

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03971

研究課題名（和文）森林から大気へのアミン発生とその新粒子生成への寄与

研究課題名（英文）Emission of amines from forests and their contribution to the new particle formation

研究代表者

松本 潔（Matsumoto, Kiyoshi）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60373049

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、富士山北麓の森林フィールドにおいてエアロゾル及びガス相中アミンの同時観測を行ない、その濃度の季節変動パターンと森林からのアミン発生の可能性について検証した。メチルアミンやジメチルアミンなど複数種のアミンについて、その微小粒子中の濃度は暖候期に増加する季節変動が得られ、ガス相中濃度と高い正の相関関係を示した。ガス相中アミン濃度とNH<sub>3</sub>ガス濃度や気温との間には正の相関関係が認められたことから、気温の高い季節に土壌からのアミンの揮発が促され、これが酸性成分との反応を経て粒子化したことが考察された。これらの結果から、森林土壌からのアミン放出とこれによるエアロゾルの生成・成長が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エアロゾル個数濃度の増減は、太陽光散乱の程度を左右するなど、地球気候に大きな影響を及ぼす。気体分子からエアロゾルが生成される新粒子生成反応は、エアロゾル個数濃度を増やす最も重要な経路である。近年この反応を促進する物質としてアミンが注目されているが、大気中アミンに関する観測例は少なく、その濃度レベルや発生源の理解は乏しい。本研究において、森林土壌からアミンが発生しエアロゾルの生成や成長を促していることが示唆された。このことは、地球陸地面積のおよそ3割を占める森林から発生するアミンが、地球大気のエアロゾル個数濃度のバックグラウンド値を決定し、地球の気候とその変動に影響を及ぼしている可能性を示唆する。

研究成果の概要（英文）：In this study, simultaneous observations of amines in the aerosols and gas phase were conducted at a forested site on the northern foot of Mt. Fuji. The concentrations of several amines, such as methylamine and dimethylamine, in fine particles increased during the warm season, and showed positive correlations with their concentrations in the gas phase. The concentrations of these gaseous amines showed positive correlations with NH<sub>3</sub> gas concentration and air temperature, suggesting that the volatilization of amines from the forest soils was accelerated as air temperature increased, and that these gaseous amines reacted with acidic components to form fine particles. These results suggest the emission of amines from the forest soils and their contribution to the formation and/or growth of fine particles.

研究分野：大気化学

キーワード：アミン エアロゾル 森林 新粒子生成

## 1. 研究開始当初の背景

エアロゾル個数濃度は、太陽光の散乱に影響を与え、また、雲粒核として雲をつくることを通して降水の発生や雲の寿命を左右するなど、地球気候に大きな影響を及ぼしている。気体分子から粒径 10nm 前後のエアロゾルが生成される新粒子生成反応は、エアロゾル個数濃度を増やす最も重要な経路であり、古くから活発に研究が行われてきた。特に硫酸 - アンモニア - 水蒸気系での新粒子生成は、有力な経路として注目されてきた。

しかし近年、アンモニアと同様の塩基性物質であるアミンによる新粒子生成を示唆するデータが報告されてきた。代表的な例として Smith et al.(2010)による観測があり、新粒子生成が起きた期間中にエアロゾル中のジメチルアミンが極めて高濃度であったことを報告している。これ以降、新粒子生成が起きた期間中にメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミンがエアロゾル中に検出される例が相次いで報告された。いずれも硫酸との塩を形成してエアロゾル中に安定に存在していると考察されている。一方、量子化学的計算や室内実験などのアプローチからも、これらのアミンと硫酸の系において、アンモニアと硫酸の系よりも安定に新粒子生成が進むことが示されてきた。特に重要なことは、アンモニアよりも数桁低い濃度でもアミンによる新粒子生成が効率よく進むことである(Almeida et al., 2013)。大気中アミンは、多くの場合濃度がアンモニアより 1~3 桁ほど低く、それ故アンモニアに比べてほとんど注目されてこなかったが、これら一連の研究を通して、新粒子生成を経てエアロゾル個数濃度を左右する重要な化学種として、近年注目を集め始めている。

アミンの大気圏への発生源については、人為的な候補は様々挙げられてきた。特に近年、発電所などにおける CO<sub>2</sub> 回収の吸収液が重要と考えられており、将来的な発生量の増加が危惧されている。一方、海洋上や森林域といった「清浄」大気におけるアミンの検出も報告されている。その濃度は低いが、先に述べたように非常に低濃度のアミンによって新粒子生成が進むこと、多くのアミンはガス状では大気中での寿命が数時間から 1 日未満と短く長距離輸送され難いことから、これらの清浄大気では、自然発生源からのアミンが新粒子生成に重要な役割を果たしていることが予想される。全球的な気候を考える上で清浄大気における新粒子生成は非常に重要である。

しかし、自然発生源からのアミンの発生に関する研究例は少なく、発生量や発生メカニズムも理解に乏しい。アミンの自然発生源としては、生物生産の活発な森林と海洋が想定される。海洋については少ないながら先行例があり、生物生産が活発な海域で大気中アミン濃度が高いことが報告されている(Facchini et al., 2008)。一方で、陸域における重要な生物生産エリアである森林での観測例は乏しい。森林は、光合成、開花、結実、落葉、花粉飛散など、有機成分の大気放出が期待される複数のイベントが季節を変えて起こることに加え、土壌有機物の分解やバクテリアの活動など、樹木以外の様々な放出プロセスも予想される。しかし森林から発生するアミンに関する研究例は極めて少なく、森林は大気圏へのアミンの発生源であるのか、森林内のいかなるプロセスからアミンは発生するのか、森林由来アミンは新粒子を生成しているのか、という問いには答えられていない。

これまで、森林を対象としたアミンの観測例は極めて少なく、You et al. (2014)のように短期間の集中観測で濃度の増減を追ったもの以外では、特定の植物からの放出を測定した例が散見される(Sintermann & Neftel, 2015)にとどまり、森林から大気圏へのアミンの発生量とその重要性、そして森林内においてアミンを発生させるプロセスを検証した例はない。また、先行例はガス相のみ或いはエアロゾル相のみを測定対象としている。アミンの大気中寿命は、ガス相では光分解反応を受け易いため数時間から 1 日未満と短い、エアロゾルになるとアミニウム塩として安定に存在し、1 週間前後の寿命となる。このため、ガス相中アミンはその場で発生したアミンに関する情報を有しているのに対し、エアロゾル中アミンは他地域からの輸送の影響を受けてしまう。ガス相とエアロゾルを同時に測定することにより、アミンのその場での発生をトレースすることが可能であるが、森林における研究例は報告されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、森林においてエアロゾル及びガス相中アミンを同時観測し、その濃度の季節変動を明らかにすると同時に、森林が大気へのアミンの発生源となっているのか、森林内のどのプロセスがアミンを発生させているのかを解明し、新粒子生成への寄与を評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 大気試料の採取

大気試料のサンプリングは、富士山北麓の富士吉田市剣丸尾地区にある富士山科学研究所実験林(アカマツ林、樹高 15m 前後)のオープンスペースにて、2018 年 1 月から 2020 年 12 月までサンプリング時間およそ 2 週間で、途中中断期間を挟みながらもほぼ連続して行なった。エアロ

ゾル試料は多段式インパクターにより粒径 2~10 $\mu\text{m}$  の粗大粒子と粒径 2 $\mu\text{m}$  以下の微小粒子に分けて、予め 850 で 4 時間加熱処理した石英繊維フィルター(QR100; 東洋濾紙)上に採取した。ガス態アミン試料は、多段式インパクターの後段に酸溶液(2%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )を含浸させたセルロース繊維フィルター(5A; 東洋濾紙)を設置し採取した。試料空気の吸引流量は 20.0L/min とした。採取後回収されたフィルター試料は実験室に持ち帰り、分析まで-20 で冷凍保管した。

## (2) 大気試料の分析

冷凍保管されたフィルターは、分析直前に超純水中で 30 分間超音波照射し水溶性成分を抽出した。抽出溶液は PTFE メンブレンフィルター(13HP045AN; 東洋濾紙)で濾過後、以下の分析に供した。

エアロゾル試料の抽出液は、イオンクロマトグラフ法による脂肪族アミン(メチルアミン(MA)、エチルアミン(EA)、ジメチルアミン(DMA)、ジエチルアミン(DEA)、トリメチルアミン(TMA)、トリエチルアミン(TEA))の定量に供した。分離カラムは YS-50(昭和電工)、溶離液は 2 mM  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いた。また、有機体炭素/全窒素計(TOC-VCSH/TNM-1; 島津製作所)で水溶性有機炭素(WSOC)と水溶性全窒素(WSTN)を、イオンクロマトグラフ法で  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ を含む主要イオン成分を定量した。陰イオン分析に用いた分離カラムと溶離液はそれぞれ AS4A-SC(ダイオネクス)、1.8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.7 mM  $\text{NaHCO}_3$ 、陽イオン分析では CS12A(ダイオネクス)、20mM  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  であった。 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ の濃度から無機態窒素(IN)濃度を求め、WSTN との差分から水溶性有機態窒素(WSON)濃度を得た。ガス試料の抽出液もエアロゾル試料抽出液と同様の方法で脂肪族アミンと WSTN、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ を定量し、ガス状アミンと  $\text{NH}_3$ の濃度を求めた。また、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ の濃度から求めた IN と WSTN との濃度差からガス状 WSON 濃度を得た。

## 4. 研究成果

本研究では粗大粒子と微小粒子それぞれのアミンの動態と発生源などについて解析を行ったが、ここでは新粒子生成との関係が深い微小粒子中のアミンの濃度の季節変動と発生プロセスについて、得られた成果を報告する。

### (1) 微小粒子中アミン濃度の季節変動

図 1 に微小粒子中アミンの全サンプルの平均濃度及び季節ごとの平均濃度を示す。ここでは、各サンプルの試料採取期間の中央時間が 12~2 月を冬季、3~5 月を春季、6~8 月を夏季、9~11 月を秋季と分類した。EA 以外のアミンはいずれも夏季に濃度が高い季節変動を示した。一方、EA だけは冬季から春季にかけて濃度が高い傾向を示した。

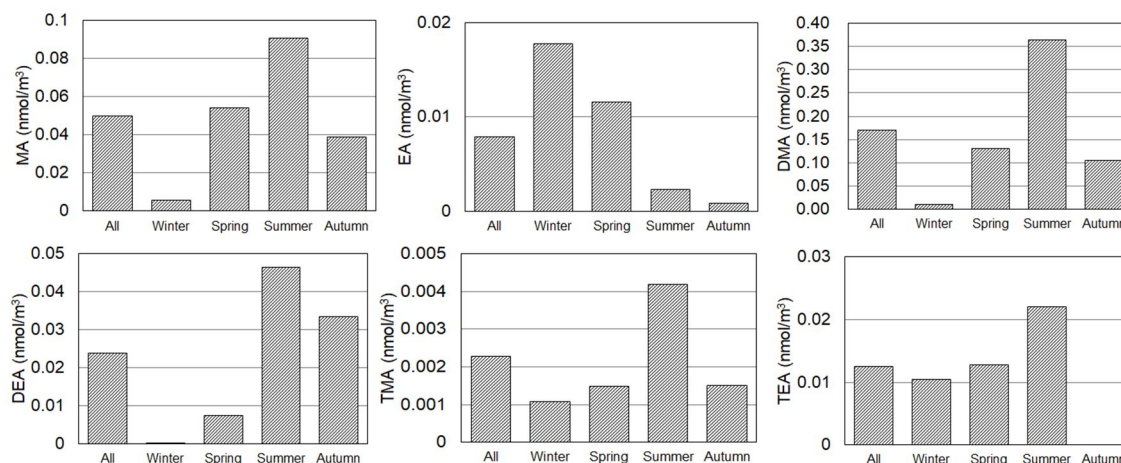


図 1. 微小粒子中アミンの全サンプルの平均濃度及び季節ごとの平均濃度

### (2) 微小粒子中アミンの発生プロセス

微小粒子中アミンの発生プロセスを明らかにするため、微小粒子中の各アミン濃度と、測定されたエアロゾル及びガス相中成分濃度、気象パラメータとの相関解析を行った。その結果、いずれのアミンの濃度も、そのガス相中濃度と高い正の相関関係を示した。MA、EA、DMA、DEA、TMA、及び TEA の微小粒子中濃度とガス態濃度との相関係数はそれぞれ、0.542( $p<0.01$ )、0.404( $p<0.05$ )、0.562( $p<0.01$ )、0.301( $p<0.1$ )、0.495( $p<0.01$ )、及び 0.423( $p<0.01$ )であった。この結果から、微小粒子中アミンの発生プロセスとしてガス態アミンからの二次的な粒子化が重要であることが考察される。

次にガス態アミンの発生プロセスを明らかにするため、ガス態の各アミン濃度と、測定されたエアロゾル及びガス相中成分濃度、気象パラメータとの相関解析を行った。その結果、ガス態

MA と DMA の濃度は  $\text{NH}_3$  ガス濃度と高い正の相関関係を示した(図 2)。また、気温とも高い正の相関関係を示した。

試料採取地点の周囲に農地や畜産施設など  $\text{NH}_3$  ガスの局所的な発生源はなく、その発生源として土壌からの揮発が重要と考えられる。 $\text{NH}_3$  ガス濃度との高い正の相関関係からは、ガス態アミンも同様のプロセスにより発生することが示唆された。気温が高い暖候期に土壌からの揮発によりガス態の MA、DMA が発生し、これが硫酸などの酸性成分と反応することにより粒子化し微小粒子中の MA、DMA となったことが考察される。このため、微小粒子中 MA、DMA の濃度は、夏季に高い季節変動を示したと考察される。DEA と TEA のガス態濃度も、MA、DMA と比較すれば弱い  $\text{NH}_3$  ガス濃度と正の相関関係を示しており、同様のプロセスによる発生が考察される。

一方、ガス態 TMA と  $\text{NH}_3$  ガスの濃度の間には正の相関関係が認められなかったことから、TMA ガスの発生には  $\text{NH}_3$  ガスと異なるプロセスが影響していることが考察される。また、EA ガスについても  $\text{NH}_3$  ガスの濃度との間には正の相関関係が認められなかった。EA は微小粒子中において冬季に高濃度となる他のアミンとは異なる季節変動を示したことから、EA だけは他のアミンと全く異なる発生源の影響が示唆される。ガス態の TMA と EA に関しては、今回測定した成分、気象パラメータのいずれとも正の相関を示さず、その発生プロセスの理解にはさらなる観測や解析が必要である。

本研究において森林土壌からアミンが発生しエアロゾルの生成や成長を促していることが示唆された。このことは、地球陸地面積のおよそ 3 割を占める森林から発生するアミンが地球大気のエアロゾル個数濃度のバックグラウンド値を決定し、地球の気候とその変動に影響を及ぼす重要な因子であることを示唆する。

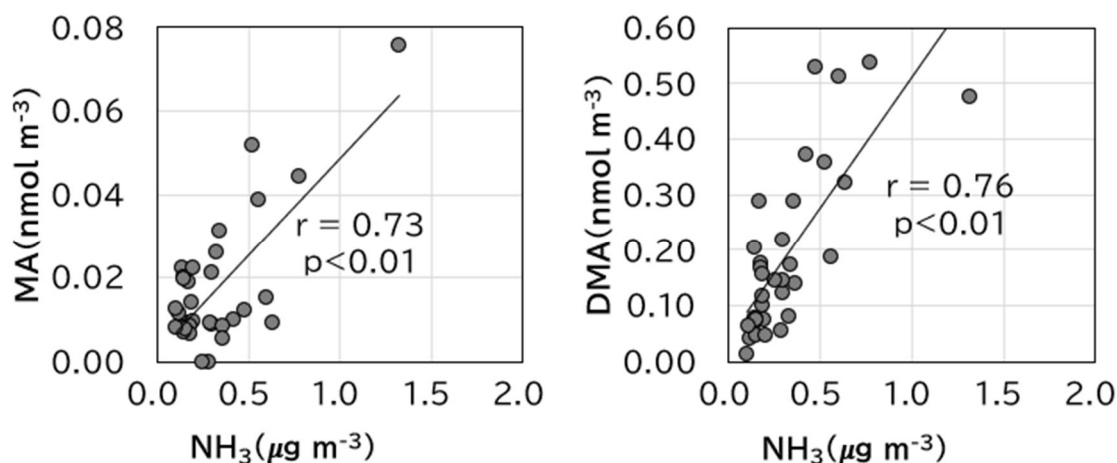


図 2 . ガス態 MA 及び DMA 濃度と  $\text{NH}_3$  ガス濃度との相関

#### [引用文献]

Almeida et al. (2013) *Nature* 502, 359–363; Facchini et al. (2008) *Environ. Sci. Technol.* 42, 9116–9121; Smith et al. (2010) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 6634–6639; You et al. (2014) *Atmos. Chem. Phys.* 14, 12181–12194; Sintermann & Neftel (2015) *Biogeosci.* 12, 3225–3240.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Hirai, K. Matsumoto	4. 巻 73
2. 論文標題 Simultaneous measurement of methylamine in size-segregated aerosols and the gas phase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tellus B	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/16000889.2021.1875585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Matsumoto, S. Kim, A. Hirai	4. 巻 259
2. 論文標題 Origins of free and combined amino acids in the aerosols at an inland urban site in Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.atmosenv.2021.118543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 桑原智大, 平井亜季, 松本潔, 中野隆志
2. 発表標題 森林域における大気エアロゾル及びガス態アミン化合物の濃度変動
3. 学会等名 大気環境学会第61回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原智大, 平井亜季, 渡辺悠也, 中野隆志, 松本潔
2. 発表標題 森林域及び海洋域における大気中アミン化合物の動態
3. 学会等名 日本地球化学会2020年度年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原智大, 平井亜希, 松本潔, 中野隆志
2. 発表標題 森林域におけるエアロゾル及びガス態アミン化合物の動態
3. 学会等名 第6回山岳科学学術集会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本潔, 平井亜季
2. 発表標題 大気エアロゾルおよびガス相中メチルアミンの測定
3. 学会等名 大気環境学会第60回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑原智大, 平井亜希, 松本潔, 中野隆志
2. 発表標題 森林域における大気中アミン化合物の動態
3. 学会等名 第5回山岳科学学術集会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------