

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03610

研究課題名（和文）同位体解剖学的手法による含酸素揮発性有機化合物の発生源評価法の構築

研究課題名（英文）Development of a source assessment method for oxygenated volatile organic compounds using isotopic anatomy

研究代表者

山田 桂太（YAMADA, Keita）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：70323780

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,500,000円

研究成果の概要（和文）：大気中にpptからppbレベルで存在している揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds: VOCs）の分子内位置別の炭素・水素同位体組成を測定する方法を確立した。この方法を大気中酢酸および雨水中酢酸に適用し、都市域における大気酢酸の発生源について議論した。大気酢酸の捕集・濃縮過程において、カルボキシル基の炭素同位体組成が大きく変化している可能性が示唆された。従来用いられる酢酸の分子バルク炭素同位体組成の測定値は、カルボキシル基の炭素同位体組成の影響を受けている可能性がある。酢酸の発生源を議論するためには、メチル基に着目した測定が重要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、大気有機分子の発生源や反応履歴を議論するために、分子バルクの安定同位体組成分析が用いられる。本研究では、いくつかの重要な大気中有機分子について分子内位置別の炭素・水素同位体組成分析を実現し、大気化学分野における大気成分の発生源推定に対してより詳細な議論が可能であることを示した。本研究で確立した方法は、宇宙地球化学分野における地下圏炭化水素や地球外物質の生物・非生物判別、食品化学分野における食品原料の起源推定、健康科学・医学分野における違法薬物検出やドーピング検査への展開も期待される。

研究成果の概要（英文）：A method was established to determine the position specific carbon and hydrogen isotopic composition of volatile organic compounds (VOCs) present in the atmosphere at ppt to ppb levels. This method was applied to acetic acid in air and rainwater, and the sources of atmospheric acetic acid in urban areas were discussed. It was suggested that the carbon isotopic composition of the carboxyl groups may change significantly during the collection and concentration process of atmospheric acetic acid. Conventional measurements of the molecular bulk carbon isotopic composition of acetic acid may be influenced by the carbon isotopic composition of the carboxyl groups. Isotopic measurements focusing on the methyl group are critical for discussing the source of acetic acid.

研究分野：有機地球化学・環境化学

キーワード：含酸素揮発性有機化合物 部位別安定同位体分析 都市大気

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球表層大気には、多種の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) が ppt から ppb レベルで存在している。特に、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド、アセトンなどの酸素を含む VOCs (含酸素揮発性有機化合物: OVOCs) は、温暖化メタンを除く VOCs の主要成分であり、対流圏オゾン (O_3) や二次有機エアロゾル (SOA) の生成に関与することで、気候システムおよび人や動植物の健康に多大な影響を及ぼしている [IPCC 2013, WHO 2010]。しかし、大気中の OVOCs の発生源や発生量の定量的な理解は十分に進んでいない。特に、都市域における人為起源の大気 OVOCs の増加が懸念されており、気候変動予測や健康影響の対策において、都市域 OVOCs の発生源と発生量を明らかにすることが喫緊の課題となっている。

これまで、濃度情報に加え安定同位体組成情報を用いて大気有機成分の発生源・発生量解析が進められてきたが、安定同位体組成については有機分子を構成する炭素をひとまとめにして分析する分子バルク炭素同位体分析 (以下、 ^{13}C 値分析) が主に利用されてきた。この分析は、発生源特定や各発生源の相対寄与率の推定に有効であることが、大気メタンや一部の大気中 VOCs (例: ベンゼン、トルエン) で実証されている [例えば、Li et al., 2020]。しかし、大気中の OVOCs への適用例はほとんどない。これは、大気中の極低濃度 OVOCs の ^{13}C 値分析の技術的困難に加え、たとえ分析が可能でも、分子バルク ^{13}C 値分析では、植物由来と人為発生源由来の OVOCs を区別することが原理的に難しいためである。

2. 研究の目的

われわれはこれまでの研究で、分子バルクの同位体情報ではなく、分子構成位置ごとの同位体情報が、植物由来と人為発生源由来の OVOCs を区別するのに有用であることを見出してきた [例えば、Yamada et al., 2002; Gilbert, Yamada et al. 2016]。本研究では、分析対象元素を炭素以外に水素、酸素に拡張し、分子バルクに加え、分子構成位置ごとの炭素・水素を分析する“同位体解剖学的手法”を大気 OVOCs に適用することで、都市域における大気 OVOCs の発生源・発生量をより精緻に推定する方法の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、都市域大気 OVOCs の中でも大気濃度が高く、植物および人為発生量が共に高いことが知られるエタノール、アセトアルデヒド、酢酸、アセトンの4成分に着目した。1つのモデル都市域を選定し、そこで大気試料を経時的に採取し、同位体解剖学的手法を適用することで、その都市域における各発生源を詳細に区別できることを実証した。さらに、得られた同位体情報を用いた PMF 解析により、その都市域における各発生源からの発生量相対寄与度の時間変動を明らかにすることを目指した。具体的には、以下の達成項目を順次または並行して進めた。

- (1) 大気 OVOCs のための同位体解剖学的手法の開発
- (2) 大気試料の採取と同位体解剖学的手法による発生源解析
- (3) PMF 解析による発生量推定

4. 研究成果

(1) 大気 OVOCs のための同位体解剖学的手法の開発

これまで、ガスクロマトグラフィー-燃焼-同位体比質量分析法 (GC-C-IRMS) と GC-熱分解 (py) を組み合わせた方法 (GC-py-GC-C-IRMS) を用いて、酢酸、エタノール、アセトアルデヒド、プロパンなどの低分子量有機化合物の分子内位置ごとの炭素同位体組成分析法を確立してきた。しかしこの方法は、比較的純粋で多量 (マイクロモルからミリモル量) の有機化合物を扱うことが出来る試薬、食品・飲料、天然ガスを分析対象試料としており、ごく微量の大気 OVOCs の分析には適さない。そこで、大気マトリックス中のナノモル量の OVOC を扱うために、大気試料採取および濃縮法を検討した。最終的に、水溶液として OVOC を回収し、濃縮後、ヘッドスペースマイクロ固相抽出 (HS-SPME) 法によって GC-py-GC-C-IRMS システムに導入する方法を確立した (図 1)。この方法によって、大気濃度 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の大気 OVOC に対して、 $\pm 0.5\%$ の精度で分子内位置別の ^{13}C 値の測定が可能となった。

さらに、GC-py-GC-C-IRMS システムの燃焼部分 (C) を熱分解 (py) に変更することで、分子内位置別の水素同位体組成分析を可能とした。

(2) 大気試料の採取と同位体解剖学的手法による発生源解析

確立した方法を都市大気中酢酸に適用した。大気中の酢酸は、インピ ジャー法を用いて pH8 に

調整した水酸化ナトリウム水溶液 500mL に、大気 1500L 分を回収した。また、雨水としても回収した。同時に、分子内位置別の炭素・水素同位体組成が分かった酢酸ナトリウム標準物質を pH8 に調整した水酸化ナトリウム水溶液 500mL に溶解させ、標準試料を作成した。大気試料および標準試料の酢酸水溶液をそれぞれロータリーエバポレーターを用いて 2mL まで濃縮し、HP-SPME によって酢酸を濃縮回収し GC-py-GC-C-IRMS システムに導入し、メチル基およびカルボキシル基の ^{13}C 値を測定した。

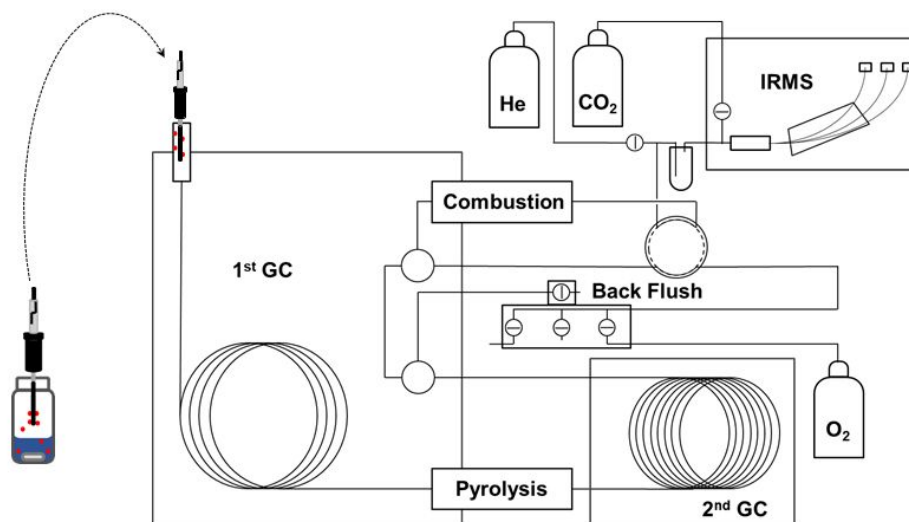


図 1 大気 OVOC の分子内位置別同位体組成を計測するための HS-SPME-GC-py-GC-C/py-IRMS システムの概要

標準試料中酢酸のメチル基の ^{13}C 値は、測定精度が $\pm 0.3\text{‰}$ ($n=4$) であり、認証値と $\pm 0.4\text{‰}$ の範囲内で一致した。一方、カルボキシル基の ^{13}C 値は、測定精度が $\pm 1.5\text{‰}$ ($n=4$) でありばらついていた。これは、以前から指摘されているように、アルカリ水溶液中で、カルボキシル基炭素が、溶存炭素と交換している可能性が示唆された。一方、大気中酢酸のメチル基の ^{13}C 値は -30.1‰ から -31.9‰ の間にあった。

Lee ら (2001) は、都市域大気中酢酸をアルカリ水溶液として捕集し、それらの分子バルク炭素同位体組成を測定している。彼らは、測定値を化石燃料燃焼 (主に自動車)、海洋、および植物起源の酢酸の分子バルク炭素同位体組成 (エンドメンバー値) と比較し、これら三つの発生源の寄与度を推定している。本研究で確認されたように、アルカリ水溶液を用いた捕集・前処理は酢酸のカルボキシル基の ^{13}C 値を大きく変化させる可能性があり、したがって、メチル基とカルボキシル基の平均値である分子バルク値は誤った解釈を導く可能性がある。大気酢酸の発生源を議論するためには、酢酸のメチル基の ^{13}C 値を利用した解析が有効であると期待される。今後、エンドメンバーである、化石燃料燃焼、海洋、および植物由来の酢酸のメチル基の ^{13}C 値を決定する必要がある。さらに (3) PMF 解析による発生源推定、が必要であるが、本研究では十分なデータ数が得られず、PMF 解析は行えなかった。

< 引用文献 >

- Li et al. Atmos Environ., 225, 117369, 2020.
- Yamada K. et al. Rapid Commun. Mass Spectrom. 16, 1059-1064, 2002.
- Gilbert A., Yamada K. et al. Geochim. Cosmochim. Acta, 177, 205-216, 2016.
- Lee, X. et al. Sci Rep 11, 7176, 2021.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Julien Maxime, Zhao Yu, Ma Ran, Zhou Youping, Nakagawa Mayuko, Yamada Keita, Yoshida Naohiro, Remaud Gerald S., Gilbert Alexis	4. 巻 174
2. 論文標題 Re-evaluation of the 13C isotope fractionation associated with lipids biosynthesis by position-specific isotope analysis of plant fatty acids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Geochemistry	6. 最初と最後の頁 104516 ~ 104516
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orggeochem.2022.104516	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kudo Kushi, Toyoda Sakae, Yamada Keita, Yoshida Naohiro, Sasano Daisuke, Kosugi Naohiro, Murata Akihiko, Uchida Hiroshi, Nishino Shigeto	4. 巻 243
2. 論文標題 Source analysis of dissolved methane in Chukchi Sea and Bering Strait during summer/autumn of 2012 and 2013	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 104119 ~ 104119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.marchem.2022.104119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中川 麻悠子 (Nakagawa Mayuko) (20647664)	東京工業大学・理学院・研究員 (12608)	
研究分担者	ジルベルト アレキシー (Gilbert Alexis) (20726955)	東京工業大学・理学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------