

環境大気中の1-ニトロピレンについて

吉岡 秀俊 秋山 薫 泉川 碩雄

要 旨

変異原物質である環境大気中の1-ニトロピレンは、粒子として捕集された。その濃度は0.03~0.18 ng/m³ の範囲であり、過去の測定例と同じレベルにあった。1-ニトロピレンとPAHsとは概して高い相関関係にあった。また、窒素酸化物や元素状炭素との相関も高かった。これらの結果と過去の結果から、1-ニトロピレンの主要な発生源の一つにディーゼル車が考えられた。

キーワード： 1-ニトロピレン、相関、多環芳香族炭化水素、窒素酸化物、元素状炭素

1-Nitropyrene in Ambient Air

Hidetoshi Yoshioka, Kaoru Akiyama and Sekio Izumikawa

Summary

Mutagenic 1-nitropyrene (1-NP) in ambient air was found in the particulate phase. Concentration of 1-NP was in the range of 0.03~0.18ng/m³. This is of the same level with previous results. Generally a high correlation was obtained between 1-NP and polynuclear aromatic hydrocarbons, NO_x or elemental carbon. It is expected that diesel vehicle is one of the major sources of 1-NP from the present and previous results.

Keywords : 1-nitropyrene, correlation, polynuclear aromatic hydrocarbons, NO_x, elemental carbon

1 はじめに

3環以上の構造を有する多環芳香族炭化水素 (PAHs) のニトロ誘導体の変異原性は非常に高いことがわかっており、また発ガン性に関する研究が進捗中である¹⁾²⁾。PAHsのニトロ誘導体 (ニトロPAHs) は、PAHsと同様に化石燃料の不完全燃焼によって生成する。また、PAHsにppmオーダーのNO₂、SO₂や硝酸ガス等が反応してもニトロPAHsが生成することが、暴露実験によって知られている³⁾。

これらの主要な発生源の一つは自動車であると考えられていることから、当研究所では、ガソリン車⁴⁾とディーゼル車⁵⁾⁶⁾⁷⁾からの排出実態調査を行った。その結果、ニトロPAHsに対しては感度が劣るガスクロマトグラフ/質量分析による測定ではあるが、ニトロPAHsはガソリン排気粒子からは検出されなかった⁴⁾が、ディーゼル

排気粒子からはいくつかのニトロPAHsが定量されている⁸⁾⁹⁾。

近年、分析法の進歩に伴い、1-ニトロピレン (図1) やジニトロピレンの環境大気中濃度が測定されはじめた⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。ニトロPAHsはPAHsと異なり、蛍光性を有しないため、ニトロ基をアミノ基に還元し、生じたアミノ誘導体を定量する方法が一般的である。これらのうち、

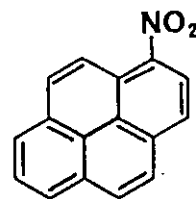


図1 1-ニトロピレン

ジニトロピレンは、変異原性・発ガン性共に非常に高いといわれているが、環境大気中濃度が1-ニトロピレンより2オーダー程度低いため、蛍光検出法では定量が難しい。

当研究所においても、精製した試料を高速液体クロマトグラフに供した後、分離カラムで分離後、還元カラムで直接ニトロPAHsをアミノPAHsに還元する「高速液体クロマトグラフ/オン-カラム還元/蛍光検出」による方法¹¹⁾¹²⁾で、環境大気中の1-ニトロピレンを測定した。その結果については、先に報告した¹³⁾。今回は、まだ環境大気中の挙動がほとんど不明である1-ニトロピレンに関する知見の端緒として、PAHsをはじめとする物質との相関等について若干の考察をした。なお、1-ニトロピレンは、1996年10月の中央環境審議会答申で有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質としてリストアップされた。

2 調査方法

(1) 捕集試料

文献14と同一試料である。すなわち、1994年8月～1995年7月までの各月1回、当研究所屋上で、石英繊維ろ紙とその後部にポリウレタンフォーム (PUF: 密度0.02g/cm³, 直径10cm, 厚さ5cm) 2枚を装着したハイポリウムサンプラーを流量800 l/minで24時間稼働して、環境試料を捕集し、12組の試料を得た。PUFは捕集に先立ってアセトン洗浄した。試料は、ろ紙の粒子状物質秤量時以外は、ポリエチレン袋に密封して冷凍庫に保存した。

(2) 1-ニトロピレンの分析

ア 抽出

ろ紙はその半分をアセトン50mlで、PUFは各1枚を300mlで超音波抽出した。

イ 分取

抽出試料を、ロータリーエバポレーターで濃縮し、室温で窒素ガスを吹き付けながら乾固した。これに直ちにn-ヘキサン:ジクロロメタン (9:1) 0.5mlと無水硫酸ナトリウムを加え、密栓して超音波洗浄器で壁面を洗い落としながら転溶した。転溶液の0.25mlをシリカゲルカラム (Megapak SIL-10 内径10mm×長さ25cm) を取り付けた分取液体クロマトグラフに供した。n-ヘキサンを移動相として流量4 ml/minで流し、PAHsを分画した後、移動相を同流量のn-ヘキサン:ジクロロメ

ン (9:1) に変えて1-ニトロピレンを精製分画した。この画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、室温で窒素ガスを吹き付けながら乾固し、メタノールに転溶して、分析試料とした。

ウ 定量

ニトロPAHsをアミノ化するための還元カラム (内径4.6mm×長さ5cm) はアルミナ上に白金/ロジウムをコーティングした充填剤を水素還元したものである。なお、この還元カラムは市販されていないため、泉川が試作したものをを用いた。

分離カラム (ZORBAX ODS: 内径4.6mm×長さ25cm) と還元カラムを直列に接続し、十分に脱気したメチルアルコール+微アルカリ水 (9:1) を移動相にして、流量1ml/minで流した。還元カラム温度は80℃、分離カラム温度は40℃に設定した。検出波長は励起360nm、蛍光430nmを使用した。

(3) 多環芳香族炭化水素の分析

文献14のとおりである。

(4) 元素状炭素と有機炭素の分析

ろ紙試料を酸素存在下窒素気流中に挿入し、設定温度350℃で5分間に生成した二酸化炭素の量から求めた炭素量を有機炭素、続いて900℃以上に設定して得られた炭素成分を元素状炭素とした。

(5) イオン成分の分析

イオンクロマトグラフィーにより、陰イオンはカラムAG4A+AS4Aに溶離液1.2mM炭酸ナトリウム (流量1.5ml/min)、陽イオンはカラムCG12A+CS12Aに溶離液16mMメタンスルホン酸 (流量1ml/min) の条件で行った。

3 結果及び考察

(1) 1-ニトロピレン濃度

1-ニトロピレン等の測定結果を表1に示した。なお、PAHsは4成分を挙げるに止めたので、他のPAHsについては文献14を参照されたい。1-ニトロピレンはろ紙上から検出されたが、PUFからは2検体を除き不検出であった。その2検体も定量下限と同じ値であった。したがって、1-ニトロピレンは粒子状で捕集されることが確認された。

1-ニトロピレン濃度は、0.03~0.18ng/m³の範囲であった。この結果は、1992年10月に行った同地点での調

表1 測定結果

捕集年月日	捕集材料	1-NP ng/m ³	1-NP μg/g	TSP μg/m ³	Pyr ng/m ³	BkF ng/m ³	BaP ng/m ³	BghiP ng/m ³	Ca o μg/m ³	Ca e μg/m ³	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻ μg/m ³	NO ppb	NO ₂ ppb	NO _x ppb
1994年 8/16-17	ろ紙	0.028	0.90	30.5	0.156	0.186	0.267	0.300	1.00	5.21	1.7	3.8	12	19	31
	PUF1	<0.002			6.50	0.003	0.001	0.003							
	PUF2	<0.002			0.12	<0.001	<0.001	<0.002							
9/19-20	ろ紙	0.069	0.89	76.8	0.538	0.420	0.599	0.811	6.21	18.9	7.4	6.7	38	42	80
	PUF1	0.002			12.1	0.007	0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.1	<0.001	<0.001	<0.002							
10/17-18	ろ紙	0.056	0.92	60.4	0.920	0.601	1.02	1.12	5.41	13.9	2.4	2.8	10	33	44
	PUF1	<0.002			8.27	0.006	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.07	<0.001	<0.001	<0.002							
11/10-11	ろ紙	0.18	0.85	216	1.85	2.24	4.74	4.25	26.5	47.7	35	11	114	94	208
	PUF1	<0.002			25.8	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.4	<0.001	<0.001	<0.002							
12/15-16	ろ紙	0.076	1.1	68.6	1.14	0.579	0.903	1.28	5.51	11.7	1.9	4.8	19	40	60
	PUF1	<0.002			4.94	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.02	<0.001	<0.001	<0.002							
1995年 1/17-18	ろ紙	0.077	1.5	49.8	1.62	0.727	1.34	1.58	4.75	11.1	2.1	2.3	17	41	58
	PUF1	<0.002			6.17	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.05	<0.001	<0.001	<0.002							
2/16-17	ろ紙	0.048	0.83	58.2	0.993	0.370	0.583	0.855	3.86	10.0	3.9	4.1	6	34	41
	PUF1	<0.002			3.44	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.02	<0.001	<0.001	<0.002							
3/15-16	ろ紙	0.063	0.83	75.4	2.60	1.16	2.23	1.81	6.80	16.2	5.1	4.4	31	46	78
	PUF1	<0.002			9.07	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.08	<0.001	<0.001	<0.002							
4/17-18	ろ紙	0.027	0.38	70.8	0.823	0.265	0.389	0.417	5.01	12.3	6.1	6.8	5	36	42
	PUF1	<0.002			3.44	0.001	0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.04	<0.001	<0.001	<0.002							
5/17-18	ろ紙	0.036	0.69	52.3	0.991	0.377	0.597	0.603	4.99	11.5	3.2	4.3	12	38	50
	PUF1	<0.002			4.45	<0.001	<0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.02	<0.001	<0.001	<0.002							
6/15-16	ろ紙	0.041	0.53	76.3	0.514	0.467	0.719	0.993	4.04	12.5	10	6.5	14	41	56
	PUF1	0.002			10.6	0.002	0.001	<0.002							
	PUF2	<0.002			0.03	<0.001	<0.001	<0.002							
7/13-14	ろ紙	0.039	0.43	90.9	0.746	0.556	0.898	1.27	5.93	16.4	11	7.0	8	40	49
	PUF1	<0.002			17.2	0.012	0.002	0.002							
	PUF2	<0.002			0.2	<0.001	<0.001	<0.002							

注(1) 主な測定結果のみ記した。さらに詳しいPAHsの測定結果は文献14を参照されたい。

(2) 上記表および他の図表等の略語は以下のとおりである。

1-NP：ニトロピレン，TSP：粒子状物質，Pyr：ピリ，BkF：ベンツ(k)フルランテツ，
BaP：ベンツ(a)ピリ，BghiP：ベンツ(ghi)フルランテツ，Ca o：有機炭素，Ca e：元素炭素，
PUF1：ポリウレタンフォーム上段，PUF2：ポリウレタンフォーム下段

(3) 数値の取り扱いに際して、定量下限未満の場合は、ゼロとした。

査¹³⁾と同程度であった。近年の1-ニトロピレンの測定例を一般環境と道路端に分類して表2にまとめた。表には1-ニトロピレンの濃度範囲で示してあるが、一般環境と道路端における同時測定の対の濃度についても、1-ニトロピレンは道路端のほうが高く、自動車排気粒子の影響が示唆される結果となっている。表2より、今回の調査結果は、都市域の一般環境濃度と同レベルであったといえる。

1-ニトロピレンと4~6環のPAHsの濃度を測定日ごとに並べたものを図2に示した。1-ニトロピレン濃度はベンゾ(a)ピレンの概ね1/10~1/40、ピレンの1/100~1/

500であった。

粉塵中の含有量では0.4~1.5 μg/gの範囲にあった。

(2) 多環芳香族炭化水素等との関係について

1-ニトロピレンとPAHs等との単相関係数を表3に、その散布図を図3に示した。

ア PAHsとの相関

1-ニトロピレンと4環以上のPAHs(ガス・粒子分配する4環のPAHsは粒子状とガス状の合計で算出)との相関は、PAHs相互の相関¹⁴⁾ほどではないが、概ね高く、両者とも化石燃料の不完全燃焼に起因することを考えると妥当な結果であった。しかし、ピレンやフルオランテンとは相対的に低い結果となった。これらのガス状で捕集される割合の高い2成分は他のPAHsとの相関が低く、元素状炭素との関係においても他のPAHsとは異なっていることは先に報告したとおりである¹⁴⁾。

4環以下のPAHsは、通常の大気においてはガス・粒子分配しているから、粒子状とガス状とに分けた場合の相関も調べてみたが、いずれも粒子状とガス状との合計での相関を上回る結果ではなかった(表3)。

イ 窒素酸化物および元素状炭素との関係

1-ニトロピレンと窒素酸化物との相関、そして元素状炭素との相関も高い結果であった。窒素酸化物は自動車

	地点種別	1-ニトロピレン ng/m ³	文献
本調査	一般環境	0.03~0.18	
東京 ('92 10月)	一般環境	0.05~0.12	13
	道路端	0.15~0.23	
東京('83)	一般環境	0.015~0.134	8
札幌 ('93-'94)	一般環境	0.040~0.27	9
	道路端	0.15~0.53	
大阪 ('87 10-11月)	一般環境	0.02~0.38	10
	道路端	0.12~0.64	

表2 1-ニトロピレンの測定例(濃度範囲)

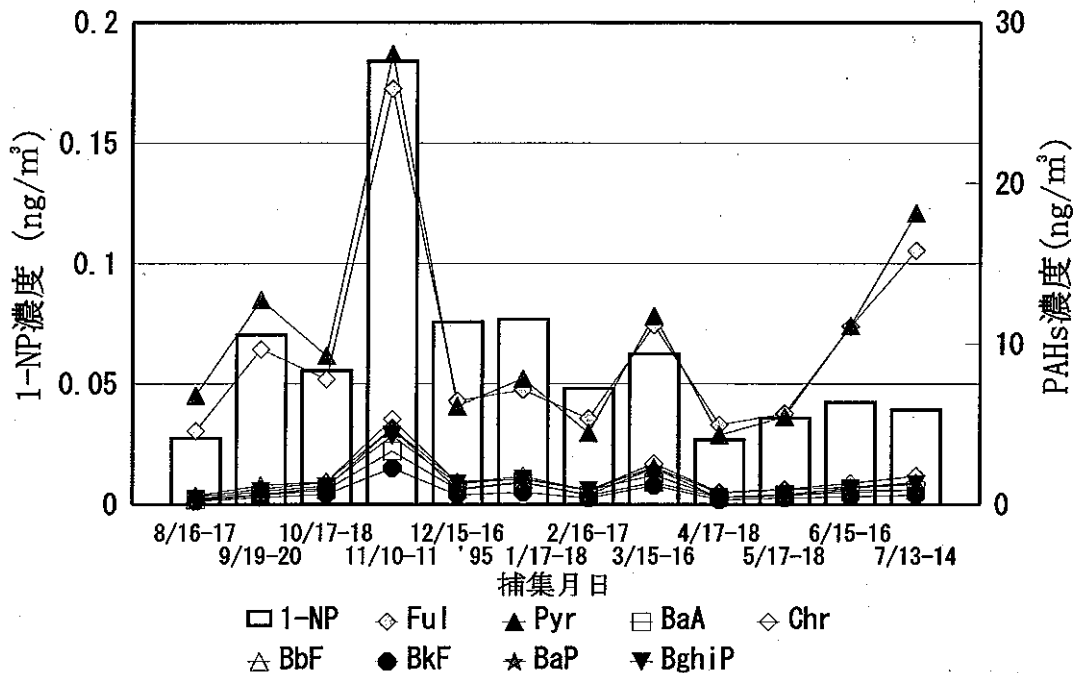


図2 1-ニトロピレンと多環芳香族炭化水素濃度

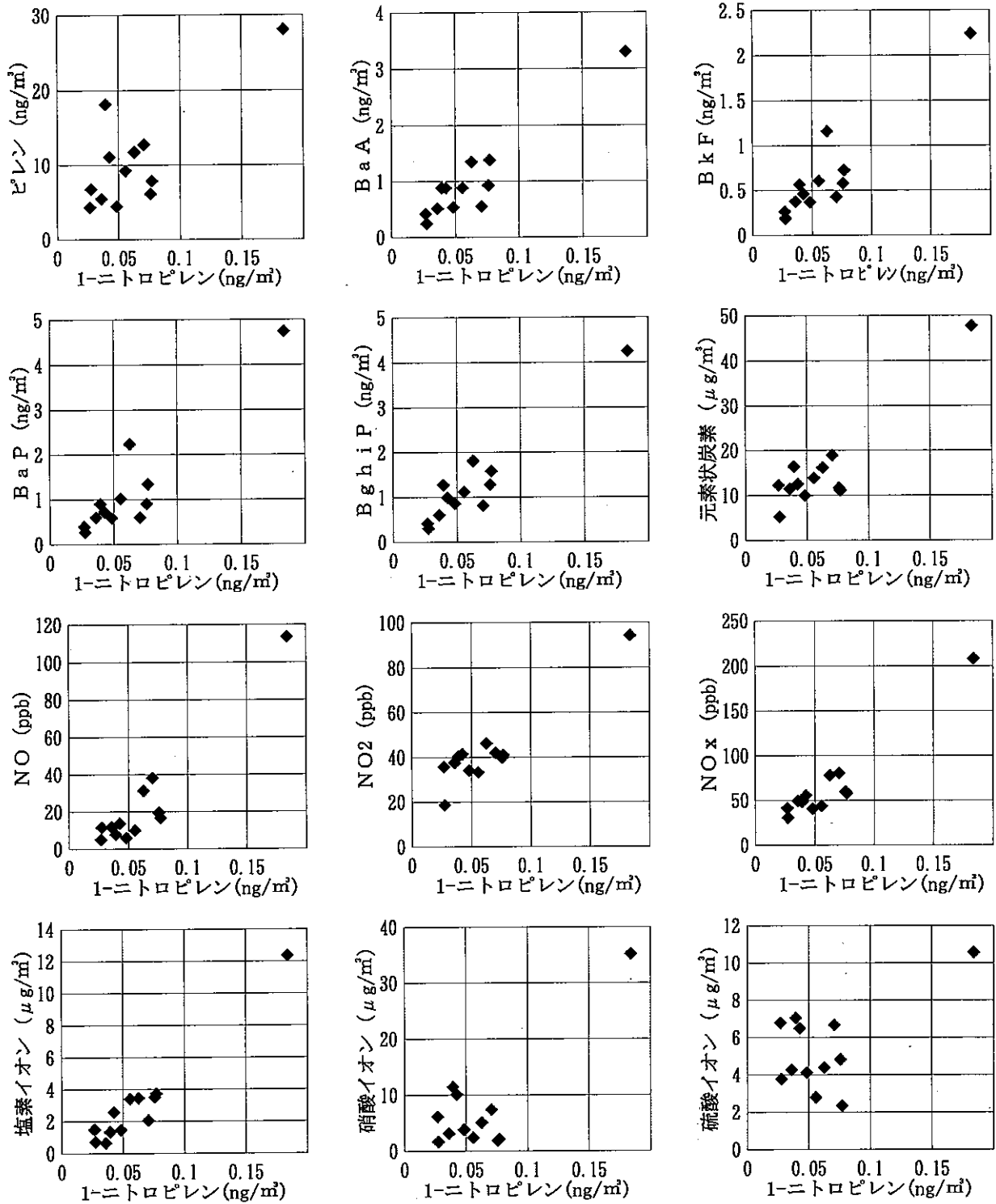


図3 1-ニトロピレンと多環芳香族炭化水素等との関係

↓ PAHsはガス状と粒子状の合計 ↓

	TSP	Pyr	Flu	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BghiP	CaO	Cae	NO	NO ₂	NO _x	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1-NP	0.88	0.77	0.79	0.94	0.91	0.94	0.92	0.92	0.95	0.93	0.91	0.95	0.93	0.96	0.97	0.82	0.57	0.48	0.84	0.80	0.52	0.86

注) 網掛けは、P<0.001であることを示している。

↓ 粒子状とガス状に分けた場合 ↓

	Pyr	Pyr	Flu	Flu	BaA	BaA	Chr	Chr
	粒子	ガス	粒子	ガス	粒子	ガス	粒子	ガス
1-NP	0.53	0.74	0.36	0.78	0.93	0.60	0.91	0.50

1-NP:1-ニトロピレン, TSP:粒子状物質, Pyr:ピレン, Flu:フルオランテン, BaA:ベンゾ(a)アントラセン, Chr:クリセン, BbF:ベンゾ(b)フルオランテン, BkF:ベンゾ(k)フルオランテン, BaP:ベンゾ(a)ピレン, BghiP:ベンゾ(ghi)ペリレン, CaO:有機炭素, Cae:元素状炭素

表3 1-ニトロピレンと多環芳香族炭化水素等との単相関係数

からの排出割合が高く、元素状炭素はディーゼル排気粒子の指標である。これらに加えて、上述した自動車排気粒子中の1-ニトロピレンの排出実態調査結果⁴⁾⁵⁾⁶⁾や、道路端のほうが高濃度となったというこれまでの調査結果を考え合わせると、ディーゼル車が1-ニトロピレンの主要な発生源の一つであると考えられる。

元素状炭素に対する1-ニトロピレンの割合と気温との関係を見たのが図4である。気温との関係はPAHsのそれ¹⁴⁾と概ね似たパターンを示した。12月や1月に割合が大きくなっているのは、PAHs同様、暖房等による1-ニトロピレン発生の増加を示唆しているとも考えられる¹⁴⁾が、その割合はPAHsについてのそれより大きく、検討の余地があると思われる。

ウ イオン成分との相関

上述したものと比べ、1-ニトロピレンとイオン成分との相関は、概して高くはなく、粒子状物質とのそれより低いものが多かった。塩素イオンとの相関が高くなっているが、塩素イオンの微小粒径側 (<2μm) のものは

燃焼に由来するものの、粗大粒径側では海塩に由来するので、単に両物質が同じような割合で存在したことを示したものであろう。

引用文献

- 1) 常盤寛：大気中のがん原物質, 大気汚染学会誌, 27, p. A8~A15(1992).
- 2) 常盤寛：芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性, 発がん性とその危険度, 大気汚染学会誌, 27(2). p. 73~84(1992).
- 3) J.N. Pitts *et al.*: Atmospheric Reactions Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science*, 202, p. 515~519(1978).
- 4) 泉川碩雄ら：ガソリン自動車の排気浄化対策による排出ガス中の多環芳香族炭化水素の変化, 東京都環境科学研究所 年報1989, p. 24~35.
- 5) 泉川碩雄ら：ディーゼル自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素について—エンジンダイナモメータによる調査—, 東京都環境科学研究所年報1990, p. 3~10.
- 6) 泉川碩雄ら：ディーゼル車からの微量有機物の排出調査—黒煙除去装置の微量有機物への影響—, 東京都環境科学研究所年報1991, p. 88~92.
- 7) 泉川碩雄ら：ディーゼル車からの多環芳香族炭化水素類の排出調査, 東京都環境科学研究所年報1995, p. 27~34.
- 8) 田辺潔ら：高速液体クロマトグラフィーによる大気粉じん中の発がん性ニトロアレーンの分析, 大気汚染学会誌, 21(6), p. 535~544(1986).
- 9) 酒井茂克ら：札幌市における大気中多環芳香族炭化水素及びニトロアレーン濃度について, 第36回大気環境学会年會講演要旨集, p. 241(1995).

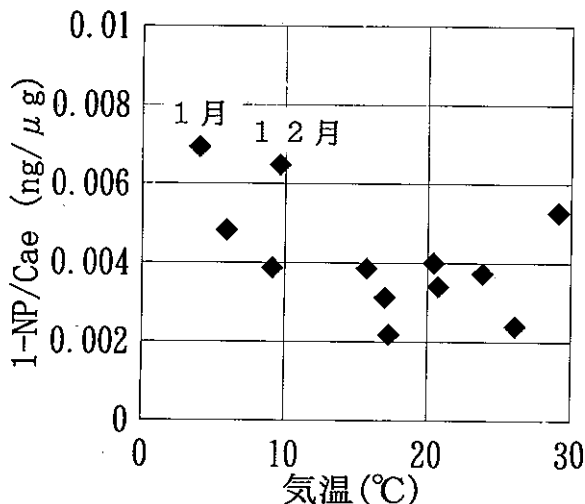


図4 元素状炭素に対する1-ニトロピレンの比と気温との関係

- 10) 西川嘉範ら：大気中の多環芳香族炭化水素及び多環芳香族ニトロ化合物の分析,大阪府公害監視センター所報,p.109~117(1989).
- 11) S.B. Tejada *et al.* : Fluorescence Detection and Identification of Nitro Derivatives of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by On - Column Catalytic Reduction to Aromatic Amines, *Anal. Chem.*, **58**, p.1827~1834(1986).
- 12) S.B. Tejada *et al.* : Analysis of Nitroaromatics in Diesel and Gasoline Car Emissions, SAE Technical Paper Series 820775.
- 13) 泉川碩雄ら：道路沿道における多環芳香族炭化水素について,東京都環境科学研究所年報1993,p.49-51.
- 14) 吉岡秀俊ら：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動（第4報）—ガス・粒子分配及び元素状炭素との関係について—,東京都環境科学研究所年報1996,p.9~16.