

[技術報告]

## DNPH 捕集管を用いたアルデヒド類分析法に関する検討\*

Studies on the analytical methods for aldehydes by DNPH coated silica gel cartridge

加藤昌彦\*\*、柏平伸幸\*\*、  
吉村有史\*\*、平本幸子\*\*Masahiko KATO\*\*, Nobuyuki KASHIHIRA\*\*,  
Yuji YOSHIMURA\*\* and Sachiko HIRAMOTO\*\*

キーワード：アルデヒド類分析、有害大気汚染物質、優先取組物質、DNPH 捕集管、水分凝縮、加温捕集

## 1. 目的

環境庁は、人が継続的に摂取した場合、健康を害する恐れがあり、大気汚染の原因となる物質を「有害大気汚染物質」として平成8年に234物質選定した。その物質リストから、有害性の高い物質や大気汚染の状況等から健康リスクがある程度高いと考えられ、環境汚染状況の調査や自主抑制努力が必要な物質を「優先取組物質」として22物質選定した。この優先取組物質にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドが含まれている。

有害大気汚染物質は、長期曝露による健康影響が問題となるため、長期的な平均濃度を求めることが必要となり、24時間捕集が基本となる。現在、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの捕集方法は、オゾンスクラバーと2,4-ジニトロフェニルヒドラジン捕集管（DNPH 捕集管）を用いて通気捕集する方法と、DNPH 溶液に通気捕集する方法がマニュアルに定められている。操作性、簡便性などからDNPH 捕集管を用いた捕集法が一般的であるが、この捕集方法では、雨天時や高温多湿の時期にアルデヒド類の捕集を行うと、水分の影響によりポンプに負荷がかかり規定流量のサンプリングが困難になったり、水溶性のアルデヒド類がオゾンスクラバー内で凝縮した水分にトラップされたり、分析時に妨害を与えたりするといった様々な悪影響が生じる場合がある<sup>1)</sup>。

本研究では、これらの影響を小さくする方法として報告されている加温捕集法<sup>2)</sup>の実用化のための基礎検討を行うと共に、実大気を用いた大量捕集法を検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 試薬および器具

## 2.1.1 試薬

- (1) 過塩素酸マグネシウム  
元素分析用（6～14mesh）和光純薬工業株式会社製
- (2) ホルムアルデヒド標準液（ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロヒドラゾン標準液）  
排ガス分析（高速液体クロマトグラフィー）用 和光純薬工業株式会社製
- (3) アセトアルデヒド標準液（アセトアルデヒド-2,4-ジニトロヒドラゾン標準液）  
悪臭物質測定用 関東化学株式会社製
- (4) アセトニトリル  
高速液体クロマトグラフィー用 関東化学株式会社製
- (5) 水  
日本ミリポア株式会社製 gradientA10 system  
により蒸留水をイオン交換処理した水

## 2.1.2 器具

- (1) DNPH 捕集管  
Sep-Pack DNPH-Silica Cartridge (Short body) 日本ウォーターズ株式会社製

\*この研究は当センターの研究奨励金により実施した。

\*\* 財団法人日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Dept. of Environmental Science, East Branch, JESC

(2) オゾンスクラバー  
Sep-Pack Ozone Scrubber 日本ウォーターズ株式会社製

流量 : 1.0 mL/min  
試料注入量 : 25 μL  
カラム温度 : 40 °C

(3) 循環式恒温槽  
LAB THERMO COOL VM-150 東洋製作所株式会社製

(4) 吸引ポンプ (積算流量計付)  
GPS-250FT 株式会社ガステック製

2.2 検討実験

2.2.1 加湿空気による室内検討実験

2.1.3 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析条件

使用カラム : GL Science Inertsil ODS-80A  
5 μm 4.6mm×50mm+4.6mm×250mm  
カラム恒温槽 : WATERS Temperature Control Module & Oven  
ポンプ : WATERS MODEL510  
試料導入 : WATERS MODEL700 Satellite WISP  
検出器 : WATERS MODEL486 UV/VIS Detector  
分析波長 : 360nm  
移動相 : アセトニトリル:水=50:50

(1) 加湿空気の調製および発生量の確認

ボンベ入り圧縮空気を、水温 35°C に調整した純水の入ったインピンジャーに通気し、加湿空気が発生させた。インピンジャーの後ろに過塩素酸マグネシウムを接続し、1L/min の流速で通気させて、過塩素酸マグネシウムに水分を捕集し、その重量変化を測定することで発生した加湿空気中の水分含有量を確認した。

(2) 加湿空気通気量とオゾンスクラバーの加湿温度の検討

圧縮空気を水温 35°C に調整した純水の入ったインピンジャーに 1L/min の流量で通し、加湿空気が発生させた。その加湿空気をオゾンスクラバーと、その後段に接続した過塩素酸マグネシウム (20~25 g) に通気させ、それぞれの重量変化を測定した。このとき、オゾンスクラバーは 15°C、25°C、37°C の温度条件に設定して検討を行った。図-1 に装置の概略を示す。

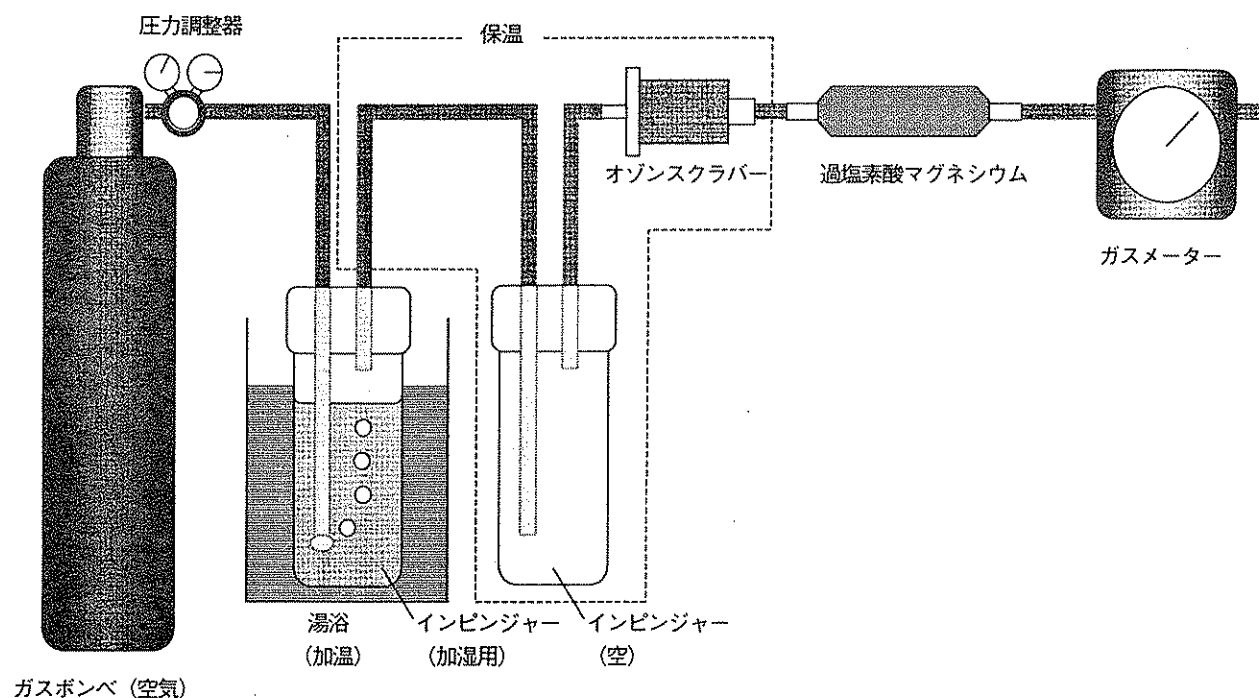


図-1 加湿空気によるオゾンスクラバーおよび過塩素酸マグネシウムの重量変化検討

### 2.2.2 屋外検討実験

#### 実大気捕集による基礎検討

実大気実験は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>3)</sup>に記載されている手法を基本として行った。捕集流速は0.1L/minから1L/min程度の流量範囲で24時間捕集した。捕集条件は、オゾンスクラバーおよびDNPH捕集管を加熱した場合と、加熱しない場合の系統を同時に行った。なお、捕集されたアルデヒド類のヒドラゾン体は太陽光によって分解しやすいため、捕集管の全体をアルミホイルによって遮光した状態で捕集操作を行った。図-2に捕集装置を示す。なお、捕集地点は日本環境衛生センター屋上(川崎)である。

捕集後、DNPH捕集管をアセトニトリルで抽出し5mlの定容とし、前段、後段をそれぞれ高速液体クロマトグラフで測定した。濃度算出は、同様の抽出操作を行ったブランク捕集管を分析してブランク値を差し引いて求めた。

## 3. 結 果

### 3.1 加湿空気による室内検討実験結果

#### 3.1.1 加湿空気の調製および発生量の確認

水温35℃で調製した加湿空気10L中の水分含有量は $0.2329 \text{ g} \pm 0.0070 \text{ g}$  (n=7)であった。この加湿空気の相対湿度は約65%であり、非常に

安定して加湿空気を発生させることが確認できた。

#### 3.1.2 加湿空気通気量とオゾンスクラバーの加熱温度の検討

表-1.1, 1.2に示したようにオゾンスクラバーの温度が15℃、25℃と加湿空気の温度より低い場合、加湿空気中の水分は、オゾンスクラバー内に吸着した。通気直後のオゾンスクラバー重量が増加し、その後にオゾンスクラバー重量は減少していた。また、過塩素酸マグネシウムの重量は加湿空気から得られる水分量よりもやや多く増加していた。

表-1.1は、オゾンスクラバーを15℃に設定した時の結果である。通気した加湿空気は1L/minとしたが、5分足らずでオゾンスクラバー内に水分が0.051g吸着し、10分以降ではオゾンスクラバーの重量が減少していることから、オゾンスクラバーの充填材であるヨウ化カリウムが後段の過塩素酸マグネシウムに溶出し始めていることが分かる。表-1.2は、オゾンスクラバーを25℃に設定した時の結果である。加湿空気通気後20分でオゾンスクラバーの重量が減少していることからヨウ化カリウムが溶出し始めていることが分かる。そして、オゾンスクラバーの後段に接続している過塩素酸マグネシウムにヨウ化カリウムが流れ込んでいることが目視でき、過塩素酸マ

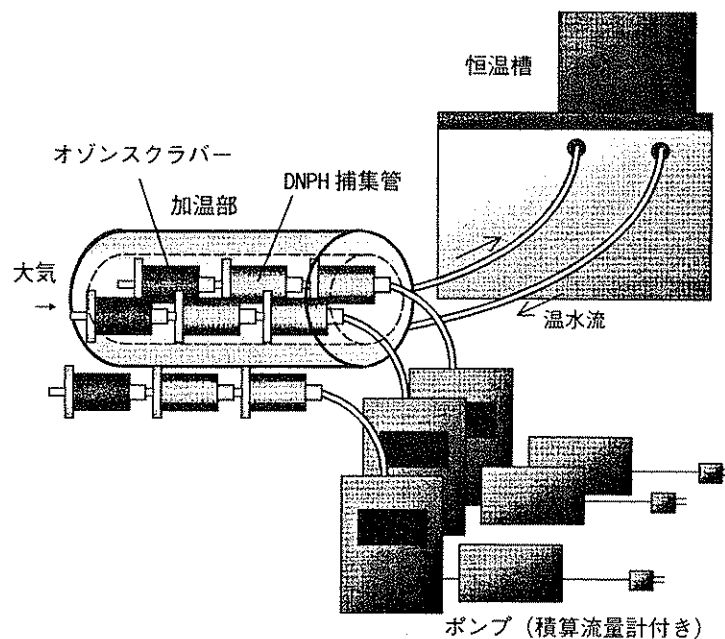


図-2 実大気捕集装置

表-1.1 加湿空気通気量とオゾンスクラバー重量変化 (オゾンスクラバー 15 °C)

時間 (分)	通気量 (L)	オゾンスクラバー 重量差(g)	過塩素酸マグネシウム 重量差(g)
5	4.8	0.051	0.07
10	10.0	0.044	0.19
15	15.3	0.015	0.32

表-1.2 加湿空気通気量とオゾンスクラバー重量変化 (オゾンスクラバー 25 °C)

時間 (分)	通気量 (L)	オゾンスクラバー 重量差(g)	過塩素酸マグネシウム 重量差(g)
10	10.6	0.035	0.22
20	21.7	0.015	0.50
30	33.9	-0.004	0.78
40	44.1	-0.095	1.12
50	55.3	-0.136	1.40
100	109.2	-0.387	2.73
130	143.8	-0.533	3.53
160	175.1	-0.630	4.09

表-1.3 加湿空気通気量とオゾンスクラバー重量変化 (オゾンスクラバー 35 °C)

時間 (分)	通気量 (L)	オゾンスクラバー 重量差(g)	過塩素酸マグネシウム 重量差(g)
10	10.0	-0.003	0.22
20	20.3	-0.003	0.44
30	30.4	-0.006	0.66
40	40.5	-0.005	0.87
50	50.7	-0.005	1.09
60	60.9	-0.007	1.30
70	70.9	-0.005	1.51
80	81.6	-0.005	1.74
100	102.9	-0.004	2.20
120	123.0	-0.006	2.64
140	143.0	-0.005	3.07

グネシウム重量が加湿空気による水分含有量より増加したものとなった。

表-1.3 に示したようにオゾンスクラバー温度が加湿空気の温度よりやや高い 37°C の場合、水分はオゾンスクラバー内に吸着されずに通過し、過塩素酸マグネシウムに安定して吸着されていた。オゾンスクラバー重量は実験開始時からほとんど変化せず、水分の吸着は見られなかった。さらに加湿空気の導入を継続し、加湿空気総通気量が L 以上、水分量として 10 g 以上通気してもヨウ化カリウムの重量に変化は見られず、吸着は起こらなかった。ヨウ化カリウムの溶出も見られなかった。この結果から、オゾンスクラバーおよび

DNPH 捕集管温度を大気温度より高くすることによって水分の凝縮を防ぐことが可能となることが分かった。

### 3.2 実大気捕集による基礎検討

表-2.1~2.4 に測定結果を示す。なお、1998 年 7 月 29 日に行った捕集結果は雨天時のものである。

図-3.1 に雨天時の加温なしのクロマトグラムを、図-3.2 に同日の雨天時に加温して捕集したものを分析したクロマトグラムを示す。図-3.1 の加温していない前段の DNPH 捕集管のクロマトグラムには、アセトアルデヒドのピーク近傍に

妨害ピークが現れているのが分かる。妨害ピークの影響でピーク形状が悪くなり、アセトアルデヒドの定量値が加温した場合と比べ高い結果を示している。妨害ピークの原因はわからないが、空気中のオゾンの影響で極性を持った物質が生成され、それが対象物質ピークの近傍に現れるという報告があるとのことから<sup>4)</sup>、今回の捕集に際して何らかの影響が現れたものと考えられる。しかしながら、図-3.2に示した加温した捕集のクロマトグラムでは妨害ピークは見られず、対象ピークのみがきれいに検出されていた。加温することにより、水分による様々な影響を除去できた結果と考えられる。

また、後段のDNPH捕集管のクロマトグラム

を比較すると、加温した捕集方法では対象物質検出量はブランク捕集管を測定した場合と同程度であり、前段のみで捕集されていたが、加温していない場合はアセトアルデヒドが後段でも前段と同程度量検出されていた。これは水分がDNPHとの反応に何らかの影響を与えたために起こったものと考えられる。

表-2全体の加温した系と加温しない系を比較すると、加温しない系で大気濃度が低い値を示す場合が多かった。原因としては、加温しない系ではオゾンスクラバー内にたまった水分中にアルデヒド類が溶解したり、オゾンスクラバーが水分によって溶出しその役割を果たさず、捕集したアルデヒド類のヒドラゾン体がオゾンによって分解さ

表-2.1 実大気試料捕集結果 (平均気温 31°C、平均湿度 63% 1998.7.8)

吸引流速 (L/min)	捕集量 (L)	捕集管温度 (°C)	ホルムアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
① 0.05	93	加温なし	17	14
② 0.10	145	加温なし	17	15
③ 0.10	147	35	21	16
④ 0.20	287	35	21	15

表-2.2 実大気試料捕集結果 (平均気温 31°C、平均湿度 56% 1998.7.27)

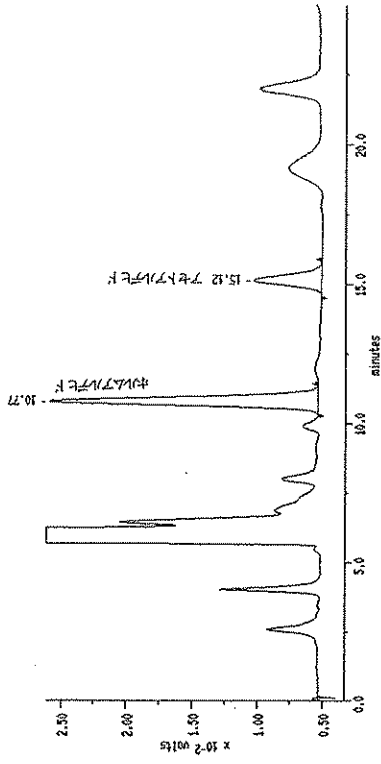
吸引流速 (L/min)	捕集量 (L)	捕集管温度 (°C)	ホルムアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
① 0.10	146	加温なし	23	4.0
② 0.10	145	35	46	6.2
③ 0.20	282	35	44	6.0

表-2.3 実大気試料捕集結果 (平均気温 27°C、平均湿度 71%、雨 1998.7.29)

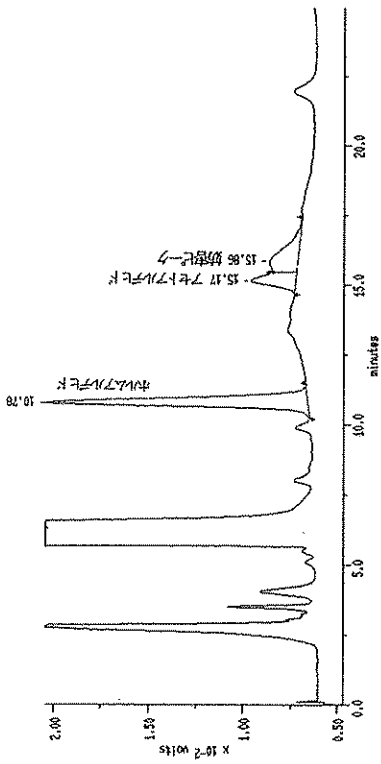
吸引流速 (L/min)	捕集量 (L)	捕集管温度 (°C)	ホルムアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
① 0.15	210	加温なし	9.2	5.6
② 0.18	263	35	11	4.4
③ 0.18	264	35	14	4.6

表-2.4 実大気試料捕集結果 (平均気温 27°C、平均湿度 67% 1999.9.6)

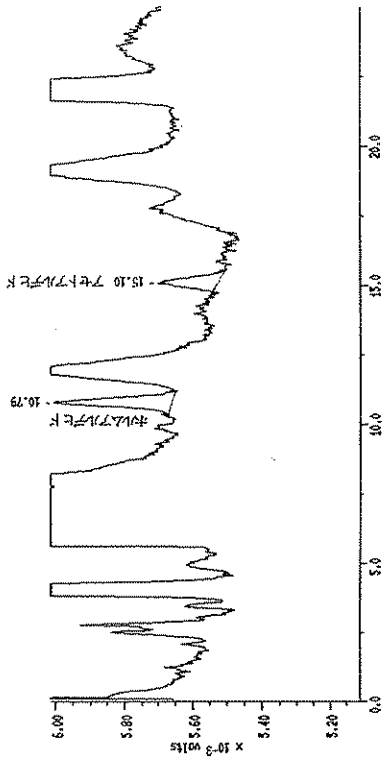
吸引流速 (L/min)	捕集量 (L)	捕集管温度 (°C)	ホルムアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
① 0.50	677	加温なし	7.5	2.4
② 0.50	757	40	10	3.3
③ 0.50	708	40	11	3.4



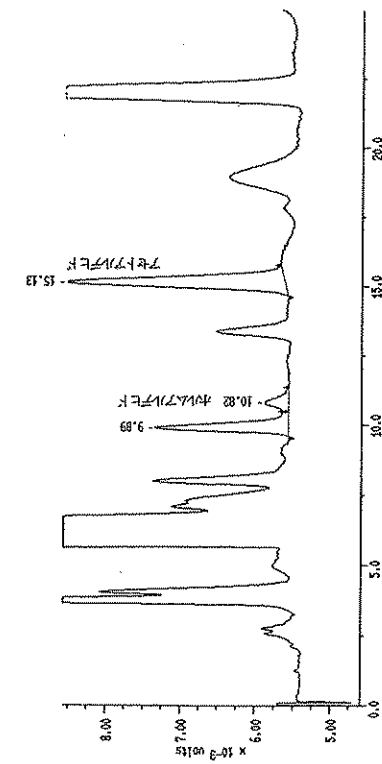
PK#	ID#	Retention Time (minutes)	Type	Peak Height (microvolt)	Peak Area (microvolt-sec)	Area Percent	Code	Base	Solution Conc	Component Name
1	1	10.767	BB	20570.956	427026.41	76.20	EXT	AREA	.61413825	466797711
2	2	15.117	BB	5180.4190	133389.26	25.80	EXT	AREA	.23830122	781797711
TOTAL				25751.355	560465.67					.85243946



PK#	ID#	Retention Time (minutes)	Type	Peak Height (microvolt)	Peak Area (microvolt-sec)	Area Percent	Code	Base	Solution Conc	Component Name
1	1	10.787	BB	13715.477	278769.67	65.50	EXT	AREA	.40127522	446297711
2	2	15.16	BP	2366.3675	64631.189	15.19	EXT	AREA	.11586955	781797711
3	3	15.858	PB	1404.6028	82177.533	19.31				
TOTAL				17564.448	425578.39					.51714274



PK#	ID#	Retention Time (minutes)	Type	Peak Height (microvolt)	Peak Area (microvolt-sec)	Area Percent	Code	Base	Solution Conc	Component Name
1	1	10.792	BB	341.98169	6931.5333	64.48	EXT	AREA	.01110897	466797711
2	2	15.100	BB	175.14827	3819.0839	35.52	EXT	AREA	.00758273	781797711
TOTAL				517.12995	10750.597					.01869170



PK#	ID#	Retention Time (minutes)	Type	Peak Height (microvolt)	Peak Area (microvolt-sec)	Area Percent	Code	Base	Solution Conc	Component Name
1	1	9.892	BP	1764.9170	35698.900	30.35				
2	2	10.817	PB	306.57652	7698.5781	6.54	EXT	AREA	.01220990	466797711
3	3	15.125	BB	2907.2467	74242.283	63.11	EXT	AREA	.13298146	781797711
TOTAL				4982.7402	117639.76					.14519136

図 3-1 雨天時に捕集した試料のクロマトグラム例 (加温なし、上：前段、下：後段)

図 3-2 雨天時に捕集した試料のクロマトグラム例 (加温あり、上：前段、下：後段)

れたりしたためなどの影響により低い値を示したものと考えられる。また、ポンプの性能によっては水分凝縮によって吸引ができなくなり停止してしまう場合もあった。

加温した系では安定した捕集が可能となり、その大気濃度も加温しない系と比較してやや高めの値を示した。これらのことから、加温することによって捕集および分析に対する妨害要因を小さくすることが可能であると考えられる。

#### 4. 考 察

アルデヒド類の調査を行う場合、大気捕集時の気象条件によってオゾンスクラバーの充填剤であるヨウ化カリウムが水分の影響を受けて溶出し、その機能を十分に果たさなくなる、分析時の妨害ピークを生じる、水分凝縮を生じポンプへの負荷を与える、対象物質を水分中に取り込んでしまうなど、捕集時および分析時に様々な悪影響が生じる場合がある。これらの影響を軽減するために捕集管を加温し水分凝縮を防ぐ方法の検討を行った。

オゾンスクラバーおよびDNPH捕集管を気温より $10^{\circ}\text{C}$ ~ $15^{\circ}\text{C}$ 程度加温して実験を行ったところ、水分凝縮や妨害ピークなどの影響を軽減できた。加温しない場合と加温した場合を比較すると、加温した系の大気濃度が高い結果を示した。これは、加温しない系ではオゾンスクラバー内に水分がたまり、アルデヒド類が溶解したり、オゾンスクラバー内のヨウ化カリウムが接続してあるDNPH捕集管に溶出しその役割を果たさず、捕集したアルデヒド類のヒドラゾン体が空気中のオゾンによって分解されたなどが考えられる。ポンプの性能によっては、水分凝縮によって吸引ができなくなり停止してしまう場合もあった。加温することによってそのような影響を防ぐことが出来た。

また、一般的に有機化合物の化学反応は温度が高くなるほどその反応速度は速くなることが知られている。DNPH捕集管内での化学反応も同様と考えられることから、加温することによって水分の影響を取り除くだけでなく、アルデヒド類がヒドラゾン誘導体へと変化し吸着する化学反応速度が上がるものと思われる。加温せずに吸引速度を上げて捕集を行うと、アルデヒド類が反応せずにDNPH捕集管を通過する問題が考えられるが、加温を行うことによってその反応速度が上がり

DNPH捕集管に確実に捕集されることになると考えられる。

これらの結果から、オゾンスクラバーおよびDNPH捕集管を加温することによって、安定した捕集および捕集量の増加の可能性を得た。

また、捕集量を増加させることにより、DNPH捕集管がもともと持っているブランク値の影響を相対的に小さくすることが可能となる。現在、環境庁が定めた分析時の目標定量下限値をクリアすることが困難であるが、大気捕集量を増加させることにより分析時の定量下限値を小さくできるため、目標定量下限値に近づけることが可能となる。現在EPAの発ガン性リスク濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の $10^{-5}$ リスク濃度のさらに $1/10$ を分析時に達成しなければならない目標定量下限値として、ホルムアルデヒドが $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$ (暫定値 $0.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、アセトアルデヒドが $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定されている。現行の捕集方法のように $0.1\text{L}/\text{min}$ で24時間の捕集であると1999年度の実大気調査<sup>5)</sup>ではホルムアルデヒドの定量下限値が $0.3\sim 1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり、アセトアルデヒドの定量下限値が $0.5\sim 2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるから、捕集量を5倍にすることが可能となればホルムアルデヒドで $0.06\sim 0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドで $0.1\sim 0.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ と定量下限値を小さくでき、アセトアルデヒドでは目標定量下限値をクリアし、ホルムアルデヒドにおいては暫定値をクリアし、目標定量下限値に近づくことになる。

さらに、捕集量が増加することにより分析感度、分析の信頼性が向上する。

現行の捕集法は、水分の影響があるため捕集量を多くすることは不可能であるため、 $0.1\text{L}/\text{min}$ の流速で24時間という少ない大気捕集量となっている。加温捕集法により水分凝縮の影響を取り除くことが可能となれば捕集量を増加でき、DNPH捕集管が持つブランクの影響を相対的に小さくし、分析感度を向上させることが期待される。

今回、オゾンスクラバーおよびDNPH捕集管を加温することによって、アルデヒド類の捕集方法を改善することが可能と考えられたが、捕集量を増加させることによる破過量の検討をする必要がある。また、今回の加温温度は大気温度から $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 高い $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 程度であったが、DNPH捕集管の使用可能温度が $100^{\circ}\text{C}$ までということなので、さらに加温したほうが良好なものにな

るのか、気温に対してやや高い温度に保てば良いのかなど、実用化するにはさらに詳細な検討が必要かと思われる。

現在、(株)ガステックや日本ウォーターズ(株)から発売されている DNPH 捕集管用の加温装置が実用化し、発売されている。本検討結果からも加温捕集が良好な捕集法と考えられるため、今後、アルデヒド類捕集方法のマニュアルに加温捕集方法を加えることも検討する必要があると考えられる。その際にはさらに加温と DNPH 捕集管の反応速度との関係等を検討する必要がある。

## 5. 要 約

環境大気中のアルデヒド類濃度を測定する方法は、オゾンスクラバーの後ろに DNPH 捕集管を2個接続して捕集する方法がマニュアルに記載されている。しかしながら、この方法では雨天時や高温多湿の時期に捕集を行うと水分凝縮が起り、捕集および分析に妨害をおよぼすことがあり、問題となっている。

本研究では、この水分凝縮の影響を軽減するといわれている加温捕集法の検討を行い、水分の影響を軽減することが出来た。さらに、水分の影響を軽減できたことから大気捕集量の増加が可能と

なり、ブランクの影響の低減化、分析感度の向上を図ることも可能となった。また、加温操作によりアルデヒド類と DNPH との反応速度が従来よりも上がると考えられることから、低温での捕集時に捕集管内で反応せず通過する可能性を抑えることも可能と思われる。

## 6. 参考文献

- 1) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会 (1997) : 有害大気汚染物質測定の実際, (財)日本環境衛生センター, pp172-220
- 2) 近藤隆之、奥村秀一、大西勝典、杉森将人 (1998) : 加温装置を用いたアルデヒド類捕集法の検討, 第39回大気環境学会年会発表要旨集, p304
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課 (平成9年) : 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, pp48-54
- 4) 株式会社ガステック (1999) : アルデヒドサンプリング用加温装置の特性, 製品性能報告, pp6
- 5) (財)日本環境衛生センター (平成12年) : 平成11年度有害大気汚染物質総合対策推進事業結果報告書, pp21-66