

グリオキサール

Glyoxal

別名：ジホルミル、ビホルミル、エタンジアル、オキサールアルデヒド

Diformyl, Biformyl, Ethanedial, Oxalaldehyde

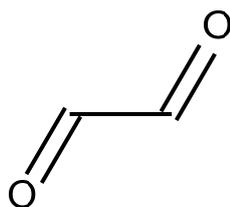
グルタルアルデヒド

Glutaraldehyde

別名：ペンタンジアル、グルタルジアルデヒド

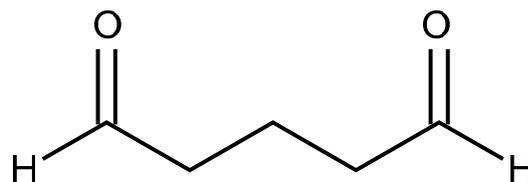
Pentanedial, Glutaric dialdehyde

【対象物質の構造】



CAS番号：107-22-2

分子式：C₂H₂O₂



CAS番号：111-30-8

分子式：C₅H₈O₂

【物理化学的性状】¹⁾

物質名	グリオキサール	グルタルアルデヒド
分子量	58.04	100.12
モライト比の質量	58.0054	100.0522
比重 (g/cm ³)	1.27 (20/4°C)	0.72
沸点 (°C)	51	187-189
融点 (°C)	15	-14
蒸気圧	255 mmHg (25°C)	17 mmHg (20°C)
水溶解度	1000 g/L (25°C)	167 g/L (25°C)
log P _{ow}	-1.66	-0.18

【毒性、用途等】

グリオキサール²⁾

〔毒性〕

藻類に関する毒性	急性:96時間EC ₅₀ : 149 mg/L(セレナストラム 生長阻害 バイオマス 淡水 U.S. EPA)
無脊椎動物に関する毒性	急性: 48時間EC ₅₀ : 162 mg/L (オオミジンコ 遊泳阻害 淡水)
魚類に対する毒性	急性: 96時間LC ₅₀ : 86 mg/L (ファットヘッドミノー 淡水 ASTM)
急性毒性	経口: LD ₅₀ : 4,046 mg/kg (マウス)、640 - 8,979 mg/kg (ラット) 吸入: LC ₅₀ : 2,440 mg/m ³ (ラット 4時間) 経皮: LD ₅₀ : >2,000 mg/kg (ラット)、12,700 mg/kg (ウサギ)
刺激性及び腐食性	皮ふ: 軽度~強い刺激性 (ウサギ 1、5、15分間、20時間 30%溶液、40%溶液) 眼: 軽度の刺激性 V ウサギ 40%溶液 0.1mL 8日間
感作性	皮ふ: 陽性 (モルモット マキシマイゼーション法&ビューラー法、マウス 局所リンパ節反応試験)
反復投与毒性	経口: NOAEL: 40 mg/kg/日 (ラット 28日間 経口飲水 摂餌量減少 体重増加抑制 血糖値の減少 血中無機リンの増加 OECDTG40) 吸入: NOAEL: 0.16 mg/m ³ (ラット 29日間 喉頭蓋上皮の扁平上皮化生 OECDTG412)
生殖・発生毒性	発生毒性: 125 mg で母動物に対する毒性がみられるが、 児動物への影響は認められない (ラット 5、25、125 mg/kg/日 妊娠6-19日 経口投与 OECDTG414)
遺伝毒性	遺伝毒性を示すと判断 <i>in vitro</i> 及び <i>in vivo</i> 試験報告あり
発がん性	判断できない 実験動物に対する発がん性試験報告あり

腹腔内投与で毒性を示す。他の方法は比較的弱い毒性を示す。強力な還元剤で、皮ふ、ことに目を強く刺激する。変異原性あり。

〔用途〕

合成中間体、硬化促進剤、繊維処理剤、土壌硬化剤、鑄砂添加剤、紙仕上げ剤

グルタルアルデヒド²⁾

〔毒性〕

藻類に関する毒性	急性：06 時間 EC ₅₀ : 3.9 mg/L (セレナストラム 生長阻害 バイオマス 淡水 U.S.EPA) 慢性：信頼性のある試験の報告は得られていない
無脊椎動物に関する毒性	急性：48 時間 LC ₅₀ : 16.3 mg/L (オオミジンコ 淡水 U.S.EPA) 慢性：信頼性のある試験の報告は得られていない
魚類に対する毒性 急性毒性	急性：96 時間 LC ₅₀ : 10 mg/L (ニジマス 淡水 U.S.EPA) 経口：LD ₅₀ : 14-352 mg/kg (マウス)、66-733 mg/kg (ラット) 吸入：LC ₅₀ : 23.5-44.4ppm (ラット 4 時間) 経皮：LD ₅₀ : >4,500 mg/kg (マウス)、>2,500 mg/kg (ラット)、434-4,256 mg/kg (ウサギ)
刺激性及び腐食性	皮膚：軽度～重度 (ウサギ) 眼：重度 (ウサギ)
感作性	皮膚：感作性を示す (マウス モルモット)
反復投与毒性	経口：LOAEL: 50ppm (6 mg/kg/日) (ラット 104 週間 飲水 雌の骨髄の過形成) 吸入：LOAEL: 0.0625ppm (0.077 mg/kg/日) (マウス 13 週間 雄に体重増加抑制、雌に鼻前庭の炎症) 備考：経皮暴露の NOAEL: 1 mg/kg/日 (ラット 35 日間 雄に肝臓の相対重量の増加、雌に胸腺の萎縮)
生殖・発生毒性	生殖毒性：最高用量の 1,000ppm (69.1-99.6 mg/kg/日) までみられていない (ラット 飲水 2 世代試験) 発生毒性：45 mg/kg/日 群の母動物に死亡、体重増加抑制、摂餌量減少、消化管の刺激症状、軟糞、下痢、子宮重量減少、吸収胚率増加がみられ、児動物には胎児体重の減少がみられているが、奇形はみられていない (ウサギ 妊娠 7-19 日目 強制経口)
遺伝毒性	遺伝毒性の有無について明確に判断することはできない <i>in vitro</i> 及び <i>in vivo</i> 試験報告あり
発がん性	(結論の記述なし) 実験動物に対する発がん性試験報告あり

〔用途〕

殺菌剤（病院などで使用される内視鏡機器、手術・歯科医療機器の消毒剤）、クーリングタワー等の殺藻剤、レントゲン写真の現像液、試薬、架橋剤、電子顕微鏡観察用試料固定剤、なめし剤

出典

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP)
(<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>)
- 2) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
(<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/>)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

精製水に塩酸を加えて pH3.0 に調整した溶液を吸収瓶に入れ、大気を通気してグリオキサール及びグルタルアルデヒドを捕集する。PFBOA 誘導体化を行いヘキサンの抽出し、内標準物質を加えて、GC/MS-SIM で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

グリオキサール	： 関東化学製 39.0～41.0% 水溶液（注1）
グルタルアルデヒド	： 関東化学製 49.0～52.5% 水溶液（注1）
Glutaraldehyde	： シグマアルドリッチ製 >98.0%
bis-(<i>O</i> -pentafluorophenylmethyloxime)	
<i>O</i> -(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)	： 和光純薬工業製 水質試験用
ヒドロキシルアミン塩酸塩 (PFBOA)	
（注2）	
フェナントレン- <i>d</i> ₁₀	： 関東化学製 環境分析用 >98.0%
メタノール、ヘキサン	： 和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮
無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム	： 関東化学製 残留農薬・PCB 試験用
塩酸、硫酸	： 関東化学製 特級
水酸化ナトリウム	： 関東化学製 精密分析用
精製水	： ミネラルウォーター（ボルビック）

【標準液の調製】

〔標準液〕

市販のグリオキサール 250 mg 程度（注 1）をメタノールで 100 mL に希釈して約 1000 µg/mL 濃度の標準液を調製する。同様に市販のグルタルアルデヒド 200 mg 程度（注 1）をメタノールで 100 mL に希釈して約 1000 µg/mL 濃度の標準液を作成する。

〔内標準液〕

フェナントレン-*d*₁₀ 10.0 mg をトルエン 10 mL に溶解して 1000 µg/mL の内標準原液を調製する。内標準原液をヘキサンで希釈して 2.50 µg/mL の内標準液を調製する。

〔塩酸溶液〕

精製水を 0.1 mol/L 塩酸で pH3.0 に調整する。

〔検量線用標準液〕

グリオキサール標準液及びグルタルアルデヒド標準液をメタノールで順次希釈し、グリオキサール 25.0 ~ 10000 ng/mL、グルタルアルデヒド 100 ~ 10000 ng/mL の混合標準液を作成する。「塩酸溶液」30 mL に各標準液 0.10 mL を添加し、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って誘導体化し、ヘキサン 5 mL に抽出する。内標準液 80.0 µL を加えて無水硫酸ナトリウム 1 g の入った試験管にヘキサン層を移して脱水し、検量線用標準液（グリオキサール 0.500 ~ 200 ng/mL、グルタルアルデヒド 2.00 ~ 200 ng/mL）とする（注 3）。このとき、各検量線用標準液の内標準濃度は 40.0 ng/mL となる。

〔0.6%PFBOA 溶液〕

PFBOA 300 mg を上記の「塩酸溶液」に溶かして 50 mL とする（使用時に調製する）。

【器具】（注 4）

ガラスフィルター付きバブラー(30 mL)、分液ロート、メスシリンダー、ピペット、共栓付試験管(10 mL)、ねじ口ガラス瓶、pH メーター、振とう機

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

吸収瓶に「塩酸溶液」20 mL を入れ、0.50 L/min の流速で 24 時間（約 720 L）捕集したものを試料液とする。捕集時には、吸収瓶をアルミホイル等で遮光し、また、

試料液が揮発しないように吸収瓶を発泡スチロール製の箱に入れ、保冷剤等を用いて冷却する(図1)。

試料液を保存する場合は、ねじ口ガラス瓶に移し入れ、冷暗所で保管する。

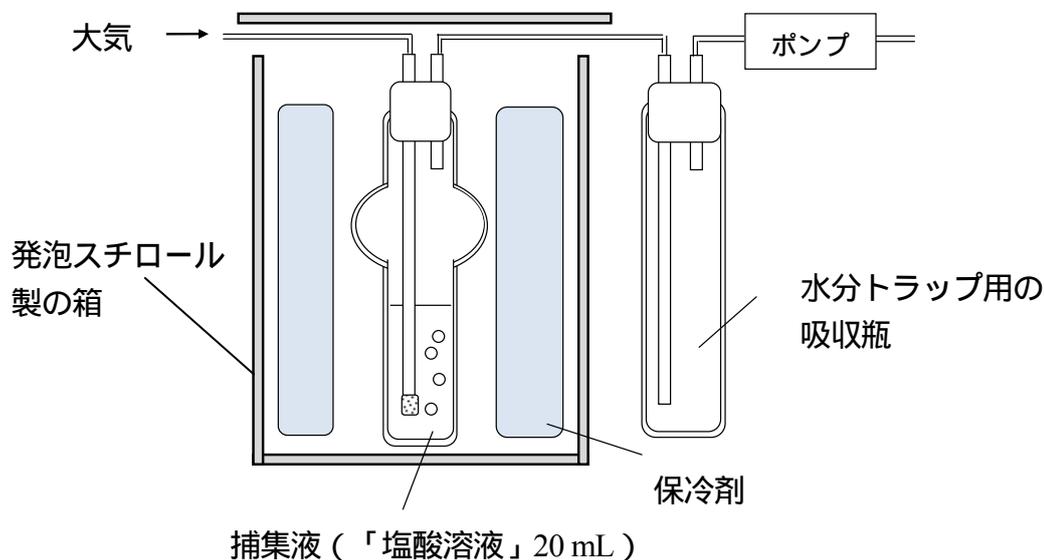


図1 捕集装置例

【試料の前処理及び試験液の調製】

大気を捕集した試料液を 100 mL 分液ロートに移し入れ、「塩酸溶液」で吸収瓶の壁を洗い込み分液ロートに加え、30 mL 程度にする。0.6%PFBOA 溶液 3 mL を加えて密栓し、緩やかに振とうした後、1 時間放置する。硫酸/ 精製水 (1:1) を 0.6 mL 加えて緩やかに振とうし、5 分間置く。次いで塩化ナトリウム 7.5 g を加えて溶解させ、ヘキサン 5 mL を加えて振とう機で 10 分間振とう抽出する。内標準液 10 μ L を加え(注5) 無水硫酸ナトリウム 1 g の入った試験管にヘキサン層を移して脱水する。ヘキサン層 4 mL を分取し、窒素気流下で 0.5 mL まで濃縮したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

大気を通気していない捕集液(「塩酸溶液」) 20 mL を用いて【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

〔GC/MS 条件〕

使用機種 : GC: 7890 (Agilent 製)
 : MS: JMS-Q1000GC (JEOL 製)
使用カラム : InertCap 5MS/Sil (GL-Sciences 製) (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)

カラム温度 : 60°C (2 min) 40°C/min 190°C (0 min) 5°C/min 250°C
 試料導入方法 : オンカラム (注6)
 注入口温度 : オープントラック (オープン温度+3°C)
 試料注入量 : 2 µL
 キャリヤーガス : ヘリウム (1 mL/min、コンスタントフロー)
 インターフェース温度 : 250°C
 イオン源温度 : 250°C
 イオン化電圧 : 70 eV
 モニターイオン(*m/z*) : (注7)
 PFBOA グリオキサールアルドキシム : 181 (定量) 195、448 (確認)
 PFBOA グルタルアルドキシム : 181 (定量) 279、490 (確認)
 フェナントレン-*d*₁₀ : 188 (定量) 160 (確認)

〔検量線〕

検量線用標準液 2 µL を GC/MS に注入して分析する。対象物質の濃度と内標準物質の濃度比、及び得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 2 µL を GC/MS に注入して分析する。対象物質と内標準物質の濃度比とピーク面積比を用いて試料中の濃度を求める (注8)。

〔濃度の算出〕

大気試料中の濃度 C (ng/m³) は次式から算出する。

$$C = ((R_a - R_b) \cdot Q / V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P)$$

R_a : 検量線から求めた試験液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

R_b : 検量線から求めた空試験液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)

(= 添加内標準の濃度 (ng/µL) × 添加内標準の容量 (µL))

V : 試料量 (m³)

t : 捕集時の平均気温 (°C)

P : 捕集時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 25.0 \text{ ng}$$

(= 添加内標準の濃度 (2.50 ng/µL) × 添加内標準の容量 (10.0 µL))

$$V = 0.720 \text{ (m}^3\text{)}$$

即ち、

$$C = (R_a - R_b) \times 34.7 \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P) \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

である。

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 10)。

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
グリオキサール	0.071	0.72	0.5	0.049
グルタルアルデヒド	0.17	0.72	0.5	0.12

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本分析法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 11)。

物質名	大気採取量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
グリオキサール	0.72	0.5	2.4	6.2
グルタルアルデヒド	0.72	0.5	1.5	3.8

注 解

- (注 1) 市販のグリオキサール及びグリオキサールは水溶液で販売されており、規格に示されている純度には範囲があるため、試験成績書に記載されている純度から分取量を算出して標準原液を調製する。
- (注 2) 後述の〔PFBOA 試薬メーカーの比較〕示すように、試薬由来のピークが検出されるため、使用前にブランク値が十分低いことを確認したうえで使用する。
- (注 3) グリオキサールは、PFBOA 誘導体化された標準物質が現在市販されておらず、また誘導体化率が不明であるため検量線用標準液も誘導体化して検量線を作成する必要がある。また、検量線の傾きが誘導体化毎に若干異なるため、試料前処理の都度検量線用液を作成する。
- (注 4) ガラス器具は精製水で十分洗浄後、200°C 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。

(注5) 内標準を脱水操作前に添加することにより、定容していないヘキサンから分取する際の定量精度が確保される。

(注6) 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、オンカラム注入を使用することが望ましい。

(注7) 感度が十分であれば、選択性のある m/z 448、279 を定量に用いると良い。また、 m/z 490 は、検出感度は低いが選択性が良いため、高濃度で検出された際の確認イオンとして使用できる。

(注8) PFBOA 誘導体化合物はシン型とアンチ型の幾何異性体の混合物となるため、各異性体のピーク面積の総和を用いて定量する。

(注9) グリオキサール及びグルタルアルデヒドは以下の反応で誘導体化される。反応式を図2、図3に示す。

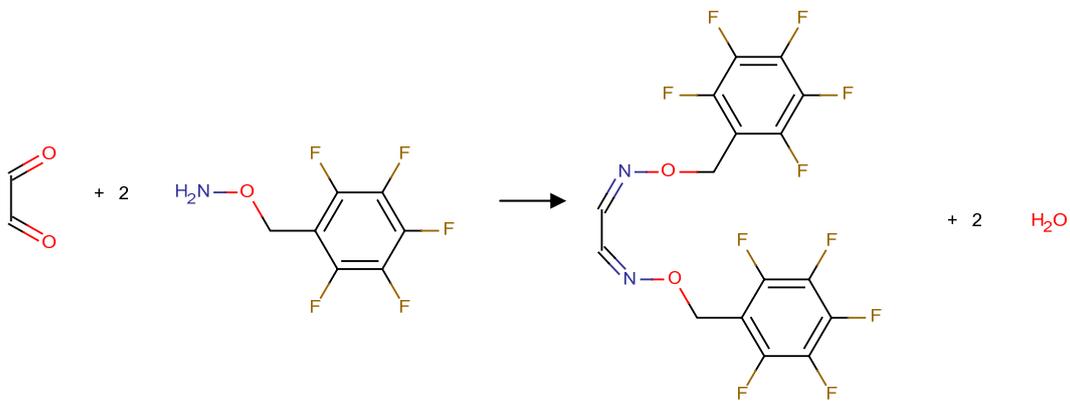


図2 グリオキサールのPFBOA誘導体化反応式

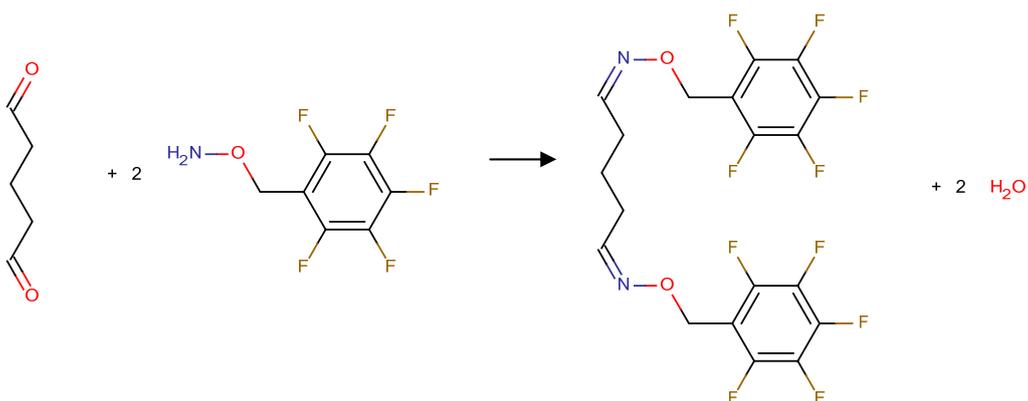


図3 グルタルアルデヒドのPFBOA誘導体化反応式

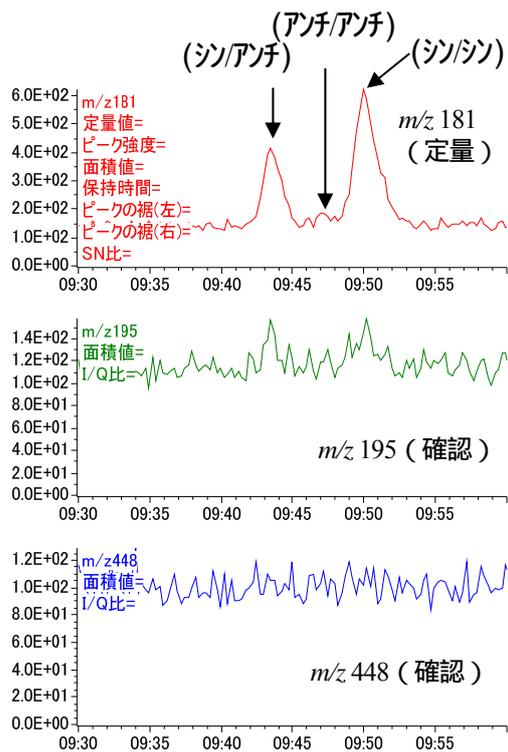
(注10)IDLは、環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って、表3のとおり算出した。また、IDL算出時のクロマトグラムを図4に示した。以降、グリオキサール及びグルタルアルデヒドとしての濃度で示す。

PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシムは、使用したカラムではアンチ/アンチ、シン/アンチ、シン/シンの順に異性体が検出されるが、検量線用標準液、市販の Glutaraldehyde bis-(*O*-pentafluorophenylmethyloxime) (シグマアルドリッチ製)とも2異性体のみ検出されたため、異性体の同定は行わなかった。

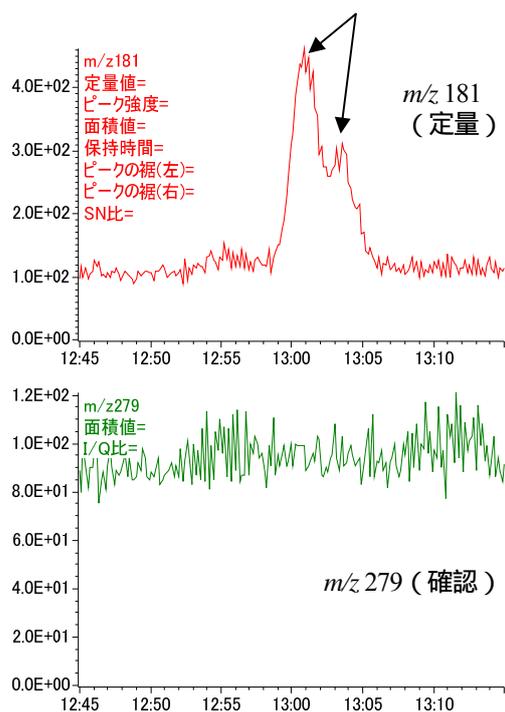
表3 IDLの算出結果

物質名	グリオキサール	グルタルアルデヒド
試料量 (m ³)	0.720	0.720
最終液量 (mL)	0.50	0.50
注入濃度 (ng/mL)	0.500	3.00
注入量 (μL)	2	2
結果 1 (ng/mL)	0.465	2.95
結果 2 (ng/mL)	0.515	2.88
結果 3 (ng/mL)	0.491	2.99
結果 4 (ng/mL)	0.498	2.93
結果 5 (ng/mL)	0.465	2.98
結果 6 (ng/mL)	0.495	2.93
結果 7 (ng/mL)	0.496	2.88
平均値 (ng/mL)	0.4893	2.932
標準偏差 (ng/mL)	0.0183	0.0428
IDL (ng/mL)*	0.071	0.17
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	0.049	0.12
S/N 比	14	11
CV (%)	3.7	1.5

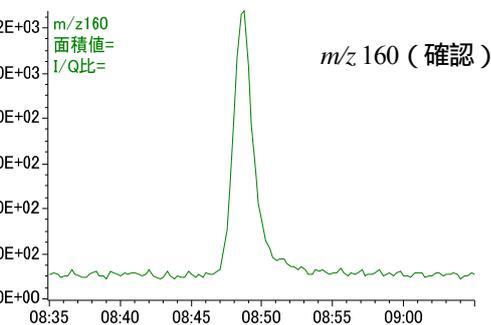
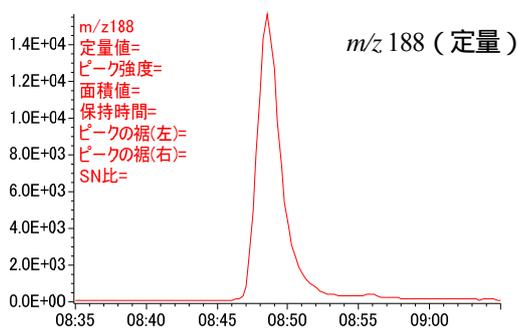
* : $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$



PFBOA グリオキサールアルドキシム
(0.5 ng/mL)



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
(3.0 ng/mL)



フェナントレン-d₁₀ (40 ng/mL)

図4 IDL 算出時のクロマトグラム

(注 11) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。また、MDL 算出時のクロマトグラムを図 5 に示した。大気よりグリオキサールが IDL 試料換算値の 5 倍以上検出されたため、ケミカルハザード対応の実験室にて、吸収瓶の手前に DNPH アクティブガスチューブ(柴田科学製)を取り付け、捕集液にグルタルアルデヒドを添加して捕集した。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果
(室内空気、DNPH カートリッジ付属)

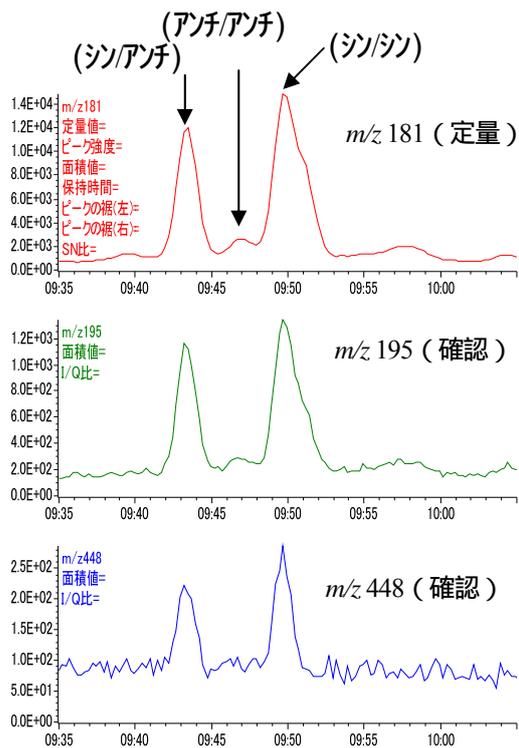
物質名	グリオキサール	グルタルアルデヒド
試料	室内空気	室内空気
試料量 (m ³)	0.720	0.720
標準添加量 (ng)	0.00	2.50
試料換算濃度 (ng/m ³)	-	3.5
最終液量 (mL)	0.5	0.5
注入液濃度 (ng/mL)	-	4.0
装置注入量 (μL)	2	2
操作ブランク (ng/m ³)* ¹	6.89	N.D.
無添加平均 (ng/m ³)* ²	-	1.81
結果 1 (ng/m ³)	10.8	5.90
結果 2 (ng/m ³)	10.7	6.54
結果 3 (ng/m ³)	11.3	6.79
結果 4 (ng/m ³)	11.8	6.90
結果 5 (ng/m ³)	11.8	6.65
結果 6 (ng/m ³)	11.2	6.20
結果 7 (ng/m ³)	12.4	-
平均値 (ng/m ³)	11.42	6.496
標準偏差 (ng/m ³)	0.621	0.379
MDL (ng/m ³)* ³	2.4	1.5
MQL (ng/m ³)* ⁴	6.2	3.8
S/N 比	27	10
CV (%)	3.8	5.3

*1 : 試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値 (n=1)

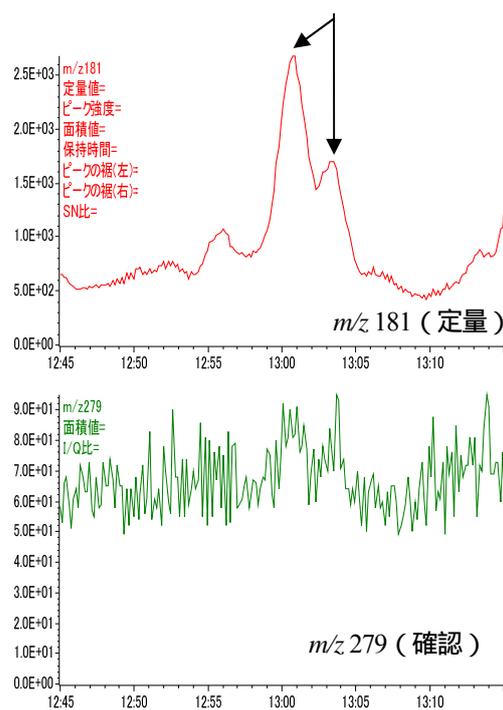
*2 : MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度 (グリオキサール n=7、グルタルアルデヒド n=1)

*3 : MDL = t(n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2

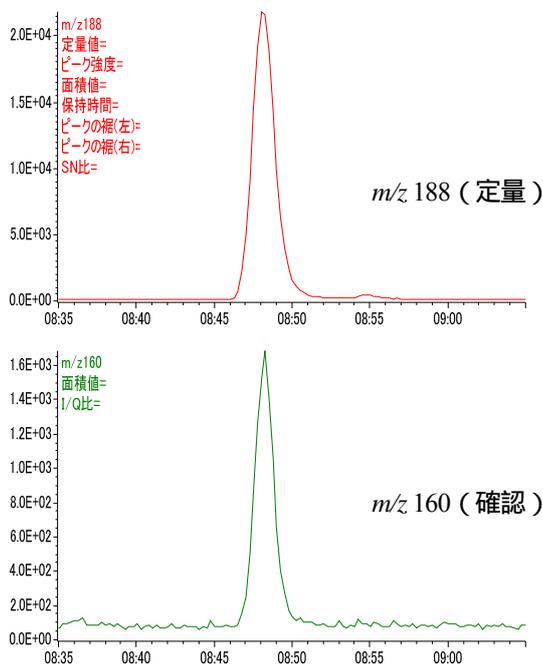
*4 : MQL = σ_{n-1} × 10



PFBOA グリオキサールアルドキシム



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム



フェナントレン- d_{10} (40 ng/mL)

図5 MDL 算出時のクロマトグラム

§2 解説

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図6に示す。

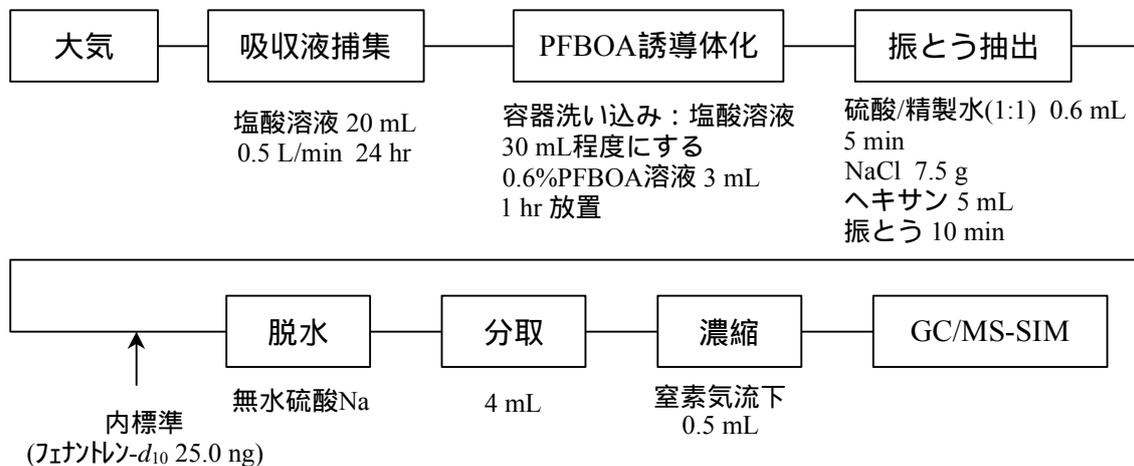


図6 分析法案のフローチャート

〔検量線〕

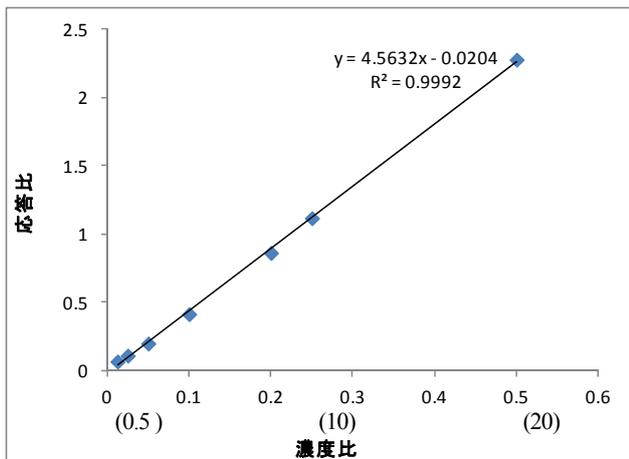
検量線を図7に、検量線作成用データを表5に示す。

表5 検量線作成用データ

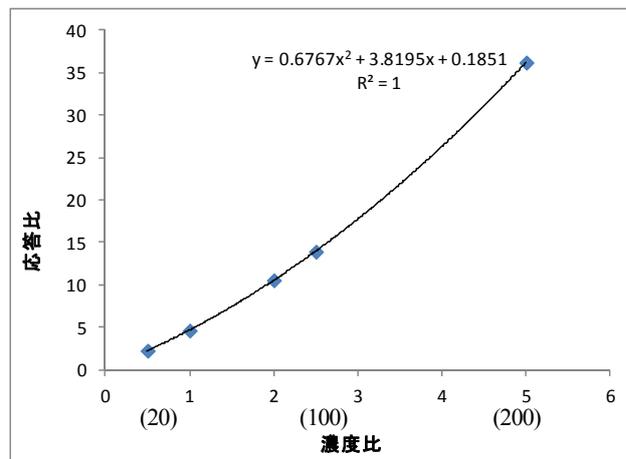
標準液 濃度 ^{*1} (ng/mL)	濃度比	PFBOA グリオキサール アルドキシム		PFBOA グルタル アルデヒドアルドキシム		フェナント レン-d ₁₀ 応答値 (m/z 188) ^{*2}
		応答値 (m/z 181)	応答比	応答値 (m/z 181)	応答比	
0.500	0.0125	5201	0.066	-	-	78259
1.00	0.025	8617	0.110	-	-	78346
2.00	0.050	15767	0.199	2367	0.0299	79220
4.00	0.10	32315	0.414	5705	0.0731	77997
8.00	0.20	66315	0.863	14229	0.1851	76869
10.0	0.25	85086	1.117	19921	0.2615	76189
20.0	0.50	177284	2.278	47006	0.6041	77810
40.0	1.0	357819	4.650	103824	1.3493	76944
80.0	2.0	811567	10.569	234180	3.0497	76789
100	2.5	1095559	13.942	312169	3.9725	78582
200	5.0	2650774	36.200	776204	10.6003	73225

*1：グリオキサールまたはグルタルアルデヒドとして

*2：内標準物質濃度：40 ng/mL

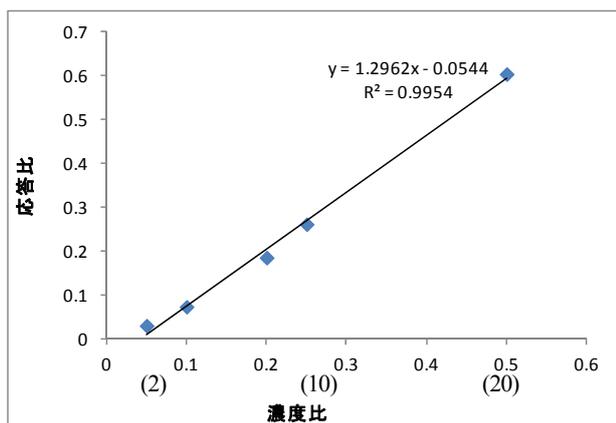


濃度(ng/mL)

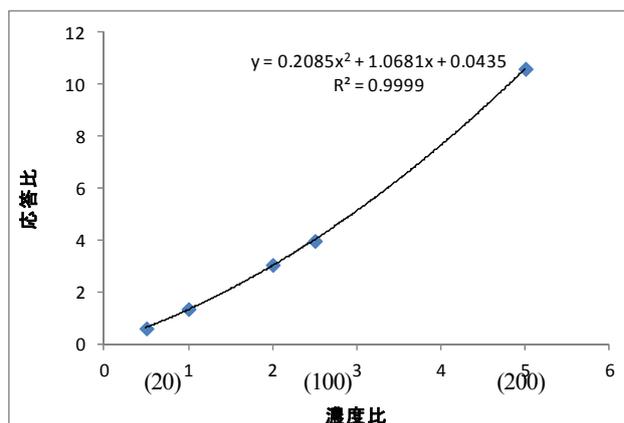


濃度(ng/mL)

図 7-1 検量線 (PFBOA グリオキサルアルドキシム)
(左図 0.500~20.0 ng/mL、右図 20.0~200 ng/mL フェナントレン-*d*₁₀ 40 ng/mL)



濃度(ng/mL)

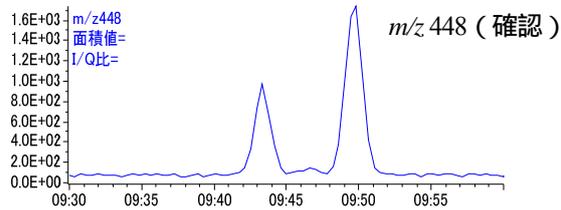
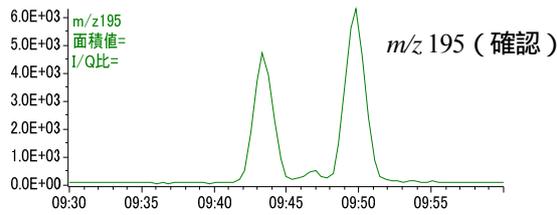
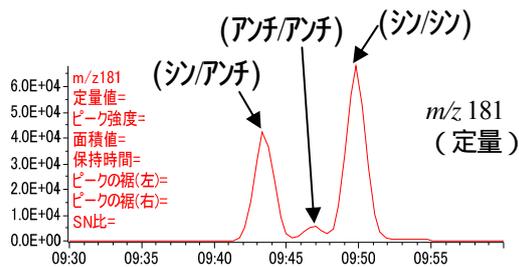


濃度(ng/mL)

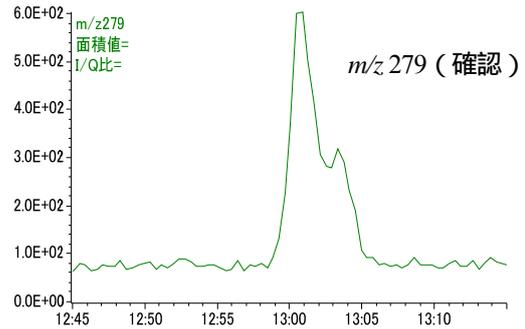
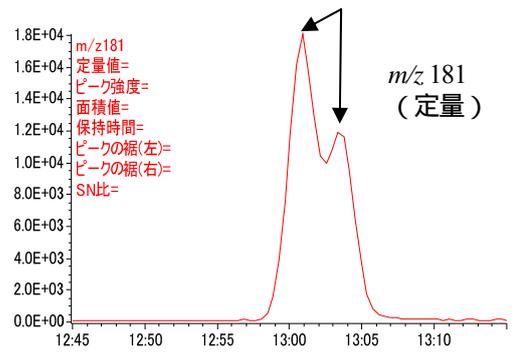
図 7-2 検量線 (PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム)
(左図 2.0~20 ng/mL、右図 20.0~200 ng/mL フェナントレン-*d*₁₀ 40 ng/mL)

〔クロマトグラム〕

PFBOA 誘導体化物のクロマトグラムを図 8-1、図 8-2 に、またフェナントレン-*d*₁₀ のクロマトグラムを図 8-3 に示す。図 8-2 に示すように、PFBOA グリオキサルアルドキシムでは、対象物質を添加しない検量線用標準液(0 ng/mL)で S/N 比=3 程度のピークが検出された。

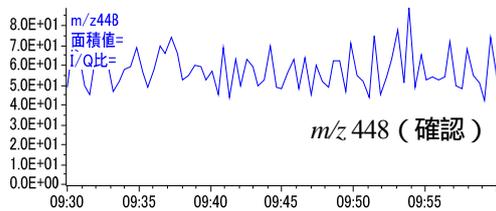
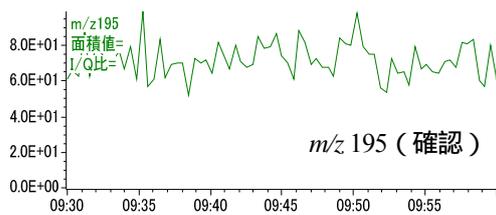
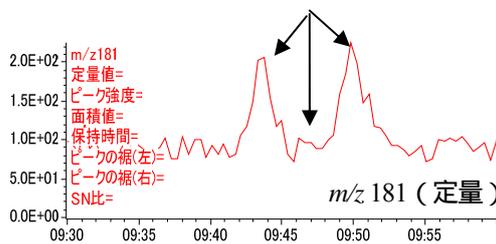


PFBOA グリオキサールアルドキシム

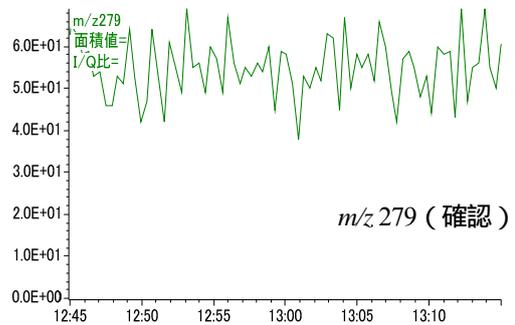
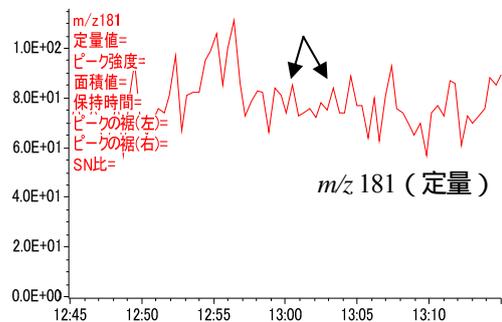


PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム

図 8-1 標準液のクロマトグラム(40.0 ng/mL)



PFBOA グリオキサールアルドキシム



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム

図 8-2 標準液のクロマトグラム(0 ng/mL)

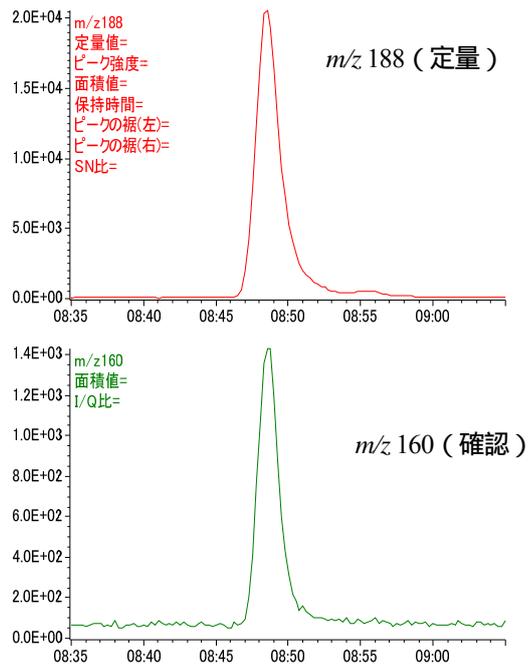


図 8-3 標準液のクロマトグラム (フェナントレン- d_{10} 40.0 ng/mL)

〔マススペクトル〕

PFBOA 誘導体化物及びフェナントレン- d_{10} のマススペクトルを図9に示す。PFBOA グリオキサールアルドキシム及びPFBOA グルタルアルデヒドアルドキシムの各異性体は、同様のマススペクトルを示すため一例を示す。

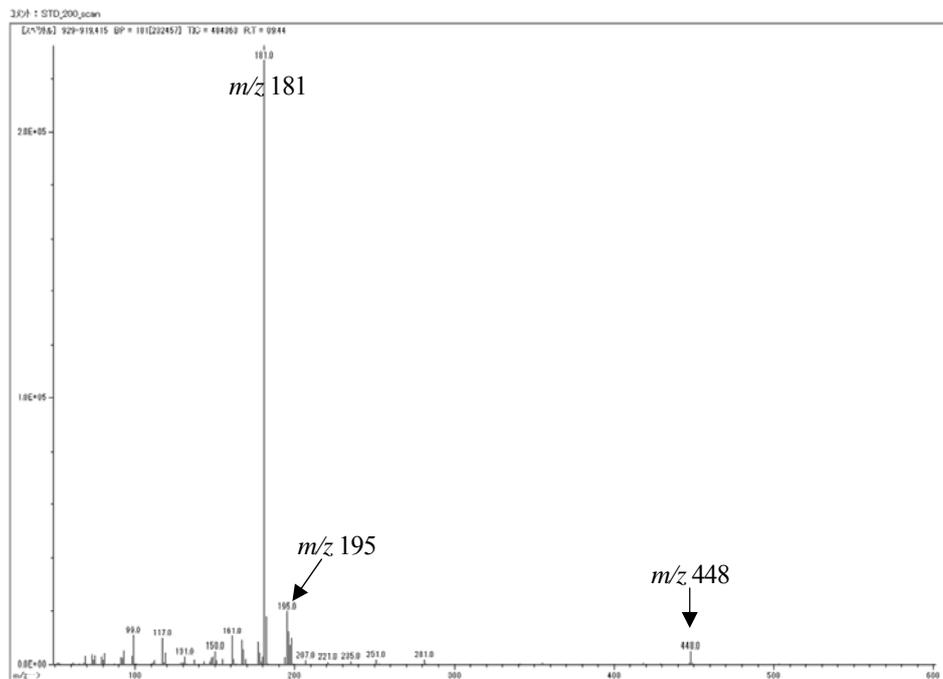


図 9-1 マススペクトル (PFBOA グリオキサールアルドキシム)

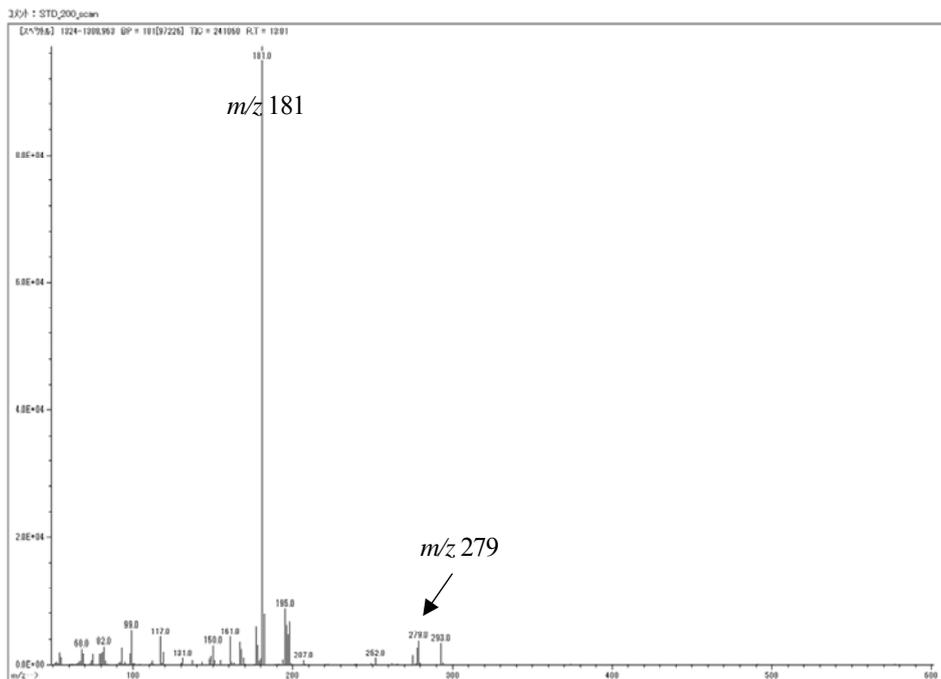


図 9-2 マススペクトル (PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム)

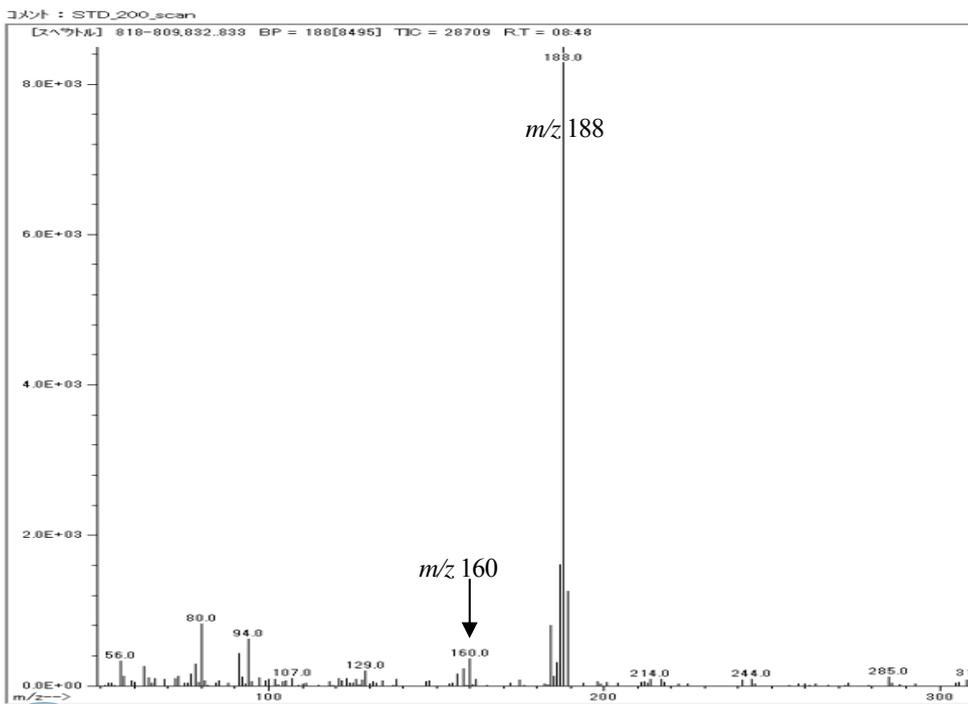
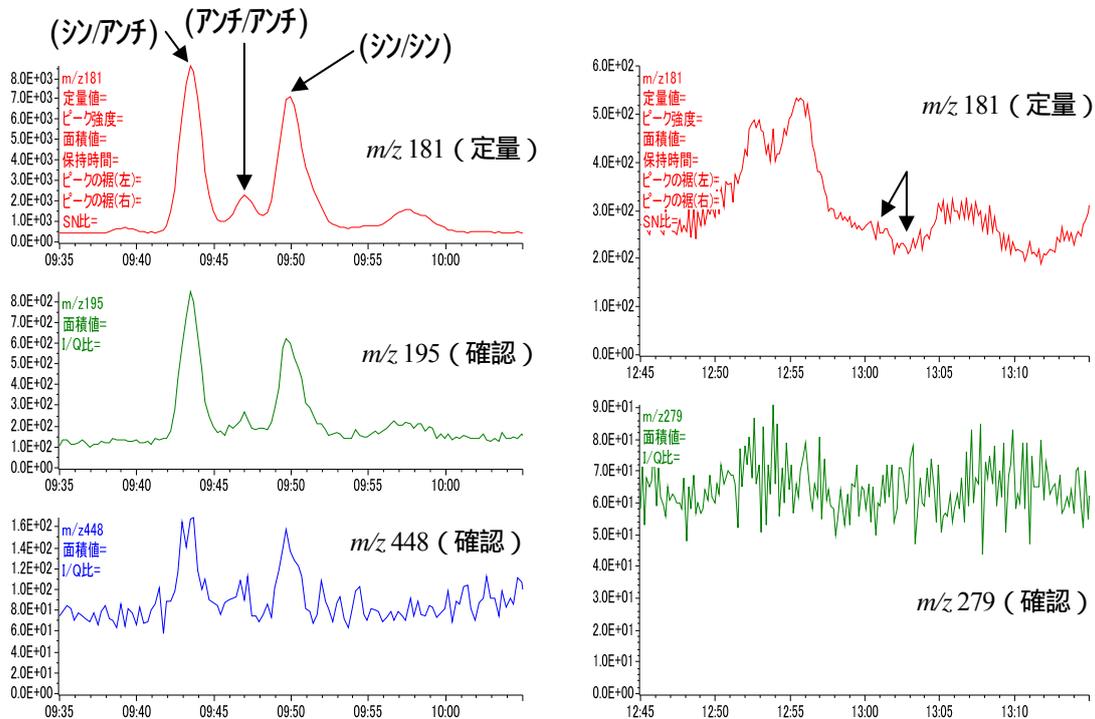


図 9-3 マススペクトル (フェナントレン- d_{10})

【操作ブランク】

操作ブランク試験を実施した結果、グリオキサールで 6.9 ng/m³ 程度検出された。グルタルアルデヒドでは操作ブランクは検出されなかった。

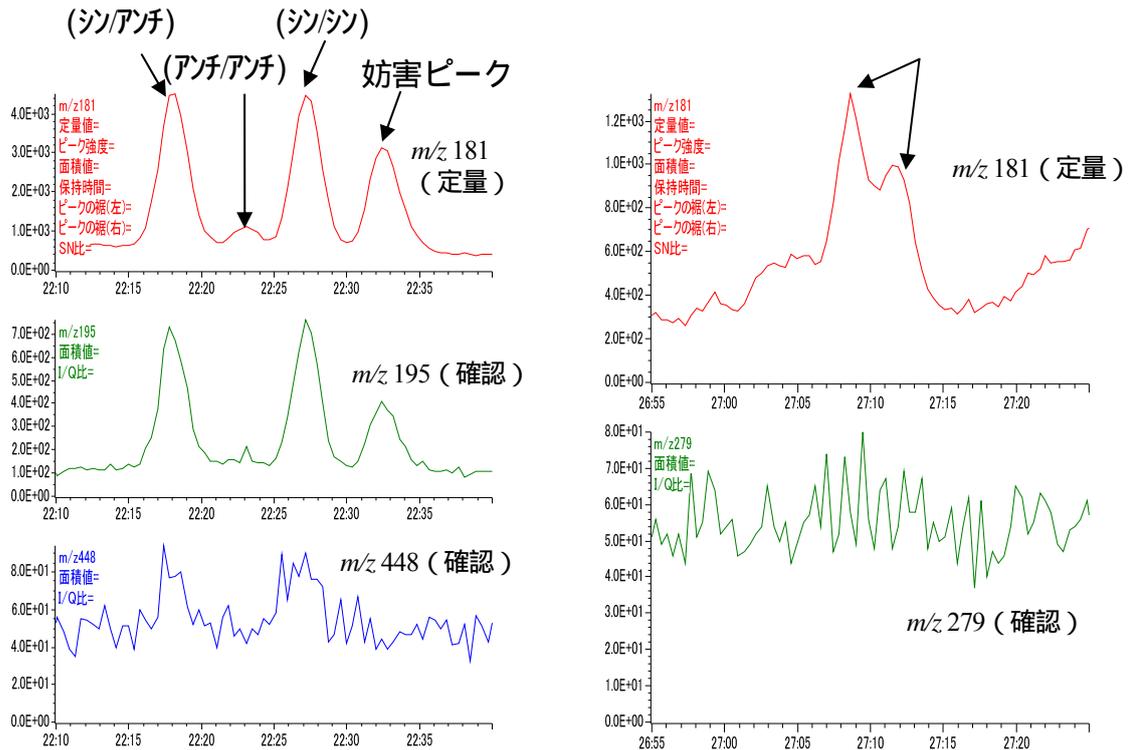


PFBOA グリオキサールドアルドキシム PFBOA グルタルアルドキシム
 図 10 操作ブランク試料のクロマトグラム

【検出時の確認方法】

環境試料より検出された際の確認方法の検討として、MDL 算出時の試料を緩やかな昇温条件(60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C) により測定し、妨害ピークとの分離を確認した。

以降の測定結果では、緩やかな昇温条件で妨害ピークとの分離を確認したクロマトグラムについては、昇温条件(60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C) を付して掲載した。



PFBOA グリオキサールアルドキシム

PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム

図 11 緩やかな昇温条件で測定した際の MDL 試料のクロマトグラム
(昇温条件 60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C)

〔添加回収試験〕

捕集液に標準物質を各 25 ng 添加して 24 時間大気捕集を行った結果を表 6-1 に示す。添加回収試験時のクロマトグラムを図 12 に示す。

表 6-1 添加回収試験結果【参考】
(環境大気、川崎市)(平均気温 9.7°C、平均湿度 51%)

物質名	添加量 (ng)	試料量 (m ³)	試験 数	最終液量 (mL)	検出量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
グリオキサール	0	0.72	1	1	76	105	-	-
	25	0.72	5	1	109	-	133	8.7
グルタルアルデヒド	0	0.72	1	1	ND	5.2	-	-
	25	0.72	5	1	31	-	110	4.2

グリオキサールが大気より検出されたため、捕集液の前段に DNPH アクティブガ
スチューブ (柴田科学製) を取り付け、捕集液に標準物質を各 50 ng 添加して添加

回収試験を行った結果を表 6-2 に示す。

表 6-2 添加回収試験結果（室内大気、DNPH 付属）
（平均気温 23.4°C、平均湿度 7.3%）

物質名	添加量 (ng)	試料量 (m ³)	試験 数	最終液量 (mL)	検出量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
グリオキサール	0	0.72	1	1	5.6	7.7	-	-
	50	0.72	5	1	52	-	92	4.2
グルタルアルデヒド	0	0.72	1	1	ND	4.4	-	-
	50	0.72	5	1	50	-	93	4.9

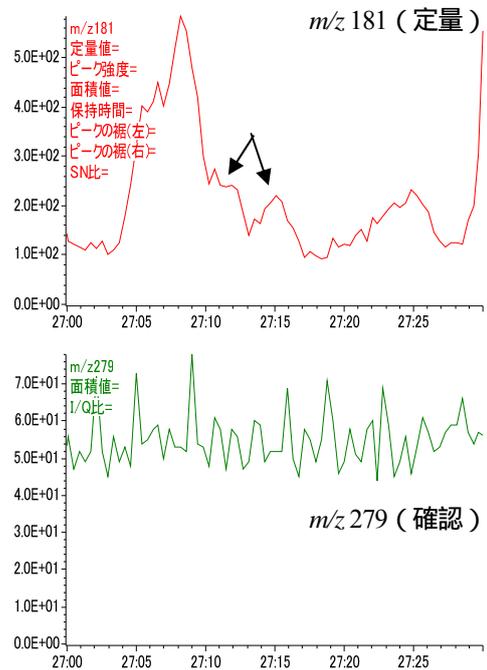
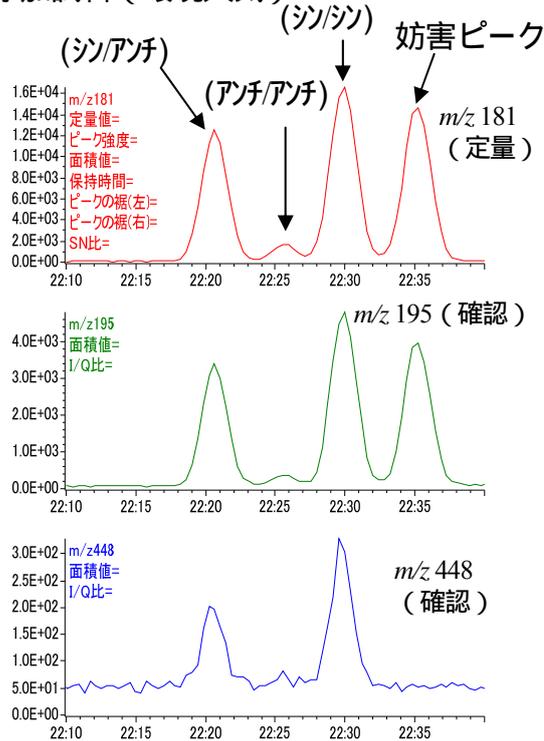
高温、高湿度条件下（平均気温 35.4°C、平均湿度 >70%）での添加回収試験結果を表 6-3 に示す。一定温度に保った恒温槽内で、精製水を入れたインピンジャーを捕集瓶前段に繋げるにより平均湿度 70%以上を確保した。

表 6-3 添加回収試験結果（室内大気、DNPH 付属）
（平均気温 35.4°C、平均湿度>70%）

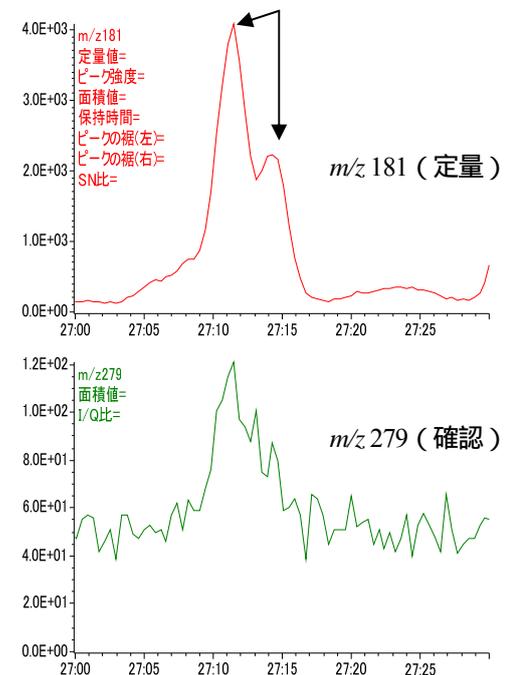
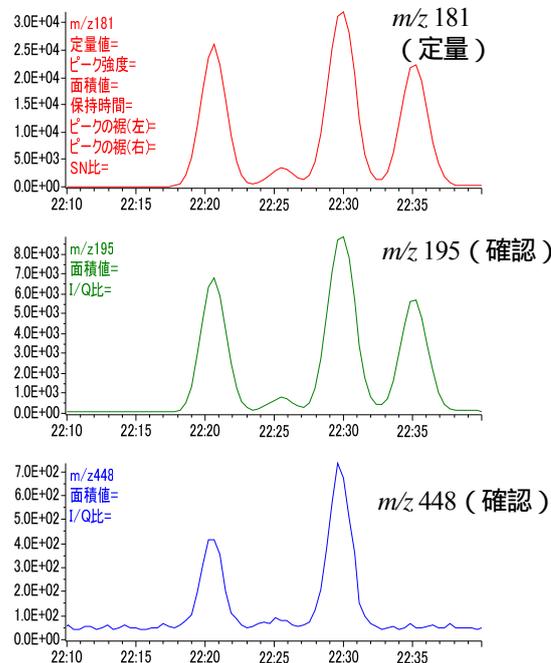
物質名	添加量 (ng)	試料量 (m ³)	試験 数	最終液量 (mL)	検出量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
グリオキサール	0	0.72	1	1	19	27	-	-
	50	0.72	3	1	76	-	113	8.3
グルタルアルデヒド	0	0.72	1	1	ND	6.0	-	-
	50	0.72	3	1	52	-	96	4.8

なお、表 6-1～6-3 のグルタルアルデヒドの回収率算出の際、無添加試料の保持時間が一致するピーク面積分を差し引いた。

無添加試料（環境大気）



添加試料（環境大気、各 25 ng 添加）

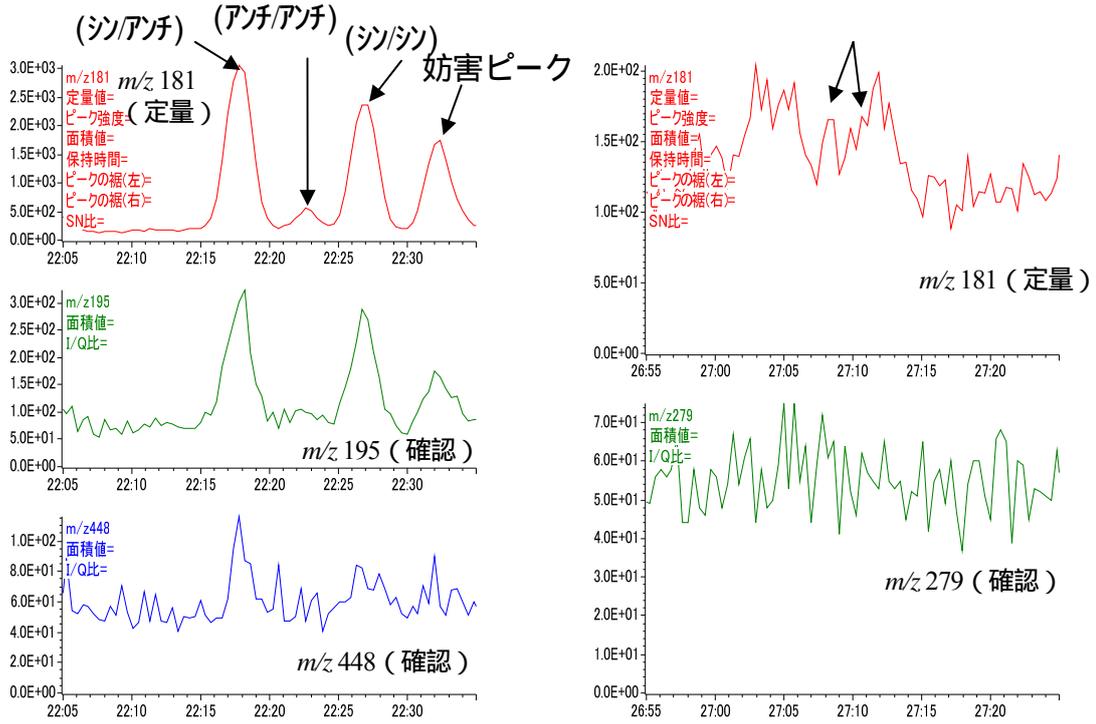


PFBOA グリオキサールドアルドキシム

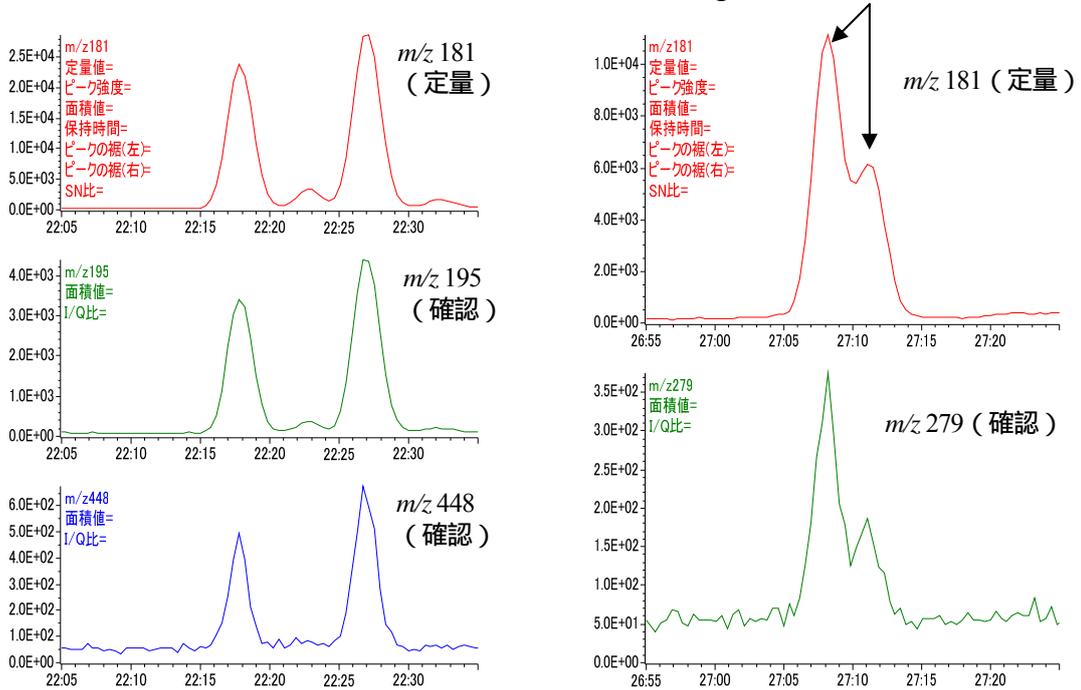
PFBOA グルタルアルドキシム

図 12-1 添加回収試験【参考】のクロマトグラム（環境大気）
（昇温条件：60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C）

無添加 (室内空気、DNPH カートリッジ付属)



添加試料 (室内空気、DNPH カートリッジ付属、各 50 ng 添加)



PFBOA グリオキサールドアルドキシム

PFBOA グルタルアルドキシム

図 12-2 添加回収試験のクロマトグラム (室内空気)
(昇温条件 60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C)

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表7に示す。捕集後の試料液は、ねじ口ガラス瓶で冷暗所保管、ヘキサン抽出液はガラスバイアル中で冷凍保存とした。グリオキサールは環境試料より検出されるため、ケミカルハザード対応の実験室にて捕集した試料液(無添加)を測定し、捕集当日の測定値を100%として算出した。

表 7-1 保存性試験結果

物質名	試料	添加量 (ng)	試験数	残存率 (%)		
				当日	7日後	14日後
グリオキサール	試料液 ^{*1}	0	3	100	113	-
	抽出液 ^{*2}	0	3	100	-	97
グルタルアルデヒド	試料液 ^{*3}	25	2	119	121	-
	抽出液 ^{*3}	25	2	119	-	104

*1：捕集当日の値 38.4 ng/m³ (検出量として 27.6 ng) を 100%として算出した値。

*2：抽出当日の値 33.0 ng/m³ (検出量として 23.3 ng) を 100%として算出した値。

*3：添加量 (25 ng) を 100%として算出した値。

表 7-2 保存性試験結果 (誘導体化前の標準液)

物質名	試料	調製濃度 (ng/mL)	試験数	1か月後の 残存率*(%)
グリオキサール	標準液	500	1	100
グルタルアルデヒド	標準液	500	1	116

*：メタノールで調製後、1か月間冷蔵保存した標準液を0.1 mL分取し、【試料の前処理及び試験液の調製】に従い、誘導体化を行った。残存率は調製濃度に対する値。

表 7-3 保存性試験結果 (誘導体化済の標準液)

物質名	試料	検量線 範囲 (ng/mL)	試験数	残存率*(%)	
				当日	1か月後
グリオキサール	標準液	1-10	1	100	104
グルタルアルデヒド	標準液	1-10	1	100	80

*：検量線は誘導体化操作毎に若干傾きが異なるため、検量線用標準液を作成した日の検量線の傾きを100%として1か月後に再度測定した傾きと比較した。

〔捕集時の捕集液 pH の検討〕

グリオキサールについて捕集時の捕集液 pH の検討を行った。

ミネラルウォーターを pH3、pH5 及び pH7 に調整し、グリオキサール標準液を添加して室温明所で 24 時間放置した試料を PFBOA 誘導体化し、ヘキサン 4 mL に抽出して GC/HRMS で測定した。なお、測定に使用した GC/HRMS はオンカラム注入法ではないためグリオキサールについてのみ評価した。検討の結果（表 8）、pH3 に調整したミネラルウォーターでの保存性が良好な結果であったため、これを捕集液とすることとした。

表 8 水溶液中での保存性試験結果

試料	添加量 (ng)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	初期濃度* (ng/mL)	pH	検出濃度 (mg/mL)	残存率 (%)
	0	20	4	0	3	0.00	-
ミネラル	40	20	4	2.0	3	2.02	101
ウォーター	40	20	4	2.0	5	0.24	12
	40	20	4	2.0	7	0.20	10

〔窒素気流下での濃縮〕

最終試験液の窒素気流下での濃縮が可能か確認を行った。検量線用標準液（0 ~ 20 ng/mL、ヘキサン溶液）を 1 mL 分取し、ヘキサンで 4 mL に希釈したものを窒素気流下で 1 mL まで濃縮して測定を行った（表 9）。2 ng/mL 及び 20 ng/mL で濃縮による損失は見られなかった。また、0 ng/mL の指示濃度もほぼ変わらず、濃縮操作中の汚染もないと考えられた。

表 9 窒素気流下での濃縮の検討

標準液濃度 (ng/mL)	PFBOA グリオキサールアルドキシム			PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム		
	検出濃度(ng/mL)		回収率 (%)	検出濃度(ng/mL)		回収率 (%)
	濃縮なし	濃縮あり		濃縮なし	濃縮あり	
0	0.45	0.45	-	0.54	0.58	-
2	1.52	1.57	103	1.43	1.39	97.2
20	20.0	20.7	103	20.0	21.5	107

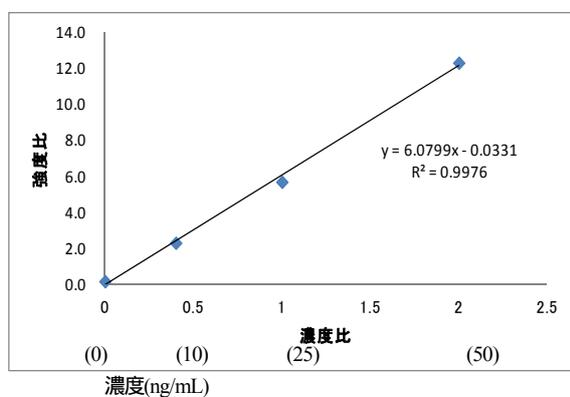
〔PFBOA 誘導体化率の確認〕

グリオキサール及びグルタルアルデヒドの誘導体化効率を確認するため、【試料の前処理及び試験液の調製】により PFBOA 誘導体化した検量線と PFBOA 誘導体化済の標準品をヘキサンで希釈して作成した検量線を比較した。

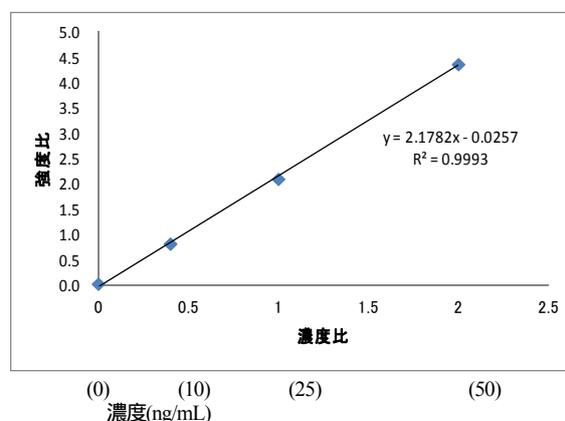
なお、グリオキサール PFBOA 誘導体化済の標準品は市販されていないため、グ

リオキサール標準液を高濃度で誘導体化させたのち精製して作成した。作成手順としては、0.6%PFBOA 溶液 20 mL に標準試薬（市販のグリオキサール 40%水溶液またはグルタルアルデヒド 50%水溶液）を 2 mL 添加し、緩やかに混和したあと静置する。析出物を PTFE メンブランフィルターでろ過し、ろ紙を精製水で洗浄した後、デシケーターで乾燥したものを PFBOA 誘導体化済の標準物質（図 13 誘導体化後に精製して作成）とし、ヘキサンで希釈して検量線を作成した。

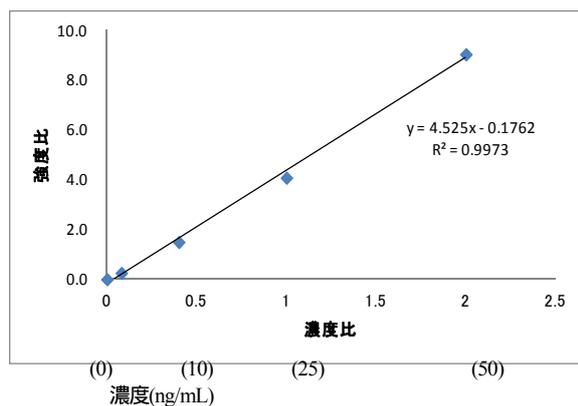
【試料の前処理及び試験液の調製】により PFBOA 誘導体化した検量線のほうが、検量線の傾きが高く、誘導体化率を特定することはできなかった。分析法としては、【試料の前処理及び試験液の調製】による検量線の傾きが毎回若干異なることから、測定の都度検量線用標準液を誘導体化することが必要と考えられた。



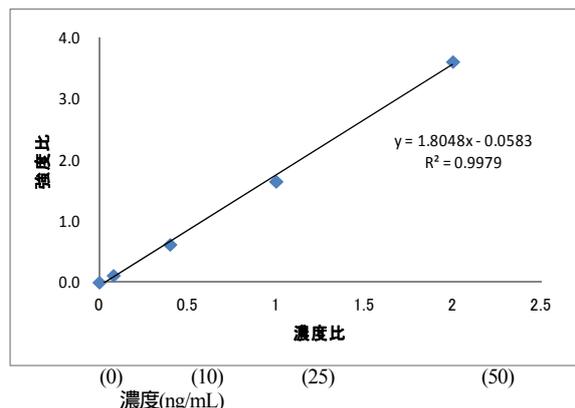
PFBOA グリオキサールドアルドキシム
（【試料の前処理及び試験液の調製】
により調製した標準液）



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
（【試料の前処理及び試験液の調製】
により調製した標準液）



PFBOA グリオキサールドアルドキシム
（誘導体化済の標準品
（誘導体化後に精製して作成））



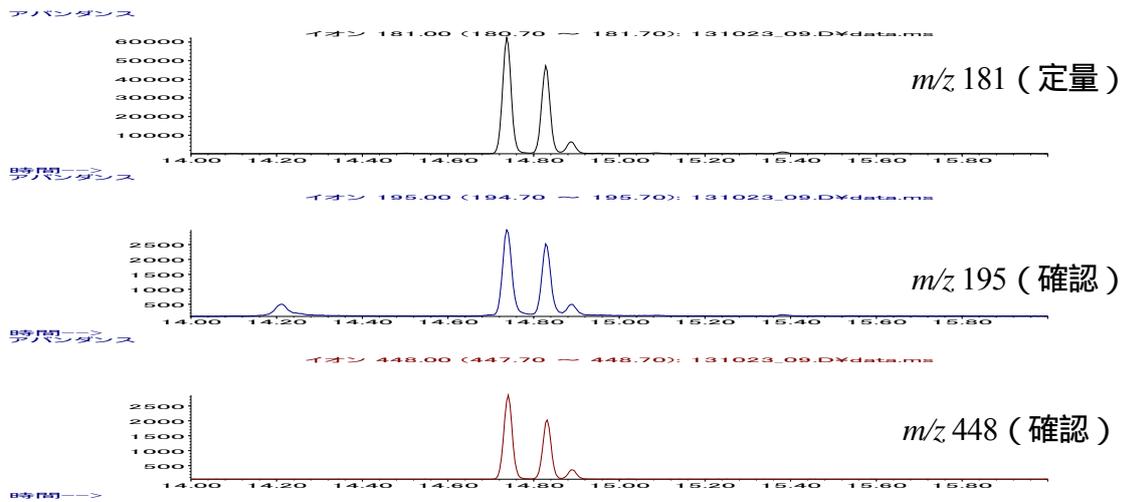
PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
（誘導体化済の標準品（市販品））

図 13 各標準液の検量線
（1.0~50 ng/mL、フェナントレン- d_{10} 25 ng/mL）

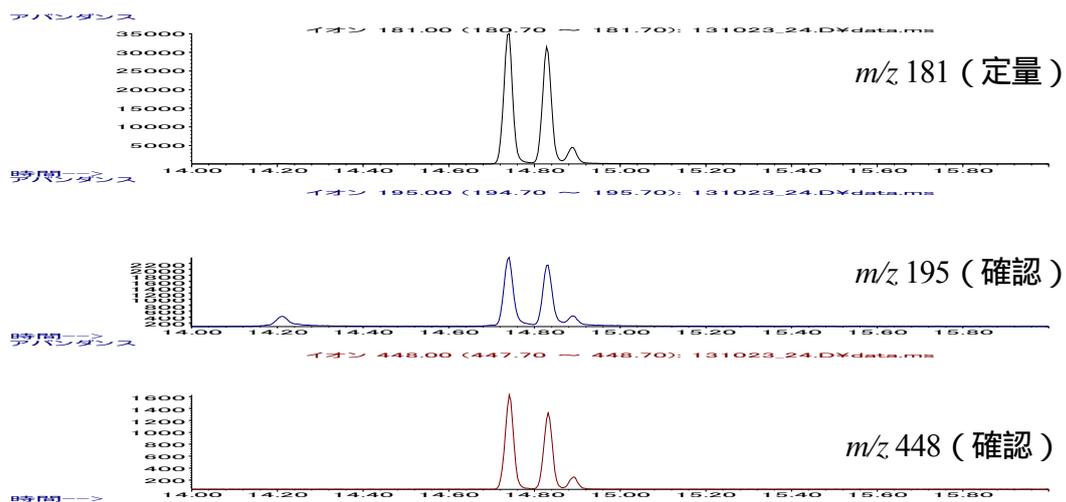
〔生成した PFBOA アルドキシムのクロマトグラムと比較〕

【試料の前処理及び試験液の調製】により PFBOA 誘導体化した標準液
 高濃度で誘導体化後に精製して作成した PFBOA アルドキシムをヘキサン
 で希釈した標準液
 市販の PFBOA グリオキサールアルドキシムをヘキサンで希釈した標
 準液

以上 3 種の標準液のクロマトグラムを比較した結果、異性体のピーク面積の割合
 に差があることを確認した。

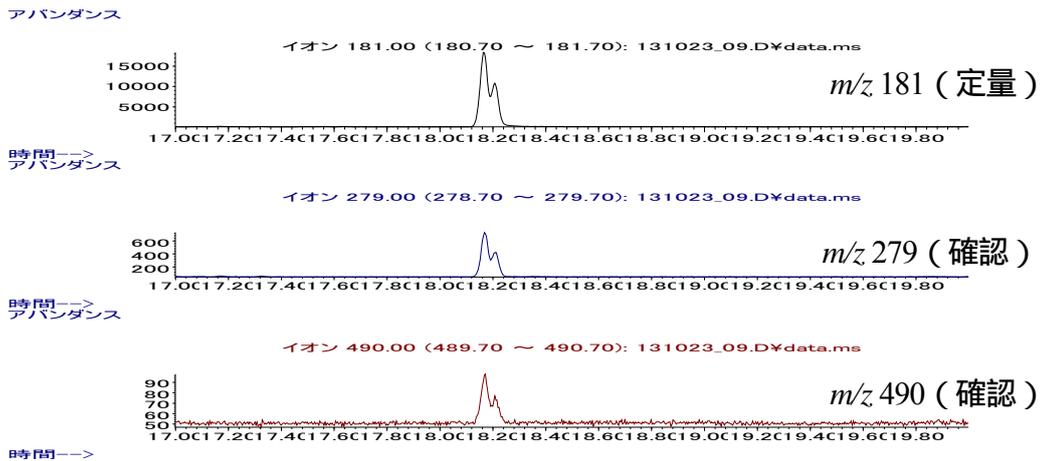


PFBOA グリオキサールアルドキシム
 【試料の前処理及び試験液の調製】(50 ng/mL)

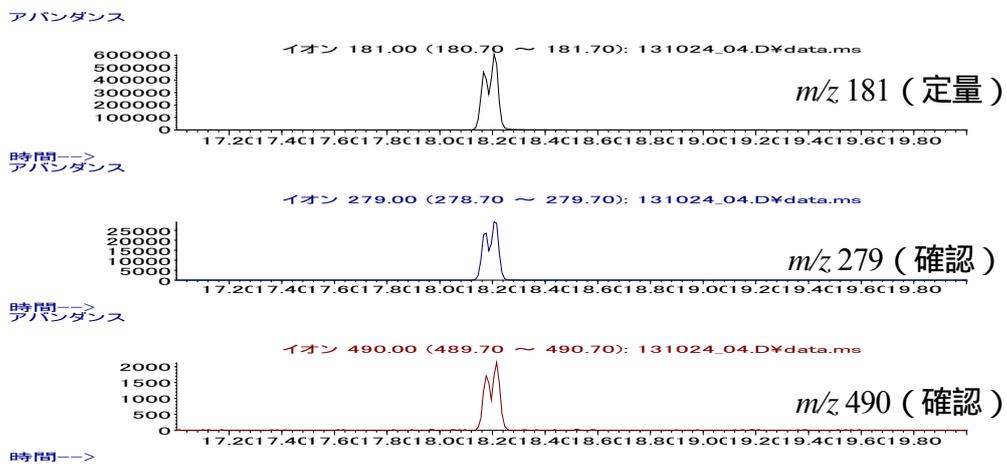


PFBOA グリオキサールアルドキシム
 誘導体化後に精製して作成 (50 ng/mL)

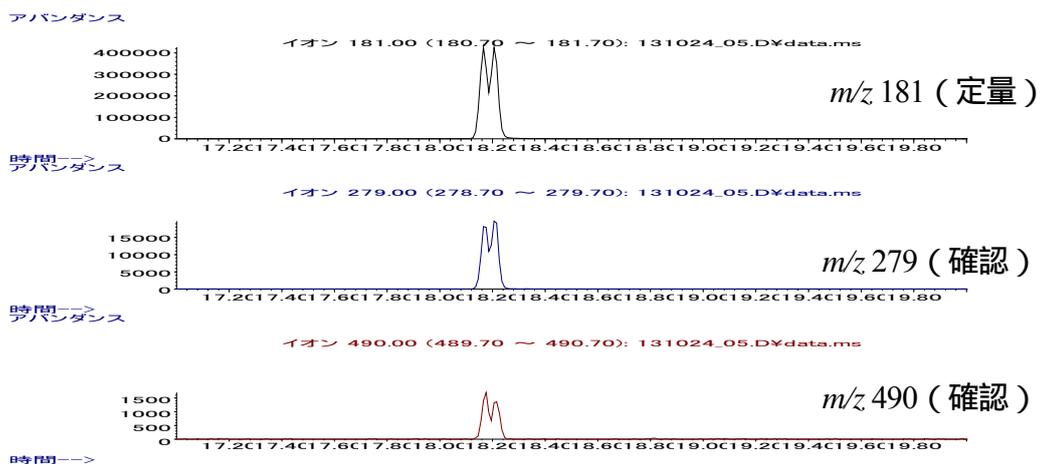
図 14-1 各標準液のクロマトグラム (PFBOA グリオキサールアルドキシム)



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
【試料の前処理及び試験液の調製】(50 ng/mL)



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
誘導体化後に精製して作成 (1000 ng/mL)



PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム
市販品 (1000 ng/mL)

図 14-2 各標準液のクロマトグラム (PFBOA グルタルアルデヒドアルドキシム)

〔誘導体化条件の検討〕

誘導体化条件の最適化を図るため、標準液を用いて誘導体化中の温度、時間及びpHを表10のように変えて誘導体化を行った結果、表10の条件範囲であれば誘導体化効率が変わらないと考えられたため、25℃、1時間、pH3で誘導体化を行うこととした。

表10 誘導体化条件の検討結果

pH	4					3
	25			60		25
温度(°C)	3	2	1	2	1	1
時間(hr)	100	110	112	88	101	99
グリオキサール (%)*	100	103	104	90	100	98
グルタルアルデヒド (%)*						

*：測定時 20 ng/mL の標準液を用いて「pH4、25℃で3時間誘導体化」したときの値を100%とした値

〔PFBOA 試薬メーカーの比較〕

PFBOA 由来のグリオキサールブランク低減の検討として、各試薬メーカーのブランク値比較を行った。検討の結果、和光純薬工業(Wako)製PFBOAでブランク値が低く、対象物質感度に遜色ないと考えられたため、これを用いることとした。

表11 PFBOA 試薬メーカー比較

PFBOA 試薬メーカー	標準液の応答比 (対象物質/内標準物質)			
	グリオキサール		グルタルアルデヒド	
	[0 ng/mL]	[10 ng/mL]	[0ng/mL]	[10 ng/mL]
Fluka	0.05	1.25	0.01	0.45
Aldrich	0.03	1.19	0.03	0.47
TCI	0.15	1.09	0.01	0.39
Wako	0.03	1.13	0.00	0.37
Kanto	0.22	1.13	0.02	0.38

*：内標準物質に対する応答比

【PFBOA 誘導体化試薬添加量の検討（参考）】

検討当初、使用していた関東化学製の PFBOA 誘導体化試薬において操作ブランクが検出されたため、ブランク低減の検討として試薬添加量を検討したので、参考を示す。

捕集液 30 mL に 0.5~3 mL の PFBOA 誘導体化試薬を添加して誘導体化を行った結果、PFBOA 添加量を減らすほどブランク値が下がるが、対象物質の検出感度が低下し、誘導体化率も低下すると考えられたため、PFBOA 誘導体化試薬の添加量は現行案の 3 mL とした。

表 12-1 関東化学製 PFBOA 誘導体化試薬の添加量の検討結果（グリオキサール）

0.6%PFBOA 溶液添加量 (mL)	応答比 ^{*1}			
	(PFBOA-グリオキサールアルドキシム / フェナントレン- <i>d</i> ₁₀ ^{*2})			
	標準液濃度(ng/mL)			
	0		25	
0.5	0.046	(24%)	3.797	(67%)
1	0.067	(35%)	4.043	(71%)
2	0.167	(86%)	4.415	(77%)
3 (現行案)	0.193	(100%)	5.707	(100%)

*1：括弧内の値は、0.6%PFBOA 溶液を 3 mL 添加したときの応答比を 100%とした値。

*2：フェナントレン-*d*₁₀：25 ng/mL

表 12-2 関東化学製 PFBOA 誘導体化試薬の添加量の検討結果（グルタルアルデヒド）

0.6%PFBOA 溶液添加量 (mL)	応答比 ^{*1}			
	(PFBOA-グルタルアルデヒドアルドキシム/フェナントレン- <i>d</i> ₁₀ ^{*2})			
	標準液濃度(ng/mL)			
	0		25	
0.5	0.006	(23%)	1.481	(71%)
1	0.004	(16%)	1.557	(74%)
2	0.013	(52%)	1.595	(76%)
3 (現行法)	0.025	(100%)	2.097	(100%)

*1：括弧内の値は、0.6%PFBOA 溶液を 3 mL 添加したときの応答比を 100%とした値。

*2：フェナントレン-*d*₁₀：25 ng/mL

〔PFBOA 誘導体化試薬の洗浄（参考）〕

検討当初、使用していた関東化学製の PFBOA 誘導体化試薬において操作ブランクが検出されたため、ブランク低減の検討として洗浄後の PFBOA 誘導体化試薬を用いた誘導体化を検討したので参考に示す。

0.6%PFBOA 水溶液 40 mL にヘキサン 4 mL を添加し、10 分間振とうし、その水層を誘導体化試薬として、標準液の誘導体化を行った。その結果、ブランク値は 4 割程度削減されたが、象物質の検出感度が低下し、誘導体化率も低下すると考えられたため、PFBOA 誘導体化試薬の洗浄は不相当と考えられた。

表 13 関東化学製 PFBOA 誘導体化試薬の洗浄効果

標準液濃度 (ng/mL)	PFBOA 誘導体化試薬 洗浄後の応答値の変化(%)*	
	PFBOA- グリオキサル	PFBOA- グルタルアルデヒド
0	63.3	62.6
10	60.6	35.1

*: 洗浄しない 0.6%PFBOA 水溶液を用いた測定結果(応答値)を 100% としたときの値。

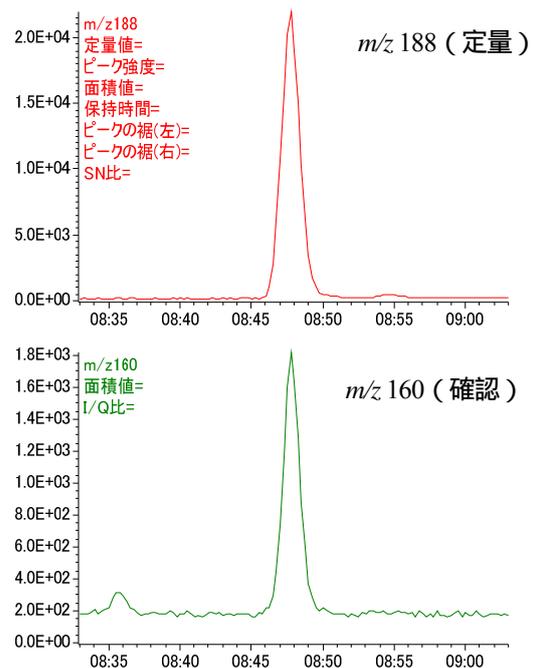
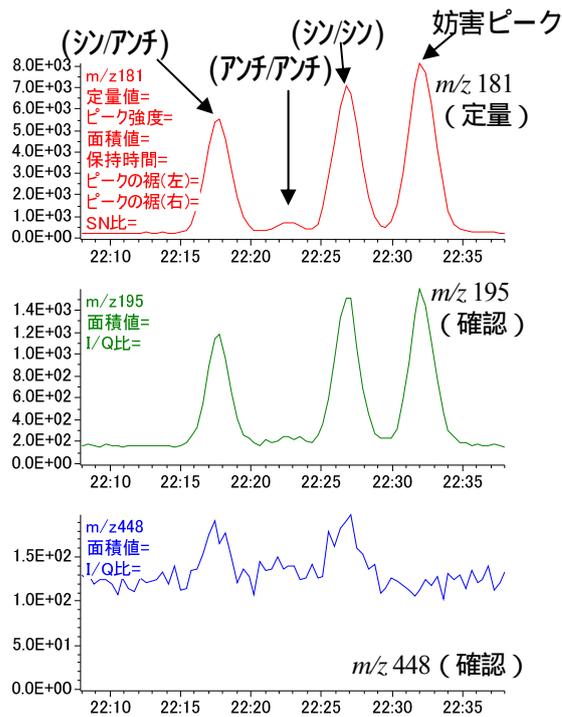
〔環境試料の分析〕

環境大気(川崎市)からはグリオキサルが 105~228 ng/m³、グルタルアルデヒドが N.D. ~ 40.9 ng/m³ の範囲で検出された。表 14 に示す試料を測定した際のクロマトグラムを図 15 に示す。

表 14 に示す試料のグルタルアルデヒドは、*m/z* 181 で妨害ピークが多く、検出感度が十分であったため、*m/z* 279 を定量イオンに用いた。

表 14 環境試料の分析結果(環境大気)(平均気温 22.5°C、平均湿度 74%)

物質名	試料量 (m ³)	試験数	最終液量 (mL)	検出量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	CV (%)
グリオキサル	0.72	3	10	173	228	7.5
グルタルアルデヒド	0.72	3	0.5	15.5	40.9	8.7

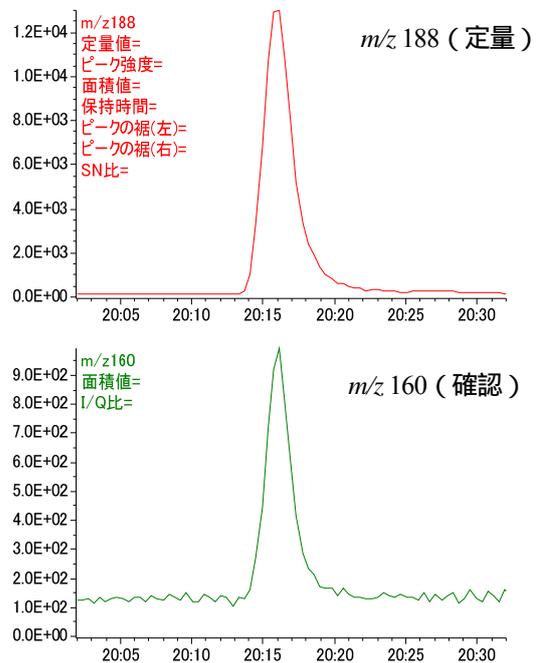
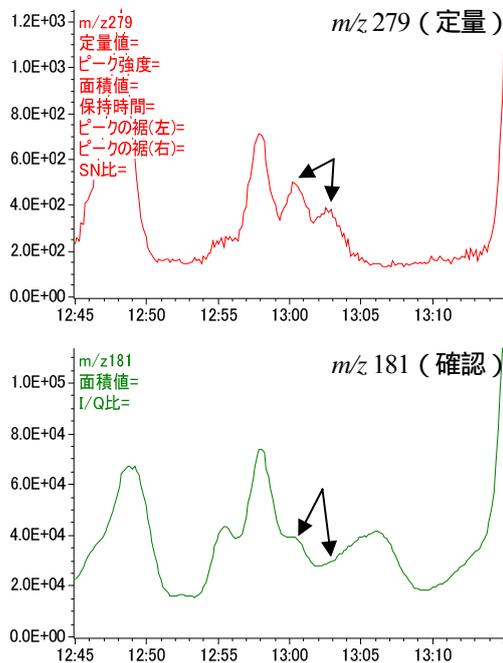


PFBOA グリオキサールドアルドキシム

フェナントレン- d_{10} (40.0 ng/mL)

(検出量 228 ng/m³)

(昇温条件 60°C (2 min) 7.5°C/min 200°C (2 min) 5°C/min 250°C)



PFBOA グルタルアルドキシム

フェナントレン- d_{10} (40.0 ng/mL)

(検出量 40.9 ng/m³)

図 15 環境試料の分析時のクロマトグラム
 (環境大気、平均気温 22.5°C、平均湿度 74%)

【評価】

本法で用いた GC/MS の IDL は、グリオキサル 0.071 ng/mL (試料換算濃度 0.049 ng/m³)、グルタルアルデヒド 0.17 ng/mL (試料換算濃度 0.12 ng/m³) であり、グリオキサル 0.500 ~ 20.0 ng/mL、グルタルアルデヒド 2.00 ~ 20.0 ng/mL の濃度範囲で検量線の直線性 ($r^2 > 0.995$) が確認された。また、本法の MDL は、グリオキサル 2.4 ng/m³、グルタルアルデヒド 1.5 ng/m³ であった。操作ブランク試験を実施した結果、グリオキサルで 6.9 ng/m³ 程度検出された。捕集液の前段に DNPH アクティブガスチューブ (柴田科学製) を取り付け、捕集液に標準物質を各 25 ng 添加して添加回収試験を行った結果、大気試料 (室内空気) からの回収率は、グリオキサルで 92% (変動係数 4.2%)、グルタルアルデヒドで 93% (変動係数 4.9%) であった。以上の結果より、本法においてグリオキサルでは操作ブランクが検出されることから、環境大気中に含まれるグリオキサルは 20 ng/m³ レベル、グルタルアルデヒドは 4 ng/m³ レベルで定量が可能であると判断される。しかしながら、対象物質の保持時間付近には妨害がある得るため、 m/z 448 及び m/z 279 で必ず I/Q 比を確認する必要があり、定量可能な場合は m/z 448 及び m/z 279 で定量する。

【参考文献】

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物) 平成12年2月， .アルデヒド類の分析法

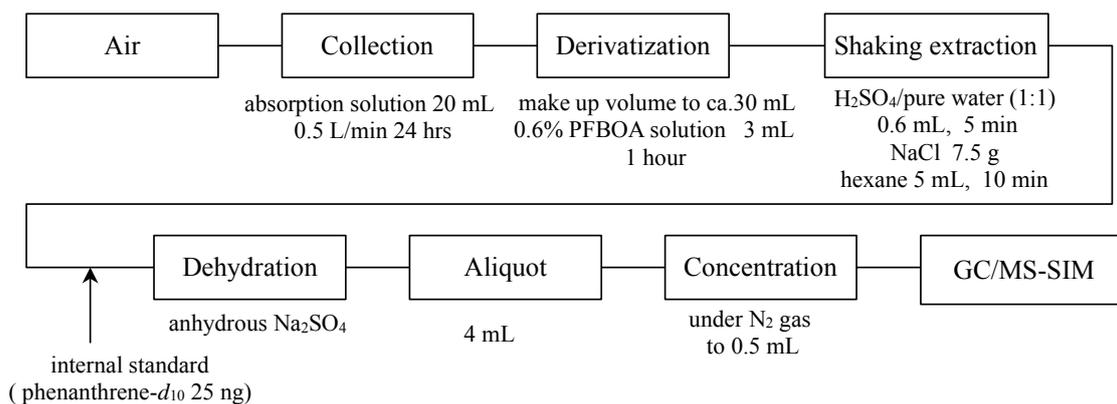
【担当者連絡先】

所属先名称：一般財団法人 日本環境衛生センター
所属先住所：神奈川県川崎市川崎区四谷上町 10-6
TEL：(044)288-4905 FAX：(044)288-5232
担当者名：伴 聡美、梶 史生
E-mail：satomi_ban@jesc.or.jp, fumio_kaji@jesc.or.jp

Glyoxal Glutaraldehyde

An analytical method has been developed for the determination of Glyoxal and Glutaraldehyde in ambient air by gas-chromatography/mass-spectrometry with selected ion monitoring (GC/MS-SIM).

Ambient air is drawn into 20 mL of an absorption solution at a flow rate of 0.5 L/min for 24 hrs (total volume is 0.72 m³) to collect airborne glyoxal and glutaraldehyde. The absorption solution is prepared with pure water adjusted to pH 3 with 0.1 mol/L hydrochloric acid. After collection, the absorbed solution is prepared in volume of around 30 mL with fresh absorption solution. Three milliliters of 0.6% PFBOA solution is added to derivatize the target chemicals with PFBOA in the absorption solution. One hour after, 0.6 mL of sulfuric acid solution (H₂SO₄/pure water (1:1)) is added to the solution to stop the derivatization. The solution containing the PFBOA derivatives is added with 7.5 g of NaCl and then extracted with 5 mL of hexane for ten minutes. The extract is spiked with 25 ng of phenanthrene-*d*₁₀ as an internal standard, and dehydrated by anhydrous Na₂SO₄. Four mL of the dehydrated extract is concentrated to about 0.5 mL under N₂ gas stream, and the PFBOA derivatives in the concentrated extract is measured by GC/MS-SIM. The method detection limits (MDL) of Glyoxal and Glutaraldehyde are 2.4 ng/m³ and 1.5 ng/m³, respectively. The average recoveries (n=5) of Glyoxal and Glutaraldehyde from air samples added with 50 ng each were 92% and 93%, and the relative standard deviations were 4.2% and 4.9%, respectively. With this method, the concentration of Glyoxal and Glutaraldehyde in ambient air were in the range of 110-230 ng/m³ and 5.2-41 ng/m³, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1] グリオキサール [2] グルタルアルデヒド	<p>【大気】</p> <pre> graph LR A[大気] --> B[吸収液捕集 塩酸溶液 20 mL 0.5 L/min 24 hr] B --> C[PFBOA誘導体化 容器洗い込み：塩酸溶液 30 mL程度にする 0.6%PFBOA溶液 3 mL 1 hr 放置] C --> D[振とう抽出 硫酸(1+1) 0.6 mL 5 min NaCl 7.5 g ヘキサン 5 mL 振とう 10 min] E[内標準 (7,7-dimethyl-2,2,4,4-tetraazabicyclo[2.2.1]heptane-d10 25.0 ng)] --> D D --> F[脱水 無水硫酸Na] F --> G[分取 4 mL] G --> H[濃縮 窒素気流下 0.5 mL] H --> I[GC/MS-SIM] </pre>	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【大気】 (ng/m ³) [1] 2.4 [2] 1.5 カラム DB-5ms (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)