

〔報告〕

加熱脱着 GC/MS を用いた VOC 測定 の 検討 (その 2)

上野 広行 鈴木 智絵* 内田 悠太 石井 康一郎

(*非常勤研究員)

1 はじめに

近年、光化学オキシダントの濃度は、原因物質である窒素酸化物 (NOx) 及び揮発性有機化合物 (VOC) の環境濃度が低下しているにもかかわらず、増加傾向にある。VOCは成分ごとに光化学反応性が異なることから、当研究所では、VOC成分組成の濃度測定¹⁻²⁾ や首都大学東京との共同研究による反応性評価³⁻⁴⁾ に取り組んできた。VOCの分析法については、アルデヒド類(HPLC法)を除きキャニスター採取GC/MS法で行っているが、キャニスター内壁への吸着等により測定が困難と思われるVOC成分も存在する可能性がある。ここでは、前報⁵⁾で検討した加熱脱着GC/MS法により、測定対象成分の追加検討を行った結果について報告する。

2 調査方法

(1) 検討したVOC成分

表1 検討物質

| Alkane | Aromatic |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 2-Methyloctane | p-Cymene |
| Dodecane | 2-Ethyl-p-xylene |
| Tetradecane | 4-Ethyl-m-xylene |
| Pentadecane | 5-Isopropyl-m-xylene |
| Hexadecane | 1,2,3,5-Tetramethylbenzene |
| Alkene | Oxygenate |
| 2-Methyl-2-Butene | ETBE |
| trans-1,3-Pentadiene | n-Propyl acetate |
| cis-1,3-Pentadiene | 2-Ethoxyethanol |
| 1-Hexene | Isobutyl acetate |
| 2-Hexene | Ethylene glycol mono-tert-butyl ether |
| 3-Hexene | 1-Hexanol |
| Cycloalkane | 2-Ethoxyethyl acetate |
| Ethylcyclopentane | Cyclohexanol |
| cis-1,3-dimethylcyclohexane | 2-n-Butoxyethanol |
| trans-1,2-dimethylcyclohexane | Diethylene glycol monomethyl ether |
| trans-1,3/1,4-dimethylcyclohexane | 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol |
| 1,3,5-trimethylcyclohexane | m,p-Cresol |
| cis-1,2-dimethylcyclohexane | Aldehyde |
| Ethylcyclohexane | Propionaldehyde |
| 1,2,4-trimethylcyclohexane | Isobutyraldehyde |
| 1,3,5-trimethylcyclohexane | Butylaldehyde |
| 1-Ethyl-3-methylcyclohexane | Isovaleraldehyde |
| 1-Ethyl-4-methylcyclohexane | Valeraldehyde |
| Isopropylcyclohexane | Hexylaldehyde |
| Propylcyclohexane | Furfural |
| 1-Ethyl-2-methylcyclohexane | Heptaldehyde |
| | Octylaldehyde |
| | Ketone |
| | Cyclohexanone |
| | Isophorone |

検討したVOC53成分を表1に示した。これらは、キャニスターで測定が困難な高沸点炭化水素やアルデヒド類、極性の高い含酸素化合物のほか、市販されている光化学スモッグモニタリングステーション用標準ガスには含まれていないがGC/MSのスキャンモードで検出されたアルケン、シクロアルカン等である。

(2) 測定方法

測定方法は、2種類の吸着剤を充てんした捕集管に大気を通気し、これを加熱脱着GC/MSで測定した。条件は前報⁵⁾のとおりで、表2に示した。

(3) 調査方法

特定のVOC発生源の影響が少ないと思われる一般大気常時監視測定局(狛江、清瀬)において、2010年8月以降、原則月1日昼夜別に測定した。

3 結果

測定結果を図1に示した。光化学反応を考えるうえで重要となる成分は、環境濃度と反応性の積の大きいものと考えられることから、図1には濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)と光化学反応性指標MIR⁶⁾ ($\text{g-O}_3/\text{g-VOC}$)の積をオゾン生成能として示した。また、各成分は化学種ごとにまとめて示した。

今回検討した物質のオゾン生成能の合計は、昼間高濃度時で $60(\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3)$ 程度であった。これは、別

表2 加熱脱着GC/MSによる測定条件

| |
|--|
| 加熱脱着装置 |
| 捕集管: TENAX-TA(100mg)+Crbotrap(100mg) |
| 試料採取流量: 10 mL/分 |
| トラップ管: TENAX-TA |
| パージ時間: 1分 |
| 一次脱着: 300°C10分 |
| トラップ温度: 5°C |
| 二次脱着: 300°C10分 |
| 出口スプリット: 12mL/分 |
| GC/MS |
| カラム: DB-624 0.25mm×60m 膜厚1.4 μm |
| オープン: 35°C(3分)-6°C/分-250°C(12分) |
| MS:SIM/スキャン |

報⁷⁾で示したキャニスターGC/MS及びHPLCで測定したVOCのおおよそ10%程度であった。

成分別にみると、昼間はアルデヒド類、夜間は芳香族、アルケンの値が大きかった。シクロアルカンは多くの成分が検出されたが、オゾン生成能としては小さかった。

個別成分としては、表3の成分のオゾン生成能が高く、8月～3月の平均値では、これらの物質で今回検討した成分全体の90%を占めた。光化学反応性の観点からは、これらの成分を測定対象に加えていくことが重要であると考えられる。

4 まとめ

加熱脱着GC/MSを用いて、これまでキャニスターGC/MSで測定されていなかったVOC53成分を測定した。その濃度と光化学反応性から、2-メチル-2-ブテン等のアルケンや、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類など、測定対象に加えるべき成分が検出された。

表3 オゾン生成能の高い成分

| 物質 | オゾン生成能 (濃度*MIR) |
|---------------------------------------|--------------------|
| <u>Alkene</u> | |
| 2-Methyl-2-Butene | 5.84 |
| 3-Hexene | 2.01 |
| 1-Hexene | 1.44 |
| 2-Hexene | 0.83 |
| 1,3-Pentadiene(cis) | 0.72 |
| 1,3-Pentadiene(trans) | 0.63 |
| <u>Aromatic</u> | |
| 1,2,3,5-Tetramethylbenzene | 2.20 |
| 2-Ethyl-p-xylene | 1.13 |
| 4-Ethyl-m-xylene | 0.98 |
| p-Cymene | 0.52 |
| <u>Oxvgenate</u> | |
| ETBE | 2.59 |
| n-Propyl acetate | 0.65 |
| 2-n-Butoxyethanol | 0.42 |
| Ethylene glycol mono-tert-butyl ether | 0.34 |
| <u>Aldehyde</u> | |
| Propionaldehyde | 5.16 |
| Butylaldehyde | 2.34 |
| Octylaldehyde | 1.34 |
| Hexylaldehyde | 1.26 |
| Valeraldehyde | 1.12 |
| Heptaldehyde | 0.70 |
| Isobutylaldehyde | 0.56 |
| <u>Ketone</u> | |
| Cyclohexanone | 0.87 |

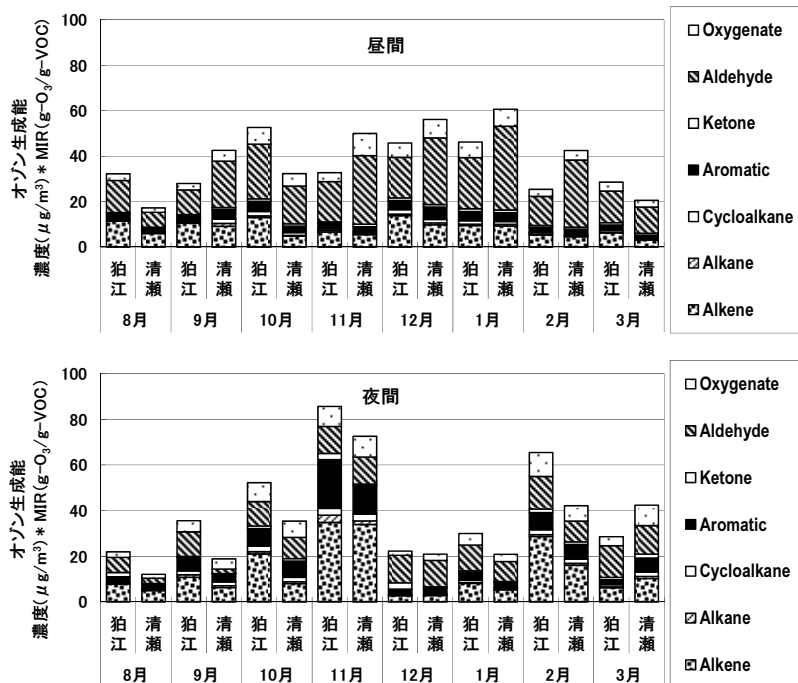


図1 狛江、清瀬におけるオゾン生成能

参考文献

- 1) 星純也ら：大気中VOCの成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について，東京都環境科学研究所年報，pp.93-94 (2008)
- 2) 石井真理奈ら：環境中の植物起源VOC濃度測定，東京都環境科学研究所年報，pp.118-122 (2009)
- 3) 中嶋吉弘ら，OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断II-東京都心部における総合観測-，大気環境学会誌，44(1)，pp.33-41 (2009)
- 4) 石井康一郎ら：光化学オキシダント調査の概要と二次生成ホルムアルデヒド，東京都環境科学研究所年報，pp.123-126 (2009)
- 5) 鈴木智絵ら：加熱脱着GC/MSを用いたVOC測定の検討，東京都環境科学研究所年報，pp.165-167 (2010)
- 6) W. P. L. Carter：Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications、Revised Final Report to the California Air Resources Board (2010)
- 7) 内田悠太ら：首都圏における大気中VOC成分のオゾン生成への寄与、東京都環境科学年報pp.23-32 (2011)