

1,4-ナフトキノン

9-フルオレノン

9,10-アントラセンジオン

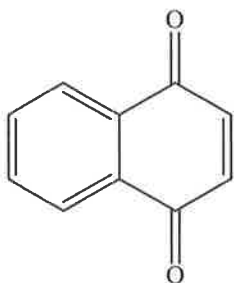
(別名：アントラキノン)

1,2-ベンズアントラキノン

3,4-ジヒドロベンゾ[*a*]アントラセン-1(2*H*)-オン

9,10-ジヒドロベンゾ[*a*]ピレン-7(8*H*)-オン

【対象物質の構造】

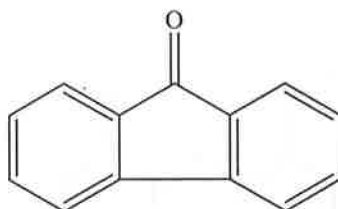


1,4-ナフトキノン

IUPAC 名：1,4-ナフタレンジオン

別名：ナフトキノン、 α -ナフトキノン

分子式：C₁₀H₆O₂、CAS 番号 486-25-9

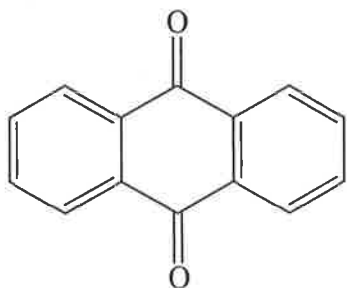


9-フルオレノン

IUPAC 名：フルオレン-9-オン

別名：9*H*-フルオレン-9-オン

分子式：C₁₃H₈O、CAS 番号 486-25-9



9,10-アントラセンジオン

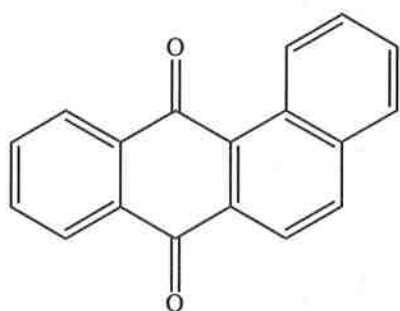
IUPAC 名：アントラセン-9,10-ジオン

別名：アントラキノン

9,10-アントラセンジオン、アントラセン-9,10-キノン

分子式：C₁₄H₈O₂

CAS 番号 84-65-1

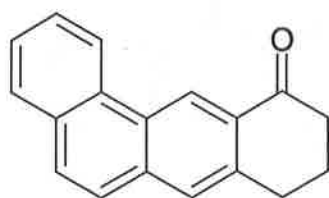


1,2-ベンズアントラキノン

IUPAC 名 : ベンズアントラセン-7,12-ジオン

別名 : ベンズアントラキノン、ベンズ[*a*]アントラセン-7,12-ジオン、ベンズ[*a*]アントラセン-7,12-キノン

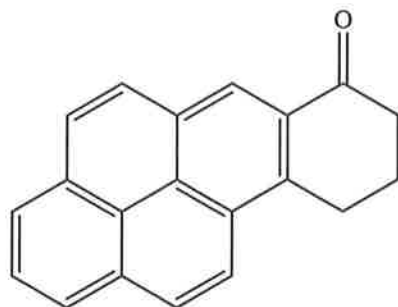
分子式 : $C_{18}H_{10}O_2$ 、CAS 番号 2498-66-0



3,4-ジヒドロベンゾ[*a*]アントラセン-1(2*H*)-オン

IUPAC 名 : 3,4-ジヒドロベンゾ[*a*]アントラセン-1(2*H*)-オン

分子式 : $C_{18}H_{14}O$ 、CAS 番号 57652-74-1



9,10-ジヒドロベンゾ[*a*]ピレン-7(8*H*)-オン

IUPAC 名 : 9,10-ジヒドロベンゾ[*a*]ピレン-7(8*H*)-オン

別名 : 9,10-ジヒドロ-8*H*-ベンゾ[*def*]クリセン-7-オン

分子式 : $C_{20}H_{14}O$ 、CAS 番号 3331-46-2

【物性】

	分子量	沸点 ℃	蒸気圧 Pa	水溶解度 mg/L	log P _{ow}
1,4-naphthoquinone	158.16 ^a	-	-	-	-
9-fluorenone	180.21 ^a	342 ^a	-	-	-
9,10-anthraquinone	208.21 ^b	377 ^b	2.1×10 ⁻⁵ (25℃) ^b	0.76 ^c	3.39(実測値) ^b 2.62(実測値) ^b
1,2-benzanthraquinone	258.28 ^d	-	-	-	-
3,4-dihydroBaA-1(2 <i>H</i>)-one	246.31 ^e	-	-	-	-
9,10-dihydroBaP-7(8 <i>H</i>)-one	270.33 ^e	-	-	-	-

a) Material Safety Data Sheet b) 既存化学物質安全性（ハザード）評価シート
c) 昭和 62 年度化学物質分析法開発報告書 d) US EPA e) Aldrich

【毒性、用途等】

	急性経口毒性 LD ₅₀ (mg/kg)		急性経皮毒性 LD ₅₀ (mg/kg)	用途
	ラット	マウス	ラット	
1,4-naphthoquinone	190 ^a	-	190 ^a	医薬品、化粧品、写真薬の原料
9-fluorenone	-	-	-	電子写真感光体原料、機能性樹脂原料
9,10-anthraquinone	>5000 ^b	>5000 ^b	>500-5000 ^b	色素の原料、パルプ製造の触媒
1,2-benzanthraquinone	-	-	-	-
3,4-dihydroBaA-1(2 <i>H</i>)-one	-	-	-	-
9,10-dihydroBaP-7(8 <i>H</i>)-one	-	-	-	-

a) Material Safety Data Sheet b) 既存化学物質安全性（ハザード）評価シート

§ 1 分析法の概要

（１）分析法の概要

石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームに大気試料を 5 L/min で 24 時間捕集し、ジクロロメタンでソックスレー抽出後、5%含水シリカゲル（注 1）でクリーンアップを行い、GC/MS-SIM 法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

1,4-naphthoquinone (以下 1,4-NQ) : 東京化成製 95%以上
9-fluorenone (以下 9-F-one) : 東京化成製 98%以上
9,10-anthraquinone (以下 9,10-AQ) : 東京化成製 98%以上
3,4-dihydrobenzo[a]anthracene-1(2*H*)-one (以下 BaA-one) : Aldrich 製
1,2-benzanthraquinone (以下 1,2-BAQ) : Avocado Research Chemicals 製 97%以上
9,10-dihydrobenzo[a]pyrene-7(8*H*)-one (以下 BaP-one) : Aldrich 製
fluoranthene-*d*₁₀ : 和光純薬製 98%以上
perylene-*d*₁₂ : 和光純薬製 98%以上
ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン : 和光純薬製 残留農薬試験用 (5000 倍濃縮)
シリカゲル : 和光純薬製 C-200
石英繊維ろ紙 (東京ダイレック $\phi=49$ mm)
ポリウレタンフォーム(PUF) (GL サイエンス $\phi=50$ mm、 $h=50$ mm)

【試薬の安定性・毒性】

比較的皮膚刺激は少ない方であるが、暴露されないように取り扱いに注意する。

【器具】

メスフラスコ、ナス型フラスコ、濃縮管 (10 mL)
ロータリーエバポレーター : 関東化学製
ホルダー : GL サイエンス社製
ローボリュームエアーアンプラー (GL サイエンス社製 SP208LV-30L)

(3) 分析法

【試料の採取】

石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームをホルダーに装着し、ローボリュームエアーサンプラーを用いて流速 5 L/min で 24 時間吸引する。その際、環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。採取後は速やかに前処理を行う。

【標準溶液の調製】

標準品 10 mg を 10 mL のヘキサンに溶解し、1.0 mg/mL としたものを標準原液とする。ヘキサンで適宜希釈して、標準溶液が 0.02~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、内標準物質が 0.5 $\mu\text{g/mL}$ となるように標準溶液を調製する。

【試料の前処理】

石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームで捕集した目的物質は、ジクロロメタンを用い

て24時間ソックスレーで抽出する。粗抽出液はロータリーエバポレーターで濃縮し、ヘキサン溶液へ転溶する。その後、5%含水シリカゲルで前処理を行い、窒素吹きつけで1 mLに定容し、内標準物質として20 ng/μL fluoranthene-*d*₁₀ 及び perylene-*d*₁₂ 溶液を25 μL 添加したものを試料液とする。

【空試験液の調製】

大気試料を捕集していない石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを【試料の前処理】に従って得られたものを空試験液とする。

【測定】

[GC/MS 条件]

GC/MS 測定

GC/MS 機器	: GC ; HP6890A、MS ; 5973N Mass Selective Detector
使用カラム	: SLB-5ms (SPELCO) 膜厚 0.25 μm、長さ 30 m、内径 0.25 mm
カラム温度	: 70 °C (1 分保持) 30 °C/min－130 °C－5 °C/min－310 °C (6 分保持)
注入口温度	: 300 °C
インターフェース温度	: 200 °C
キャリアガス	: He 1.2 mL/min
注入方法	: スプリットレス
イオン源温度	: 300 °C
イオン化電圧	: 70 eV
イオン化電流	: 350 μA
モニターイオン	:
	1,4-NQ 158 (確認用 102)、9-F-one 180 (確認用 152)、
	9,10-AQ 208 (確認用 180)、1,2-BAQ 258 (確認用 202)、
	BaA-one 246 (確認用 190)、BaP-one 270 (確認用 214)
	fluoranthene- <i>d</i> ₁₀ 212、perylene- <i>d</i> ₁₂ 264

[検量線]

標準溶液の標準液を1 μL 注入して分析する。得られた各キノン類のピーク面積と内標準物質 (fluoranthene-*d*₁₀ 又は perylene-*d*₁₂) のピーク面積の比から検量線を作成する。

[定量及び濃度の算出]

大気試料を【試料の前処理・調製】に従って処理したものを分析試料とし、GC/MS を用いて分析し、大気中濃度 C (ng/m³) は次式に従って算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = ((W - W_b)/V) \times ((273 + T)/(273 + 20)) \times (101.9/P)$$

W : 検量線から求めた成分濃度 (ng), W_b : 操作ブランク (ng)

V : 大気試料通気量 (m³), T : 試料採取時の平均気温 (°C)

P : 試料採取時の気圧(kPa)

〔装置の検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の装置検出下限値(IDL)を下記に示す (注 2)

物質名	IDL (pg/ μ L)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
1,4-NQ	3.7	7.2	1	0.51
9-F-one	2.5	7.2	1	0.35
9,10-AQ	3.0	7.2	1	0.42
1,2-BAQ	4.1	7.2	1	0.57
BaA-one	3.3	7.2	1	0.46
BaP-one	2.5	7.2	1	0.35

〔測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)〕

本分析に用いた測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MDL)を下記に示す (注 3)

物質名	試料量 (m ³)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
1,4-NQ	7.2	0.76	1.99
9-F-one	7.2	0.69	1.81
9,10-AQ	7.2	0.61	1.61
1,2-BAQ	7.2	0.86	2.26
BaA-one	7.2	1.07	2.83
BaP-one	7.2	1.05	2.78

注解

(注 1) 130 ℃で 12 時間以上活性化したシリカゲル 47.5 g にヘキサン洗浄水 2.5 mL を添加し、10 分間激しく振とうして調製し、3 時間放置したものを使用した。

(注 2) 装置検出限界(IDL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)に従い、表 1 のように求めた。

表 1 装置検出下限 (IDL)の算出

	物質名					
	1,4-NQ	9-F-one	9,10-AQ	1,2-BAQ	BaA-one	BaP-one
試料量 (m ³)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1	1
注入濃度 (μg/mL)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
装置注入量 (μL)	1	1	1	1	1	1
結果 1	0.023	0.020	0.020	0.020	0.022	0.019
結果 2	0.021	0.018	0.021	0.019	0.020	0.018
結果 3	0.021	0.018	0.021	0.018	0.020	0.019
結果 4	0.020	0.020	0.021	0.020	0.021	0.020
結果 5	0.021	0.019	0.022	0.020	0.022	0.020
結果 6	0.021	0.019	0.021	0.021	0.022	0.021
結果 7	0.021	0.019	0.022	0.019	0.021	0.020
平均値	0.021	0.019	0.021	0.019	0.021	0.020
標準偏差	0.0010	0.0007	0.0008	0.0011	0.0009	0.0007
IDL (μg/mL)	0.0037	0.0025	0.0030	0.0041	0.0033	0.0025
IDL 試料換算値	0.00051	0.00035	0.00042	0.00058	0.00045	0.00035
RSD (%)	4.6	3.5	3.7	5.6	4.1	3.4

(注3) 測定方法の検出限界(MDL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成17年3月)に従い、表2のように求めた。

表2 測定方法の検出下限 (MDL)及び定量下限 (MQL)の算出

	物質名					
	1,4-NQ	9-F-one	9,10-AQ	1,2-BAQ	BaA-one	BaP-one
試料量 (m ³)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
標準品添加量 (ng)	30	30	30	30	30	30
最終液量 (ml)	1	1	1	1	1	1
注入濃度 (μg/mL)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
装置注入量 (μL)	1	1	1	1	1	1
操作ブランク	0	0	0	0	0	0
無添加 (μg/mL)	0.009	0.023	0.005	0.000	0.000	0.000
結果 1	0.029	0.055	0.037	0.029	0.027	0.025
結果 2	0.030	0.055	0.038	0.029	0.029	0.026
結果 3	0.030	0.054	0.034	0.027	0.026	0.022
結果 4	0.027	0.057	0.037	0.026	0.025	0.021
結果 5	0.030	0.055	0.037	0.026	0.025	0.022
結果 6	0.031	0.058	0.037	0.026	0.025	0.022
結果 7	0.026	0.055	0.036	0.024	0.022	0.020
平均値	0.029	0.056	0.037	0.027	0.026	0.022
標準偏差	0.0014	0.0013	0.0012	0.0016	0.0020	0.0020
MDL (μg/mL)	0.0054	0.0049	0.0044	0.0062	0.0077	0.0076
MQL (μg/mL)	0.014	0.013	0.012	0.016	0.020	0.020
MDL 試料換算値	0.00076	0.00069	0.00061	0.00086	0.0011	0.0011
MQL 試料換算値	0.0020	0.0018	0.0016	0.0023	0.0028	0.0028
RSD (%)	5.0	2.3	3.2	6.0	8.0	8.9

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図1に示す。

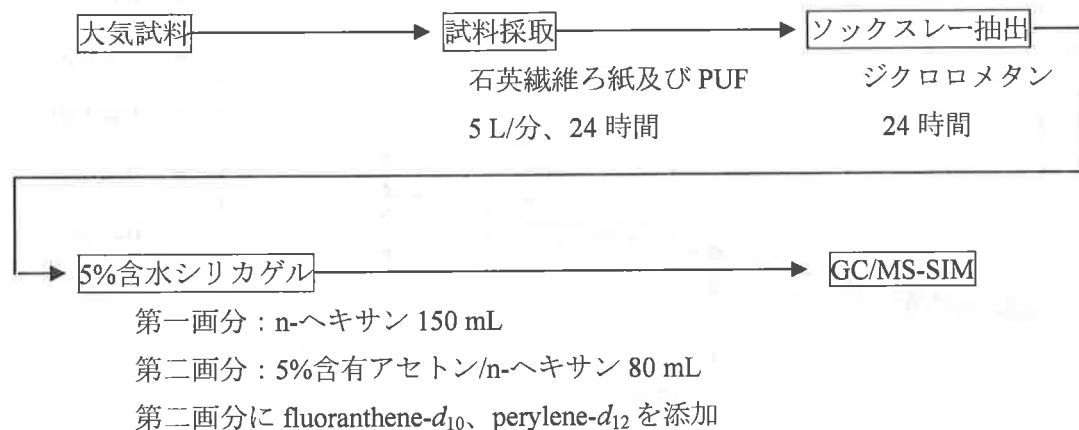


図1 PAHs 酸化物分析法のフローチャート

〔TIC〕

Abundance

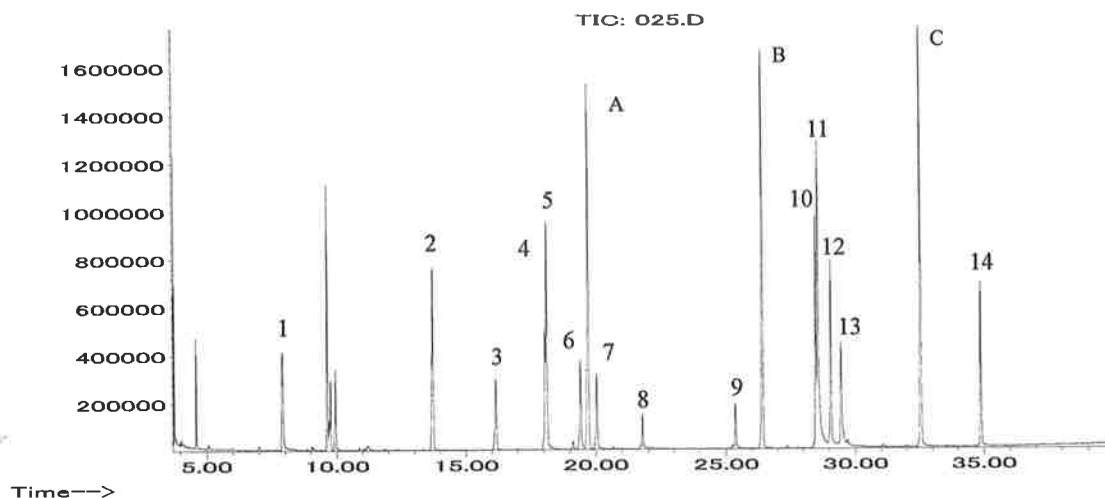


図2 PAHs 酸化物 (各 1 ng) 及び内標準物質 (各 0.5 ng) の TIC

- 1) 1,4-NQ, 2) 9-F-one, 3) acenaphthenequinone, 4) 1,4-phenanthrenequinone, 5) 9,10-AQ
- 6) 1,4-anthraquinone, 7) 1-hydroxyanthraquinone, 8) 9,10-phenanthrenequinone
- 9) 1-hydroxyanthraquinone, 10) 1,2-BAQ, 11) benz[c]phenanthrene[1,4]quinone
- 12) BaA-one, 13) 1,4-chrysenequinone, 14) BaP-one
- A) fluoranthene- d_{10} , B) chrysene- d_{12} , C) perylene- d_{12} .

[検量線]

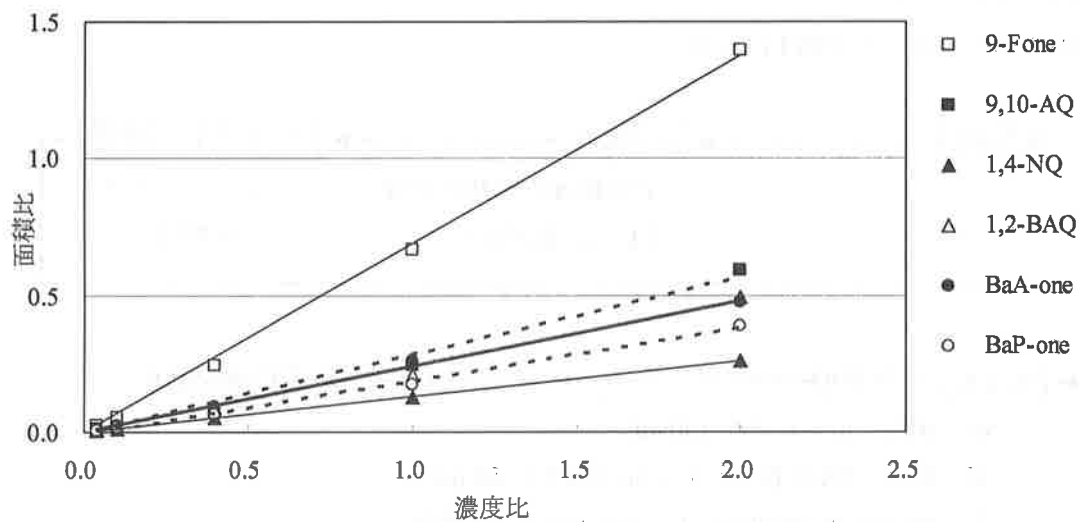


図3 PAHs 酸化物の検量線

PAHs 酸化物の濃度範囲 : 0.02~1.0 $\mu\text{g/mL}$, 内標準物質の濃度 : 0.5 $\mu\text{g/mL}$.

[マススペクトル] (各試薬 10 ng)

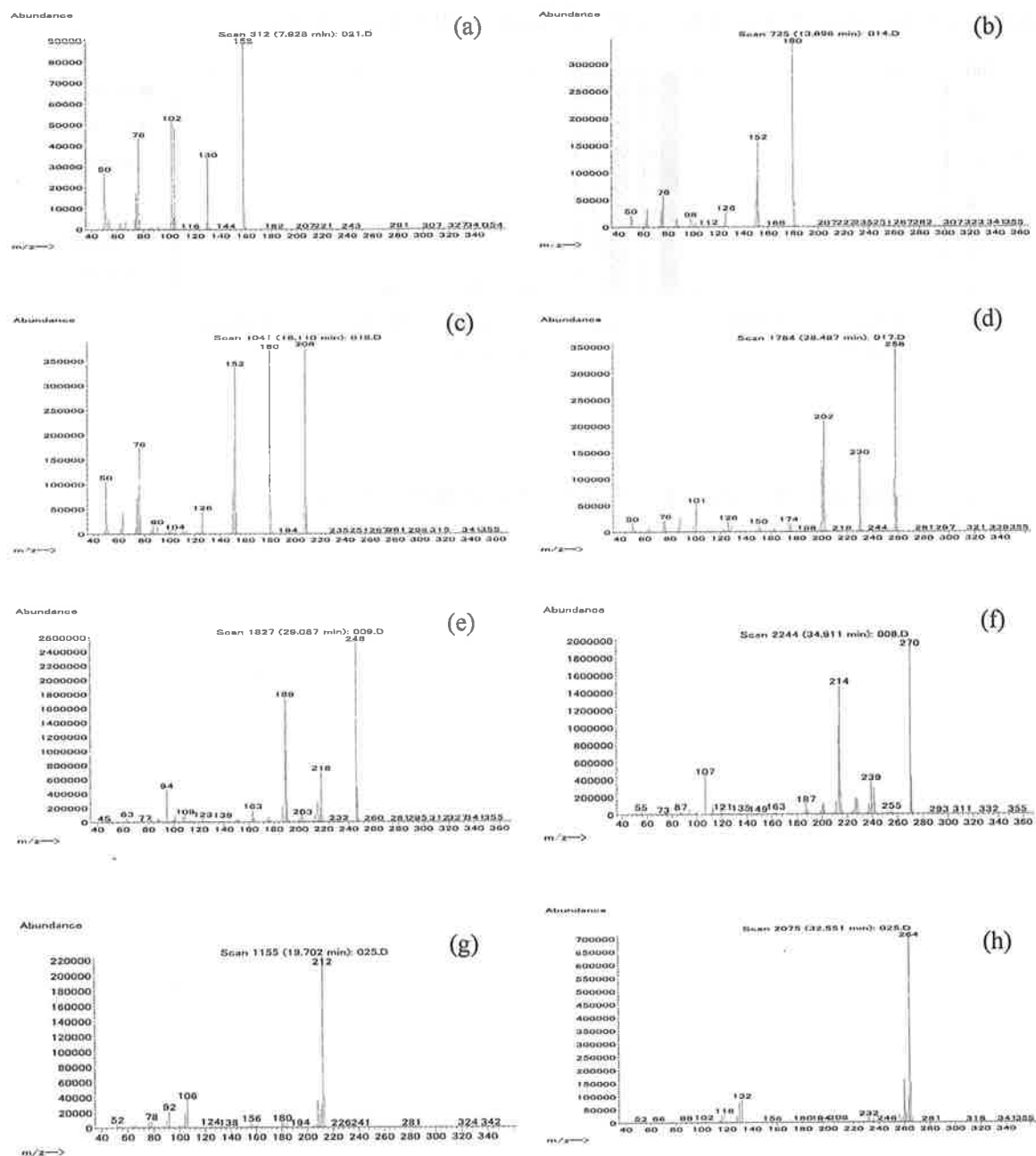


図 4 PAHs 酸化物及び内標準物質のマススペクトル

(a) 1,4-NQ, (b) 9-F-one, (c) 9,10-AQ, (d) 1,2-BAQ, (e) BaA-one, (f) BaP-one
(g) fluoranthene- d_{10} , (h) perylene- d_{12} .

〔5%含水シリカゲルの溶出パターン〕

5%含水シリカゲルからの溶出パターンを表3に示した。この結果から、ヘキサンを100 mL 溶出させた後、5%アセトン含有ヘキサンを80 mL 溶出させることとした。

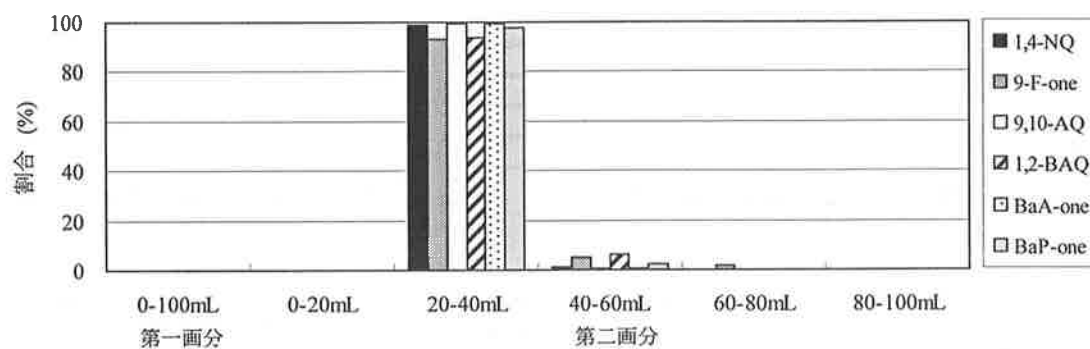


図5 PAHs 酸化物の5%含水シリカゲルからの溶出パターン

〔添加回収実験結果〕

石英繊維ろ紙に 10 ng/μL 混合標準試薬を 30 μL 添加し、その後方にポリウレタンフォームを併せて装着し、5 L/分で 24 時間大気試料を吸引し、前処理操作を行い、GC/MS で測定を行った。本試験については、20 °C 及び 35 °C で実施した。

表 4 添加回収試験結果(20 °C)

	物質名					
	1,4-NQ	9-F-one	9,10-AQ	1,2-BAQ	BaA-one	BaP-one
試料量 (m ³)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
標準品添加量 (ng)	300	300	300	300	300	300
試料換算濃度 (ng/m ³)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1	1
注入濃度 (μg/mL)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
装置注入量 (μL)	1	1	1	1	1	1
未添加結果 (μg/mL)	0	0.026	0.0086	0	0	0
結果 1 (μg/mL)	0.248	0.368	0.396	0.283	0.253	0.247
結果 2 (μg/mL)	0.247	0.391	0.391	0.277	0.231	0.229
結果 3 (μg/mL)	0.226	0.379	0.380	0.297	0.247	0.249
結果 4 (μg/mL)	0.230	0.365	0.384	0.301	0.256	0.243
結果 5 (μg/mL)	0.237	0.386	0.403	0.318	0.273	0.256
回収率 1 (%)	82.7	114	129	94.3	84.3	82.3
回収率 2 (%)	82.3	122	127	92.3	77.0	76.3
回収率 3 (%)	75.3	118	124	99.0	82.3	83.0
回収率 4 (%)	76.7	113	125	100	85.3	81.0
回収率 5 (%)	79.0	120	131	106	91.0	85.3
回収率平均値(%)	79.2	117	127	98.4	84.0	81.6
標準偏差(%)	3.3	3.7	3.1	5.4	5.1	3.3
RSD (%)	4.2	3.2	2.4	5.5	6.0	4.1

平均気温 : 20.3 °C, 平均相対湿度:30.4%

表 5 加回収試験結果(35℃)

	物質名					
	1,4-NQ	9-F-one	9,10-AQ	1,2-BAQ	BaA-one	BaP-one
試料量 (m ³)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
標準品添加量 (ng)	300	300	300	300	300	300
試料換算濃度 (ng/m ³)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1	1
注入濃度 (μg/mL)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
装置注入量 (μL)	1	1	1	1	1	1
未添加結果 (μg/mL)	0.02	0.12	0.045	0	0	0
結果 1 (μg/mL)	0.194	0.487	0.437	0.358	0.309	0.286
結果 2 (μg/mL)	0.191	0.491	0.408	0.369	0.309	0.273
結果 3 (μg/mL)	0.183	0.462	0.425	0.378	0.267	0.260
結果 4 (μg/mL)	0.194	0.487	0.437	0.358	0.309	0.286
回収率 1 (%)	58.0	122	131	119	103	95.3
回収率 2 (%)	57.0	124	121	123	103	91.0
回収率 3 (%)	54.3	114	127	126	89.0	86.7
回収率 4 (%)	58.0	122	131	119	103	95.3
回収率平均値(%)	56.8	121	127	122	99.5	92.1
標準偏差(%)	1.7	4.4	4.6	3.2	7.0	4.1
RSD (%)	3.0	3.7	3.6	2.6	7.0	4.5

平均気温：34.9℃，平均相対湿度：9.64%

(注) 35℃における1,4-NQの回収率が20℃のときと比較して20%程度低下していることから、高温時でのサンプリングの際には注意が必要であると思われる。

[標準試薬のクロマトグラム]

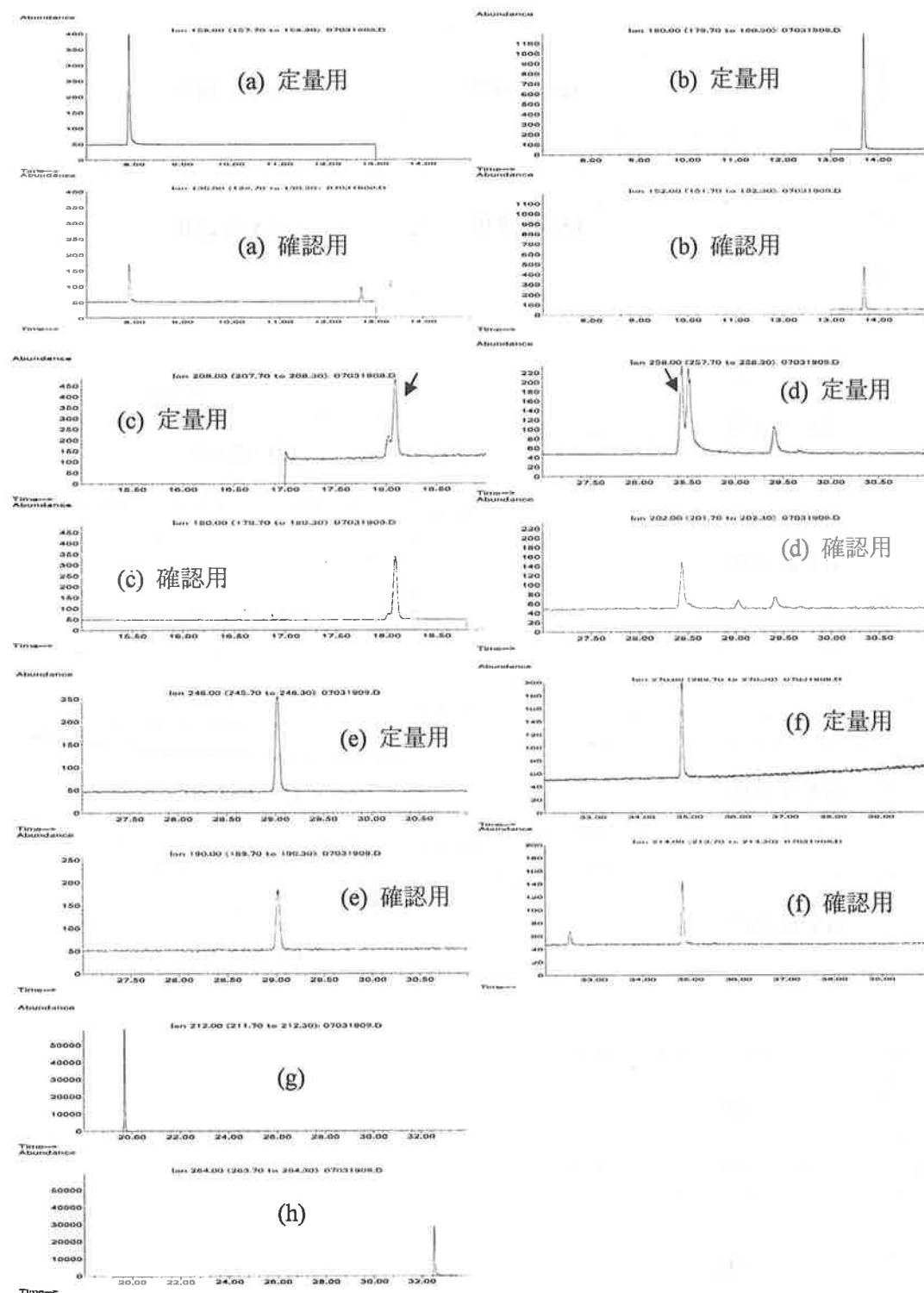


図5 PAHs 酸化物 (各 0.02 $\mu\text{g/mL}$) 及び内標準物質 (各 0.5 $\mu\text{g/mL}$) 標準溶液の SIM クロマトグラム

(a) 1,4-NQ, (b) 9-F-one, (c) 9,10-AQ, (d) 1,2-BAQ, (e) BaA-one, (f) BaP-one
(g) fluoranthene- d_{10} , (h) perylene- d_{12} .

[大気試料の分析例]

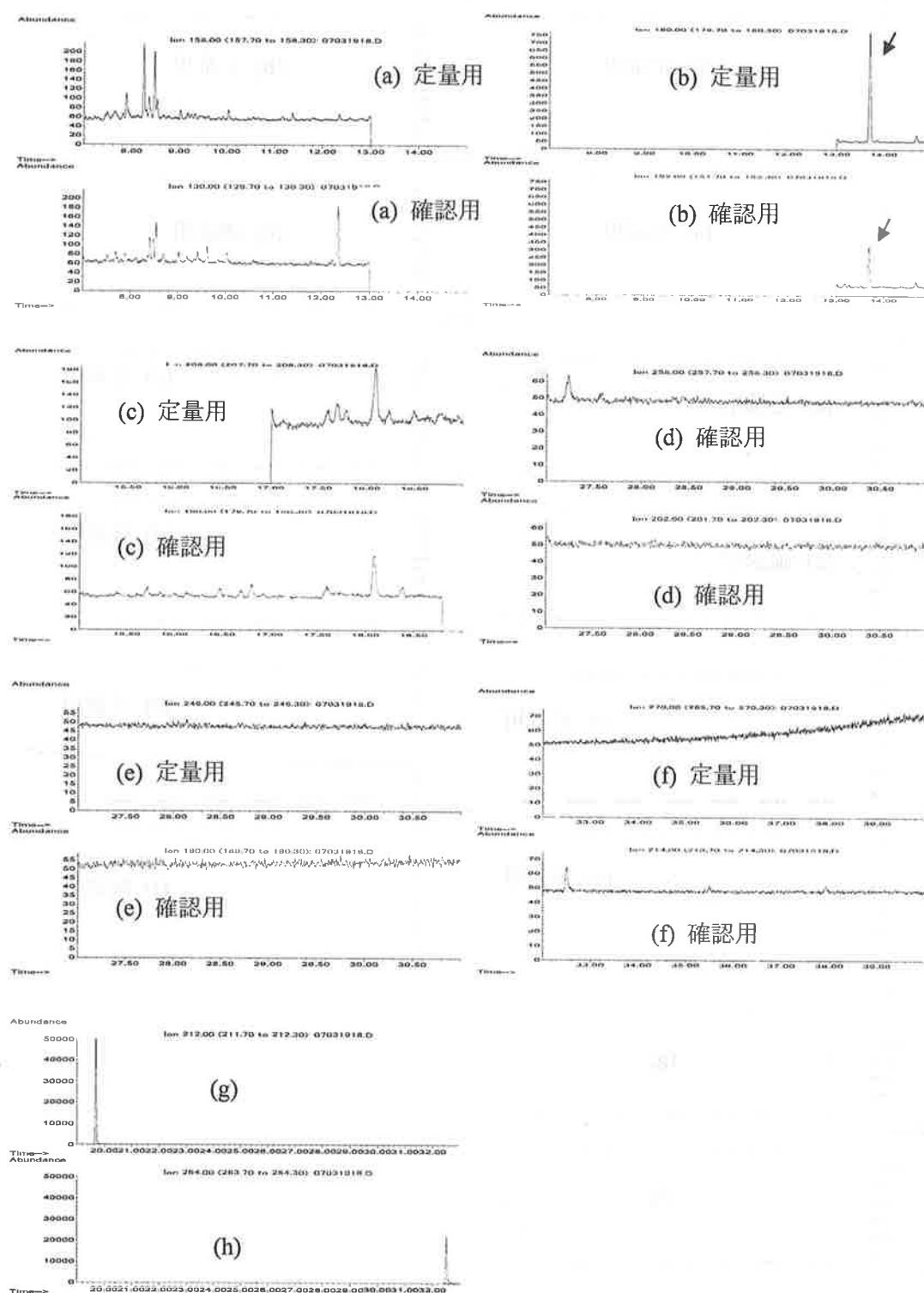


図6 大阪市内の大気試料の分析例

試料採取日：平成19年3月12-13日

試料採取地点：大阪府環境情報センター（大阪市東成区）

(a) 1,4-NQ, (b) 9-F-one, (c) 9,10-AQ, (d) 1,2-BAQ, (e) BaA-one, (f) BaP-one

(g) fluoranthene- d_{10} , (h) perylene- d_{12} .

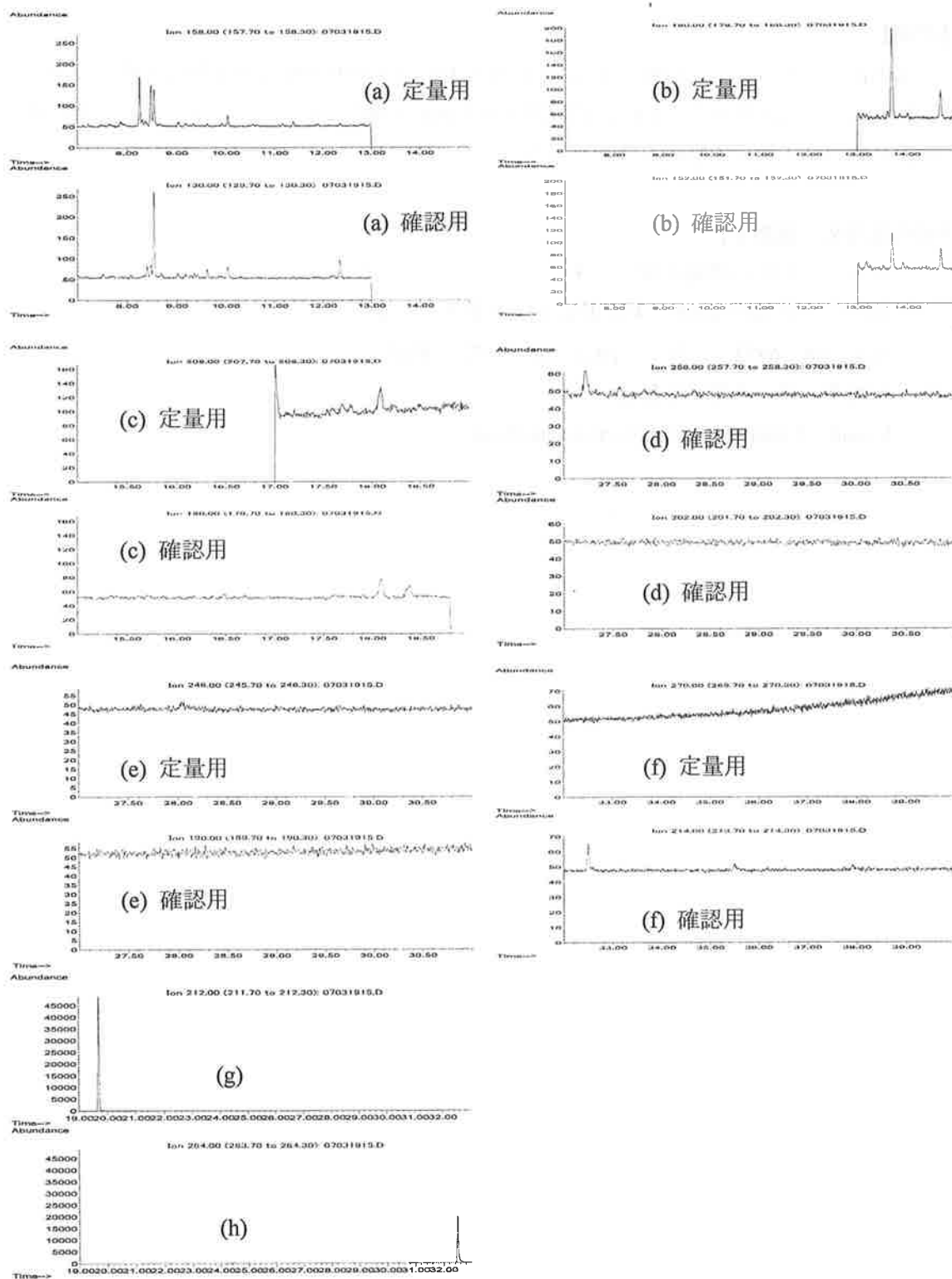


図7 操作ブランクの分析例

(a) 1,4-NQ, (b) 9-F-one, (c) 9,10-AQ, (d) 1,2-BAQ, (e) BaA-one, (f) BaP-one
(g) fluoranthene- d_{12} , (h) perylene- d_{12} .

【評価】

本方法により、大気試料中に 1 ng/m^3 程度で存在する酸化 PAHs の定量は可能であると思われる。大気試料中には 1.0 ng/m^3 程度の 9-F-one が検出されることがわかった。その他の化合物は全て検出下限値未満であった。

【担当者氏名・連絡先】

担当 大阪府環境情報センター

住所 〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-62

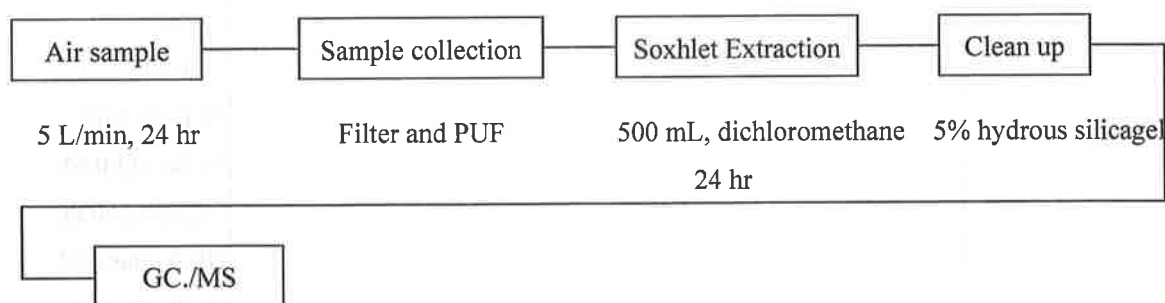
TEL : 06-6972-1321 FAX : 06-6972-7665

担当者 岸田真男 今村清

E-mail KishidaMas@mbox.pref.osaka.lg.jp

**1,2-naphthoquinone, 9-fluorenone, 9,10-anthraquinone, 1,2-benzanthraquinone,
3,4-dihydrobenzo[*a*]anthracene-1(2*H*)-one, 9,10-dihydrobenzo[*a*]pyrene-7(8*H*)-one**

A determination method of six components of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (Oxy-PAHs) in air sample was developed. Air sample was passed through the quartz fiber filter ($\phi=47$ mm) for the collection of particulate Oxy-PAHs and then through two pieces of polyurethane foam (PUF: $\phi=47$ mm, $h=50$ mm) for gaseous ones using low volume air sampler at the flow rate of 5 L/min for 24 hr. The filter and PUF were simultaneously extracted using soxhlet extraction with 500 mL of dichloromethane for 24 hr. The extract was cleaned up with 5 g of 5% hydrous silicagel. The first fraction was eluted with 100 ml of hexane, and then the second fraction with 80 mL of 5% acetone/hexane. The second fraction was concentrated to 1.0 mL after addition of 500 ng of two internal standards (fluoranthene- d_{10} and perylene- d_{12}). One microliter of the concentrate was analyzed by GC/MS-SIM. The calibration curves for the determination of six Oxy-PAHs were proportional in the concentration range of 0.02 to 1.0 microg/mL. The instrumental detection limits (IDLs) and the method detection limits (MDLs) of six Oxy-PAHs ranged between 0.025-0.041 ng/microL and 0.61-1.05 ng/m³, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備 考
アントラキノン	[大気] <pre> graph LR A[大気試料] --> B[捕 集] B --> C[ソックスレー抽出] C --> D[クリーンアップ] D --> E[GC/MS] </pre> 5L/min, 24hrs 石英繊維ろ紙+PUF ジクロロメタン, 24 時間 5%含水シリカゲル	GC/MS モニターイオン 1,4-NQ:158 9-F-on:180 9,10-AQ:208 1,2-BAQ:258 BaA-one:246 BaP-one:270 カラム : SLB-5ms (0.25mmφ×30mm、0.25μm) 検出下限 (ng/m³) 大気 1,4-NQ:0.76 9-F-on:0.69 9,10-AQ:0.61 1,2-BAQ:0.86 BaA-one:1.07 BaP-one:1.05