

DNPHカートリッジを用いたパージ&トラップ法による 液体中HCHO測定に関する基礎的検討

浅川富美雪

倉敷芸術科学大学生命科学部

(2010年10月1日 受理)

はじめに

HCHO (ホルムアルデヒド) は、化学工業において木材・紙、織物加工のための縮合樹脂 (フェノール樹脂, ユリア樹脂等) の原料, 医薬等有機合成の原料として広く使用されており, また, 水溶液は殺菌・防カビ等の目的でも用いられる化学物質である¹⁾。このHCHOは人体に対しては粘膜への刺激性を中心とした急性毒性があり, 発がん性がIARC (国際がん研究機関) のグループ1 (人に対して発がん性がある) に分類されているため, 産業現場ではMSDS (化学物質安全データシート)²⁾を活用した労働衛生管理が重要である。

一方, 生活環境においては, 近年, 合板等から室内気中へ放散したHCHOがシックハウス症候群の原因物質の一つとして, わが国でも問題となっている³⁻⁶⁾。また, 2003年には水道水の水質基準値 ($0.08 \text{ mg} / \ell$)⁷⁾が制定 (2004年4月1日施行) された。他方, OECDのSIAP (高生産量物質スクリーニング用データセットのための初期評価プロファイル) によれば, HCHOは“環境”に対して今後の作業候補勧告物質である (ヒトの健康に対してはデータが十分そろっていることと産業現場での曝露がコントロールされているため対象外) としている⁸⁾。すなわち, 大量 (75,000~90,000トン/年, 世界生産量の約1.5%) のHCHOが殺生物剤 (養殖場・畜産業用) や洗剤等多数の消費者製品に使用されているが, ほぼ全量が水域に放出されると推定され, 水生生物のPNEC (予測無影響濃度) が $5.8 \mu\text{g} / \ell$ と極めて低いことからリスクは否定できず, 曝露評価の実施が勧告されたものである。

このような動向に鑑み, 液体中HCHOの簡便な測定法の開発が必要と考えられる。現在, わが国では, 液体中HCHOの測定には上水試験方法⁹⁾に記載されている水道水中HCHOの測定法, すなわちPFBOA (ペンタフルオロベンジルヒドロキシアミン) 誘導体化後GC (ガスクロマトグラフ) またはGC-MS (ガスクロマトグラフ-質量分析) による方法が主として用いられている^{10,11)}。この方法は, 高感度ではあるものの操作が煩雑で1試料の測定に数時間かかる上, かなりの熟練を要する。

そこで, 気中HCHO捕集に用いられているDNPH (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン) カートリッジを応用したパージ&トラップ法による液体中HCHOの簡便測定について,

基礎的検討を行うこととした。

材料と方法

今回考案したDNPHカートリッジを応用するパージ&トラップ装置の概略を図1に示すが、一定容量のインピンジャーにHCHOを含む溶液を一定量採り、積算流量計付き吸引ポンプ(柴田科学MP-Σ300)を用いて溶液中のHCHOをパージし、DNPHカートリッジでトラップするものである。用いたカートリッジはSep-Pak XPoSure™ Aldehyde Sampler (Waters)で、DNPH誘導体化固相吸着法により気中HCHOを捕集する。なお、HCHOフリーの空気でパージするため活性炭を充填した筒をインピンジャーの前にセットした。ちなみに、実験室気中からは $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のHCHOが検出されたが、活性炭を通過させた空気にはHCHOは検出されなかった。

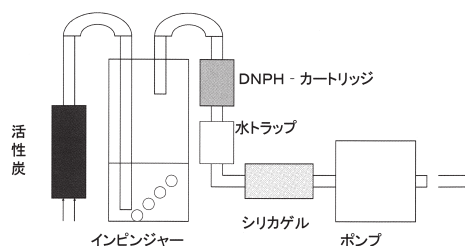


図1 パージ&トラップの模式図

実験室気中HCHO ($14 \mu\text{g}/\text{m}^3$)は活性炭を通すと検出されなかった

定量分析は溶媒抽出-HPLC(高速液体クロマトグラフ)法で行った。すなわち、カートリッジからアセトニトリル(ナカライテスク, HPLC用)5 mlで溶出し、アセトニトリルで5 mlにメスアップしたものを試料として、HPLCに $20 \mu\text{l}$ 注入した。

HPLCは東ソー(SD-8022 + UV-8020 + CCPS + CO-8020)、測定条件はカラム: Nova-Pak 3.9 × 150 mm (Waters)、移動相: アセトニトリル: 水 = 35: 65、流速: 1 ml/min、カラム温度: 40℃、検出波長: 360 nmである。

標準溶液は、HCHO-DNPH・CH₃CHO-DNPH混合標準原液(HCHO・CH₃CHOとして各0.1 mg/ml 関東化学, HPLC用)をアセトニトリルで希釈して調製した。

結 果

まず、HCHO水溶液を用いてパージ条件を基礎的に検討した。ただし、用いたカートリッジの吸引速度が捕集効率の関係で $0.5 \text{ l}/\text{min}$ 程度とされているので、パージ流量は $0.5 \text{ l}/\text{min}$ としてパージ温度、パージ時間を検討した。結果を図2, 図3に示した。パージ温度は高くするほど高感度を示したが、60℃以上ではカートリッジに水蒸気が凝縮し易くなった。パージ時間は30分以降で捕集量はほぼ一定となった。そこで、パージ条件をパージ流量: $0.5 \text{ l}/\text{min}$ 、パージ温度: 60℃、パージ時間: 30 minに設定した。

次に、この条件で各HCHO標準液($0.01 \sim 10 \mu\text{g}/\text{ml}$)の繰り返し測定(n=3)を行った結果、CV(変動係数)は表1に示すように、低濃度の $0.01 \mu\text{g}/\text{ml}$ ではやや大きかった

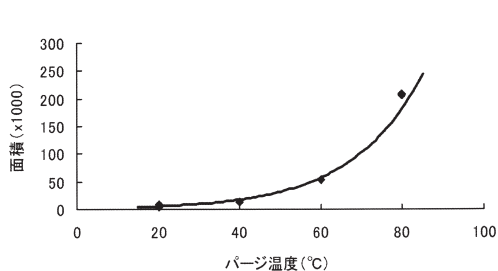


図2 バージ温度と HPLC の面積

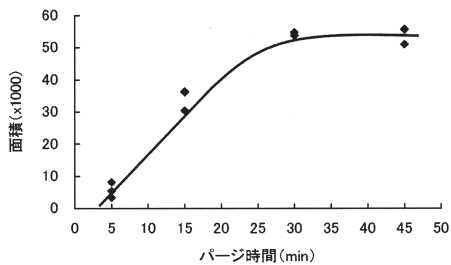
0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 0.5 $\ell/\text{min} \times 30\text{min}$ 

図3 バージ時間と HPLC の面積

0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 60°C, 0.5 ℓ/min

表1 各 HCHO 標準液の繰り返し測定 (n=3)

HCHO	Area	Area	Area	CV%
0.1 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	5497	6262	6059	6.7
1	53738	53789	54816	1.1
10	325881	322033	316811	1.4
100	4586584	4587863	4500618	1.1

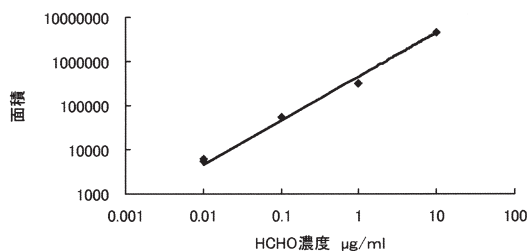
60°C, 0.5 $\ell/\text{min} \times 30\text{min}$ 

図4 HCHO 検量線

60°C, 0.5 $\ell/\text{min} \times 30\text{min}$

(6.7%)のもの、他は1%程度の非常に小さいCVを示した。また、図4に示すように、検量線は広い濃度範囲(0.01~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)において、直線性が認められた。

なお、この再現性を確保する留意点として、一定容量のインピンジャーに試料を一定量採ることがポイントである。ここでは、30 ml容のインピンジャーに検水10 mlとした。

そこで、試行的に水試料中のHCHO濃度を測定し、その結果を表2に示した。ちなみに、水道水のHCHOの水質基準値⁷⁾は0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であるが、測定に供した水道水のHCHO濃度は0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、基準値以下であった。他の水試料では環境試料水が0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ でやや高値を示したが、今回の水試料中のHCHO濃度はいずれも水道水のHCHOの水

表2 各水試料中の HCHO 濃度

	HCHO $\mu\text{g}/\text{ml}$
蒸留水	0.01
蒸留水 (放置)	0.04
水道水	0.01
ミネラルウォーター	0.02
環境試料水	0.05
水道水質基準	0.08

ND : 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$

質基準値以下の低濃度であった。なお、本法の ND (定量下限値) は検水量 10 ml のとき 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、低濃度まで十分測定できることを示した。

考 察

今回、気中 HCHO 捕集に用いられている DNPH カートリッジを応用したパージ&トラップ法による液体中 HCHO の簡便測定について、基礎的検討を行った結果、パージ条件をパージ流量: 0.5 l/min, パージ温度: 60°C, パージ時間: 30 min に設定できた。そして、このパージ条件で検量線は広い濃度範囲 (0.01 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) において直線性が認められ、CV は低濃度 (0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$) ではやや大きかった (6.7 %) もの、他は 1 % 程度と小さく、また、ND は検水量 10 ml のとき 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であるなど良好な結果が得られた。ちなみに、上水試験方法⁹⁾に記載されている PFBOA 誘導体化 GC 法/GC-MS 法では、いずれも ND は検水量 50 ml のとき 0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$, ND 付近の CV は約 20 % とされる。

そこで、実際に水試料中の HCHO 濃度を測定した結果、いずれの試料も水道水の HCHO の水質基準値 (0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$)⁷⁾ 以下で低濃度 (0.01 ~ 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$) であったが、十分測定できることを示した。ちなみに、寺内ら¹⁰⁾は水道水等の水試料中の HCHO を上水試験方法⁹⁾に則って測定した結果、(0.001 ~ 0.027 $\mu\text{g}/\text{ml}$) であったとしている。また、宮川¹¹⁾らはビール中の HCHO を上水試験方法⁹⁾に準じて測定した結果、ND (0.009 $\mu\text{g}/\text{ml}$) ~ 0.032 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であったことを報告している。

今回検討した DNPH カートリッジを用いるパージ&トラップ法の ND は検水量 10 ml のとき 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であるが、検水量を 50 ml にすれば計算上は 0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となる。また、カートリッジに水蒸気が凝縮する問題を解決すれば、パージ温度を 80°C 程度にすることで感度を 4 ~ 5 倍上げることが可能と考えられる。このため、上水試験方法⁹⁾に記載されている PFBOA 誘導体化 GC 法または GC-MS 法と比べて ND および CV は遜色なく、何より簡便であることから液体中 HCHO の測定に応用が期待できるものである。

ま と め

今回、気中 HCHO 捕集に用いられている DNPH カートリッジを応用したパージ&トラップ法による液体中 HCHO の簡便測定について、基礎的検討を行った。その結果、パージ流量：0.5 l/min、パージ温度：60℃、パージ時間：30 min のパージ条件下で、検量線は広い濃度範囲 (0.01 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) において直線性が認められ、CV は平均 1 % 台、ND は検水量 10 ml のとき 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を示した。また、水試料中の HCHO 濃度を測定した結果、いずれも水道水の HCHO の水質基準値 (0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 以下 (0.01 ~ 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$) であったが、低濃度まで十分測定できた。

このため、上水試験方法に記載されている PFBOA 誘導体化 GC 法 /GC-MS 法と比べて ND および CV は遜色なく、何より簡便であることから液体中 HCHO の測定に活用が期待できる。

文 献

- 1) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 (nite). 化学物質総合情報提供システム (CHRIP). http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/view/ComprehensiveInfoDisplay_jp.faces
- 2) 安全衛生情報センター. GHSモデルMSDS情報. ホルムアルデヒド. 2008. <http://www.jaish.gr.jp/>
- 3) Godish T. SICK BUILDINGS Definition, Diagnosis and Mitigation. Florida: CRC Press Inc., 1996 (小林剛訳注. シックビルディング 診断と対策 東京: オーム社, 1998 : 1-35.).
- 4) 池田耕一. シックハウス症候群. 生活と環境 1998 ; 43 : 24-33.
- 5) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室. シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 - 第1回~第3回のまとめについて -. 2000.
- 6) 浅川富美雪, 戴 紅, 須那 滋, 他. 新築校舎におけるHCHO, VOCs気中濃度/曝露濃度とその推移ならびに勤務者の健康. 室内環境学会誌 2001 ; 4 (1) : 188-191.
- 7) 厚生労働省令第101号 (水道法の規定に基づく水質基準の省令). 平成15年5月30日制定. 平成16年4月1日施行. 2003.
- 8) OECD; SIDS (Screening Information Data Set for High Volume Chemicals) : IAP (Initial Assessment Profile) . Formaldehyde. 2004. <http://WWW.jetoc.or.jp/about/>
- 9) 日本水道協会. 上水試験方法 2001年版. 東京 : 日本水道協会, 2001 : 457 - 463.
- 10) 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 他. 水道水中のホルムアルデヒドの分析. 広島県保健環境センター 研究報告 2002 ; 10 : 35 - 38.
- 11) 宮川弘之, 藤沼賢司, 鎌田国広. ビール中のホルムアルデヒドの分析. 化学生物総合管理 2009;5 (1) : 32 - 38.

Basic evaluation of HCHO measurement in liquids by the purge & trap method using a DNPH cartridge

Fumiyuki ASAKAWA

College of Life Science,

Kurashiki University of Science and the Arts,

2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan

(Received October1, 2010)

We performed a basic evaluation of the purge & trap method using a DNPH cartridge, which has been used for collecting HCHO in gasses, as a simple technique for the measurement of HCHO in liquids. Under the conditions of a purge flow rate of 0.5 l/min, purge temperature of 60°C, and purge time of 30 min, the calibration curve was linear over a wide concentration range (0.01-10 µg/ml), the mean CV was 1-2%, and ND was 0.005 µg/ml when the sample water volume was 10 ml. Also, as a result of measuring the HCHO concentration in water samples employing this method, the values (0.01-0.05 µg/ml) were all below the water quality criterion of tap water concerning HCHO (0.08 µg/ml), but measurements to low concentrations were sufficiently possible.

Since the ND and CV of this method were comparable to those of the GC/GC-MS on derivatization with PFBOA, which is mentioned as a testing method for tap water, and, particularly, since the method is simple, it is expected to be useful for the measurement of HCHO in liquids.