

<ノート>

大気中低級脂肪酸の測定方法について

植山 洋一・落井 勅

A Study on the Determination of Lower Fatty Acids in Air

Youichi UYEYAMA, Tadasu OCHII

1 緒 言

悪臭防止法に基づき、昭和47年にはアンモニア等5物質が、昭和51年には二硫化メチル等の3物質が悪臭物質として指定された。さらに、平成元年には、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸およびイソ吉草酸の低級脂肪酸4物質が新たに悪臭物質に追加された。

今回、平成元年環境庁告示第47号に示された低級脂肪酸の測定方法に関して、カラムの昇温条件、試料捕集管空試験の方法および妨害成分等の検討を行ったのでその結果について報告する。

2 試験方法

2.1 試 薬

プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸：和光純薬工業㈱製悪臭物質標準液 (1,000ppm)

酢酸、イソ酪酸、2-メチル酪酸：和光純薬工業㈱製試薬特級

ギ酸：和光純薬工業㈱製悪臭物質試験用および試薬特級

メルク社製試薬GR

2.2 標準溶液

プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、

イソ吉草酸（以下「測定物質」と略する）および酢酸、イソ酪酸、2-メチル酪酸（以下「検討物質」と略する）の試薬を純水で希釈して各々0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の標準原液を調製した。次に、この各標準原液を等量ずつ分取し混合することにより、0.01および0.001 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の混合標準溶液を調製した。

なお、各低級脂肪酸0.01 μg は、大気試料を25 ℓ 採取した場合、0.0001ppm程度の大気中濃度に相当し、この濃度は、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸の臭気強度2.5に対応する濃度の約1/10である。

参考までに、表1に低級脂肪酸の物性等を示す。

2.3 試料捕集管

環境庁告示の方法に準じて、内径8mm、長さ180mmのガラス管にアルカリビーズ3gを充てんすることにより作製した。なお、アルカリビーズは和光純薬工業㈱製悪臭物質試験用を使用した。

2.4 装置および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津製作所㈱製 GC-14A

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

キャリアガス：He 60ml/min

カラム温度：130~220 $^{\circ}\text{C}$ 、12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温

注入口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

検出器温度：250 $^{\circ}\text{C}$

表1 低級脂肪酸の物性等

	No.	物 質 名	化 学 式	分子量	比 重	沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	臭 気 強 度 2.5 の濃度	に お い
測定物質	①	プロピオン酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74.1	0.999	141	0.03ppm	酸っぱいような刺激臭 汗くさいにおい むれたくつ下のにおい
	②	ノルマル酪酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	88.1	0.959	163.5	0.001ppm	
	③	ノルマル吉草酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	102.1	0.939	187.0	0.0009ppm	
	④	イソ吉草酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	102.1	0.928	176.5	0.001ppm	
検討物質	Ⓐ	酢 酸	CH_3COOH	60.1	1.049	117.8	—	刺激臭 腐敗性のにおい
	Ⓑ	イ ソ 酪 酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	88.1	0.908	154.5	0.003ppm	
	Ⓒ	2-メチル酪酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	102.1	0.942	177	—	

水 素：50ml/min
 空 気：500ml/min(0.5kg/cm²)
 カ ラ ム：0.3%FFAP+0.3%H₃PO₄ on Carbo
 pack B(60/80mesh)を充填した内
 径2.6mm、長さ 1.6mのガラスカラム
 データ処理装置：島津製作所製 C-R5A
 なお、分析はデュアルカラムデュアル検出器の
 方法で行った¹⁾。

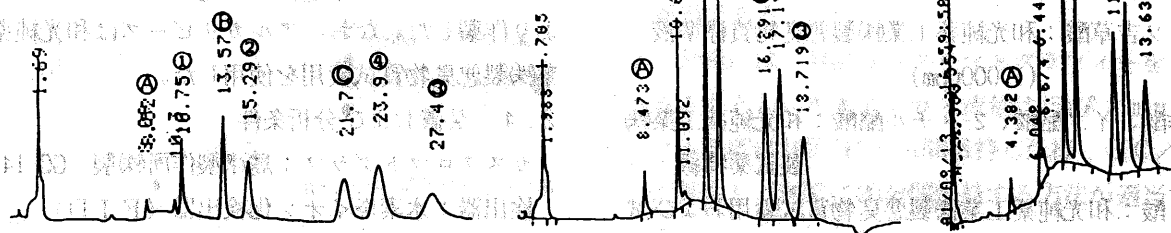
3 結果および考察

各低級脂肪酸の標準原液を直接ガスクロマトグラフに注入し、各物質の溶出位置を確認した後、0.01 μg/μl の混合標準溶液を用いて以下の検討を行った。

3.1 カラムの昇温条件について

カラム温度としては、初期温度 80~130℃、昇温速度8~16℃/min、最終温度200~220℃、キャリアガス流量としては、50~70ml/minの範囲で混合標準溶液 5 μl を直接ガスクロマトグラフに注入することにより、検討を行った。

測定物質	①	②	③	④	検討物質	①	②	③
	プロピオン酸	ノルマル酪酸	ブルマル吉草酸	イソ吉草酸		酢 酸	イソ酪酸	2-メチル酪酸



a. 80→200℃, 12℃/min, He50ml/min b. 80→220℃, 12℃/min, He50ml/min c. 130→220℃, 12℃/min, He60ml/min

図1 カラムの昇温条件(直接, 0.01 μg/μl, 5 μl)

得られたクロマトグラムの例を図1に示したが、定流量バルブを使用したデュアルカラムデュアル検出器で検討したものの、ベースラインの上昇を完全に抑えることは困難であった。また、ベースラインの上昇は、カラムを長時間エージングしても改善はみられず、上昇の程度は同一条件でも日によって異なった。

そこで、ベースラインの変動がみられるものの、イソ吉草酸と2-メチル酪酸の分離が良く、しかも分析時間も短いことから、図1のcの条件(カラム初期温度：130℃、昇温速度：12℃/min、最終温度：220℃、キャリアガス流量：60ml/min)によって以降の検討を実施することとした。

3.2 ギ酸中の妨害成分について

環境庁告示の測定方法では、空試験を行って試料捕集管中の妨害成分の有無を確認することとなっているが、この操作に使用するギ酸には、低級脂肪酸等の不純物が含まれていることがある²⁾ので、ギ酸について、試薬の種類や注入回数等の検討を行った。

a. 和光純薬工業特級試薬 (蒸留) b. メルク社 c. 和光純薬工業 悪臭物質試験用

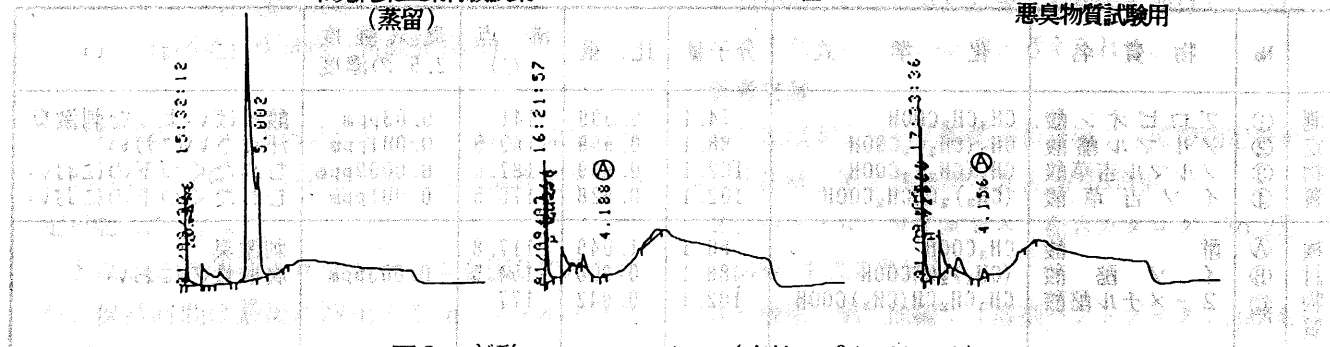


図2 ギ酸のクロマトグラム(直接, 5%, 20 μl)

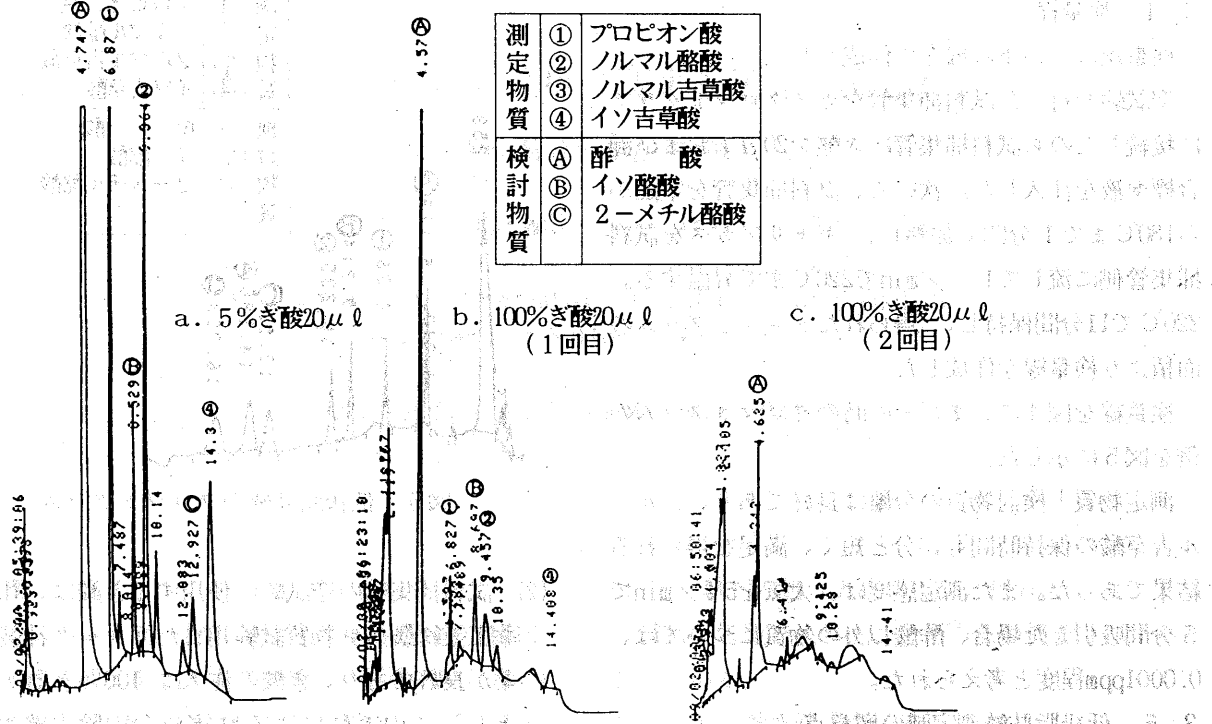


図3 試料捕集管の空試験

2.1で示した3種類のぎ酸について5%溶液を調製し、直接ガスクロマトグラフに注入した結果の例を図2に示した。

図2のaは和光純薬工業㈱製特級試薬を蒸留し、蒸留開始から300~400mlのぎ酸であるが、不純物としてかなりの酢酸が検出された。これに対して、和光純薬工業㈱製悪臭物質用ぎ酸およびメルク社製ぎ酸からは、ほとんど不純物は検出されなかった。このことから、試料捕集管の空試験には、後者の2種類のぎ酸が適当と考え、今回は和光純薬工業㈱製悪臭物質用ぎ酸を使用することとした。

3.3 試料捕集管の空試験について

環境庁告示の測定方法によると、5%ぎ酸20μlを試料捕集管に注入して試料捕集管の空試験を行うこととなっているが、この試料捕集管中妨害成分の除去方法に関しては各種の報告^{3)~5)}がある。そこで、用いるぎ酸の濃度や注入回数について検討を行った。

図3に示すように5%ぎ酸を20μl注入した場合には、いくつかの低級脂肪酸の妨害ピークが見られ、特に酢酸は大きいピークであった。しかも、ぎ酸の注入および加熱除去操作を数回繰り返しても妨害成分の減少は見られなかった。

一方、100%ぎ酸を20μl注入した場合には、1回の注入では妨害成分等が検出され不十分な結果であったが、ぎ酸を2回注入することにより酢酸以外の妨害ピークはほとんど見られなくなった。

このことから、試料捕集管の空試験においては、100%ぎ酸を20μl注入したのち、加熱除去する操作を2回繰り返すこととした。

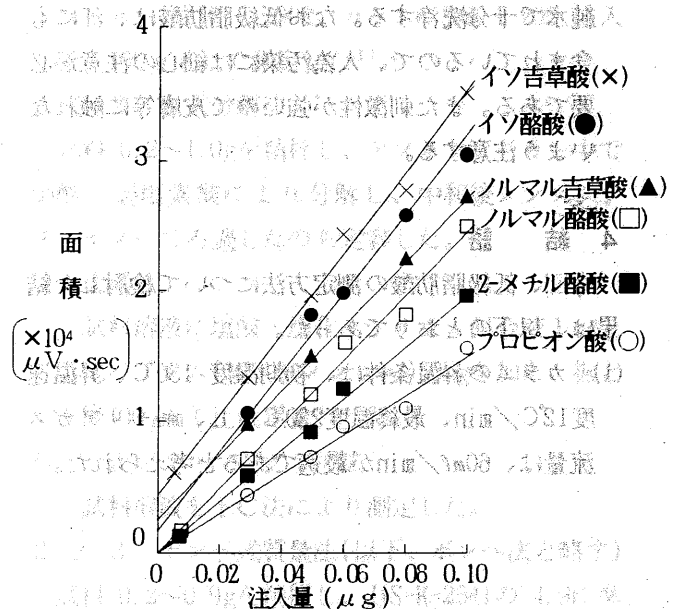


図4 検量線 (試料捕集管)

3.4 検量線

検量線は、以下の操作で作成した。

空試験を行った試料捕集管をガスクロマトグラフに接続したのち試料捕集管にぎ酸を20 μ lおよび混合標準液を注入した。次いで、試料捕集管を室温から180℃まで1分間で加熱し、キャリアガスを試料捕集管側に流して12℃/minで220℃まで昇温する。220℃で11分間保持し、得られたクロマトグラムの面積より検量線を作成した。

検量線を図4に、またその時のクロマトグラムの例を図5に示した。

測定物質と検討物質の分離は良好であり、ノルマル吉草酸の保持時間も16分と短く、満足を得られる結果であった。また測定感度は、大気を5 l/min で5分間吸引した場合、酢酸以外の物質については、0.0001ppm程度と考えられた。

3.5 低級脂肪酸測定時の留意点

今回低級脂肪酸の測定法の検討を行ったが、今後測定操作をするに際しての注意事項や留意点を列記すると以下のとおりであった。

- 1) カラム充填剤の担体は、機械的強度が弱く、その粉化によるガス流路の目詰まりが生じやすい。そのため、キャリアガス流量は徐々に上げるとともに、各接続部のガス漏れに注意する。
- 2) 低級脂肪酸はマイクロシリンジへの吸着が大きいため、放置するとブランジャーが動かなくなることがあるので、マイクロシリンジは使用後必ず純水で十分洗浄する。なお低級脂肪酸は、汗にも含まれているので、人為汚染には細心の注意が必要である。また刺激性が強いため皮膚等に触れないよう注意する。

4 結 語

今回、低級脂肪酸の測定方法について検討した結果は、以下のとおりであった。

- (1) カラムの昇温条件は、初期温度 130℃、昇温速度12℃/min、最終温度220℃とし、キャリアガス流量は、60ml/minが最適であると考えられた。

測定物質	①	プロピオン酸
	②	ノルマル酪酸
	③	ノルマル吉草酸
	④	イソ吉草酸
検討物質	Ⓐ	酢酸
	Ⓑ	イソ酪酸
	Ⓒ	2-メチル酪酸

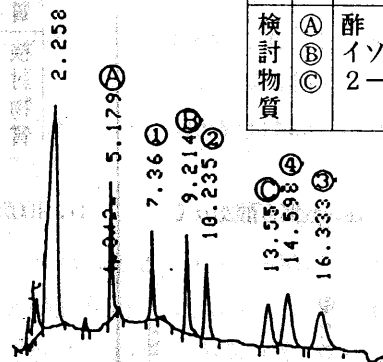


図5 低級脂肪酸のクロマトグラム

- (2) 試料捕集管の空試験に使用するぎ酸は、和光純薬工業株式会社製悪臭物質試験用またはメルク社製の試薬が良好であり、ぎ酸の注入は 100%ぎ酸20 μ lとし、このぎ酸による妨害成分の除去確認操作は、2回繰り返しの必要であると考えられた。

- (3) 低級脂肪酸は、5 l/min で5分間試料採取した場合、約 0.0001ppm程度までの測定が可能と考えられた。

参考文献

- 1) 日本化学会編：「新実験化学講座」, p83, 丸善, 1977.
- 2) 悪臭防止法施行令等の一部改正について：環境庁大気保全局特殊公害課 平成元年10月.
- 3) 早川 修二ほか：追加悪臭物質（プロピオン酸等4物質）の測定方法について：三重県環境科学センター研究報告, 11, p49~53, 1991.
- 4) 室岡 学ほか：アルカリビーズ法による大気中低級脂肪酸測定法に関する検討：愛媛県公害技術センター所報, 12, p79~84, 1992.
- 5) 高原 康光ほか：アルカリビーズ法による大気中低級脂肪酸の測定方法について 第2報：アルカリビーズの調製：岐公研年報, 16, p85~89, 1988.
- 6) 田中 良雄：大気中低級脂肪酸の分析時における問題点：環境と測定技術, 18, 1, 1991.