

## 大気中のギ酸と酢酸の GC/MS-SIM による連続自動測定

Continuous Determination of Formic Acid and Acetic Acid  
in the Air by the Automatic Analyzing System with GC/MS-SIM

花井 義道\*・加藤 龍夫\*・青木 祥市\*

Yoshimichi HANAI\*, Tatsuo KATOU\* and Showichi AOKI\*

## Synopsis

Formic acid and acetic acid were measured in Yokohama City using the automatic analyzing system with GC/MS-SIM. The operation was continued several months without a trouble. In this period, the average concentrations of formic acid and acetic acid were 4.38 ppb and 2.21 ppb, respectively. Higher concentrations of these acids were observed in day time and in fine weather. It was confirmed that they were generated in large amounts by photochemical reactions in the atmosphere. Concerning the variations of concentrations in a photochemical smog day, formic acid and acetic acid concentrations were found to rise to 8~11 times, compared with that of benzene which was little subject to decomposition. This showed that the acids were formed from any components, especially from aromatics. Then, this new analytical system was seemed to be effective to explore the poisonous substances in the air.

## 1. はじめに

大気中の光化学反応によって炭化水素から生成されるギ酸<sup>1),2)</sup>と酢酸<sup>3)</sup>を当研究室で開発した GC/MS-SIM 自動分析装置によって<sup>4)</sup>、長期間測定し、大気中の濃度レベル、変動、光化学スモッグとの関連について調べた。ギ酸は強酸で眼に対して刺激性があり、光化学スモッグ被害との関係が注目される。また、水溶性であるため酸性雨への寄与が指摘されている<sup>5)</sup>。酢酸は、芳香族炭化水素の環開裂生成物の一つで<sup>3)</sup>、閾値が低いため、都市大気の臭気の点で注目される成分である<sup>6)</sup>。

## 2. 測定条件

GC/MS-SIM 自動分析装置の基本構成はすでに報告したとおりである<sup>4)</sup>。試料濃縮管、操作条件等はギ酸と酢酸の測定に適するように変更した。

質量分析計は日電アネルバ製 TE-150 型 (四重極型) で、イオン化電圧 70 eV, エミッション 80  $\mu$ A, 二次電子増倍管電圧 2.9 kV, イオン源温度 250°C, 分析管真空度  $10^{-6}$  torr, エレクトロメーター感度  $1 \times 10^{-6}$  とした。質量数は、ギ酸は 46, 酢酸は 60 が最適であるが、同時に測定するため、共通のフラグメントイオンとなる  $\text{COOH}^+$  の  $m/z=45$  に設定した。

ガスクロマトグラフは、島津 6A 型を恒温槽の昇温と冷却が外部信号で制御できるように改造したものである。カラムは Hewlett Pacard 製の Carbowax 20M, High Performance Fused Silica Capillary Column 0.31 mm $\phi$   $\times$  25 m を、40°C から 120°C まで 20°C/min 昇温で使用した。

試料濃縮管は、ガラス 3 mm $\phi$   $\times$  28 cm に Chromosorb 101, 100~120 mesh を、12 cm 充てんし、ガラスウールで栓をし、これに希リン酸水溶液を通して酸処理した後、220°C で約 12 時間エイジングしたものである。大気試料は常温吸着によって濃縮された後、160°C に加熱され、キャリアーガス He 30 ml/min で一部がカラムへ導入される。スプリット比は濃縮管入口の圧力が 0.3 kg/cm<sup>2</sup> となるように調整した。吸着剤に Chromosorb 101 を使用した理由は、ギ酸と酢

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, 240 Yokohama.

酸の保持容量が、室温で100%捕集できる最大吸引量が5l以上と大きく、しかも、加熱によって完全に追い出すことができるためである。最大吸引量は、標準液をマイクロシリンジで濃縮管に導入し、その後、精製N<sub>2</sub>を入口に接続して、濃縮時間を順に変えて自動分析し、保持率が1.0以下となる時の吸引量から調べた。今回の測定では、濃縮時間は20分、濃縮量は2.5lとした。大気試料は100°Cに加熱した2mmφ×1.5mのステンレス管によって窓の外から捕集される。大気吸引流路はリン酸で洗浄し乾燥させた。

分析過程は、Hewlett Packard 3390型インテグレーターに入力した図1のプログラムを、同1940型コントローラーを通して外部機器を制御して進行させる。[ ]内はスタートしてからの時間 [min] を示す。恒温槽を冷却し、真空ポンプを作動させる [0.00]。6方

```

LIST: TIME @
0.00 EXT # = 5
0.00 EXT # = 6
5.00 EXT # = 4
5.01 EXT # = -4
25.00 EXT # = 3
25.01 EXT # = -3
26.00 EXT # = -6
29.00 EXT # = 2
29.00 EXT # = -5
29.00 EXT # = 7
36.00 EXT # = 0
37.00 EXT # = 1
37.01 EXT # = -1
39.00 ZERO = 20
39.00 ATT 2↑ = 1
39.00 CHT SP = 0.5
39.00 THRSH = 3
39.00 EXT # = -7
43.00 ATT 2↑ = 20
43.00 CHT SP = 0.0
43.00 THRSH = 10
43.00 EXT # = -8
46.00 EXT # = -2
46.00 EXT # = 5
59.81 STOP
  
```

図1 自動分析のタイムプログラム

ックを回転し [5.00]、20分間大気吸引後、再び分析流路へもどす [25.00]。ポンプを停止し [26.00]、GC恒温槽を初期温度40°Cに設定し [28.00]、濃縮管の加熱を開始し [29.00]、MSのフィラメント電流を入れ [36.00]、恒温槽の昇温を開始させる [37.00]。記録紙を送り、零点、感度を調整する [38.00]。濃縮管の加熱を止め [39.00]、酢酸 [39.6] とギ酸 [40.2] のクロマトグラムを記録後、記録紙を止め、フィラメント電流を切り [43.00]、恒温槽の冷却を開始させる [46.00]。分析過程を終了させ [59.81]、大気吸引時間の中央値 (インテグレータの時間を進ませしておく) と、測定値を記録後、再び一連の過程が開始される [60.00]。測定値を定量計算させるため、あらかじめ標準水溶液を分析する。水溶液は水10mlに、ギ酸と酢酸を2μl注入し、マイクロシリンジで0.5μlを濃縮管注入口へ導入し、大気吸引口入口へN<sub>2</sub>ガスを接続して、自動分析を開始させる。分析終了後、注入量と大気吸引量から求めた濃度をインテグレーターに入力する。定量はピーク高さで計算するようにした。自動分析は、大気吸引時間の中央値が各時刻0分になるように開始させた。標準試料の導入は約4日間に1度、分析流路の酸洗浄とエイジング、およびブランクテストは2週間に1度実施した。大気分析のクロマトグラム例を図2に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 測定結果

横浜国大環境科学研究センターで、1985年4月28日から6月9日まで自動測定した結果を図3に示す。この間装置は順調に作動したが、標準試料の導入、流路の洗浄、停電のため一部欠測がある。GC/MSの長

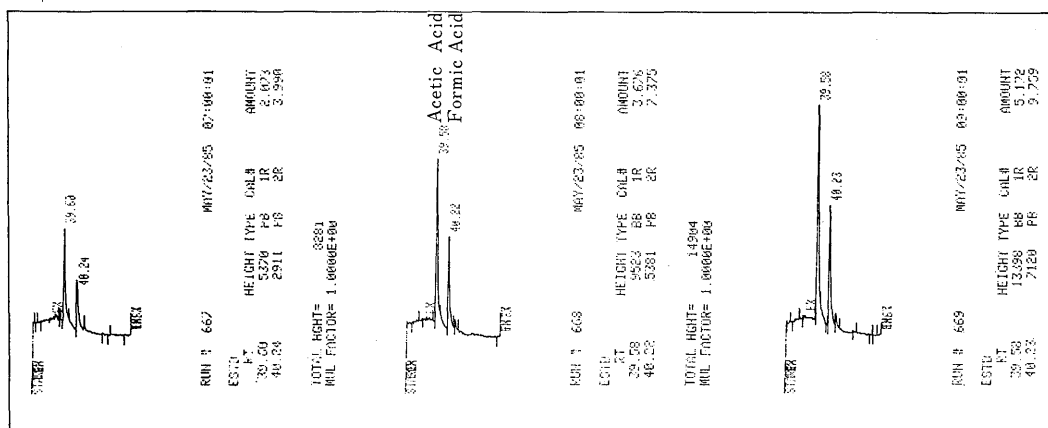


図2 ギ酸、酢酸の大気自動分析のクロマトグラム

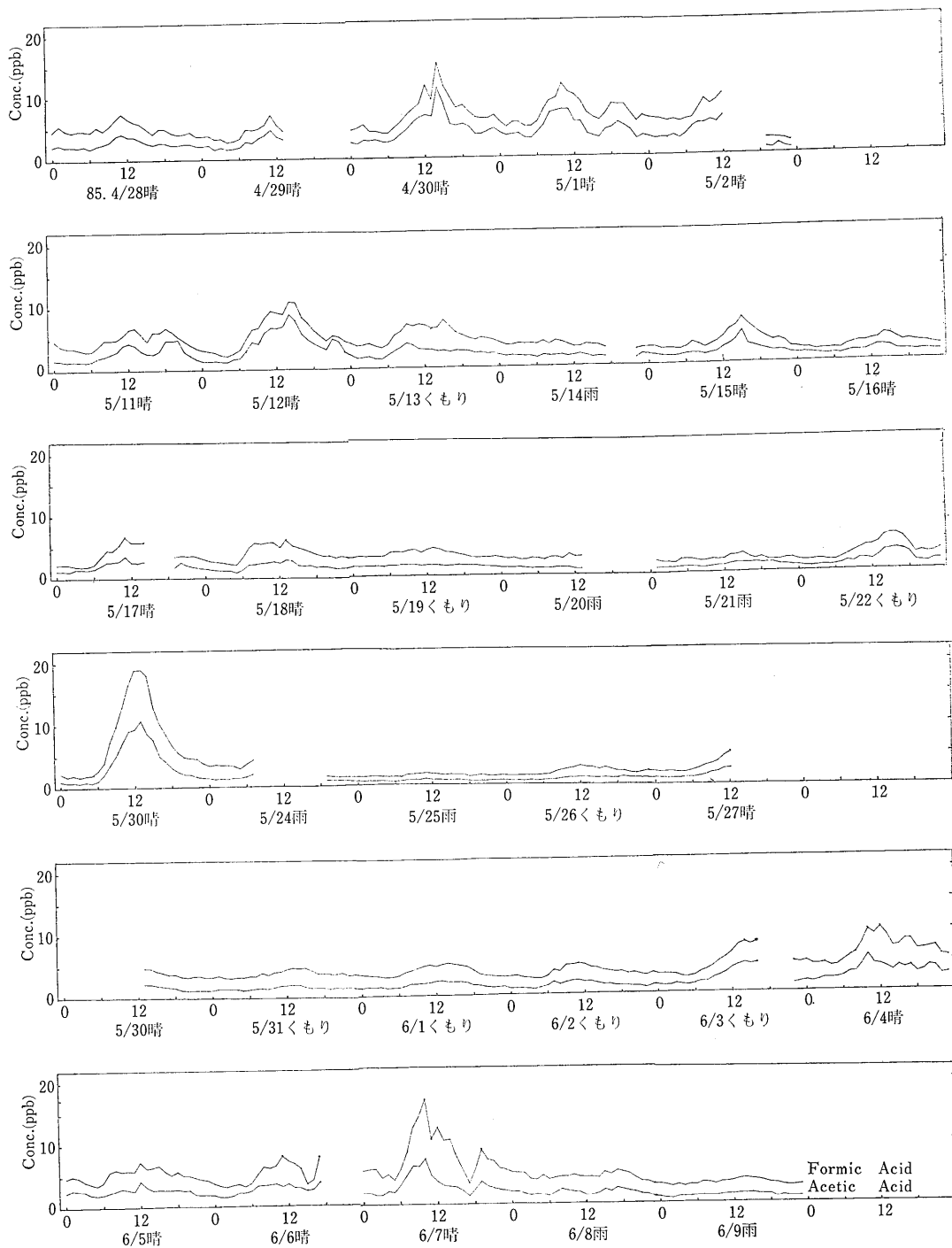


図 3 大気測定結果 於 横浜国大

期連続測定で問題となるフィラメントの断線は1度も起こらなかった。これは、フィラメント電流を、ピーク記録時の前後のみ流し、しかも通常より低い値に設定したためと思われる。標準試料のピーク高さの変動も±20%以内であり、感度はほぼ安定していた。総検体数は711で、この結果の統計値を表1に示す。平均値はギ酸 4.38 ppb、酢酸 2.21 ppb で、ギ酸は酢酸

表 1 大気中濃度測定結果

於 横浜国大 85. 4. 28~6. 4  
測定数 711

	単位 ppb	
	ギ酸	酢酸
平均値	4.38	2.21
標準偏差	2.38	1.50
中央値	3.8	1.7
最大値	18.9	11.1
最小値	1.1	0.4
変動係数	54%	68%

の約2倍であった。中央値はギ酸 3.8 ppb、酢酸 1.7 ppb で、平均値に対する比率は、ギ酸の方がやや高かった。最大値は、ギ酸が5月23日13時に記録した、18.9 ppb、酢酸は4月30日14時の 11.1 ppb であった。5月23日は、測定期間中に横浜地区に注意報が発令された日である。最小値はともに5月25日早朝に記録した値で、ギ酸 1.1 ppb、酢酸 0.4 ppb で、この時は前日から雨が降り続いていた。変動係数はギ酸が54%、酢酸が68%で、酢酸の方が変動が少し大きかった。

### 3.2. 日変化

大気中のギ酸と酢酸、および同時に測定していたベンゼンの一日変化を、晴の日と、曇または雨の日に二分して、それぞれについて時刻別平均値を調べた結果を図4に示す。なおベンゼンは、同じ期間に芳香族炭化水素自動分析装置<sup>7)</sup>を作動させて得られた結果である。濃度の変動パターンは天気によって異なった。

晴の日は、日の出から日照量とともに増加し、12時に最高値に達し、14時まで高い値が続き、その後、日

表 2 光化学スモッグ注意報発令日の濃度変化

於 横浜国大 1985. 5. 23

時刻	ギ酸	酢酸	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	m, p-キシレン	o-キシレン	1,2,4-トリメチルベンゼン	オキシダント*
0	2.2	1.0	2.6	12.6	1.4	3.2	1.1	0.8	20
1	1.8	0.8	2.4	—	1.5	3.0	0.8	1.0	9
2	2.0	0.8	2.9	11.4	1.6	3.0	0.8	1.0	9
3	1.7	0.7	2.8	10.5	1.6	2.9	1.1	0.9	9
4	1.9	0.9	2.1	20.9	3.0	4.8	1.5	1.4	16
5	2.0	0.7	3.5	22.2	4.3	6.4	2.2	1.7	7
6	2.7	1.1	3.9	25.6	4.1	5.9	2.2	1.5	13
7	4.0	2.1	3.2	23.4	3.5	4.7	1.7	1.2	13
8	7.4	3.7	2.2	11.2	2.2	2.6	1.0	0.7	27
9	9.8	5.2	2.4	12.5	1.6	2.2	0.7	0.4	52
10	12.8	6.2	2.9	10.1	1.8	2.4	0.8	0.4	69
11	16.3	9.1	4.2	12.2	2.5	2.9	1.1	0.6	64
12	18.8	9.4	4.6	10.2	2.4	2.7	1.2	0.4	78
13	18.9	10.7	3.3	8.8	2.2	2.1	0.8	0.5	116
14	18.0	8.6	2.0	6.1	1.6	1.6	0.6	0.3	135
15	12.9	5.7	1.3	6.1	1.6	1.8	0.6	—	100
16	10.3	5.0	1.0	5.3	1.4	3.2	1.3	—	84
17	8.6	4.2	1.0	44.2	0.8	1.4	0.2	0.3	79
18	6.8	3.2	2.4	132	1.2	2.8	0.9	0.8	73
19	5.6	2.5	1.4	8.0	0.7	1.5	0.6	0.5	57
20	4.9	2.1	1.1	5.4	0.5	1.2	0.4	0.4	54
21	4.7	2.0	1.2	3.5	0.5	1.2	0.4	0.1	55
22	4.6	1.7	0.9	3.8	0.5	1.1	0.4	0.3	50
23	3.9	1.5	0.8	4.9	—	0.7	0.3	—	51
A: 4~7 平均	2.2	0.9	3.2	22.9	3.8	5.7	2.0	1.5	12
B: 12~14 平均	18.6	9.6	3.3	8.4	2.1	2.1	0.9	0.4	102
B/A	8.5	10.7	1.0	0.37	0.55	0.37	0.45	0.27	8.5

\*神奈川県測定値 於 桜ヶ丘高校

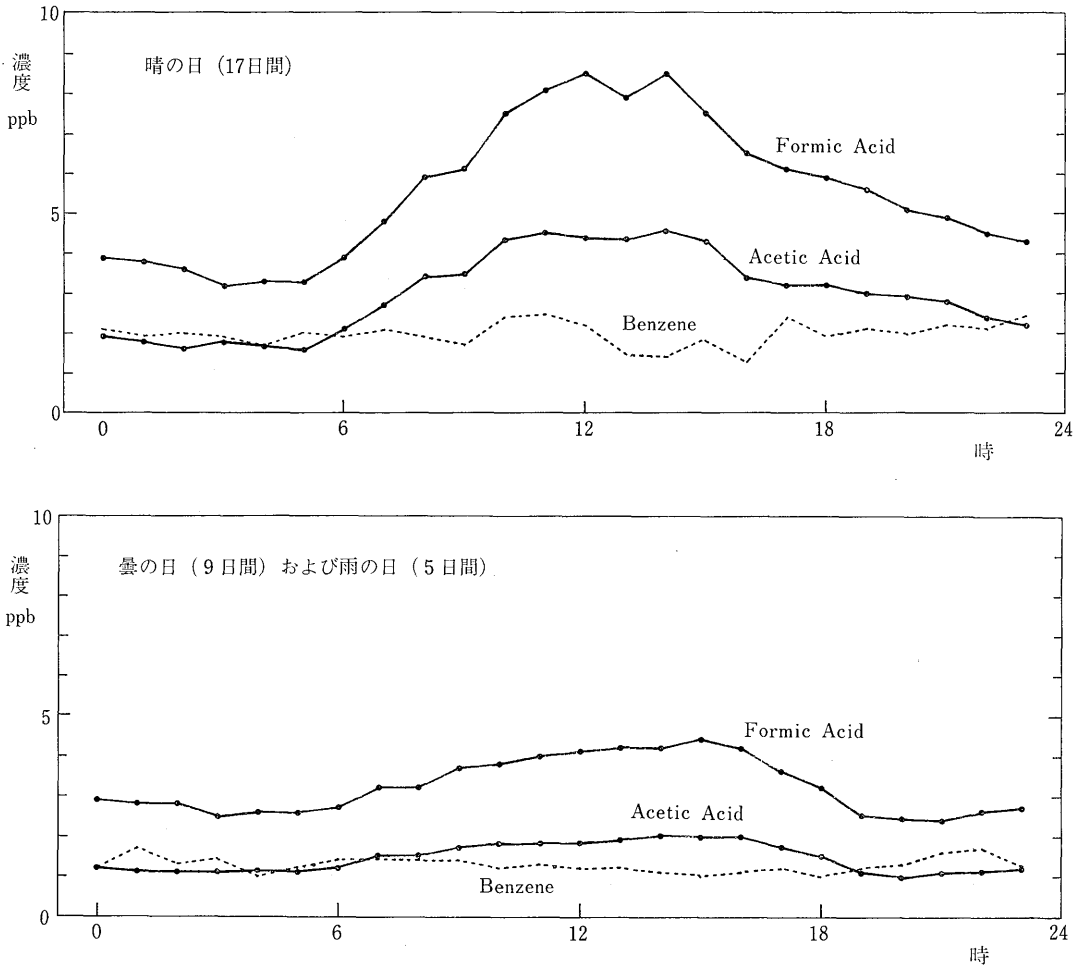


図4 大気中ギ酸、酢酸濃度の時刻別平均値  
於 横浜国大, 1985, 4. 28~6. 8

照量とともに夕方まで減少し、さらに翌日早朝までおだやかに減少する傾向が認められた。一方ベンゼンは11時、17時と23時頃にやや高いが、一日の変動幅は小さく、傾向はつかみにくい。一日の最高値の最低値に対する比率は、ギ酸が2.7、酢酸が2.9、ベンゼンは1.9であった。

曇または雨の日は、全体的に低い値で、ギ酸と酢酸は日の出から15時頃にかけて、おだやかに増加する傾向が見られるが、晴の日ほど著しくない。一日の最高値の最低値に対する比率は、ギ酸が1.8、酢酸が2.0、ベンゼンが1.7であった。

以上の結果は、大気中のギ酸と酢酸は、光化学反応によって生成されている事を示唆している。

### 3.3. 高濃度オキシダント日の挙動

オキシダント濃度が上昇し、横浜地区に光化学スモ

ッグ注意報が発令された5月23日ギ酸、酢酸、芳香族炭化水素、オキシダント濃度の一日変化を表2に示す。横浜国大にはオキシダント計は設置していないので、南に約2km離れた桜ヶ丘高校の測定値を用いた。23日は、天気は晴で、午前中の風速が弱く、光化学スモッグの発生しやすい気象条件であった。芳香族炭化水素各成分の早朝の値は、通常の平均値<sup>7)</sup>より、かなり高かった。ギ酸と酢酸は、日照量とともに濃度が上昇し、13時に最高値に達した後、夕方にかけて再び減少した。オキシダント濃度も同様に上昇するが、最高値に達したのは14時で、濃度の上昇、下降曲線は約1~2時間、ギ酸、酢酸より遅れる傾向が見られた。各成分の4時から6時の平均値をA、12時から14時の平均値をBとして、BのAに対する比率B/Aを調べた。ベンゼンが1.0であったのに対し、

エチルベンゼン 0.55, o-キシレン 0.45, m,p-キシレン, トルエン 0.37, 1,2,4-トリメチルベンゼン 0.27 と, 光化学反応性の高い成分は, 反応して減少する傾向が認められた<sup>7)</sup>。ただし, トルエンは 18 時の測定値で判るとおり, 自動車以外の発生源の影響を強く受けることがある。こうした場合は単純に比較することはできない。

ギ酸の B/A は 8.5, 酢酸は 10.7 で, オキシダントの 8.5 とほぼ同じ比率であった。この値は, 通常の晴の日における, 最高値の最低値に対する比率より, 著しく高く, 高濃度オキシダント日, すなわち化学反応が活発に進行している大気中で, ギ酸と酢酸の生成量が多いことを示している。

#### 4. おわりに

GC/MS による大気自動測定は, これまで 1~2 日の期間で試験してきたが, 今回は約 1 カ月にわたる長期間の連続運転を実施して, その有効性を示した。測定対象としたギ酸と酢酸の大気中濃度の一日変化を, 多数のデータの統計から調べた結果, 晴の日は, 日照量とともに増加し, 晴の日の正午頃に, これらの濃度は最高となることがわかった。高濃度オキシダント日には, ギ酸と酢酸の濃度は通常より著しく高く, 光化学反応によって, 大気中で二次的に生成される状況が確認された。

#### 文 献

- 1) Bruce W. Gay Jr., Philip L. Hanst, Joseph J. Butalini and C. Noonan: Atmospheric oxidation of chlorinated ethylenes, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 58 (1976)
- 2) Hajime Akimoto, Hiroshi Bandou, Fumio Sakai, Gen Inoue, Mikio Hoshino and Michio Okuda: Photooxidation of the propylene-NO<sub>x</sub>-air system by long-path Fourier transform infrared Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172 (1980)
- 3) 花井義道・加藤龍夫・南谷裕: 大気中のギ酸と酢酸の生成反応に関する研究, *横浜国大環境研紀要*, **7**, 21 (1981)
- 4) 花井義道・加藤龍夫・青木祥市: 大気中微量有害成分の GC/MS-SIM による連続自動分析法, *横浜国大環境研紀要*, **11**, 29 (1984)
- 5) 梅田弘志・奥野年秀・新谷幸三・渡辺 弘: 酸性雨におけるギ酸の寄与, 第 25 回 大気汚染学会講演要旨集, 319 (1984)
- 6) 仲山伸次・石黒智彦・重田芳広: *日環セ所報*, **5**, 90 (1978)
- 7) 花井義道・加藤龍夫・神馬高彦: 大気中芳香族炭化水素の光化学反応実験の自動化と反応性の評価, *横浜国大環境研紀要*, **11**, 1 (1984)