

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：82101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12188

研究課題名(和文)不均一反応を利用した水の界面におけるイオン濃度分布の解明

研究課題名(英文)Elucidating ion distribution at the air-water interface

研究代表者

江波 進一(Enami, Shinichi)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・主任研究員

研究者番号：00589385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：空気と水が交わる境界相(界面)では特定のイオンが偏在している。このような効果はSpecific ion effectsとして知られており、大気エアロゾルの反応性の決定、海塩粒子における特定のハロゲンの濃縮などに重要な影響を与えている。しかし水の界面においてどのようなイオンがどのように分布しているのかはよくわかっていなかった。本研究では気液界面のイオンを選択的に検出できる手法を用いて、水の界面におけるイオン分布に関する研究を行ってきた。その結果、なぜ特有の有機物イオン・無機物イオンが気液界面に集まることができるのかという謎の一部が解明された。

研究成果の概要(英文)：Ions at the air/water interface play key roles in the atmosphere, for example, nucleation, growth, and aging process of atmospheric aerosol. Surface-active ions (such as iodide) are expected to react preferentially with atmospheric oxidants, such as the ozone and OH radical, at the air/water interface via specific mechanisms. However, establishing the relative "availability" of the different ions to gas-phase oxidants at the air/water interface under atmospherically relevant conditions is challenging. The interfacial availability of atmospherically relevant ions, including carboxylate ions R_n-COO^- ($n = 1-7$) and $n-$, cyclo-, aromatic- R_6-COO^- , at the air/water interface is investigated by a novel application of mass spectrometry of aqueous microjets.

研究分野：大気環境科学

キーワード：界面 イオン 水滴 エアロゾル 大気 粒子 疎水性 ホフマイスター

1. 研究開始当初の背景

空気と水が交わる境界相(界面)ではヨウ化物イオンなどの特定のイオンが偏在している。このような効果は Specific ion effects として知られており、大気エアロゾルの反応性の決定、海塩粒子における特定のハロゲンの濃縮、また雨粒の地面への落下・分裂に伴う電荷を帯びた微小液滴の生成などに重要な影響を与えている。しかし水の界面においてどのようなイオンがどの深さにどれだけ分布しているのかはよくわかっていなかった。

2. 研究の目的

水と疎水性物質(空気、油、細胞膜など)の境界相(界面)におけるイオンの挙動はバルク中とは異なり、そのイオン特有のユニークな性質を示す。このような効果は、Specific ion effects、もしくはホフマイスター効果として知られている。例えば海洋から年間約 1500Tg (= 1.5×10^{15} g) 放出されている海塩粒子の成分であるヨウ化物イオン I⁻は、オゾンなどの大気酸化剤と界面で優先的に反応する。これは塩化物イオンやナトリウムイオンが比較的バルクを好むのに対して、I⁻は水の最表面に濃縮されていることが一因である。また生体内ではタンパク質の構造が水タンパク質の界面における SIEs によって精密に制御されており、ナノテクノロジーの分野ではナノ粒子の自己凝集や成長過程に SIEs が深く関わっている。このように SIEs は水と接触している疎水性物質の性質に寄らず、水の界面で普遍的に起こる非常に重要な効果であるが、その原理についてはよくわかっていない。本研究では、気液界面に存在するイオンを検出できる新規質量分析法を用いて、水の界面における様々なイオン分布を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

電解質を含んだ水のマイクロジェットはネブライザーガスによってフィルムと縁(へり)に変形する(図1)。フィルム状の部分には気液界面を好むイオンが多く集まり、縁の部分にはバルクを好むイオンが選択的に集まる。このように変形した液滴は次のように分解する。フィルム状部分は μm 以下のサイズの微小液滴に、縁部分は μm 以上の大きい液滴に分解する。微小液滴は急速に高温(340°C)の乾燥窒素によって乾かされることによって、表面におけるクーロン反発を起こし(Coulombic explosion)、最終的に気相にイオンを放出する。このクーロン反発からの気相イオン放出のプロセスはクラシカルなエレクトロスプレーの原理と同じである。この気相に放出されるイオンを四重極質量分析計で検出する。一方、縁部分に由来する比較的大きいサイズの液滴はそのままシンクに捨てられるため、そこに含まれるイオンは検出されない。これらのプロセスの結果、

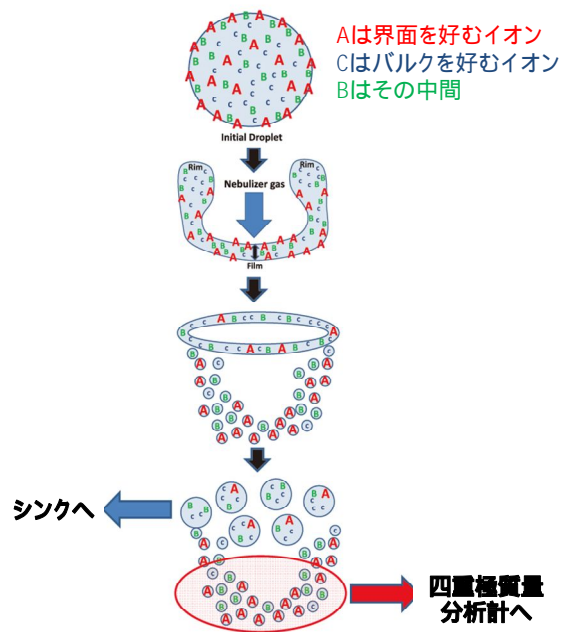


図1 マイクロジェットが分解するプロセスを利用した新規質量分析法の模式図。界面を好むイオン(A)はフィルム中に集まるため、その部分だけからイオンを取り出すことで、界面活性な成分のみを選択的に質量分析計で検出できる。

もともとの初期液滴の気液界面に含まれている成分が選択的に検出される。

本手法を用いて、様々なイオンを含む水のマイクロジェットの表面成分の質量分析を行い、その分析・解釈を行った。またオゾンなどの反応性ガスをマイクロジェットに吹き付けることで、マイクロジェットの表面部分に生成する不安定な中間体イオンの分布に関する情報も得られた。特にセスキテルペン由来のクリーギー中間体と呼ばれる両性イオンの気液界面における挙動を初めて調べること成功した。

4. 研究成果

本手法を用いて、炭素鎖の異なる7種類の直鎖のカルボン酸 Rn-COOH を等濃度含むマイクロジェットから得られるカルボキシレートイオン Rn-COO^- のマススペクトルを測定し、分析した。その結果、界面に多く存在する Rn-COO^- ほど大きいマススペクトルの信号として現れることが明らかになった。酢酸などの親水性の大きな酸は信号強度が小さく、オクタン酸のような疎水性の大きな酸はその信号が大きくなった。アルキル基が一つ増えるごとに気液界面では約 0.2 kcal/mol だけ安定化することを初めて実験的に見出した。このように、特定の有機物イオンが界面に集まる駆動力を熱力学的に解明した。また直鎖、環状、芳香族のカルボン酸の相対的な界面での分布を求めるとも成功した。その結果、直鎖 > 環状 > 芳香族の順に界面を好むことが明らかになった。これは芳香族の電子が水分子の水素原子と安定な結合を結び、親水性度が高くなるため

であると結論付けた。これらの成果は水の界面におけるカルボキシレートイオンの分布を実験的に明らかにしたもので、そのインパクトは大きい。本成果は下記の論文として発表された。

また水の界面だけではなく、水とアセトニトリル等の混合溶液に関しても同様の実験を行い、新しい知見を得た。本成果に関しては現在論文執筆中であり、下記の学会などで発表を行った。

また本手法を用いて、気液界面におけるカルボカチオンの分布やクリーギー中間体の分布に関する研究も行った。カルボカチオンやクリーギー中間体は不安定な中間体であり、それらの気液界面における分布の研究はこれまで行われてこなかった。本成果は下記の論文 - 発表につながった。本成果は非常にインパクトがあり、最新の Review 論文で特集されている [Laskin et al. *Anal. Chem.*, **2018**, *90*, 166, Ingram et al. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 39 参照]。

また植物の葉の表面における成分分布に関する共同研究では、*Kalanchoe pinnata* 種のワックス表面の分布を決定すること成功した。本成果は論文として発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, S. Enami, T. Shimoaka, T. Hasegawa, "In situ nondestructive analysis of *Kalanchoe pinnata* leaf surface structure by polarization-modulation infrared reflection-absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 11124-11131., DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09173 査読有

S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, "Criegee intermediates react with levoglucosan on water", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 3888-3894. 査読有

S. Enami, A. J. Colussi, "Reactions of Criegee intermediates with alcohols at air-aqueous interfaces", *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 5175-5182. 査読有

S. Enami, A. J. Colussi, "Efficient scavenging of Criegee intermediates on water by surface-active *cis*-pinonic acid", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 17044-17051. 査読有

S. Enami, A. J. Colussi, "Criegee chemistry on aqueous organic surfaces", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 1615-1623. 査読有

K. Matsuoka, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii, S. Enami, "Reactive uptake of gaseous sesquiterpenes on aqueous surfaces", *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 810-818. 査読有

S. Enami, T. Fujii, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii, "Carboxylate ion availability at the air-water interface" *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 9224-9234. 査読有

[学会発表](計5件)

江波進一

「新規質量分析法を用いた界面科学の探求」京都大学化学研究所セミナー 宇治, **2017**. NOV 29

江波進一

「新規質量分析法を用いた不均一ラジカル反応機構の研究」第11回分子科学討論会, 仙台, **2017**. SEP 15-18

江波進一

「エアロゾルの表面で起こる不均一ハロゲンラジカル反応の研究」第22回大気化学討論会, 札幌, **2016**. OCT 12-14.

江波進一

「水の界面における不均一ハロゲンラジカル反応の研究」第10回分子科学討論会 神戸, **2016**. SEP 13-15.

S. Enami

「Radical chemistry at aqueous interfaces」平成28年度化学系学協会東北大会, いわき, **2016**. SEP 10-11.

[図書](計 件)

なし

[産業財産権]

なし

出願状況(計 件)

なし

取得状況(計 件)

なし

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江波 進一 (ENAMI Shinichi)
国立環境研究所・環境計測研究センター・
主任研究員
研究者番号：00589385

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()