

研究報告書

「大気中および生体中の界面光反応のその場計測」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 江波 進一

1. 研究のねらい

科学技術の目的は人類がより幸福に暮らしていくために必要な知見・技術を構築することである。その大前提がある限り、我々にとって最も重要かつ深刻な大気環境問題は科学技術が解決すべき最重要テーマの一つである。特に地球規模の気候変動問題と、健康と直接に関連している大気汚染問題は、人類が直面している緊急に対策を要する課題である。我々の身の回りにおける環境の中で、もっとも興味深く、本質的な反応は界面で起きている。例えば、地球の気候変動に大きな影響を与えている大気エアロゾルは大気中でオゾンやヒドロキシルラジカルなどの反応性ガスと空気/エアロゾル境界相において不均一反応を起こす。その結果、大気エアロゾルは液相や気相中とは全く異なる反応によって常に変質し続け、その放射強制力を変化させている。放射強制力とは地球の気候に対して持つ放射の大きさのことで、正の放射強制力は温暖化に、負の放射強制力は冷却化に作用する。大気エアロゾルは基本的に負の放射強制力を持つため、地球の冷却化に寄与している。また人間が光化学スモッグの主要成分であるオゾンや PM2.5 を吸引すると肺の上皮被覆液界面で有害な界面特有の生成物が生じ、喘息などを引き起こす炎症の原因になっている可能性が近年報告されている。

このように地球の気候変動と大気汚染物質による人体への悪影響の問題の解決のために重要な鍵となるのが気体と液体の境界相で起こる界面反応である。特に界面で起こる光反応は反応性の高いラジカル種を生成するため重要であるが、これまでほとんど研究が進んでこなかった。界面に生成する短寿命のラジカル種を直接その場検出する手法が存在しなかったためである。本さきがけ研究では新規質量分析法と光分解用レーザーを組み合わせたこれまでにない界面光反応のその場計測手法を開発する。本手法で得られる情報は液体の表面部分厚さ 1nm 以下に存在する化学種のダイナミックな組成変化であり、大気環境化学や生化学など様々な分野で本質的役割を果たしている界面光反応・界面ラジカル反応の本質を解明する。またこのような新規界面光反応の研究によりこれまでにない新技術・新材料の創製にもつながる。

2. 研究成果

(1) 概要

新規質量分析法と光分解用レーザーを組み合わせたこれまでにない界面光反応のその場計測手法の開発に成功した。本手法で得られる情報は液体の表面部分厚さ 1nm 以下に存在する化学種のダイナミックな組成変化であり、大気中および生体中で鍵となる界面ラジカル反応のメカニズムが初めて解明された。前者の系では気候変動の鍵となる大気エアロゾルの気液界面に生成するペロキシラジカルを直接検出することに成功した。後者の系ではオゾンや

PM2.5を吸引したときに肺の表面で起こる界面活性タンパク質のラジカル酸化反応を直接測定することに成功した。また 1nm 以下という極めて薄い厚さの水の界面に生成する短寿命な化学種の濃度を自在に制御することができる全く新しい手法が開発された。

(2) 詳細

新規質量分析法と光分解用レーザーを組み合わせたこれまでにない界面光反応のその場計測手法の開発に成功した(図1)。

水のマイクロジェットを作り、オゾンと水蒸気を含むガスを放射する。また同時にレーザー光を照射することによってラジカルを発生させる。空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応が起きた後、マイクロジェットはすぐにネブライザーガスによって分解し、マイクロメートル以下のサイズの微小液滴となり、最終的に気相にイオンを放出する。その間約10～50マイクロ秒である。その過程でマイクロジェットの気液界面に存在する反応物・生成物のイオンが質量分析法で検出される。

本手法を大気エアロゾルに含まれる長鎖カルボン酸とヒドロキシル(OH)ラジカルの界面ラジカル反応、また実際の人間の肺に含まれる界面活性タンパク質 SP-B とOHラジカルの界面ラジカル反応へ応用した。反応性ガスには O_3/H_2O を用いた。光源は YAG レーザーの4倍波 266nm を用いた。 O_3 の 266nm 光分解によって生成する気相の $O(^1D)$ と H_2O の反応によってOHラジカルを発生させた。

OHラジカルと気液界面に存在する長鎖カルボン酸もしくは SP-B の気液界面反応をその場測定することに成功した。前者の反応系では気候変動の重要な鍵となるエアロゾルの気液界面に生成するペロキシラジカルを初めて直接検出することに成功した(図2)。OHラジカルがアルキル基のH原子を引き抜き、そこに酸素分子が付加してペロキシラジカルが生成すると考えられる。気液界面のペロキシラジカルがさらに反応し、カルボニルやアルコール

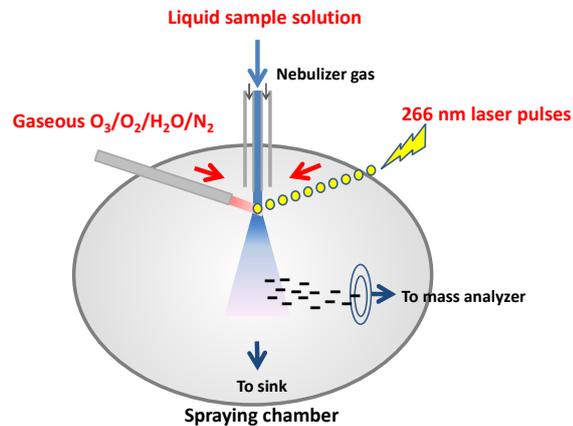


図1 気液界面で瞬時に起こる界面光反応を直接検出することができる新規手法の模式図

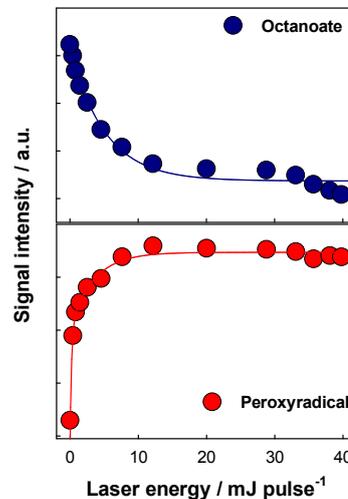


図2 地球の気候変動に影響を与えている大気エアロゾルの界面光ラジカル反応への応用。

に変化していく過程も初めて解明された。つまり地球の気候変動に影響を与えている大気エアロゾルの界面ラジカル反応のメカニズムを解明したことになる。また後者の反応系ではSP-B スルフェン酸中間体の直接検出など、肺に含まれる界面活性タンパク質のラジカルによる酸化メカニズムが初めて解明された(図3)。スルフェン酸中間体は様々な反応経路を取りうる鍵となる生体分子であり、今回初めて SP-B スルフェン酸が検出された。つまりオゾンや PM2.5 を吸引したときに肺の表面に生成するOHラジカルによる界面活性タンパク質の変質メカニズムが初めて明らかになった。このように光を用いることで、大気エアロゾルの界面ラジカル反応や生体表面に含まれる物質の界面酸化反応の研究が初めて可能になった。また 1nm 以下という極めて薄い厚さの水の界面に生成する短寿命な化学種の濃度を自在に制御することができる全く新しい手法が開発された(図4)。

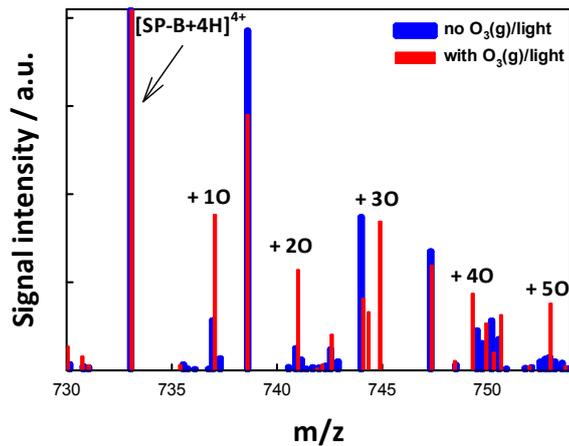


図3 オゾンや PM2.5 を吸引したときに肺の表面で起こる界面活性タンパク質のラジカル酸化反応への応用。気液界面に生成する SP-B スルフェン酸などの中間体を直接検出することに成功した。

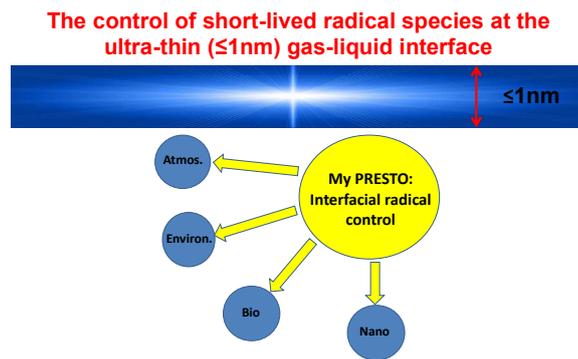


図4 1nm 以下という極めて薄い厚さの水の界面に生成する短寿命な化学種の濃度を自在に制御することができる全く新しい手法の開発。

3. 今後の展開

人間の肺の表面には界面活性タンパク質のほかにアスコルビン酸(ビタミンC)などの抗酸化物質が存在している。より実際の肺の表面に近い条件下で界面活性タンパク質がどのように気液界面で酸化されるかを調べる予定である。また肺の表面だけではなく、目や皮膚の表面、植物・農作物の表皮などに大気汚染物質が与える悪影響を分子レベルで調べる予定である。これらの研究は大気汚染物質の分子レベルでの健康影響評価のさきがけになる。このように光を用いることで、生体表面に含まれる物質の界面酸化反応の完全な解明といったブレイクスルーが見込まれる。さらに本技術は大気、環境、バイオの領域だけではなく、ナノ界面特性を活かした応用・発展が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究では新規質量分析法と光分解用レーザーを組み合わせたこれまでにない界面光反応のその場計測手法の開発に成功した。本手法で得られる情報は液体の表面部分厚さ1nm以下に存在する化学種のダイナミックな組成変化であり、大気中および生体中で鍵となる界面ラジカル反応のメカニズムが初めて解明された。また1nm以下という極めて薄い厚さの水の界面に生成する短寿命な化学種の濃度を自在に制御することができる全く新しい手法が開発された。当初の狙い通り、大気、環境、バイオ、ナノにまたがる学際的なブレイクスルーになったと評価している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

地球温暖化やPM2.5など、地球の気候変動や大気汚染物質による人体への影響に関心が集まっている。前者を理解する上で重要な反応は雲の形成過程で起こり、後者では肺の内部で起こる気体と液体の境界相での界面反応が鍵となる。このような化学反応は、界面に生成する短寿命のラジカル種を直接その場検出することが困難であることから、これまでほとんど研究が進んでいなかった。

江波研究者は、この課題を解決するために新規質量分析法と光分解用レーザーを組み合わせた界面光反応のその場計測手法の開発に取り組んだ。開発された手法で得られる情報は、液体の表面部分厚さ1nm以下に存在する化学種のダイナミックな組成変化であり、生体中や大気中での界面ラジカル反応のメカニズムに対する情報が得られた。前者の系では気候変動の鍵となる大気エアロゾルの気液界面に生成するペロキシラジカルを直接検出し、後者の系ではオゾンやPM2.5を吸引したときに肺の表面で起こる界面活性タンパク質のラジカル酸化反応を直接測定した。

既にある実験技術を新しい観点で組み合わせ、新しい情報を得る手法となることを示した。取り扱うことのできる界面反応は、様々な身近なところで起こっている基本的で重要な化学反応である。江波研究者の主張するように、開発した手法を気象、環境、バイオ、ナノなどが様々に関わる学際的な研究へと展開して貰いたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. <u>S. Enami</u> , Y. Sakamoto, A. J. Colussi, Fenton chemistry at aqueous interfaces, <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.</i> , 2014 , <i>111</i> , 623–628.
2. <u>S. Enami</u> , A. J. Colussi, Long-range Hofmeister effects of anionic and cationic amphiphiles, <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2013 , <i>117</i> , 6276–6281.
3. <u>S. Enami</u> , A. J. Colussi, Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films, <i>J. Chem. Phys.</i> , 2013 , <i>138</i> , 184706 (6 pages).
4. <u>S. Enami</u> , 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.
5. S. Enami, H. Mishra, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 154707 (5 pages).

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

S.Enami

「エアロゾルの気液界面でおこる化学反応機構の解明」

第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会

Kyoto (Japan), **2013**, AUG 27–29.

S.Enami

「水の界面におけるプロトン移動反応の実験的研究」

東北大学大学院理学研究科化学専攻セミナー

Sendai (Japan), **2011**, OCT 25.

国際学会口頭発表

S. Enami

“Hydronium at the air–water interface is a superacid”

29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics

Sendai (Japan), **2013**. JUN 5–7.

S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi

“Proton transfer reaction at the air–water interface”

Workshop on Interstellar Matter 2012

Sapporo (Japan), **2012**. OCT 17–19.

S. Enami

“Direct observation of Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions”

28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics

Fukuoka (Japan), **2012**. JUN 6–8.

プレスリリース

「水の界面で起こるフェントン反応のメカニズムを解明 –Fe(IV)=O 中間体の直接検出に成功–」2014 年1月6日

新聞報道

「京大、120 年来の謎だった水の界面で起こる「フェントン反応」の機構を解明」

2014 年1月10日 マイナビニュース、Yahoo!ニュース