

富士山の山麓および山頂における植物起源の揮発性有機化合物 ならびにその二次・三次生成物に関する研究

戸田 敬¹, 和泉 棕¹, 佐伯健太郎¹, 阿部洸大¹, 平 美咲¹, 永富加奈子¹, Ni Wenying¹,

Ge Wanqi¹, 大平慎一¹, 竹内政樹², 大力充雄³, 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

植物からは多くの揮発性有機化合物 (biogenic volatile organic compounds: BVOCs) が発生しており, これらは大気化学で重要な働きを担っている. 日本は国土の 68% が森林で占められるため, 国土全体で考えると BVOCs の発生量は人為起源 (anthropogenic: AVOCs) よりもむしろ多いと推定される.

BVOCs で特異的な化合物は炭素 5 個, 水素 10 個をユニットとする化合物群であり, その 2 ユニット分 $C_{10}H_{20}$ に相当するのがピネンやリモネンなど森や果実, 草に特異的な香りの成分であるモノテルペン類で, 様々な種類がある. その半分の C_5H_{10} の化学式を持つのはイソプレンのみであり, ヘミテルペンとも呼ばれる. 主に, 針葉樹からはモノテルペン類, 広葉樹からはイソプレンが放出される. イソプレンは分子内に 2 つの二重結合を持つため, この部位が大気中の酸化剤 (オキシダント) の攻撃を受け, 容易に分解される. 分子の末端に位置する二重結合が反応した場合, その末端断片は 90% の収率でカルボニル化合物のひとつであるホルムアルデヒドになる. また, その反対側の大きな部位はさらに多段階の反応を受けさまざまな化合物になると考えられている. グリオキザールやメチルグリオキザールのような「ジ」カルボニル類も高い収率で生成する¹⁾. 酸化がさらに進んだ状態として, 有機酸の生成も考えられる. また, 大気の粒子内では, 二次生成したカルボニル類が, アンモニアなど窒素を含む化合物とさらに反応し, 窒素を含む環状の有機化合物 (ヘテロ環化合物) が生成している可能性がある²⁾.

カルボニル化合物・有機酸化合物は, 吸湿性が高く, 森林や山岳地域で大気粒子を形成する基になっている可能性がある. また, 粒子内ではこのような化合物が高濃度に濃縮され, お互いに反応していくことも予想される. そこで, 富士山麓の樹林帯の一角に位置する太郎坊と山頂にて, イソプレン濃度の推移を測定した. また, 太郎坊は, 大気粒子を捕集し, 含まれる有機酸の分析を試みた. さらに, 富士山頂で採取した雲水試料をいただき, 雲水に含まれる有機酸やカルボニル類ならびにヘテロ環化合物であるイミダゾール類の分析を行った.

2. 実験

イソプレンは, 熊本大学で開発した装置により, 10~20 分毎に分析を繰り返した. これは特殊なシリカゲルに数分間大気を通じてイソプレンを捕集し, その後カラムを加熱して脱着させ, オゾンと反応させて生じる化学発光を検出するもので single column trapping/separation-chemiluminescence detection (SCTS-CL) と呼んでいる. 2 台の SCTS-CL 装置を山頂と太郎坊に設置し, 同時に双方でのイソプレンを測定した. この間, 太郎坊で大気粒子の捕集も行った.

雲水は NPO 山頂班の協力により, 雲が発生した際, 細線式のパッシブサンプラーで得られた雲水をバイアル瓶に 2 本に分けていただいた. また, その内の 1 本は, 採取と同時に DNPH と言われる試薬を添加し, 含まれているカルボニル化合物を誘導体化し, 安定化するとともに分析が可能な状態とした.

フィルター採取した試料は水で抽出したあと, また雲水はそのままカルボン酸やイミダゾール類の分析を行った. 分析は高速液体クロマトグラフィーにタンデム型質量分析計 (HPLC-MS/MS) を組合せて, 分離と検出を行った.

3. 結果と考察

太郎坊と山頂でのイソプレン濃度の推移

台風の接近により予定より 24 時間短くなってしまったが, 麓と山頂でのイソプレン同時観測に成功した. 測定結果を Fig. 1 に示す. 樹林帯にある太郎坊では, イソプレン濃度は日中に上昇し夜間低濃度になる周期的な推移が観測された. イソプレンは光合成の進行とともに発生するが, 得られた結果は森林内での典型的なパターンと言える. 一方, 山頂では夕方に高濃度になる傾向が見られた. 日中山麓で発生したイソプレンが谷風 (upwind) によって山頂に運ばれたことも考えられるが, 山頂付近は常に西から気団が来ており, 西からの影響も考えられる. 気団のルートには南アルプス山脈があり, 山体で発生したイソプレンが斜面に沿って発生した上昇気流によって南北に連なる山稜に到達し, 上空を移動する気団に取り込まれ, そのまま富士山頂に到達することが考えられる. イソプレンは日射によって生じる OH ラジカルと容易に反応するため, 日中の寿命は 1~2 時間とされている. このような物質が, 発生のパークを過ぎた夕方や宵に極大を

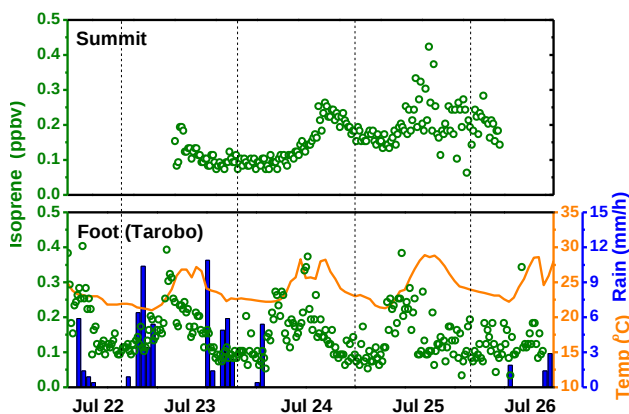


Fig. 1 Diurnal variations of isoprene concentration on the top and foot of Mt. Fuji.

迎えるのは不思議な現象である。また、その濃度も森林内の濃度に匹敵している。高層大気ではラジカルが少なく、化合物の分解も遅い、と考えられる。このような複雑な機構により、比較的高い濃度のイソプレンが富士山頂の夕方から宵に見られたと推測している。植物を起源とする物質特有の現象と考えられる。

雲水のジカルボニル、有機酸やイミダゾール： 大気粒子とともに雲水もさまざまな極性有機化合物を取り込む場や二次反応の場になっている。イソプレンなどの BVOCs を出発物質とするカルボニル類について雲水からの検出を試みた。

2019 年に採取した雲水は、2018 年に比べると無機の陽イオン、陰イオンをはじめ、カルボニル類の濃度がかなり低く、昨年の 1/4～1/10 であった。その結果、雲水で生成するのではないかと予想したイミダゾールも、imidazole-2-carboxaldehyde (IMC) が少量見られただけであり、そのほかのイミダゾールは検出されなかった。

2019 年にはじめて雲水の有機酸の分析を試みたが、数百 nM (nano-mol/L) のオーダーでギ酸、酢酸、ピルビン酸などが見られた。また、コハク酸、メチルグリセリン酸、ケトピン酸、ピノン酸も数～数十 nM のオーダーで検出された。雲水にこのような有機酸が見いだされ、植物を起源として生成した酸が雲水に取り込まれていることが確認された。高層の大気粒子でも同様のことが起こっていると考えられ、山岳域ではこれらの有機酸が大気粒子の発生や成長に寄与していると予想される。太郎坊において採取した大気粒子からの有機酸の検出も試み、本結果も合わせて報告する予定である。

5. おわりに

富士山を取り巻く中部地域の広大な森林から最も多く発生する BVOCs と考えられるイソプレンについて、その詳細な推移を観測することができ、山頂でも特異的な挙動が観測された。また、このような BVOCs を起源とした有機系のアルデ

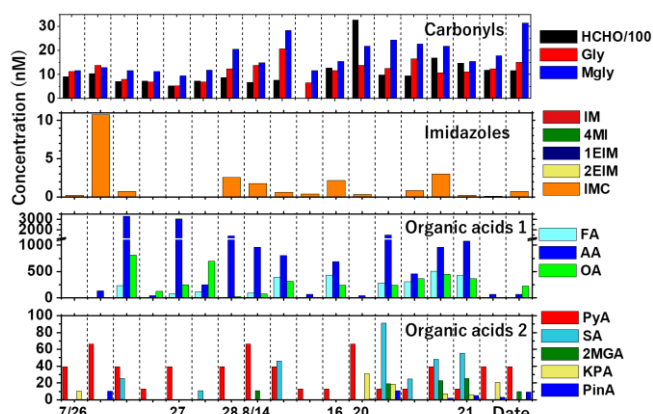


Fig. 2 Polar organic compounds observed from cloud water sampled on the summit of Mt. Fuji.

Gly: glyoxal, Mgly: methylglyoxal, IMC: imidazole carboxy, FA: formic acid, AA: acetic acid, PA: pyruvic acid, OA: oxalic acid, SA: succinic acid, 2MGA: 2-methylglyceric acid, KPA: ketopinic acid, PinA: pinonic acid. The bars for FA, AA, OA are minimized to be 1/10, and for HCHO 1/100.

ヒド、酸、ヘテロ環化合物が検出され、山岳域での粒子や雲の生成への関与が考えられる。また、山麓の自然起因の化合物が山頂の高層大気にも大きく関わっていることが見いだされた。

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.

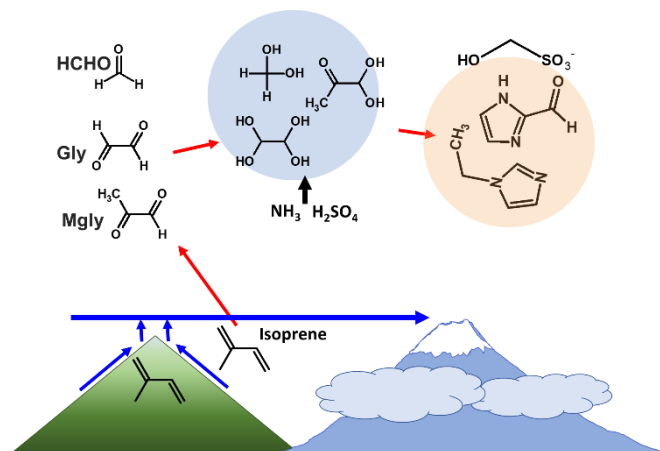


Fig. 3 Arrival of isoprene to Mt. Fuji and productions of polar compounds from isoprene.