

富士山頂の大気粒子や雲水中の極性有機化合物の検出

戸田敬¹, 光石夏澄¹, 佐伯健太郎¹, 竹内政樹², 大河内博³

1. 熊本大学, 2. 徳島大学, 3. 早稲田大学

1. はじめに

これまで、揮発性有機化合物の気相／粒子間の相間平衡や粒子内濃度の推移についてはあまり検討されてこなかった。その物質が粒子内に安定に留まらず、サンプリングの際に揮散してしまうからである。その課題を解決するために wet denuder (WD) と particle collector (PC) による連続的な捕集を試みた。もともと、無機系の酸性塩基性気体ならびに粒子中の無機塩類を捕集するために開発されたデバイスであるが、極性の高い有機化合物についても利用できることが分かってきた。そこで、富士山頂の大気について、比較的分子の極性化学物質が粒子に入っているかどうか、確認を行った。また、雲水についても分析を行い、粒子と雲水での違いについて検討した。

2. 実験

WD にて気体成分を取り除いたあと、PC にて粒子に含まれる化合物を抽出した。WD、PC の各デバイスを通した捕集溶液を、フラクションコレクターにて 1 時間毎に採取し、必要に応じ誘導体化した。雲水については、NPO の方々に採取と誘導体化を依頼した。研究室に試料を持ち帰った後ただちに HPLC-MS/MS にて各成分の分析を行った。

3. 結果と考察

大気粒子のジカルボニル

気体成分ばかりでなく粒子からもジカルボニル類である glyoxal (Gly), methylglyoxal (Mgly) が検出された。これは昨年¹とほぼ同じような結果であった。そのほか formaldehyde

(HCHO), acetaldehyde (CH₃CHO), acetone (Ace) も検出されたが、ブランク値が高く、これらの濃度については疑わしいところもあった。

雲水のジカルボニル：雲水について調べてみると、雲水からも Gly, Mgly のジカルボニル類が検出された。その濃度は Fig. 1 の通り大きく変動したが、気団の起源やルートによってその影響を受けている傾向がみられた。気団が中国大陸北部から到来した際は、多くの雲水で sub- μM オーダーの Gly や Mgly が観測された。一方、太平洋からの気団の際は、0.01 μM 程度であった。このような傾向は粒子内のジカルボニル類にも言えることであったが、本来これらの化合物の大気寿命は 1~3 時間とされている。中国大陸で生成したジカルボニル類が富士山まで安定に存在し到来しているとはいえない。高層大気ではラジカル濃度が低く、寿命が長くなっていることも考えられるが、富士山近くで二次的に生成している可能性もある。その際大陸起源の残留有機物の影響が大きいかもしれない。例えば、燃焼時に発生するアセチレンは比較的寿命が長く、また光化学酸化を受けることによってジカルボニルになることが知られている。

気相と吸湿性粒子・雲水との間の相間平衡：ジカルボニル類の気相濃度および粒子状の濃度(ともに ng/m^3)をもとめた。さらに、吸湿性粒子を構成する水分量を熱力学的に求めると吸湿性粒子内のジカルボニル類のモル濃度をもとめることができる。粒子内モル濃度と気相濃度より、吸湿性粒子と気相との間の気液平衡について議論すると、みかけのヘンリー定数

July 25 – Aug. 22, 2018

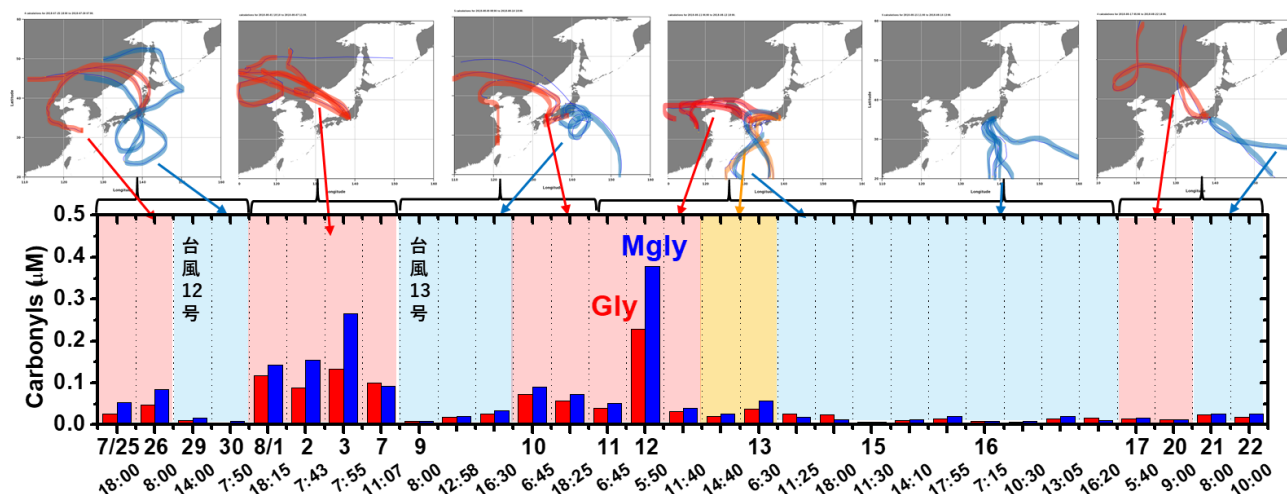


Fig. 1 Glyoxal (Gly) and methylglyoxal (Mgly) observed from cloud water sampled at Fuji summit.

$\text{eff}K_H$ は $4.1 \sim 4.2 \times 10^9 \text{ mol/kg}^{\text{water}}/\text{atm}$ となった。この値は熱力学的なヘンリー定数 K_H° と比べると $10^4 \sim 10^6$ 程度も大きかった。このように大きな値は、吸湿性粒子が理想溶液とは大きく異なることなどからは説明できない。ターゲットとした物質は DNPH で誘導体化して測定したが、カルボニルのオリゴマーやポリマーも同様にモノマーとして測定されることがわかった。従って、粒子内で重合したカルボニルも測定していたことになる。すなわち、 $\text{eff}K_H/K_H^\circ$ はオリゴマー化の度合いを表わす指標と言える。雲水については、直接水の中の濃度を測定できるため、その濃度の値で直接気液平衡について論ずることができる。雲水の場合は、 $\text{eff}K_H < K_H^\circ$ の関係となり、気液平衡にも達していないことがわかった。このように、吸湿性粒子と雲水とでは、その気液平衡や分配の状況が大きく異なっていることが分かった。

雲水のイミダゾール類： 2018 年はイミダゾール類についても測定を行った。湿性粒子内は高濃度のアンモニアが存在し、カルボニルとアンモニアが反応してイミダゾールが生成するとして、フラスコ内での実験結果がいくつか報告されている。²⁾ 今回 WD や PC の吸収液中のイミダゾールを測定したが、吸収液で希釈しているため、富士山の気相・粒子の吸収液試料からは検出されなかった。ただし、雲水からいくつかのイミダゾール類が検出された。特に imidazole-2-carboxyaldehyde がメジャーなイミダゾールとして顕著にみられた。これは熊本のフィルター採取ではほとんど検出されな

い物質であり、この点も興味深い。また、知る限り、雲水からイミダゾールを検出した例は報告されていない。イミダゾールが雲水中で生成するのか、気相や微小粒子で生じて雲水に取り込まれるのか、その機構についても検討を要する。

4. おわりに

以上のように、大気粒子や雲水から揮発性かつ極性の高いジカルボニル類を中心に検出することができた。気相濃度も測定したため、気相／粒子相間の平衡や粒子内での可逆的な部分のオリゴマー化ポリマー化について議論することができた。また、これらカルボニル類からの生成物と考えられる hydroxymethanesulfonate やイミダゾールを検出することができた。自由対流圏での雲水でイミダゾール類が見つかったことはたいへん興味深い。

参考文献

- 1) Mitsuishi, K., Iwasaki, M., Takeuchi, M., Okochi, H., Kato, S., Ohira, S., Toda, K. (2018). Diurnal variations in partitioning of atmospheric glyoxal and methylglyoxal between gas and particles at the ground level and in the free troposphere. *ACS Earth Space Chem.*, **2**, 915-924.
- 2) Yu, G. Bayer, R., Galloway, M.M., Korshavn, K.J., Fry, C.G., Keutsch, F.N. (2011). Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6336-6342.