

トルエン光酸化の室内実験で生成する二次有機エアロゾルのLC-MS分析と組成分布の決定

Composition analysis of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene using LC-MS technique

佐藤 圭 [1]

Kei Sato[1]

[1] 国環研・大気・反応

[1] Atmospheric Environmental Div., NIES

<http://www.nies.go.jp/atmos/member/ksato/index.html>

対流圏に放出されるトルエンの大気酸化反応は、都市大気二次有機エアロゾル生成に寄与すると考えられ、視程の低下や健康への影響が懸念されている。ここ10年で行われたガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)による室内実験から、エアロゾル組成として、ニトロクレゾール類、フランジオン類、及びオキシカルボン酸類などが見つかっている。最近、レーザー蒸発イオン化質量分析法で、トルエンと同じ芳香族炭化水素類に属する1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化で生成するエアロゾル中に、分子量が1000以下のポリマー類が見つかった。しかし、これらの組成の定量データは得られていない。本研究では、トルエン/NO_x/空気光酸化系の室内実験で生成する二次有機エアロゾルを液体クロマトグラフ大気圧化学イオン化質量分析法(LC-APCI-MS)によって分析した。本研究の目的は、(1)トルエンでもエアロゾル中にポリマー類がないか調べること、(2)エアロゾル組成について定量を行うこと、及び(3)定量結果を基にエアロゾル組成分子の生成メカニズムを議論することである。

実験は、国立環境研究所にある容積6立米の室内チャンバーを用いて、1気圧及び300 ± 2Kの条件下で行われた。チャンバー内に、トルエン(4ppmv)及びNO_x(0.5~1ppmv)を混合した乾燥空気を導入し、Xeランプの模擬太陽光を照射した。エアロゾルが生成した後、Xeランプを消して、テフロンフィルターにエアロゾルを捕集した。捕集されたエアロゾルを塩化メチレンで抽出し、抽出物を乾燥するまで濃縮したのち、メタノールを加えて分析試料とした。試料を、そのまま質量分析計で分析するか、ギ酸水メタノールの逆相LC法で分離してから質量分析計で分析した。

試料をそのまま質量分析計で分析した場合、質量スペクトルには、質量数800までの領域に信号が検出された。一方、GC-MS法でこれまでに知られている組成の混合物を分析した場合、質量数200以下の領域にしか信号が検出されなかった。この結果は、トルエンでも、質量数200~800程度のポリマー類が生成されていることを示唆する。照射時間が6時間の試料と3時間の試料を比べた場合、エアロゾルの全質量濃度は大差なかったにもかかわらず、ポリマー類の信号は照射時間とともに増加していた。この結果は、ポリマー類が、エアロゾル生成よりも長い時定数で生成することを示していた。

LC法で分離してから試料を分析した場合、ニトロクレゾール類やフランジオン類に関しては、標準物質の分析結果との比較からクロマトピークの同定と定量を行った。それ以外の質量数200以下のクロマトピークに関しては、オキシカルボン酸類を仮定して質量スペクトルを基に化学式を決定した。炭素数が6以上及び5以下のオキシカルボン酸分子に関して、それぞれ5-オキソヘキサン酸及び4-オキソペンタン酸を代替標準として定量を行った。ポリマー類については、ドデカン二酸を代替標準に用いた。定量分析の結果、ニトロクレゾール類、フランジオン類、炭素数が5以下のオキシカルボン酸、炭素数が6以上のオキシカルボン酸類、及びポリマー類がエアロゾル中に占める比率は、それぞれ3、1、38、17、及び11wt%と決定された。主要なエアロゾル組成は炭素数が5以下のオキシカルボン酸類だった。

以前に行われたトルエンの光酸化からの気相生成物の分析では、グリオキサールやメチルグリオキサールなどのベンゼン環が二箇所で解裂したタイプの生成物がメインで、クレゾールのようなベンゼン環を維持したタイプの生成物はマイナーだった。エアロゾルの分析結果でも、環解裂型である炭素数が5以下のオキシカルボン酸類の占有率が高い一方環維持型のニトロクレゾール類の占有率は低く、気相生成物の結果と符合する結果だった。しかし、環解裂型のエアロゾル組成として、気相生成物では存在があまり知られていない炭素数が6以上のオキシカルボン酸も見つかった。これらは揮発性が極めて低いため、気相生成物として現れないと考えられる。トルエンの光酸化反応では、まず揮発性が低い炭素数6以上のオキシカルボン酸が凝結してエアロゾルを生成し、その後その他の半揮発組成が気相から吸収されてエアロゾルが成長し、さらに組成が変性してポリマー類を生成すると考えられる。