

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：18001

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K21330

研究課題名（和文）亜熱帯地域の森林由来ポリアミン化合物が関わる粒子形成メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study on particle formation mechanisms of biogenic polyamines in a subtropical zone of Japan

研究代表者

佐伯 健太郎 (Saeki, Kentaro)

琉球大学・理学部・助教

研究者番号：70962801

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：アミン類は新粒子形成を促進させる塩基性物質として注目されている。そのアミン類の中でもポリアミン類は新粒子への寄与が大きいと考えられるものの、未解明な部分が多い。本研究では、亜熱帯林の大気中ポリアミン類濃度を把握することにより、粒子形成への役割解明を試みた。亜熱帯林での観測では代表的な3種類のジアミン類が検出され、ブナ科の花が開花する月の気温・日射量が高い日に高濃度となった。一方で、ジアミンよりも粒子形成能が高いとされる二次生成物のアミノアミドは観測されなかった。また、日中から夕方にかけてジアミン濃度が高くなるとともに、微小粒子が発生し成長していく新粒子発生イベントを捉えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中の植物由来揮発性有機化合物の存在は、非都市域におけるエアロゾル形成への寄与の大きさから重要視されており、塩基性物質のアミン類の役割が注目されている。その中でもポリアミン類が起源となる粒子形成は、近年日本でも頻度が増加している集中豪雨発生的一端を担っている可能性がある。しかし、豪雨を発生させる雲の核となる粒子がどのように生成し、粒子内でポリアミン類がどのようにかかわっているのかは未知の部分が多い。ポリアミン類が関わるエアロゾル粒子形成機構や粒子内での化学反応が明らかになることで、集中豪雨発生メカニズムの解明や気象シミュレーションモデルへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Amines contribute significantly to new particle formation among biogenic volatile organic compounds. However, polyamines have not been investigated in detail. In the present study, a part of the role of polyamines in particle formation was elucidated by determining the concentration of polyamines in the subtropical forest atmosphere. Three typical diamines were detected in the subtropical forest, and their concentrations were high on days with high temperature and solar radiation during the Fagaceae blossom season. On the other hand, aminoamide, which derived from diamine and more contribute to new particle formation than diamines, was not detected. Additionally, new particle formation event in which microparticles were generated and grew as the concentration of diamine increased from daytime to evening was observed.

研究分野：分析化学

キーワード：ポリアミン 新粒子 亜熱帯林 植物由来揮発性有機化合物 二次有機エアロゾル 大気粒子

## 1. 研究開始当初の背景

昨今、PM<sub>2.5</sub>のような大気粒子は環境問題のひとつになっている。大気粒子の生成や変性は気相/粒子間や粒子内のさまざまな化学反応が複雑に絡み合って進行する。大気粒子の化学について、その生成メカニズムや役割が明らかになっていく一方で、未知の領域も多く残されている。特に気象モデルに雲凝結核となる大気粒子を組み込むには今後更なる基礎的な解明が望まれる。粒子形成は大気中の硫酸や硝酸が核となって誘発されるが、酸性物質のカウンターイオンとなる塩基物質にはモノアミン類が取り扱われてきた。一方で植物は、生体機能の一環としてアミノ基を分子内に複数持つポリアミン類を生成している。ポリアミン類は大気化学的な視点からみれば、自然環境において雲の凝結核になっている可能性が高い。

亜熱帯に属する沖縄県やんばる林の7割を占めているブナ科の樹々は3月~4月にかけて開花し、この時期に特有の臭いを発するため、ポリアミン類の放出が考えられる。申請者はこれまで存在が未知であったジアミノプロパンやカダベリンなどの大気中ポリアミン類の分析技術を開発し、熊本県の森林大気から検出することに成功した。熊本県で観測を行った森林の広さが約3haであったのに対し、やんばる林は陸域で13,000ha以上の広さを有している。

やんばる林はその面積7割がブナ科の木で覆われていることから、ポリアミン類の発生源として他地点より大きなポテンシャルを秘めていると考えられる。また、やんばる林は熱帯域のインドネシアやタイと異なり、人為的影響のない環境のアミン類を観測でき、森林が気象にどの程度影響しているかを計ることができる。以上を踏まえ、本研究では亜熱帯のやんばる林にてポリアミン類分析を行い、ポリアミン類が関わる粒子形成メカニズムの解明を目指した。

## 2. 研究の目的

ポリアミン類分析やポリアミン類起源の二次有機エアロゾル(SOA)の雲形成への寄与把握は、将来的な集中豪雨発生メカニズムの解明やシミュレーションモデルの応用へつながることが期待される。上記について理解を進めるためには、周囲に工場などの人為的な発生源のない、ポリアミン類が多く発生すると考えられる亜熱帯地域のやんばる林で観測を行う必要がある。そこで本研究では、(1)ポリアミン類やジアミド、ジニトロソアミンを含めた網羅的なアミン類分析法の開発、(2)やんばる林のポリアミン類とそれを起源とするSOAの観測・放出量の解明を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 捕集装置の開発：大気採取には申請者が報告したポリアミン類の捕集率が99%以上のシリカゲル捕集管を使用する。ポリアミン類起源SOAの化学反応経路解明のため、ジアミドやジニトロソアミンと前駆体のポリアミン類濃度の時間変化を得る必要がある。そこで捕集管を自動的に切り替える捕集装置を開発する。分析法の確立：ジアミドなどの分析には親水性カラムとLC-MS/MSを用いた直接分析と誘導体化による分析を検討する。直接分析はジアミンにおいて95%以上の再現性をもつ申請者の手法を基盤に開発する。誘導体化反応を用いる場合、アミン類を網羅的に分析できるが、回収率や再現性の低下が課題となっている。そこで、フローコントロールシステムを用いて誘導体化の反応系を自動化し、定量的かつ再現性の高い分析法を構築する。

(2)(1)をもとに、やんばる林にて3月~4月のスダジヤオキナワウラジロガシといったブナ科植物が開花する時期に大気観測を行う。開発した捕集装置によりポリアミン類とその二次生成物を3時間毎に1~2週間連続して試料採取し、日内変動や季節変動の解明を行う。また、林内のタワーで観測を行うことで、花以外のポリアミン類放出のポテンシャルやポリアミン類の反応場所・タイミングも明らかにする。最後に、得られた濃度変動や気象条件から粒子形成能について議論し、ポリアミン類の発生や消失、変性について概念的なモデルを示す。そして、亜熱帯域の気象変化の予測モデルへの適用に向けて、やんばる全体から放出されるポリアミン類起源粒子の排出量算出に挑戦する。

## 4. 研究成果

### (1) ポリアミン類やジアミド、ジニトロソアミンを含めた網羅的なアミン類分析法の開発

亜熱帯域由来大気中ポリアミン類起源の二次生成有機エアロゾルの化学反応経路解明のため、捕集時間を任意に切り替えられる捕集装置の開発を行った(図1)。捕集装置には最大24本の捕集管を取り付けることができ、内蔵のマスフローコントローラーで捕集流量を制御できる。また、本装置は耐候ケースと組み合わせることにより、気象条件の変わりやすい亜熱帯地域でも母屋なしに設置することができるように改良されている。内蔵のマスフローコントローラーは小型であり、設計時と比較して軽量化に成功している。本装置を用いて野外でサンプリング試験を行ったところ、悪天候の日があってもかかわらず10日以上稼働できることを確認できた。ポリアミン類の二次生成物を含めた分析法開発のために、申請書が開発した親水性カラムとLC-MS/MSを用いた直接分析に加え、orbitrap質量分析計や誘導体化蛍光分析を検討した。いずれの手法を用いても、期間内では当初予定していたジニトロソアミンやジイミンなどのポリアミン

類由来の酸化生成物の分析条件確立には至らなかった。一方で親水性カラムと HPLC-MS/MS を用いた分析ではジアミノプロパンとホルムアルデヒドの反応生成物である 1,3-bis(dimethylamine)の分析条件確立に成功した。ホルムアルデヒドは代表的な植物由来揮発性有機化合物であるイソプレンから酸化反応を経て生成する化合物であるため、やんばる林において 1,3-bis(dimethylamine)が二次生成している可能性は高い。また、誘導体化反応を用いたアミン類の自動分析装置の確立は大気濃度レベルのポリアミン類分析が可能な水準まで最適化できず、期間内に達成することはできなかった。以前よりも最適な誘導体化分析用の試薬は選出できたため、今後、試料導入量や分離カラムや温度の最適化や分析機器の選定を行うことで目的の達成を目指していく。

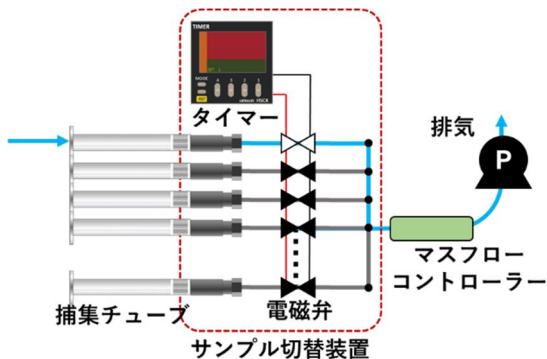


図1 大気サンプル切り替え装置

(2) やんばる林のポリアミン類とそれを起源とする SOA の観測・放出量の解明

亜熱帯林由来の大気中ポリアミン類濃度とその粒子形成を把握するために沖縄県やんばるの観測タワーにて捕集測定を行った。ポリアミン類の捕集には(1)で開発した全天候型の捕集装置を用い、当初の計画に加えて粒子数の計測を行うために走査型移動度粒径測定装置を使用した。大気中からは 1,3-ジアミノプロパン、プトレシン、カダペリンの3種類の代表的なジアミン類が観測され、ブナ科の花が開花する月の気温・日射量が高い日に高濃度となった。その濃度は熊本のクリ林で観測されたものと比較して 3-5 倍であり亜熱帯の植生や気象を反映した結果が得られた(図2)。また、ブナ科樹木の開花前にもジアミン類が観測された。これは分析の結果、やんばる林の腐葉土由来である可能性が大きいことが明らかになった。やんばる林のジアミンが高濃度である要因は、主な発生源であるブナ科の花の密度が高いことに加え、このように地面から定常的に発生しているためであると考えられる。一方で、ジアミンよりも粒子形成能が高いとされる二次生成物のアミノアミドは大気中から検出されたものの、その濃度は熊本の約 1/20 であった。やんばる林は高湿度かつ植生に富むため、熊本とは異なるジアミン類の二次反応が起こっている可能性が考えられる。

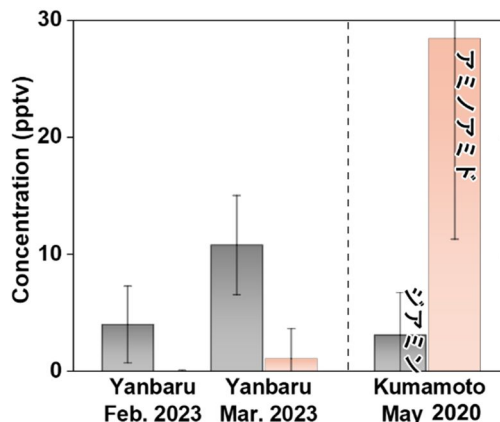


図2 やんばる林と熊本のジアミン類とアミノアミド濃度

また、追加で実施した微小粒子計測の結果、日中から夕方にかけてジアミン濃度が高くなるとともに、20 nm 未満の粒子が発生し、次いで 50 nm 付近の粒子に推移する典型的な新粒子発生イベントが確認された(図3)。期間を通じての問いであった亜熱帯林由来の大気中ポリアミン類量および粒子形成への役割について、その一端が明らかになった。加えて、やんばる林で観測された粒径が 10-30 nm の微小粒子数がアマゾンの熱帯雨林よりもおよそ 100 倍高濃度で検出された。これはインドやスペインの都市域と同等の値である。粒径 10-30 nm の粒子が越境して観測されることは考えにくく、やんばる林の大気中で発生した可能性が高い。この原因についてはポリアミン類の関連性や再現性を含めて今後考察を進めていく予定である。

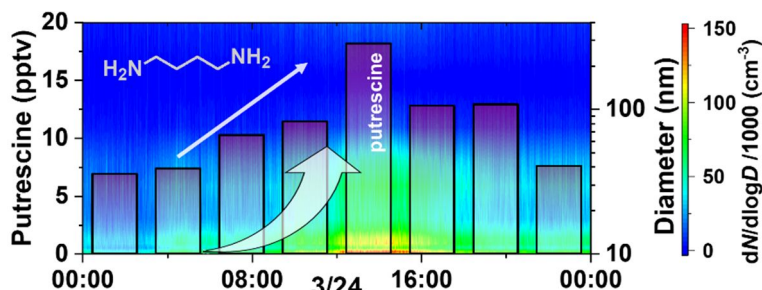


図3 ポリアミン類の濃度推移と新粒子発生イベント

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>佐伯健太郎, 知念勇磨, 島田幸治郎, 松本一穂, 高嶋敦史, 飯沼賢輝, 森 健太, 大平慎一, 戸田 敬 |
| 2. 発表標題<br>亜熱帯森林由来のジアミン化合物が関わる粒子形成メカニズム解明に向けた基礎検討                 |
| 3. 学会等名<br>日本分析科学会第72年会   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>佐伯健太郎   |
| 2. 発表標題<br>亜熱帯林由来のアミン化合物が関わる大気粒子形成 メカニズムをクロマトグラフィーで解き明かす |
| 3. 学会等名<br>第31回クロマトグラフィーシンポジウム（招待講演）                     |
| 4. 発表年<br>2024年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>知念勇磨, 戸田敬, 佐伯健太郎                   |
| 2. 発表標題<br>新粒子形成に関わる亜熱帯森林由来ジアミン化合物とその二次生成物の探索 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第73年会                       |
| 4. 発表年<br>2024年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>福原加乃, 植野冠斗, 戸田敬, 佐伯健太郎              |
| 2. 発表標題<br>亜熱帯地域におけるイソプレン由来硫酸エステル化合物の起源と主成分の解明 |
| 3. 学会等名<br>日本分析化学会第73年会                        |
| 4. 発表年<br>2024年                                |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|