

多摩川水域における 環境変異原物質の分布と挙動

— (I) ニトロソアミン類 —

1979年

森田昌敏

東京都立衛生研究所

目 次

(1) 緒 言.....	1
(2) 実 験.....	1
(3) 結果および考察.....	2

「緒言」

ニトロソアミン類は、強い突然変異原物質であり、また強い発ガン原物質であることが動物実験により知られている。ニトロソアミン類はタバコの煙の中にみいだされ、また食品や水の汚染物質の一つであることから環境中での分布について研究者の関心をひいてきた。大気中のニトロソアミンについては、Fine⁽¹⁾ Thermo Electron Coporation⁽²⁾、Pelligari⁽³⁾、Dupont⁽⁴⁾、による報告があり、一例としてはニューヨーク路上での空気試料は8 ppt以上のジメチルニトロソアミンを含むことが報告されている⁽²⁾。食品中のニトロソアミンについてはMirvish⁽⁵⁾のよい総説がある。

水中のニトロソアミンについての報告はより少ない。Fine等⁽⁶⁾は発ガン論争で有名なニューオーリンズの水道水中に24種のN-ニトロソ化合物を0.1 ppbレベルで検出している。しかし彼等の続報では揮発性ニトロソアミンとして完全に同定され定量されたものは一つもない。Thermo Electron Corporation⁽²⁾はアミン生産工場を流域にもつ河川水から2-4 ppbのジメチルニトロソアミンを見いだしている。Dupontによる平行実験では⁽⁴⁾、同地域の下水は3-9 ppbのジメチルニトロソアミンを含むことを示した。

ニトロソアミン類の極微量の分析は困難であり、現在までいくつかの方法が提案されてきている。ガスクロマトグラフィーの検出器として、Dore等は窒素検出器を用いて100 ppbレベルの定量下限を得ている⁽⁸⁾。またAllston⁽⁹⁾及びEisenbrand⁽¹⁰⁾はニトロソアミンをフルオロ2,4-ジニトロベンゼン誘導体にして検出し、10-100 ppbの感度を電子捕獲型検出器を用いて得ている。Brooke等はニトロソアミンをヘプタフルオロ酪酸無水物でピスアシル化し、40-80 ppbの感度を得ている。ガスクロマトグラフィー質量分析計を用いる方法もニトロソアミンに応用されてきているが、一般的にその感度は100 ppb領域である。一方、Fine及びThermo Electron Corporationにより開発された熱エネルギー活性化法(TEA)は、ニトロソ基に選択的であり、検出感度はpptレベルにまで達する。TEAの欠点は価格が高く且つニトロソアミン以外の分析に応用できないことにあり、従って研究所への配置は余り進んでいない。

多摩川は日本で最もよく研究されてきた河の一つであり、工場排水や家庭排水からの有機物汚濁についてその知識が集積されている。本報告は、強い環境変異原物質であり、同時に強い発ガン物質であるニトロソアミン類を、現在利用できる最も高感度の測定手段TEAを用いて、多摩川河川水において測定することにより、ニトロソアミン類の挙動を観察しようとしたものである。

「実験」

サンプリング 多摩川のサンプリング地点は図1の通りである。あらかじめ水洗した5ℓのガラス瓶に表流水(水面下50cm以内)をサンプリングし、実験室に持ち帰り直ちにジクロロメタンにより抽出した。(図1)

水質分析 試水中の塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンについては、上水試験法に従って分析した。(表1)

ニトロソアミンの分析 Fine等の方法に準じて行った。試水1.75ℓに濃塩酸0.64ml、スルファミン酸0.3gを添加し、ジクロロメタン60mlを用いて抽出した。水層は再びジクロロメタン60mlで抽出

を2回くり返し、全ジクロロメタン層を集め、無水硫酸ナトリウムで脱水した。KD濃縮器を用いてジクロロメタン相を0.5 mlにまで濃縮し、TEAにかけて分析した。TEAのガスクロマトグラフィー条件は以下の通りである。

カラム	Vermiside (20%) on Gas chrom Q 3 mm × 3 m 温度 210°C
注入部温度	230°C
キャリアガス	He, 流量 4.8 ml/min
分解温度	465°C
calibrate	500
attenuator	8

【結果および考察】

図2に揮発性ニトロソアミンのTEAガスクロマトグラムを示す。ピーク1はジメチルニトロソアミン0.81 ng、ピーク2はジエチルニトロソアミン1.51 ng、ピーク3はジイソプロピルニトロソアミン2.43 ng、ピーク4はジノルマルプロピルニトロソアミン2.20 ng、ピーク5はジイソブチルニトロソアミン2.89 ng、ピーク6はジノルマルブチルニトロソアミン2.89 ngに相当する。TEA検出器が極めて高感度であることがわかる。

多摩川河川水1.75 lにジメチル0.100 ng、ジエチル0.189 ng、ジイソプロピル0.304 ng、ジノルマルプロピル0.275 ng、ジイソブチル0.361 ng、ジノルマルブチル0.361 ng、を添加し、前述の方法により抽出・濃縮しTEAにかけたものが図3である。この回収実験により求めた回収率は表2に示す通りであった。この回収率はFine等の報告とほぼ同じであり、検出下限についても同程度であった。

多摩川河川水のガスクロマトグラムを図4、5に示す。図5はジメチルニトロソアミンは全く検出されていない。図4では大きなピークのテールにジメチルニトロソアミンはかくれて検知することは困難である。ただ多くは含まれていないことは明白であろう。両クロマトグラム共に保持時間10分弱の付近に小さなピークを示しており、このピークの保持時間はジイソブチルニトロソアミンと一致している。この他にはほとんどピークは見いだされず、従ってニトロソアミン類は多摩川河川水中にはほとんど存在しないことが分った。

ジイソブチルニトロソアミンと同じ保持時間をもつこの小ピークは、OV-17 (5%, 3 m)のカラムでも同一の位置に現われており、真にジイソブチルニトロソアミンであるかどうかの検討を高速液クロマトTEA及びGC-MSで行なう必要がある。もしこのピークがジイソブチルニトロソアミンであるとすると、多摩川河川水中には最高30 pptのニトロソアミンがあったことになる。

Nニトロソジメチルアミンについての測定値としては、ボルチモア市、ニューオリンズ市の水道水には検出されておらず、当研究所の水道水にも検出されなかった。一方検出された例としては、流域にジメチルヒドラジン生産工場をもつ河川とその海域で検出された例(ボルチモア市)があり、工場はその生産を中止した。またウェストバージニア州のベルのジメチルアミン生産工場周辺でも高いニトロソジメチルア

ミンが見いだされている。多摩川の河川水中にニトロソアミン類がほとんど検出されなかったことは、ニトロソアミン(あるいはその前駆体)の多量の放出源、たとえばアミン生産工場などが、多摩川流域に多く存在しないということを意味しているのかも知れない。ジイソブチルニトロソアミン相当ピークについては今後検討を要しよう。

【引用文献】

- (1) Fine, D·H et al (1976)
Science 192, 1328-1330
- (2) Thermo Electron Corporation (1975)
EPA Contract 68-02-231214
- (3) Pelliggari, E·D (1976)
EPA Contract 68-02-1228
- (4) E·I·Dypont Denemours & Co., Inc. (1975)
"Dimethylnitrosamine Sampling Program, Belle, West Virainia-Dec.
15, 1975 "
- (5) Mirvish, S·S. (1975)
Proc. Cont on Nitrogen as awater Pollotant, Copenhagen
- (6) Fine, D·H. et al (1975)
"N-Nitroso Compounds in the Environment "
Las Vegas, Nevada, Sep, 18, 1975
- (7) Fine, D·H et al (1971)
Bull, Environ Cortain Toxicol.
- (8) Dure, G, et al (1975)
Z. Wasser Abwasser Forsch. 1, 20-30
- (9) Alliston, T·G. (1972)
Analyst 97, 915-20
- (10) Eisenbrand, G. (1972)
N-Nitroso Compounds Anal. Form., Proc.
Work. Conf., Int. Agency Res. Cancer, 64-70
- (11) Brooks, J·B et al (1972)
Anal. Chem. 44, 1881-4

表1. 調査地点での水質(塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度)

表2. ニトロソアミン類の回収率および検出限界

- 図1. 多摩川サンプリング地点。1979年2月
 図2. 標準物質のガスクロマトグラム
 図3. 標準物質添加河川水から得られるガスクロマトグラム
 図4. 多摩川河川水(日野橋)のガスクロマトグラム
 図5. 多摩川河川水(日原)のガスクロマトグラム

表1. 調査地点での水質(塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度)

採水地点	塩素イオン (ppm)	亜硝酸イオン (ppm)	硝酸イオン (ppm)
1. 大師橋	390.1	0.15	1.77
2. 六郷橋	205.1	0.16	2.12
3. 多摩川大橋	85.1	0.17	1.93
4. 丸子橋	31.9	0.17	1.89
5. 二子橋	28.4	0.15	2.65
6. 水道橋			
7. 多摩川原橋	39.7	0.15	2.67
8. 是政橋	34.8	0.15	2.67
9. 関戸橋	27.7	0.21	2.74
10. 日野橋	45.3	0.01	0.01
11. 多摩大橋			
12. 拝島橋	17.7	0.12	2.27
13. 羽田橋	32.6	0.16	7.21
14. 羽村堰下	7.1	N D	0.71
15. 鳩ノ巣	2.8	N D	0.45
16. 日原橋	9.9	N D	0.54
17. 新井橋	24.1	0.33	1.91
18. 東秋川橋	7.1	N D	1.62
19. 沢戸	5.0	N D	1.03
20. 平井橋	12.8	N D	1.78

表2. ニトロソアミン類の回収率および検出限界

物質	濃度 (ppb)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	検出限界 (ppb)
ジメチルニトロサミン	0.057	26 24 30 32	28	0.010
ジエチルニトロサミン	0.108	79 79 70 78	77	0.007
イソプロピルニトロサミン	0.174	84 81 82 74	80	0.010
ノルマルプロピルニトロサミン	0.157	85 85 86 87	86	0.010
イソブチルニトロサミン	0.206	82 90 93 91	89	0.013
ノルマルブチルニトロサミン	0.206	50 38 66 60	54	0.013