

報 文

ガスクロマトグラフィー/負イオン化学イオン化タンデム
質量分析法による大気浮遊粒子中のニトロアレーン及び
3-ニトロベンズアントロンの定量川中 洋平^{®1,2}, 坂本 和彦², 王 寧¹, 尹 順子¹Determination of Nitroarenes and 3-Nitrobenzanthrone in Atmospheric
Particulate Matter by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry
with Negative Ion Chemical IonizationYouhei KAWANAKA^{1,2}, Kazuhiko SAKAMOTO², Ning WANG¹ and Sun-Ja YUN¹¹ The Institute of Basic Environmental Research, Environmental Control Center Co., Ltd., 323-1, Shimo-ongata, Hachioji-shi, Tokyo 192-0154² Department of Environmental Science and Human Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570

(Received 25 February 2005, Accepted 9 June 2005)

We developed a highly sensitive, selective and simple method for the determination of six nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitroarenes; 2- and 3-nitrofluoranthene, 1-nitropyrene, 1- and 2-nitrotriphenylene and 6-nitrochrysene) and 3-nitrobenzanthrone (3-NBA) in atmospheric particulate matter (PM) by gas chromatography/tandem mass spectrometry with negative ion chemical ionization (GC/NCI-MS/MS). This method needs only silica gel column chromatography as a clean-up procedure. In order to separate the peaks of six nitroarenes and 3-NBA from the peaks of their isomers and matrices, we used two kinds of columns in GC/NCI-MS/MS analysis. The detection limits were 0.08 ~ 0.18 ng/ml for six nitroarenes and 0.07 ng/ml for 3-NBA. Recoveries of nitroarenes and 3-NBA added to PM samples were in the range of 92.6 ~ 106%. Five nitroarenes could be detected in atmospheric fine particles (PM_{2.0}). Their concentrations were 81 pg/m³ for 2-nitrofluoranthene, 5.4 pg/m³ for 1-nitropyrene, 0.4 pg/m³ for 1-nitrotriphenylene, 0.4 pg/m³ for 6-nitrochrysene and 0.8 pg/m³ for 2-nitrotriphenylene.

Keywords : nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; nitroarene; 3-nitrobenzanthrone; GC/NCI-MS/MS.

1 緒 言

大気浮遊粒子中には様々な変異原性物質が存在している。なかでも、ニトロ化多環芳香族炭化水素（ニトロアレーン）は変異原活性が極めて強く、その濃度や挙動が重要

視されている。ニトロアレーンは、化石燃料の燃焼過程や大気中での多環芳香族炭化水素（PAH）と窒素酸化物との反応によって生成する化学物質であり、大気浮遊粒子の変異原性に大きく寄与していることが報告されている¹⁾。更に、ニトロアレーンは人体の奥深くまで取り込まれるおそれのある微小粒子や超微粒子中に集中して存在することが報告されており^{1)~4)}、人体への影響が懸念される。

近年、ニトロアレーンに匹敵する大気中の強変異原性物質として、3-ニトロベンズアントロン（3-NBA）の存在が

¹ 株式会社環境管理センター環境基礎研究所: 192-0154 東京都八王子市下恩方町 323-1

² 埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻: 338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

Table 1 Operating conditions for GC/NCI-MS/MS

GC conditions	
Carrier gas	He
Oven temperature	40°C (1 min) → 10°C min ⁻¹ → 200°C → 5°C min ⁻¹ → 315°C (2 min)
Injection mode	Splitless (2 min for purge-off time)
Injection volume	1.5 µl
Injector temperature	280°C
MS/MS conditions	
Ionization mode	NCI
Reagent gas for NCI	Methane
Collision gas	Ar
Ion source temperature	200°C

注目されている。3-NBA は、ニトロアレーンと同様に燃焼過程や大気中での反応によって生成する変異原性物質であり、その活性は大気中における最強の変異原性物質といわれている 1,8-ジニトロピレンと同程度の値を示す⁵⁾。しかしながら、3-NBA の測定例は少なく、ディーゼル排気粒子⁵⁾⁶⁾や土壌粒子⁷⁾、そして大気浮遊粒子⁵⁾⁶⁾⁸⁾に関するものが幾つかある程度である。今後、詳細な調査を行い、その実態や環境動態そして変異原性への寄与などについて解明していく必要がある。

ニトロアレーンや 3-NBA は、大気中における濃度が極めて低い化学物質であり、その定量には高感度な分析法が要求される。また、これらの物質にはニトロ基が付加している位置の異なる異性体が数多く存在するため、定量する際には異性体同士の分離能も重要となる。現在、ニトロアレーンの高感度定量には、化学発光検出高速液体クロマトグラフ (HPLC)^{9)~11)}、蛍光検出 HPLC^{12)~14)}、液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS)¹⁵⁾、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC/MS/MS)²⁾¹⁶⁾ などの、HPLC を分離部にもつ装置がよく用いられている。とりわけ、化学発光検出 HPLC 法は、種々のニトロアレーンに対する検出下限値が十〜数百 fg レベルと極めて低く、蛍光検出 HPLC 法やガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/EI-MS) 法と比較して 2 けた近くも高い感度を得ている。しかしながら、一般に HPLC の分離能はキャピラリーカラムを備えた GC と比較して劣るため、HPLC を利用した定量法は異性体や同族体との分離面で不安がある。ニトロアレーンを高感度かつ異性体をよく分離して測定する方法としては、ガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析計 (GC/NCI-MS) を用いた報告例がある¹⁷⁾¹⁸⁾。GC/NCI-MS は電子親和力の大きい化合物に感度がよく、ニトロアレーンについても GC/EI-MS と比べて高い感度を得られている¹⁸⁾。ただし、GC/NCI-MS で微量のニトロアレーンを測定するには、妨害物質の影響を低減させるために、前処理時に複数回にわたる精製操作が必要となる。一

方、3-NBA の定量法についての検討例は少なく、ニトロアレーンの定量法を応用したものが多い。蛍光検出 HPLC⁷⁾¹⁹⁾ や化学発光検出 HPLC²⁰⁾ を用いた定量法が報告されているが、ニトロアレーンと同様に分離能の面で課題を抱えていると思われる。また、3-NBA については GC を用いた定量法に関する報告は少なく、高感度が予想される NCI による実用的な報告例はない。

今回、著者らは大気中に存在する重要な変異原性物質であるニトロアレーン及び 3-NBA を対象に、高分離能、高感度、簡便性を兼ね備えた定量法の開発を試みた。結果、分離部に GC、イオン化部に NCI、検出器に通常の MS よりも選択性に優れた MS/MS、を備えたガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化タンデム質量分析計 (GC/NCI-MS/MS) を用いることによって、シリカゲルカラムクロマトグラフィーのみの簡便な精製操作で、大気浮遊粒子中に存在するサブ pg/m³ レベルの表記物質の定量を可能としたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

標準物質として、3-ニトロフルオランテン (3-NF) 及び 1-ニトロピレン (1-NP) は Acros Organics 製を、1-ニトロトリフェニレン (1-NTP) 及び 2-ニトロトリフェニレン (2-NTP) は林純薬工業製を、6-ニトロクリセン (6-NC) は AccuStandard 製を、2-ニトロフルオランテン (2-NF) 及び 3-ニトロベンズアントロン (3-NBA) は Chiron AS 製を用いた。また、内部標準物質として、1-ニトロピレン-d₉ (1-NP-d₉, CDN Isotopes 製) を用いた。その他の溶媒及び試薬については残留農薬試験用を用いた。

2.2 装置及び測定条件

GC は VARIAN 製の CP-3800 を、分離カラムには SGE 製の HT8 (0.32 mm i.d. × 25 m, 膜厚 0.25 µm) もしくは Agilent 製の DB1-MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 µm) を対象物質により使い分けて用いた。MS/MS は VARIAN 製の 1200L を用い、定量はマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで行った。GC/NCI-MS/MS 条件の詳細は Table 1 に示したとおりである。

2.3 大気浮遊粒子の捕集

大気浮遊粒子の捕集は、埼玉県さいたま市にある埼玉大学の屋上 (地上約 20 m) で、2003 年 11 月に行った。捕集にはハイボリュームエアサンプラー (Model-120FT, 紀本電子製) 及びアンダーセンハイボリュームエアサンプラー (AH-600F, 柴田科学製) を用いた。捕集用のフィルターは、すべて石英製を用いた。大気微小粒子の分析の際には、アンダーセンサンプラーで 5 段階に分級捕集したフ

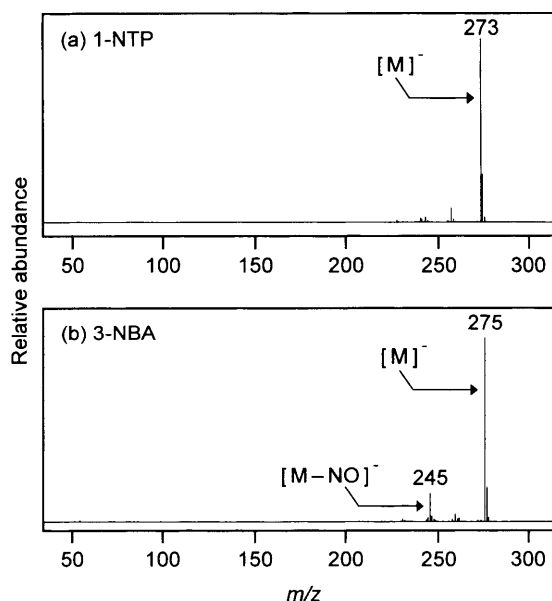


Fig. 1 NCI mass spectra of (a) 1-NTP and (b) 3-NBA

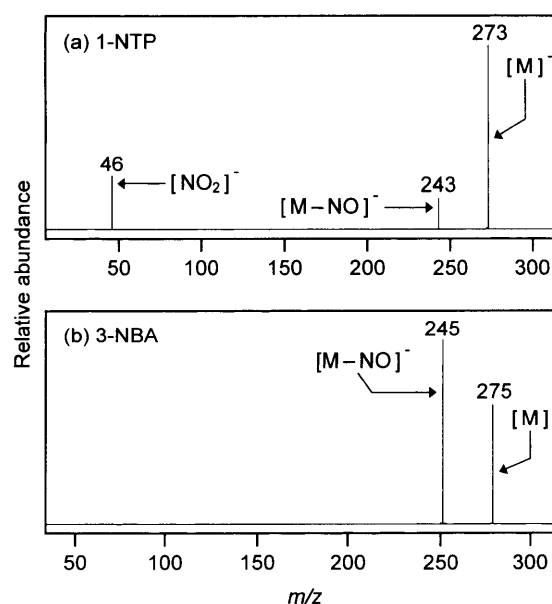


Fig. 2 NCI-MS/MS spectra of (a) 1-NTP and (b) 3-NBA

Precursor ion: 1-NTP, $m/z = 273$, 3-NBA, $m/z = 275$; Collision voltage: 10 V

フィルターのうち、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の 2 枚 ($1.1 \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 及び $1.1\ \mu\text{m}$ 以下) を併せて用いた。

2・4 大気浮遊粒子の前処理方法

石英フィルター上に捕集した大気浮遊粒子からのニトロアレーン及び 3-NBA の抽出には、超音波抽出法を用いた²⁾。石英フィルターを小片 ($1 \times 1\ \text{cm}$ 程度) に刻んだ後ビーカーに入れ、これにジクロロメタン 150 ml を加え、超音波発生装置 (発振周波数 28 kHz, 45 kHz, 100 kHz, 本多電子製) に 30 分間かけた。抽出液はガラス繊維沓紙 (GF/C, Whatman 製) で沓過した。本抽出操作を再度行い、沓液を合わせた。沓液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで 2 ml 程度まで濃縮した後、試験管に移し替え、窒素ガス吹き付けにより 0.5 ml 程度まで濃縮した。

濃縮液の精製には、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた。シリカゲル (ワコーゲル C200, 和光純薬製) は、あらかじめ 130°C で 15 時間加熱した後、5% (w/w) となるように精製水を添加し、1 昼夜かくはん・均一化したものを用いた。ガラス製のカラム管 (内径 1 cm) に、5% 含水シリカゲルを 15 cm の高さまでヘキサンで湿式充填した後、上部に無水硫酸ナトリウムを 2 cm 積層した。濃縮液及び試験管をヘキサン 1 ml で洗い込んだ液をカラム上部に付加した。10% ジクロロメタン含有ヘキサン 40 ml でカラム内の無極性及び微極性物質を除去した後、50% ジクロロメタン含有ヘキサン 80 ml で対象物質を溶出させた。溶出液は、ロータリーエバポレーターで 2 ml 程度まで濃縮した後、試験管に移し替えた。内部標準とし

て 1-NP- d_9 を添加した後、窒素ガス吹き付けにより乾固した。残留物をジクロロメタン 0.5 ml で溶解し、GC/NCI-MS/MS に供した。なお、試料の前処理は対象物質の光分解を極力避けるため、暗所にて行った。

3 結果及び考察

3・1 NCI-MS/MS 分析における測定イオンの選択

MS/MS 分析における最適な測定イオンの選択を行った。MS/MS 分析では、1 段目の MS を通過させるイオン (前駆イオン)、前駆イオンをアルゴンガスと衝突・分裂させるための加速電圧 (衝突電圧)、そして 2 段目の MS を通過させ定量に用いるイオン (定量イオン) を決定する必要がある。第 1 段階として、前駆イオンを決定するために SCAN モードで各物質の質量スペクトルを得た。代表的な結果として、1-NTP 及び 3-NBA の質量スペクトルを Fig. 1 に示した。本法ではイオン化法に NCI を用いているため、イオン化時における分子の分裂はほとんど見られず、1-NTP、3-NBA ともに分子イオンである $[M]^-$ が主要なイオンとして生成した。また、残りの 5 物質についても同様に $[M]^-$ が主要なイオンとして見られた。したがって、すべての物質について前駆イオンとして $[M]^-$ を用いることとした。

次に、定量イオンを選択するために、衝突電圧を 5 ~ 30 V の範囲で変化させ MS/MS スペクトルを得た。衝突電圧が 10 V の際の MS/MS スペクトルの例を Fig. 2 に示した。アルゴンガスとの衝突によって、 $[M-NO]^-$ や

Table 2 Monitoring ions of nitroarenes and 3-NBA by GC/NCI-MS/MS

Compound	Precursor ion <i>m/z</i>	Monitoring ion <i>m/z</i>	Collision voltage/ V
2-NF	247	247	10
3-NF	247	217	10
1-NP	247	217	10
1-NTP	273	46	10
6-NC	273	46	10
2-NTP	273	273	5
1-NP- <i>d</i> ₉	256	226	10
3-NBA	275	245	15

NF: nitrofluoranthene, NP: nitropyrene, NTP: nitrotriphenylene, NC: nitrochrysene, NBA: nitrobenzanthrone

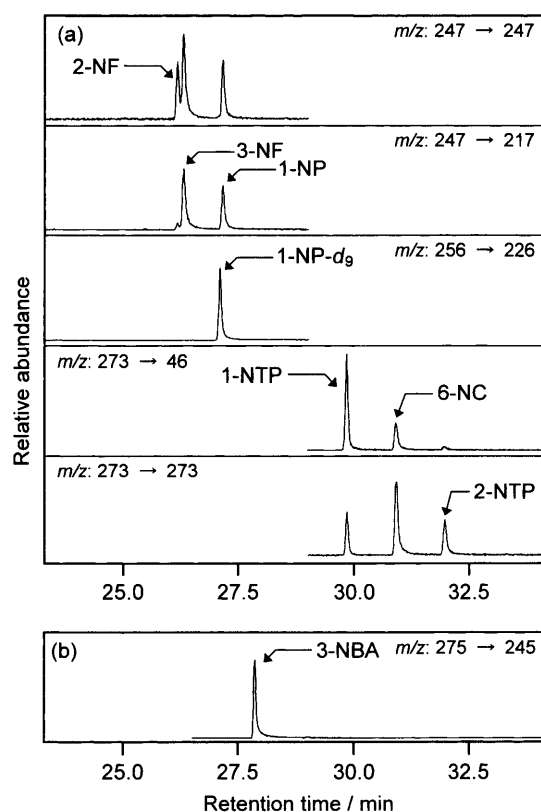


Fig. 3 GC/NCI-MS/MS MRM chromatograms of (a) nitroarenes (each 5 ng ml⁻¹) and (b) 3-NBA (5 ng ml⁻¹)

Analytical column: (a) HT8, (b) DB1-MS

[NO₂]⁻と推測されるイオンの生成が見られた。3-NF, 1-NP, 1-NTP, 6-NC, 3-NBA については、衝突電圧が 10 V あるいは 15 V の条件下で、それらのイオンが効率よく生成したため定量イオンとして用いることとした。一方、2-NF 及び 2-NTP については、[M-NO]⁻や [NO₂]⁻が生成したものの低効率であり、ほかにも適当なイオンの生成が認められなかったため、アルゴンガスとの衝突でも分裂せずに残った [M]⁻をそのまま定量イオンとして用いることとした。最終的に決定した前駆イオン及び定量イオン、そし

て衝突電圧を Table 2 にまとめた。

3・2 分離カラムの選択

本研究では、GC の分離カラムとして DB1-MS 及び HT8 の 2 種類を検討した。HT8 は、PCB のように芳香環を持った化合物に対して高い分離能をもつことが報告されている²¹⁾。ニトロアレーンの混合標準溶液を DB1-MS によって測定したところ、2-NF と 3-NF のリテンションタイムが完全に一致し、分離することが不能であった。Table 2 に示したように、2-NF と 3-NF はアルゴンガスとの衝突による分裂挙動が異なるため、定量には異なるイオンを用いている。しかしながら、衝突による分裂で生成するイオンの中に、それぞれの定量イオンが含まれているため、相互影響をなくすにはカラムにて分離する必要がある。また、2-NF は大気中に存在するニトロアレーンの中でも最も濃度が高い物質であり^{10)22)~24)}、変異原性への寄与も大きいこと²⁵⁾²⁶⁾から正確な分離定量が求められる。一方、HT8 を分離カラムとして用いた場合には、Fig. 3(a) に示すように、2-NF と 3-NF をはじめ、対象としたすべてのニトロアレーンについて良好な分離を得ることができた。

3-NBA については HT8 を用いた場合にピークがテーリングする傾向が見られた。HT8 はカルボランを固定相に化学結合させた微極性のカラムである。また、3-NBA もニトロアレーンが酸化された構造をもつ極性物質である。したがって、それらの極性相互作用が強すぎるためピークがテーリングしたものと推測される。そこで、分離カラムを極性の低い DB1-MS に換えてみたところ、テーリングは改善され、Fig. 3(b) に示すように良好なピーク形状を得ることができた。これらの結果より、ニトロアレーン 6 物質の分析には HT8 を、3-NBA の分析には DB1-MS を用いることとした。ただし、2 種類のカラムの使用は倍近い分析時間を要するため、単一で分析可能な、より分離能及びピーク形状の良いカラムの探索も今後の課題である。なお、いずれのカラムを用いた場合においても 1-NP-*d*₉ を内部標準物質として用いた。

Table 3 Detection limits of nitroarenes and 3-NBA

Compound	Detection limit ^{a)} /ng ml ⁻¹
2-NF	0.09
3-NF	0.18
1-NP	0.08
1-NTP	0.17
6-NC	0.18
2-NTP	0.13
3-NBA	0.07

a) Calculated by multiplying the standard deviation of the replicate measurements of standard solution (1 ng ml⁻¹) by 3

本条件における検量線の直線性は、ニトロアレーン各種については 0.5～200 ng/ml の範囲で、3-NBA については 0.5～50 ng/ml の範囲で、相関係数が 0.999 以上と極めて良好であった。なお、本検量線範囲は、大気浮遊粒子の採取量を 1000 m³、最終検液量を 0.5 ml とすると、ニトロアレーンについては 0.25～100 pg/m³ に、3-NBA については 0.25～25 pg/m³ に相当する。

3.3 検出下限値の算出

1 ng/ml の標準溶液を 7 回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差の 3 倍から検出下限値を算出した。結果を Table 3 に示した。本法におけるニトロアレーン 6 物質の検出下限値は 0.08～0.18 ng/ml、3-NBA の検出下限値は 0.07 ng/ml と非常に低い値を得ることができた。本下限値は、ニトロアレーンの分析法の中でも最も高い感度をもつ化学発光検出 HPLC 法⁹⁾と比較するとやや劣るものの、蛍光検出 HPLC 法¹²⁾、LC/MS 法¹⁵⁾、LC/MS/MS 法¹⁶⁾、GC/EI-MS 法²⁷⁾、GC/EI-MS/MS 法²⁷⁾²⁸⁾と比較すると 1 けたあるいは 2 けた低い値であった。また、3-NBA については、化学発光検出 HPLC 法¹⁹⁾や蛍光検出 HPLC 法²⁰⁾などのこれまでに報告されている方法と比較して 1 けた程度低い下限値が得られた。これはイオン化法に電子親和力の大きい化合物について感度の非常に良い NCI を用いていることに加え、MS/MS を用いることでノイズレベルを大きく低減することができたためと推測される。更に、本法はキャピラリーカラムを使っているため、異性体や妨害物質との分離能では化学発光検出 HPLC 法や蛍光検出 HPLC 法などの HPLC を用いた方法と比較して有利といえる。したがって、高感度かつ分離能の高い本法はニトロアレーン及び 3-NBA の定量に非常に有効と考えられる。なお、本検出下限値は、大気浮遊粒子の採取量を 1000 m³、最終検液量を 0.5 ml とすると、ニトロアレーンについては 0.04～0.09 pg/m³ に、3-NBA については 0.04 pg/m³ に相当する。

Table 4 Recoveries of nitroarenes and 3-NBA from atmospheric particulate matter

Compound	Recovery, %	RSD (n = 3), %
2-NF	93.2	— ^{a)}
3-NF	92.6	0.1
1-NP	94.6	3.4
1-NTP	106	2.5
6-NC	95.5	6.6
2-NTP	98.8	1.2
3-NBA	98.1	1.1

a) n = 1

3.4 大気浮遊粒子試料への添加回収試験

本分析法の大気浮遊粒子分析への適用性を評価するために、実大気試料を用いて添加回収試験を行った。ハイボリウムエアサンプラーで大気を 48 時間 (約 3000 m³) 吸引した石英フィルターを均等に 4 分割し、そのうち 3 枚にニトロアレーン各 150 ng 及び 3-NBA 50 ng を添加した。添加試料及び未添加試料について、2.4 の方法に従い分析を行い、その濃度差から各物質の回収率を算出した。結果を Table 4 に示した。すべての対象物質について、回収率は 90% 以上と非常に良好な値を示した。また、回収率の相対標準偏差 (RSD) も、10% 以内と良好な結果が得られた。以上の結果から、大気浮遊粒子中に存在するニトロアレーン及び 3-NBA の定量に本法を適用することが可能であることを確認した。

なお、本前処理におけるシリカゲルカラムの分画条件は PAH との同時処理を念頭に設計している。本報告では分析対象としていないため詳細には記載しないが、主に粒子相に存在する 9 種類の PAH (ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[e]ピレン、ベンゾ[a]ピレン、ペリレン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[ghi]ペリレン、コロネン) についても同様に添加回収試験を行ったところ、その 90% 以上が 10% ジクロロメタン含有ヘキサン画分に回収されることを確認しており、本法のニトロアレーン、3-NBA、PAH の同時処理への応用も可能である。

3.5 実大気試料への適用例

本法を埼玉県さいたま市で捕集した大気微小粒子試料 (PM_{2.0}) に適用した。前述したように、大気浮遊粒子の中でもニトロアレーンは大気微小粒子中に大部分が存在することが報告されている。Fig. 4 に、上記試料のニトロアレーン分析の MRM クロマトグラムを示した。本研究で対象とした 6 種類のニトロアレーンのうち、2-NF、1-NP、1-NTP、6-NC、2-NTP の 5 物質を本試料から検出した。それぞれの濃度は、81, 5.4, 0.4, 0.4, 0.8 pg/m³ であった。既存のニトロアレーン分析法においても 2-NF や 1-NP の

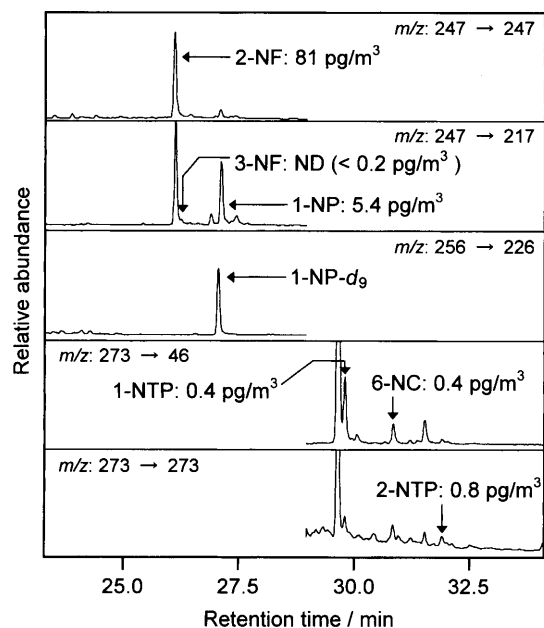


Fig. 4 GC/NCI-MS/MS MRM chromatograms of nitroarenes in atmospheric fine particles (PM_{2.0})

Analytical column: HT8

ように比較的高濃度で存在している物質については簡便な前処理にて定量が可能であるが、極微量レベルの定量となると高倍率の濃縮が伴うため、液液抽出やHPLCによる分画操作など複数回の精製操作を必要としている。今回、検出器にNCI-MS/MSを用いることによって、シリカゲルカラムクロマトグラフィーのみの簡便な精製操作で1-NTP, 6-NC, 2-NTPといったサブpg/m³レベルで存在しているニトロアレンについて定量を可能とすることができた。

3-NBAについては、実試料での測定例が少なく、大気試料分析においてどのような妨害ピークが出現するかについての情報が乏しい。妨害ピークとの分離が十分でないと誤同定をもたらす可能性がある。そこで、3・2で分離カラムとして選択したDB1-MSに加え、分離特性の異なるHT8でも測定を行いピーク及び定量値を比較した。結果をFig. 5に示した。HT8を用いた分析では標準試料のリテンションタイムと同じ位置に0.8 pg/m³相当のピークが認められた。一方、DB1-MSを用いた分析では0.2 pg/m³以下と不検出であり、HT8で認められたピークが3-NBA以外の物質によるものであることが判明した。確認のため、本大気試料の検液に3-NBAの標準溶液を0.2 pg/m³相当となるように添加してDB1-MSにて測定してみたところ、妨害物質の影響をほとんど受けることなく標準物質のリテンションタイムと同じ位置にピークとして認めることができ、DB1-MSでの測定に問題がないことが確認された。これらの結果より、ニトロアレン分析にはHT8、

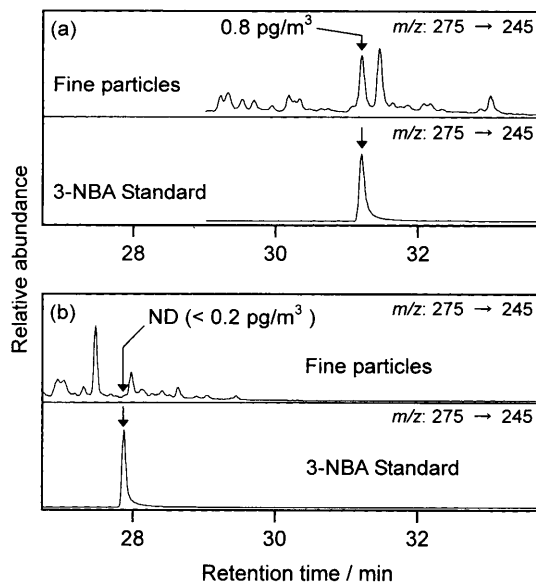


Fig. 5 The difference of the quantitative value of 3-NBA in PM_{2.0} by two kinds of analytical columns

Analytical column: (a) HT8, (b) DB1-MS

3-NBA 分析にはDB1-MS、という特性の異なる2種のカラムを使い分けることにより、大気浮遊粒子中に存在するサブpg/m³レベルのニトロアレン及び3-NBAを定量できることが確認できた。

ニトロアレンや3-NBAには、ニトロ基の位置の異なる異性体やベンゼン骨格の並び方の異なる同分子量の物質が数多く存在する。ニトロアレンや関連物質の変異原活性はニトロ基の付加している位置により大きく異なることが知られており⁵⁾²⁵⁾²⁶⁾、実試料分析においてはカラム分離能が十分でないと、類似物質との誤同定そして誤った毒性評価をしてしまう可能性がある。とりわけ、3-NBAについては実試料での測定例が少ないうえ、変異原活性も極めて高いため、同定には細心の注意を払う必要がある。実際、過去の研究においては、2-NFと3-NFの誤同定が多くあったことも報告されている²⁹⁾。このようなリスクを低減するには、HPLCとGCのように分離機構の大きく異なる複数の機器を用いてデータを相互確認していくことが有用と考えられる。その際に、今回開発したGC/NCI-MS/MS法は、簡便性、カラム分離能、そして感度の面からニトロアレン並びに3-NBAの有力な測定法になるであろう。

(2004年9月、第7回日本水環境学会シンポジウム及び2004年10月、第45回大気環境学会において一部発表)

文 献

- 1) K. Hayakawa, Y. Kawaguchi, T. Murahashi, M. Miyazaki: *Mutation Res.*, **348**, 57 (1995).

- 2) 川中洋平, 王 寧, 尹 順子, 坂本和彦: 環境化学, **12**, 599 (2002).
- 3) X. Jinhui, F. S. C. Lee: *Anal. Chim. Acta*, **416**, 111 (2000).
- 4) Y. Kawanaka, E. Matsumoto, K. Sakamoto, N. Wang, S. J. Yun: *Atmos. Environ.*, **38**, 2125 (2004).
- 5) T. Enya, H. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirayama, Y. Hisamatsu: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2772 (1997).
- 6) P. T. Phouongphouang, J. Arey: *Atmos. Environ.*, **37**, 3189 (2003).
- 7) T. Watanabe, T. Hasei, Y. Takahashi, S. Otake, T. Murahashi, T. Takamura, T. Hirayama, K. Wakabayashi: *Mutation Res.*, **538**, 121 (2003).
- 8) A. Feilberg, T. Ohura, T. Nielsen, M. W. B. Poulsen, T. Amagai: *Atmos. Environ.*, **36**, 3591 (2002).
- 9) K. Hayakawa, R. Kitamura, M. Butoh, N. Imaizumi, M. Miyazaki: *Anal. Sci.*, **7**, 573 (1991).
- 10) T. Murahashi, K. Hayakawa: *Anal. Chim. Acta*, **343**, 251 (1997).
- 11) H. Kakimoto, M. Kitamura, Y. Matsumoto, S. Sakai, F. Kanoh, T. Murahashi, K. Akutsu, R. Kizu, K. Hayakawa: *J. Health Sci.*, **46**, 5 (2000).
- 12) 田辺 潔, 松下秀鶴, 郭 錦堂, 今宮俊一郎: 大気汚染学会誌, **21**, 535 (1986).
- 13) T. L. Gibson, P. E. Korsog, G. T. Wolff: *Atmos. Environ.*, **20**, 1575 (1986).
- 14) M. Wada, H. Kido, N. Kishikawa, T. Tou, M. Tanaka, J. Tsubokura, M. Shironita, M. Matsui, N. Kuroda, K. Nakashima: *Environ. Pollut.*, **115**, 139 (2001).
- 15) H. Moriwaki, K. Funasawa, M. Uebori: *Anal. Sci.*, **16**, 1247 (2000).
- 16) 川中洋平, 尹 順子: 環境化学, **11**, 267 (2001).
- 17) T. Ramdahl, K. Urdal: *Anal. Chem.*, **54**, 2256 (1982).
- 18) D. Z. Bazabeh, H. A. Bamford, M. M. Schantz, S. A. Wise: *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 381 (2003).
- 19) T. Murahashi, E. Iwanaga, T. Watanabe, T. Hirayama: *J. Health Sci.*, **49**, 386 (2003).
- 20) N. Tang, R. Taga, T. Hattori, K. Tamura, A. Toroba, R. Kizu, K. Hayakawa: *Anal. Sci.*, **20**, 119 (2004).
- 21) T. Matsumura, H. Tsubota, Y. Ikeda, Y. Chisaki, H. Ito, M. Morita: *Organohalogen Compounds*, **31**, 14 (1997).
- 22) F. Marino, A. Cecinato, P. A. Siskos: *Chemosphere*, **40**, 533 (2000).
- 23) A. Cecinato, R. Mabilia, A. Brachetti, P. D. Filippo, A. Liberti: *Anal. Lett.*, **34**, 927 (2001).
- 24) B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A. M. Winer: *Atmos. Environ.*, **23**, 223 (1989).
- 25) T. Murahashi, R. Kizu, H. Kakimoto, A. Toriba, K. Hayakawa: *J. Health Sci.*, **45**, 244 (1999).
- 26) J. Arey, B. Zielinska, W. P. Harger, R. Atkinson, A. M. Winer: *Mutation Res.*, **207**, 45 (1988).
- 27) S. Nicol, J. Dugay, M. C. Hennion: *J. Sep. Sci.*, **24**, 451 (2001).
- 28) A. Feilberg, M. W. B. Poulsen, T. Nielsen, H. Skov: *Atmos. Environ.*, **35**, 353 (2001).
- 29) T. Ramdahl, B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A. M. Winer, J. N. Pitts Jr: *Nature*, **321**, 425 (1986).

要 旨

ガスクロマトグラフィー/負イオン化学イオン化タンデム質量分析計 (GC/NCI-MS/MS) を用いて, 大気浮遊粒子を対象に, ニトロアレーン (2-, 3-ニトロフルオランテン, 1-ニトロピレン, 1-, 2-ニトロトリフェニレン, 6-ニトロクリセン) 及び 3-ニトロベンズアントロン (3-NBA) の高感度定量法を開発した。本法は, 精製操作としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーしか必要としないため非常に簡便である。また, GC 分析において 2 種類の分離カラムを使い分けることにより, 異性体や妨害物質とのピークの重なりを低減した。装置検出下限値は, ニトロアレーン 6 物質については 0.08~0.18 ng/ml, 3-NBA については 0.07 ng/ml と非常に低い値を示した。大気浮遊粒子からの表記物質の回収率は, 92.6~106% であった。本法を大気微小粒子の分析に適用したところ, 2-ニトロフルオランテン, 1-ニトロピレン, 1-ニトロトリフェニレン, 6-ニトロクリセン, 2-ニトロトリフェニレンの 5 物質を検出した。それぞれの濃度は, 81, 5.4, 0.4, 0.4, 0.8 pg/m³ であり, サブ pg/m³ レベルで存在している化合物についても定量が可能であった。