

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 第2報

Gas chromatographic analysis of free fatty acids by the reactor tube method (2)

仲山 伸次* 石黒 智彦* 重田 芳廣*

Shinzi Nakayama, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

1 結 言

アルカリビーズ法による低級脂肪酸の分析方法については、筆者らがすでにその一部を報告した。本研究では、先の分析法の問題点であった (i) ブランク値を減らすこと、(ii) 定量下限を下げることで、以上2点の改良および分析法の簡便化を図った。既報の方法である2段階濃縮法をやめて、採取管から試料を直接ガスクロマトグラフに導入する方法を用いた。酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸、イソ吉草酸、n-吉草酸について検討を行った結果、酢酸においては1ppb、他の成分については0.1ppb以上で精度よく分析することが可能となり、また分析方法も既法に比べて簡略化することができた。下水処理場、センター屋上での採取例と共に以下報告する。

2 試薬および装置

2-1 試薬

アルカリビーズ：塩酸、ついで蒸留水で十分洗浄後乾燥させたガラスビーズ (15~28 mesh) に特級水酸化ストロンチウムを1wt%コーティングして作製した。

ギ酸：特級、岩井化学薬品製

試薬20 μ lをマイクロシリンジでガスクロマトグラフに注入して、被検成分の位置にピークのないことを確認して用いた。

分析条件検討用標準液：酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸、イソ吉草酸、n-吉草酸 (いずれも特級) 各々50 μ lを水に溶かし100mlにしたものを用いた。

2-2 装置

* 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

Table 1 Operation condition of gas chromatograph

Column	H ₃ PO ₄ 2% on chromosorb 101 60~80 mesh 3m x 3mm ϕ
Temperature	Column: 50°C→250°C 15°C/min Injection port: 250°C Detector: 250°C
Carrier gas	N ₂ 110 ml/min
Air	60 ml/min
Hydrogen	40 ml/min
Detector	PID

ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器を備えた日立063を用いた。分析条件を Table 1 に示す。

試料採取管：環境庁告示47号に示されたステンレス分析用のテナックス管と同じガラス管 (内径5mm、長さ18cm) を用い、中にアルカリビーズを12cmの長さ (3g) に充てんした。概略を Fig. 1 に示す。

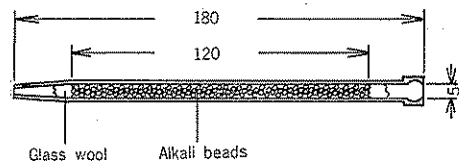


Fig. 1 Sampling tube

試料捕集実験装置：試料導入部および気化部 (3cm ϕ x 15cm) を備えたガラス製の標準ガス発生装置に、試料採取管、乾式流量計、真空ポンプを接続したものを用いた。なお標準ガス発生装置は180°Cに加熱して用いた。装置を Fig. 2 に示す。

3 分析法

3-1 試料採取方法

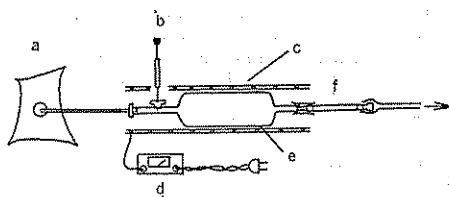


Fig. 2 Standard gas sampling apparatus
 a: Tedler bag b: Micro syringe
 c: Heater d: Thermoregulator
 e: Vaporization room f: Sampling tube

試料採取管と軽便な真空ポンプと乾式流量計を接続して試料を採取した。吸引速度は 2 l/min とした。

3-2 試料導入方法

ガスクロマトグラフに先の試料を導入する前に、採取管中の他の有機物を除去するために、採取管を 180°C に加熱した状態で不純物を除去した窒素ガスを 1 l 流す。その後、採取管に注射針、シリコンゴム栓を付けた状態で、シリコンゴム栓口よりマイクロシリンジでギ酸 20 μl 注入する。そして、通常のテナックス管の導入方法と同じ操作で、試料管を 180°C に加熱しガスクロマトグラフに導入、分析を行う。

3-3 定量方法

低級脂肪酸のガスクロマトグラフによる分析は、James 以来多くの報告が行われているように、カラムへの吸着が一つの問題であった。本実験で用いたクロモソルブ 101 も低濃度において若干の吸着がみられる。そのため標準試料のガスクロマトグラフへ導入は、ギ酸 20 μl といっしょに行った。定量は半値幅法により行った。

4 分析法の検討および考察

4-1 遊離試薬ギ酸の注入量の検討

試料採取管の入口に、マイクロシリンジで標準溶液を 10 μl 注入し 1 l 通気させ標準試薬を採取管に反応捕集させる。その後ギ酸注入量を 2.5 μl, 5 μl, 10 μl, 20 μl, 30 μl と変化させて本法で分析を行い各々回収率を求めた。結果を Fig. 3 に示す。ここに示されたように、ギ酸注入量が 20 μl 以上あれば遊離回収率が 100% であることがわかった。なお、ビーズ充てん長さを 5 cm, 3 cm にしたところ、必要なギ酸の量は、各々 10 μl, 5 μl であった。

4-2 アルカリビーズ充てん量の検討

前述した捕集実験装置を用い、マイクロシリンジで標準溶液 10 μl を 1 分間で注入、2 l/min の流速で 20 l 通気させたとき、アルカリビーズの充てん長さを 3 cm, 5 cm, 8 cm, 10 cm, 12 cm に変えたときの捕集回収率

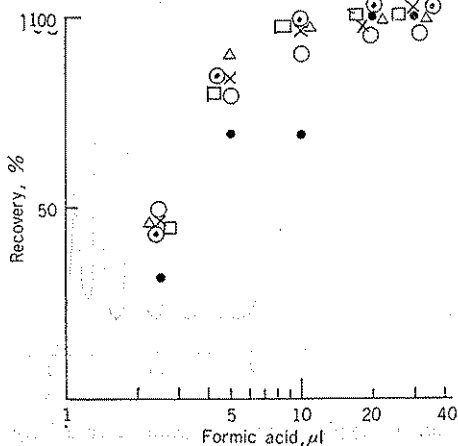


Fig. 3 Effect of formic acid on recovery
 ●: Acetic acid ×: Propionic acid
 ○: Butyric acid △: Isobutyric acid
 □: Isovaleric acid ⊙: Valeric acid

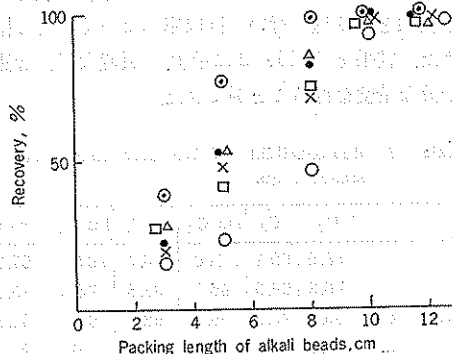


Fig. 4 Recovery and packing length of alkali beads

●: Acetic acid ×: Propionic acid
 ○: Isobutyric acid △: Butyric acid
 □: Isovaleric acid ⊙: Valeric acid

を求めた。その結果、10 cm 以上であれば 100% 捕集が可能であることがわかった。本法では余裕をもたせて、充てん長さを 12 cm とすることを基準とした。実験結果を Fig. 4 に示す。

4-3 吸引流速の検討

本法では試料採取の吸引流速は、採取管の抵抗および試料採取用の真空ポンプの性能において 2 l/min が限度であった。また、容量の大きい真空ポンプを用いて、3 l/min の流量で捕集実験を行ったところ、80% 台であり回収率の低下がみられた。以上より 2 l/min を本法の吸引流速の基準とした。なお、本実験のクロマトグラム例を Fig. 5 に示す。

4-4 再現性

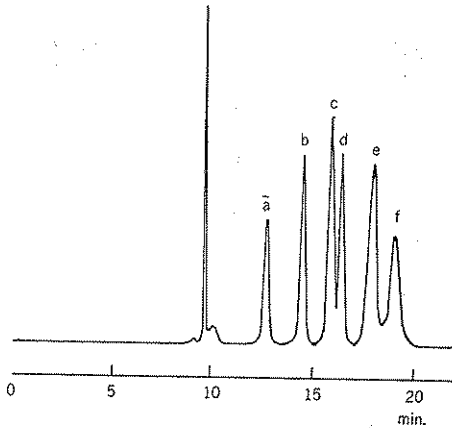


Fig. 5 Typical chromatogram of free fatty acids

- a: Acetic acid b: Propionic acid
- c: Isobutyric acid d: Butyric acid
- e: Isovaleric acid f: Valeric acid

本法の再現性を調べるために、4-3と同様の方法で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 Table 2 に示す。環境大気分析法として十分な精度を得ることができた。

Table 2 Reproducibility of free fatty acids from standard gas

	C ₂	C ₃	Iso C ₄	n- C ₄	Iso C ₅	n- C ₅
Recovery (%)	88.9	99.1	100	96.4	97.3	97.3
	96.3	96.9	96.7	95.8	96.8	95.6
	96.3	90.3	96.4	98.0	92.2	94.3
	87.7	100	99.3	99.2	101	93.9
	96.1	93.8	98.5	99.2	97.6	94.6
Average (%)	93.1	96.0	98.2	97.7	96.7	95.1
Coefficient of variation (%)	4.70	4.17	1.62	1.62	2.91	1.44

C₂: Acetic acid 5.25 μg, C₃: Propionic acid 4.97 μg
 IsoC₄: Isobutyric acid 4.75 μg, n-C₄: Butyric acid 4.80 μg
 IsoC₅: Isovaleric acid 4.63 μg, n-C₅: Valeric acid 4.70 μg

4-5 定量限界

本法において、酢酸のブランクが100ng 前後、その他の成分については20 ng 程度のベースラインのドリフトがみられる。後者については、使用カラムの吸着性に帰因するものと考えられる。したがって採取量100l において、酢酸については1 ppb、その他の酸について0.1ppb 以上十分に定量できるものとする。

5 応用 例

5-1 下水処理場排ガス中の低級脂肪酸の分析

Table 3 Free fatty acids in exhaust gas of sewerage

	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Isobutyric acid
Grit chamber	1.2	0.2	0.1	0.6
Airlift tank	0.7	0.1	0.3	0.1

(ppb)

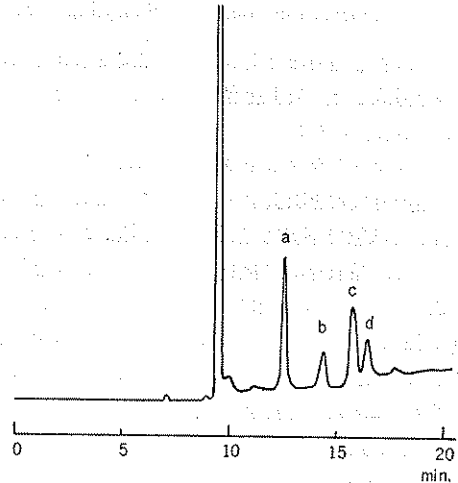


Fig. 6 Chromatogram of exhaust gas(aeration tank)

- a: Acetic acid b: Propionic acid
- c: Isobutyric acid, d: Butyric acid

本法を用いてF 市下水処理場の沈砂池排気ガスおよび曝気槽排気ガスを100l 採取し、分析を行った。結果を Table 3 に、そのときの曝気槽排ガスのクロマトグラムを Fig. 6 に示す。

5-2 川崎市環境大気中の低級脂肪酸の分析

本センター屋上において、環境大気を採取した。被検成分濃度が低いと思われるため、採気量は、230l、500l と多めに採取した。結果を Table 4 に示す。また同時、

Table 4 Free fatty acids in urban air (Kawasaki)

Sampling date	concentration volume	Acetic acid	Propionic acid
5 June, 1978	230 l	0.9	0.08
6 June, 1978	500 l	0.5	0.09
7 July, 1978	500 l	1.4	0.13

(ppb)

炭化水素分析用として用いられているテナックス捕集管に採取した試料のクロマトグラムを、脂肪酸のクロマトグラムと併せて Fig. 7 に示す。2つのクロマトグラム

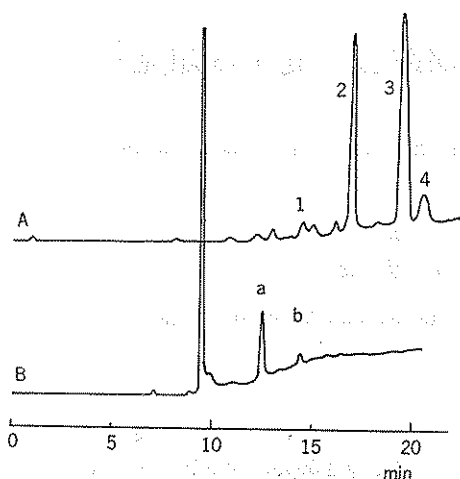


Fig. 7 Chromatograms of urban air (Kawasaki)

A: Sampled by Tenax-GC, concentration volume: 50%

1: Benzene, 2: Toluene 3: Ethylbenzene+m, p-Xylene, 4: o-Xylene

B: Sampled by alkali beads, concentration volume: 230%

a: Acetic acid, b: Propionic acid

を比較することにより、本法の選択性が示されている。なお、低級脂肪酸はとくに光化学スモッグの最終生成物と考えられているが、本結果がこれによるものかはこのだけのデータから述べることができない。詳しい追試が必要である。

6 ま と め

先に報告した固体反応管法のその後の改良について述

べた。その結果、分析精度の向上、分析方法の簡便化に成功し、酢酸は1 ppb以上、その他の脂肪酸は0.1 ppb以上で検出可能となった。

引用文献

- 1) 日本環境衛生センター：悪臭物質の測定に関する研究報告書（昭和47年度環境庁委託研究），103～110，1973。
- 2) 仲山伸次，石黒智彦，重田芳廣：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，日環せ所報，No. 3：79～83，1976。
- 3) Cochrane, G. C.: A review of the analysis of free fatty acids ($C_2 \sim C_8$). J. Chromatog., 13: 440～447, 1975.

Summary

This paper describes the improvements in the reactor tube method previously reported. Free fatty acids (FFA) were collected in a sampling tube with alkali beads coated with strontium hydroxide at the rate of 1 wt% and the Tenax glass sampling tube was used. FFA were freed by 20 μ l of formic acid and injected directly into the gas chromatograph with FID. The reproductive rate of FFA in this method was fairly high. Acetic acids could be detected in ppb levels and other acids in 0.1 ppb levels more easily than the former method. The present method was applied to the determination of FFA in exhaust gas of sewerage and in urban air (Kawasaki), and good results were obtained.