

## 環境中のニトロ化多環芳香族炭化水素類の測定

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○竹本宣也  
 正会員 尾崎則篤  
 正会員 金田一智規

## 1 はじめに

環境中の汚染物質で人の健康に影響を及ぼす物質としてニトロ化多環芳香族炭化水素類(NPAHs)の存在が報告されている<sup>1)</sup>。NPAHsは化石燃料の燃焼によって発生し、いたるところに存在していると考えられる。NPAHsは多環芳香族炭化水素類(PAHs)の水素がニトロ基に置換したもので、1-nitropyrene など PAHs より強い変異原性を持つものも存在することが知られている。そのため環境中の存在量を示しそのリスクを検討する必要があるが、環境中の存在濃度が低く測定が困難であり、あまり測定が行われていない。

本研究では以下の2点を目的とした。

- ・ HPLC 還元アミノ化法による NPAHs の検出法の確立
- ・ 大気、土壌および広島湾底泥中の NPAHs の測定

## 2 測定法の確立

NPAHs の測定法としては還元アミノ化蛍光検出法、LC/MS や LC/MS/MS での分析などの方法がある。本研究では還元アミノ化蛍光検出法について検討した。

サンプルの測定方法は有機溶媒で抽出を行い、溶媒をエタノールに置換えた後に、水酸化ナトリウムを加えて加熱還流することでニトロ基をアミノ基に置換して、蛍光特性をもつアミノ化多環芳香族炭化水素類(APAHs)に還元して蛍光検出する（例：1-Nitropyrene→1-Aminopyrene）。

本研究では4種類のNPAHsを測定対象とした（表1）。

## 2.1 検出器の感度、精度の検討

検出器の感度、精度を検討するために、各物質の標準物質を用いて S/N 比、CV 値を測定した。検出器は RF-10AXL(SHIMADZU 社製)、カラムは STR-ODS II (SHINWA CHEMICAL

INDUSTRIES 社製)を使用し、移動相は水-メタノール(1:3v/v)を用い流量  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で流した。サンプルの注入量は  $10\mu\text{L}$  とした。検出下限を S/N 比が 3 になる注入量とすると、各物質の検出下限は表 1 に示すとおりになった。CV 値はどの物質も 20% 以下であった。

表 1 各物質の検出下限

| 物質名                 | 略称      | 検出下限(pg) |
|---------------------|---------|----------|
| 1-nitropyrene       | 1-AP    | 0.74     |
| 1,3-dinitropyrene   | 1,3-DAP | 6.50     |
| 1,8-dinitropyrene   | 1,8-DAP | 20.0     |
| 3-nitrofluoranthene | 3-AFlt  | 20.0     |

NPAHs の大気中濃度は 1-NP で  $10\sim$ 数百  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、dinitropyrene(DNP)では  $0.1\sim 10\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  程度といった報告値がある。得られた検出下限から推計すると、大気サンプリングの条件は  $0.5\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$  で 24 時間行えば検出可能な量を捕集できる。

## 2.2 NPAHs の還元

NPAHs の還元はエタノールに溶解させた試料 5mL に 12% 水酸化ナトリウムを 1mL 加え、密閉可能な耐熱ねじ口ビンに入れてオートクレーブで  $90^\circ\text{C}$ 、90 分加熱還元を行なった。標準物質を用いてこの還元操作を行ったところ、どの物質も安定して 80~90% の還元率が得られた。

## 2.3 サンプルの抽出

抽出操作の検討をするため、土壌サンプルで添加回収実験を行なった。抽出はサンプルを円筒ろ紙に入れ、超音波抽出機で 60 分間超音波を照射して行った。サンプルの抽出液としてベンゼン-エタノール(3:1v/v)、エタノール、ジクロロメタンの3種類を比較した(図1)。ベンゼン-エタノール(3:1v/v)を用いた場合に回収率は 60% 程度で他の抽出液より高い値を示したので、NPAHs の抽出液としてベンゼン-エタノール(3:1v/v)を用いることとした。

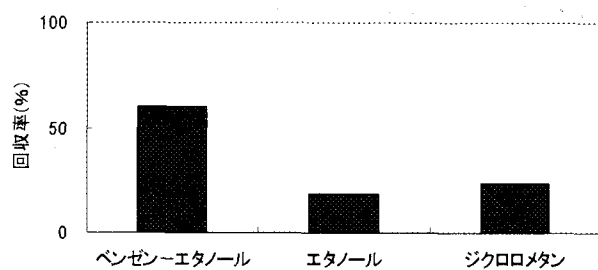


図1 抽出液の比較

### 3 環境中の NPAHs の測定

#### 3.1 大気粉塵中の NPAHs の測定

サンプリングはハイボリュームエアサンプラーを用いて広島大学工学部屋上で行った。いずれのサンプリング日も晴天であった。

測定した 4 物質の大気中濃度は図 2 に示したようになった。

また、粉塵中の含有量で見たところ大気粉塵中の NPAHs 含有量は 4 種類の NPAHs の合計値で  $4 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  の範囲であり、この値は既往の文献値<sup>1,2)</sup>と比較すると、1-NP は 2 桁程度低い値で、DNP については 1~2 桁高い値であった。

親物質と想定される PAHs との関連を見るために、同じ期間中に測定した pyrene の大気粉塵中の含有量と 1-NP、DNP 2 種の合計値とを比較すると、pyrene と NP,DNP の合計値は一定の比率で存在していた。個別の物質で見ると、pyrene の濃度と比較して 1-NP の濃度は 100 分の 1 程度、1,3-DNP の濃度は 10 分の 1 程度、1,8-DNP の濃度は 2 分の 1~同程度であった。

#### 3.2 土壌中の NPAHs の測定

広島大学工学部周辺の土壌を採取し凍結乾燥したものを約 3g 測定したところ、どの物質も検出下限であったために測定できなかった。サンプル量、検出感度から推計すると各物質とも  $400 \text{pg} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  以下であった。

同じサンプルで測定した pyrene 濃度は  $2.13 \mu\text{g} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  であった。PAHs と NPAHs が同じ挙動をとるとすると、大気粉塵中の pyrene と 1-NP の比から、1-NP 濃度は  $200 \text{ng} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  程度であると推計され、検出可能な筈である。DNP についても同様であった。

1-NP、DNP が実際には検出されなかったの

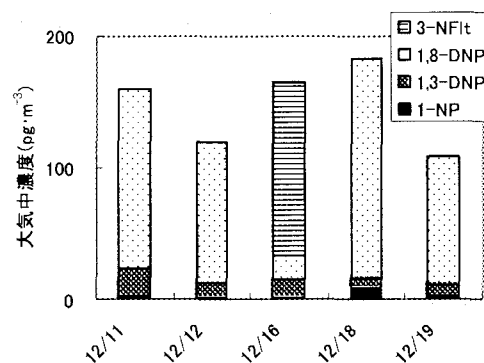


図2 NPAHs の大気中濃度

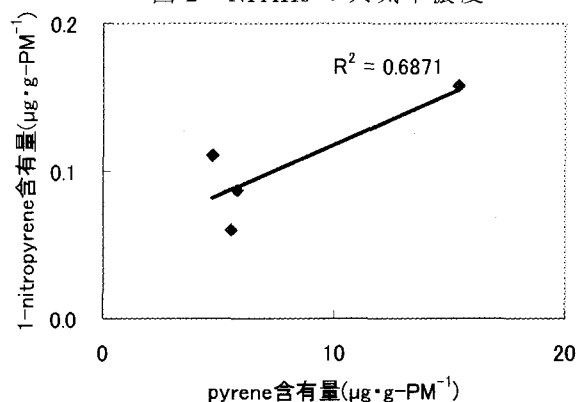


図4 pyrene と 1-NP の相関

は土壌と大気中での pyrene と 1-NP の比が異なっていたためである。これは NPAHs と PAHs の挙動の違いが原因として考えられる。

#### 3.3 広島湾底泥中の NPAHs の測定

広島湾底泥の表層部分を土壌と同様の方法で測定した。サンプル量は約 3g で測定したが、どの NPAHs も検出されなかった。サンプル量、検出感度から推計すると各物質とも  $400 \text{pg} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  以下であった。

同じサンプルで測定した pyrene 濃度は  $15.7 \text{ng} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  であった。大気粉塵中の pyrene、1-NP 比から、底泥中の 1-NP 濃度は  $150 \text{pg} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  程度であると推計される。DNP についても検出下限以下であった。

### 4 結論

環境中の NPAHs を測定する方法として還元アミノ化蛍光検出法が適しており、検出下限は pg~サブ pg のオーダーであった。また環境中の NPAHs は測定対象の 4 物質の合計値で  $4 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g-PM}^{-1}$  であった。また、大気粉塵中の pyrene と 1-NP 含有量には相関があった。

### 5 参考文献

- 1)川中ら;環境化学 Vol.12,No3,pp599-607,2002.
- 2)田辺ら;大気汚染学会誌 Vol.21,pp535-544,1986.