

## PTR-MSを用いた海洋表層における溶存VOCの新規連続定量システムの開発

## PTR-MS-based method for continuous measurements of dissolved volatile organic compounds in surface seawater

# 亀山 宗彦 [1]; 谷本 浩志 [2]; 猪俣 敏 [1]; 角皆 潤 [3]

# Sohiko Kameyama[1]; Hiroshi Tanimoto[2]; Satoshi Inomata[1]; Urumu Tsunogai[3]

[1] 国環研; [2] 環境研・大気; [3] 北大院・理

[1] NIES; [2] NIES/AED; [3] Fac. Sci., Hokkaido Univ.

大気中に存在する揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, VOC) は炭化水素 (アルカン、アルケン、芳香族炭化水素等) や、含酸素炭化水素 (アルコール、アルデヒド、ケトン等: oxygenated VOC, OVOC) 等からなるが、反応性が高く、大気の酸化能や有機エアロゾルの生成などに寄与するものが多い。VOCの発生源は人為起源やバイオマスバーニング以外に、植物や海洋など自然起源の存在も示唆されている。また、OVOCの中には非メタン炭化水素の大気中で酸化反応により生成する過程も知られている。

VOCは海洋表層において生物活動や有機物の光分解などで生成する可能性が示唆されていながら、存在量が微量であるだけでなく反応性が極めて高いため、海水中から抽出・分離をおこなう溶存微量気体の従来法であるガスクロマトグラフ (GC) 法では定量が困難であるのが現状である。そのため海洋表層から大気に対するVOC放出についての詳細な検討はGC法で定量が可能である軽分子炭化水素に関する研究にとどまっていた。特にOVOCに関しては海洋-大気間のフラックスに関する報告例が極めて少なく、海洋からの放出量に関しては、海域の違いや研究手段の違いに大きく左右される。海洋-大気間の気体のフラックスを求める手法として現在最も用いられている手法では、対象気体の洋上大気と表面海水中の濃度の両方を知る必要がある。しかし、VOCは海水中の濃度定量が非常に難しいため、これまでの報告は洋上大気中の濃度の分布から輸送モデル等を用いて海水からのフラックスを求めているものが大半であり、その見積もりに伴う不確実性の幅は大きい。このため、GC法を用いない溶存VOCの新規定量法を開発することは海水から放出 (または海水中へ吸収) するVOCのフラックスや生成過程の理解を大きく深める可能性を持っている。

陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry, PTR-MS) は気相中の分子量の大きい炭化水素類やOVOCを高感度・高時間分解能で検出することができる分析手法である。本研究では、このPTR-MSと海水中の気体成分とキャリアガスを連続的に平衡状態にする平衡器を組み合わせた溶存VOCの連続定量システムの開発をおこなった。この平衡器は溶存二酸化炭素の連続定量に用いられている“タンデム式”といわれるもので、上部から連続的に導入される海水中にキャリアガスを下部から流すバブリング部と、水圧の影響によってわずかに生じる大気圧における海水-キャリアガス間の平衡との差を補正するミキシング部で構成されている。平衡化されたキャリアガスの一部は前処理をすることなくPTR-MSに導入され、キャリアガス中のVOCが検出される。このシステムの構築により時間的・空間的に高分解能な溶存VOCの分布を得ることが期待できる。

溶存VOC連続定量システムの実用化に向けて、水試料とPTR-MSに導入される気相が平衡となる条件を決めなければならない。そのため室内実験で平衡器を通す水やキャリアガスの流量、水柱の高さ、気相の大きさ等を変え平衡となる条件を検討した。またこのシステムの環境試料への適用の第一歩として、茨城県霞ヶ浦で湖水中のVOCの観測をおこなった。定量にはまだ至っていないが、いくつかのVOC由来と思われるシグナルを得ることができた。この他にもプランクトンからのVOC放出の可能性を探るためにプランクトン培養をおこなってVOCの検出を試みている。本発表では定量システムの詳細と、これまでに得られている初期結果について報告する。