

## x iii. アルデヒド類の分析法

### 1 対象物質

アセトアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド

### 2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 1 に示す。目標検出下限値及び目標定量下限値の求め方は「II. 分析精度管理」に従う。

表 1 目標検出下限値及び目標定量下限値

水質 (µg/L)		底質 (µg/kg)	
目標検出下限値	目標定量下限値	目標検出下限値	目標定量下限値
0.3	1.0	7.0	20

### 3 分析法の概要

水質試料については、酸性にした水質試料に直接ペンタフルオロベンジルヒドロキシシルアミン塩酸塩 (PFBOA) を加えて誘導体化し、過剰の PFBOA を硫酸で分解後、ヘキサンで抽出する。底質試料については蒸留水で振とう抽出後、水質試料と同様に処理する。抽出液を脱水後、GC/MS で定量する。

ここで対象とするアルデヒド類は遊離状態のもので、結合状態のものは対象としない。

### 4 試薬、器具及び装置

#### (1) 試薬

- ・アセトアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド：市販化学用（注 1）
- ・内標準物質（ナフタレン-d<sub>8</sub>）：市販標準品
- ・ペンタフルオロベンジルヒドロキシシルアミン塩酸塩（PFBOA）：市販標準品
- ・メタノール、ヘキサン：残留農薬試験用試薬
- ・無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用試薬
- ・その他の試薬：特級試薬を用いる

- ・ 1M 塩酸：市販のもの
- ・ 蒸留水：市販のもの
- ・ ブランク水：アルデヒド類のブランク値が低い水（注2）
- ・ 硫酸（1+1）：純硫酸 1 容をブランク水 1 容に入れて希釈したもの。
- ・ ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩（PFBOA）溶液：PFBOA 600 mg をメスフラスコ（100 mL）に採り、ブランク水で溶かして全量を 100 mL とする。本溶液は冷暗所に保存する。

## （2）器具及び装置

- ・ ガラス器具類（分液ロート、メスシリンダー、ピペットなど）
- ・ 試料採取容器（細口褐色ガラス瓶、広口褐色ガラス瓶）
- ・ pH メーター
- ・ 振とう機
- ・ 遠心分離機
- ・ ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：GC はキャピラリーカラム対応のもの。MS は二重収束型もしくは四重極型のもの。

## 5 試料の採取・運搬

### （1）水質試料

水質試料は細口褐色ガラス瓶（内容積は 500～1000 mL 程度。金属キャップ付き）に、試料水で内部を共洗い後、空気が入らないように口一杯に試料水を満たし、冷蔵状態で試験室まで運び、すみやかに分析する。

### （2）底質試料

底質試料は採取後、広口褐色ガラス瓶に入れ、冷蔵状態で試験室まで運び、冷凍保管し、すみやかに分析する。

試料容器は純水で十分洗浄後、200℃程度のオーブンで 6 時間ほど加熱し、冷却後密栓して清浄な場所に保管する。なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ．試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

## 6 試験操作 (注3)

### (1) 前処理

#### (ア) 水質試料

水質試料 100 mL を取り出し、1M 塩酸で pH 3.6~5.4 に調整後、必要ならばフィルターでろ過してけん濁物を除き、密栓付き分液ロート (200 mL) に入れる。

#### (イ) 底質試料

底質試料 10 g (湿重量) を 100 mL 共栓付き遠沈管に秤取し、ブランク水 50 mL を加え 20 分間振とう抽出する。次に 2500 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄み液を取り出す。残渣にブランク水 50 mL を加えて、同様の操作をし、上澄み液を合わせ、密栓付き分液ロート (200 mL) に入れる。

### (2) 試料液の調製

#### (ア) 水質試料

前処理法で得られた液に PFBOA 溶液 8 mL を加えて密栓し緩やかに振とうした後、3 時間放置する。硫酸 (1+1) 2 mL を加えてよくかき混ぜ、5 分間おく。次いで塩化ナトリウム 25 g を溶かし、ヘキサン 10 mL を加えた後、振とう機で 10 分間振とう抽出する。分液したヘキサン溶液を試験管 (内容積 20~25 mL) に入れ、内標準液 1 mL を加えてよく混合した後、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水したもの (注4) を試料液とする。

#### (イ) 底質試料

前処理法で得られた液に PFBOA 溶液 8 mL を加えて密栓し緩やかに振とうした後、3 時間放置する。硫酸 (1+1) 2 mL を加えてよくかき混ぜ、5 分間おく。次いで塩化ナトリウム 25 g を溶かし、ヘキサン 10 mL を加えた後、振とう機で 10 分間振とう抽出する。分液したヘキサン溶液を試験管 (内容積 20~25 mL) に入れ、内標準液 1 mL を加えてよく混合した後、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水したもの (注4) を試料液とする。

### (3) 空試験液の調製 (注5)

水質試料の場合は、PFBOA 溶液 8 mL に硫酸 (1+1) 2 mL を加えてよくかき混ぜ、ブラ

ンク水 100 mL を加えて 5 分間おく。次いで塩化ナトリウム 25 g を溶かし、ヘキサン 10 mL で 10 分間抽出する。内標準液 1 mL を添加して、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを空試験液とする。

底質試料の場合は、ブランク水 100 mL のみを試料として、「前処理法」ならびに「試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。

#### (4) 添加回収試験液の調製

水質試料 100 mL に各アルデヒド類 1~3 µg、あるいは任意の底質試料 10 g に各アルデヒド類を添加し、十分に混合した後、「前処理法」ならびに「試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

#### (5) 標準液の調製

- ・各アルデヒド標準原液 (1 mg/mL) : 各アルデヒド 100 mg を正確にメスフラスコ (100 mL) に採り、メタノールを加えて全量を 100 mL とする。本溶液は、褐色ガラス瓶に入れて冷凍保存する。
- ・内標準原液 : 内標準 (ナフタレン-d<sub>8</sub>) を褐色メスフラスコ (100 mL) に正確に 100 mg 採り、ヘキサンに溶かして 100 mL とする。
- ・内標準液 : 内標準原液 1 mL を褐色メスフラスコ (100 mL) に採り、ヘキサンに溶かして 100 mL とする。本溶液 1 mL は内標準を 0.010 mg 含む。

#### (6) 測定

##### (ア) GC/MS 測定条件の例

- ・カラム : 熔融シリカキャピラリーカラム (内径 0.2~0.25 mm、長さ 30 m 程度)
- ・液相 : 5%フェニルメチルシリコン、膜厚は 0.25 µm 程度
- ・カラム温度 : 一例として、60°C (2 分) → 10°C/分 → 200°C → 5°C/分 → 250°C
- ・注入口温度 : 250°C
- ・注入法 : スプリットレス (1 分後ページ開始)
- ・キャリアガス : ヘリウム (カラム流速は 1 mL/分)
- ・MS インターフェース温度 : 250°C
- ・イオン化法 : EI

- ・イオン化エネルギー：70 eV
- ・イオン源温度：200°C位
- ・検出モード：SIM。モニターイオン及び保持時間（一例）は表2の通りである。

表2 分析対象物質のモニターイオン及び保持時間の例

物質名	定量用イオン	確認用イオン	保持時間(分)
PFBOA アセトアルドキシム (シン)	181	209	7.18
PFBOA アセトアルドキシム (アンチ)	181	209	7.29
PFBOA アクロレインアルドキシム (シン)	181	251	8.39
PFBOA アクロレインアルドキシム (アンチ)	181	251	8.60
PFBOA ベンズアルドキシム (シン/アンチ)	181	301	14.63
PFBOA グルタルアルドキシム (アンチ/アンチ)	181	279	20.68
PFBOA グルタルアルドキシム (シン/アンチ)	181	279	20.70
PFBOA グルタルアルドキシム (シン/シン)	181	279	20.74
PFBOA グリオキサールアルドキシム (シン)	181	195	8.69
PFBOA グリオキサールアルドキシム (シン/アンチ)	181	195	17.33
PFBOA グリオキサールアルドキシム (アンチ/アンチ)	181	195	17.44
PFBOA グリオキサールアルドキシム (シン/シン)	181	195	17.42
ナフタレン-d <sub>8</sub> (内標準)	136		

#### (イ) 検量線 (注6)

毎測定時に検量線を作成する。検量線用標準液は下記の方法で調製する。各アルデヒド標準原液をメタノールで希釈して、100 ng/mL～5000 ng/mL 濃度のアルデヒド標準液を調製する。各アルデヒド 100 ng～5000 ng を純水 100 mL に添加し、「試料液の調製」に従って操作を行い、得られたヘキサン溶液を検量線用標準液とする。各検量線用標準液の 1 μL を GC/MS に注入し、横軸に対象アルデヒドの重量を、縦軸に対象物質と内標準とのピーク面積比（またはピーク高さ比）をとり、検量線を作成する。この検量線を用いて試料液を定量する。検量線の濃度範囲は、検出下限値及び定量上限と予想される濃度を含む 5 段階とする。

#### (ウ) 試料液の測定

検量線作成後、測定用試料液、空試験液及び添加回収試験液の各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

## 7 同定、定量及び計算

### (1) 同定

GC/MS の測定結果から、定量用及び確認用モニターイオンが当該保持時間に観察されたものについて、定量と計算を行う（注6）。

### (2) 定量及び計算

試料液のピーク面積比を上記の検量線に照らして各アルデヒドの量 (A、 $\mu\text{g}$ ) を求める。  
各試料中のアルデヒドの濃度は

$$\text{アルデヒドの濃度 } (\mu\text{g/L, } \mu\text{g/kg}) = A \times (1000/V)$$

ここで、V は試料量 (mL あるいは g) で、このマニュアルに従った場合には 100 (水質試料の場合) あるいは乾燥試料量 (底質試料の場合) となる。

## 8 分析精度管理

本調査マニュアルの「II. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

## 9 注意事項

(注1) グリオキサール及びグルタルアルデヒドは水溶液として販売されており、正確な濃度は製造メーカーに問い合わせる。開封後は濃度が変動する可能性があるため、冷蔵保管するなどの注意が必要である。

(注2) 空試験で 100 mL 当たり、アルデヒドとして 30 ng 程度以下のレベルが望ましい。試薬メーカーの純水やミネラルウォーターなどから適切なものを選ぶのが便利である。

(注3) 実験室内の大気中アセトアルデヒド濃度が高い場合は、窓を開けて外気を通気しながら分析操作する必要がある。

(注4) 濃度が低い場合には注意して濃縮してもよいが、決して乾固してはならない。

(注5) 水質試料では PFBOA 溶液 1 mL からブランクが入り込むので、空試験ではこの部

分に焦点をあてている。

(注6) PFBOA 誘導体はシン型とアンチ型の幾何異性体の混合物となるため、それぞれの異性体のピーク面積（またはピーク高さ）の和を使う。異なったアルデヒドの誘導体のピークが重なる場合には、キャピラリーカラムの液相を変えるなどして、ピークの分離を図る。

## 10 参考

- (1) 微量のアセトアルデヒドはいたるところに存在しているために、低ブランクの水、試薬を入手することが不可欠である。
- (2) アルデヒドの種類や存在量によって PFBOA 誘導体化の反応率が大きく変化することが分っているために、PFBOA アルドキシム（標準品）で検量線を作成する方法ではなく、アルデヒド標準液を PFBOA 誘導体化する方法を採用した。
- (3) 誘導体化試薬である PFBOA は硫酸（1+1）で容易に分解されるため、試料中のアルデヒド類を誘導体化した後、残りの PFBOA を適量の硫酸（1+1）で分解することにより、他からのコンタミネーションを完全に無視できることになる。但し、過剰量の硫酸（1+1）は PFBOA 誘導体を分解する場合もある。
- (4) 生物試料については、添加回収率が悪いため記載していない。
- (5) 誘導体化する時の pH の影響を調べた結果では、アクロレインやベンズアルデヒド、グリオキサールは pH 6 以上で誘導体化収率が急激に低下する一方、強酸性では誘導体化試薬が分解するため、1M 塩酸で pH を 3.6~5.4 の間に調整することが必要である。
- (6) 誘導体化収率は試料液の温度にほとんど依存しない。
- (7) 反応時間については、3 時間の方が高い反応収率を示したので、このマニュアルでは反応時間を 3 時間とした。
- (8) 残存する誘導体化試薬を分解するために使用する硫酸（1+1）の最適量を調べた結果、約 2 mL を使用するのが最適となった。硫酸の量を多くしすぎると、生成したアルドキシムが一部分解することがある。
- (9) PFBOA グルタルアルドキシムは GC の注入口で熱分解する可能性が指摘されており、オンカラム注入などを使用するのが望ましい。

## 参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：「平成6年度化学物質分析法開発調査報告書」、pp.1-14、  
(広島県保健環境センター)、(1995)
- 2) 山本圭吾，梅林清志，松浦洋文，伊藤重美，城山二郎，佐々木美智子：奈良県衛生研究所年報，第29号，148-150 (1995)
- 3) 上水試験法
- 4) Choudhury, T. K., Kotiaho, T. and Cooks, R. G.: *Talanta*, **39**, 1113-1120 (1992)
- 5) 馬場謙三，石川精一，花田喜文，内村 豊，末田新太郎，城戸浩三：分析化学，**37**，519-523  
(1988)
- 6) Yang, L., Alben, K. T., Briggs, R., Regan, J. and Aldous, K. M.: *Proc. AWWA Water Qual. Technol. Conf.*, No.1995, Pt.2, 1287-1296 (1996)



## 分析法フローチャート

### 水質試料

水質試料 (100 mL)

- ↓ 1M 塩酸で pH 3.6~5.4 に調整
- ↓ PFBOA 溶液 (0.6%、8 mL) 添加、3 時間放置
- ↓ [1+1]硫酸 (2 mL) 添加、5 分間放置
- ↓ 塩化ナトリウム (25 g) を溶かす
- ↓ ヘキサン (10 mL) で振とう抽出 (10 分間)

ヘキサン抽出液

- ↓ 内標準液 (ナフタレン-d<sub>8</sub>、10 µg/mL) 1 mL を添加
- ↓ 無水硫酸ナトリウムで脱水

GC/MS-SIM 測定

### 底質試料

底質試料 (10 g)

- ↓ 水 (50mL) を添加
- ↓ 20 分間振とう抽出
- ↓ 2500rpm で 20 分間遠心分離
- ↓ 上澄み液を取り出す
- ↓ 上記の操作をもう 1 回繰り返す

上澄み液

↓

↓

以下、水質試料と同じ