

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510006

研究課題名（和文）揮発性有機化合物大気化学の安定同位体比解析法の基盤構築

研究課題名（英文）Development of isotopic analysis of atmospheric volatile organic compounds

研究代表者

山田 桂太（YAMADA KEITA）

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：70323780

研究成果の概要（和文）：安定同位体の情報を用いた大気中揮発性有機化合物の循環解析の基盤を構築することを目的として、大気化学的に重要なアセトアルデヒドに着目し、その分子レベルおよび分子内レベル炭素同位体組成計測法を開発した。この計測法を植物由来アセトアルデヒドに適用したところ、異なる日に採取した同じ植物において分子レベル同位体比が同じであっても分子内レベル炭素同位体組成が大きく変動することを見出し、分子内レベル同位体組成からより詳細な代謝起源情報を得られる可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：To frame a basic technology to clarify the environmental cycles of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) using stable isotope signatures, a method, based on an on-line pyrolysis system coupled with solid phase micro-extraction is developed for the determination of the intramolecular isotope composition of acetaldehyde from plant leaves. Preliminary results for the application to plant leaves show effectiveness to clarify the metabolic source of acetaldehyde in plant leaves.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			0
年度			0
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測 大気化学

## 1. 研究開始当初の背景

対流圏大気中には揮発性有機化合物 (volatile organic compounds: VOCs) が普

遍的に存在する。VOCsは、光化学反応を通じてOHラジカル等の大気酸化剤の生成・消滅に関与することで、様々な大気微量成分の濃度および循環に影響を及ぼし、結果、気候変動に影響を与えている。例えば温室効果気

体メタン (CH<sub>4</sub>) やCH<sub>4</sub>の存在に関連する一酸化炭素 (CO)、水素 (H<sub>2</sub>) などの大気中濃度を、VOCsの関与する光化学反応が調整することで温暖化に関与している。また、対流圏オゾン (O<sub>3</sub>) 生成や有機エアロゾル成長への寄与も放射強制力に直接影響を与えている。従って、大気微量成分の濃度変動やエアロゾル形成がもたらす地球気候変動を理解する上で、VOCsの全球収支や大気化学反応を詳細に理解することが非常に重要である。

申請者はこれまでCH<sub>4</sub>の放出源特定、収支推定、生成メカニズム解明に対して安定同位体情報が非常に有用であることを例証してきた[例えば、Yamada et al., 2006; Yamada et al., 2005]。同様にVOCsの大気化学的議論に対しても安定同位体情報が有効であるという考えの下、平成19年度 - 20年度の基盤研究 (C) (課題名「バイオマス燃焼由来の含酸素揮発性有機化合物の炭素同位体的特徴づけ」) において、大気化学的に重要なメタノールに着目し、その炭素同位体比の簡便な計測法を構築するとともに、大気中メタノールの主要な放出源であるバイオマス燃焼に適用し、その放出メタノールの炭素同位体的特徴を明らかにした[Yamada et al., 2009]。安定同位体情報を基にVOCsの大気化学的議論 (放出源特定、収支解析、反応解析) を進めるためには、すべての放出源、消滅過程および大気中の安定同位体比的特長を一つ一つ押さえることが必須である。現在、VOCsの安定同位体情報は非常に限られている[Goldstein and Shaw, Chemical Reviews, 2003]。特に酸素を含むVOCs (OVOCs) に関しては、これまで申請者が行ったバイオマス燃焼で放出されるメタノールの炭素同位体的特徴づけを含め、まだ2つの研究例しかない[Keppler et al., 2004; Yamada et al., 2009]。

## 2. 研究の目的

大気中OVOCsに対する最も大きな放出源は陸上植生および植物体分解であり[例えば、Guenther et al., 1995]、放出されるOVOCsは、メタノール以外にもエタノール、アセトアルデヒド、アセトン、塩化メチルなど多岐にわたる。そこで本研究では、揮発性有機化合物の大気化学的議論を進展させる安定同位体比解析法の基盤構築を目指すことを目的として、OVOCs (エタノール、アセトアルデヒド) に着目し、陸上植生から放出されるOVOCsの炭素同位体的特徴づけを行う計測法を開発する。特に分子内レベルでの炭素同位体比計測法を開発し、その有効性を示すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

申請者はこれまでに、マイクロ固相抽出法 (Solid Phase Microextraction, SPME) と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) を組み合わせた炭素同位体比計測法 (SPME-GC-C-IRMS法) を構築した[Yamada et al., 2009; Yamada et al., 2010]。これは、2ppm程度の比較的高濃度でOVOCsを含む大気試料が20cc程度であれば、迅速かつ高精度に炭素同位体比が計測できるという方法である。この手法を分子内炭素同位体比計測に拡張するためには、GC-C-IRMSの燃焼 (Combustion, C) 部分の前端に熱分解 (Pyrolysis, P) を挿入し、さらに熱分解生成物をGCによって分離するシステムに変更したSPME/GC/P/GC/C/IRMSを用いることが有効である (図1)。本研究では、アセトアルデヒドに着目し、分子内レベル炭素同位体比を計測する方法の構築を行った。はじめにアセトアルデヒド試薬を用いて、封緘熱分解法により分子内炭素同位体比を計測する方法を確立し、分子内同位体比既知の標準物質の作成を行った。次に、作成した標準物質を用いて、SPME-GC-P-GC-C-IRMS法の有効性を示し、最後に植物試料への適用を行った。

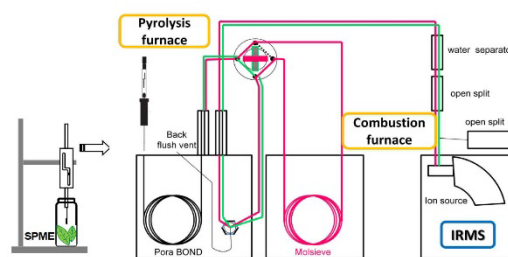


図1. SPME-GC-P-GC-C-IRMS システム

## 4. 研究成果

様々な試薬製造会社から購入したアセトアルデヒド試薬を、様々な熱分解温度および熱分解時間で封緘熱分解を行った。生成したCH<sub>4</sub>とCOの生成率およびアセトアルデヒドの分解率を検討した結果、熱分解温度を600°C、熱分解時間を1時間とすることで完全に熱分解することがわかった。さらに生成したCH<sub>4</sub>とCOの炭素同位体比を計測すると、両者の平均がアセトアルデヒドの炭素同位体比を示す結果が得られた。また、炭素同位体比既知のCH<sub>4</sub>とCOを熱分解用のガラス管に封緘し、600°C1時間加熱したが、それぞれの炭素同位体比には変化が見られなかった。これらのことから、生成したCH<sub>4</sub>とCO

がアセトアルデヒドのメチル基とカルボニル基を反映していると結論づけた (図2)。これにより分子内同位体比既知の標準物質を6つ作成することができた。

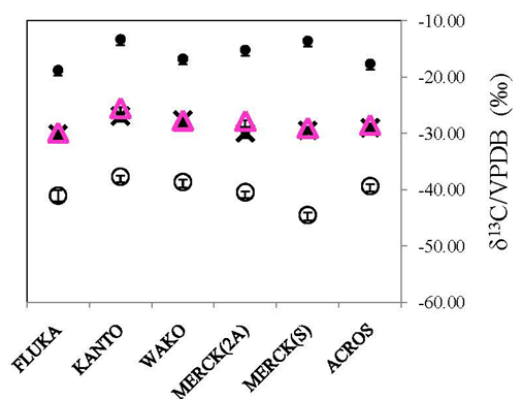


図2. アセトアルデヒド試薬の分子レベルおよび分子内レベル炭素同位体比。  
●は熱分解生成CH<sub>4</sub>、○は熱分解生成CO、△はCH<sub>4</sub>とCOから計算されるアセトアルデヒド、×はアセトアルデヒドの計測値。

さらに、これらの6つの標準物質を用いて、図1に示したシステムによって計測が可能であることを確認した。

トウネズミモチおよびソメイヨシノの葉を採取し、図1に示したシステムを用いて、葉が放出するアセトアルデヒドの分子レベルおよび分子内レベル炭素同位体比を計測した (図3)。同時に放出されるエタノールの分子レベルおよび分子内レベル炭素同位体比も計測した。

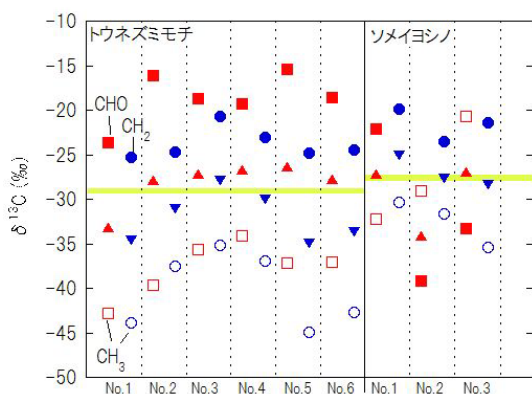


図3. トウネズミモチ、ソメイヨシノの葉から放出されるアセトアルデヒド (赤四角)、エタノール (青丸) の分子レベル (三角) および分子内レベル炭素同位体比の計測結果。緑の水平線は植物葉のバルクの炭素同位体比を示す。それぞれの試料番号は試料採取日の違いを示す。

植物中のアセトアルデヒドの代謝起源は、(1)嫌気的な器官で作られたエタノールが蒸散流で葉に輸送されADH作用を受ける、(2)ピルビン酸のPDC作用、(3)アセチルCoAのALDH作用、(4)脂肪酸酸化の4つが考えられている。Jardien et al(2009)は、アセトアルデヒドの分子レベル炭素同位体比計測と葉のバルクの炭素同位体比計測を行い、その比較から、両者が類似した値を示せば、アセトアルデヒドはエタノールに代謝起源をもち、葉バルク炭素同位体比よりも軽い値を示せば、脂肪酸やアセチルCoAに由来すると推測した。

本結果では、葉バルク炭素同位体比よりも軽い値を示すアセトアルデヒドが検出できた場合 (トウネズミモチ No.1) においても、エタノールの分子レベル炭素同位体比と同じ値を示すことから、エタノールに起源をもちたないとは言えない。また、アセトアルデヒドの分子内レベル炭素同位体比が葉バルクの炭素同位体比と類似した値を示す場合でも、エタノールの分子レベル炭素同位体比と異なる値を示す場合もあり (トウネズミモチ No.5、6)、エタノールに起源をもちと断定できない。さらに、たとえ分子レベル炭素同位体比が同じ値であっても、分子内レベル炭素同位体比が全く逆である場合もあること (ソメイヨシノ No.1とNo.3) が見出された。

本結果からアセトアルデヒドの代謝起源に関して、一般論が導かれたわけではないが、少なくともアセトアルデヒドの代謝を制御している要因は複雑かつ日単位で大きく変動していることが推測できた。また、分子レベル炭素同位体比から代謝起源を議論するには限界があり、分子内レベルまで計測を行い議論しなくてはならないことが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 鈴木彌生子、力石嘉人、山田桂大、吉田尚弘、分析化学、査読有、61巻、2012、805-810
- ② C. Wu, K. Yamada, O. Sumikawa, A. Matsunaga, A. Gilbert, N. Yoshida, Rapid Communications in Mass Spectrometry、査読有、26、2012、978-988、doi:10.1002/rcm.6177

- ③ 山田桂太、Res. Org. Geochem.、査読有、27、2011、45-54
- ④ Tayasu I.、Hirasawa R.、Ogawa O.N.、Ohkouchi N.、Yamada K.、Limnology、査読有、12、261-266、2011.  
DOI:10.1007/s10201-011-0345-5
- ⑤ Yamada K.、Hattori R.、Ito Y.、Shibata H.、Yoshida N.、Isotopes in Environmental and Health Studies、査読有、46、392-399、2010.  
DOI:10.1080/10256016.2010.505686

[学会発表] (計9件)

- ① Gilbert A.、Isotopic  $^{13}\text{C}$  MMR Reveals Heterogeneity in the  $^{13}\text{C}$ -isotopomer distribution of Long-Chain n-alkanes(C11-C31)、日本地球化学会 2012 年度年会、9 月 12 日 2012 年、九州大学
- ② 山田桂太、地球化学における有機分子の分子内炭素同位体比分析の現状と展望、日本地球化学会 2012 年度年会 9 月 12 日 2012 年、九州大学
- ③ C. Wu、Factors controlling the carbon isotopic variation of caffeine、International Symposium on Isotopomer 2012、6 月 18-22 日、Washington USA
- ④ A. Gilbert、Partial intramolecular  $^{13}\text{C}$  isotope distribution in long-chain N-alkanes (C11-C31) determined by isotopic  $^{13}\text{C}$  NMR、International Symposium on Isotopomer 2012、6 月 18-22 日、Washington USA
- ⑤ K. Yamada、Measurement method for intramolecular carbon isotopic distributions of some C2 and C3 metabolites、International Symposium on Isotopomer 2012、6 月 18-22 日、Washington USA
- ⑥ T. Nimmanwudipong、Measurement of carbon isotope ratio of theanine in tea leaves、2011 年度日本地球化学会、9 月 14-16 日、札幌
- ⑦ Na Li、植物由来のアセトアルデヒドの分子内同位体分布に与えるエタノール酸化経路の影響、2011 年度日本地球化学会、9 月 14-16 日、札幌
- ⑧ A. Gilbert、Insights into the intramolecular  $^{13}\text{C}$  isotope distribution of long chain n-alkanes studied by isotopic  $^{13}\text{C}$  NMR、2011 年度日本地球化学会、9 月 14-16 日、札幌
- ⑨ Na Li、Measurement of intramolecular carbon isotopic distribution of acetaldehyde emitted from plant leaves、Goldschmidt2011、8 月 14-19

日、Czech Republic

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 桂太 (YAMADA KEITA)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
助教  
研究者番号：70323780

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし