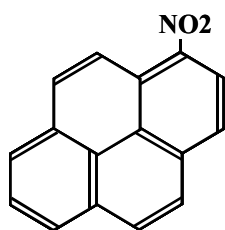


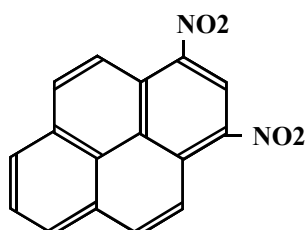
## 大気中のニトロアレーン化合物の分析

大阪府環境情報センター

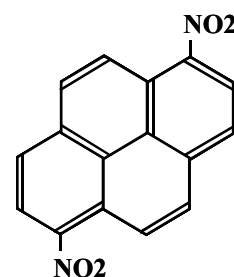
上堀美知子



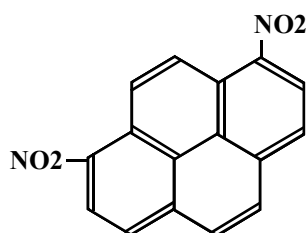
1-nitropyrene



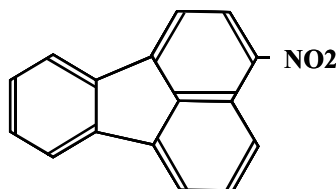
1,3-dinitropyrene



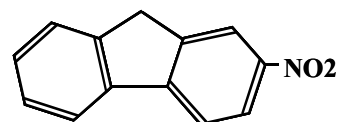
1,6-dinitropyrene



1,8-dinitropyrene



3-nitrofluoranthene



2-nitrofluorene

### 物理化学的性状

化合物	CAS No.	分子量	分子式	融点 (°C)	log Pow
1-nitropyrene	5522-43-0	247.26	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	155	5.06
1,3-dinitropyrene	75321-20-9	292.25	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	297.5	
1,6-dinitropyrene	42397-64-8	292.25	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300	4.57
1,8-dinitropyrene	42397-65-9	292.25	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		4.57
3-nitrofluoranthene	892-21-7	247.26	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	157-159	4.75
2-nitrofluorene	607-57-8	211.22	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	157-158	

## 1. はじめに

環境中には人への健康をはじめ動植物等への影響が懸念される多くの有害化学物質が存在する。大気汚染物質として注目される多環芳香族化合物、特にベンズ(a)ピレン類は発ガン性が高く人の健康に影響を及ぼすとして GC/MS による多くの分析例がある。しかし、ベンズ(a)ピレン類よりさらに変異原性が高いと言われ自動車排ガス、特にディーゼル排ガス由来とされるニトロアレーン化合物については検出感度や熱安定性の問題から GC/MS では直接定量することが困難である。

現在は高速液体クロマトグラフィー／蛍光光度検出法によりアミノアレーンに還元してアミノアレーンとして測定する方法が用いられている。

ここでは、ニトロアレーン化合物を誘導体化しないで直接分析するための LC/MS による分析法を検討した。

## 2. 分析法

### 【分析法の概要】

環境大気はハイボリュームエアサンプラーでシリカ繊維濾紙 QR-100 に捕集し、溶媒抽出後カラムクロマトグラフによる分画を行う。その分画した溶出液を濃縮して LC/MS-SIM で分析する。

### 【試薬・器具】

#### [試薬]

- ・ 1-nitropyrene：関東化学（株）製標準品
- ・ 1,3-dinitropyrene：関東化学（株）製標準品
- ・ 1,6-dinitropyrene：関東化学（株）製標準品
- ・ 1,8-dinitropyrene：関東化学（株）製標準品
- ・ 3-nitrofluoranthene：関東化学（株）製標準品
- ・ 2-nitrofluorene：関東化学（株）製標準品
- ・ メタノール、アセトニトリル：和光純薬工業（株）製液体クロマトグラフ用
- ・ エタノール、ベンゼン及びヘキサン：和光純薬工業（株）製残留農薬用
- ・ 蒸留水：和光純薬工業（株）製液体クロマトグラフ用
- ・ 無水硫酸ナトリウム等その他の試薬は和光純薬工業（株）製特級を使用した。
- ・ ワコーゲル C-100：和光純薬工業（株）製

#### [器具]

- ・ 環境大気試料採取用ろ紙：ADVANTEC シリカ繊維濾紙 QR-100

### 【試料の採取及び採取試料の保存】

環境庁「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。採取後は速やかに前処理を行う。

### 【大気試料の捕集】

環境大気はハイボリュームエアサンプラーで ADVANTEC シリカ繊維濾紙 QR-100 に捕集した。シリカ繊維濾紙は大気試料採取の前後に室温 20℃、相対湿度 50%の恒温恒湿条件

下で 48 時間放置後恒量とした。流速は 1 m<sup>3</sup>/min で 24hr 約 1500m<sup>3</sup> 採取し、溶媒抽出後カラムクロマトグラフによる分画を行い LC/MS 試料とした。

#### 【試料液の調製】

平成 5 年度環境庁委託業務結果報告書「大気質精密モニタリング調査(平成 6 年 3 月(財)日本環境衛生センター)」の方法に従ってカラムクロマトによる分画操作まで行う。分画条件は表 2-1 に示す(注 1)。

第 2 及び第 3 分画液を合わせてはロータリーエバポレーターで 1mL 程度に濃縮し、メタノールに転溶後、窒素ガスを吹付けて 1 mL とする。

表 2-1 カラムクロマトグラフの分画条件

クロマト管	10mm φ × 350mm	
充 填 剤	ワコーゲル C-100*	10g
	無水硫酸ナトリウム	5g
溶 離 液	第 1 分画	ヘキサン 100% 20ml
	第 2 分画	ヘキサン:ベンゼン (1:1) 40ml
	第 3 分画	ベンゼン 100% 40ml
	流速	0.3~0.4ml/min

\*ワコーゲル C-100 は、130°C で 1 夜処理、無水硫酸ナトリウムは 450°C で 4 時間処理して用いた。

#### 【標準溶液の調製】

標準品をメタノールに溶解して 1.0mg/mL のメタノール溶液を調製し標準原液とした。標準溶液(1~500ng/mL)は標準原液をメタノールで適宜希釈して調製した。

#### 【測定】

[測定条件] 測定条件を以下に示す。

##### LC 条件

機 種	: WATERS 社製 alliance2690
カラム	: Nucleosil 120 5-C18 (5µm, 4.6mmφ × 150mm)
移動相	: 10mM 酢酸アンモニウム (pH6.8)/メタノール (30/70),
カラム温度	: 45°C
注入量	: 10µL

##### MS 条件

機 種	: WATERS 社製 ZMD4000
イオン化法	: APCI-Negative
capillary 電圧	: 3.0kV
cone 電圧	: 20V*, 25V
モニターイオン	: 1-nitropyrene (210) 1,8-dinitropyrene (292)
	: 1,3-dinitropyrene (292) 3-nitrofluoranthene (247)
	: 1,6-dinitropyrene (292) 2-nitrofluorene (247)

\* 1-nitropyrene 及び 3-nitrofluoranthene の条件

〔検量線〕

1ng/mL～500 ng/mL 濃度範囲での各化合物のメタノール標準溶液を調製し、10 μL を注入して検量線を作成する。

〔定量及び濃度の算出〕

大気試料を捕集したろ紙を【試料液の調製】に従って処理したものを分析試料とし、LC/MS を用いて分析する。

$$\text{計算値 (pg/m}^3\text{)} = \text{LC/MS 検出量 (ng/mL)} \times \text{最終液量(mL)} \times 1000 / \text{試料量 (m}^3\text{)}$$

〔検出限界〕

本分析に用いた LC/MS の装置検出限界 (IDL) を表 2-2 に示す (注 2)。

表 2-2 装置検出限界

物質名	IDL (ng/mL)	IDL 試料濃度換算値 (pg/m <sup>3</sup> )*
1-nitropyrene	5	3
1,3-dinitropyrene	5	3
1,6-dinitropyrene	5	3
1,8-dinitropyrene	10	6
3-nitrofluoranthene	10	6
2-nitrofluorene	5	3

\* 1 m<sup>3</sup>/min の流速で 24hr 約 1500m<sup>3</sup> 採取した場合の換算値。

注 解

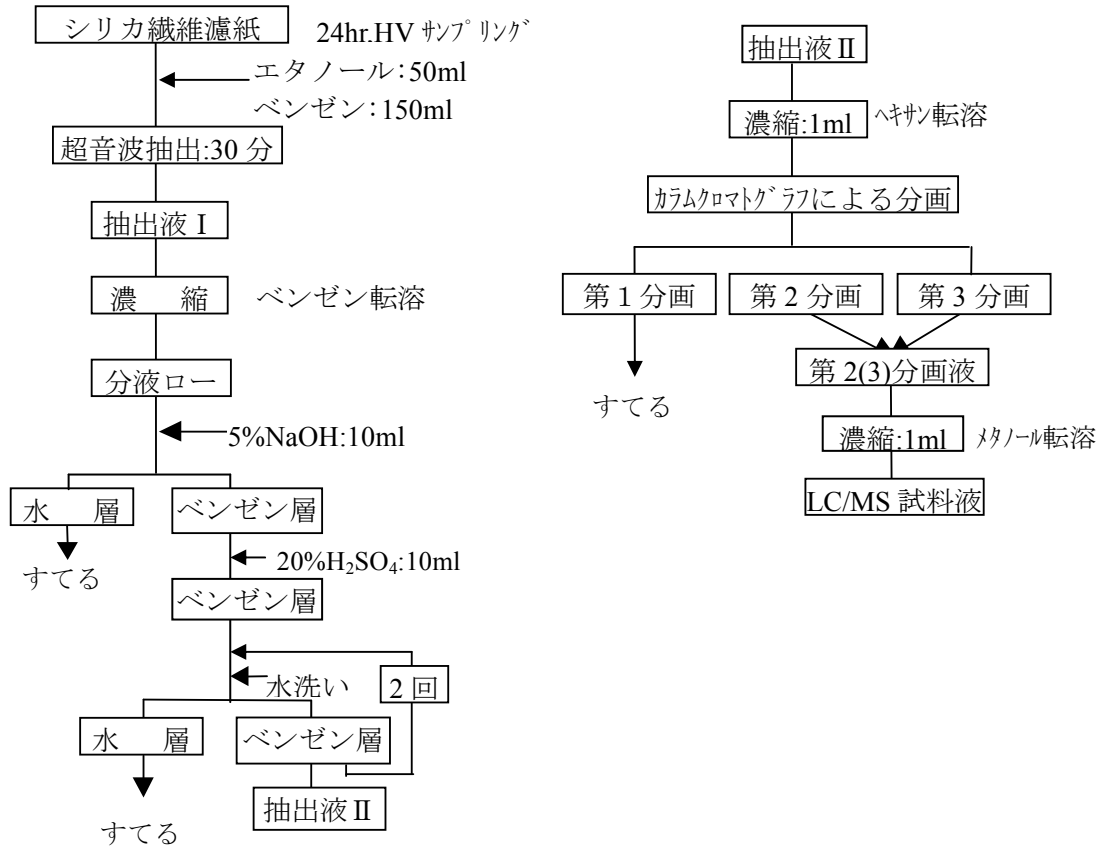
(注 1) 平成 5 年度環境庁委託業務結果報告書 大気質精密モニタリング調査 (平成 6 年 3 月 (財) 日本環境衛生センター) の方法を参考にした。

(注 2) 装置検出限界は、平成 11 年度環境化学セミナーの「分析法開発における IDL 算定手順の具体案」に従い求めた。

### 3. 解 説

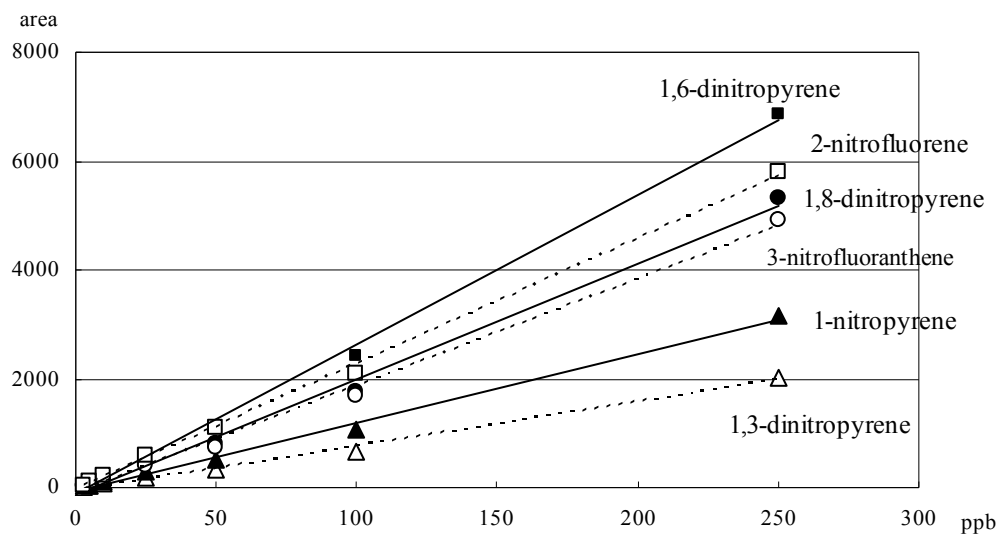
#### 【分析法】

[フローチャート] 大気試料の分析



#### [分析法]

##### 1. 検量線



## 2. カラムクロマトグラムの回収率の検討

各化合物を 50ng 及び 250ng を含むヘキサン溶液 1mL を添加してカラムクロマトグラムでの回収率について検討した。結果を下表に示す。

回収率(%), 添加量 50ng			
化合物	第 2 分画	第 3 分画	Total
1-nitropyrene	22.3	71.9	94.1
1,3-dinitropyrene	0.0	99.2	99.2
1,6-dinitropyrene	0.0	103	103
1,8-dinitropyrene	0.0	96.8	96.8
3-nitrofluoranthene	0.0	87.2	87.2
2-nitrofluorene	26.5	71.4	97.9

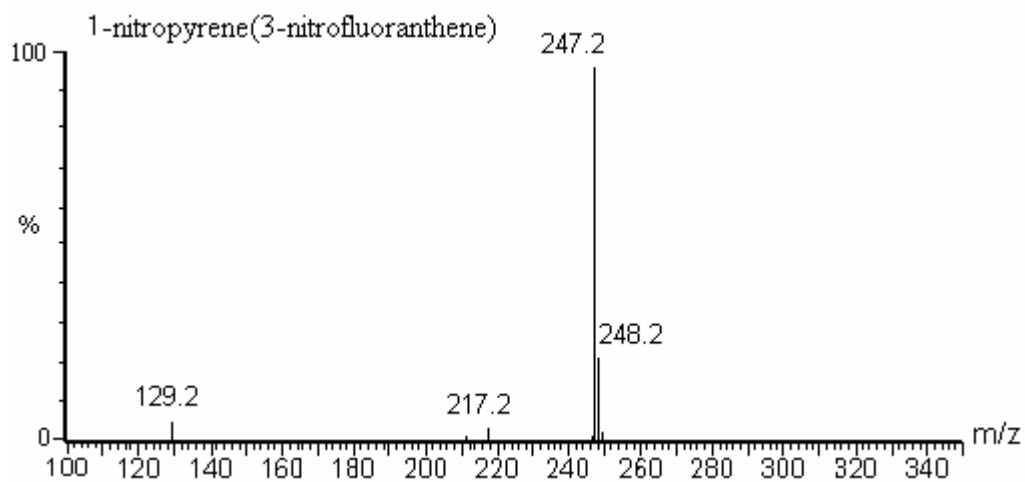
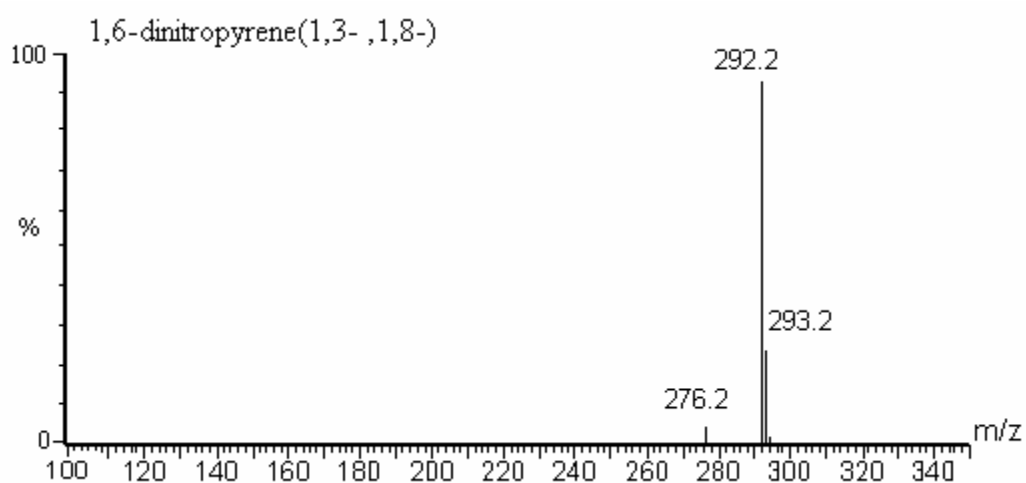
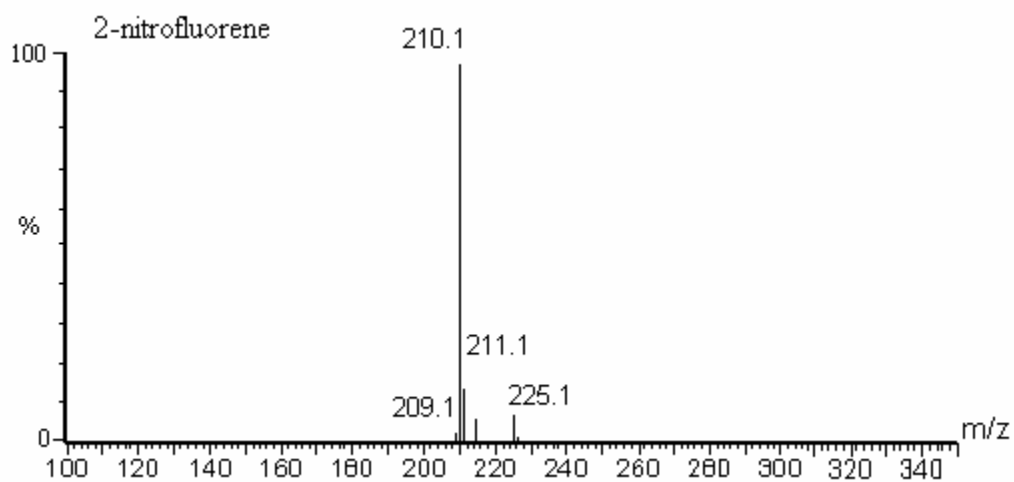
回収率(%), 添加量 250ng			
化合物	第 2 分画	第 3 分画	Total
1-nitropyrene	27.3	73.1	100
1,3-dinitropyrene	2.2	97.2	99.4
1,6-dinitropyrene	2.4	94.9	97.3
1,8-dinitropyrene	1.9	90.7	92.6
3-nitrofluoranthene	8.2	99.0	107
2-nitrofluorene	29.9	74.3	104

## 3. 添加回収試験

ADVANTEC シリカ繊維濾紙 QR-100 に各化合物を 10 及び 100ng 添加し、【大気試料の捕集】及び【試料液の調製】に従って処理したものを LC/MS で分析して添加回収試験を行った。繰り返し試験回数は 5 回である。結果を下表に示す。

添加回収試験結果					n=5
添加量(ng)	10		100		
化合物	平均回収率(%)	C.V. (%)	平均回収率(%)	C.V. (%)	
1-nitropyrene	88.4	4.5	84.9	6.1	
1,3-dinitropyrene	85.4	11.8	71.1	4.4	
1,6-dinitropyrene	71.1	4.9	75.7	2.8	
1,8-dinitropyrene	67.3	3.1	77.0	2.9	
3-nitrofluoranthene	69.0	5.9	81.4	3.4	
2-nitrofluorene	68.2	7.8	86.3	2.8	

#### 4. 標準物質のマスペクトル



## 5. 標準物質のSIMクロマトグラム

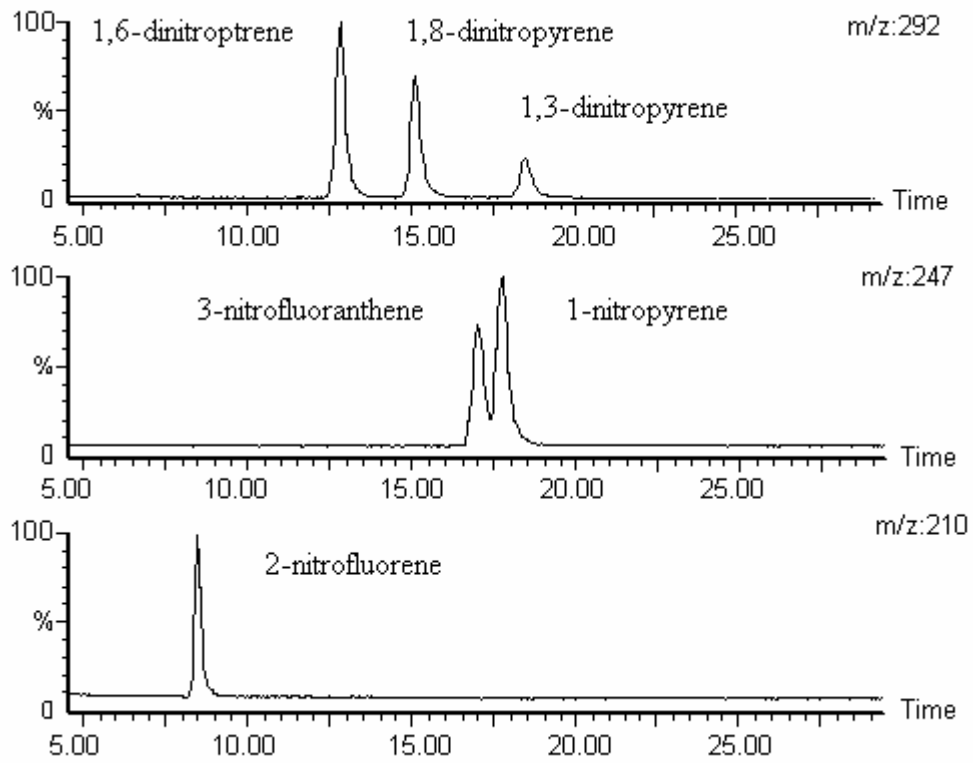


図3.標準物質のマスクロマトグラム

## 6. 環境試料の分析例

(大気環境試料)

大阪市内の環境大気試料（平成12年9月中旬～下旬）を【大気試料の捕集】及び【試料液の調製】に従って処理し、最終試料溶液1mLに濃縮して分析した結果を図4に示す。



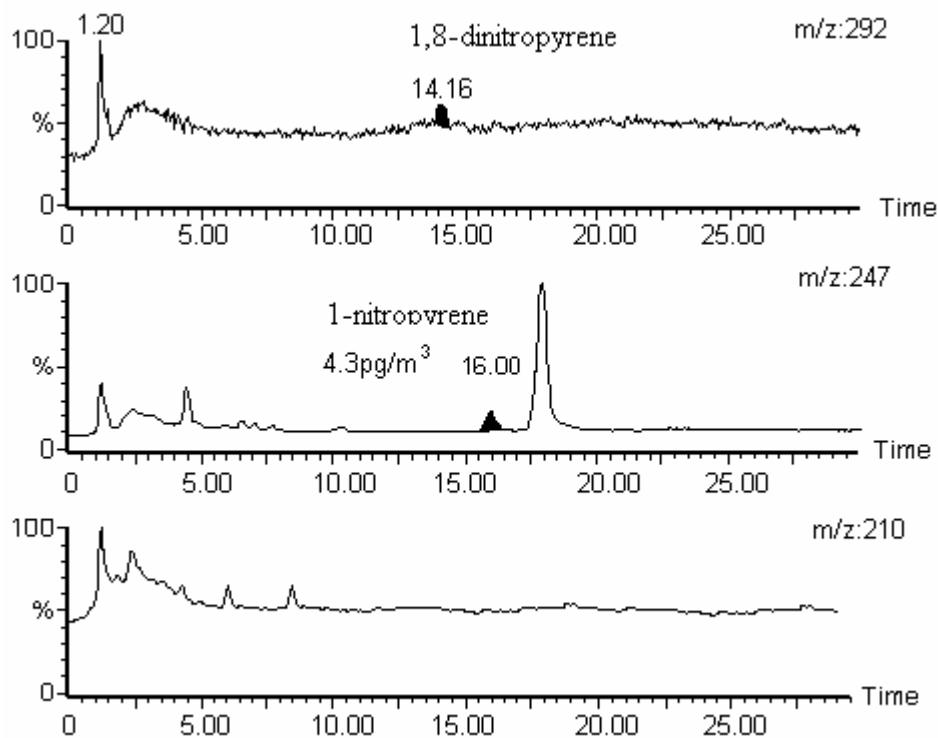


図4. 大気環境試料の分析例

【評価】

従来法では、アミノアレーン化合物に還元してアミノアレーン化合物として LC 法により測定する間接的な測定法であったが、本法は環境大気中のニトロアレーン化合物を LC/MS によりニトロアレーン化合物として ppb レベルで分析できる。

参考文献

- 1) Andreolini F., Borra C., Caccamo F., Corcia A. D. and Samperi R.: Estrogen Conjugates Late-Pregnancy Fluid: Extraction and Group Separation by a Graphitized Carbon Black Cartridge and Quantification by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 59, 1720-1725(1987)
- 2) Mattioli F, Robbiano L., Fazzuoli L. and Bara Cchini P.: *Fundam. Appl. Toxicol.* 23, No1, 101-106(1994)
- 3) Bobeljk I., Broess K., Speksnijder P. and Van Leer-dam T.: Determination of the herbicide amitrole in water with pre-column derivatization, liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *J.Chromatogr.A.* 938, No.1/2, 15-22(2001)