

陽子移動反応質量分析計による植物の大気浄化機能および 香気成分テルペン類の放出機構の研究

谷 晃 (静岡県立大学 環境科学研究所)

はじめに

植物と大気とのガス交換を測定することで、植物の様々な環境応答を把握できる。例えば、CO₂の交換測定により作物の光合成速度と環境との関連が明らかになり、適切な環境制御による増産が可能となった。また、森林に建てたタワー上でフラックス測定を行うことで、生態系の炭素固定量を推定できる。CO₂以外では、植物によるオゾンやNO_xの吸収能力は大気浄化の観点から研究されてきた。

しかし、揮発性炭化水素 (VOC) の交換測定については、その測定の煩雑さや時間分解能の低さから、ほとんど報告がなかった。しかし、近年、環境濃度域でのVOCをリアルタイムで分析可能な陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) がオーストリアの研究グループにより開発され、植物と大気とのガス交換研究が新たな展開を迎えようとしている。本稿では、いくつかの研究事例を示しながら、PTR-MSの優位性について解説する。

陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS)

PTR-MSはイオン源、ドリフトチューブ、質量分析器からなる (図1)。ドリフトチューブ内で陽子移動反応を引き起こす主要なイオンであるH₃O⁺イオンは、イオン源内部で純水の蒸気がプラズマ放電によってイオン化されることで生成され、ベンチュリー管経由でドリフトチューブへ供給される。ドリフトチューブには電場がかかけられており、反応イオンおよびサンプル空気中の分子は加速される。サンプル空気中のガス成分Rのプロトン親和力がH₃O⁺イオンのそれより高い場合、衝突によって陽子移動反応が起こる。この陽子移動反応とそれに続くイオン検出に要する時間は、ミリ秒と短くリアルタイム測定が可能であり、H₃O⁺イオン量をも高めることでppbオーダーのVOC測定が可能である。ただし、カラムのような分離機能を持たず四重極によるm/zによる分別しかできないため、同じ質量数の物質を区別して定量できず、合計濃度のみ求められる。

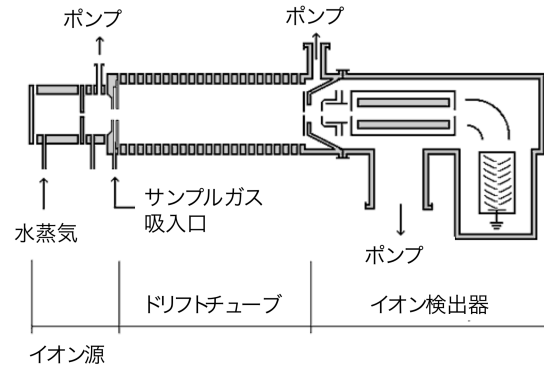


図1 陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer) の模式図

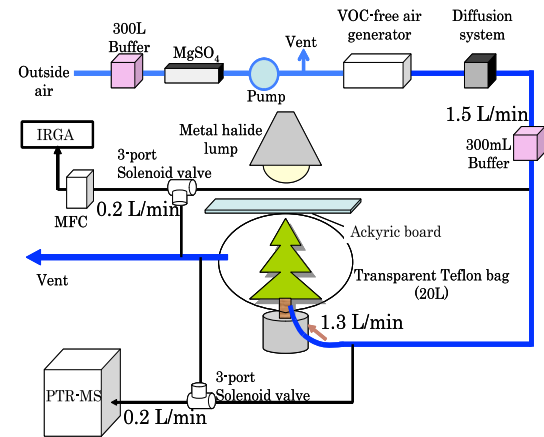


図2 植物のVOC取り込みを計測するシステム

植物によるVOC吸収

開放式同化箱法をベースとする図2に測定システムを用いて、植物によるVOC吸収測定が可能である (Tani *et al.*, 2007)。赤外線CO₂分析計を併用し光合成速度も同時に測定することで、植物の種々の生理データを同時に取得可能である。著者はこれまでケトン類、アルデヒド類、芳香族炭化水素類、アルコール類を植物に暴露し、植物の大気浄化能力を評価してきた (Tani and Hewitt, 2009)。

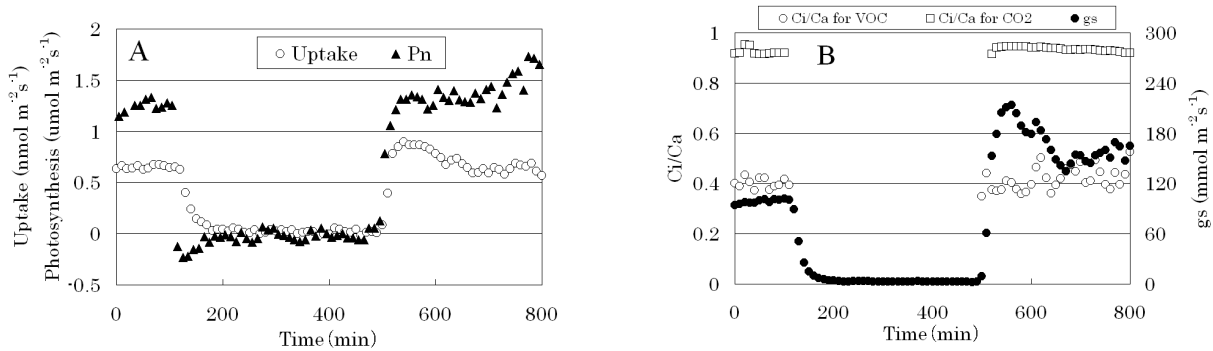


図3 スパティフィラムのプロピオンアルデヒド吸収速度，純光合成速度 (A) ，細胞間隙のプロピオンアルデヒドとCO₂の濃度(Ci for VOC, Ci for CO₂)と気孔コンダクタンス(gs). 120分から500分は暗期. 他は明期.

図3は、約30ppbvのプロピオンアルデヒドを観葉植物の一種、スパティフィラムに暴露した際の、植物のプロピオンアルデヒド吸収速度、純光合成速度、細胞間隙のプロピオンアルデヒドとCO₂の濃度(Ci for VOC, Ci for CO₂)、気孔コンダクタンス(gs)を示したものである。従来なら、30ppbvのプロピオンアルデヒドはガスクロマトグラフィを用いて測定してきたが、PTR-MSを用いることで高時間分解能での測定が可能となった。IRGAで光合成速度を測定するのと同じ感覚で植物のVOC吸収が測定可能である。さらに、葉温や蒸散速度、境界層コンダクタンスを求めることで、気孔コンダクタンスさらにはプロピオンアルデヒドとCO₂のCiを算定でき、植物のVOC吸収の詳細な生理データが取得可能となっている。

植物によるテルペン類の放出

植物が生産し、放出する揮発性有機化合物(VOC)の中にイソプレン(C₅H₈)とモノテルペン(C₁₀H₁₆)からなるテルペン類がある。テルペン類は大気中で反応性が極めて高く、NOとの反応でオゾンの生成に関与するなど大気化学の観点から重要物質である。また、1分子あたり炭素を5個あるいは10個含む大気への間接的炭素放出の原因となる。著者は、落葉性のコナラ属樹木がイソプレンを大量に放出することを明らかにしてきた。しかし、放出速度の日変化や環境ストレスとの関係に関して不明な部分が多い。本測定にPTR-MSを用いることで、植物のイソプレン放出の光強度に対する応答を計測可能である。

図4に、光合成有効光量子束(PPF)を変えた場

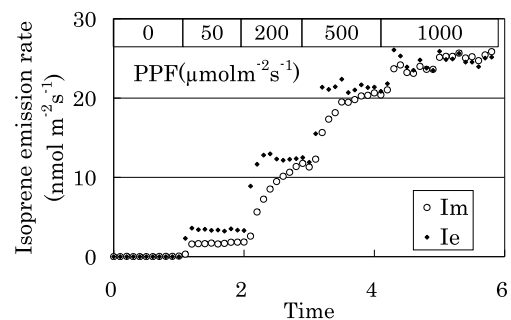


図4 コナラのイソプレン放出速度の実測値(Im)と推定値(Ie)

合のコナラからのイソプレン放出の応答を示す(Tani and Kawawata, 2008)。PPFを高めるとそれに追隨してイソプレン放出速度が高まるが、時間遅れがあり、モデルの推定値と一致するまでに1時間程度を有することがわかる。

他方、コナラに乾燥ストレスを加えてゆき、日中の環境変化を模擬するため段階的にPPFと気温を変化された条件下で光合成速度とイソプレン放出速度を測定した場合(図5)、乾燥ストレスが深刻になり光合成速度が日中もマイナスになる(図6)条件下(7月20日)でも、イソプレン放出速度がプラスの値をとり続けることがわかる(図7)。この結果より、イソプレン放出に及ぼす水ストレスの深刻な影響は光合成速度の低下より後に現れること、および気孔が閉鎖した条件下でもイソプレン放出が続くことがわかった。また、そのような条件下でも放出は気温やPPFと高い相関を持っており、イソプレン放出がこれらの環境変数で予測可能なことも実証された。

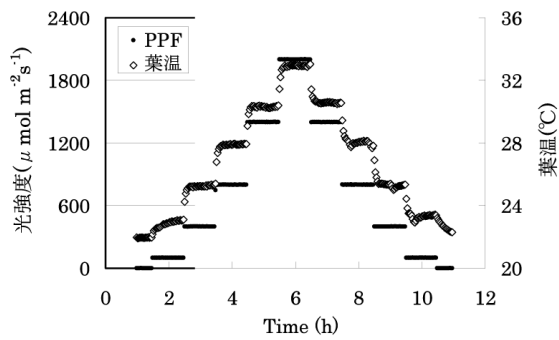


図5 リーフキュベット内の光強度と葉温の変化

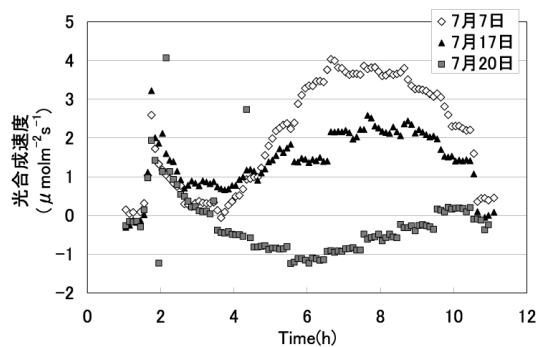


図6 純光合成速度の変化

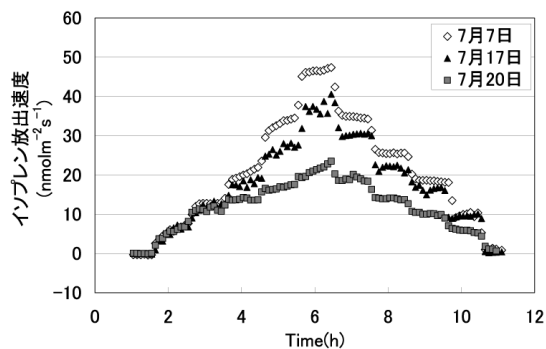


図7 コナラのイソプレン放出速度の変化

おわりに PTR-MSを用いることで従来のGC法では不可能であった高い時間分解能でのVOC測定が可能となった。植物と大気とのVOC交換のリアルタイムモニタリングにより、植物の環境に対するVOC交換応答を調べることが可能である。PTR-MSの欠点を理解した上で、うまく使用することで、これまで測定できなかった新たな解析が可能となり、植物大気学研究への貢献が期待される。

文献

- 1 Tani, A., Kawawata, Y., 2008. *Atmospheric Environment*, **42**, 4540-4550.
- 2 Tani A., Hewitt, N., 2009. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43** (21), 8338-8343.
- 3 Tani A., Kato S., Kajii Y., Wilkinson M., Owen S., Hewitt, N., 2007. *Atmospheric Environment*, **41**, 1736-1746.