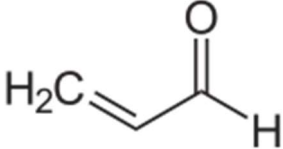


アクロレインの測定・分析手法に関する検討結果報告書

1.はじめに

アクロレインの特性を表 1 に示す^{1), 2), 3)}。アクロレインは不飽和アルデヒドであり、反応性の求電子性物質である。工業利用では、除草剤やアクリル酸やそのエステルの中間体として使用される。非意図的な発生源では有機物燃焼場所がある。

表 1 アクロレインの物理化学的性状

CAS No.	107-02-8	
別名	acrylaldehyde, acrylic aldehyde, 2-propenal, prop-2-enal, prop-2-en-1-al	
用途	除草剤、中間体	
構造式	分子式 : C ₃ H ₄ O 	
分子量	56.06 g/mol	
物性	比重	0.8427 g/mL
	沸点	53°C
	融点	-87°C
	蒸気圧	29.3 kPa (20°C)
	性状	流動液体、無色、特有臭、水に 206 g/L 溶ける
許容濃度等	日本産業衛生学会	0.1 ppm (0.23 mg/m ³)
	OSHA PEL (TWA)	0.25 mg/m ³ (ST : 0.8)
	ACGIH TLV (TWA)	0.1 ppm (0.25 mg/m ³)
	ACGIH TLV (STEL)	0.3 ppm 0.75 mg/m ³

アクロレイン (A.C.) の暫定二次評価濃度 (E) として、日本産業衛生学会基準を参考に 0.1ppm (0.23mg/m³) とし、1/1000E から 2E の空気測定を対象とし測定手法を検討した。今回、測定手法として HPLC 法の”環境省水・大気環境局大気環境課：環大規第 27 号，有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成 23 年 4 月 1 日改正”を参考に捕集条件、分析条件、回収率を確認した。

2.文献調査

現在、アクロレインの測定およびその分析方法に関する公定法として、OSHA (Occupational Safety and Health Administration) Method が示されている。また、0.03(w/w) % TEMPO DNPH-Silica カートリッジを用いた方法が発表されている (表 2)。

表 2 測定および分析手法に関する文献調査^{2)、4)}

出典	サンプリング法	脱着溶媒	分析方法
Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Methods No.52	固体捕集 XAD-2 adsorbent which has been coated with 2-(hydroxymethyl)piperidine.	トルエン	GC-NPD (窒素選択検出器)
野口他,アクロレイン捕集のための新規 DNPH カートリッジの開発、室内環境学会 2017,pp.33-34	固体捕集 0.03(w/w) % TEMPO DNPH-Silica カートリッジ	アセトニトリル	HPLC

3.捕集および分析条件

捕集方法は 0.03(w/w) % TEMPO DNPH-Silica を採用し、分析方法は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を採用した。

捕集方法および分析条件等を表 3 に示す^{4)、5)}。

表 3 捕集方法および分析条件等

捕集方法	
捕集管	0.03(w/w) % TEMPO DNPH-Silica カートリッジ (350 mg) (柴田科学社製、特注品)
吸引速度	0.2 L/min (柴田科学株式会社製 MP-Σ30N II)
脱着溶媒	アセトニトリル (リン酸 : 1(v/v)%) 5 mL (アセトニトリル : 関東化学 LC/MS 用 >99.9%、 リン酸 : 和光純薬 試薬特級、85% >)
分析条件等	
装置	高速液体クロマトグラフィー (HPLC) Agilent Technologies Compact LC 1120
カラム	Inertsil ODS-3 (3 μm 4.6×250 mm)
標準試薬	アクロレインモノマー (東京化成 >95.0% (GC))
移動相	超純水 : 100%アセトニトリル=35 : 65 1.0 mL/min
注入量	10 μL
カラム温度	40℃
測定波長	360 nm

(分析試料調製フロー)



4. ブランク

脱着溶媒および捕集剤のブランクを前述の方法にて確認を行い、測定対象物質の保持時間 (8.5 min) に妨害となるピークは認められなかった。

抽出溶媒の測定クロマトグラムを図 1 に、捕集剤 (350 mg) を抽出溶媒 (5 mL) で抽出した液の測定クロマトグラムを図 2 に示す。

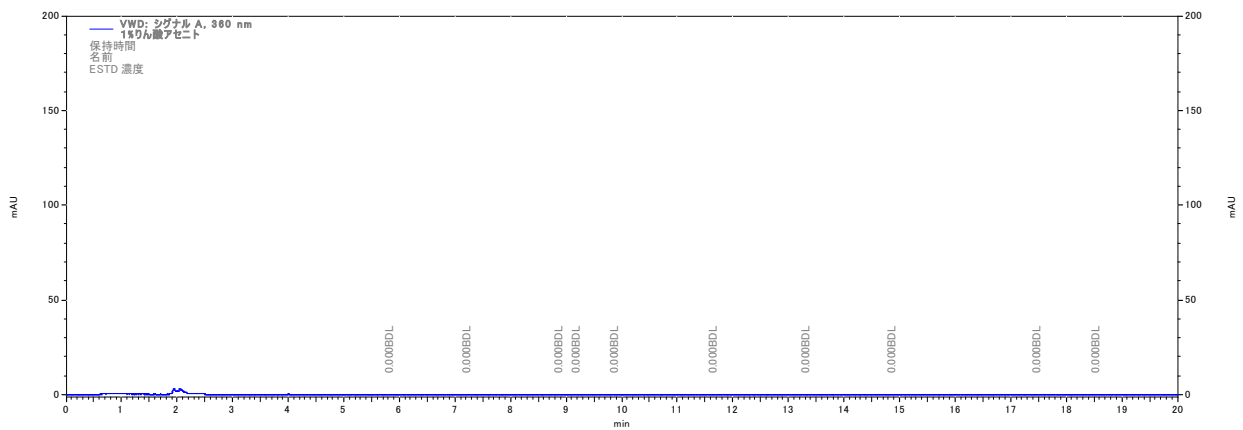


図 1 抽出溶媒の測定クロマトグラム

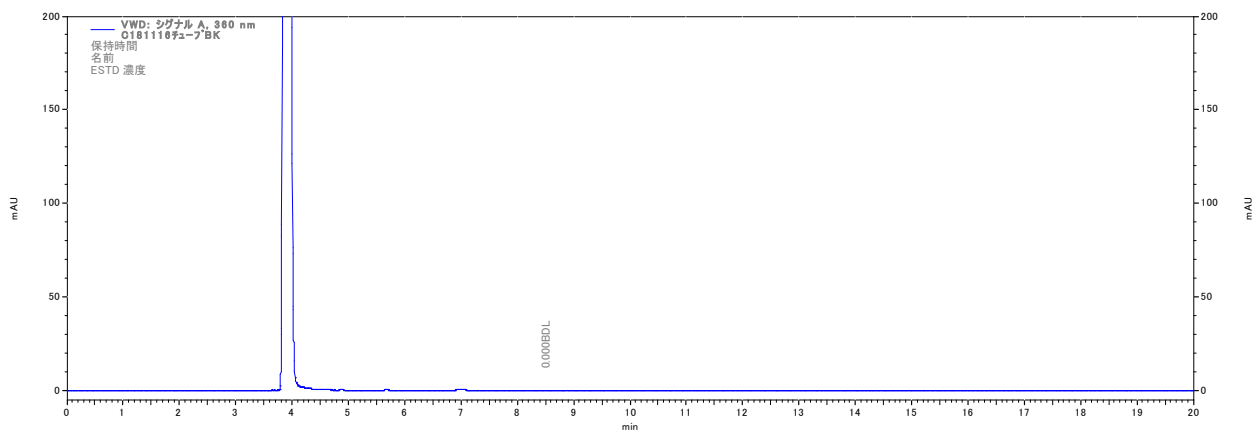


図 2 捕集材抽出液の測定クロマトグラム

5.破過

使用する捕集管について、捕集管に 43.7 µg (2E 相当量) 添加後、上流側に標準試薬を添加した捕集管 (1 段目)、下流側に未添加の捕集管 (2 段目) を設置し、0.2 L/min で 480 分間室内空気を通気する。その後、1 段目および 2 段目をそれぞれ脱着および分析し、回収率を求める。

その結果を表 4 に示す。1 段目の AREA に比べて、2 段目の AREA が 3%未満であり、480 分間通気させたところ、約 3%の破過が認められた。10%以下であることから、作業環境ガイドブック⁶⁾に則り、2 段で捕集し、1 段目と 2 段目の合計値を結果とする。サンプリング時間は確認のとれた最長 480 分間とし、さらに長時間作業の場合には捕集管を交換することとする。

表 4 破過試験結果

添加量 (µg)	AREA		1 層目/2 層目 (%)
	1 段目	2 段目	
43.74	27237833.8	776053.6	2.85

(n=5)

6.脱着率

脱着率試験は、1/1000E から 2E 濃度の空気を 0.2 L/min で 480 分間吸引した場合、捕集剤に捕集される絶対量 (捕集率 : 1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管に添加した。実際の気中濃度換算値は 0.0001~0.20 ppm (0.001E~2E) の範囲となる。(10 分間測定では、0.005~10 ppm の範囲となる。)

溶媒で調製した標準液を捕集管に 0.022 µg (0.001E 相当)、0.22 µg (0.01E 相当)、2.19 µg (0.1E 相当)、21.87 µg (1E 相当)、43.74 µg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.1 L/min で 10 分間室内空気を通気 (室温 25±3°C、湿度 45±5%) させ、冷凍庫 (-18°C) で一晩保管したものを分析し、脱着率を求めた。

その結果を表 5 に示す。いずれの濃度でも平均脱着率は、90%以上であった。

また、捕集管への通気に対して順方向と逆方向にて脱着を行い、脱着率に違いが見られるか確認した。順方向を 100%とした場合、逆方向は 99.0%という結果となり、ほとんど差が生じないことを確認した。

表 5 脱着率

添加量 (µg)	脱着率 (%)		RSD (%)
	Mean	SD	
0.022 (0.001E 相当)	103.2 ± 6.2	6.1	
0.22 (0.01E 相当)	97.0 ± 3.8	3.9	
2.19 (0.1E 相当)	97.5 ± 1.6	1.6	
21.87 (1E 相当)	94.1 ± 1.0	1.1	
43.74 (2E 相当)	97.2 ± 1.4	1.5	

(n=5)

7. クロマトグラム

アクロレインの測定クロマトグラムを図 3 に示す。

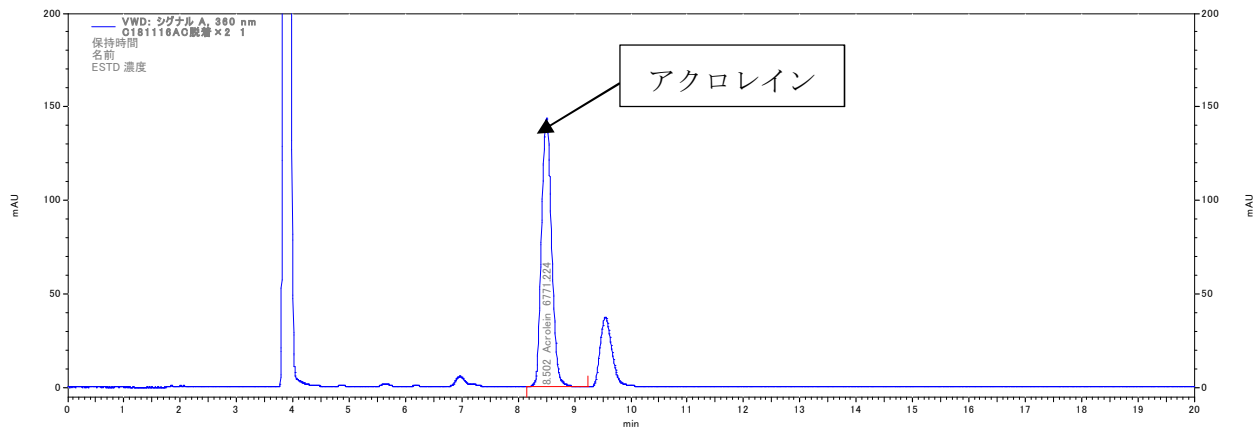


図 3 測定クロマトグラム(43.74(2E 相当)添加時)

8. 検量線

DNPH、アクロレイン、TEMPO の反応を考慮した検量線にするために、標準試薬をアセトニトリルで希釈し、0.025、0.22、2.19、21.9、43.7 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ の 5 段階の標準系列を調製し、カートリッジに添加した後、直ちに抽出を行い分析した。この検量線の直線性については、良好な直線性（相関係数 $(r) = 0.999$ 以上）が得られた。作成した検量線を図 4 に示す。

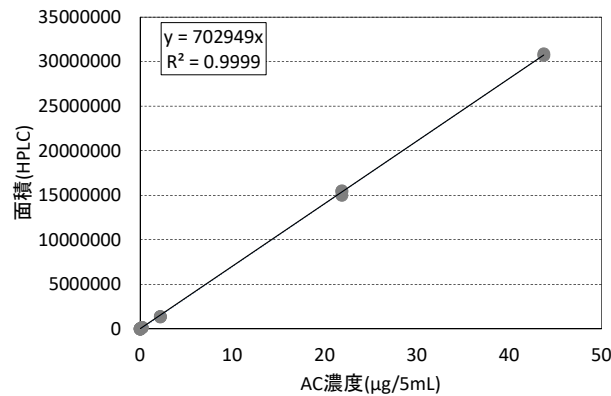


図 4 アクロレインの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線にて調製した標準溶液の 5 ng/mL (0.2 L/min で 480 分間測定した場合、気中濃度 0.1 ppb、1/5000E に相当) を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。ここで得られた標準偏差 (SD) から、次式を用いて検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (ng/mL)} = 3\text{SD} \quad \text{定量下限 (ng/mL)} = 10\text{SD}$$

検出下限および定量下限を表 6 に示す。ここで、定量下限値から気中濃度は 96 L 採気で 0.000066

ppm となり、1/1500E となる。実際の分析では、5 ng/mL 以下の定量は困難であると確認したため、検出下限値を 1.5 ng/mL、定量下限値を 5 ng/mL とした。

表 6 検出下限・定量下限

	検出下限値 (3SD)	検出下限値 (実測値)	定量下限値 (10SD)	定量下限値 (実測値)
溶液濃度 (µg/mL)	0.000874	0.0015	0.00291	0.005
96 L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.000020	0.00003	0.000066	0.0001
1 L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.00095	0.0015	0.0032	0.005

* 5 mL 脱着時

備考：溶液濃度の検出下限 (3SD) および定量下限 (10SD) は、有効数字 3 桁で 4 桁目を切り上げた。

気中濃度の検出下限および定量下限は、有効数字 2 桁で四捨五入とした。

10. 添加回収率 (通気試験)

回収率試験は、1/1000E から 2E 濃度の空気を 0.2 L/min で 480 分間吸引した時に、捕集剤に捕集される絶対量 (捕集率：1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管に 0.022 µg (0.001E 相当)、0.22 µg (0.01E 相当)、2.19 µg (0.1E 相当)、21.87 µg (2E 相当)、43.74 µg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.2 L/min で 480 分間室内空気を通気 (室温 20.0±1°C、湿度 43±6%) させた。その後、脱着・分析を行い、回収率を求めた。結果を表 7 に示す。

表 7 回収率

添加量 (µg)	回収率 (%)		RSD (%)
	Mean	SD	
0.022 (0.001E 相当)	94.3 ±	5.0	1.3
0.22 (0.01E 相当)	82.2 ±	0.4	0.5
2.19 (0.1E 相当)	86.4 ±	1.0	1.2
21.87 (1E 相当)	88.0 ±	1.2	1.4
43.74 (2E 相当)	92.0 ±	1.1	1.2

(n=5)

11. 保存性

保存性能試験は、1/1000E から 2E 濃度の空気を 0.2L/min で 480 分間吸引した時に、捕集剤に捕集される絶対量 (捕集率：1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管に 0.022 µg (0.001E 相当)、43.74 µg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.1 L/min で 10 分間室内空気を通気 (室温 25±4°C、湿度 42±4%) させたものを冷凍庫 (-18°C) 保管した。サンプル調製直後を基準 (0 日目) とし、1、3、7(8)、10 日後に脱着・分析を行い、保存率を確認した。その結果を表 8、

図 5 に示す。いずれの濃度でも 7 日後までは冷凍保管することで 90%以上保存できることが確認された。また、冷蔵庫 (4°C) で保管した場合も参考として検証した。サンプル調製直後を基準 (0 日目) とし、1、3 日後に脱着・分析を行い、保存率を確認したところ、90%以上の保存できることを確認した。

表 8 保存率

添加量 (μg)	保存 日数	保存率 (%)		RSD (%)
		Mean	SD	
0.016 (0.001E 相当) -18°C保管	0	100.0	± 15.9	15.4
	1	99.6	± 11.8	11.5
	3	105.6	± 2.6	2.4
	8	99.6	± 10.2	9.9
	10	94.1	± 3.9	4.0
43.7 (2E 相当) -18°C保管	0	100.0	± 0.8	0.9
	1	103.0	± 0.6	0.7
	3	98.8	± 0.7	0.7
	7	98.6	± 0.6	0.6
43.7 (2E 相当) 4°C保管	0	100.0	± 0.1	0.1
	1	94.8	± 1.7	2.1
	3	92.2	± 2.9	3.9

(n=2)

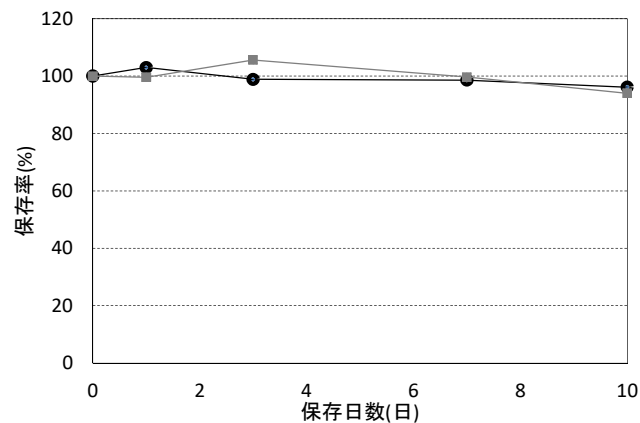


図 5 保存率

12.まとめ

本検討の結果、アクロレインを 1/1000E から 2E まで精度良く、測定および分析できることを確認した。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

13.検討機関

柴田科学株式会社 開発部（埼玉県草加市中根 1-1-62）

14.参考文献

- 1) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 2501 acrolein, V. 1, P&CAM 118 and 211, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), (1984).
- 2) "OSHA Analytical Methods Manual, method #52", U. S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT, March, 1985.
- 3) 厚生労働省 職場の安全サイト GHS モデル SDS 情報:
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/107-02-8.html>
- 4) 野口ら,アクロレイン捕集のための新規 DNPH カートリッジの開発、室内環境学会 2017, pp.33-34、2017年
- 5) 荻野、中山,酸触媒を用いない DNPH 誘導体化/高速液体クロマトグラフィーによる環境大気中アクロレインの定量,分析化学,VOL59, No3, PP.251-256 、2010年
- 6) 作業環境ガイドブック(3)特定化学物質関係、2017年

(別紙)

アクロレイン標準測定分析法

化学式 : C ₃ H ₄ O		分子量 : 56.06 g/mol	CAS No. : 107-02-8
許容濃度等 : 日本産業衛生学会 : 0.1 ppm (0.23 mg/m ³) OSHA PEL (TWA) : 0.25 ppm (ST:0.8) ACGIH TLV (TWA) : 0.1 ppm (0.25 mg/m ³) ACGIH TLV (TSTEL) : 0.3 ppm (0.75 mg/m ³) 管理濃度 : 設定されていない	物性等 沸点 : 53°C 融点 : -87°C 蒸気圧 : 29.3 kPa (20°C) 性状 : 流動液体、無色、特有臭、水に 206 g/L 溶ける		
別名 : acrylaldehyde, acrylic aldehyde, 2-propenal, prop-2-enal, prop-2-en-1-al			
サンプリング		分析	
サンプラー : 0.03(w/w)%TEMPO DNPH-Sillica カートリッジ (350 mg) (柴田科学社製、特注品) の 2 段 サンプリング流量 : 0.2 L/min サンプリング時間 : 480 分間 (96 L)		分析方法 : 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 脱着溶媒 : アセトニトリル (リン酸 : 1(v/v)%) 5 mL 分析機器 : Agilent Technologies Compact LC 1120 カラム : Inertsil ODS-3 (3µm 4.6×250mm) 移動相 : 超純水 : 100% アセトニトリル = 35:65 1.0 mL/min 注入量 : 10 µL カラム温度 : 40°C 測定波長 : 360 nm 検量線 : 下記の範囲で直線性が得られている。 0.08~80 µg/mL 分析時の保持時間 アクロレインモノマー : 8.5 min 付近	
保存性 : 冷凍 (-18°C) で少なくとも 10 日間までは変化がないことを確認。 : 冷蔵 (4°C) で少なくとも 3 日間までは変化がないことを確認。 ブランク : 検出せず			
精度			
脱着率 : 添加量 0.022 µg の場合 103.2% 0.22 µg の場合 97.0% 2.19 µg の場合 97.5% 21.87 µg の場合 94.1% 43.74 µg の場合 97.2%			
回収率 : 添加量 0.022 µg の場合 94.3% (8 時間) 0.22 µg の場合 82.2% 2.19 µg の場合 86.4% 21.87 µg の場合 88.0% 43.74 µg の場合 92.0%			
定量下限 (実測値) 5 ng/mL 0.1 ppb (採気量 : 96 L、抽出液量 : 5 mL) 5 ppb (採気量 : 1 L、抽出液量 : 5 mL)			
検出下限 (実測値) 1.5 ng/mL 0.03 ppb (採気量 : 96 L、抽出液量 : 5 mL) 1.5 ppb (採気量 : 1 L、抽出液量 : 5 mL)			
適用 : 個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害 : なし			
文献 :			
1) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 2501 acrolein, V. 1, P&CAM 118 and 211, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), (1984).			

-
- 2) "OSHA Analytical Methods Manual, method #52", U. S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT, March, 1985.
 - 3) 厚生労働省 職場の安全サイト GHS モデル SDS 情報:
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/107-02-8.html>
 - 4) 野口ら,アクロレイン捕集のための新規 DNPH カートリッジの開発、室内環境学会 2017, pp.33-34、2017 年
 - 5) 荻野、中山,酸触媒を用いない DNPH 誘導体化/高速液体クロマトグラフィーによる環境大気中アクロレインの定量,分析化学,VOL59, No3, PP.251-256 、2010 年
 - 6) 作業環境ガイドブック(3)特定化学物質関係、2017 年
-

作成日 ; 平成 31 年 1 月 15 日