

固相抽出用カートリッジを用いた大気中のフェノール及びクレゾールの捕集に関する検討

細野 繁雄

要 旨

大気中のフェノール及びクレゾールを市販の固相抽出用カートリッジに捕集し、GCで分析する方法について検討した。

カートリッジとしてアミノプロピルシリカを充填したSEP-PAK NH₂及びスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填したSEP-PAK Plus PS-2の2種類を用い、清浄空気及び環境空気の吸引における添加回収実験を行って有用性を評価した。清浄空気の吸引では両カートリッジとも300L以上の充分大きな捕集容量を示したが、環境空気を直接吸引した場合、選択的な捕集が期待されるSEP-PAK NH₂においてクレゾールの回収率が大幅に低下した。SEP-PAK Plus PS-2においても回収率の低下は見られるものの100~200L程度の吸引は可能であり、ペンタフルオロベンゾイル化して電子捕獲型検出器付きGC (GC/ECD) で分析した場合の検出限界は、試料空気量100Lにおいて50~100ng/m³と判断された。この方法を環境大気に適用し、すべての試料からフェノール及びクレゾールを検出した。

1 緒 言

フェノール類は、使用に伴う漏洩のほか、物質の不完全燃焼によって大気中に放出されており、自動車排ガスにも含まれている。しかし、これまでに大気中のフェノール類を測定した例は比較的乏しく、簡便で高感度な測定方法の確立が望まれている。

作業環境を含め、これまでに報告された大気中のフェノール類の測定には、種々の捕集剤が使用されている。例えばアメリカ労働安全衛生局 (OSHA) による作業環境中のフェノール及びクレゾールの測定法 (Method32)¹⁾ では、捕集剤として数種類の吸着剤を検討し、XAD-7及びPoraPak R, S, Tが有効であったとして、この中からXAD-7を選択している。この時Tenax GC及びシリカゲルは、検討した吸着剤のうち最も不適当であったと報告している。また、作業環境の測定にXAD-2を使用した報告²⁾ もある。他方、環境大気の測定では、OSHAの検討で最も不適当とされているが、加熱脱離による全量導入

によって高感度の分析が可能なTenax GCを使用した報告³⁻⁵⁾ や、ハイボリウムエアースンプラーを用いてポリウレタンフォームに捕集⁶⁾ した報告がある。

このほか、環境大気の測定に市販の固相抽出用カートリッジを使用した報告⁷⁻⁹⁾ がある。このうち、SEP-PAK Accell QMAを用いた報告⁷⁾ では、フェノールに対する破過容量が10L以上と比較的小さく、半乾燥状態で使用しなければならないという特殊な条件があるものの、濃縮カラムによる全量導入と蛍光検出器を用いたHPLC分析によって、悪臭レベルの測定が可能であったとしている。他方、水酸化ナトリウムを含浸させたSEP-PAK C₁₈を用いた報告⁸⁾ では100L以上の空気を吸引可能であり、p-ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレートとの反応生成物をUV検出器を用いたHPLCで分析することにより、0.2-0.3pptまでの測定が可能で、一般環境にも適用可能であったとしている。そこで、この方法の有効性を確認するため、報告に従って調製した水酸化ナトリウム含浸SEP-PAK C₁₈カートリッジを用い、室内空気

100 Lを吸引して添加回収実験を行った。溶出後に誘導体化（ペンタフルオロベンゾイル化）してGC/ECDで分析したところ、回収率がかなり低く、満足な結果は得られなかった。

簡便な測定方法を確立する上で捕集剤に市販の固相抽出用カートリッジを利用することは、捕集剤の調整及び取り扱いの点で極めて有利である。ここでは、環境大気中のフェノール及びクレゾールの捕集剤として、SEP-PAK NH₂及びSEP-PAK Plus PS-2の2種類のカートリッジを評価し、若干の知見を得たので報告する。

2 実験

2・1 試薬

フェノール及びo-, m-, p-クレゾールは和光純薬または東京化成製の特級試薬を使用した。標準溶液は、フェノール及びクレゾールを精秤・混合し、アセトニトリル（残留農薬試験用）に溶解して1000 µg/mL及び1 µg/mLの濃度に調製した。

誘導体化試薬は、ペンタフルオロベンゾイルクロライド（Aldrich社製）1 gをトルエン（残留農薬試験用）10 mLに溶解して調製した。内部標準溶液は、ペンタクロロベンゼンをn-ヘキサン（残留農薬試験用）に溶解し、38.8 ng/mLの濃度とした。また緩衝溶液は、炭酸水素ナトリウム4.2 g及び炭酸ナトリウム5.3 gを液体クロマトグラフ用蒸留水に溶解し、全量を500 mLとして調製した。

カートリッジは、Waters社製のSEP-PAK NH₂及びSEP-PAK Plus PS-2をアセトニトリル5 mLで2回洗浄後、窒素気流中減圧下で3～4時間乾燥し、それぞれネジロバイアルに入れて、またはテフロン製のエンドキャップをして密封し、それをアルミホイルに包んで遮光保存した。

2・2 装置及び分析条件

<GC/ECD>

ガスクロマトグラフ：島津GC-8 A
カラム：SPB-5 ガラスキャピラリー
カラム 0.75 mm × 60 m, 1.0
µm
温度：カラム 170°C
注入口及び検出器 220°C
キャリアーガス：ヘリウム 1.0 kg/cm²

メイクアップガス：窒素 0.5 kg/cm²

<GC/FID>

ガスクロマトグラフ：島津GC-7 AG
カラム：0.1% SP-1000 Carbo-pack
C (80/100) 2.6 mm i. d.
× 2 m
温度：カラム 180°C (2 min) - 4
°C/min - 220°C (2 min)
注入口及び検出器 230°C
キャリアーガス：窒素 30 mL/min

2・3 調査方法

標準添加カートリッジは、マイクロピペットを用いて標準溶液を添加後、2～3 Lの純窒素ガスを流して含浸させて調製した。

清浄空気の吸引による捕集容量の測定は、室内空気からの汚染を避けるため、同一カートリッジまた活性炭を充填した50 mL注射筒を介して、標準添加カートリッジに実験室内空気を吸引して行った。また、環境空気の直接吸引による捕集容量の測定は、標準添加カートリッジと同時に標準添加していないカートリッジに同量の実験室内空気を直接吸引し、室内空気の吸引による汚染を補正する方法で行った。吸引速度は1 L/minとし、吸引の間カートリッジは常にアルミホイルに包んで遮光した。

吸引後、カートリッジにアセトニトリル2.5 mLを流し、溶出液を10 mLの共栓試験管に取った。これに緩衝溶液5 mL、内部標準溶液2 mL及び誘導体化試薬40 µLを順次添加して5分間振とうした。10分程静置した後、パスツールピペットを用いて水層を除去し、1 N水酸化ナトリウム水溶液5 mLを加えてさらに2分間振とうし、静置後にヘキサン層を直接GC/ECDで分析した。また定量は、ピーク面積で行った。

3 結果と考察

3・1 カートリッジからの溶出条件

各標準物質30及び60 µgを添加したSEP-PAK NH₂及びSEP-PAK Plus PS-2カートリッジにアセトニトリル2.5 mLを流して添加した標準を溶出、この溶出液を2 mLにメスアップしてGC/FIDで分析した。同量の各標準物質をアセトニトリルに直接添加して2 mLにメスアップし、これを対照として溶出率を算出した。いずれの添加量及びいずれのカートリッジ

においても、すべての成分が98~105%で回収され、回収率の再現性も変動係数で6%以内 (n=6) と良好であった。

また、微量添加量における溶出について、各標準物質の添加量を50ngとし、溶出後に誘導体化してGC/ECDで分析して確認した。誘導体化は、Renbergの方法⁹⁾を参考とし、反応系にアセトニトリルを含む条件下で、緩衝溶液及び誘導体化試薬の添加量を最適化して行った。いずれのカートリッジにおいても、溶出率はすべての成分で98~107%と定量的であり、カートリッジ添加・溶出・誘導化による回帰検量線は、添加

量5~200ngの範囲で直線に近似できた。また添加量30ngにおける再現性も、変動係数で6%以内 (n=4) と良好であった。

GC/ECD分析におけるSEP-PAK Plus PS-2カートリッジの溶出液 (カートリッジのブランク) 及び標準 (添加量30ng) のクロマトグラムを図1に示す。標準のクロマトグラム (B) と比較して、カートリッジの溶出液 (A) にも対象成分の位置に微小ピークを認めるが、その量はいずれの成分も反応系のブランクに相当する程度であり、また、分析上妨害となるカートリッジ由来のピークも認められない。

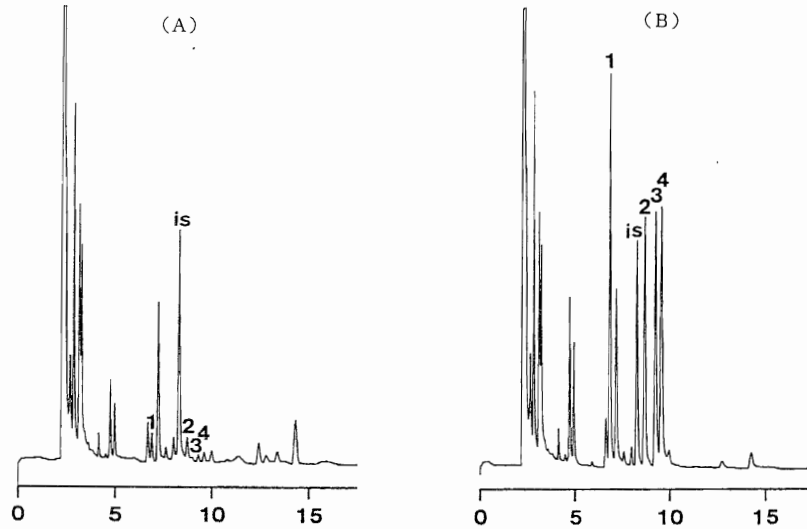


図1 カートリッジのブランク (A) 及び標準溶液 (B) のクロマトグラム
1=フェノール 2=o-クレゾール 3=m-クレゾール
4=p-クレゾール is=内部標準 (ペンタクロロベンゼン)

表1 吸引空気量による添加回収率の変化

カートリッジ		SEP-PAK NH ₂			SEP-PAK Plus PS-2				
吸引空気量 (L)		100	200	300	50	100	200	300	500
回 収 率 (%)	Phenol	104	96	93	103	101	102	109	98
	o-Cresol	103	102	99	101	100	100	101	98
	m-Cresol	105	101	98	102	102	102	107	99
	p-Cresol	104	101	97	101	101	100	106	100

(添加量: 50 ng, n=2)

3・2 吸引における捕集容量の測定

調査方法に従い、まず清浄空気の吸引における捕集容量の測定を行った。SEP-PAK NH₂及びSEP-PAK Plus PS-2の両カートリッジについて、それぞれ2回実施した平均の回収率を表1に示す。いずれのカートリッジにおいても回収率はすべて90%を上回っており、捕集容量は300L以上と判断された。

同様に、環境空気の直接吸引における捕集容量の測定結果を表2に示す。清浄空気の場合と異なり、吸引における回収率には明らかな低下が認められる。回収率はSEP-PAK NH₂を用いた時のo-及p-クレゾールで特に大きく低下しており、100Lの吸引で20%台まで低下することがあるなど、調査日による変動も大きかった。他方SEP-PAK Plus PS-2では、100ないしは200Lまでは概ね定量的に回収されており、調査日による変動も吸引空気量100Lで5%以内(n=3)と比較的良好であった。

3・3 添加回収率の低下原因

環境空気の直接吸引により添加した標準の回収率が

低下した原因としては、環境空气中に共存する物質の関与による破過または分解(特に酸化)が考えられる。そこで、回収率の低下が大きかったSEP-PAK NH₂を用い、その原因を検討した。

まず破過について、2連にしたカートリッジの1段目に標準(50ng)を添加し、これに環境空気を直接吸引して各々のカートリッジからの回収率を算出して検討した。結果を表3に示す。ここでの回収率は、室内空気の吸引による汚染を補正していない。従って、吸引による損失がないならば1段目からの回収率は常に100%以上となり、しかも吸引量とともに増加するはずで、フェノールだけがこれに従っている。他方、クレゾールの回収率は400L吸引時のm-クレゾールを除き、すべて100%を下回っているにもかかわらず2段目からも全く回収されていない。このことは、環境空気の吸引による損失が破過によるものではないことを示している。

次に分解については、フェノール類が油脂などの酸化防止剤(代表的なものとしてBHT, BHA等)として利用されていることから、添加した標準が環境空気

表2 環境空気の直接吸引における添加回収率の変化

カートリッジ		SEP-PAK NH ₂			SEP-PAK Plus PS-2				
吸引空気量 (L)		100	200	300	50	100	200	300	500
回収率 (%)	Phenol	105	103	104	100	100	101	96	88
	o-Cresol	62	40	54	99	95	88	82	65
	m-Cresol	91	71	72	101	98	96	89	81
	p-Cresol	59	25	33	99	95	88	82	69

(添加量: 50 ng, n=2)

表3 2連カートリッジを用いた環境空気の直接吸引における回収率

吸引空気量 (L)		100	200	300	400
区分		1段目/2段目	1段目/2段目	1段目/2段目	1段目/2段目
回収率 (%)	Phenol	262 / 5.1	445 / 8.1	714 / 5.5	950 / 5.9
	o-Cresol	16 / 0	17 / 0	31 / 0	65 / 0
	m-Cresol	73 / 0	62 / 0	94 / 0	146 / 0
	p-Cresol	12 / 0	14 / 0	28 / 0	50 / 0

(カートリッジ: SEP-PAK NH₂, 添加量: 50 ng)

表4 酸化防止剤の添加による効果

酸化防止剤	回収率 (%)			
	Phenol	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol
アスコルビン酸	159	110	112	112
アスコルビン酸 ナトリウム	65	103	96	102
テトラメチルジ'アミノ ジ'フェニルメタン	89	89	90	84

(カートリッジ: SEP-PAK NH₂, 添加量: 50 ng,
吸引空気量: 200 L, n=2)

中の酸化性物質により酸化されて損失した可能性がある。そこでカートリッジに酸化防止剤を添加し、回収率に改善が認められるかを確認した。酸化防止剤としては、良く利用されるアスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム及び潤滑油に使用され誘導体化試薬と反応する活性アミノ基を持たないテトラメチルジアミノジフェニルメタンについて検討した。結果を表4に示す。ここでの回収率は、各酸化防止剤を添加したカートリッジを用い、室内空気の吸引による汚染を補正して算出した。酸化防止剤によってフェノールの回収率に変動が見られるが、クレゾールの回収率は従来よりも大幅に改善されており、環境空気の吸引により損失が酸化によることを示唆している。このことから、酸化防止剤を添加することでSEP-PAK NH₂を捕集剤として利用することも可能と考えられるが、酸化防止剤の添加によるブランクの上昇、誘導体化への影響、

捕集剤としての安定性などの点で問題が残る。

3・4 保存安定性

SEP-PAK Plus PS-2に各標準物質50ngを添加、テフロン製のエンドキャップをした上からアルミホイルに包んで室温に保存し、試料の安定性を検討した。

結果を表5に示す。平均回収率、変動係数ともに良好な数値が得られ、室温で5日間以上の保存が可能であった。

3・5 環境への適用例

環境空気の直接吸引において、相対的に良好な結果を得たSEP-PAK Plus PS-2を環境大気中のフェノール類の測定に適用した。試料は、実験室内、道路端及びアイドリング中の自動車排気口から2m後方に

表5 試料の保存安定性

保存日数(日)		1	5
回収率 (%) (変動係数, %)	Phenol	107(4.2)	108(0.9)
	o-Cresol	99(3.7)	100(0.9)
	m-Cresol	102(3.9)	102(0.8)
	p-Cresol	102(5.1)	100(1.4)

(カートリッジ: SEP-PAK Plus PS-2, 添加量: 50 ng, n=4)

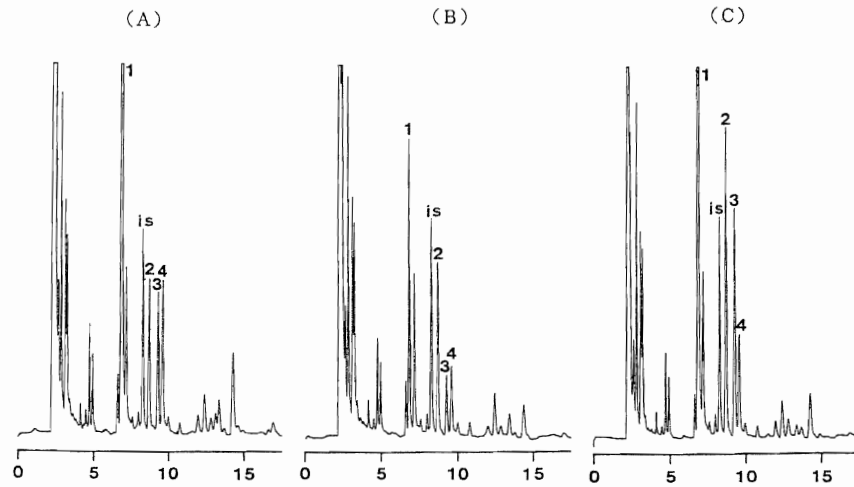


図2 典型的な試料のクロマトグラム

- (A) 実験室内(吸引量100L) (B) 道路端(吸引量100L)
 (C) アイドリング中の自動車排気口より2m後方(吸引量10L)
 1 = フェノール 2 = o-クレゾール 3 = m-クレゾール
 4 = p-クレゾール is = 内部標準(ペンタクロロベンゼン)

において、1L/minの流速で100L(自動車排気口後方は10L)を吸引して採取した。また検出限界は、カートリッジに起因するブランクの上昇がなかったことから、標準溶液における内部標準との面積比が反応系のブランクに対して5倍以上を確保できる10ng/試料(フェノール及びo-クレゾール)及び5ng/試料(m-及びp-クレゾール)とした。

得られたクロマトグラムの一例を図2に示す。採取したすべての試料からフェノール及びクレゾールが検出され、フェノール及びo-, m-, p-クレゾールの平均検出量は、それぞれ実験室内(n=3)で1980, 200, 200, 220ng/m³, 道路端(n=4)で280, 330, 120, 110ng/m³, 自動車排気口後方(n=3)で18.0, 3.82, 3.24, 1.34ng/Lであった。実験室内及び自動車排気口後方の試料ではフェノールが主要物質であるのに対し、道路端の試料では相対的にo-クレゾールが多くなる傾向が見られる。

4 結論

大気中のフェノール、クレゾールの捕集に、取扱いの容易な市販の固相抽出用カートリッジの利用を検討した。SEP-PAK NH₂及びSEP-PAK Plus PS-2の2種類のカートリッジについて溶出条件及び分析条件を確定し、捕集剤としての性能を評価して次のような知見を得た。

- (1) いずれものカートリッジも、同一カートリッジまたは活性炭を介した清浄空気の吸引における添加回収実験では、300L以上の充分大きな捕集容量を示した。
- (2) 環境空気を直接吸引した場合、特にo-及びp-クレゾールの回収率が低下する傾向が見られ、この傾向はSEP-PAK NH₂で大きく、吸引空気量100Lにおいても定量的な回収は得られなかった。他方、SEP-PAK Plus PS-2においても低下傾向は認められるものの、吸引空気量100ないしは200Lまでは概ね定量的に回収することができた。
- (3) SEP-PAK NH₂におけるクレゾールの回収率の低下は、カートリッジに酸化防止剤を添加して用いることで改善が見られたことから、酸化性物質を含む環境空気の吸引により、添加した標準がカートリッジ上で酸化したためと判断された。
- (4) 環境空気の直接吸引において比較的良好な結果を得たSEP-PAK Plus PS-2を用いた場合、100Lの試料空気量で50~100ng/m³まで検出可能であり、これを実験室内、沿道及びアイドリング時の自動車排気口近傍の空気に適用した。採取したすべての試料からフェノール及びクレゾールが検出され、悪臭レベルの測定はもとより、沿道環境の測定にも充分適用可能であることが確認された。

文 献

- 1) Method 32, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA (Nov. 1981)
- 2) Eeva Nieminen and Prijo Heikkila : Simultaneous Determination of Phenol, Cresols, Xylenols in Workplace Air, Using a Polystyrene-divinylbene Columun and Electrochemical Detection, *J. Chromatogr.*, **360**, 271-278, 1986.
- 3) 日本環境衛生センター, 悪臭物質の測定等に関する研究 (昭和50年度環境庁委託調査報告書), 1976.
- 4) 日本環境衛生センター, 悪臭物質の測定等に関する研究 (昭和54年度環境庁委託調査報告書), 1980.
- 5) Christian Leuenberger et. al. : Trace Organic Compounds in Rain. 4. Identities, Concentrations, and Scavenging Mechanisms for Phenols in Urban Air and Rain, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053-1058, 1985.
- 6) Steven B. Hawthorne et. al. : PM-10 High-Volume Collection and Quantitation of Semi- and Nonvolatile Phenols, Methoxylated Phenols, Alkanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Winter Urban Air and Their Relationship to Wood Smoke Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2251-2262, 1992.
- 7) 中島秀一・桑田一弘 : 陰イオン交換体を用いた気体試料中の微量フェノール類の捕集とHPLC分析, 第32回大気汚染学会講演要旨集, 459, 1991.
- 8) Kazuhiro Kuwata and Seiji Tanaka : Liquid Chromatographic Determination of Traces of Phenols in Air, *J. Chromatogr.*, **442**, 407-411, 1988.
- 9) Lars Renberg : Gas chromatographic Determination of Phenolic Compounds in Water, as Their Pentafluorobenzoyl Derivatives, *Chemosphere*, **10**, 767-773, 1981.