

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011-2012

課題番号：23810013

研究課題名（和文）植物由来の揮発性物質テルペン類の気液境界相における不均一反応研究

研究課題名（英文）Heterogeneous reactions of biogenic terpenes at the gas-liquid interface

研究代表者

江波 進一（ENAMI SHINICHI）

京都大学・白眉センター・准教授

研究者番号：00589385

研究成果の概要（和文）：生物圏から年間数百テラグラムという膨大な量が放出されているテルペンはその反応性の高さから容易に大気エアロゾルを生成し、また大気の HO_x 濃度に重要な影響を与えている。筆者はこれまでにない気液界面反応測定装置を用いて気体のテルペンがどのように酸性表面に吸着・変質するかを調べた。その結果、これらのテルペンは pH4 以下の水の表面に吸着し、気液境界相でオリゴマー化することが明らかになった。この気液境界相における不均一反応が気体テルペンの未知のシンクになっていることが、初めて実験的に明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Unraveling the complex interactions between the atmosphere and the biosphere is critical for predicting climate changes. The large amounts of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emitted by plants must play important roles in this regard. Here, we applied online electrospray mass spectrometry to monitor aqueous microjets exposed to gaseous terpenes and found that these BVOCs are readily protonated and undergo oligomerization upon colliding with the surface of pH < 4 microjets. Present results provide a universal mechanism for the dry deposition of unsaturated BVOCs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：大気環境化学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：大気化学、エアロゾル、気候変動、植物、揮発性物質、界面反応、オゾン、温暖化

1. 研究開始当初の背景

エアロゾルと大気間の物質交換や、エアロゾルの気液界面で特異的に進行する化学反応は、地球の放射収支や気候変動とリンクする重要なプロセスである。その反応場である

気液界面はその他の媒体とは本質的に異質な、非常にユニークな媒体である。例えば、気液界面ではヨウ化物イオンなどの特定のアニオンが選択的に存在し、そこでの反応は液中のそれと比較して 20 倍以上促進され

る例も報告されている。大気中のエアロゾルの表面積をグローバルで換算すると地表の総面積の100倍以上にもなり、その膨大かつ未知の反応場への理解は極めて重要である。

また地球の気候変動を正しく理解・予測するためには大気圏と生物圏の複雑な相互作用を解明する必要がある。生物圏から年間数百テラグラムという膨大な量が放出されているテルペンはその反応性の高さから容易に大気エアロゾルを生成し、大気のHOx濃度にも重要な影響を与えている。しかしその大気での役割に関して未知のファクターが多い。近年フィールド観測によって相当量のテルペンが酸性の水の表面に沈着している可能性が示唆されているが、どのようなメカニズムで沈着・変質しているかはよくわかっていない。

2. 研究の目的

これまでエアロゾルの気液界面反応に関する研究はあまり進んでこなかった。界面での反応を直接・その場で測定することができる実験手法がなかったためである。従来、大気環境化学で不均一反応を調べるときに一般的に用いられるのがフローチューブ法や液滴法である。これらの実験装置で測定できるのは気体の濃度の減少であり、気液境界相の組成が反応性気体との反応によってどのように変化するかに関して情報を得ることはできなかった。筆者は新しく考案した気液界面反応測定装置を用いて気体のテルペンがどのように酸性表面に吸着・変質するかを調べた。

3. 研究の方法

筆者は気液界面における化学反応を直接・そ

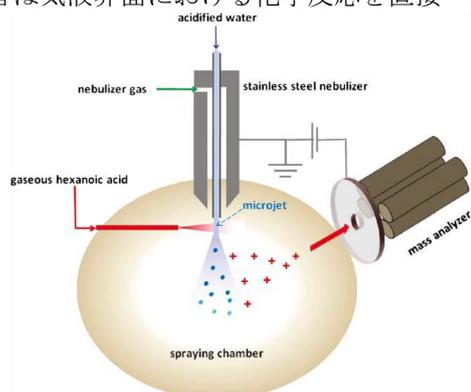


図1 本研究で用いた実験装置の模式図

の場で測定することができる、新しい実験手法を考案した(図1)。ネブライザーによってマイクロメートルサイズの微小液滴を作り、気体テルペンを吹き付ける。反応後の微小液滴の気液界面部分に生成するイオンを質量分析法で選択的に検出する。この手法で

得られる情報は、微小液滴の表面部分厚さ1 nm以内に存在する化学種のダイナミックな組成変化である。この手法を用いて代表的な揮発性有機化合物(VOC)である α -ピネンなどのテルペンの気液界面での吸着・変質過程について研究を行った。

4. 研究成果

これらのテルペン類は弱酸性(pH<4)の微小液滴の気液界面に吸着し、そこでオリゴマー化することが明らかになった(図2、3、4、5)。通常、このようなオリゴマーはバルク中では濃硫酸溶液を用いなくては生成しないが、気液界面ではpH4程度の弱酸性条件下で生成することが明らかになった。大気中にはエアロゾルの表面や植物、土壌の表面など、弱酸性の条件が多く存在している。またテルペン類の中でも β -ピネンは分子量の大きいオリゴマーを作りやすいことが初めて明らかになった。これはオリゴマーの種となるカルボカチオンの構造によるものと考えられる。本研究成果から気体のテルペン類は二次生成有機エアロゾル(SOA)の種になるだけではなく、SOAの成長を促す働きをしていることが示唆された。実際に大気中で観測されるエアロゾルにはポリマー状の化合物が多く存在しており、本研究で明らかになったメカニズムでエアロゾルが生成・成長していると考えられる。このように本研究成果によって、従来の大気化学モデルの見直しが必要となる可能性がある。

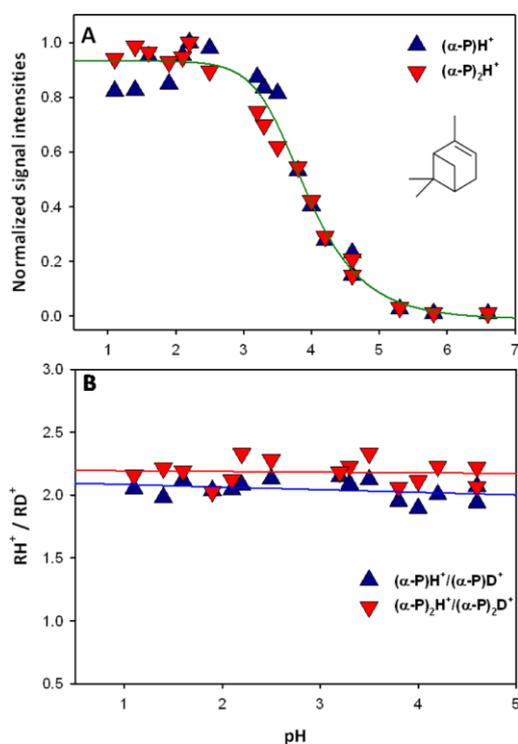


図2 弱酸性の微小液滴に気体の α -ピネンを吹き付けることで生成するカルボカチオンとダイマーのpH依存性

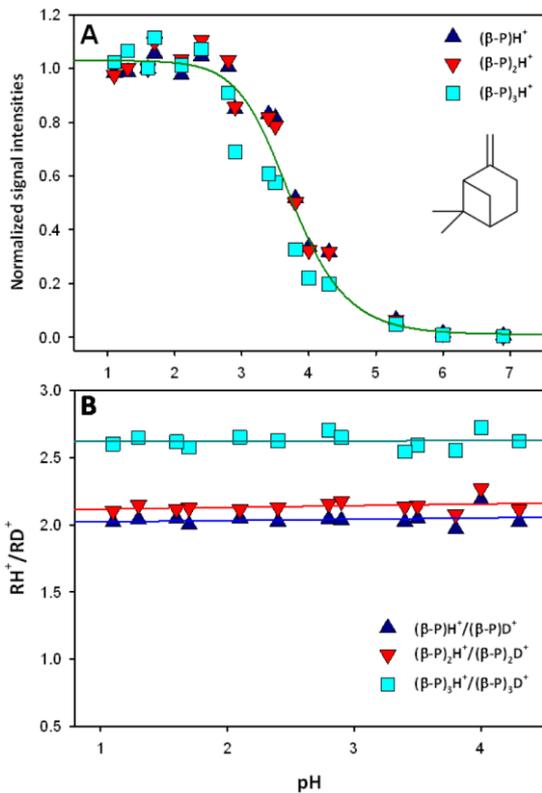


図3 弱酸性の微小液滴に気体のβ-ピネンを吹き付けることで生成するカルボカチオンとオリゴマーの pH 依存性

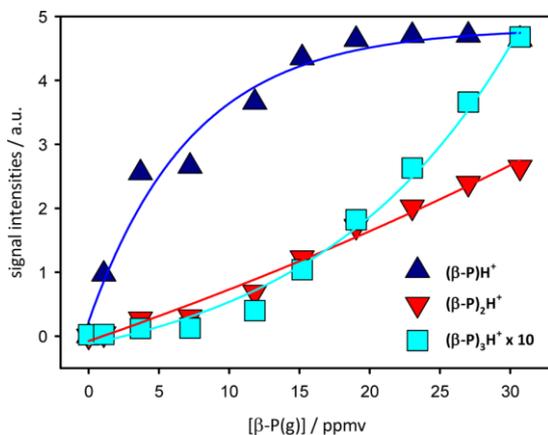


図4 弱酸性の微小液滴に気体のα-ピネンを吹き付けることで生成するカルボカチオンとダイマーの濃度依存性

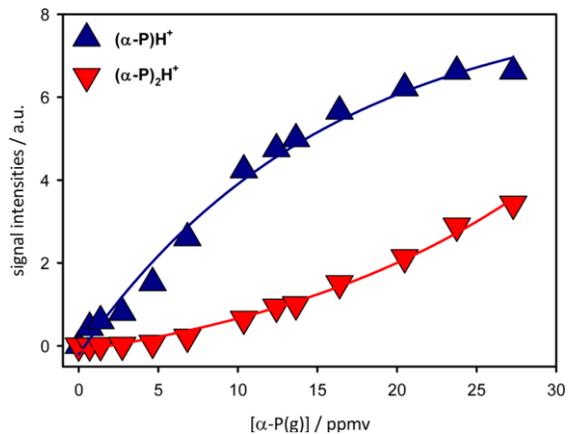


図5 弱酸性の微小液滴に気体のβ-ピネンを吹き付けることで生成するカルボカチオンとオリゴマーの濃度依存性

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 2 件)

1. S. Enami, H. Mishra, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, Protonation and oligomerization of isoprene on weakly acidic water - Implications for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 6027-6032. 査読有

2. S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi Dry deposition of biogenic terpenes via cationic oligomerization on environmental aqueous surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 3102-3108. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

1. S. Enami, テルペン類の未知のシンク：酸性表面への乾性沈着メカニズムの実験的解明, 第18回大気化学討論会, 福岡, 2012年, 1月6-8日.

2. S. Enami, H. Mishra, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, イソブレンの乾性沈着と気液界面におけるオリゴマー化現象の実験的解明, 第17回大気化学討論会, 宇治, 2011年, 10月 18-20日.

[その他]

ホームページ等

<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/eZ7dJ>

http://www.hakubi.kyoto-u.ac.jp/02_mem/h23/enami.html

<http://www.raisha.jst.go.jp/resercher/03/r03enami.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江波 進一 (ENAMI SHINICHI)

京都大学・白眉センター・准教授

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：