

短報 (Short Report)

タバコフィルター及び環境試料中のニコチン及び多環芳香族炭化水素の分析

三島聡子
(調査研究部)

Analysis of nicotine and polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette filters and environmental samples

Satoko MISHIMA
(Research Division)

キーワード：ニコチン, 多環芳香族炭化水素, 分析, タバコフィルター, 環境試料

1 はじめに

海洋ごみ問題のひとつであるマイクロプラスチック (MP) 汚染については、海洋中の極低濃度の残留性有機汚染物質の MP への吸着・濃縮¹⁻³⁾、MP による遠隔地への到達及び海洋生態系への影響⁴⁻⁶⁾などが報告され、MP がそれ自身のみならず化学物質の運搬の役割をしていることによっても、環境に影響を与えていることが明らかになっている。また、これまでの調査で、路肩におけるプラスチック片質量密度は住居地域が大きく⁷⁾、ポイ捨てされたタバコフィルターの影響も小さくないことが分かっており⁸⁾、タバコフィルターには、タバコに含まれるニコチン及び燃焼で生成した多環芳香族炭化水素 (PAHs) などの有害物質が含まれていることも分かっている⁹⁾。また、タバコフィルターからのニコチン及び PAHs の水質への溶出、底質への吸着も考えられる。そこで、本研究では、タバコフィルター、水質及び底質中のニコチン及び PAHs の同時分析法を開発した。

2 方法

2.1 対象物質及び試薬等

表 1 に本研究で調査したニコチン及び PAHs を示す。ニコチンについては、林純薬工業(株)製の (S)-ニコチン標準品を用いた。PAHs については、AccuStandard Inc.製の 0.2 mg/mL PAH 混合溶液を用いた。分析全般における補正のためのサロゲート内標準物質について、ニコチンの 3 か所の水素を重水素で置換された安定同位体置換物質のニコチン-d₃ は、林純薬工業(株)製の標準品を、ベンゾ[a]ピレンの 12 か所の水素を重水素で

置換されたベンゾ[a]ピレン-d₁₂ については、Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製の標準品を使用した。シリンジスパイク内標準には、ピレンの 12 か所の水素を重水素で置換された、関東化学(株)製のピレン-d₁₀ 標準品を使用した。抽出溶媒に使用したメタノール、ヘキサン、ジクロロメタン及びアセトンは富士フイルム和光純薬工業 (株) 製の残留農薬・PCB 試験用 (5000) を使用した。水試料から対象物質を抽出するための固相カートリッジは、Waters 社の Sep-Pak C18 Plus (360 mg) 及び Oasis HLB Plus (225 mg)、クリーンナップのための固相カートリッジについては、Waters 社の Sep-Pak Silica Plus (690 mg) 及びジーエルサイエンス(株)製の InertSep® GC (150 mg) を使用した。GC/MS 注入用ヘキサン溶液に添加するトリエチルアミンについては富士フイルム和光純薬工業 (株) 製の和光特級を使用した。超音波抽出に使用したアンモニア水及び pH 調整に使用した水酸化ナトリウム (NaOH) は、関東化学(株)製の特級を使用した。超純水は富士フイルム和光純薬工業(株)製の LC/MS 用を使用した。

2.2 定量方法

ニコチン及び PAHs の定量には GC/MS ((株) 島津製作所製 GCMS-QP2020NX) を用いた。GCMS のガスクロマトグラフ条件及び質量分析条件及び定量用イオン及び確認用イオンを表 1 に示す。ニコチンのサロゲート内標準物質にはニコチン-d₃ を、PAHs にはベンゾ[a]ピレン-d₁₂ を使用した。シリンジスパイク内標準には、ピレン-d₁₀ を使用した。

表 1 対象物質のガスクロマトグラフ及び質量分析条件

(1) GC 条件	GC-2030 (SHIMADZU)	
使用カラム	HP-5MS 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm	
カラム温度	40 °C (2 min) → 10 °C/min → 320 °C → 20 min	
試料注入法	Split less (1 min)	
注入口温度	250 °C	
キャリアーガス	He (1 mL/min)	
試料注入量	2 μL	
インターフェース温度	250 °C	
(2) SIM 条件	GCMS-QP2020NX	
イオン化法	EI	
	モニターイオン	
	定量用	確認用
ニコチン	84	133
ナフタレン	128	126
アセナフチレン	152	150
アセナフテン	154	152
フルオレン	166	164
フェナントレン	178	176
アントラセン	178	176
フルオランテン	202	200
ビレン	202	200
ベンズ[a]アントラセン	228	226
クリセン	228	226
ベンゾ[b]フルオランテン	252	250
ベンゾ[k]フルオランテン	252	250
ベンゾ[a]ビレン	252	250
インデノ[1,2,3-cd]ビレン	276	274
ジベンゾ[a,h]アントラセン	278	139
ベンゾ[ghi]ペリレン	276	274
ビレン-d ₁₀	212	-
ニコチン-d ₃	87	-
ベンゾ[a]ビレン-d ₁₂	264	-

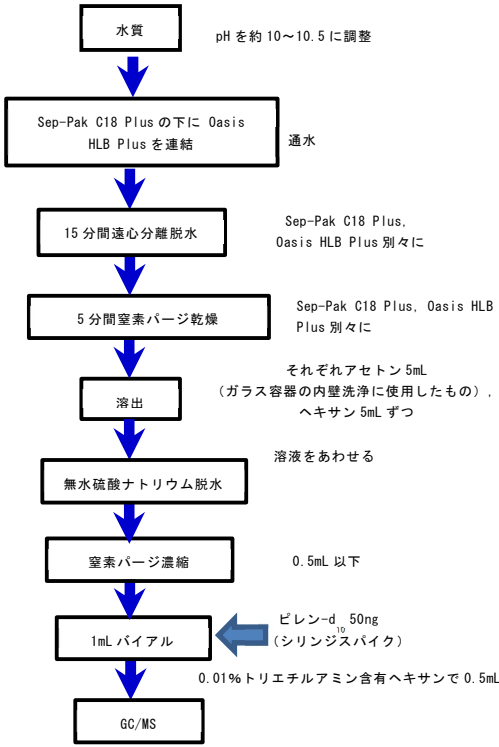


図 2 水質の分析フロー

2. 3 タバコフィルターの分析条件の検討

タバコフィルター中のニコチン及び PAHs 分析のフローを図 1 に示す。セルロースアセテート製のタバコフィルター (Republic Technologies France 社製 Zig-Zag) の巻紙を剥き 3 本 1 組にし、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、0.1 % アンモニア/メタノール溶液 3 mL で、15 分間超音波抽出をし、3,000 min⁻¹ で 15 分間の遠心分離をし、0.1 % アンモニア/メタノール溶液を分取、同様の抽出操作を 2 回繰り返す、ヘキサン 3 mL でも同様の抽出操作を 2 回繰り返した。実際のタバコフィルターの場合は、溶液が着色しているので、Sep-Pak Silica Plus 及び InertSep® GC でクリーンアップを検討した。Sep-Pak Silica Plus から、ジクロロメタン/ヘキサン 10 mL で溶出する際のジクロロメタンの割合を検討し、Sep-Pak Silica Plus の下に InertSep® GC を接続して、ニコチンを溶出すると同時に溶出液をクリーンアップすることを検討した。得られた抽出溶液及び溶出溶液は、窒素吹きつけにより、乾固しないように 0.5 mL 以下に濃縮し、シリンジスパイクとしてビレン-d₁₀ を 50 ng 加えて 0.01 % トリエチルアミン/ヘキサンで 1 mL にし、GC/MS ((株)島津製作所製 GCMS-QP2020NX) で表 1 に示す測定条件により分析した。

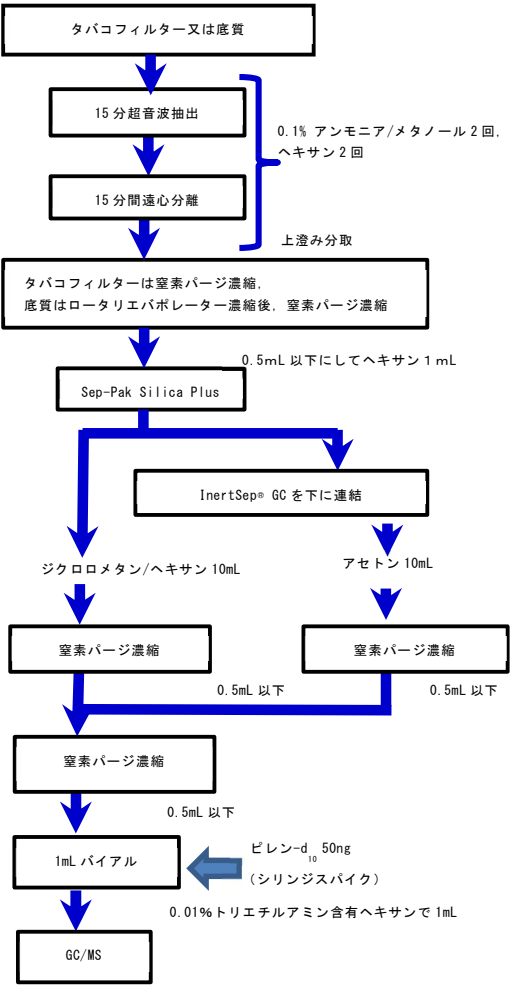


図 1 タバコフィルター及び底質の分析フロー

2. 4 河川水等の水質の分析条件の検討

河川水等の水質中のニコチン及び PAHs 分析のフローを図 2 に示す。試料 250 mL に 0.1N の NaOH を加え pH を約 10~10.5 に調整し、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、Sep-Pak C18 Plus の下に Oasis HLB Plus を連結して通液後、Sep-Pak C18 Plus 及び Oasis HLB Plus を別々に 3,000 min⁻¹ で 15 分間の遠心分離及び 5 分間の窒素ガス乾燥をした。PAHs はガラス容器に付着しやすいので¹⁰⁾、固相抽出に使用したガラス容器は自然乾燥させ、10 mL のアセトンで内壁を洗い、5 mL ずつ Sep-Pak C18 Plus と Oasis HLB Plus の溶出に使用した。また、それぞれ 5 mL のヘキサンも通液してアセトン溶液と合わせた。得られた溶液は、無水硫酸ナトリウムで脱水して、窒素吹きつけにより乾固しないように 0.5 mL 以下に濃縮し、シリジンスパイクとしてピレン-d₁₀ を 50 ng 加えて 0.01 % トリエチルアミン/ヘキサンで 0.5 mL にし、GC/MS で表 1 に示す測定条件により分析した。Sep-Pak C18 Plus と Oasis HLB Plus からニコチン及び PAHs が回収される割合を確認した。

2. 5 底質の分析条件の検討

底質は、乾泥 10g をとり、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、0.1 % アンモニア/メタノール溶液 20 mL で、15 分間超音波抽出をし、15 分間遠心分離をし、0.1 % アンモニア/メタノール溶液を分取、同様の抽出操作を 2 回繰り返し、ヘキサン 20 mL でも同様の抽出操作を 2 回繰り返した。得られた抽出液は、ロータリエバポレーター及び窒素吹きつけにより、乾固しないように 0.5 mL 以下に濃縮し、ヘキサンで 1 mL に

した後、タバコフィルターと同様に Sep-Pak Silica Plus 及び InertSep® GC でクリーンアップして分析し、回収率を検討した。

3 結果及び考察

3. 1 クリーンアップ条件

ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加したタバコフィルターを超音波抽出したところ、回収率は 84.5~110.8% であった。ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加したヘキサン溶液 1 mL を Sep-Pak Silica Plus に通し、ジクロロメタン/ヘキサン 10 mL で溶出しクリーンアップする際のジクロロメタンの割合を検討した。結果を図 3 に示す。ジクロロメタン 10 % では、検討したほとんどの PAHs が 70 % に満たなかったが、ジクロロメタン 20 % 及び 30 % では、検討した全ての PAHs の回収率は 80 % 以上であったので、ジクロロメタンの割合は 20 % とした。この後、Sep-Pak Silica Plus

からニコチンを溶出させると、同時に色素等も溶出されるので、InertSep® GC によるクリーンアップを検討した。Sep-Pak Silica Plus からの PAHs 溶出を別にせず Sep-Pak Silica Plus の

表 2 InertSep® GC を用いてクリーンアップした場合のニコチン及び PAHs の回収率 (n = 5)

	回収率 (%)	相対的標準偏差 (%)
ニコチン	85.2	4.0
ナフタレン	1.1	138
アセナフチレン	2.9	10.2
アセナフテン	1.9	28.9
フルオレン	1.2	12.4
フェナントレン	1.6	15.8
アントラセン	1.9	15.8
フルオランテン	1.6	41.0
ピレン	3.7	12.5
ベンズ[a]アントラセン	0	—
クリセン	0	—
ベンゾ[b]フルオランテン	0	—
ベンゾ[k]フルオランテン	0	—
ベンゾ[a]ピレン	0	—
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0	—
ジベンゾ[a,h]アントラセン	0	—
ベンゾ[ghi]ペリレン	0	—

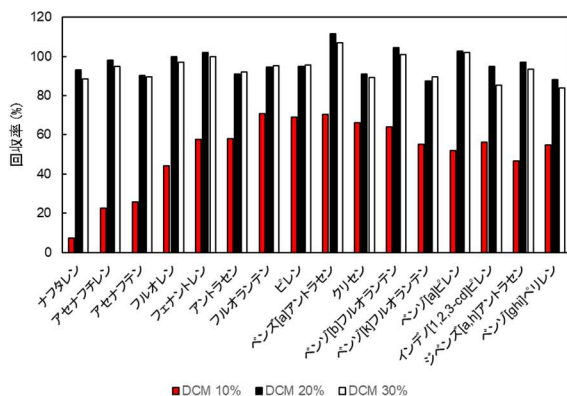


図 3 Sep-Pak Silica Plus 用いた PAHs のクリーンアップにおけるジクロロメタンの割合による回収率 (n = 5)

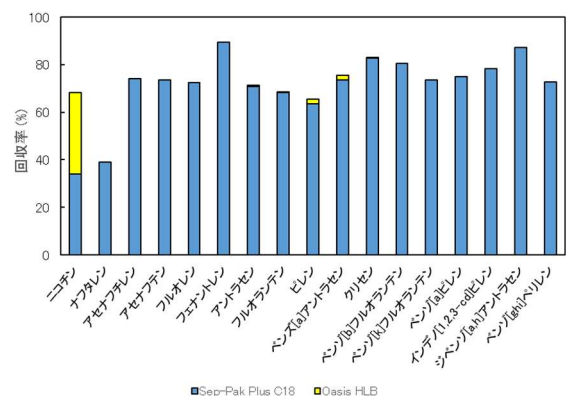


図 4 Sep-Pak C18 Plus と Oasis HLB Plus を連結した場合の水質の回収率 (n = 5)

表 3 全操作における添加回収率 (n = 5)

PFCs	タバコフィルター			超純水		河川水			底質			装置 検出下限値 (ng/mL)
	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	定量下限値 (最終溶液にお けるもの) (ng/mL)	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	定量下限値 (ng/mL)	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	定量下限値 (ng/g)	
ニコチン	118.9	7.3	4.2	112.8	6.0	110.6	1.6	0.009	107.4	2.3	0.5	1.7
ナフタレン	96.2	8.6	1.6	38.7	75.4	32.9	142.1	0.004	43.8	205.0	0.2	0.7
アセナフチレン	96.5	6.9	3.6	89.6	5.7	80.2	2.6	0.008	101.4	3.4	0.4	1.4
アセナフテン	97.0	7.4	3.3	91.7	6.3	80.4	1.7	0.007	101.9	3.3	0.4	1.3
フルオレン	99.0	8.7	1.9	87.4	4.3	80.7	1.1	0.004	95.3	5.2	0.2	0.8
フェナントレン	103.4	5.4	4.0	89.6	4.1	83.9	1.4	0.008	97.9	0.5	0.4	1.6
アントラセン	104.9	4.3	3.1	91.7	4.9	82.6	3.5	0.007	97.5	3.3	0.4	1.2
フルオランテン	99.4	4.5	3.7	98.2	7.1	94.4	2.7	0.008	98.4	12.8	0.4	1.5
ビレン	103.1	7.5	2.2	99.1	10.2	96.3	2.3	0.005	99.6	9.6	0.3	0.9
ベンズ[a]アントラセン	103.2	9.9	2.6	107.2	7.0	112.7	3.5	0.006	101.4	9.1	0.3	1.0
クリセン	91.3	7.4	3.1	94.1	10.7	100.5	8.3	0.007	96.2	10.0	0.4	1.2
ベンゾ[b]フルオランテン	96.0	8.1	3.5	110.1	5.3	110.6	5.7	0.007	96.9	10.9	0.4	1.4
ベンゾ[k]フルオランテン	96.7	10.7	3.6	107.7	10.6	101.1	3.7	0.008	108.7	4.9	0.4	1.4
ベンゾ[a]ピレン	93.8	9.3	1.5	108.0	8.8	107.1	6.3	0.003	106.8	10.5	0.2	0.6
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	102.1	10.4	2.0	112.8	2.8	101.6	9.4	0.004	112.8	5.6	0.2	0.8
ジベンゾ[a,h]アントラセン	96.4	9.1	3.4	99.1	10.2	105.0	8.6	0.007	104.7	6.4	0.4	1.3
ベンゾ[ghi]ペリレン	99.1	6.7	3.2	114.2	5.4	103.5	8.6	0.007	114.2	2.6	0.4	1.3
ニコチン-d ₃	88.8	8.9	-	79.5	6.8	76.0	2.2	-	83.9	2.5	-	-
ベンゾ[a]ピレン-d ₁₂	105.1	3.4	-	75.9	5.8	78.1	3.5	-	73.8	2.4	-	-

下に InertSep® GC を接続し、アセトン 10m で溶出した結果を表 2 に示す。

PAHs と InertSep® GC の親和性が高く、PAHs の回収率は 0～3.7%の結果であった。ニコチンの回収率は 85.2%であった。Sep-Pak Silica Plus に 20 %ジクロロメタン/ヘキサン溶液 10 mL を通して別にした後、Sep-Pak Silica Plus の下に InertSep® GC を接続し、アセトン 10 mL で溶出し、溶液を合わせた場合のニコチンの回収率は 90.9 %であった。

3. 2 タバコフィルターの回収率

タバコフィルターにニコチンのサロゲート内標準としてニコチン-d₃、PAHs のサロゲート内標準としてベンツ(a)ピレン-d₁₂ をそれぞれ 100 ng 添加し、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、図 1 のフローで検討により得られた方法で分析した結果を表 3 に示す。本研究で対象とした物質の回収率は 80 %以上であった。また、サロゲートの回収率はニコチン-d₃ が 88.8%、ベンゾ[a]ピレン-d₁₂ が、105.1%であった。

3. 3 水質の回収率

Sep-Pak C18 Plus の下に Oasis HLB Plus を連結して通液後、Sep-Pak C18 Plus と Oasis HLB Plus をそれぞれアセトン及びヘキサンで溶出し、Sep-Pak C18 Plus と Oasis HLB Plus からそれぞれ回収される割合を確認した結果を図 4 に示す。PAHs は、ナフタレン以外のほとんどが Sep-Pak C18 Plus で回収できたが、ニコチンは Sep-Pak C18 Plus での回収率は 34.0%であったが、Oasis HLB Plus で 34.2%補い、合計で 68.2%であった。また、超純水及び河川水にニコチンのサロゲート

ト内標準としてニコチン-d₃、PAHs のサロゲート内標準としてベンツ(a)ピレン-d₁₂ をそれぞれ 100 ng 添加し、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、図 2 のフローで検討により得られた方法で分析した結果を表 3 に示す。本研究で対象とした物質の回収率は超純水も河川水もナフタレン以外は 80%以上であった。また、超純水のサロゲートの回収率はニコチン-d₃ が 79.5%、ベンゾ[a]ピレン-d₁₂ が、75.9%で、河川水のサロゲートの回収率はニコチン-d₃ が 76.0%、ベンゾ[a]ピレン-d₁₂ が、78.1%であった。ナフタレンの回収率が 50%に満たなかったのは、ナフタレンが蒸気圧が低く、固相カートリッジの窒素ガス乾燥の際に蒸散したと考えられる。

3. 4 底質の回収率

底質にニコチンのサロゲート内標準としてニコチン-d₃、PAHs のサロゲート内標準としてベンツ(a)ピレン-d₁₂ をそれぞれ 100 ng 添加し、ニコチン及び PAHs を 100 ng 添加し、図 1 のフローで検討により得られた方法で分析した結果を表 3 に示す。本研究で対象とした物質の回収率はナフタレン以外は 95 %以上であった。また、超純水のサロゲートの回収率はニコチン-d₃ が 83.9 %、ベンゾ[a]ピレン-d₁₂ が、73.8 %であった。ナフタレンの回収率が 50%に満たなかったのは、ナフタレンの蒸気圧が低く、ロータリエバポレーターによる濃縮の際に蒸散したと考えられる。

3. 5 定量下限値

本研究における装置検出下限値 (IDL) 及び定量下限値を表 3 に示す。IDL については、S/N＝

10 以上が得られる,検量線作成用の最低濃度 (0.1 ng/ mL) を 7 回繰り返し LC/MS/MS に導入して分析し,一連の分析値の標準偏差を求め,2 倍し,有意水準とした 95 %信頼上限(片側)の値 (1.9432) を乗じて求めた¹¹⁾。定量下限値については,タバコフィルターの分析は,3 個を一組の試料とし,試料により重量が異なるため,一組の最終溶液 1 mL において得られた操作ブランクのピークについて,対象物質が溶出する位置での SN 比の 10 倍に相当するピークの濃度を定量下限値とした。水質及び底質については,最終溶液 1 mL において得られた操作ブランクのピークについて,対象物質が溶出する位置での SN 比の 10 倍に相当するピークの濃度を試料量で除したものを定量下限値とした。

4 まとめ

タバコフィルター, 水質及び底質中のニコチン及び PAHs の同時分析法を検討した。

Sep-Pak Silica Plus を用いたクリーンアップは, 20 %ジクロロメタン/ヘキサン溶液 10 mL で溶出したところ,回収率は良好であった。Sep-Pak Silica Plus の下に InertSep® GC を接続し, Sep-Pak Silica Plus からの PAHs 溶出を別にせず InertSep® GC に通したところ, PAHs はほとんど回収されなかったが Sep-Pak Silica Plus から PAH を回収した後, InertSep® GC を下に接続し, Sep-Pak Silica Plus からニコチンを溶出すると同時に溶出液を InertSep® GC でクリーンアップしたところ, ニコチン及び PAHs の回収率は良好であった。

水質中のニコチンについては, Sep-Pak C18 Plus での回収率は低かったが, Oasis HLB Plus で補い, 合計の回収率は良好であった。

水質及び底質中のナフタレンの回収率が 50%に満たなかったのは, ナフタレンが蒸気圧が低いいため, 固相カートリッジの窒素ガス乾燥やロータリエバポレーターによる濃縮の際に蒸散したと考えられる。

本研究で開発した方法によるニコチン及び PAHs の回収率は, タバコフィルターで 80 %以上, 水質ではナフタレン以外が 80%以上, 底質ではナフタレン以外が 95%以上であった。

参考文献

1) Mato, Y. , Isobe, T. , Takada, H. , Kanehiro, H. ,

Ohtake, C. , Kaminuma, T. : Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, Environ. Sci. Technol., 35 (2), 318–324 (2001)

- 2) 間藤ゆき枝, 高田秀重, モハマド パウジ ザカリア, 栗山雄司, 兼広春之: 海岸漂着プラスチック粒(レジンペレット)中の有機汚染物質-汚染物質含有量の地域差と樹脂種による相違-, 環境科学会誌, 15 (6), 415–423 (2002)
- 3) 三島聡子, 小澤憲司, 中山駿一, 菊池宏海: 相模湾漂着マイクロプラスチックの有機フッ素化合物の吸着実態と流入河川の影響, 環境化学, 30 (1), 66-81 (2020)
- 4) Rochman, C. M. , Tahir, A. , Williams, S. L. , Baxa, D. V. , Lam, R. , Miller, J. T. , Teh, F. C. , Werorilangi, S. , Teh, S. J. : Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption, Sci. Rep., 5 (14340), 14340 (2015)
- 5) Tanaka, K. , Takada, H. : Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters, Sci. Rep., 6 (34351), 34351 (2016)
- 6) 山下麗, 田中厚資, 高田秀重: 海洋プラスチック汚染: 海洋生態系におけるプラスチックの動態と生物への影響, 日本生態学会誌, 66 (6), 51–68 (2016)
- 7) 三島聡子, 小澤憲司, 中山駿一, 菊池宏海, 難波あゆみ, 片岡智哉, 二瓶泰雄: 流域～河川～海岸におけるプラスチック片堆積状況の比較解析の試み～神奈川県引地川流域を例に～, 水環境学会誌, 45 (1), 11-19 (2022)
- 8) 三島聡子, 中山駿一, 二瓶泰雄: 路肩のプラスチック片堆積状況に対する近傍の発生源及び累積降雨量の影響, 環境化学, 33 (1), 41-50 (2023)
- 9) Hiroshi Moriwaki, Shiori Kitajima, Kenshi Katahira: Waste on the roadside, 'poi-sute' waste: its distribution and elution potential of pollutants into environment, Waste Management, 29 (3), 1192-1197 (2009)
- 10) 高島正信: 多環芳香族炭化水素類の固相抽出に関する検討, 福井工業大学紀要, 30 (1), 241-246 (2000)
- 11) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質環

境実態調査実施の手引き（令和 2 年度版），
https://www.env.go.jp/chemi/mat_tebikir02.pdf
（参照；2025.9）