

原著

## LC/MSを用いた大気中ニトロピレン類の分析法の検討

山川雅弘, 佐来栄治, 早川修二

大気中の1-ニトロピレン, 1,6-ジニトロピレン, 1,8-ジニトロピレン, 1,3-ジニトロピレン, 2-ニトロフルオレンおよび3-ニトロフルオランテンを対象に高速溶媒抽出装置および液体クロマトグラフ質量分析計を用いて分析法の検討を行った。

その結果, 高速溶媒抽出装置での抽出ではジクロロメタンおよびトルエンとそれぞれのアセトン混合溶媒で良好な回収率が得られた。

クリーンアップ方法を検討したところ, 5%水酸化ナトリウム水溶液およびSep-Pak-Silicaによる処理が有効であることがわかった。

添加回収試験を行ったところ, 1-ニトロピレン, 1,6-ジニトロピレン, 1,8-ジニトロピレンおよび1,3-ジニトロピレンで良好な回収率が得られたが, 2-ニトロフルオレンおよび3-ニトロフルオランテンは大気捕集時の破過等により回収率が低くなった。

今回検討した方法で大気中の1-ニトロピレン, 1,6-ジニトロピレン, 1,8-ジニトロピレンおよび1,3-ジニトロピレンが検出限界 $0.12\text{pg}/\text{m}^3 \sim 0.35\text{pg}/\text{m}^3$ まで分析できた。

キーワード: 大気, 1-ニトロピレン, ジニトロピレン, LC/MS, 高速溶媒抽出装置

### はじめに

最近, 道路近傍における自動車排ガス, とりわけディーゼル排ガスが問題となってきた。平成13年6月には自動車NOx・PM(粒子状物質)法(自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法の一部を改正する法律)が成立し, 対策対象物質として浮遊粒子状物質が新たに加わるなど自動車排ガスに対する対策が強化された。自動車排ガス, 特にディーゼル排ガス中には発がん性を有する多環芳香族類やニトロ多環芳香族類が含まれている。平成8年中央環境審議会では「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」234物質のリストを作成したが, この中に多環芳香族類やニトロ多環芳香族類が含まれており, これらの物質による大気汚染, 健康被害が懸念される。多環芳香族類については液体クロマトグラフやガスクロマトグラフ質量分析計(以下「GC/MS」という)を用いた分析方法が報告<sup>1)2)</sup>されている。ニトロ多環芳香族類の分析方法は誘導体化-液体クロマトグラフ(蛍光)法<sup>3)</sup>が主流であるが, この分析方法は煩雑な上に膨大な時間を費やす等の問題があり, 大気中の濃度について分析された例は少ない。

ここ数年, 液体クロマトグラフ質量分析計(以下「LC/MS」という)を用いて環境中の有害物質を分析した例が多く報告され<sup>4)</sup>, 平成12年4月には環境庁(現環境省)から「LC/MSを用いた化学物質分析法開発マニュアル」<sup>5)</sup>が出された。LC/MSはGC/MSでは分析困難な難揮発性物質や熱分解性物質に有効であり, 今後の環境中の化学物質分析において期待される分析機器の一つである。

今回, LC/MSおよび高速溶媒抽出装置を用いて1-ニトロピレン, 1,6-ジニトロピレン, 1,8-ジニトロピレン, 1,3-ジニトロピレン, 2-ニトロフルオレンおよび3-ニトロフルオランテンの分析法検討を行ったので報告する。

### 実験方法

#### 1. 対象物質

分析法を検討した物質およびそのデータを表1に示した。1,3-ジニトロピレンを除く5物質は「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」に含まれている。また, 1-ニトロピレン, 1,6-ジニトロピレンおよび1,8-ジニトロピレンは国際がん研究機関(IARC)で2Bの

表1 測定対象物質

物質名	分子量	IARC評価(※1)	有害大気(※2)
2-ニトロフルオレン	211	—	○
3-ニトロフルオランテン	247	3	○
1-ニトロピレン	247	2B	○
1,6-ジニトロピレン	293	2B	○
1,8-ジニトロピレン	293	2B	○
1,3-ジニトロピレン	293	3	×

(※1)International Agency for Research on Cancer  
 2B … 発癌性の可能性がある物質 (B:証拠が比較的十分でない)  
 3 … 発癌性の評価ができない物質  
 (※2)有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質  
 (平成8年中央環境審議会答申)

評価がされている<sup>6)</sup>。1,3-ジニトロピレンおよび 3-ニトロフルオランテンも催腫瘍性試験や変異原性試験で陽性を示したという報告<sup>6)</sup>があり、いずれも発がん性が疑われている物質である。

2. 装置, 試薬, 器具類等

2. 1 装置

- ・ LC/MS : Agilent Technology 社製 1100 シリーズ
- ・ 高速溶媒抽出装置 : ダイオネクス社製 ASE-200

2. 2 試薬, 器具類

- ・ Sep-Pak-Silica : Waters 社製
- ・ Sep-Pak-Florisil : Waters 社製
- ・ 1-ニトロピレン, 2-ニトロフルオレンおよび 3-ニトロフルオランテン : Aldrich chem.社製
- ・ 1,3-, 1,6-, および 1,8-ジニトロピレン : Accu Standard 社製 0.1mg/mL トルエン溶液
- ・ アセトン, ヘキサン, ジクロロメタン, トルエン, エタノール : 和光純薬製残留農薬試験用 300

- ・ メタノール : 関東化学社製液体クロマトグラフ用
- ・ ハイボリュームエアサンプラー用ろ紙 : Gelman Sciences 製 Pallflex Membrane Filters

検討結果および考察

1. 大気捕集方法

ハイボリュームエアサンプラーを用いて大気中の対象物質を捕集する。ハイボリュームエアサンプラーでは、大気中の粒子を捕集するためのろ紙を通過してしまうガス状物質については、PUF と呼ばれる吸着剤を使用するが、1-ニトロピレン, ジニトロピレン類はほとんどろ紙に捕集されるといわれており<sup>7)</sup>、今回はろ紙のみで捕集することとした。

2. LC/MS

2. 1 条件設定

LC/MSの条件検討結果を表2に示した。なお、質量分析計の検討は、フローインジェクション法(注1)により実施した。

(1) イオン化

質量分析計のイオン化方法検討については文献から<sup>8)</sup>液体クロマトグラフの移動相をメタノール:水=7:3~9:1の条件で実施した。その結果、APCI-Negative(注2)が良好な結果であった。

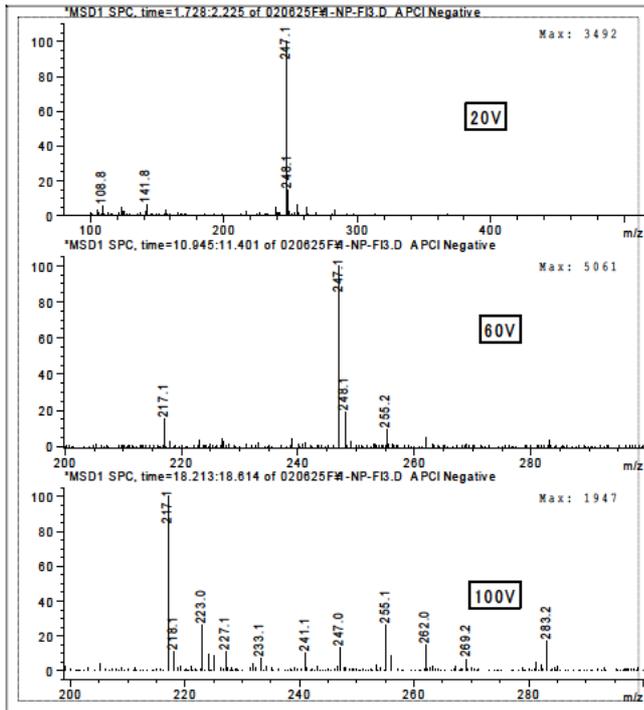
(2) フラグメンター電圧(注3)および定量イオン

フラグメンター電圧の最適条件を求めるため、この電圧を10Vから120Vまで10V刻みで変化させて質量分析計のSCANモードで分析を行った。

1-ニトロピレンのフラグメンター電圧20V, 60Vおよび100Vにおけるマススペクトルを図1に示した。こ

表2 LC/MSの検討条件および結果

質量分析計条件	決定条件	検討条件
イオン化法	APCI-Negative	APCI-Negative APCI-Positive ESI-Negative ESI-Positive
Fragment	60V	10~120V 圧
キャピラリ 電圧	4000V	2000 4500V
ドライガスフロー	4.0L/min	3~5
Vaporizer 温度	480℃	200~500℃
コロナ電流	40uA	20~ 00uA
移動相	メタノール水系	メタノール水 アセトニトリル水
液体クロマトグラフ	決定条件	検討条件
移動相	メタノール:水=7:3 (又は10mM酢酸)	
カラム	Vydac4 6×250mm	Vydac 4.6×250mm XterraPheny 4.6×150 Eclipse XDB-C8 4.6×150 Develosil-PAHs5 4.6×250 Puresil C18 4.6×250
カラム温度	45℃	35~45℃
打ち込み量	10uL	10~30uL



上から順に、フラグメンター電圧が 20, 60, 100 V の場合  
 図 1 1-ニトロピレンのマススペクトル

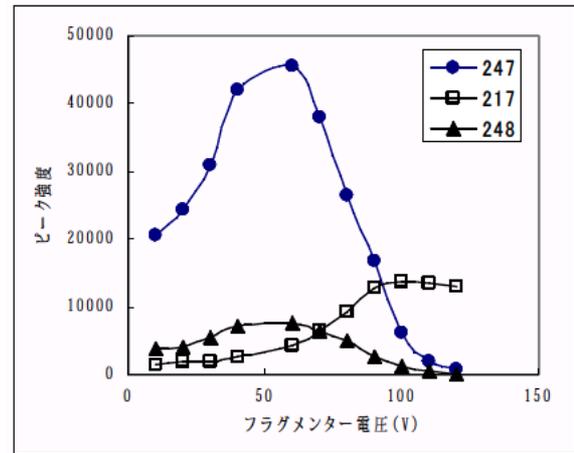


図 2 1-ニトロピレンにおけるフラグメンター電圧とピーク強度の関係

表 3 各物質のモニターイオン

物質名	定量イオン	参照イオン
2-ニトロフルオレン	210	211
3-ニトロフルオランテン	247	248
1-ニトロピレン	247	248
1,6-ジニトロピレン	292	293
1,8-ジニトロピレン	292	293
1,3-ジニトロピレン	292	293

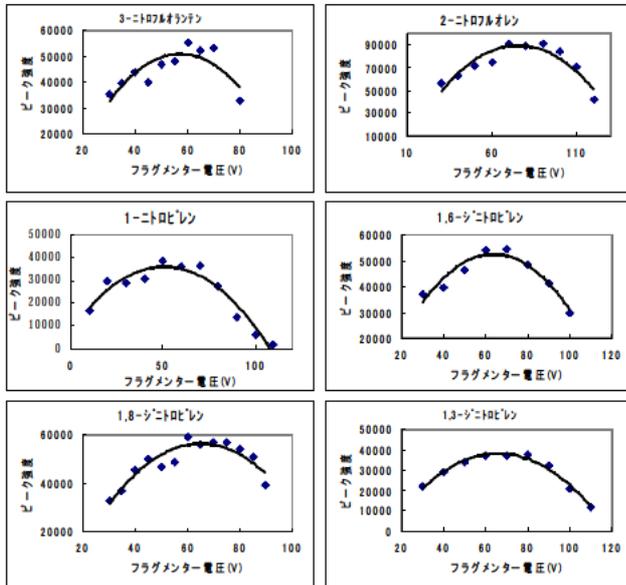


図 3 各物質のフラグメンター電圧とピーク強度の関係

れによるとフラグメンター電圧が低い場合は  $M/Z=247$  が主イオンで、続いて  $M/Z=248$  が高くなった。フラグメンター電圧を 100 V に上げると  $M/Z=217$  が主イオンとなった。次に  $M/Z=247$ , 217 および 248 の各フラグメンター電圧におけるピーク強度（高さ）の変化について図 2 に示した。これによると  $M/Z=247$  および 248 はフラグメンター電圧が 50 V ~ 70 V 付近で最大に、 $M/Z=217$  は 110 V 付近で最大となった。それぞれのイオ

ンの最大ピーク強度を比較すると  $M/Z=247$  が最大となるため、これを定量イオンとした。また、参照イオンとして  $M/Z=248$  を選択した。なお、参照イオンは定量イオンと比べてイオン強度が 1/5 程度とかなり低いため、低濃度ではほとんど検出されないことが予想される。

その他の物質についても 1-ニトロピレンと同様に検討を行った。その結果、表 3 に示したイオンを定量イオンおよび参照イオンとした。これによると定量イオンはすべて各物質の質量数と同じであった。これらの定量イオンは各物質に電子 1 つ付いた  $[M^-]$  であると予想できる。

各物質のフラグメンター電圧による定量イオンのピーク強度変化を図 3 に示した。これによると各物質とも 50 ~ 70 V 付近で最大ピーク強度を示したため、フラグメンター電圧は 60 V とした。

### (3) その他質量分析計条件

その他の条件についても (2) と同様にフローインジェクション法で検討し、表 2 のとおり設定した。

### (4) 液体クロマトグラフ

カラムは表 2 に示した 5 種類を用いて検討を行った。その結果、Vydac (4.6 × 250mm) のメタノール：水 = 7:3 (カラム温度 45 °C) の条件で図 4 のとおり良好な分離が得られた。

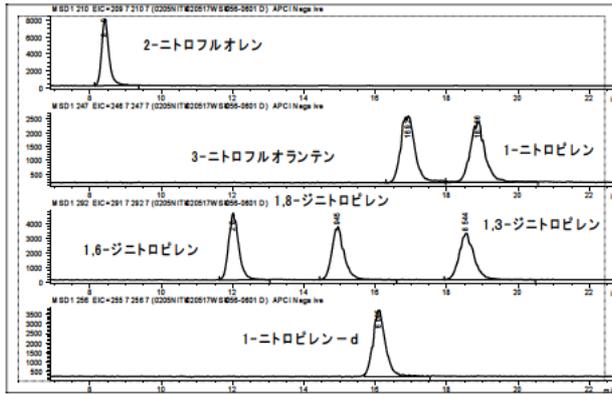


図4 標準物質のイオンクロマトグラフ

表4 各物質の検出限界

物質名	検出限界	
	3S pg/ $\mu$ L	※ pg/m <sup>3</sup>
2-ニトロフルオレン	7.9	0.53
3-ニトロフルオランテン	14	0.93
1-ニトロピレン	5.2	0.35
1,6-ジニトロピレン	1.8	0.12
1,8-ジニトロピレン	2.1	0.14
1,3-ジニトロピレン	2.1	0.14

※ハイボリュームエアサンプラー-1500m<sup>3</sup>/24時間捕集したとき

## 2. 2 検量線

2. 1 で設定した条件で検量線を作成した結果、図5のとおり良好な結果が得られた。

なお、LC/MS の感度が時間とともに低下する傾向が見られたため、内部標準法で定量することとした。内部標準として1-ニトロピレンのd体を使用し、M/Z=257を定量用イオンとした。

## 2. 3 検出限界

約 5ng/mL の標準を5回 LC/MS で分析し、その標準偏差の3倍を検出限界とした。その結果を表4に示す。従来の方法で実施した西川らの報告<sup>8)</sup>では、1-ニトロピレンが 20 ~ 640pg/m<sup>3</sup>、1,6-, 1,8-, 1,3-ジニトロピレンがそれぞれ 0.4 ~ 1.1pg/m<sup>3</sup>、<0.4 ~ 13.7pg/m<sup>3</sup>、<0.2 ~ 0.4pg/m<sup>3</sup> 大気中で検出されており、十分な検出限界が得られたものと考えられる。また、内部標準を用いているため、最終液量を2倍程度濃縮することで感度を良くすることが出来る。

## 3. 高速溶媒抽出装置の検討

### 3. 1 高速溶媒抽出装置の抽出溶媒

ろ紙に 1  $\mu$ g/mL の標準アセトン溶液 0.1mL を添加し、常温で1時間程度乾燥した後、それぞれの溶媒を用いて高速溶媒抽出装置により抽出を行った。その結果を表5に示した。

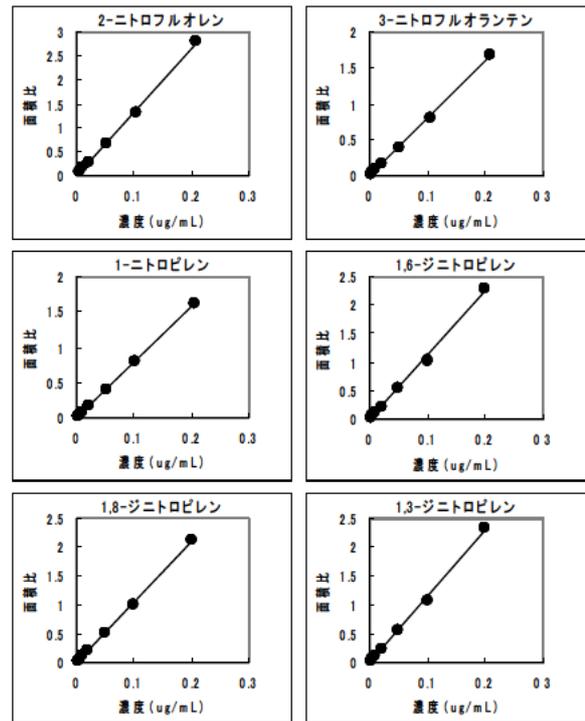


図5 検量線

これによるとジクロロメタン、トルエン、アセトン-ジクロロメタン混合溶媒、アセトン-トルエン混合溶媒で良好な結果が得られた。トルエンおよびアセトン-トルエン混合溶媒は、後のロータリーエバポレーターによる濃縮操作で 10KPa 程度に減圧し、溶媒を約 50℃まで加熱する必要がある。また、濃縮時間はジクロロメタンに比べて2倍以上かかるため今回は用いなかった。アセトン-ジクロロメタン混合溶媒では、ジクロロメタンに転溶してから後述の水酸化ナトリウム処理を実施する必要があるため、100%ジクロロメタンを用いることとした。

### 3. 2 抽出条件

溶媒以外の条件は表6のとおり設定した。

抽出温度については 80 ~ 120℃の範囲で検討したが特に変化はみられなかった。

## 4. クリーンアップ方法の検討

3. のとおり抽出した試料のクリーンアップ方法について検討を行った。

### 4. 1 硫酸処理

ヘキサン 5 mL に 1 mg/L のニトロ多環芳香族標準 0.1mL を添加した後、硫酸 1 mL を加えて1分間振とうした。しばらく静置した後、硫酸層を移し、ヘキサン層は5%水酸化ナトリウム水溶液で中和、水で数回洗浄を行った後、硫酸ナトリウムで脱水、メタノールに転溶し

表5 高速溶媒抽出装置の各溶媒における回収率

	アセトン		トルエン		ジクロロメタン		ヘキサン		10%アセトン-ジクロロメタン		10%アセトン-トルエン		25%エタノール-トルエン		25%エタノール-ヘキサン	
	抽出率 (%)	RSD (%)	抽出率 (%)	RSD (%)	抽出率 (%)	RSD (%)	抽出率 (%)	RSD (%)	抽出率 (%)	RSD (%)						
2-ニトロフルオレン	69	19	94	1	90	4	74	10	99	18	93	3	51	55	40	38
3-ニトロフルオランテン	78	19	106	8	107	5	65	7	112	3	101	10	44	66	36	31
1-ニトロピレン	86	23	96	6	97	6	89	8	104	1	102	6	51	64	45	33
1,6-ジニトロピレン	75	22	93	4	102	7	77	8	97	4	97	5	39	75	30	43
1,8-ジニトロピレン	73	21	90	2	99	4	76	10	91	1	94	9	35	73	25	49
1,3-ジニトロピレン	73	22	89	3	92	5	80	11	98	3	92	4	38	77	27	51

※RSD：相対標準偏差

※高速溶媒抽出装置条件(2000psi, 100℃, 3分×4回)

表6 高速溶媒抽出装置条件

項目	条件
(1) 温度	100℃
(2) 圧力	2000 psi
(3) セル	11 mL
(4) FLUSH %	150 %
(5) 保持時間	3 分
(6) 抽出回数	4 回

表7 硫酸処理における回収率 (%)

物質名	ヘキサン	硫酸
2-ニトロフルオレン	0.3	N.D.
3-ニトロフルオランテン	N.D.	N.D.
1-ニトロピレン	3.7	N.D.
1,6-ジニトロピレン	3.8	61
1,8-ジニトロピレン	3.3	62
1,3-ジニトロピレン	4.1	35

表8 水酸化ナトリウム処理における回収率 (%)

物質名	ジクロロメタン	ヘキサン
2-ニトロフルオレン	90	87
3-ニトロフルオランテン	94	98
1-ニトロピレン	93	103
1,6-ジニトロピレン	93	97
1,8-ジニトロピレン	94	94
1,3-ジニトロピレン	92	97

てLC/MSで分析した。硫酸層は水で希釈してから5%水酸化ナトリウムで中和し、ジクロロメタンで液-液抽出した。その後は同様に脱水してメタノールに転溶してLC/MSで分析した。その結果を表7に示す。これによると2-ニトロフルオレン、3-ニトロフルオランテン

および1-ニトロピレンはヘキサン層、硫酸層のどちらにも回収されなかったことから硫酸処理により分解してしまったことがわかる。また、ジニトロピレン類はヘキサン層にはほとんどみられなかったが、硫酸層には35~62%回収された。しかしながらヘキサン層、硫酸層をあわせても回収率は高くなく、一部分解されたことが予想される。これらの結果から、ニトロ多環芳香族類の分析で硫酸処理は使用できないことがわかった。

#### 4.2 5%水酸化ナトリウム水溶液処理

4.1と同様にニトロ多環芳香族類の標準をヘキサンおよびジクロロメタン5 mLに添加し、1分間振とうした後しばらく静置する。水層は廃棄し、溶媒層を水で数

表9 カートリッジ型カラムの各溶出溶媒における溶出パターン

(単位:mL)

カラム	Sep-Pak-Silica				Sep-Pak-Florisil
	5%ジエチルエーテル ヘキサン	10%ジエチルエーテル ヘキサン	5%アセトン ヘキサン	10%アセトン ヘキサン	10%アセトン ヘキサン
2-ニトロフルオレン	10	10	10	6	>22
3-ニトロフルオランテン	10	10	10	6	>22
1-ニトロピレン	8	10	10	6	>22
1,6-ジニトロピレン	>19	>19	19	8	>22
1,8-ジニトロピレン	>19	>19	19	8	>22
1,3-ジニトロピレン	12	12	10	6	>22

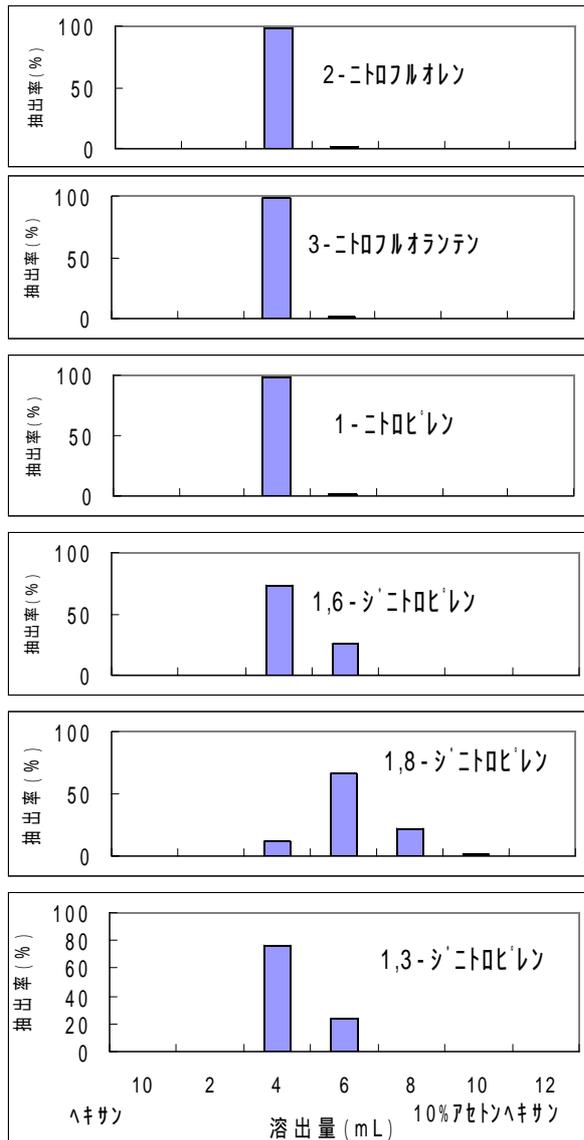


図6 Sep-Pak-Silica の溶出パターン (標準)

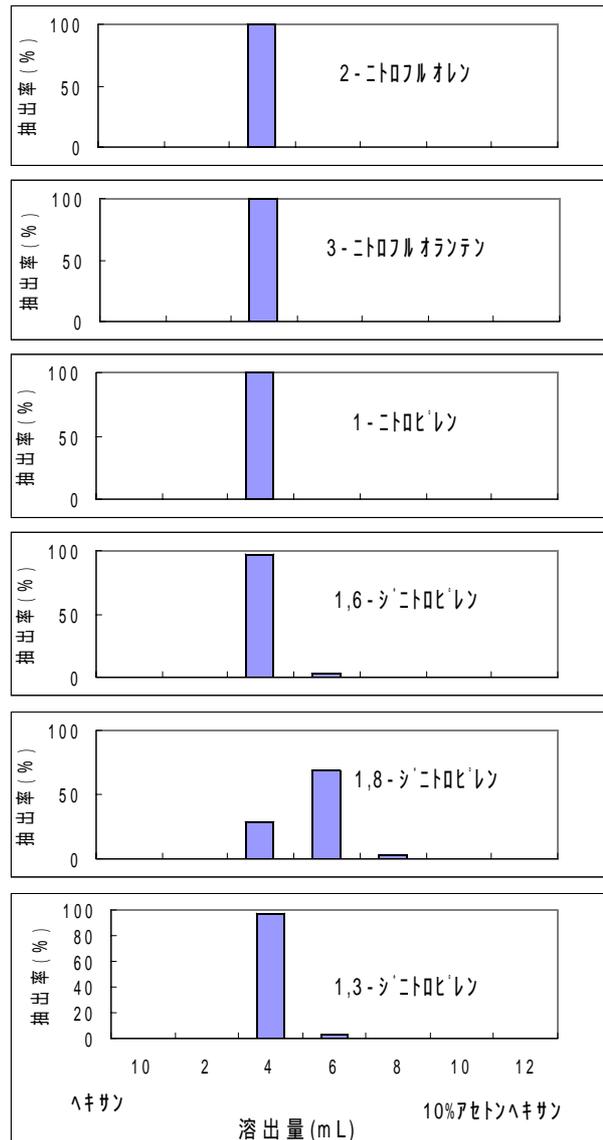


図7 Sep-Pak-Silica の溶出パターン (試料 + 標準)

回洗浄した後、硫酸ナトリウムで脱水し、メタノールに転溶、LC/MSで分析した。

その結果、表8に示したとおり、ジクロロメタンおよびヘキサンの両方で良好な回収率が得られた。

次に、ハイボリュームエアサンプラーで大気を約1500m<sup>3</sup> / 24時間採取し、3.の方法でジクロロメタン抽出した試料に1 mg/L ニトロ多環芳香族標準を0.1μL添加し、5%水酸化ナトリウム水溶液による処理を行った。その結果、処理前には黄色を帯びていた抽出溶媒(ジクロロメタン)が、処理後、ほとんど透明となった。代わりに水酸化ナトリウム水溶液層が黄色を呈しており、除去効果が期待できる。同様にジクロロメタンで抽出した試料をヘキサンに転溶しようとしたところ析出物がでてきた。この析出物が回収率の低下をもたらす恐れがあ

り、また、そのままジクロロメタンで処理した方が簡易であるため今後はジクロロメタンのままで処理することとした。

上述のとおり、5%水酸化ナトリウム水溶液処理は有効なクリーンアップ方法であることがわかる。

#### 4.3 カラムクロマト処理

カートリッジ型のカラムである Sep-Pak-Silica および Sep-Pak-Florisil 2種類を用いて検討を行った。

Sep-Pak-Silica および Sep-Pak-Florisil をあらかじめ10mLのヘキサンで洗浄したものをを用いた。

##### (1) ヘキサン

2種類のカラムにそれぞれ0.1mg/Lのニトロ多環芳香族標準ヘキサン溶液1mLを添加し、その後ヘキサンで溶出して、添加によって流れ出たヘキサンを含めて2mLずつ分取してそれぞれ分析を行った。その結果、

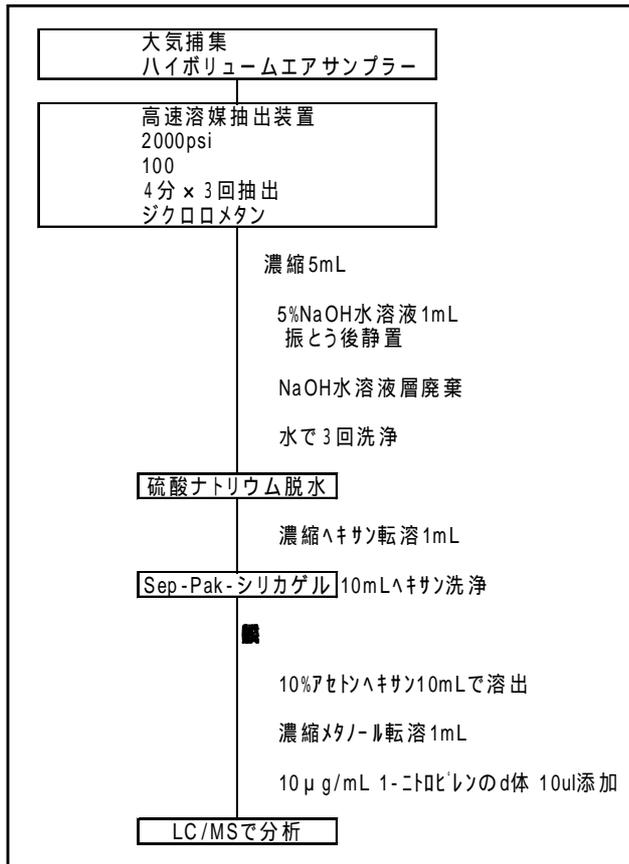


図8 分析方法のフロー

2種類のカラムともヘキサンを16mL流してもニトロ多環芳香族類は溶出されてこないことがわかった。このため、2種類のカラムとも最初に10mLヘキサンを流し、そのヘキサンは廃棄することとした。

#### (2) 溶出溶媒

次に、ニトロ多環芳香族類をカラムから溶出するため、ジエチルエーテルヘキサンおよびアセトンヘキサン混合溶媒を用いて検討した。その結果、表9に示したとおりSep-PakSilicaを用いて10%アセトンヘキサンで溶出する方法が良好であった。Sep-Pak-Silicaの10%アセトンヘキサン溶出パターンを図6に示した。この図や表9からも分かるように、1,8-ジニトロピレンは他の物質より溶出パターンが遅く注意が必要である。溶出溶媒8mLで対象物質が溶出してくることから安全を考えて10mLで溶出することとした。なお、Sep-Pak-FlorisilはSep-Pak-Silicaよりも吸着力が強いため、Sep-Pak-Silicaで溶出されにくかった溶媒条件では検討を行わなかった。

次に4.2と同様に実際の大气試料に標準を添加して検討を行った。抽出した試料をヘキサンに転溶、1mLに濃縮したものを上述のSep-Pak-Silicaによる処理を行った。その溶出パターンを図7に示した。図6と図7を比較するとほとんど溶出パターンに変化なかった。また、

表10 添加回収試験結果

物質名	回収率(%)
2-ニトロフルオレン	19
3-ニトロフルオランテン	55
1-ニトロピレン	97
1,6-ジニトロピレン	96
1,8-ジニトロピレン	89
1,3-ジニトロピレン	97

溶出後のカラムは一部茶色を呈しており、妨害物質の除去効果が期待できる。

このように、カートリッジ型カラムによる処理はSep-Pak-Silicaを使った10%アセトンヘキサンによる溶出で良好な回収率が得られ、ニトロ多環芳香族類の分析において有効なクリーンアップの方法である。

なお、シリカゲルのオープンカラムによる処理は、従来から用いられており<sup>3)9)</sup>カートリッジ型カラムでは不十分な場合、有効な方法と考えられる。

#### 5. 分析方法のまとめ

上述の1.から4.で検討した分析方法を図8にまとめた。なお、きれいな大气試料ではSep-Pak-Silica処理は省略可能と考えられる。

#### 6. 添加回収試験

ろ紙を付けたハイボリュウムエアサンプラーを保健環境研究部屋上に設置し、流量約1,000L/minで1時間吸引後、一旦停止して0.1µg/mLの標準をろ紙へ添加した。その後さらに23時間吸引して添加回収試験用試料とした。なお、比較用として隣に標準を添加しないハイボリュウムエアサンプラーでの試料採取も同時に行った。

以上のように捕集した大气試料を4.の方法で分析した結果を表10に示した。これによると2-ニトロフルオレンおよび3-ニトロフルオランテンは低い回収率となった。この原因はこれらの物質はハイボリュウムエアサンプラーで吸引中に破過や分解等が起こっているものと考えられる。この2つの物質を同時分析するためには、流量の検討およびハイボリュウムエアサンプラーへ吸着剤の装着が必要と推測され、今後の検討課題である。1-ニトロピレンおよびジニトロピレン類については良好な回収率が得られ、これらの物質の分析については今回検討した方法が有効であることがわかった。

#### (注釈)

(注1) フローインジェクション法: LC/MSでカラムを用いずに直接質量分析計で分析する方法。

(注2) APCI: 大気圧化学イオン化

(注3) フラグメンター電圧：インターフェースにおいて生成したイオンを質量分析部に導入するために印加する電圧で、メーカーによってはドリフト電圧、エクストラ電圧、コーン電圧と呼ばれる。この電圧を高くするとイオンのフラグメント化が進む<sup>5)</sup>。

## まとめ

大気中の 1-ニトロピレン、1,6-ジニトロピレン、1,8-ジニトロピレン、1,3-ジニトロピレン、2-ニトロフルオレンおよび 3-ニトロフルオランテンの分析法検討したところ、以下のような結果となった。

(1) LC/MS の最適条件を検討したところ、0.18 pg/ $\mu$ L から 1.4pg/ $\mu$ L の検出限界が得られた。

(2) 高速溶媒抽出装置を用いてハイボリュームエアサンプラーのろ紙からの抽出試験を行ったところ、ジクロロメタンおよびトルエンとそれぞれのアセトン混合溶媒で良好な回収率が得られた。後の処理を考慮し、ジクロロメタンで抽出することとした。

(3) クリーンアップ方法を検討したところ、5%水酸化ナトリウム水溶液および Sep-Pak-Silica による処理が有効であることがわかった。

(4) 添加回収試験を行ったところ、1-ニトロピレン、1,6-ジニトロピレン、1,8-ジニトロピレンおよび 1,3-ジニトロピレンで良好な回収率が得られた。

また、2-ニトロフルオレンおよび 3-ニトロフルオランテンは回収率が低くなった。これは大気捕集時の破過や分解等が推測された。このため、大気捕集流量やハイボリュームエアサンプラーへの吸着剤装着等を検討する必要がある、今後の課題である。

以上のように今回検討した簡易で比較的短時間（前処理 2 時間程度）な分析方法で、大気中の 1-ニトロピレン、1,6-ジニトロピレン、1,8-ジニトロピレンおよび 1,3-ジニトロピレンが分析できると考えられる。

## 文 献

- 1) 浦木陽子，鈴木茂(1998):吸着剤を用いた多環芳香族化合物の捕集および分析方法，環境化学，12，4 797-805
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課(1997):有害大気汚染物質測定方法マニュアル，20-47
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課(1989):化学物質分析法開発報告書
- 4) 鈴木茂，安原昭夫(2002):液体クロマトグラフィー /

質量分析法による環境化学物質の分析，環境化学，12，1 45-62

5) 環境庁環境保健部環境安全課(2000):LC/MSを用いた化学物質分析法開発マニュアル

6) (財)日本環境協会，平成2年度環境庁委託化学物質要覧作成調査(1)227-283，204-213

7) 吉岡秀俊，秋山薫，泉川硯雄(1987):環境中の 1-ニトロピレンについて，東京都環境科学研究所年報 1997，3-9

8) 西川嘉範，田口圭介，奥村為男，今村清，浅田眞(1989):吾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，調査研究編第 11 号，109-117

9) 上堀美知子，今村清，奥村為男(2001):ニトロアレン化合物の分析，第 18 回環境科学セミナー LC/MS 講演会講演要旨集，15-18

## **Determination Method of Nitro-substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air with LC/MS**

Masahiro YAMAKAWA, Eiji SARAI and Syuji HAYAKAWA

**Key words:** Ambient Air, 1-Nitropyrene, Dinitropyrene, LC/MS, Accelerated Solvent Extractor

Determination method of 1-Nitropyrene, 1,6-Dinitropyrene, 1,8-Dinitropyrene, 1,3-Dinitropyrene, 2-Nitrofluorene and 3-Nitrofluoranthene was examined by Liquid chromatography with mass spectrometry(LC/MS) and Accelerated Solvent Extractor(ASE).

Good recovery rates were acquired by the ASE with Dichloromethane, Toluene, 10%Aceton-Dichloromethane and 10%Aceton-Toluene, as solvents.

The method to clean up sample was examined, the treatment with 5%NaOH-water and Sep-Pak Silica were effective.

Even good recovery rates of 1-Nitropyrene, 1,6-Dinitropyrene, 1,8-Dinitropyrene and 1,3-Dinitropyrene were acquired, though those of 2-Nitrofluorene and 3-Nitrofluoranthene were not acquired. It is estimated that those chemicals passed through the filter or decomposed through the sampling of ambient air.

Detection limits of this method were found to be between  $0.12\text{pg/m}^3 \sim 0.35\text{pg/m}^3$ .