

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：23803

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23658205

研究課題名(和文)ベンゼン、トルエンに対して高い吸収能力を持つ植物の探索と大気浄化への利用

研究課題名(英文) Screening of plants having high uptake rate of benzene and toluene and their application to air cleaning

研究代表者

谷 晃 (Akira, Tani)

静岡県立大学・付置研究所・准教授

研究者番号：50240958

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：葉切片を用いたスクリーニング手法を用いて、主要な緑化樹木や草本80種のベンゼン、トルエン、メタクロレインの吸収能力を推定した。ベンゼンで5種類、トルエンで16種類の植物で大きな濃度低下が認められた。曝露測定装置と陽子移動反応質量分析計を用いて、これら植物のメタクロレイン、ベンゼンおよびトルエンの吸収速度を測定した。ベンゼンとトルエンの標準化吸収速度はアジサイ、マテバシイ、クスノキ、キョウチクトウ、クロガネモチ、サンゴジュでは0～1 mmol m⁻² s⁻¹であったが、サクラではトルエンの吸収速度が3 mmol m⁻² s⁻¹と最も高かった。

研究成果の概要(英文)：Uptake abilities of 80 plant species for toluene, benzene and methacrolein were investigated. Decreases in the concentrations of benzene and toluene were observed for 5 and 16 species, respectively. By using a fumigation system and proton-transfer reaction mass spectrometry, we measured their uptake rates of toluene, benzene and methacrolein. Normalized uptake rates of benzene and toluene were 0-1 mmol m⁻² s⁻¹ for *Hydrangea macrophylla*, *Lithocarpus edulis*, *Cinnamomum camphora*, *Nerium oleander*, *Ilex rotunda*, and *Viburnum odoratissimum* but the uptake rate of toluene was highest (3 mmol m⁻² s⁻¹) for *Prunus yedoensis*.

研究分野：農業工学

科研費の分科・細目：農業環境工学

キーワード：陽子移動反応質量分析計 トルエン ベンゼン メタクロレイン 樹木 吸収速度

1. 研究開始当初の背景

高等植物は大気中から様々な汚染ガスを吸収し、大気浄化に少なからず貢献している。汚染ガスとは言えないが二酸化炭素 (CO₂) がその典型的な例で、大気中の CO₂ 濃度の日変動や季節変動に植物の光合成が強く影響することが知られている。植物の大気汚染ガスの吸収に関する研究は窒素酸化物、イオウ酸化物、オゾンといった無機ガスについて成果が蓄積されてきた。揮発性有機化合物 (VOC) の中では、低分子アルデヒドやケトン類に関して数例報告がある (例えば Omasa et al., 2000) が、ほとんどは大気濃度 (ppb レベル) より 3 桁高い ppm レベルでの実験である。これはガスクロマトグラフ等の分析計の精度による。しかし、申請者は最近、陽子移動反応質量分析計を用いて ppbv レベルの雰囲気大気濃度の VOC 吸収をリアルタイムで測定することに成功し、研究成果を環境科学分野の国際誌に掲載してきた (例えば Tani et al., 2007, 2009)。

メタンを除き有機ガスの中で大気中で最も濃度が高いのはトルエンである。ベンゼンもトルエンの 1/10 のオーダーで観測される。平成 13 年度より我が国で導入された PRTR 制度 (化学物質排出移動量届出制度) で環境省・産業経済省が公表したデータによると、上位十種の中には、トルエン (1 位)、キシレン (2 位)、エチルベンゼン (8 位) などの芳香族炭化水素が含まれ、特にトルエンは全体の 80% を占める。また、ベンゼンは疫学研究により、国際がん研究機関 (IARC) によりグループ I (ヒトに対して発がん性がある物質) として分類されている。

ところで、トルエンやベンゼンの大気中でのその後 (Fate) については、大気中での化学反応、雨水や水面への溶解、植物や土壌への沈着、などが考えられるが、定量的評価は行われていない。特に植物を主構成要素とする自然生態系の寄与に関して利用できる解析データはほとんどない。

ところが、最近申請者は、上述した高精度測定システム (Tani et al., 2007) を用いて日本の山野に自生する約 20 種の植物のトルエン吸収を測定したところ、アジサイである程度高い吸収速度を認めた。トルエンやベンゼンは水に溶けにくいいため葉にほとんど吸収されないと考えられがちであるが、葉内部で代謝活性が高い植物では、わずかに溶けたこれら物質を速やかに別の物質に変換するため、アジサイ以上に高い吸収能力を持つ植物が存在する可能性がある。植物の中には、ベンゼン環を基礎骨格とするアルカロイドなど二次代謝物を多量に生産するものもあり、これらはその候補植物となりうる。

2. 研究の目的

本研究は、アジサイ以外にベンゼン・トルエンに対して高い吸収・浄化能力を持つ植物を見つけて出すことを目的に以下の 2 項目を検

討する。

1 植物の葉切片を用いた短時間スクリーニング手法の開発と、ベンゼン・トルエン代謝活性をもつ植物の探索

2 陽子移動反応質量分析計を用いた実際の吸収量の定量的評価。

3. 研究の方法

3.1 ベンゼン・トルエン代謝活性をもつ植物の探索

まず、葉切片を用いた短時間スクリーニング手法の開発について検討した。直径 1 cm に切り取った葉切片を 5 mL バイアルに入れ、内部に濃度が数 ppm のベンゼンとトルエンを封入した。葉切片がバイアル内壁に付着し、ガス吸収を防ぐことのないよう、テフロンメッシュを葉片の保持に用いた。濃度が数 ppm のベンゼンとトルエンは、特注ガラス管 (長さ 10 cm, 直径 2 mm) にこれら標品を数 μL 入れ、当研究室にあるパーミエーター内部で気化させ、希釈用空気と混合することで作成した (図 1)。葉を入れたバイアルにこれら空気を封入する前に、蓋を開けたまま葉をこれら物質に暴露し、葉への溶解を進ませた。10 分後に蓋を閉め、気温 25 °C, 光合成有効光量子束密度 (PPFD) が $50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ の条件下で静置した。

バイアル内の空気 1 mL を一定時間 (2~5 時間) 後にシリンジで採取し分析した。葉を含まないブランクバイアルの濃度と比較し、濃度低下量を種々の植物葉で比較した。

分析には、水素炎イオン化検出器 (FID) を装備したガスクロマトグラフ分析計 (GC-14A、島津製作所) を用いた。カラムの充填剤には Porapak P を使い、カラムの長さは 2.1 m、内径は 3.2 mm であった。キャリアガスにはヘリウムを用い、ヘッド圧を 100 kPa に調整した。FID 検出器へ供給する水素のヘッド圧は 0.6 kg/cm^2 した。カラム温度は 150 °C 一定とした。サンプルガスの注入量は 1 mL とした。

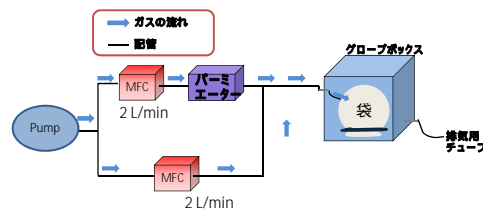


図 1 スクリーニング用実験の配管

初年度および 2 年度に主要街路樹および草本植物約 80 種の植物のスクリーニングを実施した。

3.2 陽子移動反応質量分析計を用いた実際の吸収量の定量的評価

陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) を用いた計測システム (図 2) にて、選抜した植物のベンゼンとトルエンの吸収速度を測定

した。植物による吸収速度の測定には、開放式同化箱法の原理を用い、植物の枝を被った透明フッ素樹脂袋の入り口と出口のトルエン濃度、水蒸気濃度をPTR-MSでリアルタイム計測した(図2)。また、赤外線CO₂分析計を用いて純光合成速度を測定した。ベンゼンとトルエンの暴露濃度の設定には、拡散システム(パーミエーター)を用い、白金触媒にてVOCフリーにした空気に一定量のベンゼンとトルエンを加えた。

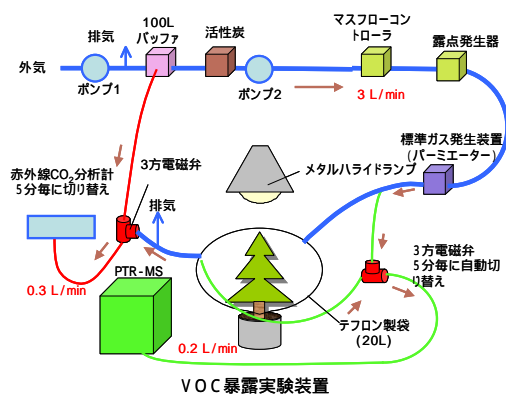


図2 実験に用いた測定装置の模式図

4. 研究成果

4.1 ベンゼン・トルエン代謝活性をもつ植物の探索

約80種の植物を用いたスクリーニング実験の結果、全ての植物において葉片入りバイアル内のメタクロレイン濃度はblankバイアルと比べ大きく低下した。植物種によって濃度の低下度合いが異なり、ヒマワリやサンゴジュは濃度低下率が高かった。

ベンゼンとトルエンの濃度は、blankバイアルと葉片入りのバイアルで差がない場合が多かったが、草本植物のミシマサイコ、クズや木本植物のサクラ、サザンカ、アジサイ、マテバシイ、クスノキ、キョウチクトウでは、葉片入りのバイアルでベンゼンやトルエンの濃度が有意に低かった。これら植物を用いて、陽子移動反応質量分析計を用いて吸収速度を詳細に測定した。

4.2 陽子移動反応質量分析計を用いた実際の吸収量の定量的評価

サクラはトルエンを吸収し、明期の平均吸収速度は約0.01 nmol m⁻² s⁻¹であった。暗期に入ると吸収速度が低くなった。計5回行った全ての測定で、同様の傾向が認められた。

メタクロレインの植物による吸収速度は、トルエンのそれより著しく高かった。用いた植物のうち、クスノキの吸収速度が最も低く、吸収速度が約0.04 nmol m⁻² s⁻¹であった。マテバシイの吸収速度は約0.06 nmol m⁻² s⁻¹で、アジサイとサクラは吸収速度が約0.08 nmol m⁻² s⁻¹以上と高かった。暗期には、マテバシイとクスノキはメタクロレインを吸収せず、再び

明期に入ると吸収した。アジサイとサクラは暗期でも若干メタクロレインを吸収していた。暗期でも蒸散をしていたことから、暗期になっても気孔が完全に閉じることなく、微量ながらメタクロレインを吸収したと考えられる。

吸収速度を暴露濃度で除した標準化吸収速度を求めた。これは、物質間で暴露濃度が異なるため、吸収速度では物質間の吸収のされやすさを比較できないためである。メタクロレインの標準化吸収速度は2.6~53.9 mmol m⁻² s⁻¹の範囲にあり、植物種間差が大きかった。

トルエンの標準化吸収速度はサクラで約3 mmol m⁻² s⁻¹であった。アジサイ、マテバシイ、クスノキ、キョウチクトウ、クロガネモチ、サンゴジュでは0~1 mmol m⁻² s⁻¹であった。

今回の実験では、大気濃度レベルの数ppbという低濃度で、植物をVOCに曝露し、VOCの吸収特性を評価することができた。これまで、イソプレン酸化物のメタクロレインとメチルビニルケトンについては、Tani et al. [2010]によって、大気濃度レベルの吸収測定について報告されているが、ベンゼンとトルエンについては、本研究が初めての測定例である。

今回はベンゼン、トルエン、メタクロレインの3種のVOCを用いたが、メタクロレインは用いたすべての植物によって吸収され、吸収速度も高かった。トルエンとベンゼンは吸収されにくく、サクラやアジサイなど数種でトルエンを吸収していたが、ベンゼンはすべての植物で吸収されなかった。

メタクロレインはベンゼンやトルエンと比べ、水に溶けやすく、植物葉内は90~95%が水であることから、葉内へ吸収されやすいと考えられる。メタクロレインの吸収度合いは植物種によって異なり、最も吸収した植物はミシマサイコとサクラであった。スタジイ、シラカシ、サツマイモのメタクロレイン吸収速度は低かった。しかし、夜間の測定では、メタクロレインの吸収速度が低下した。このことから、メタクロレインは主に気孔を介して葉に吸収されていると考えられる。

今回の測定では、トルエンの吸収速度の高いサクラでは、トルエン吸収速度が0.009~0.020 nmol m⁻² s⁻¹であり、暴露濃度で割った標準化吸収速度にすると、2.5~4.0 mmol m⁻² s⁻¹になった。これは以前に著者らが報告したアジサイおよび本実験アジサイのトルエン吸収速度より高い値であった。

今回の実験ではアジサイの切り枝を使った吸収測定を数回行ったが、トルエンの標準化吸収速度が高い時で、2.3 mmol m⁻² s⁻¹であり、これは遠藤らの報告より高い値になった。今回の実験で設定した暴露濃度は室内空気濃度に近く、遠藤らの実験と比べて1/30の低濃度であった。このような低濃度の暴露実験は、これまでメチルビニルケトンを扱った

Tani et al.[2010]の報告を除き見当たらない。
今回の測定結果から、スダジイとシラカシでトルエンの標準化吸収速度が負の値を示した。スダジイとシラカシはテルペン類の一種である p-cymene を放出する。p-cymene は PTR-MS で測定するときに、フラグメントイオンとして m/z 93 を作る。したがって、スダジイとシラカシのトルエン吸収の有無は、このテルペン放出の妨害のために判断できないと考えられる。

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3件)

Tani A: 2013. Fragmentation and reaction rate constants of terpenoids determined by proton transfer reaction-mass spectrometry. Environ. Control Biol. 51, 23-29.

Tani, A., Bobe, S., Shimizu, S., 2013. Leaf uptake of methyl ethyl ketone and croton aldehyde by *Castanopsis sieboldii* and *Viburnum odoratissimum* saplings. Atmospheric Environment, 70, 300-306.

谷 晃, 2011. 光化学オキシダント生成物質である炭化水素ガスの植物による放出と吸収. 遺伝 65 (2), 72-77.

谷 晃, 2013. 陸域生態系から放出される揮発性有機化合物: 化学工業 64(7), 13-17. 2013.

〔学会発表〕(計5件)

王鳳華, 谷 晃: 陽子移動反応質量分析計を用いた植物のファイトレメディエーション機能の評価, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア, p. 120, 2011年12月

王鳳華, 谷 晃, 新井竜司, 谷 亨: 根から吸収された有機物質と重水の、リアルタイム測定による葉面放出モニタリング, 2011年生態工学会年次大会, p. 37-38, 2011年6月

谷 晃, 王鳳華, 新井竜司, 谷 亨: 根から取り込まれた有機物質の代謝による BVOC の生成, 2012年度日本地球化学会 59回年会 2012年9月

加藤翔太, 谷 晃: 緑化樹木のファイトレメディエーション機能に関する研究 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア, p. 116, 2013年11月

加藤翔太, 谷 晃: 緑化樹木のファイトレメディエーション機能に関する研究 農業気象学会, 2013年12月

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷 晃 (TANI AKIRA)

静岡県立大学・環境科学研究所・准教授

研究者番号: 50240958

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし