

○萩野浩之、関口和彦、坂本和彦（埼玉大学大学院 理工学研究科）

【はじめに】

大気中の低分子量有機酸類は、カルボニル基(-C=O)やヒドロキシル基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)といった極性の置換基を単一、もしくは複数もち、個々の有機酸は微量で観測される。このため、従来では誘導体化を行った後、ガスクロマトグラフによる高感度で高分離能な分析が行われてきた。

本研究では、大気粒子中の低分子量有機酸を分析する手法として、 α -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA)と *O*-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA)を用い、その定量性の検討を行ったので報告する。

【方法】

大気粒子の捕集は、PM_{2.5} サンプラーである SASS (Spiral Aerosol Speciation Sampler) を用いて、埼玉大学大学院棟 7階 (高度約 20 m) にて行った。有機酸類の分析は、超純水 (あるいはジエチルエーテル) で抽出した後、PFBHA でオキシム化し、ロータリーエバポレーターで濃縮し、N₂ 気流下で乾燥させ、BSTFA でシリル化し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析を行った。誘導体化反応については、Scheme 1 に示す。

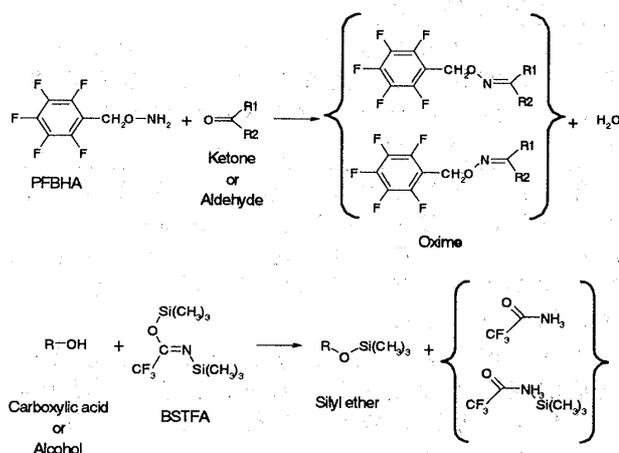
【結果と考察】

本研究では、低分子量有機酸類の代表的な物質であるジカルボン酸 (C₂~C₆、マレイン酸、フマル酸)、ヒドロキシカルボン酸 (リンゴ酸)、アルデヒド酸 (グリオキシル酸、ピルビン酸) を対象にした。

各成分の同定は、各誘導体の典型的なフラグメントパターン (PFBH オキシム (-C=O 基) : m/z 181、TMS エステル (-COOH 基、-OH 基) : m/z 73 および 75) や標準試料の保持時間を比較することで行った。

次に、定量性を確認するため、100~1000 ng の 4 種類の標準試料を用い、定量的な分析手法であることを確認した (相関係数 $r=0.958\sim0.994$ ($n=8, p<0.001$))。次に、大気粒子を捕集したフィルターを抽出した溶液試料に 3 種類の標準試料をスパイクし、その定量性を確認した (Table 1)。

実大気中の粒子成分 (1 段目のフィルター) を分析した結果 (Figure 1) では、シュウ酸 (ピーク 1) の他に、グリコールアルデヒド (ピーク 4) が検出された。これは、イソプレンから二次生成する物質とされており、都市大気においても自然起源由来の炭化水素が二次生成有機粒子に寄与している可能性が示唆された。



Scheme 1. Derivatization reactions. (Top) PFBHA derivatives a carbonyl group. (Bottom) BSTFA derivatives an -OH group in acids and alcohols.

Table 1 Correlations for spiked experiments.

Compounds	r	Compounds	r
Oxalic acid	0.966	Glutaric acid	1.000
Malonic acid	0.997	Adipic acid	0.994
Maleic acid	0.999	Malic acid	0.999
Succinic acid	0.999	Pyruvic acid	0.970
Fumaric acid	0.999	Glyoxylic acid	0.997

$n=3, p<0.0001$

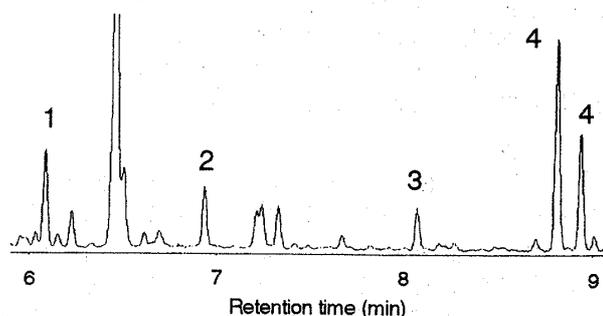


Figure 1. Chromatogram of derivatives from atmospheric aerosols (2000.4.29). 1: Oxalic acid, 2: Malonic acid, 3: Succinic acid, 5: Glycolaldehyde