大気中のクロトナルデヒドのキャピラリーガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる定量

神浦 俊一¹⁾, 田島 裕子¹⁾, 中原 武利²⁾

¹⁾大阪市立環境科学研究所 (〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8 番34号)

²⁾大阪府立大学工学部 (〒593-8231 堺市学園町 1 番 1 号)

[平成10年 9 月 9 日受理]

Determination of Crotonaldehyde in Air by Capillary Gas Chromatography/Mass spectrometry

Toshikazu KAMIURA¹⁾, Yuko TAJIMA¹⁾, and Taketoshi NAKAHARA²⁾

¹⁾Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences
(8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026)

²⁾Department of Applied Chemistry, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593-8231)

[Received September 9, 1998]

Summary

An analytical procedure using two cartridges coated with 2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH) in series has been developed for the determination of crotonaldehyde in air. Air sample was collected on the DNPH-silica cartridge with an ozone scrubber, which was heated with a pocket heater to remove the loss of crotonaldehyde. The detection limit and quantification limit for crotonaldehyde were 4 and 14 ng/m³, when air sample was collected at 0.1 ℓ/min for 24-h. The warming effect with a pocket heater was also observed in the case of formaldehyde and acetaldehyde.

Key words: Crotonaldehyde, capillary gas chromatography/mass spectrometry, DNPH-silica cartridge, warming effect

1. はじめに

大気中のカルボニル化合物は不完全燃焼や炭化水素の大気中での光化学反応によって生じる汚染物質あるいは中間体としてその存在が注目されている¹⁻³⁾。これらのカルボニル化合物は多くは、大気の酸化過程に重要な役割を果たし、また毒性も強く、変異原性ならびに発ガン性を有する物質も多い。したがって、大気中のカルボニル化合物の定量は非常に重要である。

わが国においては、すでに平成9年4月から有害化学

物質による人の健康影響を未然に防止するため、国や地方自治体において様々な有害化学物質環境モニタリングが実施されている。この中でホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの日常分析法には、市販固体吸着管を用いる2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 誘導体をHPLC-UV法により分析する方法が広く採用されている。

上述したように、カルボニル化合物の分析法としてはDNPH誘導体のHPLC-UV法が最もよく使用されてきた⁴⁻¹⁰⁾。また最近、DNPH誘導体のもつ難揮発性である

という欠点を改善するため、*o*-ペンタフルオロベンジルオキシアミンを用いた誘導体化法が揮発性が高く感度の良い方法として報告されている^{11,12)}。

クロトンアルデヒドはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドと同様にたばこの煙¹³⁾や自動車排ガス¹⁴⁾から排出されるカルボニル化合物であるが、その一般大気環境における挙動はあまり知られていない。ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドと異なり、クロトンアルデヒドの大気中濃度は相対的に低濃度であると予想され、HPLC-UV法やHPLC/ダイオードアレイ検出法による報告例¹⁴⁻¹⁶⁾は見られるが、大気中には非常に多くのカルボニル化合物を含んでいるので、HPLCによる分離が不十分なために過大に評価されている可能性もある。

また、同じ不飽和アルデヒドであるアクロレインのDNPH誘導体は分解しやすいことが報告されている¹⁴⁾ことから、クロトンアルデヒドの安定性についても検討の必要がある。

今回、我々は一般大気環境中のクロトンアルデヒドの分析法として、DNPH含浸シリカカートリッジで捕集後、GC-MSで定量する方法を検討し、良好な結果を得たので報告する。

2. 実験

2.1 装置と試薬

本研究で用いたGC/MSシステムは、HP5890ガスクロマトグラフ（横河ヒューレットパッカード社製）及びDX 303マスマスペクトロメーター（日本電子社製）からなる。そのGC-MSの測定条件をTable 1に示す。

試料の安定性を検討するために島津製作所製LC-5A型高速液体クロマトグラフ及び同社製SPD-1可視/紫外検出器を使用した。カラムとしてオクタデシルシリル基を持つSupelcosil LC-18DBを、移動相として55%アセトニトリル水溶液を2 ml/minで使用し、波長378nmで検出した。また、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについてもオゾンスクラバーの加温の効果を検討するため、カラムとしてZorbax ODSを、移動相として53%

アセトニトリル水溶液を1.2 ml/minで使用し、波長360 nmで定量した。

クロトンアルデヒド（99%）、クロトンアルデヒド-DNPH誘導体（100ppm、アセトニトリル溶液）、DNPH含浸シリカカートリッジ及びオゾンスクラバーはシグマアルドリッチ社から入手した。添加回収実験ではクロトンアルデヒドをエタノールで希釈して使用した。

溶媒として用いるアセトニトリル及び酢酸エチルは残留農薬試験用を用いた。内標準物質のデカノニトリルは特級のものを使用した。

過剰の未反応DNPHを除去するためにイオン交換樹脂であるToyopak IC-SP M（東ソー社製）を充填したカラムを使用した。

2.2 測定方法

大気試料は、Fig. 1に示すように、並列に2本つないだオゾンスクラバーを使い捨てカイロ（13.5cm×10cm、例えばキリダンボ）1枚を2つ折りにしてクランプで挟み込んで保温しながら、0.1 l/minの流速で採取した。採取の間、直列に2本つないだDNPHカートリッジは光による誘導体の分解を防ぐためにアルミホイルで遮光した。

分析用の試料の調製は、あらかじめ5 mlの蒸留水と10 mlのアセトニトリルで洗浄したToyopak IC-SP Mを連結したDNPHカートリッジに注射筒を接続し、アセトニトリル4 mlで溶出して、行った。同様に処理した1本目と2本目のカートリッジからの溶出液を合わせ、

Table 1 Analytical conditions for GC/MS

Gas chromatograph	HP5890 (Yokogawa Hewlett Packard)
Mass spectrometer	DX-303 (JEOL)
Column	DB-5, (0.32 mm x 30 m, df = 0.25 μm)
Carrier gas	He, 0.68 kg/cm ²
Oven temperature	60℃→(15℃/min)→200℃→(3℃/min)→260℃(2 min)
Injection temperature	260℃
Ion source temperature	250℃
Interface temperature	250℃
Ionization energy	70eV
Monitor ion (m/z)	250, 110

Fig. 1 Sampling apparatus

ロータリーエバポレーターで蒸発乾固する。内容物に内標準物質として0.1ppmのデカノニトリルを含む酢酸エチル溶液100 μ lを加え、溶解し、そのうち2 μ lをGC-MSに供した。

市販の100ppmのクロトンアルデヒド-2,4-DNPH溶液をアセトニトリルで希釈して調製した標準溶液も試料と同様に処理する。内標準物質を含む0.25~2.5ppmのクロトンアルデヒド-DNPH標準溶液1~2 μ lをGC-MSに注入し、得られた標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積との比から検量線を作成した。

3. 結果と考察

3.1 オゾンスクラバーと添加回収率

大気中のアルデヒドのDNPHカートリッジによる捕集の際に、ヨウ化カリウム結晶を充填したオゾンスクラバーが、オゾンによるDNPH誘導体の分解を防止するのに有効であることが実証されてきた^{17,18)}。しかしながら、24時間捕集のように長時間のサンプリングにおけるオゾンスクラバーの有効性についてはほとんど報告がない。

Fig. 1に示した捕集装置を2組用い、一方のみに採取開始から30分以内にクロトンアルデヒド(エタノール溶液として)120ngをオゾンスクラバーの直前で注入し(Fig. 1参照)、24時間環境大気を採取した。採取終了後、各2本のDNPHカートリッジからのクロトンアルデヒド-DNPH誘導体濃度をGC-MS法により測定し、注入したクロトンアルデヒドの量と2組のクロトンアルデヒド-DNPH誘導体の定量値の差から添加回収率を求めた。3回の平均で76% (69.7, 77.9, 81.7%)と若干低い値であった。この原因としてTejada¹¹⁾が指摘するようにアクロレインほどではないが、二重結合を持つクロトンアルデヒドも24時間のサンプリング中に幾分、分解がおこるためと思われる。また水分の影響も考えられる。

3.2 オゾンスクラバーの加温

日本では夏期や梅雨時では非常に高温・多湿であり、オゾンスクラバー中のヨウ化カリウムが先端部分で一部溶解し、そのためにアルデヒドの損失がおこる。さらに大気中の水分により、溶解が進むと、溶解した溶液がDNPHカートリッジに混入し、DNPHカートリッジが分解し、赤く変色する。

Kleindienstら¹⁹⁾はヨウ化カリウムでコートしたデニューダー及びヨウ化カリウムスクラバーの能力は大気中の相対湿度に依存することを指摘し、ホルムアルデヒドの損失を避けるためにはデニューダーを50℃に加熱するよう求めている。したがって、本研究では2本並列につないだオゾンスクラバーを使い捨てカイロで加温しながら大気を採取することとした。

Table 2に示すように、冬季のデータでは、使い捨て

Table 2 Atmospheric concentration of crotonaldehyde (ng/m³) at Osaka in 1998

Date(1998)	Warming	No warming	Note
22 Jan.	170	80	a little rainy day
25 Jan.	138	72	
26 Jan.	N.D.*	N.D.	
7 Feb.	777	N.D.	rainy day
9 Feb.	140	N.D.	
10 Feb.	149	61	

* Not detected

カイロを使用した場合、使用しない場合に比べて全般的に高い値を示し、オゾンスクラバーの加温の有効性が分かる。また、夏季及び梅雨時(平成10年6月~8月)でのデータにおいてもFig. 2に示すように、加温したほうが、加温しない場合に比べて高い値を示した。この傾向はFig. 3に示したホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドにおいても認められた。これらのことから24時間の試料採取では、オゾンスクラバー上でのアルデヒド類の損失を防ぐためスクラバーを加温する必要がある。

3.3 検量線と検出限界

Fig. 4に検量線の一例を示す。低濃度領域で吸着がおこるため、幾分曲線となる。一般的にNPDH誘導体のような吸着しやすい物質の場合、あらかじめ予備実験として1~2回試料あるいは標準物質を注入した後に、実際の測定を行う必要がある。

5回繰り返し測定標準偏差(s)から求めた検出限界値(3s)及び定量下限値(10s)は、それぞれ4 ng/m³、14ng/m³であった。

3.4 試料の保存性

24時間サンプリング後、イオン交換樹脂を連結しないで、DNPHカートリッジのみからアセトニトリルにより抽出し、ロータリーエバポレーターで蒸発乾固後、1ppmのクロトンアルデヒド-DNPH誘導体のアセトニトリル溶液を加え、遮光室温時のクロトンアルデヒドの安定性をHPLC-UV法により検討した。Table 3に示すように、1週間程度保存しても、ほとんど変化は見られず、保存性は良好であった。

3.5 大気分析例

Fig. 5に標準物質と大気試料のselected ion monitoring (SIM)によるGC-MSクロマトグラムを示す。Possanziniら²⁰⁾はクロトンアルデヒドは2つのDNPH誘導体を生成すると報告しているが、Fig. 1の2本目のカートリッジの前にクロトンアルデヒドを添加して、24時間大気を採取した後、生成したDNPH誘導体を分析したところFig. 5の標準物質と同じ保持時間に1本のピークのみ

Fig. 2 Concentration of crotonaldehyde with and without warming by a pocket heater

Fig. 3 Concentrations of formaldehyde and acetaldehyde with and without warming

Fig. 4 Calibration curve for crotonaldehyde-DNPH derivatives

y: peak area ratio, x: concentration of crotonaldehyde-DNPH derivative, R^2 : correlation factor.

Table 3 Preservation recoveries (%) of crotonaldehyde-DNPH standard solution and sample spiked with crotonaldehyde

	Storage period(day)						
	1	2	3	4	5	6	8
Standard	100	101	-	101	97	101	101
Sample spiked with crotonaldehyde	99	99	102	102	-	-	103

が検出された。大気試料においてもクロトンアルデヒドのDNPH誘導体ピークは1本であった。DB-5よりも極性の強いカラムであるSPB-50 (30m × 0.32mm, 0.25 μm) で分析するとメインピークの前に小さなピークが現れることから、今回使用したGC条件によってシン型

Fig. 5 GC/MS-SIM chromatograms of the crotonaldehyde-DNPH derivatives

(A): Standard, (B): ambient air. The chromatographic condition; 60 °C to 200 °C at 15 °C/min and then programmed to 260 °C at 3 °C/min followed by an isothermal hold at this temperature for 2 min.

及びアンチ型の立体異性体が重なって1本のピークになったと結論した。

本法によって大阪市立環境科学研究所7階ベランダで測定を行ったところ、クロトンアルデヒドの濃度は0 ~ 0.78 μg/m³であった。この値は Tejada⁽⁴⁾のDNPH/HPLC-

UV 法による $1.0\sim 1.88\mu\text{g}/\text{m}^3$ に比べて少し低い値であった。また、ブラジルの都市大気¹⁵⁾ではメタクロレイン、メチルビニルケトン、クロトンアルデヒドを合わせたC4不飽和脂肪族カルボニル化合物濃度として $0\sim 4.69\text{mg}/\text{m}^3$ (メチルビニルケトン換算)が報告されているが、これに比較しても低値であった。

本研究は環境庁環境保健部環境安全課の業務委託として行われ、1998年3月、第15回環境科学セミナーにおいて発表したものに加筆したものである。

要 約

大気中のクロトンアルデヒドを2,4-ジニトロヒドラジン (DNPH) 含浸シリカカートリッジで捕集し、GC/MSで定量する分析法を開発した。大気試料はクロトンアルデヒドのオゾンスクラバー上での損失を防ぐために、使い捨てカイロにより並列につないだオゾンスクラバーを加温しながら採取した。0.1ℓ/minで24時間、大気を採取した時の検出下限値及び定量下限値はそれぞれ $4\text{ng}/\text{m}^3$ 及び $14\text{ng}/\text{m}^3$ であった。本法により実際の大気を測定したところ、 $0\sim 0.78\mu\text{g}/\text{m}^3$ のクロトンアルデヒドが検出された。また、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドでも使い捨てカイロによる加温効果が認められた。

文 献

- Grosjean, E., Grosjean, D., Fraser, M. P. and Cass, G. R.: Air quality model evaluation data for organics. 2. $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ carbonyls in Los Angeles air. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2687-2703 (1996)
- 坂本和彦, 小島登貴子, 原 誠志, 大塚壮一, 岩本一星, 八巻直臣: 夏季における大気中脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドの一次排出と二次生成. 環境化学, **3**, 729-737 (1993)
- Carlier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G.: The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review. *Atmos. Environ.*, **20**, 2079 (1986)
- Van Langenhove, H. R., Van Acker, M. and Schamp, N. M.: Quantitative determination of carbonyl compounds in rendering emissions by reversed phase high performance liquid chromatography of the 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Analyst*, **108**, (1983)
- Takami, K., Kuwata, K., Sugimae, A. and Nakamoto, M.: Trace determination of aldehydes in water by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **57**, 243 (1985)
- Oltmann, P., Coppock, R. W., Lillie, L. E. and Moore, J. W.: Solid phase extraction of acrolein 2,4-dinitrophenylhydrazone for HPLC analysis. *Water Res.*, **22**, 1143-1145 (1988)
- Smith, D. F., Kleindienst, T. E. and Hudgens, E. E.: Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromatogr.*, **483**, 431-436 (1989)
- Zhou, X. and Mopper, K.: Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1482-1485 (1990)
- Kieber, R. J. and Mopper, K.: Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1477-1481 (1990)
- US EPA Method TO-11 (1987)
- 西川治光, 安原昭夫: 誘導体化ガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーによる大気中アルデヒドの測定, 環境化学, **5**, 199-205 (1995)
- 森 康明, 辻 清美, 節田節子, 後藤純雄, 小野寺祐夫, 松下秀鶴: 室内空气中アルデヒド類測定のためのPFBOA法の有用性, 環境化学, **7**, 515-520 (1997)
- Kataoka, H., Kondo, T. and Sumida, A.: Gas chromatographic determination of aldehydes in combustion smoke samples. *Anal. Chim. Acta*, **358**, 269-275 (1998)
- Tejada, S. B.: Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **26**, 167-185 (1986)
- Grosjean, D., Miguel, A. H. and Tavales, T. M.: Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls. *Atmos. Environ.*, **24**, 101-106 (1990)
- Puputti, E. and Lehtonen, P.: High-performance liquid chromatographic separation and diode-array spectroscopic identification of dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds from whiskies. *J. Chromatogr.*, **353**, 163-168 (1986)
- Helmig, D.: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmos. Environ.*, **31**, 3635-3651 (1997)
- Kleindienst, T. E., Corse, E. W., Blanchard, F. T. and Lonneman, W. A.: Evaluation of the performance

- of DNPH coated silica gel and C₁₈ cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 124-130 (1998)
- 19) Kleindienst, T. E., Blanchard, F. T., Corse, E. W. and Lonneman, W. A.: Measurement of C₁-C₄ carbonyls on DNPH-coated silica gel and C₁₈ cartridge in the presence of ozone. Proc. Int. Sym., 16-18 May, Pittsburgh, PA, pp. 295-305 (1995)
- 20) Possanzini, M. and DiPalo, V.: Determination of olefinic aldehydes and other volatile carbonyls in air samples by DNPH-coated cartridges and HPLC. *Chromatographia*, **40**, 134-138 (1995)