

固体反応管法 (アルカリビーズ法) による

大気中低級脂肪酸の分析法の検討

Gas chromatographic analysis of free fatty acids
by the reactor tube method

仲山 伸次* 石黒 智彦* 重田 芳廣*

Shinzi Nakayama, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

1 緒言

酢酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸などの低級脂肪酸は, 悪臭成分として代表的なものである。

大気中低級脂肪酸の選択捕捉の方法として, アルカリ濾紙法¹⁾, アルカリ溶液捕集法²⁾, および固体反応管法 (アルカリビーズ法)³⁾等が報告されている。アルカリ濾紙法, アルカリ溶液捕集法では, 捕集試料の一部しかガスクロマトグラフに導入することができないため, ppb 程度の低濃度の分析は, 困難であった。これに対し, 固体反応管法は捕集試料全量を導入することができるため, 低濃度の脂肪酸の分析が可能である。水酸化ストロンチウムを捕捉試薬, ギ酸を遊離試薬として用いた検討した結果, ppb オーダーでの分析を可能とすることができた。また, その他いくつかの所見を得たので報告する。

2 分析方法

2-1 方法の概要

水酸化ストロンチウムをコーティングしたガラスビーズに試料ガスを通し捕集する。これに酸性ガス (ギ酸) を通し低級脂肪酸を遊離, 追い出し, 液体酸素で冷やしたコックなし GC 試料管に濃縮する。その後, ガスクロマトグラフに導入, 分析を行う。

2-2 採取方法

よく洗浄したガラスビーズ (15~28mesh) に水酸化ストロンチウムを 1 wt % コーティングする。これを図 1 に示した試料採取管 (径 1.5cm, 長さ 5cm) に 2cm の高さに充てんする。試料採取前に蒸留水 500 μ l をピペットでビーズ上に滴下する。この採取管中に試料ガスを

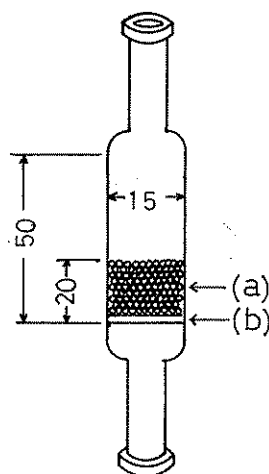


図 1 試料採取管
(a) ガラスビーズ
(b) ガラスフィルタ

通し捕集する。なお, 吸引速度は 10 l/min とした。

2-3 遊離回収方法

試料を捕集した採取管を遊離回収装置 (図 2) に接続する。まず, GC 試料管を接続しない状態で採取管を 150°C にあたため, 不純物を除去した窒素ガスを 3 l 流しビーズを乾燥する。次いで GC 試料管を接続, 180°C にあたためた酸化室より 20% ギ酸 50 μ l を注入する。再び窒素ガスを 3 l 流し, 試料を GC 試料管に再濃縮する。濃縮した GC 試料管を, キャリヤーガス流路に三方コックを介してのバイパス流路を備えたガスクロマトグラフに接続, 温度を上げ (150°C), 試料を導入し分析を行う。なお, コックなし GC 試料管中には chromosorb W AW を充てんした。

2-4 試薬

ギ酸: 特級 岩井化学薬品製

* 日本環境衛生センター 公害部特殊公害課
Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

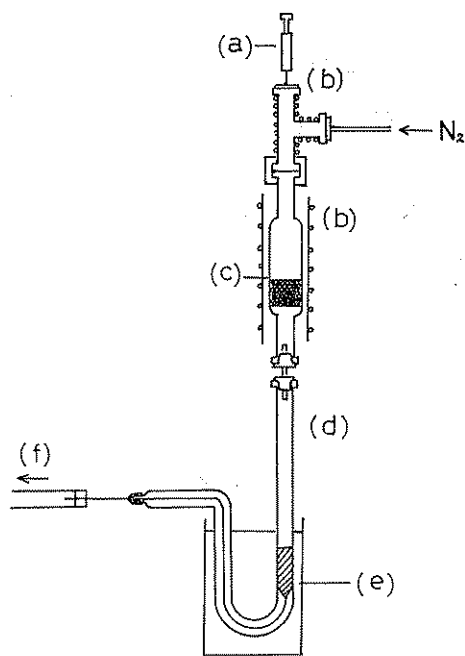


図2 遊離回収装置

- (a) 遊離試薬注入用マイクロシリンジ
 (b) ヒーター (c) 試料採取管 (d) コックなし GC 試料管 (e) 液体酸素
 (f) ポンプ

水酸化ストロンチウム：特級 関東化学製
 酢酸，プロピオン酸，酪酸，イソ酪酸，吉草酸，イソ吉草酸：いずれも特級 和光純薬製

2-5 分析条件

装置：日立063型ガスクロマトグラフ
 検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)
 カラム：Chromosorb 101, 60~80mesh,
 2m×3mmφ, ガラスカラム
 カラム温度：50°C→230°C
 昇温，15°C/min
 インジェクション，ディテクタ温度：250°C
 キャリヤガス：N₂ 110ml/min
 Air：60ml/min
 H₂：40ml/min

3 分析条件の検討

3-1 遊離試薬の選択

遊離試薬として，塩化水素ガス，トリクロル酢酸，シュウ酸，リン酸，ギ酸の5つについて検討を行った。これらの試薬は，すべて酢酸より解離定数が大きく，かつ取り扱いやすいことより検討の対象とした。塩化水素ガ

スの場合，高濃度試料に対しての遊離回収は良好であったが，低濃度試料に対してはブランクが無視できなくなり定量が困難であった。しかし，試料量5μg(平均)以上では十分定量することができた。ただ，強酸であるため，カラムの劣化，ステンレス針の腐食等の問題点が生ずる。トリクロル酢酸は，装置に用いているシリコンリングを劣化させ，そのためかブランク値が高く定量不可能であった。シュウ酸，リン酸については，ブランクは少なかったが遊離率が悪く適当でなかった。ギ酸については，遊離回収率もよく，ブランクも少なかった。以上の点より，遊離試薬としてギ酸を用いることとした。

3-2 カラムの選択

遊離試薬としてギ酸を用いるため，ギ酸と他の成分との分離のよいカラムを選択する必要がある。このため，FAL-M (POSE+PEG 20M)，PEG 20M，Reoplex 400，DEGS，Chromosorb 101の5つについて比較検討した。FAL-M はギ酸のリテンションタイムが酢酸の後になるため，酢酸のピークが消え酢酸が定量できなかった。プロピオン酸については，高濃度の場合にはよいが，低濃度の場合ギ酸のテーリングのすそにかくれ，定量が不可能になる。PEG 20M の場合は，ギ酸と酢酸のリテンションタイムがほぼ重なり不都合であった。Reoplex 400，および DEGS の場合は，通常分離は良好であるが，本実験の場合，ギ酸が他の成分に比べて過多であるため，酢酸のリテンションタイムが移動し，ギ酸のピークに酢酸のピークが吸収されてしまい，酢酸のピークが現われないこととなってしまった。Chromosorb 101 は以上のカラムに比べると，ギ酸と他の酸との分離がよく，ギ酸を加えることによる変動も少なかった。従って，本実験では，Chromosorb 101をカラムとして用いることにした。

3-3 脂肪酸追い出し効率

コックなし GC 試料管における脂肪酸の追い出し効率を求めた。表1に示す。なお，ここで用いた各成分の標準試料量は次のとおりである。以後の検討実験においては，同じ標準試料を用いた。

高濃度用標準試料：酢酸 31.5μg，
 プロピオン酸 29.8μg，酪酸 28.7μg，
 イソ酪酸 28.5μg，吉草酸 28.2μg，
 イソ吉草酸 27.8μg。

低濃度用標準試料：酢酸 1.89μg，
 プロピオン酸 1.18μg，酪酸 574ng，
 イソ酪酸 570ng，吉草酸 564ng，
 イソ吉草酸 556ng。

表 1 コックなしGC 試料管の追い出し効率(%)

	酢酸	プロピオン酸	イソ酪酸	酪酸	イソ吉草酸	吉草酸
高濃度用標準試料	101	96.1	91.0	99.5	92.8	96.8
低濃度用標準試料	88.1	93.1	95.7	98.5	93.1	91.9

3-4 追い出し流量

遊離追い出しにおける窒素ガスの最適流量を求めるための検討を行った。180°C に暖めた気化室より3-3において示した高濃度用標準試料を入れ1l 窒素ガスを流し、アルカリビーズに捕集させる。次に2-3で述べた操作と同様にギ酸を加え採取管を150°C に暖め、窒素ガスを1l 流し、GC 試料管に濃縮する。次いで、この採取管中を同様に1l 流し濃縮する。この操作をくり返し追い出し流量が1l, 2l および3l のそれぞれにおける低級脂肪酸の回収率を求めた。その結果、表2に示されるように、追い出しに必要な流量は3l であった。

表 2 追い出し流量による回収率の変化(%)

追い出し流量	1l	2l	3l
プロピオン酸	38	64	100
酪酸	36	65	100
吉草酸	34	62	100

3-5 遊離用ギ酸濃度およびビーズ充てん層高さの影響

遊離用ギ酸濃度、充てん層高さを変えて各々分解回収率を求めた。表3に示す。この結果より、充てん層の高さは、回収率に大きな影響を与えないことが示された。また、遊離試薬としてのギ酸は、20%水溶液50μl 用いることとした。なお、ギ酸をうすめないで、同量に相当するギ酸10μl で遊離回収を行ったところ、平均75%と遊離回収率の低下がみられた。

表 3 ギ酸濃度、充てん層高さによる回収率の変化(%)

ギ酸の濃度(%)	33	33	33	20	20	11
充てん層高さ(cm)	0.5	1	2	1	2	1
プロピオン酸	92.7		112	106	903	65.9
酪酸	84.3	97.3	99.3	95.0	90.4	93.6
吉草酸	94.0	99.3	100	107	111	107

3-6 遊離回収率

前節の検討結果に基づいて、高濃度用、低濃度用標準試料を用いて、遊離回収率を求めた。その結果を表4に示す。低濃度用において若干のばらつきがみられるが、

表 4 遊離回収率(%)

	酢酸	プロピオン酸	イソ酪酸	酪酸	イソ吉草酸	吉草酸
高濃度用標準試料	94.3	90.3	99.8	91.2	94.4	97.7
低濃度用標準試料	80	87.9	90.5	109	75.1	107
	107	82.7	82.1	108	97.0	99.2

ギ酸による分解が十分になされていることが示された。

3-7 捕集条件

捕集における流速の影響とビーズ充てん層の高さによる影響を調べるために、条件を変えて、それぞれにおける捕集効率を求めた。本実験に用いた装置を図3に示す。活性炭で不純物を除去しバッグに入れた空気を通して、180°C にあたためた気化室よりマイクロシリ

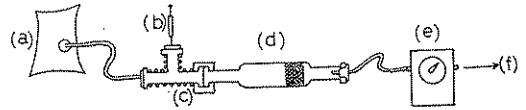


図 3 捕集実験装置

(a) バッグ (b) マイクロシリジ (c) ヒータ (d) 試料採取管 (e) 流量計 (f) ポンプ

ジで試料を注入し捕集する。その後2-3と同様に遊離回収操作を行い、注入量と比較して捕集率を求めた。結果を表5に示す。なお、充てん層の高さは1cm, 2cm, 流量は、5, 10, 20 l/min について行い、3分間に相当する空気量を通した。この結果、充てん層の高は2cm

表 5 流速、充てん層高さによる捕集率の変化(%)

流 速 (l/min)	5.5	10	10	20	20
充てん層高さ(cm)	1	1	2	1	2
プロピオン酸	89.7	94.3	93.6	61.7	92.0
酪酸	77.8	90.4	89.9	60.9	85.9
吉草酸	83.3	99.6	93.3	79.7	92.9

(5g) が適当であった。また、流量は20 l/min においてもよい結果が出たが、通常のポンプの性能を考慮して実際のサンプリングの場合は10 l/min で行うこととした。なお、ビーズに水を含ませないで捕集率を求めたところ、プロピオン酸57%、酪酸58%、吉草酸77%と捕集率の低下がみられた。

3-8 再現性

本法における再現性をみるために、3-6と同様の方法により、捕集回収実験をくり返し行い、回収率およびくり返し精度を求めた。結果を表6に示す。変動係数は10%以下であり、環境大気分析として、十分な精度であ

表 6 捕集回収率および変動係数

		酢酸	プロピオン酸	イソ酪酸	酪酸	イソ吉草酸	吉草酸
捕集回収率(%)	1回	103	98.0	85.3	90.2	95.7	105
	2回	106	103	98.7	97.5	109	112
	3回	91.5	90.2	85.8	76.2	91.1	90.6
	4回	104	95.9	88.4	85.3	99.5	99.6
	5回	97.8	92.2	89.0	78.5	89.1	89.9
平均(%)		100	96.9	89.4	85.5	96.9	99.4
変動係数(%)		5.9	7.2	6.0	10.2	8.2	8.6

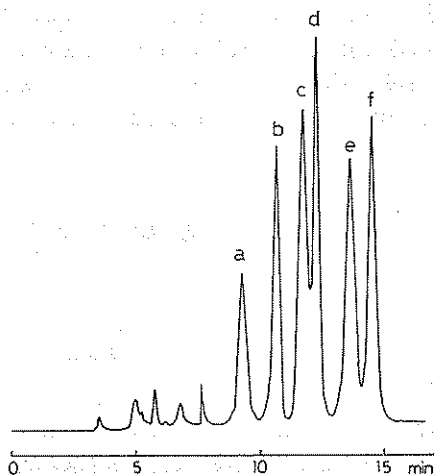


図 4 遊離回収後のクロマトグラム

a : 酢酸 b : プロピオン酸 c : イソ酪酸
d : 酪酸 e : イソ吉草酸 f : 吉草酸

る。なお、試料は 3-3 に示した高濃度用標準試料を用いた。遊離回収後のクロマトグラムを図 4 に示す。

3-9 定量限界

固体反応管法における定量限界は、分析操作過程に生じるブランクに大きく影響を受ける。図 5 (a) に低濃度用標準試料を用いたときの遊離回収後のクロマトグラム、(b) にこのときのブランクのクロマトグラムを示す。(b) のクロマトグラム上において、各成分に相当する量は、酢酸 323ng、プロピオン酸 98ng、イソ酪酸 0、酪酸 60ng、イソ吉草酸 40ng、吉草酸 65ng と計算される。このことから判断して、本法により正確に定量でき得る量は、酢酸、プロピオン酸が 1 μ g 以上、その他の成分は 0.5 μ g 以上であると考えられる。

4 応用例

本法を用いて、へい獣処理工場環境において実施した例を示す。その結果、酢酸、プロピオン酸、酪酸が顕著な検出成分であった。濃度は、酢酸 25.7ppb、プロピオ

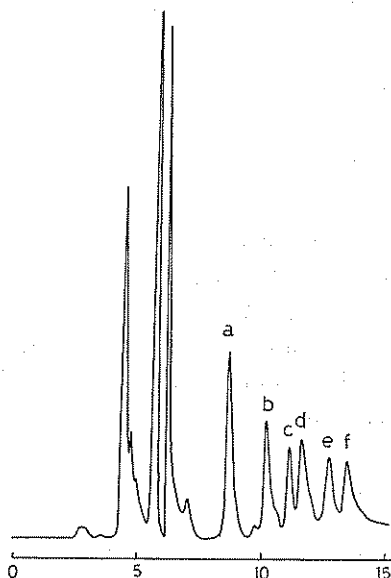


図 5 (a) 遊離回収後のクロマトグラム

a : 酢酸 b : プロピオン酸 c : イソ酪酸
d : 酪酸 e : イソ吉草酸 f : 吉草酸

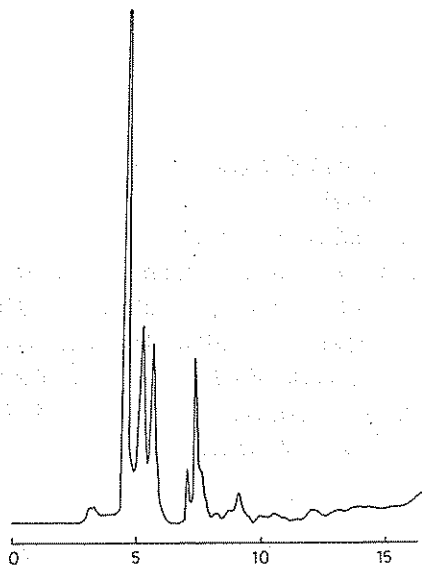


図 5 (b) ブランクのクロマトグラム

ン酸 6.3ppb、イソ酪酸 1.5ppb、酪酸 5.0ppb、イソ吉草酸 1.4ppb、吉草酸 0.8ppb、イソカプロン酸 1.6ppb、カプロン酸 1.1ppb であった。なお、クロマトグラムを図 6 に示す。

5 まとめ

本実験で用いた低濃度用標準試料は、採気量 100 l と

酸の閾値が $1/10$ ppb オーダーであることから、ブランクを少なくし、 $1/10$ ppb 定量するため、カラム、遊離装置等の検討を今後加える必要がある。

引用文献

- 1) “悪臭物質の測定に関する研究” (昭和47年度環境庁委託研究報告書), p. 111, 日本環境衛生センター, 1973.
- 2) 岡林南洋, 石黒智彦, 長谷川隆, 重田芳広: ガスクロマトグラフによる大気中低級脂肪酸の定量, 分析化学, 25(7): 436-440, 1976.
- 3) “悪臭物質の測定に関する研究” (昭和47年度環境庁委託研究報告書), p. 103, 日本環境衛生センター, 1973.

Summary

Application of the reactor tube method for the analysis of free fatty acids is described. Free fatty acids are collected in a sampling tube packed with glass beads coated with strontium hydroxide at the rate of 1 wt %. These free fatty acids are freed with formic acid, condensed in the cockless GC-sampling tube cooled by liquid oxygen, and then injected into GC with FID. With this method, free fatty acids can be detected in parts per billion in ambient air.

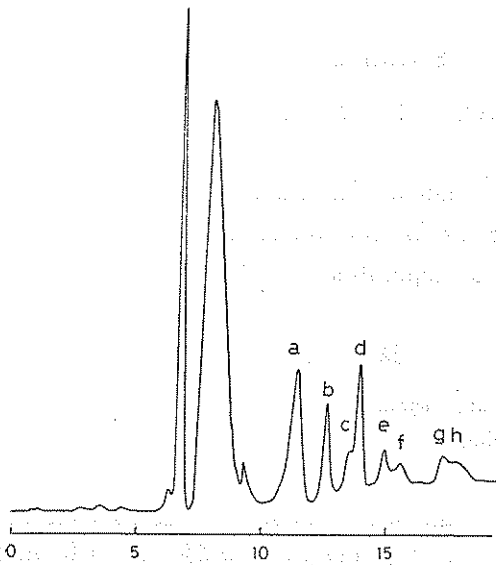


図6 へい獣処理工場環気のクロマトグラム
a: 酢酸 b: プロピオン酸 c: イソ酪酸
d: 酪酸 e: イソ吉草酸 f: 吉草酸
g: イソカプリン酸 h: カプリン酸

して、酢酸7.5ppb, プロピオン酸3.8ppb, 酪酸1.6ppb, 吉草酸1.3ppb に相当する。従って、1ppb 以上であれば本法により十分定量できる。しかしながら、ガスクロマトグラフの感度としては、あと10倍余裕がある。脂肪