

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23580238

研究課題名(和文) 樹木精油による新規な二酸化窒素捕捉・除去機構

研究課題名(英文) Removal mechanism of nitrogen dioxide using woody plant essential oils

研究代表者

大平 辰朗(Ohira, Tatsuro)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・室長

研究者番号：40353619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：生活環境中で問題になる環境汚染物質の除去対策として、樹木精油を空气中に放散する方法を検討した。精油には環境汚染物質の除去機能があり、特に二酸化窒素を極めて効果的に除去する精油成分としてトドマツ葉油等が見いだされ、さらには除去活性に関与する構成成分としてミルセン、フェランドレンなどが見いだされた。その除去機構は、反応後瞬時の内に粒径800nm以上の粒子状物質を生成し除去する機構であることを走査型プローブ顕微鏡(SPM)、パーティクルカウンター(PC)、エアロゾル質量分析装置(AMS)やプロトン移動反応質量分析装置(PTR-MS)を駆使して解明した。

研究成果の概要(英文)：As the removal methods for many kinds of environmental pollutants, which exist in our living environment, Odorants containing essential oil are expected to be one such method involving emissions into the air. It was found that the leaf oil of Todomatsu (*Abies sachalinensis*) has a function for removing nitrogen dioxide effectively, and myrcene and phellandrene were isolated as active removal components from todomatsu leaf oil. Furthermore, it was found that after a reaction with nitrogen dioxide and essential oil which produce particulate matter generated with particle sizes of 800 nm or more for an instant by making full use of Scanning Probe Microscope(SPM), Particle counter, Aerosol-MS(AMS) and PTR-MS.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：木質科学

キーワード：テルペン類 二酸化窒素 粒子状物質 除去活性 粒子径

1. 研究開始当初の背景

二酸化窒素は、大気汚染防止法により規制される代表的な環境汚染物質である。そのため除去技術の開発が重要であり、多くの方法が考案されている。これまでに研究された方法は、対象物質を待ち受けて除去する受動的な機構であるがゆえに反応速度、除去効率、二次的生成物などの点で問題があった。このような背景の中、申請者らは森林の空気浄化システムに着目し、葉等から放散しているテルペン類の二酸化窒素除去効果について検討し、効果の高いものとして、トドマツ葉部等の精油を構成しているテルペン類の中から、活性の高い物質として分子内に二重結合を2つ以上有するモノテルペン類5種を同定した。しかしながら、生成する微粒子状物質の生成に関与する因子、化学構造など除去法を確立する上で重要な課題は未解明のままである。

2. 研究の目的

本研究は精油成分による二酸化窒素捕捉・除去機構を明らかにし、二酸化窒素の新しい除去法の開発へと展開するための研究基盤を確立することが目的である。

計画している具体的な研究項目は、(1)微粒子状物質の生成挙動の解明、(2)生成した微粒子状物質の化学構造の解析等である。

3. 研究の方法

(1)生成した微粒子状物質の生成挙動や化学構造の解明

除去活性の高いテルペン類をモデルとして二酸化窒素と反応させ、生成する粒子状物質に関する生成挙動、化学構造について解析した。

粒子状物質の生成挙動、化学構造等の解明のために、除去活性の高い myrcene, -phelandrene 等を用い、二酸化窒素と反応させた後、パーティクルカウンター(PC)、エアロゾル質量分析計(AERODYNE RESEARCH

製、AMS)、プロトン移動反応質量分析装置(IONICON ANALYTIK 製、PTR-MS)をそれぞれ用いた。本装置は粒子の粒径の大きさ毎に分級する機能を持ち、壊れやすい粒子状物質の測定のためレーザーイオン化方式を採用している。

また、実際の粒子状物質の形態観察を行うために、走査型プローブ顕微鏡(島津製、SPM)を行い、生成挙動を検討した。

4. 研究成果

大気中のモノテルペン類と、二酸化窒素同様に酸化性を有するオゾンなど酸化物との反応生成物に関する研究によると、反応後に粒子状物質を生成することが確認されている。この研究例を参考にして、反応後の系内の空気質についてパーティクルスペクトルメータを用いて粒子状物質の測定を実施したところ、モノテルペン類は二酸化窒素との反応により、速やかに粒子状物質(PM:Particle Materials, エアロゾル:aerosol と呼ばれる)を生成していることが確認された。写真1~3に -terpinene, myrcene, -pinene を基とした二酸化窒素との反応生成物の走査型プローブ顕微鏡観察図を示した。

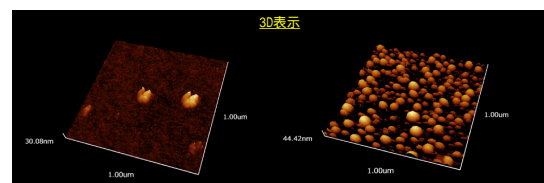


写真1 -Terpineneと二酸化窒素により生成した粒子状物質の走査型プローブ顕微鏡観察図

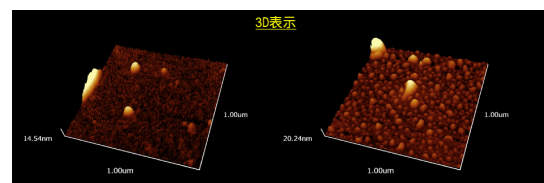


写真2 Myrceneと二酸化窒素により生成した粒子状物質の走査型プローブ顕微鏡観察図

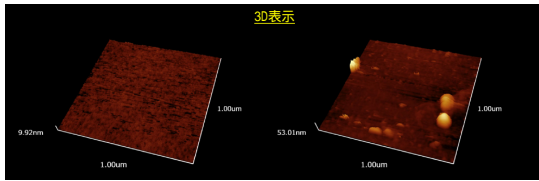


写真3 -Pineneと二酸化窒素により生成した粒子状物質の走査型プローブ顕微鏡観察図

二酸化窒素を添加した時、多数の粒子状物質が観察されており、その形状は複雑であるが、概ね球状を呈していた。他のモノテルペン類を基とした反応生成物では、観察された粒子状物質の大きさが異なっていたが、形状は myrcene の時と同様に球状であった。除去活性の低かった -pinene では、粒子状物質がほとんど観察できなかった。大気環境において観察された粒子は様々な物質が基となっており、その形状も球状以外に繊維状、角張った状態のものなどが観察されている。今後、さらに異なるテルペン種により生成する粒子状物質の形態を明らかにし、テルペン類の種類と粒子状物質の形態との関係を明らかにする必要がある。

二酸化窒素除去活性の高い香り成分の一つである myrcene に対して 5ppm の二酸化窒素を反応させた時のプロトン移動反応質量分析装置 (PTR-MS) の結果を図 1 に示した。

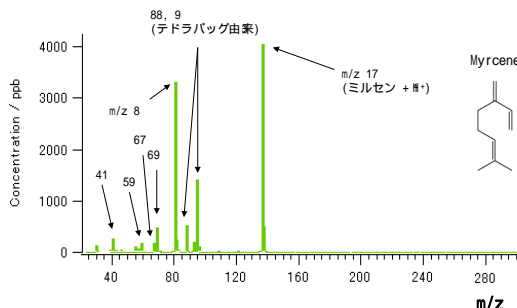


図 1 二酸化窒素と Myrcene の接触により生成した反応生成物の PTRMS

低いエネルギー下でのイオン化方式の PTR-MS では myrcene の質量数を示す $m/z137$ (myrcene+ H^+) が顕著に検出され、そ

の他 myrcene の解裂イオンと思われる $m/z81$ が主に検出された。このことは反応の結果、ガス状物質として新たに生成した物質はほとんどないことを意味していた。粒子状物質の生成挙動は反応開始後 2 分で 400nm を超える粒径を有する粒子が生成し、時間とともに粒径は大きくなり、30 分経過後では 800nm を超える粒径の粒子にまで成長していた。

Myrcene と二酸化窒素が接触して、30 分経過した後、生成した粒子状物質の平均質量スペクトルを図 2 に示す。エアロゾル質量分析装置 (Q-AMS) は電子衝撃による激しいイオン化のため、フラグメンテーションが大きく粒子状物質の部分構造に関する

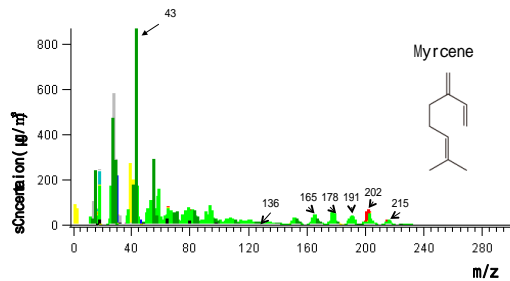


図 2 Myrcene と二酸化窒素の接触により生成した粒子状物質の Q-AMS (平均質量スペクトル)

る情報が得られており、myrcene の質量数を示す $m/z136$ のピークは微量であり、 $m/z215$, 202, 191, 178, 165 などのピークが検出される他、 CH_3CO^+ あるいは CH_2CHO^+ と思われる $m/z43$ のピークが顕著であった。二酸化窒素除去活性の高い -phellandrene では myrcene と同様に、有機ニトロ化合物などの新たなガス状生成物は検出されず、また粒子状物質の成長速度は myrcene よりも速やかで、反応開始 5 分以内に粒径が 1000nm 以上になっていることがわかった。30 分経過後の粒子の平均質量スペクトルにおいては、 $m/z203$, 191, 178, 151 などのピークが検出される他、質量数を示す $m/z136$ は微量であるが、 $m/z92$, 119 などが検出さ

れた。これらのことは、除去活性の高い香り成分は二酸化窒素と接触後、ほとんどの物質が粒子状物質として存在していることを意味していた。さらに生成した粒子状物質の構造的な時間変化はほとんどなく、粒子を構成している有機物や窒素含有物質の組成は比較的簡単なものであると考えられた。一方、二酸化窒素除去活性の低い α -pinene、limonene では粒子状物質が検出されず、ガス状物質も β -pinene、limonene の質量数を示す m/z137 が顕著で、他 m/z81 が検出された。

測定開始後 30 分の間に検出できた粒子状物質の平均粒径、有機粒子及び含窒素粒子の質量濃度の比（有機粒子/含窒素粒子）等を表 1, 2 に示した。粒子状物質の生成挙動は、二酸化窒素の除去率の高い物質ほど生成する粒子状物質の平均粒径が大きく、かつ粒子検出開始時間が概ね 0.1 分と極めて速かった。また、有機粒子や含窒素粒子の質量濃度の比は 16.8~20.0 であり、除去率が高い物質ほど大きい傾向にあることが判明した。このことから除去率の高い物質は二酸化窒素と接触後、極めて速やかに粒子状物質を生成し、それらの粒径は急速に拡大し、生成する粒子状物質の組成も有機粒子の割合が多い状態になりやすいことがわかった。

表1 テルペン類による二酸化窒素の除去率と生成した粒子状物質の特性

	除去率(%)*	平均粒径(nm)
1,4-Cineol	95	2210
Myrcene	95	1750
Ocimene	92	2750
α -Terpinene	90	2050
Sabinene	40	1080
β -Caryophyllene	20	508
δ -3-Carene	10	916
β -Pinene	10	500
1,8-Cineol	5	860
Isoprene	5	707
Longifolene	0	320
α -Pinene	0	-

* : 二酸化窒素濃度5ppm使用時で、実験開始30分後の結果。

—: 粒子状物質が検出されない。

表2 テルペン類による二酸化窒素の除去率と生成した粒子状物質の特性

	粒子検出開始時間(min)	(有機粒子/含窒素粒子)比**
1,4-Cineol	0.1	17.4
Myrcene	0.1	19.0
Ocimene	0.1	19.7
α -Terpinene	0.1	16.8
Sabinene	3	20.0
β -Caryophyllene	5	13.1
δ -3-Carene	5	12.1
β -Pinene	15	11.7
1,8-Cineol	3	13.5
Isoprene	10	6.7
Longifolene	15	14.1
α -Pinene	-	-

—: 粒子状物質が検出されない。

** : (有機粒子の重量濃度(μ g/m³)) / (含窒素粒子の重量濃度 (μ g/m³))。

二酸化窒素濃度を変化させた時、生成する粒子状物質の平均粒径の測定結果を表 3 に記した。除去活性の高い myrcene, α -terpinene では二酸化窒素濃度が高くなると平均粒径も大きくなることがわかった。また、除去活性の低かった β -pinene、 β -pinene では二酸化窒素濃度が1ppmでは粒子状物質は検出されないが、二酸化窒素濃度が高まると粒子状物質が検出された。

表3 異なる濃度の二酸化窒素にて反応させた時の粒子状物質の平均粒径の変化

	除去率(%)*	平均粒径(nm)		
		二酸化窒素(1ppm)	二酸化窒素(5ppm)	二酸化窒素(25ppm)
Myrcene	95	707	1750	2170
α -Terpinene	90	795	2050	2570
α -Pinene	0	-	-	400
β -Pinene	10	-	500	1400

大気中に浮遊しているエアロゾル粒子は、人体等への健康影響、地球温暖化への関与、大気環境への影響等が懸念されており、粒子の化学組成等の詳細な解明が急務となっていることから、この分野の研究は急速に進むと思われる。

以上の成果は、精油成分による新規な二酸化窒素除去方法の開発のための基礎の確立に役立つものであり、バイオマスのマテリアル利用の一助になると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

大平辰朗、樹木の香り成分による空気質の改善、NEW FOOD INDUSTRY、査読有、56、2014、50-58

太平辰朗、樹木精油による環境汚染物質の除去、AROMA RESEARCH、査読有、13、2012、308-312

〔学会発表〕(計8件)

王青曜、金子俊彦、太平辰朗、樹木精油によるスギ花粉アレルギー性への抑制効果の調査、第30回エアロゾル科学・技術研究討論会、2013年8月26日、京都大学

太平辰朗、松井直之、金子俊彦、田中雄一、香り成分による二酸化窒素捕集・除去機構2-生成する粒子状物質の観察と生成挙動-、第26回におい・かおり環境学会、2013年8月22日、文京女子大学

太平辰朗、樹木の香りによる空気質の改善、第63回日本木材学会、2013年3月29日、岩手大学

太平辰朗、松井直之、金子俊彦、田中雄一、香り成分による二酸化窒素捕集・除去機構1、第25回におい・かおり環境学会、2012年8月23日、立命館大学

太平辰朗、松井直之、金子俊彦、田中雄一、樹木香気成分の酸化抑制効果1、第24回におい・かおり環境学会、2011年8月1日、千葉工業大学

太平辰朗、森林の香り、木材の香り、第24回におい・かおり環境学会、2011年8月1日、千葉工業大学

〔図書〕(計1件)

太平辰朗、八十一出版、最新の香り物質抽出法、2012年、110ページ

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：アレルギー活性低減化剤及びこれを利用したアレルギー活性低減化法

発明者：太平辰朗、松井直之、金子俊彦、田中雄一、王青曜

権利者：エステー

種類：特許

番号：2013-161526

出願年月日：2013年8月2日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大平 辰朗 (OHIRA Tatsuro)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・室長

研究者番号：40353619

(2) 研究分担者

松井 直之 (MATSUI Naoyuki)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：80353853