPIC	10	68.0	24.0	92.0	12
α -HBCD	11	72.9	12.5	85.4	16
β -HBCD	12	50.7	15.8	66.5	11
γ -HBCD	60	37.0	17.1	54.1	19
DBP-TBBP-A	100	6.5	90.2	96.7	8.0
DBDE	100	2.4	103	105	5.0
DTPD	1	80.6	17.4	98.0	5.9
DXPD	1	52.9	1.3	54.2	6.7
DPPD	1	71.8	23.9	95.7	6.7

3. 3 実試料の測定結果

3. 3. 1 臭素化難燃剤

本法を用いて、神奈川県内の廃棄物処分場浸出水を分析した。得られた結果を Table 3 に示した。ただし 2002 年採取試料 (A,B,C) の濃縮に用いた固相抽出カートリッジは Sep-Pak PS-2 であった。この場合、検出された TBBP-A, TBP の添加回収率は 85.6, 89.3% であった。なお、A と A2, B と B2, B3 は同じ処分場で採取日が違う結果である。主に埋め立てられているものは A, B, D, H, I が廃プラスチック主体の産業廃棄物、C は一般廃棄物、E, F がセメント工場の燃えがら、G が石炭燃えがら、J が焼却灰、K, L が焼却灰と不燃ゴミである。

検出濃度、検出率とも最も高かったのは TBBP-A であった。ほとんどの試料から検出され、最大値は 540ng/L であった。不検出は石炭燃えがらのみを埋め立てている処分場であった。このことは廃棄物処分場からの浸出水に TBBP-A が含まれることは一般的な現象であることを示唆している。また試料 A を採取した処分場は埋め立て終了から最初の試料採取まで 12 年、B を採取した処分場は 19 年経過していること、C を採取した処分場は現在も埋め立て中であることから、TBBP-A は長期間にわたって流出し続けてきたと考えられる。このことは、埋め立てられた状態では TBBP-A は長期間安定に存在することを示唆している。これらのことから、湧き水などから TBBP-A が検出されれば、近傍に TBBP-A を含む廃棄物が埋められていると推定することができ、不法投棄廃棄物の調査にも役立つと考えられる。臭素化難燃剤ではこの他 TBP, HBCD がわずかに検出された。検出された HBCD はすべて γ 体であった。

3. 3. 2 ゴム老化防止剤

臭素化難燃剤と同様に分析した結果、老化防止剤では DTPD, DPPD が検出された。得られた結果を Table 3 に示した。埋め立てられた廃ゴム製品もしくは埋め立て処分場の遮水用ゴムシートなどから長期間にわたって浸出水中に溶け出してきている可能性がある。DTPD は化審法第一種特定化学物質に指定され、事実上使用が禁止されている有害物質であり、TBBP-A ほど検出率が高いわけではないが浸出水を通じて現在も環境への放出が続いていることは大きな問題であるといえる。

検出された臭素化難燃剤、老化防止剤の測定クロマトグラムの例を Fig. 4 に示した。

Table 3 Analytical results of target substances in leachate : ng/L

leachate sample	TBBP-A	TBP	TDBPIC	HBCD	DBP-TBBP-A	DBDE	DTPD	DXPD	DPPD
A	4.9	0.3	<0.2	<1	<3	<3	N.A.	N.A.	N.A.
A2	0.5	0.4	<0.2	<1	<3	<3	7.9	<0.02	3.3
B	2.8	14	<0.2	<1	<3	<3	N.A.	N.A.	N.A.
B2	15	<0.1	<0.2	<1	<3	<3	<0.01	<0.02	<0.02
B3	1.0	N.A.	N.A.	5	N.A.	N.A.	9.6	<0.05	9.5
C	14	6.2	<0.2	<1	<3	<3	N.A.	N.A.	N.A.
D	2.7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.7	<0.02	13
E	43	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<0.01	<0.02	<0.02
F	17	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<0.01	<0.02	<0.02
G	<0.1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.14	<0.02	0.06
H	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<0.01	<0.02	0.25
I	0.3	N.A.	N.A.	4	N.A.	N.A.	1.1	<0.05	3.0
J	0.5	N.A.	N.A.	4	N.A.	N.A.	<0.05	<0.05	0.1
K	540	N.A.	N.A.	8	N.A.	N.A.	0.1	<0.05	0.8
L	130	N.A.	N.A.	3	N.A.	N.A.	0.1	<0.05	0.2
max	540	14	—	8	—	—	9.6	—	13
detect/sample	14/15	4/5	0/5	5/10	0/5	0/5	7/12	0/12	7/12

N.A.: not analyze

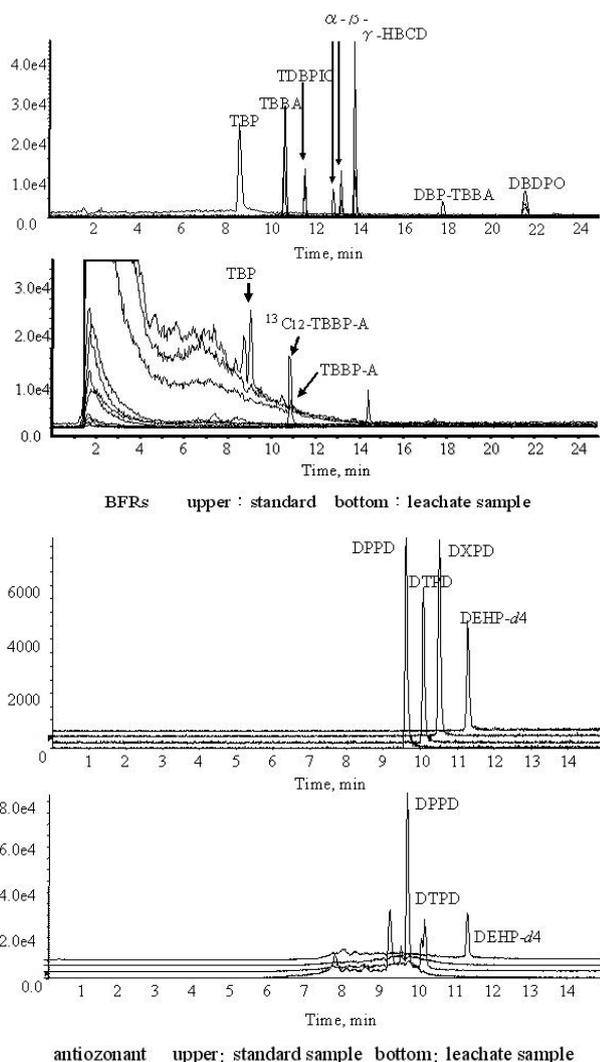


Fig.4 LC/MS chromatograms of target compounds

3. 4 未知物質の検索と定性

高分解能を持つ TOF-MS を用いて浸出水試料 (Table 3 sample B3) を全イオン分析した。

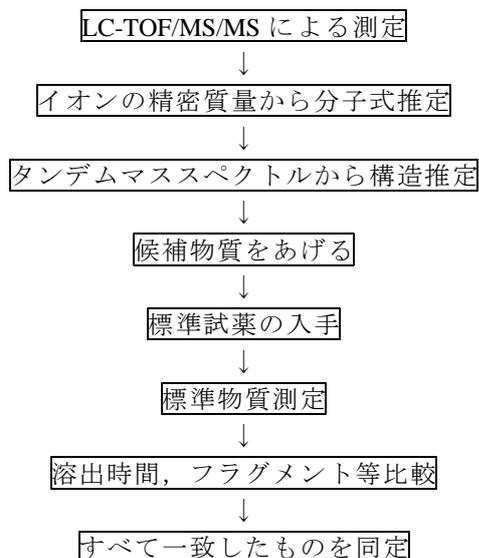
イオン化法は APCI-positive なので、生成するイオンはほとんどがプロトン、すなわち水素イオンが 1 個付加した擬分子イオンである。イオンの精密質量から検出物質の分子式を推定し、その分子量に当てはまる化合物を標準試薬カタログ (<http://www.chemexper.com/>) で検索した。候補物質が多い場合、それぞれのフラグメントイオンに適合する構造を含む化合物を優先した。検索した化合物の中で埋め立て処分場浸出水に含まれる可能性があるもの、構造から観察されたフラグメントイオンスペクトルを生じる可能性のあるものを中心に入手し、タンデム MS を測定した。溶出時間、シングル、タンデム分析で生成するイオンを総合的に検討して浸出水中の化合物と比較した。測定結果を Table 4 に示す。全イオン分析で得られたピークのうち分子式が推定されたのは 44 物質、タンデム MS 測定から候補物質があげられたのが 37 物質、そのうち標準物質が入手できたものが 25 物質、標準物質を測定して同定できたのは 5 物質であった。これらは浸出水中濃度が ppm オーダーに近い比較的高濃度の物質で、埋め立てられている廃棄物だけではなく、処分場の底に埋設された遮水シートから溶出したと見られるものが含まれていた⁹⁾。

Table 4 Measurement result of leachate sample by LC-TOF/MS/MS

peak No.	retention time	fragment ions			standard	retention time of standard	fragment ions of standard			result	reason
1	12.4				Ethyl 1-piperidineoxoacetate	17.96				×	retention time
					Ethyl 6-isocyanatocaproate	18.56				×	retention time
2					BOC-Alpha-Methylalanine	nd(20.8)				×	single ion
					L-2-(BOC-amino)butiric acid	nd(24.17)				×	single ion
					BOC-L-beta-homoalanine	nd(22.5)				×	single ion
9	17.19				Benzil monohydrazone	20.652				×	retention time
15	18	124	119	109	2-Benzothiazolol	16.9	80	92	124	○	
					2-Mercaptobenzoxazole	22				×	retention time
19	18.6	119	105	147	Eugenol	20.84				×	retention time
					Duroquinone	nd(22.93)				×	single ion
					2-Phenylbutiric acid	nd(22.5)				×	single ion
					4-Phenylbutiric acid	nd(23.5)				×	single ion
20	18.74	106			4,4'-Methylenedianiline	17.79	106	77		×	retention time
					3,3'-Methylenedianiline	18.74	106	77	165	○	
					4,4'-Trimethylenedipyridine	17				×	retention time
26	20.45	195	139	57	3,5-di-t-butyl-3-Hydroxy benzoic acid	29				×	retention time
27	21.17	119	91		N,N-Diethyl-m-Toluamide	20.5	119	91		○	
29	21.85	94	136		4-Diethylaminobenzaldehyde	18.677				×	retention time
31	21.95	143	100	83	N,N'-Dicyclohexylurea	21.19	100	55	83	○	
32	23.17				N,N-Diethyl-m-Toluamide	20.5	119	91		×	retention time
38	26.04	144	132	158	Julolidine	27.04				×	retention time
39	26.32	133	91	162	Diisopropylaniline	29.23				×	retention time
					4-Hexylaniline	26.8				91	93
40	26.71				BNB; Tributylnitrosobenzene	33.07				×	retention time
44	29.74	161	193	203	2,6-di-tert-butyl-p-Benzoquinone	29.03	165	193	137	○	

(negative ionization)

作業手順をフローチャートに示すと以下のようになる。



具体的な同定作業の例をあげる。浸出水試料の18分に大きなピークで現れたイオンのタンデムマススペクトルを **Fig.5** に示す。このイオンは精密質量 152.0169 であり、これに合致する分子式は C_7H_8NOS であった。この組成を持つ化合物には 2-Hydroxybenzo thiazole, 1,2-Benzisothiazolin-3-one, 2-Benzothiazolol (BT), 2-Mercaptobenzoxazole (MB) などがあるが、このうち標準物質を入手した BT, MB を LC/MS 分析したところ、MB の溶出時間は 22 分で明らかに違うことがわかったが、BT の溶出時間は 16.9 分と近接していたため、BT のタンデム MS を測定した (**Fig. 6**)。その結果浸出水試料から特徴的に現れていた $m/z=124, 119, 109$ といったイオンが BT から生成していることが判明したため、このピークは BT によるものと判断した。溶出時間のずれは通常許容する範囲を超えていたが、試料中に明らかにカラム負荷量の上限を超えたと思われるピークが複数存在したため、ずれの許容範囲を大きめにとって判断した。

廃棄物埋め立て処分場浸出水に含まれる BT は 2-Mercaptobenzothiazole (ゴムの加硫促進剤) の分解物であることが報告されている⁹⁾。その由来については、埋め立てられた合成ゴム系廃棄物に加えて、当該埋め立て地の遮水シートに使用されている合成ゴムシートが考えられる。

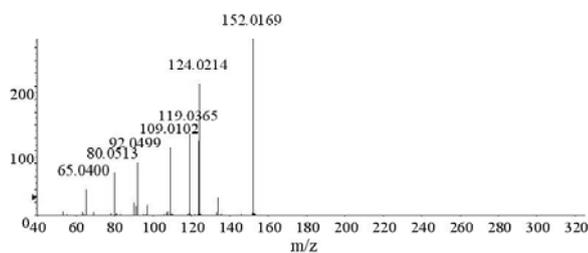


Fig.5 Tandem mass spectrum of unknown compound in the leachate sample precursor ion $m/z = 152$ peak No.15

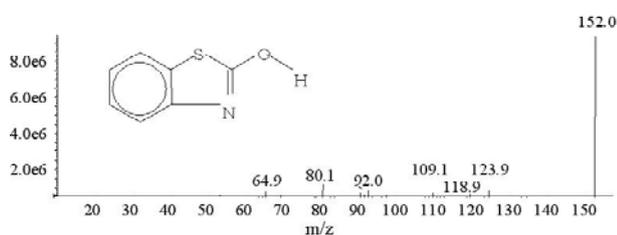


Fig.6 Tandem mass spectrum of 2-Benzothiazolol precursor ion $m/z = 152$

4 まとめ

廃棄物埋め立て処分場浸出水を試料とし LC/MS を用いて、対象物質を絞って高感度の定量分析をする手法と、高分解能の全イオン分析で未知物質を検索する手法を検討した。結果をまとめると以下ようになった。

1) 高感度分析では臭素化難燃剤やゴム老化防止剤の分析法を検討し、簡易な操作で高感度分析が可能となるなど良好な結果が得られた。

2) 本分析法を用いて浸出水試料から TBBP-A や DPPD を検出することができた。

3) 測定した浸出水試料のほとんどから TBBP-A が検出された。難燃化処理されたプラスチックなどを含む廃棄物が土中で劣化、分解し、しみ込んできた雨水に溶け込んで浸出してきたものと考えられる。

4) TBBP-A は難燃化処理されたプラスチック系廃棄物のマーカーに利用できると考えられる。

5) 従来データベースを持たない LC/MS での測定結果を検索して推定できる化合物は限定されたものであったが、高分解能の TOF-MS を用いることで、未知物質検索の可能性を広げることができた。

6) 精密質量が測定されイオンの分子組成が絞り込まれることにより、低分解能では分子量のみ推定された物質が 5 物質同定された。

高分解能で精密質量が判明しても分子量が大きくなると合致する分子構成は多数に上るようになるため、これまでの手法で検索できる物質は比較的分子量の化合物に偏る傾向がある。また今回精密質量から分子式を求め、フラグメントイオンとの整合性から構造を推定するまでの過程のかなりの部分を手計算で行ったため膨大な手間がかかった。LC/MS が本来持っている性能を生かし高分子量の物質も検索できるようにするためには、前駆イオンの精密質量に加えてフラグメント情報もあわせて評価するデータベースの構築が必要である。現在精密質量の他フラグメントイオンの質量や飽和度などの情報から候補分子構造をさらに絞り込めるプログラムを開発中である。

参考文献

- 1) Asperger, A., Efer, J., Koal, T., Engewald, W.: *J. Chromatogr. A*, **937**, 65-72 (2001)
- 2) Asperger, A., Efer, J., Koal, T., Engewald, W.: *J. Chromatogr. A*, **960**, 109-119 (2002)
- 3) 滝埜昌彦, 代島茂樹, 山口憲治, 中原武利: *分析化学*, **50**, 309-317 (2001)
- 4) 石井善昭, 沖田智, 尹順子: *分析化学*, **49**, 753-758 (2000)
- 5) 沖田智, 石井善昭, 尹順子: *分析化学*, **50**, 127-132 (2001)
- 6) 上堀美知子: *環境化学*, **13**, 445-452 (2003)
- 7) 長谷川敦子: *分析化学*, **52**, 15-20 (2003)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課: 平成14年度化学物質分析法開発調査報告書, 243-249 (2003)
- 9) 福井 博 他: *廃棄物学会論文誌*, **6(5)**, 189-197 (1995)
- 10) 福井 博 他: *廃棄物学会論文誌*, **5(5)**, 175-184 (1994)
- 11) 安原昭夫 他: *環境化学*, **2(3)**, 541 ~ 546 (1992)
- 12) 安原昭夫 他: *環境化学*, **3(3)**, 539 ~ 547 (1993)

共同研究: 環境省 (廃棄物処理等科学研究費補助金事業) [平成 14 ~ 16 年度]

課題名: 廃棄物等に含まれる化学物質管理のための総合的計測手法の開発に関する研究