

# 一体型HPLCシステムを用いた環境大気中ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの分析

赤木 美穂

## ユーザーベネフィット

- ◆ 大気汚染防止法の有害大気汚染物質測定法マニュアルに従ったホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの分析ができます。
- ◆ 一体型HPLCシステムi-Series LC-2070Cおよび化学的耐久性が高い分析カラムShim-pack Scepter™ C18-120を用いることで、堅牢性の高い分析が可能です。

## はじめに

アルデヒド類は、様々な生産活動や自動車排気ガスなどにより大気環境中に排出されています。これらの大気環境中のアルデヒド類は、環境汚染や人体への影響が懸念されることから、国内外で分析法や基準値が示されています。特にホルムアルデヒド・アセトアルデヒドは、日本国内では大気汚染防止法の有害大気汚染物質測定法マニュアル<sup>1)</sup>に分析法が記載されています。

高速液体クロマトグラフi-Series LC-2070Cは、HPLCの各ユニットが一体となったコンパクトな設計でメンテナンス性が良く、ルーチン分析に適したモデルです。また、HPLCカラムShim-pack Scepterシリーズは、全多孔性有機シリカハイブリッド基材を充填し、幅広い条件で卓越した耐久性と性能を有しています。

本稿では、LC-2070CおよびShim-pack Scepter C18-120を用いた、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下、DNPH)誘導体化-HPLC法による環境大気中ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの分析例をご紹介します。本法では、まずDNPH含侵カートリッジを用いて大気中のアルデヒド類を捕集・誘導体化します。その後、カートリッジからの溶出液中のアルデヒド類の定量を行い、大気中の濃度に換算します。

## 混合標準溶液の分析

DNPH誘導体化ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド混合標準溶液(富士フイルム和光純薬株式会社、P/N: 012-17391)をアセトニトリルで7濃度(ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドとして0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L)に希釈し、検量線用の標準溶液としました。これらを表1に示す条件でHPLC分析に供し、各標準溶液におけるDNPH誘導体化ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの面積値を用いて検量線を作成しました。図1に混合標準溶液(0.5 mg/L)のクロマトグラムを、図2にホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの検量線を示します。いずれの成分も寄与率0.9999以上と良好な直線性が得られました。

表1 分析条件

System	: i-Series LC-2070C
Column	: Shim-pack Scepter C18-120 (150 mm × 4.6 mm I.D., 3 μm)
Mobile phase	: Water/Acetonitrile = 40 : 60
Flow rate	: 1.0 mL/min
Mixer	: 40 μL
Column temp.	: 30 °C
Injection volume	: 10 μL
Vial	: Shim-vial™ S, Amber glass <sup>*1</sup>
Detection (UV)	: 360 nm

\*1 P/N: 227-34500-53

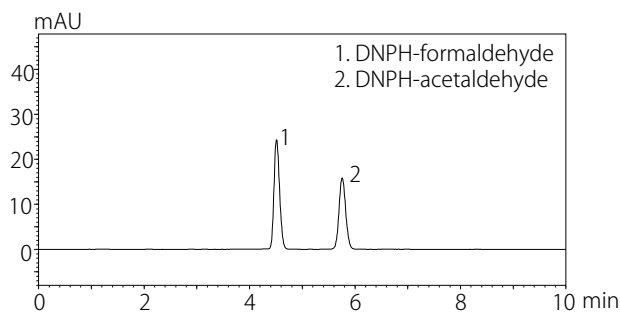


図1 混合標準溶液 (0.5 mg/L) のクロマトグラム

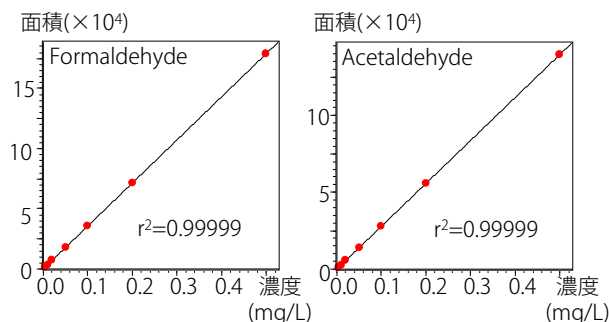


図2 ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの検量線

## 再現性

混合標準溶液 (0.005 mg/L) について6回くり返し分析を行いました。保持時間および面積値の相対標準偏差(%RSD)を表2、3に示します。いずれの成分も、保持時間の相対標準偏差は0.2%以内、面積値の相対標準偏差は1.6%以内と、低濃度の分析においても良好な再現性が得られました。

表2 混合標準溶液 (0.005 mg/L) における保持時間再現性 (n=6)

	Formaldehyde	Acetaldehyde
1	4.526	5.770
2	4.515	5.756
3	4.510	5.755
4	4.517	5.765
5	4.512	5.760
6	4.510	5.754
Average	4.515	5.760
%RSD	0.14	0.11

表3 混合標準溶液 (0.005 mg/L) における面積値再現性 (n=6)

	Formaldehyde	Acetaldehyde
1	1716	1300
2	1707	1343
3	1709	1298
4	1663	1297
5	1744	1321
6	1692	1312
Average	1705	1312
%RSD	1.58	1.35

## ■環境大気サンプルの分析

大気汚染防止法の有害大気汚染物質測定法マニュアル<sup>1)</sup>を参考にして、京都市内の屋外2地点（A・B）にて大気中のアルデヒド類を捕集しました。捕集には市販のDNPH含侵カートリッジ（ジーエルサイエンス株式会社、P/N：5010-23500）を2つ使い、オゾンによる妨害を防ぐためにオゾンスクラバ（ジーエルサイエンス株式会社、P/N：5010-23510）を上流に接続しました。自動気体採取装置に搭載されたポンプを用いて、0.1 L/minで24時間大気を吸引した後、カートリッジを回収しました（図3）。また、トラベルブランク試験用として、同じロットのカートリッジを密栓した状態で試料採取用のカートリッジと同様に持ち運び、取り扱いました。その後、これらのカートリッジにアセトニトリルを通過して溶出液を5 mLに定容し、それぞれ1段目試料溶液・2段目試料溶液・トラベルブランク試料溶液としました（図4）。

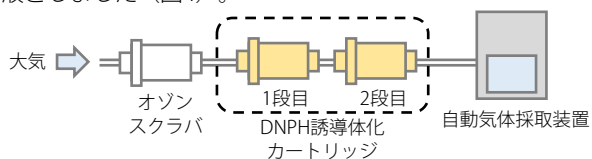


図3 アルデヒドの捕集・誘導体化の概略図

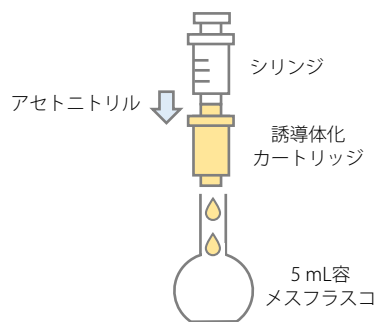


図4 アルデヒドの溶出操作の概略図

各試料溶液を、表1に示す条件でHPLC分析に供しました。得られたクロマトグラムを図5～10に示します。地点A・Bで採取された試料はいずれも、1段目試料溶液の分析においてDNPH誘導体化ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドのピークが検出されました（図5、8）。また、2段目試料溶液およびトラベルブランク試料溶液では、わずかにピークが検出されました（図6、7、9、10）。

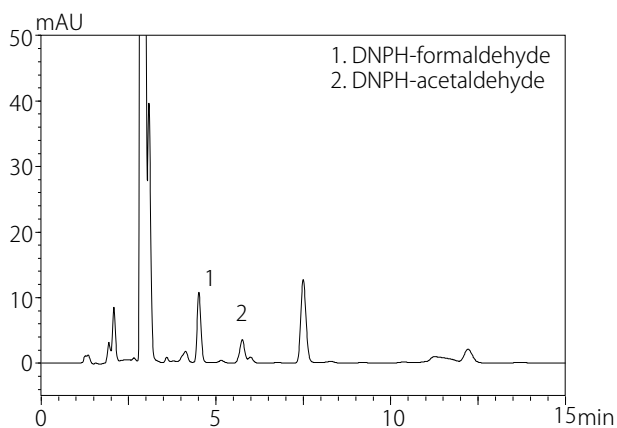


図5 地点A・1段目試料溶液のクロマトグラム

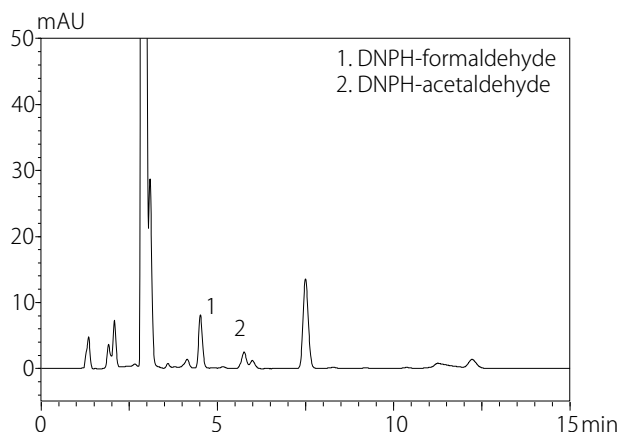


図8 地点B・1段目試料溶液のクロマトグラム

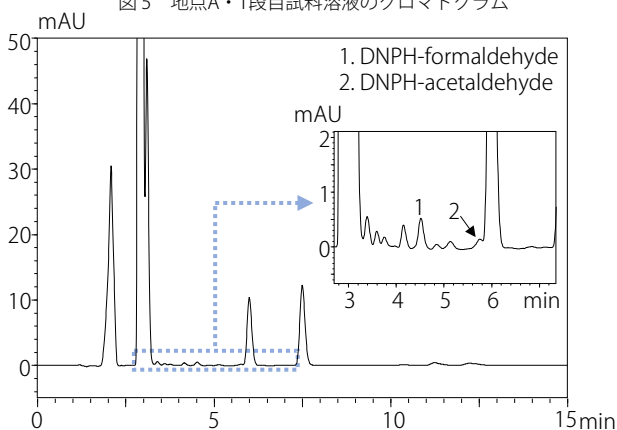


図6 地点A・2段目試料溶液のクロマトグラム（右：拡大図）

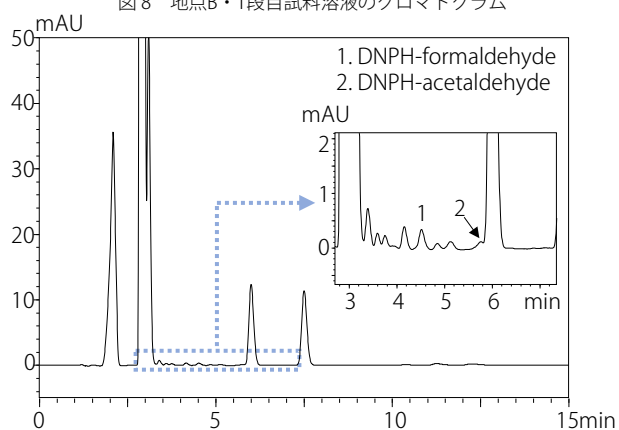


図9 地点B・2段目試料溶液のクロマトグラム（右：拡大図）

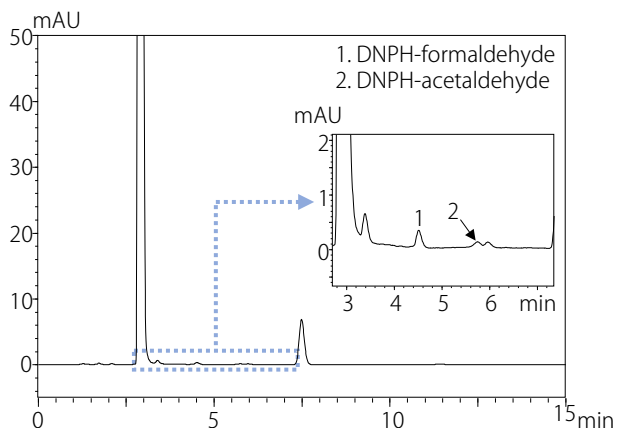


図7 地点A・トラベルブランク試料溶液のクロマトグラム（右：拡大図）

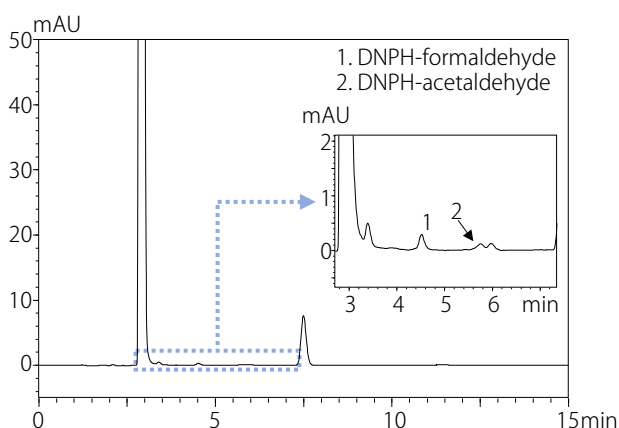


図10 地点B・トラベルブランク試料溶液のクロマトグラム（右：拡大図）

面積値と図2の検量線を用いて、各試料溶液中のホルムアルデヒド・アセトアルデヒド濃度を定量しました。6回くり返し分析における定量値の平均値を表4に示します。1段目試料溶液には2段目試料溶液よりも高濃度のアルデヒド類が含まれていたことから、大気中のアルデヒドを十分に捕集できたと判断しました。

表4 各試料溶液中のホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの定量結果[mg/L] (平均値、n=6)

Point	Test solution	Concentration of formaldehyde	Concentration of acetaldehyde
A	1st cartridge	0.220	0.132
	2nd cartridge	0.013	0.006
	Travel blank	0.007	<LOQ*
B	1st cartridge	0.165	0.090
	2nd cartridge	0.009	<LOQ*
	Travel blank	0.006	<LOQ*

\*Under the limit of quantification

さらに、上記の定量結果の平均値を、式1を用いて大気中のホルムアルデヒド・アセトアルデヒド濃度に換算しました。なお、定量下限値未満となった試料溶液は0 mg/Lとして計算しました。また、今回使用した自動気体採取装置に搭載のガスメーターは、20℃・1気圧での体積に換算後の捕集量を表示する機能を有しており、地点A・Bにおける捕集量の表示値はそれぞれ143.81 L、144.06 Lでした。

換算結果を表5に示します。地点A・Bともに、大気環境中に数 µg/m<sup>3</sup>程度のホルムアルデヒド・アセトアルデヒドが存在していたとわかりました。

$$C = \frac{(A_{s1} + A_{s2} - A_t) \times E \times 1000}{V} \quad \dots \text{式(1)}$$

C : 20℃における大気中の各アルデヒド濃度[µg/m<sup>3</sup>]  
 A<sub>s1</sub>: 1段目試料溶液中の各アルデヒド類の定量値 [mg/L]  
 A<sub>s2</sub>: 2段目試料溶液中の各アルデヒド類の定量値 [mg/L]  
 A<sub>t</sub>: トラベルブランク試料溶液中の各アルデヒド類の定量値 [mg/L]  
 E : 試料溶液量 [mL]  
 V : ガスメーターで測定した捕集量 [L]

表5 大気中のホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの濃度[µg/m<sup>3</sup>]

Point	Formaldehyde	Acetaldehyde
A	7.9	4.8
B	5.8	3.1

## ■まとめ

一体型HPLCシステムi-Series LC-2070CおよびHPLCカラム Shim-pack Scepter C18-120を用いて、大気汚染防止法の有害大気汚染物質測定法マニュアルに従い、DNPH誘導体化-HPLC法による大気中のホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの定量分析を行いました。最初に標準溶液の分析を行い、低濃度領域において良好な直線性・再現性を示すことを確認しました。次に、市販のDNPH含侵カートリッジを用いて大気中のアルデヒド類を捕集・誘導体化することで、各成分をカラムに保持させて分離し、良好な感度で検出可能でした。

今回大気を捕集した2地点はいずれも交通量が多い道路に近かったため、数 µg/m<sup>3</sup>と比較的高濃度のアルデヒド類が検出されました。本稿で紹介したメソッドは、低濃度領域においても良好な直線性を示すことを確認しているため、よりアルデヒド類が少ない環境での大気分析にも適用できると考えられます。また、夾雑成分が多数検出される場合は、グラジエントの勾配やカラム温度の条件検討により、アルデヒド類と夾雑成分の分離を改善できる可能性があります。

## <参考文献>

- 1) 環境省 大気汚染防止法 有害大気汚染物質測定方法マニュアル 第4部 第1章「大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定方法」  
<https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>

Shim-pack Scepter、Shim-vialは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2025年10月  
 01-00996A-JP A改訂版発行：2025年11月

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
 本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



**関連分野**

▶ 環境

▶ 大気

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ