

オゾンスクラバーとして BPE を用いた 環境大気中アルデヒド類サンプリングについての検討

岡本 誓志、坂元 宏成

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 環境大気中のアルデヒド類を捕集する際、オゾンスクラバーとして trans-1,2-bis(4-pyridyl) ethylene(BPE)を用いた捕集及び分析法について検討を行った。カートリッジを加温せず捕集を行う時、ヨウ化カリウムをオゾンスクラバーとした場合では捕集できない条件下でも BPE を用いると捕集できた。しかしその濃度は従来法と比較して低くなる場合があることが確認された。

Key Words : アルデヒド, オゾンスクラバー, trans-1,2-bis(4-pyridyl) ethylene

1. はじめに

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド(以下アルデヒド類)は、大気汚染防止法により有害大気汚染物質の優先取組物質に指定されており、全国的に大気環境モニタリングが行なわれている¹⁾。千葉市では、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に従い、固相捕集-高速液体クロマトグラフ法を用いて大気中アルデヒド類の捕集及び分析を行なっている。アルデヒド類の捕集剤に用いられる 2,4-dinitrophenylhydrazine (以下 DNPH) 及び DNPH に捕集されたアルデヒド類は大気中のオゾンと反応することから、オゾンスクラバーを接続して捕集した試料を分析する²⁾。オゾンスクラバーとしてヨウ化カリウム(以下 KI)を充填したカートリッジが市販されているが、KIは高湿度下で捕集を行なうと、カートリッジ内で溶けて目詰まりを起こす場合がある。また、溶け出した KI が DNPH カートリッジに流れ出す場合がある。これを解決するためにオゾンスクラバー周辺を加温して、オゾンスクラバー付近の相対湿度を下げる必要がある³⁾⁴⁾。

trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (以下 BPE) は、オゾンと反応し pyridine-4-aldehyde を生成するため、オゾンスクラバーとして用いることが出来る⁵⁾。また、高湿度時にも溶けることが無いため、加温が不要である。今回、市販の BPE-DNPH カートリッジを用いたアルデヒド類の捕集法及び分析法について検討を行なったので報告する。なお、以下ホルムアルデヒド-DNPH を FA、アセトアルデヒド-DNPH を AA、pyridine-4-aldehyde-DNPH を PA とする。また、AA には異性体が

存在するが⁵⁾、この E 体を E-AA、Z 体を Z-AA と表記する。

2. 実験方法

HPLC は LC-10 システム (Shimadzu) を使い、360nm の吸光度を測定することでアルデヒド類及び PA の検出を行った。移動相として 2mmol/L の酢酸アンモニウムを含む⁵⁾アセトニトリル(液体クロマトグラフ分析用, Wako)/水、40/60 の混合溶液を用いた。カラムは Ascentis RP-Amide 25cm×4.6mm, 5µm (Sigma Aldrich) を用いた。

2. 1 分析条件の検討

自動ガス採取装置 (Gastech, GSP-400FT) を用いて 1L/分で 5 時間、大気を BPE-DNPH カートリッジ (BPE-DNPH 130/270 mg Rezorian チューブ型, Sigma Aldrich) に捕集した。捕集後の BPE-DNPH カートリッジを、カートリッジの付属書に基づきアセトニトリル (アルデヒド分析用, Wako) 3mL を用いて流速 1mL 以下で溶出した。この大気試料を用いて分析条件の検討を行なった。

2. 1. 1 カラム温度の設定

移動相の流速を 0.8mL/分として、カラム温度を 30°C、35°C 及び 40°C に設定したときのクロマトグラムを比較した。

2. 1. 2 グラジエント条件の検討

グラジエント分析は、移動相 A として 2mmol/L の酢酸アンモニウムを含むアセトニトリル/水、40/60 の混合溶液、移動相 B としてアセトニトリル/水、90/10 の混合溶液を用い、表 1 に示す条件で分析を行なった。

2. 2 大気試料の捕集及び分析

自動ガス採取装置を用いて 200mL/分で 24 時間大気を吸引し、BPE-DNPH カートリッジを 2 つ接続したものに捕集した (以下 BPE 法)。捕集後の BPE-DNPH カートリッジは、アセトニトリル 3mL を用いて 1mL/分以下の流速で溶出させ、表 4 の条件で HPLC 分析を行った。

併せて同場所で従来通りの方法でも捕集を行なった。

表 1 グラジエント条件

時間 (分)	A : B	流速 (mL/分)
0 - 3	100 : 0	0.8
3 - 25	100 : 0 → 0 : 100	0.8
25 - 35	0 : 100	0.8

A : 移動相 A (2mmol/L 酢酸アンモニウム添加 アセトニトリル/水=40/60)

B : 移動相 B (アセトニトリル/水=90/10)

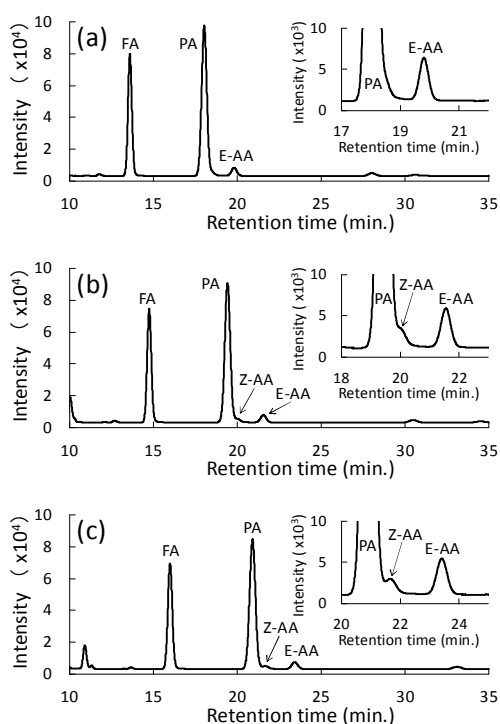


図 1 カラム温度を変化させた時の大気試料のクロマトグラム
(a) 40°C (b) 35°C (c) 30°C

表 2 カラム温度を変化させた時の各ピークの見離れ度

	見離れ度		
	30°C	35°C	40°C
FA	---	---	---
PA	8.37	8.45	8.56
Z-AA	1.37	1.30	N.D.
E-AA	3.07	2.88	2.98

DNPH カートリッジ (Presep-C DNPH, Wako) を 2 つ接続し、さらに KI を用いたオゾンスクラバー (Presep-C Ozone Scrubber, Wako) を接続したものに (以下 KI-DNPH) を用いて、加温及び非加温条件での捕集を行った (以下このときの加温条件での捕集を従来法、非加温条件での捕集を従来法非加温とする)。加温器はアルデヒド類捕集管加温装置 (GTH-1, Gastech) を用い、BPE-DNPH カートリッジと同様に 200mL/分で 24 時間捕集を行なった。これらのカートリッジは、アセトニトリル 5mL を用いて 1mL/分以下の流速で溶出させ、BPE-DNPH カートリッジと同様の条件で HPLC 分析を行なった。

3. 結果

3. 1 分析条件の検討

3. 1. 1 カラム温度の設定

カラム温度を 30°C、35°C 及び 40°C に設定した際の大気試料のクロマトグラムを図 1 に、各ピークの見離れ度を表 2 に示す。40°C では Z-AA のピークが PA のピークと完全に重なり、確認できなかったが、35°C では PA の肩ピークとして Z-AA のピークが確認でき、30°C では、ピークトップをしっかりと確認することができた。しかし、Z-AA の見離れ度は 1.37 であり、日本薬局方にて見離れ度 1.5 以上と定義されている完全分離⁶⁾には至らなかった。また、カラムの冷却機構が空冷であることから、30°C ではカラム温度が安定するのに時間を要した。そのため、カラム温度は 35°C に設定し、グラジエント分析を行ない見離れの改善を試みた。

3. 1. 2 グラジエント分析の検討

カラム温度を 35°C、移動相の流速は 0.8mL/分とし、表 1 の条件で大気試料に対してグラジエント分析を行なった。クロマトグラムと見離れ度を図 2 及び表 3 に示す。PA と Z-AA について、イソクラティック条件下では上手く見離れなかったが、グラジエント分析では見離れ度が 1.95 と完全見離した。FA、PA、E-AA についても完全見離したことが確認された。これらの実験の結果から、表 4 に示すメソッドを用いることとした。

3. 2 大気試料の定量

図 3 に BPE-DNPH カートリッジのブランク試料のクロマトグラムを示す。PA のピークが確認されたが、大気試料中の PA のピーク面積と比較して 1%未満であった。また、FA、Z-AA、及び E-AA のピークの付近に、目立ったピークは確認されなかった。BPE 法、従来法、従来法非加温におけるクロマトグラムを図 4~6 に、定量結果を表 5 に示す。また、BPE 法で捕集したサンプルと従来法で捕集したサンプルの分析結果を比較した

結果を図 7 に、従来法非加温で捕集したサンプルと従来法で捕集したサンプルの分析結果を比較した結果を図 8 に示す。低濃度（従来法濃度で $FA < 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $AA < 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の場合、FA について従来法と比較すると BPE 法は約 0.6~1 倍、従来法非加温は約 0.6~0.8 倍の濃度となった。また、AA は FA よりも少々ばらつき、BPE 法は約 0.6~1.2 倍、従来法非加温は約 0.5~1.2 倍の濃度となった。

従来法でアルデヒド類が高濃度となった時、従来法非加温はほとんど捕集できない条件下においても、BPE 法を用いることである程度捕集することが出来た。しかし、BPE 法は従来法と比較して低い濃度を示した。従来法よりも低濃度となったことについて、カートリッジからの溶出が十分にできていない可能性が考えられた。

そこで、BPE 法、従来法を用い 1L/分 で 5 時間大気を

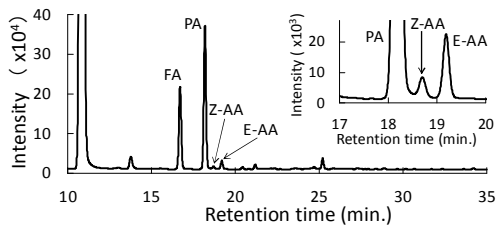


図 2 大気試料の

グラジエント分析におけるクロマトグラム

表 3 グラジエント分析における各ピークの分離度

	分離度 (カラム温度 35℃ 流速 0.8 mL/分)	
	Isocratic	Gradient
FA	---	---
PA	8.45	5.64
Z-AA	1.30	1.95
E-AA	2.88	1.85

表 4 分析条件

分析条件	
カラム	Ascentis RP-Amide 25cm x 4.6mm, 5 μ m
カラム温度	35 °C
移動相の流速	0.8 mL/分
グラジエント条件	
移動相 A	2mmol/L 酢酸アンモニウム添加 アセトニトリル/水 = 40/60
移動相 B	アセトニトリル/水 = 90/10
0 - 3 分	A : B = 100 : 0
3 - 25 分	A : B = 100 : 0 → 0 : 100
25 - 35 分	A : B = 0 : 100

捕集し、BPE 法は 3mL、従来法は 5mL のアセトニトリルを用いて溶出した後、2 回目の溶出操作を行った。得られた試料を HPLC 分析に供し、1 回の溶出操作で十分に溶出が出来るかを調べた。

このとき得られたクロマトグラムを図 9 に示す。両方法ともに 2 回目の溶出液において FA のピークが確認できた。しかし、その面積は 1 回目の溶出液の FA のピーク面積の 1%以下であり、1 回の溶出操作で十分に溶出が行なえていると考えられる。また、AA については、両方法ともに 2 回目の溶出液においてピークを確認することができなかった。BPE 法では、2 回目の溶出液に PA のピークが確認された。PA はアセトニトリルへの溶解度が低いいため、十分に溶出できない場合がある⁴⁾。このため 2 回目の溶出液に PA のピークが出ていると考えられる。しかし、1 回目の溶出試料の PA と比較するとそのピーク面積は 1%程度であり、大きな影響を与えていないと考えられる。これらの結果から、カートリッジからの溶出は十分行なえていたと考えられる。

他の原因として、カートリッジの破過が考えられる。BPE-DNPH カートリッジの付属書によると、カルボニルの保持可能量はホルムアルデヒド換算で 136 μg である。よって、約 4.5 μmol のカルボニルを保持することができる。今回最も高濃度となった、表 6 の No.4 の結果を用いると、ホルムアルデヒドが約 0.23 μmol 、アセトアルデヒドが約 0.04 μmol 、計 0.27 μmol のカルボニルが捕集されている。また、BPE はオゾンスクラバーとして働く際、オゾン量に対して 2 等量の pyridine-4-aldehyde を生成し、DNPH に捕集される⁴⁾。この量を見積もるために、平成 26 年度の千葉市における光化学オキシダントの昼間の 1 時間値の年平均値 (0.032 ppm)⁷⁾ からオゾン濃度と見積もり計算すると、0.41 μmol のオゾンが吸引され、0.82 μmol の pyridine-4-aldehyde が DNPH に捕集されることになる。これらの和をとっても、1.09 μmol であり、まだ十分に捕集能があると考えられる。表 5 より、FF は後段の濃度が前段の濃度と比べて十分に低く、破過は起きていないと考えられるが、AA について後段の濃度が前段の濃度を超え、破過していることが示唆された。このため、今後捕集法を最適化し、加温の不要なアルデヒド類の捕集法としてメソッドを確立していきたい。また、PA の定量によるオゾン濃度の同時分析についても検討を行なう予定である。

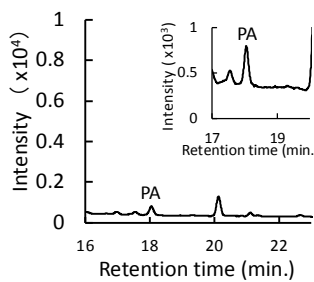


図3 BPE-DNPH 法 blanks クロマトグラム

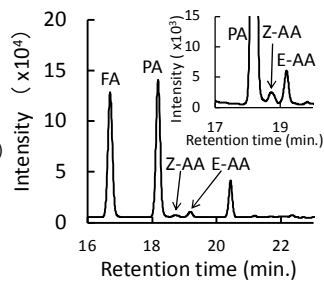


図4 BPE-DNPH 法大気試料 クロマトグラム

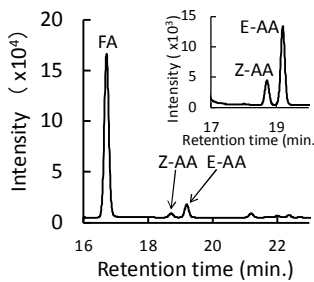


図5 従来法大気試料 クロマトグラム

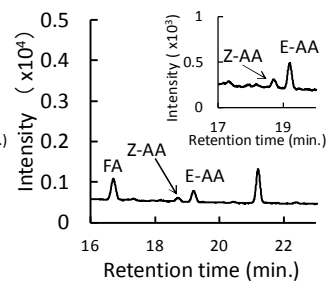


図6 従来法非加温大気試料 クロマトグラム

表5 試料の分析結果

No.	ホルムアルデヒド濃度 (μg/m ³)						アセトアルデヒド濃度:Z体、E体合計 (μg/m ³)					
	BPE-DNPH		従来法		従来法非加温		BPE-DNPH		従来法		従来法非加温	
	前段	後段	前段	後段	前段	後段	前段	後段	前段	後段	前段	後段
	合計		合計		合計		合計		合計		合計	
1	11.51	0.59	20.98	0.43	0.63	0.48	1.50	2.13	4.03	2.07	0.07	0.08
	12.10		21.41		1.10		3.63		6.10		0.16	
2	2.00	0.55	2.27	0.34	0.95	1.24	1.35	0.32	1.06	0.36	0.08	0.85
	2.55		2.61		2.19		1.67		1.42		0.93	
3	1.07	0.22	2.00	0.19	0.97	0.25	0.88	0.24	1.13	0.31	0.47	1.19
	1.28		2.18		1.22		1.12		1.44		1.66	
4	13.62	0.51	22.16	1.69	0.89	0.63	1.55	2.17	3.71	1.90	0.01	0.02
	14.12		23.85		1.52		3.72		5.61		0.02	
5	1.73	0.17	2.86	0.04	2.17	0.14	0.87	0.22	1.32	0.51	0.72	0.17
	1.90		2.90		2.31		1.09		1.82		0.89	
6	20.82	0.23	18.02	-0.02	27.94	-0.11	3.68	0.15	3.19	1.12	4.10	0.36
	21.04		18.00		27.83		3.83		4.31		4.45	
7	2.69	0.16	3.16	-0.06	2.54	-0.06	1.44	0.17	1.36	0.34	1.13	0.07
	2.84		3.10		2.49		1.61		1.69		1.20	

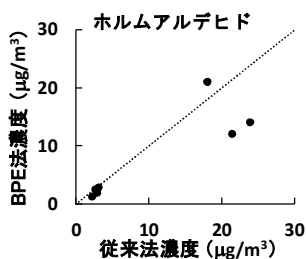


図7 BPE-DNPH 法と従来法の分析値の比較

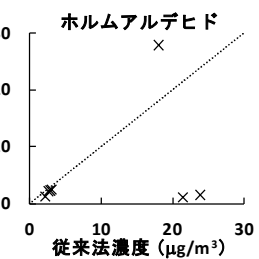
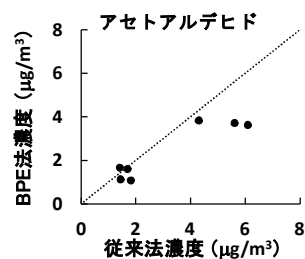


図8 BPE-DNPH 法と従来法非加温の分析値の比較

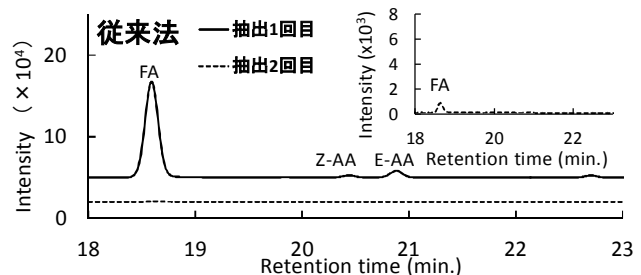
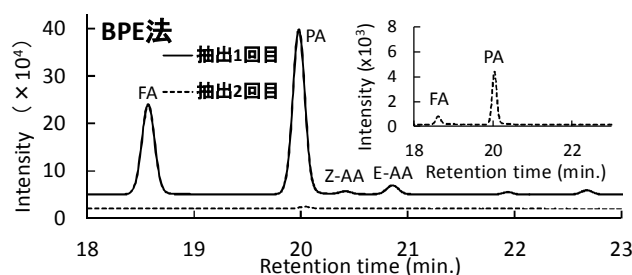
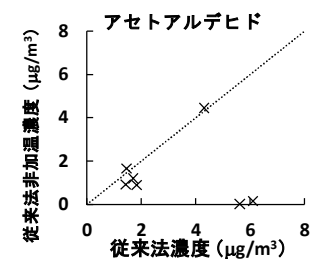


図9 1つのカートリッジに対して2回抽出を行なった場合のクロマトグラム

4. まとめ

BPE-DNPH カートリッジを用いたアルデヒド類の分析について検討を行なった。Ascentis RP-Amide 25cm×4.6mm, 5μm を用い、カラム温度 35℃でグラジエント分析を行なうことで、FA、PA、Z-AA、E-AA が完全分離した。環境試料の定量について、従来法非加温ではアルデヒド類をほとんど検出できない条件下において、BPE 法を用いることでアルデヒド類を捕集、定量できることが確認された。但し従来法と比較して低い分析値となった。この原因として、溶出操作及びカートリッジの破過について検討を行ない、溶出は十分に行なえていたが、AA に関して BPE カートリッジの破過が起きていたことが示唆された。今後捕集法について最適化する等、更なる検討を要する。

謝 辞

本検討を進めるにあたりご助言をいただきました、国立保健医療科学院内山茂久博士に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 環境省，“平成 26 年度 大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告）”，2016.
- 2) 環境省，“有害大気汚染物質測定方法マニュアル”，2011.
- 3) 近藤隆之，奥村秀一，他，“加温装置を用いたアルデヒド類捕集法の検討”，第 39 回大気環境学会講演要旨集，304，1998.
- 4) 池浦太莊，柳川正男，大野ちづ子，“2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲル法によるアルデヒド類測定における二酸化窒素の影響”，大気環境学会誌，36，195-207，2001.
- 5) S.Uchiyama, Y.Otsubo, Simultaneous Determination of Ozone and Carbonyls Using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an Ozone Scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazin-Impregnated Silica Cartridge, Anal. Chem., 80 : 3285-3290, 2008.
- 6) 厚生労働省，“第十七改正日本薬局方”，2016.
- 7) 千葉市，“平成 27 年版千葉市環境白書” 2016.