

⑦ 自動車排出ガスに含まれるニトロフェノールの定量測定手法

環境研究領域 ※小鹿 健一郎 堀 重雄

1. はじめに

本研究の対象物であるニトロフェノールの生体影響および排出起源、従来排出量調査からみた本研究の位置づけについて整理するとともに研究の意義について述べる。

1. 1. ニトロフェノールの生体影響と排出起源

ニトロフェノール化合物類は、強い血管弛緩作用や内分泌系への影響が報告されており^[1]、その発生状態や発生量を知ることは緊急を要する問題である。これまでニトロフェノール類の排出起源は主にニトロベンゼン骨格を含む農薬であるとして調査されてきたが^[2]、近年、もう一つの排出起源として“自動車の排出ガス”の存在が明らかになり、注目を集めている。これは国立環境研究所の鈴木氏らのグループが、『ディーゼル排気ガスに含まれるトリの生殖細胞に強い影響を与える物質はニトロフェノール類である』と特定したことに端を発しており、現在、複数の研究機関で精力的に疫学調査が進められている^[3-5]。一方で“自動車からの排出量”に関するデータは、(健康影響を評価する際の指標として必須であるにもかかわらず)、適切な試験方法で収集されていない状況にある。現在、疫学的研究の参考値として使用されているデータは^[3-5]、エンジンベンチを用いた排出ガス試験により算出されたものであり、車両を対象として直接排出量を測定したものではない。

1. 2. 関連する研究の中での位置づけ

本研究はニトロフェノール類の排出実態に関するデータを“実際の車両”を用いて系統的かつ定量的に収集することを特徴とした調査であり、本研究での試験は“エンジンベンチ試験”と“沿道大気分析試験”の中間に位置づけられる。“実車両からの排出”に焦点をしばり試験することで、これまでエンジンベンチ試験や沿道大気分析試験でわからなかった自動車の種類や走行状態が加味された排出量データを系統的に明らかにするということが最終的な目的としている。また本研究ではより正確な排出量調査のために、分析対象として固体成分(煤などの粒子状物質)とガス状成分の両方に着目し、両者の合計を自動車から排出される全量として扱う(従来は片方のみを対象として定量)。この両成分を対象にした分析により、初めて自動車からの排出量が正確に求められる。本稿では、この排出量に関する定量的な測定法と結果について述べる。

2. 実験方法と結果

本報告では、ニトロフェノール類の中でも特に生体影響が強いとされる *p*-ニトロフェノールに着目、自動車排出ガスからの定量手法の確立を試みた。実験は、①シリルエーテル誘導体の合成と GC・MS での検出、②フィルターおよび合成吸着剤からの抽出、③合成吸着剤による捕集、④実車からの排出量測定と段階を経て行った。

表1. 本研究の位置づけと従来研究の比較

試験種類	特徴と本目的達成のための課題	対象とする分析成分
従来報告	エンジンベンチ試験 ・エンジンの燃焼条件と発生量の関係を再現性高く調査できる。 ・実際の走行との乖離が発生する。 (タイヤの摩擦、トランスミッションの効果等が反映されない)	固体成分のみ
	沿道大気分析試験 ・観測地点における実際の暴露量が求められる。 ・個々の車種、走行条件による影響を反映できない。 (拡散後の平均化された値となる)	ガス状成分のみ
本研究	実車両走行試験 ・自動車の種類や走行条件を系統的に検討することができ、 排出起源としての影響度を的確にとらえることができる。	固体成分・ガス状成分(両方)

2. 1. シリルエーテル化剤を用いた前処理（シリルエーテル化誘導体の合成）と GC-MS による検出

p-ニトロフェノールはヒドロキシル基由来の高い極性を示し、GC-MS を用いた測定では、感度が低下しやすく、精度高く定量を行うことは難しい。このため本研究では *p*-ニトロフェノールのヒドロキシル基をシリルエーテル化し、シリルエーテル誘導体とすることで、感度高くピークを検出し、定量する手法を確立した（図1）。トリメチルシリル化剤として高い反応性を有する *N,O*-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) を選択し、溶媒、時間等の反応条件を検討した。前処理反応後の試料を測定したところ、シリルエーテル化誘導体の分子量 211 のピークが感度高く検出された。



図1. 前処理による感度の向上

2. 2. フィルターおよび合成吸着剤からの抽出

捕集に用いるフィルターおよび合成吸着剤にパラニトロフェノールを添加し、回収する手法を抽出条件の検討により確立した。ガラス繊維製フィルターおよび合成吸着剤にそれぞれ 5000 ng の *p*-ニトロフェノールを添加し、サンプルを作成した。検討の結果、ジクロロメタンを抽出溶媒として、100℃、600 psi、5分の条件で抽出を行ったところ、フィルターおよび合成吸着剤より収率 90%以上でニトロフェノールを回収することに成功した。

2. 3. ニトロフェノールの揮発性および捕集実験

ニトロフェノールの揮発による移動の把握を目的として、5000 ng のニトロフェノールを添加したフィルターにそれぞれ 100, 200, 300 L の空気を流し、フィルターに残存するニトロフェノールの量と合成吸着剤に吸着されたニトロフェノールの量を定量するという実験を行った（図2）。空気量の増加に伴い合成吸着剤からの検出量が増加し、揮発によるフィルターからの移動が確認された（図3）。



図2. 揮発性および捕集実験の概要

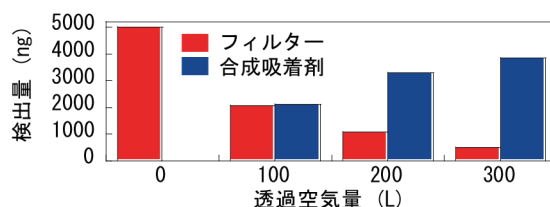


図3. 揮発によるニトロフェノールの移動

2. 4. 実車からの排出量測定

試験車両 (ELF) を用いてシャシダイナモメーター上で走行試験を行った。実験の模式図を図4に示す。本試験ではフィルターから 800 ng、合成吸着剤より 500 ng のパラニトロフェノールが検出され、距離換算すると 0.59 mg/km であった。

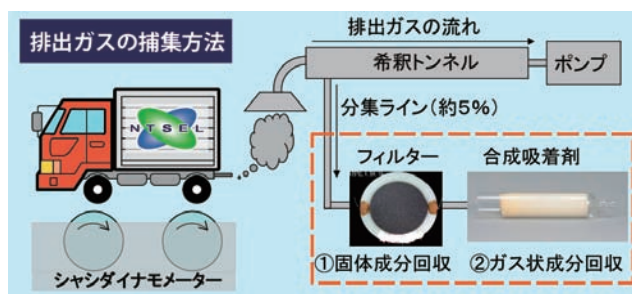


図4. 実車からの排出ガス捕集の模式

3. まとめ

本研究では、自動車排気のガス状成分と固体成分の両方から *p*-ニトロフェノールを抽出し、シリルエーテル化処理を行うことで、GC-MS を用いて定量する手法を確立した。また、実車を用いた試験ではフィルターのみでなく、合成吸着剤からも *p*-ニトロフェノールが検出された（対フィルターで6割以上）。このことから、合成吸着剤を用いたガス状成分の捕集を含む本手法が自動車からの排出量を調査するうえで、有効であることが示された。

参考文献

1. X. Li, C. Li, A. Suzuki, S. Tanabe, G. Watanabe and K. Taya, *Endocr*, 2009, **36**, 98-102.
2. M. Harrison, S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, F. Arsene and R. Olariu, *Atmospheric Environment*, 2005, **39**, 231-248.
3. C. Furuta, S. Noda, C. Li, A. Suzuki, S. Taneda, Gen, Watanabe and K. Taya, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2008, **229**, 109-120.
4. Y. Mi, C. Zhang, C. Li, S. Taneda, G. Watanabe, A. Suzuki and K. Taya, *Journal of Reproduction and Development*, 2010, **56**, 195-199.
5. Y. Noya, Y. Mikami, S. Taneda, Y. Mori, A. Suzuki, K. Ohkura, K. Yamaki, S. Yoshino and K. Seki, *Environmental Science & Pollution Research*, 2008, **15**, 318-321.