

学位論文要旨

所属専攻 理学 専攻

氏名 佐伯 健太郎

論文題名

大気・海洋における植物由来揮発性有機化合物に関する研究

要 旨

植物の生体内では様々な有機化合物が生成され、その一部は花卉や花粉、葉、根などから大気や土壌、海洋に揮散・溶出している。森林大気における植物由来の揮発性有機化合物 (BVOCs) はオキシダントの増幅や大気粒子の形成に寄与している。また海洋では、植物プランクトンが浸透圧調整のために生成する dimethylsulfoniopropionate (DMSP) が dimethyl sulfide (DMS) となるなど、プランクトン由来の BVOCs が海洋生物の誘引や海洋大気における雲凝結核の形成に寄与している。本研究では、植物が生み出す揮発性有機化合物の推移や空間分布を明らかにするための分析手法を確立し、BVOCs の環境や生物に与える影響の解明に取り組んだ。

第 2 章では花粉飛散量の化学的モニタリングについて記述する。これまでは、プレパラートに沈着した花粉の染色と目視計数や、レーザー散乱の自動計数によって、花粉飛散状況の把握が行われてきた。しかし、これら物理的な手法は、労力や時間を要したり、花粉以外の粒子を計数してしまったりする欠点があった。本研究では、花粉に含まれる特有な化合物を花粉マーカーとする花粉飛散量の「化学的な計測」について取り組んだ。まず、スギ、ヒノキ、アカマツ、クリの各花粉に含まれている VOC を分析してみたところ、すべての花粉に共通する化合物が存在するとともに、花粉に応じた固有の化合物が存在することが判った。スギ花粉から 4-isopropyl-7,11-dimethyl-3,7,11-cyclotetradecatrienone (IDC)、クリ花粉からは 2-phenylethylalcohol (PEA) などが特徴的な化合物として検出された。つまり、各植物の花粉に固有な物質を測定すれば、各花粉を選択的に検出できるほか種類の判別も可能である。花粉飛散時期に大気粒子をフィルター捕集し、フィルターを加熱したときに脱着する化合物を測定したところ、スギ花粉に含まれる IDC が 2 月から 3 月にかけて検出され、その量はスギの花粉飛散量に応じて推移することが示された。5 月～6 月にはクリ花粉と PEA について同様の結果が得られた。すなわち、フィルター捕集・加熱脱着された花粉特有の化合物量から、花粉の種類判別と飛散量を化学的に把握できることが示された。

第 3 章では森林大気における植物由来のジアミンとそのアミド化合物について記述する。近年、大気中のアミンが大気中でクラスター化し、新粒子形成を促進するとして注目されているが、低分子量のモノアミン類のみが研究対象として取り扱われてきた。一方私たちは、分子内にアミノ基を複数持つポリアミン類の特性に着目し、その実態の把握と大気における役割について検討した。ポリアミン類は植物の花や根、種子などの成長部位で積極的に生成され、活性の高い時期には生体外に多く放出されている可能性がある。実際、初春から初夏にかけて開花するツブラジイやクリなどブナ科の花に sub- $\mu\text{g/g}$ オーダーのポリアミンが含まれおり、特に putrescine と spermidine が豊富であった。同時期に大気観測を行ったところポリアミンの中でも 1,3-diaminopropane (Dap), putrescine, cadaverine (Cad) などのジアミン類が森林大気に存在していることが判明した。さらに、3-aminopropanamide や 4-aminobutanamide といったアミノアミド化合物が森林大気に存在することを発見した。これらは大気中でジアミンから二次生成したものと考えられ、森林大気の主要なアミン類であることを示した。また、第一原理計算より、ジアミンおよびアミノアミド化合物は、 NH_3 やモノアミンと比べて水分子や硫酸と結合しやすいことが示され、大気中で「新粒子」や「二次有機粒子」の生成に大きく寄与していることが示唆された。

第 4 章では、海洋の植物プランクトン由来の BVOCs のひとつである dimethylsulfoniopropionate (DMSP) や dimethyl sulfide (DMS) のローカルな海洋分布と生物との相互作用について調べるため、当研究室で開発した DMS のオンサイト分析装置 sequential vapor generation–chemiluminescence detection (SVG-CL) による海洋分析に取り組んだ。まず、SVG-CL による測定結果の妥当性を確認するため、従来からバッチ分析として用いられているページ・クライオトラップガスクロマトグラフ炎光高度計およびソフトイオン化質量分析計による分析結果との比較を行った。続いて、本装置を米国に持ち込み、マサチューセッツ州ケープコッド沖の DMS 濃度の分布把握を行ったところ、数百 m から数 km の限られたエリア内でも大きく変化していることが明らかになった。これは、動物プランクトンによる捕食によって植物プランクトン内の DMSP が海洋に放出されたためではないかと考えられる。DMS の濃度を動物プランクトンなどのバイオマス密度と比べてみると正の相関 ($n = 173, r_s = 0.56$) があることが示されるとともに、DMS の濃度を辿っていくとバイオマスの高いスポットに到達することを示した。クジラなど動物プランクトンを餌としている動物が DMS の濃度勾配を検知できれば、DMS をたよりに餌場に到達できることが示された。

第 5 章では、南極海におけるポリアミン類の分析結果について述べる。夏の南極海では植物プランクトンのブルームが発生し多くの海洋生物を育てている。海洋では植物プランクトンが最も主要なポリアミン生産者であり、自身の浸透圧調整や細胞核の安定剤として働いている。本研究では南極半島の湾内におけるモノアミン類およびポリアミン類の濃度分布を測定した。Fournier 湾および Wilhelmina 湾では、モノアミンよりポリアミンが 100 倍近く存在し、主要なアミン類であることが明らかになった。また、動物プランクトンの

バイオマス密度の高い地点においてアミンが高濃度になることも示された。ポリアミンが特有の匂いを持つことを考慮すると、ポリアミンが海洋動物を餌へと導く誘引物質として機能している可能性が考えられる。また、モノアミンの dimethylamine とポリアミンの Dap の海水から大気へのフラックスや硫酸との会合エネルギーから考察すると、Dap は DMA と同等かそれ以上に海洋大気粒子形成に寄与している可能性が示唆された。

第 6 章では、大気中のアミン類分析法の確立について記述した。アミンの捕集法・測定法では、trimethylamine のみが公定法化されている。他の大気アミン類についての分析法はほとんど無く、ましてや時間変化や空間分布をフィールドで追跡できる手法はまず無いと言ってよい。そこで、大気中のモノアミン、ポリアミン双方の捕集・測定法の開発に取り組んだ。大気中のアミン類を内径 4 mm のシリカゲル捕集管に取り込んだところ、2 L/min の大流量でも破過することなく、かつ回収率 99%以上で溶媒に抽出することができた。

捕集したアミン類を分析するため、GC 直接分析、LC-MS 直接分析、誘導体化 LC-MS 分析を検討した。それぞれ特徴があったが、カルボキシル基を官能基に持つ親水性相互作用分離カラムによって、モノ・ジアミン類およびアミノアミド類を分離分析することが可能になった。また 4-(*N,N*-dimethylaminosulfonyl)-7-fluoro-2,1,3-benzoxadiazole によって誘導体化し LC-MS 分析することも可能であったが、大気中のアミン類を 2 つの分析法で測定したところ両者による結果は $R^2=0.973$ と良い一致を示した。実際の大気観測に本法を活用し、第 3 章や第 5 章の結果を得た。