平成30年度 東京都環境科学研究所 公開研究発表会

植物の香り成分が大気汚染を招く可能性 ーテルペン類と大気環境の相互作用ー

静岡県立大学谷晃

O. テルペン類とは

植物によるテルペン類の放出とそれに影響する要因
 植物によるテルペン類酸化物の選択的吸収能

揮発性有機化合物:VOC

Volatile Organic Compound Volatile Organic Carbon

植物由来の揮発性有機化合物:BVOC Biogenic Volatile Organic Compound Biogenic Volatile Organic Carbon BVOC or BVOCs





年間の揮発性有機化合物放出内訳 (IPCC report, 2001)



イソプレンの年間放出量:380~530 TgC/yr 3つのモデルの予測値(Arneth et al., 2011) (LPJ-CRU-LPJV, MEGAN-NCEPMEGANV and BVOCEM-UM-SDGVMV) 生物起源 **BVOCs**



表1 揮発性テルペン類を日中恒常的に放出する植物の分類

分類	貯蔵・非貯蔵の別	植物の分類	代表植物
イソプレン放出種	非貯蔵	多くの広葉樹や草本	コナラ、ミズナラ、クズなど
モノテルペン放出種	貯蔵	ほとんどの針葉樹や一部 の広葉樹、ハーブ植物	スギ、ヒノキ、アカマツ、モミ、 トウヒ、クスノキ、ユーカリ、 ハッカなど
	非貯蔵	ー部の広葉樹	ウバメガシ、コジイなど
無放出種		上記以外の植物	

無放出種でも、被食、高温等のストレスにより放出する種あり

テルペン類の働き





表 大気中での反応によるAVOCとテルペン類の 大気寿命の比較

		ライフタイム				
VOC -	OHとの反応	03との反応	NO3との反応			
(AVOC)						
ベンゼン	9.4 day	>4.5 yr	>4 yr			
トルエン	1.9 day	>4.5 yr	1.9 yr			
m-キシレン	5.9 h	>4.5 yr	200 day			
(テルペン類)						
イソプレン	1.4 h	1.3 day	50 min			
a ピネン	2.6 h	4.6 h	5 min			
リモネン	50 min	2.0 h	3 min			
リナロール	50 min	55 min	3 min			
OHラジカル濃度: 2.0×10 ⁶ molecule cm ⁻³ (Atkinson 199 ⁶						
O_3 濃度: 7 × 10 ¹¹ molecule cm ⁻³						
NO₃ラジカル濃度:5×10 ⁸ molecule cm ⁻³						



モノテルペン類のヒトへの効用と有害性

- ✓ 森林で観測される濃度域(<10 ppbv)は、脳波や血圧の測定からプラスの効果があり、ストレスや疲労を軽減することが報告されている (e.g. Yatagai, 2000, Ishiyama, 2000)。</p>
- ✓ 数10 ppmv では目、鼻、咽喉への不快な刺激がある (Kasanen et al., 1999; Molhave et al., 2000)。
- ✓ 3000 ppmv 以上でラットやマウスが死亡 (Molhave et al., 2000).
- ✓ 食事に5-95%の濃度で加えられた場合、ラットやマウスの 前胃や肺、乳房の腫瘍に対して増殖抑制効果があると報告さ れている (e.g. Crowell and Gould, 1994)。

テルペン類の放出に関する研究の興味

- ✓ 地域・国・全球レベルでの放出見積もり
- ✓ それらを用いたオゾン生成量、二次有機エアロゾル生成量等の評価 (大気質へ与える影響)
- ✓ 起こりつつある気候変動に対する地域・国・全球レベルでのテルペン 類の放出変化
- ✓ テルペン類の放出特性の解明(植物生理生態反応))

当研究室がこれまで行ってきた研究

- ✓ 主要樹木の放出特性(放出の有無と量)
- ✓ 森林フラックスの測定とそれにおよぼす環境要因の解明
- ✓ 気温、高濃度CO₂、オゾンなど大気環境が放出におよぼす影響
- ✓ その他環境(乾燥、土壌水分、降水)の影響
- ✓ 都市域の放出インベントリ作成と大気質への影響推定

富士北麓フラックスリサーチサイト Photo by Mochizuki T.

O. テルペン類とは 1. 植物によるテルペン類の放出とそれに影響する要因 2. 植物によるテルペン類酸化物の選択的吸収能



吸着が起こりにくい フッ素樹脂袋を使用





携帯用光合成測定装置 (LI-6400)の配管を改良





森林のフラックス測定 経度法 (Tani et al., 2002, *Atmos. Environ*.)

簡易渦集積法 (REA method)





測定方法 (分析機器)





ガス吸着管

- ✓ 現場でガスを吸着材に濃縮採取
- ✓ 過熱脱着法によりGCへ植物の導入
- ✓ 多岐にわたる微量VOCの分離・
 同定が可能

加熱脱着式ガスクロマトグラフ 質量分析計(TD-GCMS)



陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS)

- Characterization of PTR-MS
 Hayward et al., *Tree Physiol*, 24, 721-728 (2004)
 谷 晃、大気環境学会誌 (2004) 総説
 Tani et al., *Int J Mass Spectrom*, 239, 161-169 (2004)
 Hewitt et al., *J Environ. Monit*, 5, 1-7 (2003)
 Tani et al., *Int J Mass Spectrom*, 223-224, 561-578 (2003) 127件の被引用件数
- ✓ 環境濃度域でのVOC濃度 (ppt~ ppb)をリアルタイムで測定可 能
- ✓ 食品の香気成分、疾病に特有の
 呼気中揮発成分の分析にも広く
 利用
- ✓ 植物のVOC放出・吸収能力の
 評価へ適用するため、計測手法
 を開発





- ✓ 二酸化炭素濃度
- ✓ 大気汚染ガス濃度(オゾン)
- ✓ 乾燥
- ✓ 気象撹乱,その他



モノテルペンの放出アルゴリズム

E=Es exp { ß (T-Ts)}
E:測定時の葉温T(℃)に対する放出速度
Es:標準温度Ts (30℃)に対する放出速度
β:経験的な係数(0.09が一般的)



19



✓ 気温



- ✓ 大気汚染ガス濃度(オゾン)
- ✓ 乾燥
- ✓ 気象撹乱,その他







高濃度オゾンと高濃度二酸化炭 素が樹木のテルペン類放出に及 ぼす影響(2008年~)

対象樹木:コナラ、ミズナラ、クヌギ、ス ギ(クローン)、ヒノキ、グイマツ

OTC内部の空気の流れ







異なるオゾン処理区におけるミズナラ(左)とコナラ (右)のイソプレン放出速度

Table Isoprene emission rate (*E*), net photosynthetic rate (*A*), stomatal conductance (g_S), intercellular CO₂ concentration (*Ci*) and SPAD values of *Q. mongolica* and *Q. serrata* grown in the OTCs.

Month	Spacios	Ozone	E	Α	<i>8 s</i>	Ci	SPAD
	Species	treatment	nmol $m^{-2}s^{-1}$	μ mol m ⁻² s ⁻¹	mol $m^{-2}s^{-1}$	ppm	
			Three-way A	NOVA			
	month		***	***	***	***	***
	species		*	***	**	*	*
	ozone		***	***	*	***	**
	month * species		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	month * ozone		n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.
species * ozone			n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
month * species * ozone		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
]	wo-way ANC	OVA for Q. m	<i>ongolica</i> var.	crispula		
	month	-	***	***	***	***	***
ozone		**	**	n.s.	***	**	
month * ozone			n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.
Two-way ANOVA for <i>Q. serrata</i>							
	month		**	***	***	***	***
ozone		*	***	**	n.s.	*	
month * ozone			n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

*, ** and *** indicate significant difference at 5%, 1% and 0.1% level by ANOVA test, respectively. n.s. means no significance.

			Ozone	E	A	Ø a	Ci	SPAD
	Month	Species	treatment	nmol $m^{-2}s^{-1}$	μ mol m ⁻² s ⁻¹	$mol m^{-2}s^{-1}$	ppm	51112
=			OF	36.6 a	9.0 a	0.09 a	209 a	30 a
		Q. mongolica var.	OA	31.3 a	8.7 a	0.09 a	206 a	29 a
	May	crispula	OE	32.4 a	6.5 a	0.07 a	193 a	29 a
	iviay		OF	39.4 a	5.6 a	0.04 a	179 a	30 a
		Q. serrata	OA	38.5 a	6.0 a	0.05 a	172 a	31 a
			OE	38.3 a	5.2 a	0.04 a	175 a	30 a
		0 mongolica yor	OF	38.1 a	13.1 a	0.21 a	258 a	38 a
佰向		<i>Q. mongotica</i> var. crispula	OA	39.4 a 🔪	11.2 a 🔪	0.15 a	241 a	38 a
[맛][1]	Inly.		OE	30.8 a	9.5 a	0.18 a	275 a	34 a
	July	Q. serrata	OF	40.5 a	11.5 a	0.17 a	255 a	37 a
			OA	42.3 a	10.7 a	0.15 a	248 a	41 a
▲ 「 有意 …			OE	33.5 a	8.0 a	0.13 a	259 a	38 a
		<i>Q. mongolica</i> var. crispula	OF	39.8 ab	11.3 a	0.22 a	271 a	40 a
			OA	48.2 a 🔪	12.0 a	0.21 a	266 a	36 ab
	Son		OE	25.6 b	7.8 b	0.17 a	304 a 🖊	30 b
	Sep		OF	45.6 a	11.3 a	0.20 a	270 a	39 ab
		Q. serrata	OA	36.1 a 🔪	12.6 a 🔪	0.20 a 🔪	263 a	45 a
			OE	29.4 a	5.9 b	0.08 b	258 a	36 b
		<i>Q. mongolica</i> var. crispula	OF	17.9 a	10.7 a	0.16 a	252 b	NA
			OA	18.3 a 🔪	8.4 ab	0.11 a	238 b	NA
	Oct		OE	3.1 b	4.3 b	0.13 a	318 a 🖊	NA
	001	Q. serrata	OF	20.1 a	9.5 a 🔪	0.13 a 🔪	247 a	NA
			OA	26.4 a 🔪	9.6 a 🔪	0.11 ab	🔪 231 a 🍃	NA
			OE	14.9 a	5.1 b	0.07 b	262 a	NA

Table Isoprene emission rate (*E*), net photosynthetic rate (*A*), stomatal conductance (g_s), intercellular CO₂ concentration (*Ci*) and SPAD values of *Q. mongolica* and *Q.serrata* grown in the OTCs.

26



異なるオゾン処理区におけるミズナラとコナラの葉内のジ メチルアリルニリン酸(DMAPP)含有量





オゾンと二酸化炭素の影響

処理区	炭素固定量	DMAPP含有量	イソプレン放出
高濃度オゾン	減少	変化なし	減少
高濃度二酸化炭素	増加	減少	減少
複合曝露	微増	変化なし	減少

オゾン単独、二酸化炭素単独、複合曝露によってイソ プレン放出は減少する。



✓ 気温



✓ 大気汚染ガス濃度(オゾン)



✓ 気象撹乱,その他



Fig. PPFD and air temperature controlled in leaf cuvette during isoprene measurement.

Tani et al., Atmos. Environ., 2011.

Change in stomatal conductance after stopping water supply



Tani et al., Atmos. Environ., 2011.

Change in net photosynthetic rate after stopping water supply



Change in isoprene emission rate after stopping water supply



Tani et al., Atmos. Environ., 2011.

Mevalonate pathway

MEP/DOXP pathway



Original figure from Karl et al., 2002

表 環境要因が樹木のテルペン類放出に及 ぼす影響(文献レビュー)					
	イソプレン	モノテルペン			
気温上昇	7	7			
二酸化炭素	\searrow	$\searrow \rightarrow \nearrow$			
オゾン	\searrow	\searrow \nearrow			
乾燥	\searrow	\searrow			
気象撹乱(強風)	\searrow	一次的↗			

411

O. テルペン類とは 1. 植物によるテルペン類の放出とそれに影響する要因 2. 植物によるテルペン類酸化物の選択的吸収能



研究の背景と目的

大気中の揮発性炭化水素(VOC)の植物による吸収浄化能力 →ホルムアルデヒドや一部を除き知見がほとんどない

1998年にオーストリアの研究者によって
 開発・商品化された陽子移動反応質量
 分析計(以下, PTR-MSとする)を用い
 れば,環境濃度域でのVOC濃度
 (ppt~ppb)をリアルタイムで測定でき,
 植物のVOC吸収能力を評価可能となった

各種VOCを用いて、植物の大気浄化能を網羅 的に解析する。



PTR-MS





Tani et al., Environ. Sci. Technol., 2010

Table Normalized uptake rate, stomatal conductance g_s and *Ci/Ca* for VOC

Chemical	nical Species Normalized uptake A_{CA} (mmol m ⁻² s ⁻¹)		g_s (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Ci/Ca for VOC
MACR	Q. myrsinaefolia	23.1 ± 8.1 ab	54.6 ± 39.0	$0.05~\pm~0.08$ c
	Q. acutissima	24.9 ± 7.6 ab	94.9 ± 38.2	$0.18~\pm~0.10$ bc
	Q. phillyraeoides	21.0 ± 4.2 ab	74.6 ± 24.6	0.24 ± 0.12 bc
CA	Q. myrsinaefolia	29.5 ± 11.1 a	53.4 ± 28.3	0 c
	Q. phillyraeoides	25.4 ± 6.6 ab	44.6 ± 11.2	0 c
MVK	Q. myrsinaefolia	11.2 ± 6.1 bc	46.8 ± 39.0	0.22 ± 0.11 bc
	Q. acutissima	16.3 ± 0.8 abc	84.7 ± 22.8	0.36 ± 0.17 b
	Q. phillyraeoides	12.5 ± 4.3 abc	53.0 ± 15.4	0.36 ± 0.14 b
MEK	Q. myrsinaefolia	2.9 ± 0.8 c	81.3 ± 38.5	0.90 ± 0.06 a
	Q. phillyraeoides	14.3 ± 4.3 abc	53.5 ± 23.0	0.35 ± 0.14 b

アルデヒドはより高い速度で吸収された.

アルデヒドは葉内で代謝利用されやすいのかもしれない

吸収・代謝されやすい 0 < Ci/Ca < 1 吸収・代謝されない



表 MACRとMVKの森林内でのFate 植物による吸収速度、オゾンとOHラジカルとの反応による損失速度

$O_{\rm c}({\rm nnby}) = OH({\rm nnty})$		MACR loss rate (pmol $m^{-2}s^{-1}$)			MVK loss rate (pmol m ⁻² s ⁻¹)		
$O_3(pp0v)$ Of (pptv)	OII (pptv)	Plant Uptake	OH reaction	O ₃ reaction	Plant Uptake	OH reaction	O ₃ reaction
30	0.05	138	33.7 (24)	0.7 (0)	78	18.9 (24)	2.8 (4)
	0.10	138	67.5 (49)	0.7 (0)	78	37.9 (49)	2.8 (4)
	0.15	138	101.2 (73)	0.7 (0)	78	56.8 (73)	2.8 (4)
50	0.05	138	33.7 (24)	1.1 (1)	78	18.9 (24)	4.6 (6)
	0.10	138	67.5 (49)	1.1 (1)	78	37.9 (49)	4.6 (6)
	0.15	138	101.2 (73)	1.1 (1)	78	56.8 (73)	4.6 (6)
70	0.05	138	33.7 (24)	1.6 (1)	78	18.9 (24)	6.4 (8)
	0.10	138	67.5 (49)	1.6 (1)	78	37.9 (49)	6.4 (8)
	0.15	138	101.2 (73)	1.6 (1)	78	56.8 (73)	6.4 (8)

The reaction rate constant for the reactions of OH radical with MACR and MVK are 3.35 and 1.88 × 10^{-11} cm³ molecules⁻¹ s⁻¹, respectively (31). The reaction rate constant for the reactions of O₃ with MACR and MVK are 1.14 and 4.56 × 10^{-18} cm³ molecules⁻¹ s⁻¹, respectively (31). Normalized uptake rates A_{CA} were assumed to be 23 and 13 mmol m⁻² s⁻¹ for MACR and MVK, respectively. MACR and MVK concentrations were both assumed to be 2 ppbv. OH radical and O₃ concentrations were assumed to previous papers (4, 6, 7, 8). Values in parentheses indicate the percentage of loss rate in the reaction with respect to that induced by plant uptake.



Model describing oxidants and aerosols formations



図 ヘンリー則定数と吸収・代謝速度の指標となるCi/Caの関係 Fig. Relationship between Henry's law constant and Ci/Ca ratio for VOCs. 吸収・代謝されやすい 0 < Ci/Ca < 1 吸収・代謝されにくい

Tani and Hewitt, *Environ. Sci. Technol.*, 2009 ⁴⁰

46

吸収されやすさの要因

葉内水分への分配量が多い(ヘンリー則定数) 1.2 →類似構造のケトン間およびアルデヒド間では. ○ Aldehyde • Ketone MiBK 0.8 水への溶解性が吸収の律速要因? MnPK₁ Ci/Ca 0.6 nVA 2 葉内で代謝されやすい 0.4 \$PA ΜΆ 0.2 ^PnBA アルデヒドがケトンより消費されやすい理由? 0 10

BZAの吸収されにくさの理由?

Henry's law constant (mol/kg*bar)

Acetone

BZA

CA

100

MEK

DEK [

- 3 セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどへ取り込まれやすい(オクタ ノール/水分配係数)→木本で重要
- 4 葉から他の部位へ移動しやすい (Phloem stream)

→科学的データが乏しく推定不可能

植物の香り成分が大気汚染を招く可能性 ーテルペン類と大気環境の相互作用ー

O. テルペン類とは

- 1. 植物によるテルペン類の放出とそれに影響する要因
- 2. 植物によるテルペン類酸化物の選択的吸収能

本研究分野における今後の方向性

植物のテルペン類放出およびVOC吸収について新知見を収集 するとともに、政策立案に資する研究を行う必要がある

以上,ご清聴ありがとうございました.