

令和4年2月17日

報道機関 各位

熊本大学

森のシイやクリの花からアミンが放散し  
大気粒子の形成に関わっている

（ポイント）

- 大気中に含まれる化学物質であるアミン類を採取・分析する手法を開発しました。
- ナラ、カシ、シイ、クリなどの花は特有の匂いを放ちますが、これは花で生産されるあるアミン類の揮散によることを確認しました。
- これらの樹々から揮散するアミンは分子内にアミノ基を2個有するジアミン類で、大気中でアミド化合物に変換されていることを発見しました。
- ジアミン類やアミド化合物は水蒸気や酸の分子と結合しやすく、大気粒子の卵である「新粒子」や有機物に取り込まれ反応して生成する「二次有機粒子」の形成に寄与していることが示唆されました。

（概要説明）

熊本大学大学院先端科学研究部(理学系)の戸田敬教授の研究グループは、大気中に含まれるアミン類を採取・分析する手法を開発し、春から初夏の森にアミノ基を2個分子内に持つジアミン類が存在し、大気粒子の形成に関わっていることを示しました。アミンはごく微量でも大気粒子をつくるきっかけになるとして近年注目されていますが、これまでは腐敗や工業的に排出されるモノアミン類（アミノ基を1個持つ）が大気アミンとして取り扱われてきました。今回の研究では、広葉樹林帯の森林大気中に2個のアミノ基を持つジアミン化合物やアミノアミド化合物が多く存在していることを見出しました。しかも、水分子などとの結合エネルギーのシミュレーションから、粒子形成に寄与するポテンシャルはモノアミン類よりはるかに高いことが示されました。このことにより、日本の国土の3分の2を占める森林で生成される化合物の大気環境影響へのインパクトが示されました。

本研究成果は、令和4年2月17日（米国時間）、米国化学会が発行する科学雑誌「*ACS Earth and Space Chemistry*」に掲載されます。

## (説明)

### [背景]

PM<sub>2.5</sub>などとして知られる大気粒子はどのように発生するのでしょうか。発生源からそのまま排出される「一次粒子」に対して、大気中で生成される「二次粒子」については、その生成や変遷について知られていないことが多くあります。近年は、燃焼制御や化石燃料からの脱却により、人為起源の有機化合物の発生量は減少傾向にありますが、地球の温暖化に伴い植物を起源とする有機化合物の発生は増加傾向にあり、植物起源の化合物の影響が大きくなってきています。また、水蒸気とともに硫酸やアンモニアなどの酸や塩基の化合物が存在すると、これらが大気中で結合し、新粒子やナノ粒子と言われる数～数十ナノメートル (1 nm = 0.000001 mm, PM<sub>2.5</sub>の定義でもある2.5 μm の2500分の1) の極めて小さな大気粒子がつくられます。先に挙げた物質のほかに、アミンと呼ばれる塩基性の有機化合物が微量でも存在すると、新粒子の発生が著しく促進されるとして近年大気中のアミン類に関する研究が進んでいます。しかし、これまで大気物質として取り扱われてきたアミンは、アミノ基を1つしか持たないモノアミン類で、1～2個か最大でも4個の炭素から成る小分子の気体です。もしアミノ基を複数持つアミン(ジアミン、トリアミンなど、また総称してポリアミンとも言う)が存在すれば、その分子構造上、大気粒子形成により大きく寄与しているはずですが、大気中におけるポリアミンを検出することは困難で、その存在すら知られていませんでした。

### [研究の内容]

今回対象とした気体のポリアミン化合物は、その特性上、分析することが困難でした。まず、どのように大気からポリアミンを捕集し抽出するか、また得られたポリアミンをどのように分析するか、手法の確立を行いました。開発した手法を活用し、森の中に存在するポリアミン(特にジアミン)の観測を行いました。また、モノアミンやジアミンが大気中で水蒸気や酸の分子とどの程度強く結合するか、第一原理計算という分子科学シミュレーションなどから見積もり、その違いから大気中のふるまいを考察しました。

### [成果]

今回大気中から検出したアミン類は分子内にアミノ基を2個持つ、いわゆるジアミン類です。これまでジアミン類が大気から検出された例は無く、その存在すら知られていませんでした。今回新たに開発した手法を用いると、4月～6月にかけて、広葉樹林の森の中の空気にはジアミンに分類されるジアミノプロパン、プトレシン、カダベリンが存在することが判明しました。また、ジアミンのほとんどは大気中で酸化され、片方のアミノ基に酸素が付加してアミド基となったアミノアミド化合物になっていることが判明しました。これは想定外の化合物であり、大気化合物としてまったく考えられてこなかった物質です。しかも、このアミノアミド化合物が最も高濃度で存在する塩

基性の有機化合物であることも判明しました。これに対しモノアミンの存在量はジアミンやアミノアミドに比べると非常に小さいものでした。

このようなジアミンやアミノアミド化合物の大気での存在は、シイやクリの花の開花時期にみられました。コナラ、カシ、シイ、クリは少しずつ時期をずらしながら4月初旬から6月にかけて順次開花します。開花時期の森の中やその周辺では、ジアミン類の独特な匂いに出会うこともしばしばです。これらブナ科の樹々やクリの花を分析すると、いずれの花にもポリアミン化合物が多く存在することが確認されました。ポリアミンの中でもジアミン化合物は揮散しやすく森林大気に放出されていると考えられます。

このようなアミン類の水蒸気や硫酸との結合のしやすさを調べてみると、モノアミンよりジアミン、ジアミンよりアミノアミドの方が気相でより結合しやすくクラスター化しやすい、すなわち数~数十の分子から成る新粒子を形成しやすいことが判明しました。春の時期、日本の国土の3分の2を占める森林で最も多く存在する塩基性の有機化合物が大気粒子の形成に寄与している可能性を示しました。

これまで、大気中のジアミン類やアミノアミド類を捕集し分離分析する手法はありませんでした。また、ジアミン類は吸着性が極めて高く、サンプリングしても途中の配管に留まって測定機に導入することができませんでした。今回ロス無く捕集し抽出する手法ならびに分離分析する手法を確立し、2時間ごとの各ジアミン類、アミノアミド類の推移を把握することが可能になりました。

#### [展開]

今回新たに開発した手法により、森の大気におけるジアミンやアミノアミド化合物の存在が実証されました。今後、大気中のこれらの化合物についての研究が様々なアプローチから進められることが期待されます。例えば、ナノサイズの粒子計測と合わせたフィールドでの大気観測やチャンバー実験による、本化合物の発生と新粒子生成イベントとの関係の解明、ジアミン・アミノアミド化合物からの二次生成物の探索、分子シミュレーションによるより複雑なクラスター形成までの理論計算など、多くの研究が進められると考えられます。

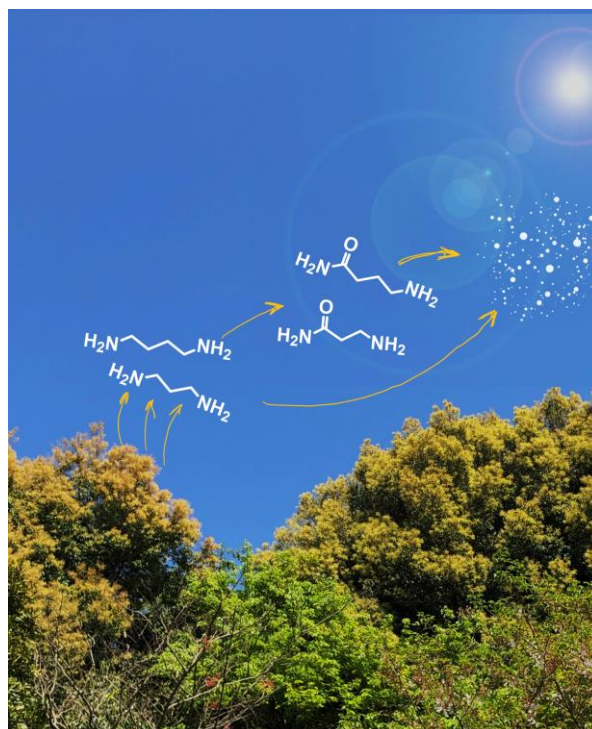
#### (論文情報)

論文名 : Biogenic diamines and their amide derivatives are present in the forest atmosphere and may play a role in particle formation  
著者 : Kentaro Saeki, Kazuya Ikari, Hiroyuki Yokoi, Sjin-Ichi Ohira, Hiroshi Okochi, and Kei Toda\*

\*印は責任著者を示す

掲載誌 : *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(2) pp. xxx-xxx (2022)

doi: 10.1021/acsearthspacechem.1c00404



シイの花から放出されるジアミン化合物，それから生成するアミノアミド化合物。これらの化学物質は大気粒子を形成する高いポテンシャルを持っている

**【お問い合わせ先】**

熊本大学大学院先端科学研究部（理学系）

担当： 教授 戸田 敬

電話： 096-342-3389

e-mail: [todakei@kumamoto-u.ac.jp](mailto:todakei@kumamoto-u.ac.jp)