



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	植物によるイソブレンとモノテルペンの放出
Author(s)	谷, 晃
Relation	大気圏と生物圏の相互利用. 北海道大学低温科学研究所編
Citation	低温科学, 68, 35-39
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45160
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_006.pdf



植物によるイソプレンとモノテルペンの放出

谷 晃¹⁾

2010 年 1 月 14 日受付, 2010 年 2 月 5 日受理

植物が生産し放出するイソプレンとモノテルペンの, 大気化学的重要性, 生合成経路, および放出メカニズムについて述べる. また, 日本のコナラ属の落葉樹と広葉樹が, イソプレン放出種, モノテルペン放出種, 無放出種に分けられる測定結果を紹介する.

Isoprene and Monoterpene emissions from plants

Akira Tani¹

Plants produce and emit isoprene and monoterpenes. Their role in the atmosphere, metabolic pathway inside the leaves and emission mechanisms on the leaves are described. *Quercus spp.* is the most common genus in Japan and our study has shown that they are categorized into three groups, i.e. isoprene emitting species, monoterpene emitting species and non-emitting species.

1. 大気中でのテルペン類の重要性

植物はイソプレンやモノテルペンなどのテルペン類を生産する. テルペン類は, 植物から放出される揮発性有機化合物 (Biogenic Volatile Organic Compound, 以下 BVOC とする) の主成分である. 森林からのテルペン類放出は, 放出の様子が目に見えないためイメージされにくい, 人為起源の非メタン系炭化水素 (NMHC) 排出量より多いと見積もられる (IPCC, 2001).

テルペン類は大気中でオゾンやヒドロキシラジカルと反応性が極めて高く, ヒドロキシラジカルとの一連の反応によって局地的なオゾン生成 (Daum et al., 2000) にかかわる. モノテルペン類はオゾンとの反応でピノンアルデヒドなどに変化し, 粒子状物質 (エアロゾル) の生成に関与する (Yokouchi and Ambe, 1985). 最近では, イソプレンが大気中で 2-メチルテトラオールなどのポリオールへ酸化され, 二次有機エアロゾル (SOA) を生成する可能性 (Claeys et al., 2004; 佐藤, 2008) やイソプレンの酸化過程でできるメチルグリオキサールなどの低分子カルボニルが SOA 生成に少なからず寄与する可能性 (Matsunaga et al., 2005) が報告され, 最終的に雲粒の生成に関与すると推定された.

また, 森林の炭素収支を検討する際, 森林からの有機

炭素の形で放出される炭素を加味する必要性が指摘され始めている. 例えば, Geron et al. (2002) はコスタリカの熱帯湿潤林で放出される BVOC が純生態系炭素交換量 (NEE) の 10% であると見積もった. また, Guenther (2002) は地球上の年間 BVOC 放出量を炭素換算で 1.2 PgC と見積もった. 放出される BVOC が大気中で最終的に二酸化炭素に分解されることを考慮すると, 森林の炭素交換量を CO₂ のみで評価することは, 森林の炭素吸収能力を過大評価する危険性を少なからず含む.

他方, モノテルペン類の多くは, それぞれ異なる特有の芳香を有し, 樹木の香りの源となる. マツ, スギ, ヒノキ, トウヒなど樹木ごとに香りが異なるのは, これら樹木に含まれるモノテルペン類の種とその組成比が異なるためである. 最近では日本でも注目されつつある森林療法や森林保養では, この香りによるリラクゼーション効果に期待するところが多い. モノテルペン類は大気が安定状態になる夕方から早朝にかけて蓄積するため (図 1), 早朝や夕方の森の散策が香り物質の吸引という点で有効である.

2. テルペン類の生合成

これらテルペン類は植物細胞内で生産される二次代謝物質である. イソプレンの前駆物質はジメチルアリル二リン酸 (DMAPP), モノテルペンのそれはゲラニル二リン酸 (GPP) である. GPP は DMAPP とイソペンテニル二リン酸 (IPP) から合成される (図 2). DMAPP と IPP

1) 静岡県立大学環境科学研究所

¹ Institute for Environmental Sciences, University of Shizuoka, Shizuoka 422-8526, Japan

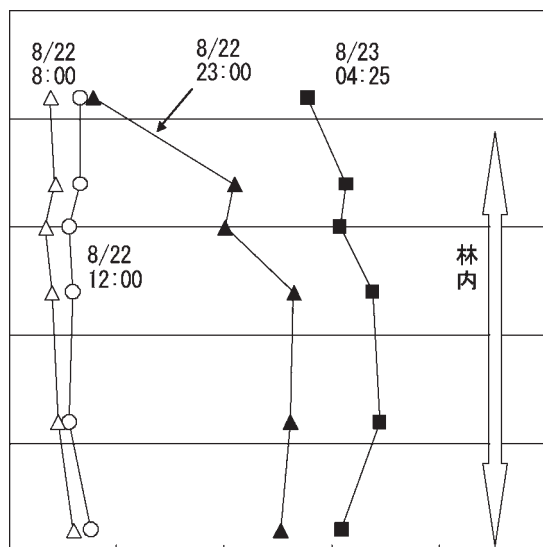


図1：アカマツ森林内の総モノテルペン濃度の高度分布 (2001年8月に測定) (野副ら, 2007より改変)

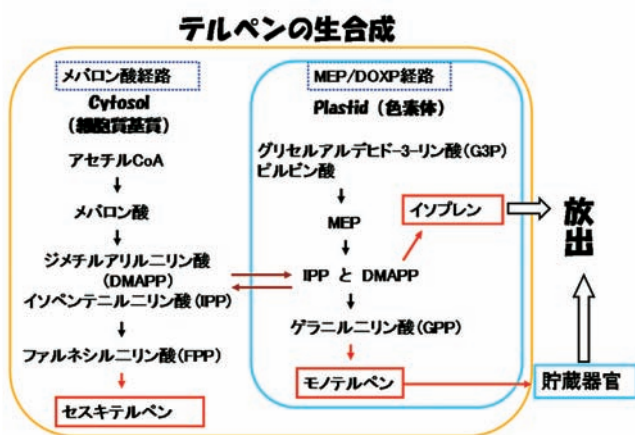


図2：テルペン類の代謝経路

の生産には、異なる2経路が働くことが知られている。1つは植物細胞内の葉緑体など色素体 (Plastid) 内でピルビン酸とグリセルアルデヒド-3-リン酸 (G3P) を始点とする反応経路で MEP 経路と呼ばれる。他方は、細胞質基質 (Cytosol) 内で酢酸の活性化体であるアセチル補酵素 A (アセチル CoA) を始点としてメバロン酸を経て DMAPP と IPP が生産される経路で、メバロン酸経路と呼ばれる。イソプレンとモノテルペンの生産はすべて色素体で行われるため、細胞質基質で生産された DMAPP と IPP も色素体へ輸送され利用される。イソプレンは低沸点 (35°C) のため生産後直ちに放出され、モノテルペンは沸点が 150°C 以上であるため一般的に植物体内の貯蔵組織に蓄えられる。ただし、半揮発性で炭素数が 15 のセスキテルペンは、DMAPP と IPP から生産されたファルネシルニリン酸 (FPP) を前駆物質として細胞質基質で生産される。

3. 放出特性

植物からのイソプレン放出は葉温と日射量に、モノテルペン放出は葉温に依存することが、多くの植物で報告されてきた。これら環境要因とイソプレンあるいはモノテルペンの放出を関係付ける式は、Guenther et al. (1993) によって提案され、G93 モデルと呼ばれる。これまで、多くの事例がこの関係式に該当することが報告されてきた。

イソプレン放出速度 E は G93 モデルを用いて下式で表される (Guenther et al., 1993)。

$$E = \epsilon \times C_L \times C_T$$

ここで、 ϵ は基礎放出速度 (標準条件 30°C, 1000 $\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ での放出量), C_L と C_T は経験的な係数である。 C_L は次の式によって計算される。

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

ここで、 α (0.0027) と C_{L1} (1.066) は経験的な係数であり、 L は光合成有効光量子束密度 (PPFD) である。また、 C_T は次の式によって計算される。

$$C_T = \frac{\exp\{C_{T1}(T - T_M)/(RT_s T)\}}{1 + \exp\{C_{T2}(T - T_s)/(RT_s T)\}}$$

ここで、 C_{T1} (95000 J mol⁻¹), C_{T2} (230000 J mol⁻¹), T_M (314K) は経験的な係数であり、 T (K) は葉温、 T_s は標準条件での葉温 (303K), R は気体定数 (8.314 JK⁻¹ mol⁻¹) である。

フィールドで枝チャンバー法を用いる場合、10 セット以上の異なる時間帯 (異なる葉温および PPFD) で測定する。横軸に $C_L \times C_T$ 、縦軸に E をとり、その傾きから ϵ を求める方法が一般的である。図3にイソプレン放出種であるミツマタのイソプレン放出速度の実測値とモデルによる推定値を示す。もともと基礎放出速度 ϵ の推定誤差が最小になるよう値を決めているため、実測値と推定値は比較的よく一致している。しかし、PPFD 1000 $\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で最大 30% の差が見られる。しかし、この程度の不一致は多くの場合で見られ、同じ個体でも葉により、あるいは同じ葉でも季節により不一致の程度は異なる。 ϵ を用いてある期間の放出量を見積もる場合、この誤差を含む推定誤差を明示することが必要である。

推定値が実測値と大きく異なる場合は、モデルに定数として使われているパラメータを、その植物にあうよう決定しなおす必要がある。Oku et al. (2008) は、沖縄地方の海岸沿いに自生するハマイヌビワでモデルを最適化し、光強度の係数に関して上述した値と大きく異なる値を提示した。

他方、モノテルペンの沸点は 150°C 以上であり、植物体内では大部分が液体の状態で存在するが、一部は蒸気

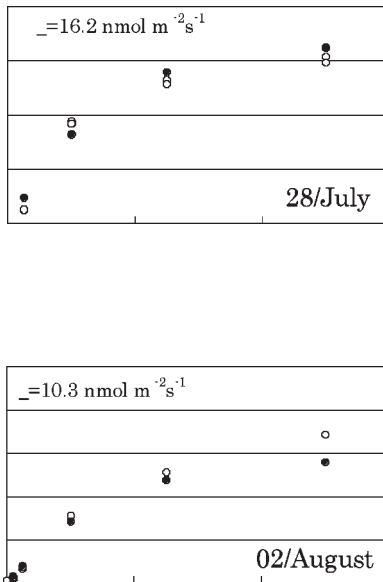


図3：イソプレン放出種であるミツマタのイソプレン放出速度の実測値とモデルによる推定値（谷・伏見，2005）
○：測定値，●：推定値

として細胞間隙や気孔底の気相に存在する。温度が高くなると蒸気圧が高まり，その結果放出量が増える。モノテルペンの放出モデルも Guenther et al. (1993) により提案されており，下式で表される。

$$E = E_s \exp\{\beta(T - T_s)\}$$

ここで， E は葉温 $T(^{\circ}\text{C})$ における放出速度， β は経験的な定数， E_s は基準温度 $T_s (30^{\circ}\text{C})$ における放出速度である。 β は植物種で異なるため，その都度算出するのが望ましい。両辺の自然対数をとると

$$\log E = \beta(T - T_s) + \log E_s$$

となる。図4に，アカマツ枝葉からのモノテルペン放出速度と温度との関係を示す。横軸は葉温から基準温度 (30°C) を引いたもので上式中の $T - T_s$ ，縦軸はモノテルペン放出速度の自然対数で上式中の $\log E$ に相当す

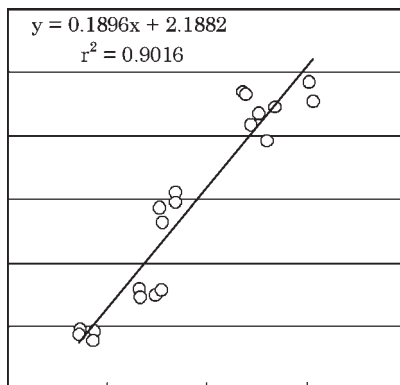


図4：アカマツ枝葉からのモノテルペン放出速度と温度との関係
 $T - T_s$ は測定時の葉温 $- 30^{\circ}\text{C}$ ， $\log E$ は放出速度の自然対数

る。葉温が高まるほど各種モノテルペンの放出速度は高まり，線形関係で近似できる。図4の傾きから β を得て， y 切片から E_s を計算できる。 β と E_s がわかれば任意の葉温における放出速度が計算でき，放出量の推定に利用できる。 E_s は放出強度の指標となるもので，季節によって値が変化する。モノテルペン蓄積量が多い春季から夏季にかけて高くなる。また，幹や枝表面の漏出樹脂からモノテルペンが大量に放出される場合，葉とは拡散経路が異なるため，値が変化する。正確な年間放出量の推定には， E_s の季節変化を知る必要がある。

4. コナラ属のテルペン類放出

北半球温帯域に広く自生するコナラ属は，イソプレン放出種として知られており，欧米では生物起源イソプレンの主要放出源であると認識されている。日本を含む東アジア域においても，コナラ属の多くの樹種が自生している。日本では，落葉性のコナラ，ミズナラ，カシワ，クヌギや，常緑性のアカガシ，シラカシ，ウバメガシなどが，里山から亜高山帯にかけて生育している。

これらコナラ属の全ての樹種がイソプレンを放出するかというと，そうでない。著者らが調べた結果，落葉性のコナラ，ミズナラ，カシワ，ナラガシワがイソプレンを放出するが，同じ落葉樹のクヌギとアベマキはテルペン類を放出しないことがわかった（表1）。コナラなどからのイソプレンの放出速度は，海外で報告されている放出データと比べても最高レベルにあり，日本の雑木林は大きなイソプレン放出源となりうる。

コナラ属の常緑樹では，広く自生するアカガシ，アラカシ，シラカシなどはイソプレンやモノテルペンを放出しないが，ウバメガシだけはモノテルペンを放出する（Okumura et al., 2008）。備長炭の原料として知られるウバメガシは，他のモノテルペン放出種と異なり，葉にモノテルペンの貯蔵組織を持たず，生産後直ちに放出する。ヨーロッパのコナラ属の一種である *Quercus ilex* はその代表種であるが（Staudt and Seufert, 1995），Okumura et al. (2008) は東アジアでは初めて同様の種を報告した。備長炭の原料として知られるウバメガシが，光と温度に依存する放出特性を示し，この放出はイソプレン放出モデルで説明できた。ウバメガシは海岸沿いに自生するのが一般的で塩分ストレスに環境適応したとも考えられるが，紀伊半島の果無山脈やアジアの別の自生域である中国の奥地では，標高 1000 m あるいはそれ以上の高地まで生育する。モノテルペン放出だけでなく自生域ごとの環境適応についても，未知な部分が多い植物である。

生物起源 VOC インベントリを作成する場合，メッシュごとに調べられている植生データにテルペン類の放出量を割り当てる必要があるが，実際は全ての樹種のテ

表1：日本に自生するコナラ属の幼樹のテルペン類放出

和名	種名	節	基礎放出速度
コナラ	<i>Q. serrata</i>	<i>Prinus</i>	27.8±10.8
ミズナラ	<i>Q. mongolica</i> var <i>crispula</i>	<i>Prinus</i>	27.3±11.2
カシワ	<i>Q. dentata</i>	<i>Prinus</i>	30.0±13.0
ナラガシワ	<i>Q. aliena</i>	<i>Prinus</i>	18.3± 9.7
クヌギ	<i>Q. acutissima</i>	<i>Cerris</i>	0
アベマキ	<i>Q. variabilis</i>	<i>Cerris</i>	0
アカガシ	<i>Q. acuta</i>	<i>Cyclobalanopsis</i>	0
アラカシ	<i>Q. glauca</i>	<i>Cyclobalanopsis</i>	0
ウラジロガシ	<i>Q. salicina</i>	<i>Cyclobalanopsis</i>	0
シラカシ	<i>Q. myrsinaefolia</i>	<i>Cyclobalanopsis</i>	0
ツクバネガシ	<i>Q. sessilifolia</i>	<i>Cyclobalanopsis</i>	0
ウバメガシ	<i>Q. phillyraeoides</i>	<i>Cerris</i> or <i>ilex</i>	1~20*

Unit: nmol m⁻² s⁻¹*ウバメガシの放出速度は地域差が大きいため、最小値から最大値までを示した。
Tani and Kawawata (2008), Okumura et al. (2008)をもとに作成。

ルペン類放出特性を把握することは不可能である。特に東アジアなど広域レベルや全球レベルでは、属単位で放出速度を割り当てる場合が多い。コナラ属に関しては、上記のように3種の放出形態（イソプレン放出種、モノテルペン放出種、無放出種）があり、コナラ属への放出量割り当てには、その地域での各樹種の推定植生量から放出植物の存在割合を示す分配係数を求める必要がある。中国など、詳細な植生データや主要樹種ごとのBVOC放出データの多くが未取得な地域では、その推定に含まれる誤差は小さくない。

5. おわりに

植物がイソプレンやモノテルペンとして炭素を放出することは、光合成で固定した炭素を再放出するという点で“もったいない”話である。なぜ植物がイソプレンやモノテルペンを生産し放出するかについては、害虫や環境ストレスに対する植物の防御メカニズムや植物間の情報伝達物質であろうという現在までの知見だけでは、満足には説明できない。今後の研究結果が待たれる。

また、気象学的な視点に立てば、以下のような仮説を

唱えたい。

『植物はイソプレンやモノテルペンを放出し、大気中の反応を利用して二次粒子を生成させ、雲粒の凝結核を生成している。また、葉から水蒸気を蒸散させ、凝結核に付着、溶解する水分子を大気へ供給している。植物は、自然界の水循環をコントロールするようテルペン類を放出する。』

これは、いささか一面的なものの見方であり、そのようなことを考えて陸上植物が進化した証拠はどこにもない。また、テルペン類を常に放出する植物種が限られていることから考えても、この仮説の信頼性は乏しい。以前から、日本においても都市近郊の植物から放出されるテルペン類がオゾン生成に少なからず関与するという、大気化学的視点に立った場合の“植物悪玉説”も存在し、見方によりテルペン類を放出する植物は善人であったり悪人であったりする。

文献

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M., O.,



図5：日本と中国のウバメガシ自生地

左：海岸沿いの岩礫地に生息する日本のウバメガシ，右：高山（標高 1000 m）付近に生育する中国のウバメガシ

- Artaxo, P. and Maenhaut, W. (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science* **303**, 1173-1176.
- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., Nunnermacker, L. J., Lee, Y. N., Springston, S. R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Valente, R. J., Imhoff, R. E., Tanner, R. L. and Meagher, J. F. (2000) Analysis of O₃ formation during a stagnation episode in central Tennessee in summer 1995, *J. Geophys. Res.*, **105**(D7), 9107-9119.
- Geron, C., Guenther, A., Greenberg, J., Loeschner, W. H., Clark, D. and Baker, B. (2002) Biogenic volatile organic compound emissions from a lowland tropical wet forest in Costa Rica, *Atmos. Environ.* **36**, 3793-3802.
- Guenther, A. (2002) The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, *Chemosphere* **49**, 837-844.
- Guenther, A., Zimmerman, P. R. and Harley, P. C. (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.* **98**(D7), 12609-12617.
- IPCC (2001) Atmospheric chemistry and green house gases, In IPCC third assessment report - climate change 2001: The Scientific Basis, IPCC, Geneva, pp.238-287.
- Matsunaga, S. N., Wiedinmyer, C., Guenther, A. B., Orlando, J. J., Karl, T., Toohey, D. W., Greenberg, J. P. and Kajii, Y. (2005) Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **5**, 11143-11156.
- 野副 晋, 谷 晃, 張 尚, 小森大輔, 青木正敏(2007)「アカマツ森林内のモノテルペン高度分布」, *Eco-Engineering* **19**, 39-48.
- Oku, H., Fukuta, M., Iwasaki, H., Tambunan, P. and Baba, S. (2008) Modification of the isoprene emission model G93 for tropical tree *Ficus virgata*, *Atmos. Environ.* **42**, 8747-8754.
- Okumura, M., Tani, A., Tohno, S. and Shimomachi, A. (2008) Light-dependent monoterpene emissions from an oak species native to Asia, *Environ. Control Biol.* **46**, 257-265.
- 佐藤 圭(2008)「二次粒子の生成：イソプレン酸化に関する最近の研究」, *エアロゾル研究* **23**, 172-180.
- Staudt, M. and Seufert, G.. (1995) Light-dependent emission of monoterpenes by holm oak (*Quercus ilex* L.), *Naturwissenschaften* **82**, 89-92.
- 谷 晃, 伏見嘉津裕(2005)「温度と光強度がミツマタのイソプレン放出におよぼす影響」, *農業気象* **61**, 113-122.
- Tani, A. and Kawawata, Y. (2008) Isoprene emission from native deciduous *Quercus* spp. in Japan, *Atmos. Environ.* **42**, 4540-4550.
- Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1985) Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmos. Environ.* **19**, 1271-1276.