

悪臭物質（アルデヒド類）の測定について

Measurement of Aldehydes in Offensive Odor Control Law

鈴木 佳代子
Kayoko SUZUKI

石川 英樹
Hideki ISHIKAWA

合田 順一
Junichi GOUDA

はじめに

平成5年9月に特定悪臭物質として追加指定されたアルデヒド類の分析方法として、TCT捕集管に試料を採取しGC/MSにより測定する方法と、試料採取袋に採取した試料を捕集管に通してDNPH化し、これをGC/FTDにより測定する方法の2通りの方法が告示法¹⁾に示されている。

しかし、GC/MSによる方法ではTCT捕集管に水分が吸着し、トラップ管が詰まってしまう^{2) 3)}という問題があること、GC/FTDによる方法では、捕集管のブランクが高いことや、イソブチルアルデヒドの副ピークとプロピオンアルデヒドの主ピークが重なり分離できないこと⁴⁾等、告示法どおりの分析条件では問題があることが報告されている。

これらの問題を解決するために、TCT捕集管の充填剤を疎水性のものに変えたり⁵⁾、種々のカラムを使用する⁶⁾などの方法がこれまでに検討されてきている。

さらに、GC/MSとGC/FTDを併用してそれぞれの欠点を補う方法⁷⁾や、アルデヒド類及び有機溶剤系悪臭物質の一斉分析法⁸⁾、HPLCによる一斉分析法⁹⁾等のさまざまな分析方法が報告されている。

規制のアルデヒド類を分析するために、告示法に示されているメチルシリコン被覆カラムのほかに、アルデヒド分析用特殊カラム(2,4-DNPHカラム)も市販されているが、このカラムを使用した結果はまだあまり報告されていない。

そこで、この2,4-DNPHカラムを用いたGC/FTD法によるアルデヒド類の分離状態について検討し、あわせて妨害物質等の分離状況についても検討を行ったので、その結果について報告する。

方法

1. 試薬及び標準溶液の調製

悪臭防止法で規制されているアルデヒド類6物質(アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、i-ブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、i-バレルアルデヒド)の各DNPH誘導体については、ジ-エリイニス(株)製を用い、これらを酢酸エチルで希釈して標準溶液とした。

ホルムアルデヒド、アセトン、2-ブタノン、クロトンアルデヒド、メチルイソブチルケトンの各DNPH誘導体については東京化成(株)製を用い、これらを酢酸エチルで希釈して標準溶液とした。

アセトニトリル、酢酸エチルは、和光純薬工業製の残留農薬試験用300、硫酸ナトリウム(無水)と内部標準物質のジフェニルアミンは和光純薬工業製特級を用いた。

2. 試料の調製

50Lのテドラーバッグに採取した試料を、捕集管(Waters社製、Sep-Pak DNPH-Silicaカートリッジ)に捕集し、未反応のDNPHを除去するために強カチオン交換樹脂管(東ソー(株)製、TOYOPAK IC SP-M)を捕集管に接続してアセトニトリル6m^lで溶出した後、硫酸ナトリウムで脱水した。その後、窒素を吹き付けてアセトニトリルを揮散させ、内部標準物質(100 μ g/m^l、80 μ l)を加え酢酸エチルで1m^lとした。¹⁾

3. GC分析条件

装置	: 島津GC-14A (FTD)
カラム	: 2,4-DNPHカラム (“QUADREX” Bonded · Fused Silica Capillary Column) 0.25mm I. D. × 25m × 0.25 μ m

表1 告示法の分析条件

<p>GC分析条件例</p> <p>検出器：アルカリ熱イオン化検出器（FTD）</p> <p>カラム：熔融石英ガラス製キャピラリーカラム， 内径0.2mm，長さ25m，0.1μmメチルシリコン被覆</p> <p>注入口温度：250℃</p> <p>カラム温度：50℃（1分間保持）→200℃（25℃/分） →250℃（3℃/分）昇温</p> <p>キャリアーガス：窒素，0.5ml/分</p> <p>メイクアップガス：窒素，30ml/分</p> <p>注入方法：スプリットレス，0.5μl</p>
<p>GC/Ms分析条件例</p> <p>検出方法：電子衝撃イオン方法（EI法）</p> <p>定量方法：選択イオン検出法（SIM法）</p> <p>カラム：熔融石英ガラス製キャピラリーカラム， 内径0.5mm，長さ50m，5μmメチルシリコン被覆</p> <p>注入口温度：150℃</p> <p>カラム温度：30～100℃（5℃/分）昇温</p> <p>キャリアーガス：ヘリウム，10ml/分</p>

カラム温度：100℃(2分)-20℃/分-200℃-
2℃/分-240℃

注入口温度：250℃

検出器温度：250℃

キャリアーガス：He 37ml/分

結果および考察

1. 悪臭アルデヒド類6物質の分離状況

告示法¹⁾の分析条件を表1に示す。

告示法に示されているカラムと同等である無極性のTC-1カラムと、アルデヒド類分析用特殊カラムである2,4-DNPHカラムによるアルデヒド類の分離状況について調べた。

アルデヒド-DNPHは、それぞれ2本の異性体のピークが現れる。

TC-1カラムでは、プロピオンアルデヒドの主ピークとi-ブチルアルデヒドの副ピークが重なったが、それ以外の異性体のピークは分離した。

2,4-DNPHカラムではアルデヒド類6物質の異性体をすべて分離することができた。このときのクロマトグラムを図1に示す。

2. 検量線

2,4-DNPHカラムを用いたときの検量線を図2に示す。内部標準物質に対する注入量の比が0.125～3の範囲で良好な直線性が得られた。

3. 繰り返し精度および検出限界

内部標準物質に対する注入量の比が0.125の標準溶液を1μlずつ5回繰り返し測定したときの結果を表2に示す。

このときの変動係数は、2.4～4.8%であり良好な結果が得られた。

試料採取量を50Lとした場合の検出限界値は、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドが0.0008ppm (v/v, 以下同じ。), i-ブチルアルデヒドが0.0005ppm, n-ブチルアルデヒドが0.0007ppm, i-バレルアルデヒドとn-バレルアルデヒドが0.0006ppmで、規制基準値の下限となる濃度の1/5～1/60であり十分な感度を得られた。

4. 妨害物質等を含めた分離状況

実際のサンプルには、規制の6物質以外にも他のアルデヒド類やケトン類のような2,4-DNPHと反応する物質が含まれている。

そこで、規制のアルデヒド類6物質に、妨害となる可能性のある物質等5物質を加えた11物質について分離状況を調べた。

G C分析条件

A. カラム : TC-1
 0.25mm I.D. × 30m × 0.1μm
 カラム温度: 50°C(1分)-25°C/分-200°C-3°C/分-250°C
 注入口温度: 250°C
 検出器温度: 250°C
 キャリヤガス: He 40ml/分

B. カラム : 2,4-DNPH
 0.25mm I.D. × 25m × 0.25μm
 カラム温度: 100°C(2分)-20°C/分-200°C-2°C/分-240°C
 注入口温度: 250°C
 検出器温度: 250°C
 キャリヤガス: He 37ml/分

- ①: 内部標準物質
- ②: アセトアルデヒド-DNPH
- ③: プロピオンアルデヒド-DNPH
- ④: i-ブチルアルデヒド-DNPH
- ⑤: n-ブチルアルデヒド-DNPH
- ⑥: i-バレルアルデヒド-DNPH
- ⑦: n-バレルアルデヒド-DNPH

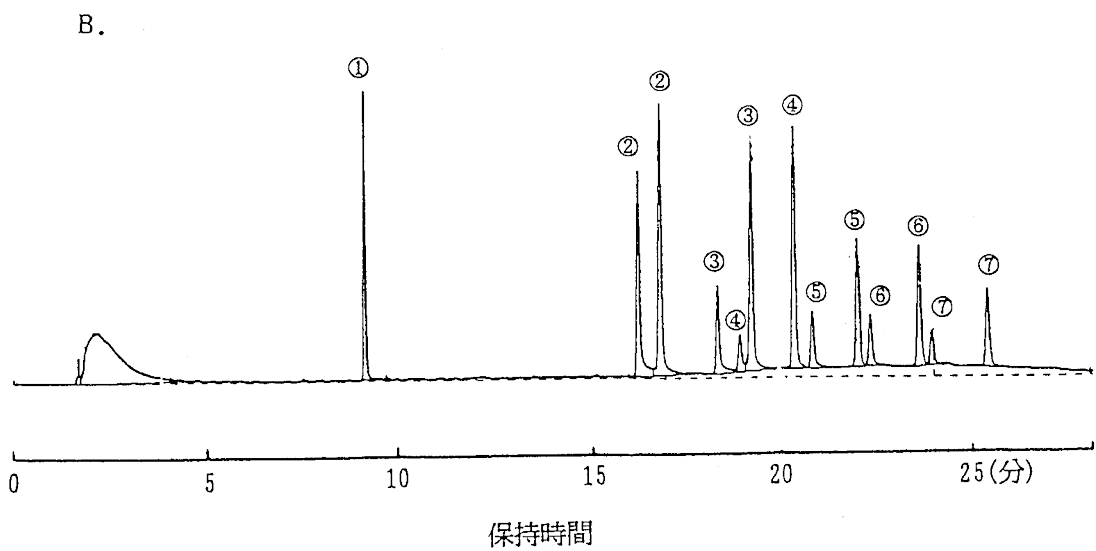
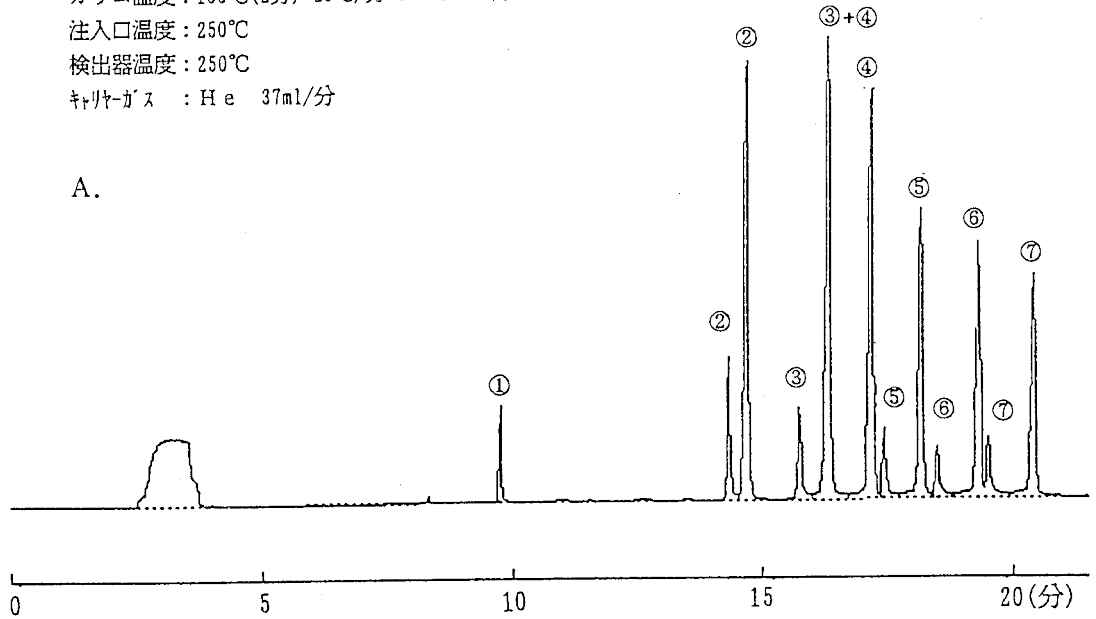


図1 悪臭アルデヒド類のクロマトグラム

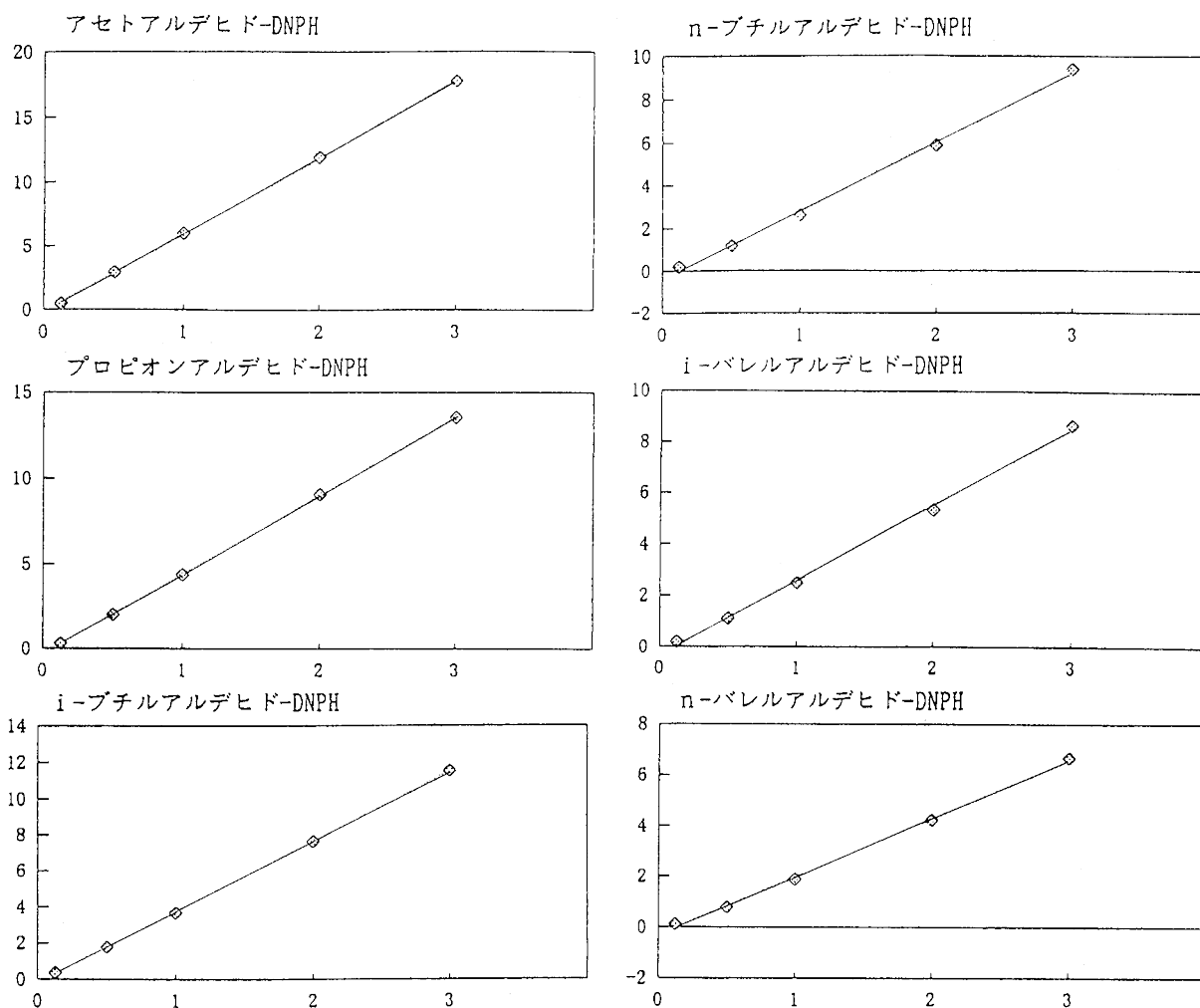


図2 検量線

横軸：内部標準物質に対する注入量の比

縦軸：ピーク面積の比

表2 繰り返し精度

物質名	アセト アルデヒド	プロピオン アルデヒド	i-ブチル アルデヒド	n-ブチル アルデヒド	i-バレル アルデヒド	n-バレル アルデヒド
繰り返し 返し	1	0.745	0.463	0.480	0.266	0.221
	2	0.741	0.489	0.463	0.266	0.206
	3	0.711	0.476	0.470	0.289	0.223
	4	0.732	0.460	0.450	0.274	0.199
	5	0.707	0.502	0.472	0.291	0.215
平均値	0.727	0.478	0.467	0.277	0.275	0.213
標準偏差	0.0173	0.0177	0.0113	0.0122	0.0123	0.0102
変動係数(%)	2.4	3.7	2.4	4.4	4.5	4.8

※ 表中の数値は、内部標準物質に対するピーク面積の比。

GC分析条件

カラム : 2,4-DNPH
 0.25mm I. D. × 25m × 0.25 μm
 カラム温度 : 100°C (2分) - 20°C/分 - 200°C - 2°C/分 - 240°C
 注入口温度 : 250°C
 検出器温度 : 250°C
 キャリヤガス : He 37ml/分

- ① : 内部標準物質
- ② : ホルムアルデヒド-DNPH
- ③ : アセトアルデヒド-DNPH
- ④ : プロピオンアルデヒド-DNPH
- ⑤ : アセトン-DNPH
- ⑥ : i-ブチルアルデヒド-DNPH
- ⑦ : n-ブチルアルデヒド-DNPH
- ⑧ : 2-ブタノン-DNPH
- ⑨ : i-バレルアルデヒド-DNPH
- ⑩ : クロトンアルデヒド-DNPH
- ⑪ : n-バレルアルデヒド-DNPH
- ⑫ : MIBK-DNPH

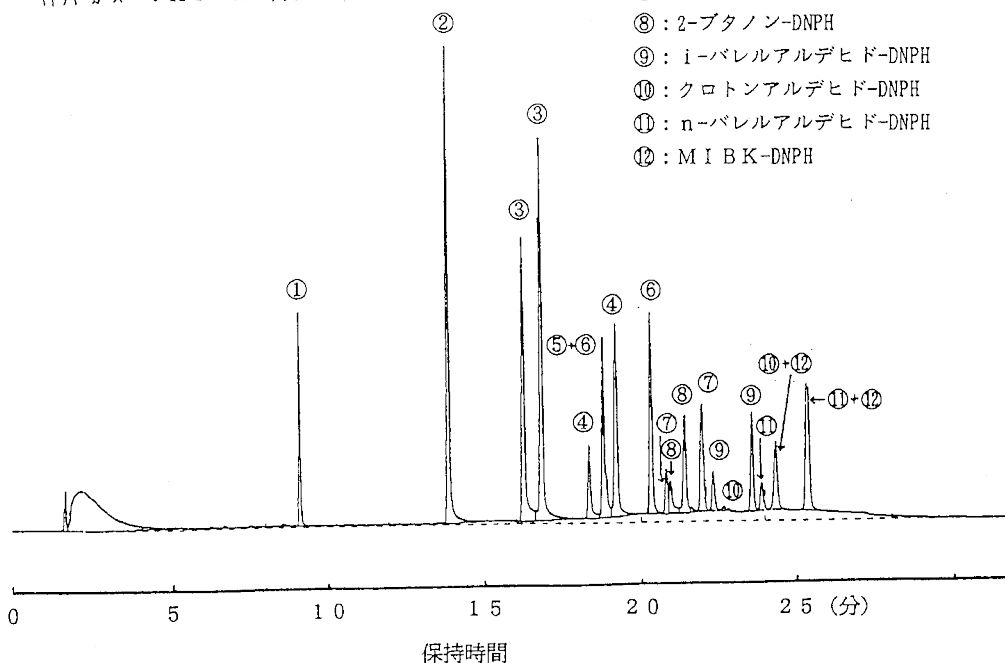


図3 アルデヒド類及び妨害物質等の分離状況(1)

図3に示すように、分析時間は約25分で、異性体を含めた17本のピークが出た。アセトンとi-ブチルアルデヒドの副ピークが重なり、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略す。)の主ピークとn-バレルアルデヒドの主ピークが重なった。2-ブタノンの副ピークとn-ブチルアルデヒドの副ピークは分離するが充分ではなかった。

また、クロトンアルデヒドの主ピークとMIBKの副ピークは重なった。

2-ブタノンが出た直後から昇温をゆるやかにしてみるなど昇温条件を変えてみたが、分離状態にはほとんど変化がみられなかった。

これらのことから、2,4-DNPHカラムは規制のアルデヒド類6物質の異性体を分離できるという点では優れているが、MIBKやアセトンが多く含まれるようなサンプルでは分離定量が難しいと思われた。

そこで、無極性のカラムであるULTRA#1を用いて11物質の分離状況を調べてみたところ、図4に示すように分析時間は約17分で18本のピークが出た。

このカラムでは、アセトンとi-ブチルアルデヒド及

びMIBKとn-バレルアルデヒドは完全に分離したが、プロピオンアルデヒドの主ピークとi-ブチルアルデヒドの副ピークは重なった。i-バレルアルデヒドの副ピークとクロトンアルデヒドの副ピークも重なった。

このことから、ULTRA#1カラムはアセトン及びMIBKと規制のアルデヒド類を分離するのに適しているが、規制のアルデヒド類の異性体を完全に分離することはできないということがわかった。

以上のことから、2,4-DNPHカラムは規制のアルデヒド類の異性体をすべて分離定量することができるが、事前にアセトンやMIBKが出る可能性がないか調査しておき、これらの妨害が予想される場合は、ULTRA#1カラム等の他のカラムを併用する必要があると考えられる。アセトン及びMIBKが検出されたサンプルのクロマトグラム例を図5に示す。

また、ここで使用したカラム以外にも、極性の高いHP-5⁷⁾及びDB-WAX^{5) 8)}、極性の低いDB-1^{3) 4) 6) 8)}やGSQ+DB-1²⁾等のカラムを使用した報告もあり、更に検討が必要であると思われる。

GC分析条件

カラム : ULTRA # 1
(Crosslinked Methyl Siloxane)
0.32mm I.D. × 25m × 0.17 μm
カラム温度 : 100°C (2分) - 20°C/分 - 200°C - 2°C/分 - 240°C
注入口温度 : 250°C
検出器温度 : 250°C
キャリアガス : He 37ml/分

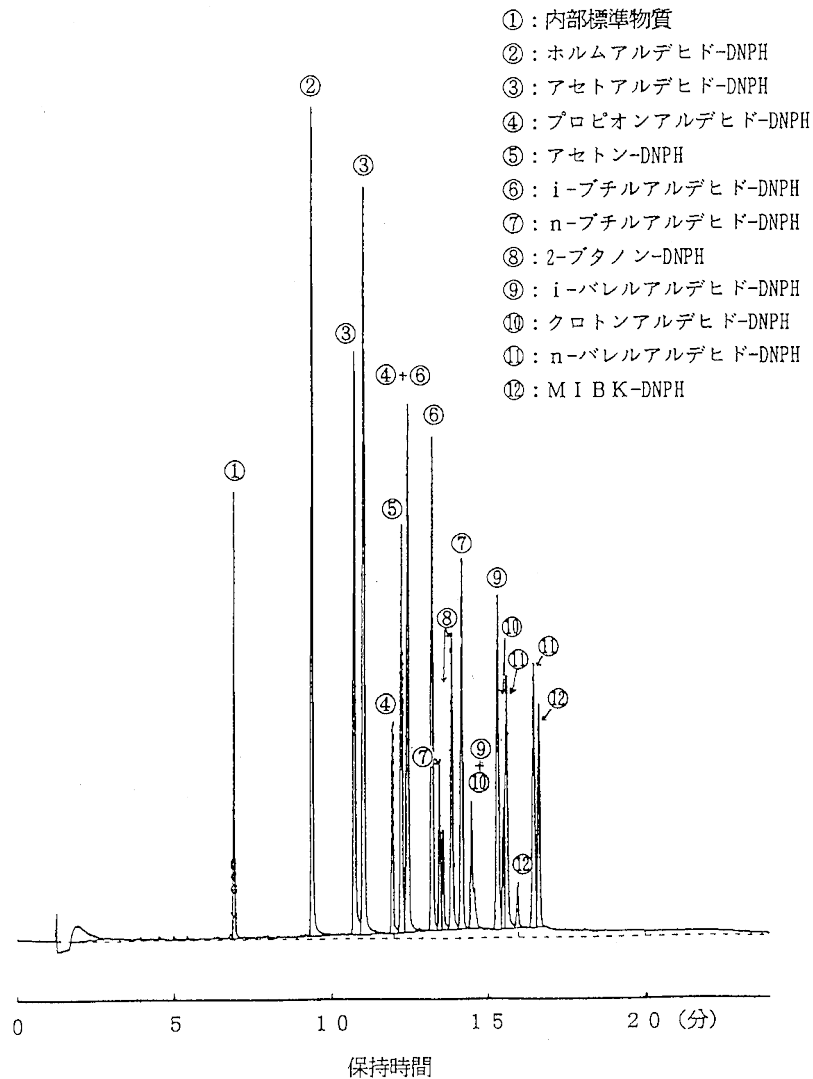


図4 アルデヒド類及び妨害物質等の分離状況(2)

ま と め 文 献

アルデヒド類分析用特殊カラムである2,4-DNPHカラムを用いたGC/FTD法で、規制のアルデヒド類6物質の異性体をすべて分離することができた。

しかし、アセトンやMIBK等の妨害が予想される場合には、これらを分離するためにULTRA # 1カラムを併用する必要がある。

- 1) 環境庁大気保全局: 悪臭物質測定マニュアル(1994)
- 2) 片岡秀雄, 吉岡ゆかり, 山水敏明, 吉清武史, 磯野裕之, 大倉健二, 石井国昭, 沖西紀男: 広島市衛生研究所年報, 14, 80 (1995)
- 3) 川田邦明, 向井博之, 横尾保子: 新潟県衛生公害研究所年報, 10, 79 (1994)

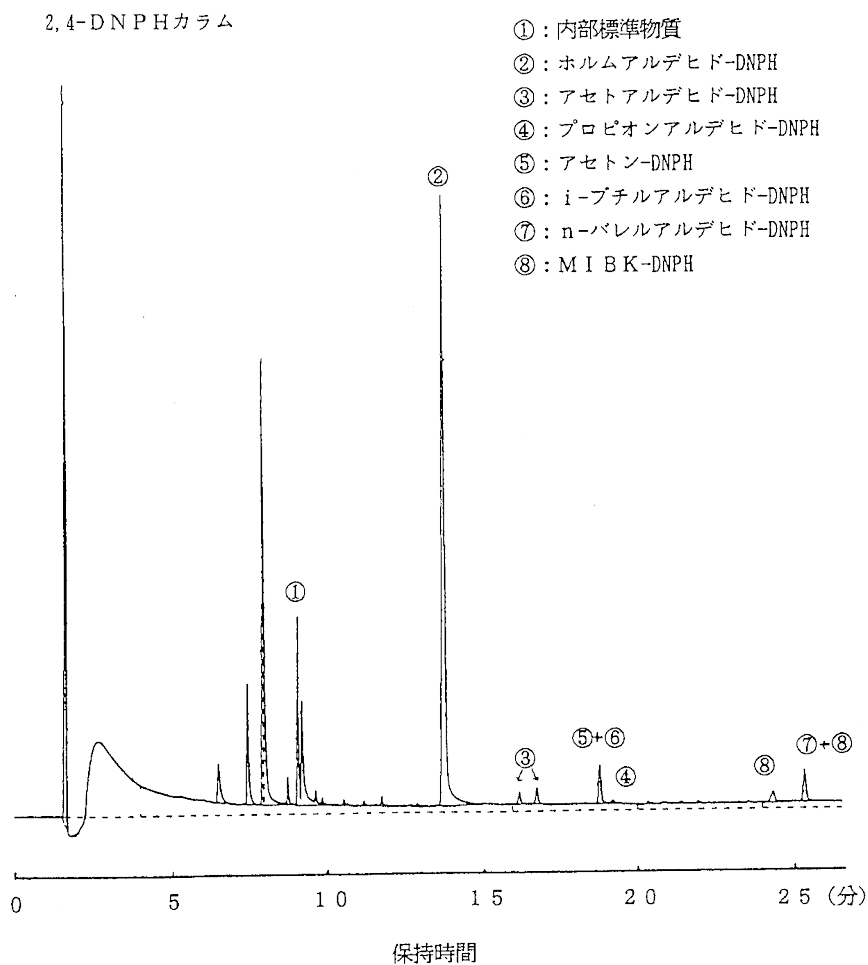


図5 サンプルのクロマトグラム
 (妨害物質が検出された例)

- 4) 植山洋一, 久嶋鉄郎: 福井県環境科学センター年報, 24, 58 (1994)
- 5) 大野ちづ子: 徳島県保健環境センター年報, 12, 41 (1994)
- 6) 西村貴司, 服部幸和, 牧 定雄: 大阪府公害監視センター所報, 17, 43 (1996)
- 7) 大野ちづ子, 庄野 修: 徳島県保健環境センター年報, 13, 37 (1995)
- 8) 千葉県環境研究所年報, 27, 38 (1995)
- 9) 鎌田暁義, 服部幸和, 牧 定雄: 大阪府公害監視センター所報, 17, 55 (1996)