



Title	高分子量生物起源揮発性有機化合物 (BVOC) の放出と特徴
Author(s)	松永, 壮; Matsunaga, Sou
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, 41-44
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45161
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_007.pdf



高分子量生物起源揮発性有機化合物(BVOC)の放出と特徴

松永 壮¹⁾

2009年11月30日受付, 2010年2月4日受理

近年の研究により, 生物起源揮発性有機化合物 (Biogenic Volatile Organic Compound, BVOC) の全球での放出量は, 人為起源の VOC に比べて 10 倍も多いことが分かり, BVOC はその放出量の大きさ, 反応性の高さから, 大気化学的に重要な存在として注目されている. 一方で, 高分子量の BVOC は分析上の困難性から, あまり研究が進んでこなかった. そこで本研究では, 高分子量 BVOC を対象とした新規分析法を開発し, これを用いた観測を行った. その結果, アメリカの砂漠に自生する植物が C₁₅ および C₁₆ の日焼け止め物質を大量に大気へ放出していることや, 日本のスギから C₁₅ の BVOC であるセスキテルペンが大量に放出されていることを初めて見出した.

Characteristics on the emission of high molecular weight biogenic volatile organic compound (BVOC)

Sou Matsunaga¹

Recent studies have revealed that the emission rate of biogenic volatile organic compound (BVOC) is factor of ten larger than that of anthropogenic VOC emission. The BVOCs are currently known to have an important role on the atmospheric science due to their high reactivity. However, there are quite a few studies on less volatile and high molecular weight BVOC because of difficulty on the analysis. We developed a new analytical technique and applied it for field experiments. As a result, we found that two salicylic esters; which are commonly used for sunscreen, are emitted from desert plants in a significant rates and that a sesquiterpene (C₁₅ BVOC) is abundantly emitted from sugi (*Cryptomeria japonica*) which is dominant tree species in Japan.

1. 研究の背景

1960年代, 植物が揮発性有機化合物 (有機ガス, VOC) を放出していることが初めて見いだされた (Went, 1960). 植物から放出されている VOC は, いくつかの不飽和炭化水素であることが分かった. これらの VOC は, 生物起源であることから特に Biogenic VOC (BVOC) と総称される. 近年の研究から, その放出量は, 人為起源の VOC よりもはるかに大きいことがわかった (図1). BVOC には, イソプレン (C₅H₈), モノテルペン類 (C₁₀H₁₆), セスキテルペン類 (C₁₅H₂₄) などの炭化水素の他に, 2-Methyl-3-buten-2-ol やメタノールといったアルコール類もあり, 実に様々な VOC が植物から放出されていることが分かってきた. BVOC は

極めて反応性が高く, 大気中で速やかに酸化されるため, 大気化学に与える影響が大きいことから, その後 BVOC に関する多くの研究が進められた. 最近 20 年で BVOC に関する研究は飛躍的な発展を遂げ, 全球放出モデルによる, BVOC の放出量推計がなされている. 最新の研究では, BVOC の中で最も大きな放出量を持つイソプレンの放出量は, 全球で約 500 Tg yr⁻¹ である

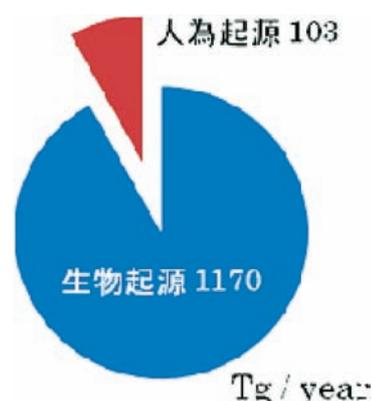


図1: 生物起源 VOC と人為起源 VOC の放出量比較

1) 財団法人石油産業活性化センター 自動車・燃料研究部

¹ JATOP Department, Japan Petroleum Energy Center, Tokyo, Japan

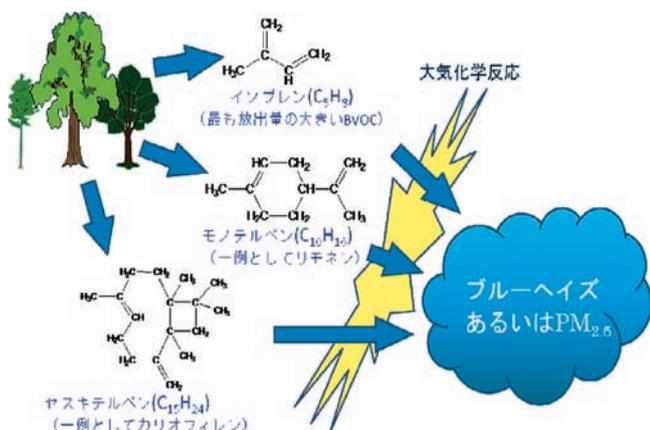


図2：生物起源 VOC の放出と大気化学反応の概念図

とされ、BVOCの総放出量は、人為起源のVOC放出量をはるかに凌ぎ、10倍も多いことが分かってきた (Guenther et al., 2006)。

近年では、BVOCの反応性の高さから、その分解によるエアロゾル（浮遊微小粒子）の生成が注目されている（図2）。エアロゾルは、大気微量成分の中で唯一気候を寒冷化する性質を持っているため、その生成、除去過程は地球環境を理解する上で極めて重要な情報である。一方、主要なBVOCである、イソプレン、モノテルペン類、セスキテルペン類のいずれも、大気中で酸化分解されることによってエアロゾルを生成することが分かっており、セスキテルペン類、モノテルペン類、イソプレンの順に高い収率でエアロゾルを生成すると考えられている。これは一般的に、より大きな分子量を持ったBVOCの方が分解によって、より大きな分子量、より低い蒸気圧を持つ生成物を生じるためである。また、分子量の大きなBVOCは、その分子内に、より多くの水素原子、より多くのC=C二重結合を持つため、低分子量のBVOCに比べて、オゾンに対してもOHラジカルに対しても、格段に反応性が高い。中には大気寿命が数秒程度しかないものもある。すなわち、大気化学に与える影響が大きいと言えるだけでなく、生物起源エアロゾルの生成に重要な役割を持っている可能性があるということになる。

一方、それだけにとどまらず、高分子量のBVOCには、特別な機能や放出要因を持っているものが多くある。こうした特性から、高分子量BVOCに注目して研究を進めることで、BVOC研究の根元的な問題である、「植物はなぜBVOCを作り、放出するのか？」という疑問の答えに近づける可能性があるのではないかと期待している。

2. 植物から放出されるセスキテルペンと日焼け止め物質

高分子量BVOCは、これまで一般的に用いられてき

た固相吸着-熱脱着による濃縮・分析法では測定が困難であるため、セスキテルペン類（分子量204）以上の分子量を持つBVOCの研究は、あまり進んでこなかったのが現状である。特に、含酸素のセスキテルペン類（分子量220）以上では、ほとんど測定例がなかった。そこで私は、BVOCを固相（吸着材）に採取濃縮し、これを溶媒抽出した後さらに濃縮した上で、ガスクロマトグラフ-質量分析計（あるいは水素炎イオン化検出器）で分析する方法を開発し、これを実際の観測で用い、日本やアメリカの植物からのBVOC放出測定を行った（図3）。その結果、多くのセスキテルペン類、含酸素セスキテルペン類が植物から放出されており、その放出量や、組成は、植物の種類、環境によって大きく異なるものの、時として、モノテルペン類に匹敵するほどの大きな放出量を持つ場合もあることが分かった (Matsunaga et al., 2009)。アメリカのネバダ州モハベ砂漠に自生する植物から、セスキテルペン類よりさらに高分子量で、かつ日焼け止め効果を持つ2種類のサリチル酸エステルが放出されていることを初めて確認した。これらのサリチル酸エステルは、2-Ethylhexyl salicylate（サンアローム WMO）と3,3,5-Trimethylcyclohexyl salicylate（ホモサレート）であり、市販の日焼け止めクリームにも用いられているUV吸収物質である（図4に構造を示した）。おそらく植物が砂漠の日差しから身を守るために体表面に持っていたこれらの物質が高い気温によって揮発したために検出されたものと思われる。このことから、これら日焼け止め物質の放出量は、物理的揮発によって決まっていると仮定し、BVOC放出量の推定式として一般的に用いられているG93モデル (Guenther et al.,

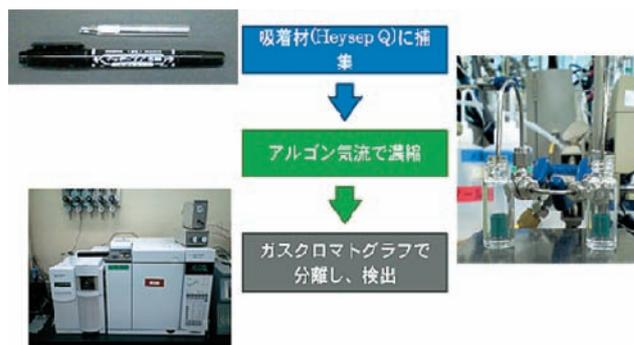


図3：本研究で用いた分析法の概略

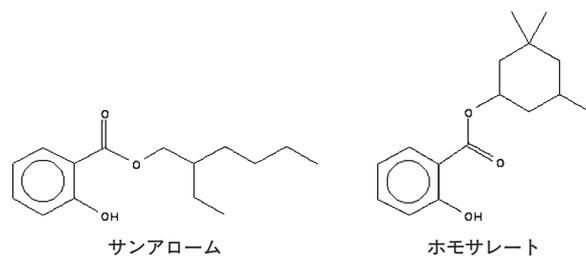


図4：本研究により、植物からの放出が初めて発見された日焼け止め物質

1993) の温度依存の式 (下の 1 式) を用いてモハベ砂漠周辺における日焼け止め物質の放出量を推定した ($\beta = 0.17$ とした. Helmig et al., 2006).

$$E = E_s \cdot e^{\beta(T - T_s)} \quad (1)$$

E , E_s , β , T および T_s は, それぞれ, E : 実測放出量, E_s : 基礎放出量 (標準条件下 30°C での放出量), β : 植物ごとに異なる定数 (観測により得ることができる), T : 実測葉温および T_s : 標準葉温すなわち 30°C である. この日焼け止め物質の放出量は, 植生に強く依存するため, 地域によっては, これら日焼け止め物質の放出量が, 全 BVOC 放出量の半分にも達することが分かった (図 5, Matsunaga et al., 2008).

これらの化合物は, 分子量がそれぞれ, 250, 262 と含酸素セスキテルペンよりもさらに大きく, 分子内に極性の高い水酸基とエステル結合を持っていることから, 蒸気圧が低く, 大気に放出されると凝縮してエアロゾルになりやすいことが予想される. また, これらの分解生成物も同様に, 一般的な BVOC よりもかなり高い収率でエアロゾルになると考えられる. したがって, これらの日焼け止め物質は, 生物起源のエアロゾル生成にたいして, 著しく大きな影響を持っている可能性が高い.

3. セスキテルペン放出の地域差

セスキテルペンについても, 特徴のある放出が観測された. 東京都西東京市 (東京大学田無試験地) のスギから大量に放出されていたセスキテルペン類の一つ, Farnesene が, 宮崎県椎葉村 (九州大学宮崎演習林) のスギからは全く放出されていなかった. 田無は, 周辺に主要道路が数多くあり, 交通量が多いため, 自動車排気ガスにより, 田無における大気中の窒素酸化物濃度は, 九州高千穂山地のほぼ中央に位置する宮崎演習林に比べると格段に高く, また土壌窒素もおそらく過剰である. こう

した窒素酸化物曝露や, 土壌窒素の過剰は, 植物にとってストレスとなることが知られている. 一方, Farnesene は, 環境ストレスを受けた植物が放出することで知られている. これらのことから, スギは何らかの環境ストレスによって Farnesene という非常に反応性が高く, また, エアロゾル生成収率も大きな化合物を大量に放出する可能性があるということが出来る (図 6, 松永ほか未発表データ).

図 7 は田無で 2009 年 8 月に行われた観測の結果を示している. このとき, 測定対象とした 2 個体の両方から, ほぼ同程度の放出量で Farnesene の放出が見られた. この Farnesene の放出について, 温度依存を仮定し, 上記 (1) 式を用いたプロットにしたものが図 7 である. このように, Farnesene の放出があるときは, 一般的に用いられている G 93 モデルの温度 (葉温) 依存の式によって, 放出量を記述できる可能性が高い (図 7).

しかしながら, 前述のように, この Farnesene の放出の「有無」は, 現状のモデルでは予測不可能であり, 温度 (葉温) 以外の要素, すなわち, ストレスなどの環境要因によって支配されている可能性が高い. 前述のように Farnesene は極めて反応性が高く, エアロゾルになりやすいことから, 大気化学に与える影響が大きい化合

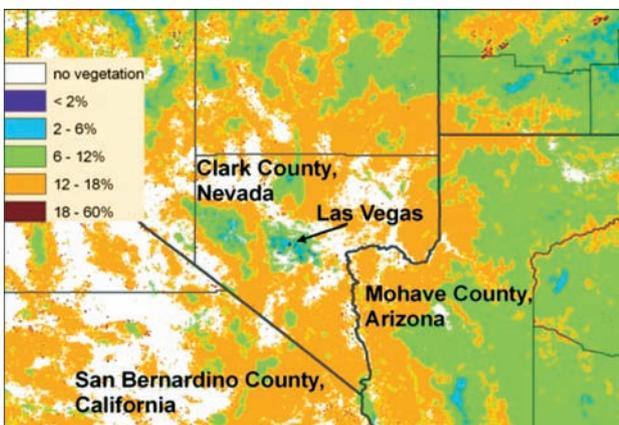


図 5: エミッションモデルによって推定された, 米国モハベ砂漠周辺における日焼け止め物質の全 BVOC 放出量に対する占有率.



図 6: 田無試験地 (東京都西東京市) と宮崎演習林 (宮崎県椎葉村) の位置関係と, それぞれにおける Farnesene 測定結果.

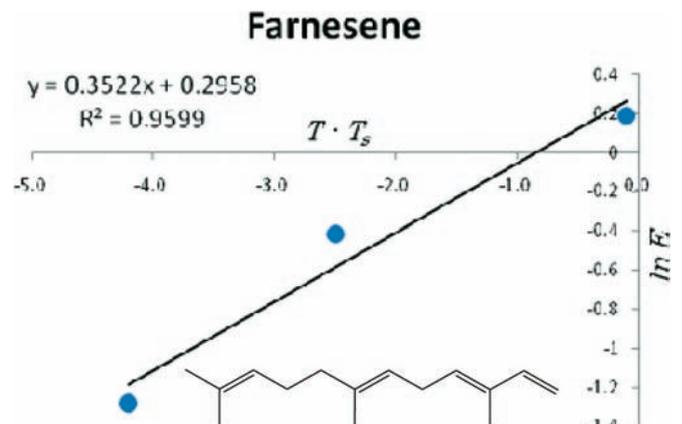


図 7: G 93 モデルの温度依存アルゴリズムに対する田無試験地での Farnesene 測定結果のプロット.

物である。さらに、今回 Farnesene の放出が確認された、スギは、日本で最も多い樹種の一つであり、ここからの反応性有機物放出は、国内の広範囲に及び、量的にも非常に重要になることが予想される。

このスギが、もし、窒素酸化物高濃度、土壌窒素の過剰あるいはオゾン高濃度などの外的環境汚染要因によって、反応性の高い BVOC である Farnesene を多量に放出するのであれば、越境汚染を含めた広域大気汚染と生物圏由来の大気成分放出という、生物圏-大気圏相互作用として、大変興味深い研究に発展する可能性がある。さらに、スギは、ほぼ日本国内にのみ生育する、固有種に近い樹種であることから、少なくとも BVOC 分野において、海外ではほとんど研究が進んでいないものと考えられる。こうした観点からも、スギを対象とした BVOC 研究は今後も継続されていくべきである。

4. まとめ

生物起源揮発性有機化合物 (BVOC) を対象とした野外観測と分析法開発を行った。高分子量 (C_{15} 以上) の BVOC に注目した分析法を新規に開発し、これを用いて実際の試料を採取、分析したところ、下記のこと新しく明らかになった。

- 砂漠に自生する植物は、日焼け止めに用いられる 2 種類の UV 吸収剤を生産しており、これらの物質は大気へ放出されている。その放出量は、地域によっては総 VOC 放出量の半分にも達することが分かった。こうした高分子量の化合物も、地域によっては重要な VOC であり、これらの物質によるエアロゾル生成も重要性を持っているものと考えられる。
- 極めて反応性の高い BVOC である Farnesene が、日本国内に最も多い樹種である、スギから大量に放出されていることが分かった。しかしながら、この放出は環境ストレスによって誘引されたものである可能性が高く、広域大気汚染と生物圏の相互作用に関わる研究に発展する可能性がある。

5. 謝辞

本研究は、日本国経済産業省の支援を受け、財団法人

石油産業活性化センターの次世代大気環境改善効果分析事業の一環として行われた。また、本研究の一部は、アメリカ合衆国国立科学基金の支援を受け、同国国立大気研究センターの研究として行われた。観測の実施、試料の採取および分析に関して、静岡県立大学環境科学研究所の谷晃准教授、谷研究室の大学院生の方々、アメリカ合衆国国立大気研究所の Alex Guenther 氏、同国砂漠研究所の Mark Potosnak 氏には多大なご協力をいただいた。また、観測を行った、北海道大学苫小牧研究林、東京大学田無試験地、九州大学の教職員、技術職員の皆様にも、研究に不可欠なご協力をいただき、ここに感謝の意を示す。

参考文献

- Guenther A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., et al. (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.* **98**, 12 609-12 617.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C. (2006) Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3181-3210, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/3181/2006/>.
- Helmig, D., Ortega, J., Guenther, A., et al. (2006) Sesquiterpene emissions from loblolly pine and their potential contribution to biogenic aerosol formation in the Southeastern US, *Atmos. Environ.* **40(22)**, 4150-4157.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Potosnak, M. J., and Apel, E. C. (2008) Emission of sunscreen salicylic esters from desert vegetation and their contribution to aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 7367-7371, www.atmos-chem-phys.net/8/7367/2008/.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., et al. (2009) Measurement of sesquiterpenes and oxygenated sesquiterpenes from desert shrubs and temperate forest trees using a liquid extraction technique, *Geochem. J.* **43**, 179-189.
- Went, F. W. (1960) Blue hazes in the atmosphere, *Nature* **187(4738)**, 641-643.