

# HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds in environmental and biological samples

氏名 岸川 直哉

## 【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) は有機化合物の熱分解等により発生する環境汚染物質であり、大気、水及び土壌といった自然環境中に広範囲に分布している化合物である。多くの PAHs には変異原性や発がん性があることが知られている他、いくつかの PAHs は内分泌かく乱作用を有しているとの報告もある。また、大気中で PAHs は、ニトロ多環芳香族炭化水素 (nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs) や酸化型多環芳香族炭化水素等といった誘導体に変換される。これらの PAHs 誘導体の中には PAHs 自身より強い生体への有害作用を示す化合物もあり、その健康への影響が懸念されている。このようなことから、環境及び生体中に存在する PAHs 及びその誘導体の濃度を高感度に測定することは非常に重要である。

本研究の目的は、PAHs 及びその誘導体の高感度な定量法を開発し、大気粉じん試料へと適用することで、都市部大気でのこれらの化合物の汚染状況や動態を解析することにある。さらに、ヒトにおける PAHs 曝露量を評価する目的で、ヒト母乳試料中 PAHs の HPLC 定量法の開発を行った。

## 1. 大気粉じん試料中多環芳香族炭化水素及びニトロ誘導体の HPLC 定量と環境汚染評価への応用<sup>1,2)</sup>

日本の都市部で捕集した大気粉じんに含まれる PAHs 及び NPAHs 濃度を高速液体クロマトグラフィー (HPLC)-蛍光/化学発光定量法を用いて測定した。長崎市街地での測定結果からは、PAHs 及び NPAHs の濃度は冬期及び平日に高く、夏期及び週末に低いという傾向が観察された。一方、約 20 年間にわたって西日本の工業地帯で捕集した大気粉じん中濃度の測定からは以下の様な結果が得られた。

(1) PAHs 及び NPAHs の濃度は 1978-1981 年の間に高い値を示し、以後減少傾向を示した。(2) 長崎市街地での結果と同様に、PAHs 及び NPAHs 濃度は冬期に高い値を示した。(3) PAHs 濃度と各種大気汚染物質濃度との相関性を調査した結果、工場の排煙由来の化合物よりも、自動車の排気ガス由来の化合物との相関性が高かった。これらの結果から観測地点における PAHs 濃度に自動車が強関していることが示唆された。

## 2. 大気粉じん中ヒドロキシ多環芳香族炭化水素の HPLC-蛍光定量法の開発<sup>3)</sup>

ヒドロキシ多環芳香族炭化水素 (PAHs-OH) は PAHs の酸化誘導体の一種であり、そのステロイドホルモンとの構造的類似性から内分泌かく乱作用が疑われており、その環境中濃度のモニタリングは重要である。そこで、HPLC-蛍光検出法による 6 種類の PAHs-OH の簡便かつ高感度な定量法を開発し、大気粉じん試料へと応用した。その結果、大気中での 2-hydroxyfluorene 及び 1-hydroxypyrene の存在及び動態を初めて明らかにすることができた。

## 3. 大気粉じん中 9,10-phenanthrenequinone の HPLC-蛍光誘導体化定量法の開発と環境汚染評価への応用<sup>4,5)</sup>

9,10-Phenanthrenequinone (PQ) は PAHs の一種である phenanthrene が光酸化を受けることにより生成する大気汚染物質であり、酵素活性阻害やプロゲステロン産生抑制等の作用が報告されている。そこで、PQ に選択的な蛍光誘導体化反応を開発して、高感度かつ選択的な PQ の HPLC-蛍光定量法を確立した。

さらに、本法を長崎市街地において採取した大気粉じん試料へ適用し、その動態を解析した。その結果、長崎市街地で捕集した大気粉じん試料中の PQ 濃度 (平均  $\pm$  SD, n=52) は  $0.287 \pm 0.128 \text{ ng/m}^3$  であり、この値は Los Angeles の都市部や Boston での測定値とほぼ同程度であった。PQ 濃度の季節間変動について調べたところ、親化合物である phenanthrene と同様に春から夏にかけて低く秋から冬にかけて高いという結果が得られた。

#### 4. 乳試料中多環芳香族炭化水素の HPLC-蛍光定量法の開発<sup>6)</sup>

生体内に取り込まれた PAHs は、その脂溶性の高さから脂肪組織等への移行・蓄積し、その後母乳への排出が考えられる。一般に母乳中に存在する化合物は微量であっても世代を超えて生体に影響を及ぼすことから、これらの分析は極めて重要である。そこで、乳試料中に含まれる PAHs の高感度 HPLC-定量法の開発を行い、母乳試料へ適用して、その種類の特定及び定量を行った。その結果、母乳からは 11 種類の PAHs が検出された。母乳中の総 PAHs 濃度と乳脂肪分の指標となるトリグリセライド量との間には正の相関が見られ、乳脂肪分の多い試料ほど多量の PAHs を含んでいることが明らかとなった。

#### [References]

- 1) M. Wada, N. Kishikawa et al, *Environ. Pollut.*, **115**, 139-147 (2001).
- 2) N. Kishiawa et al., *Anal. Sci.*, **21**, 1467-1470 (2005).
- 3) N. Kishikawa et al., *Anal. Sci.*, **20**, 129-132 (2004).
- 4) N. Kishikawa et al., *J. Chromatogr. A*, **1057**, 83-88 (2004).
- 5) N. Kishikawa et al., *Chemosphere*, in press.
- 6) N. Kishikawa et al., *J. Chromatogr. B.*, **789**, 257-264 (2003).