

大気エアロゾルの「老化」のメカニズムを探る*

江波 進一**

Photochemical aging of atmospheric aerosols*

Shinichi Enami**

概要

大気エアロゾルは、大気中においてオゾンやヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)などによって酸化され、常に変質し続けている。この「エイジング」過程の解明は、大気においてエアロゾルが果たしている役割を正しく理解する上で特に重要である。しかし、従来の室内実験では現象論的な研究にとどまり、エイジング機構の本質的な理解はほとんど進んでこなかった。これは、空気—大気エアロゾルの境界相で起こる不均一反応を直接に“その場”測定できる手法がなかったのが一因である。本総説では質量分析法を応用した新しい実験手法を用いた大気エアロゾルの不均一酸化過程の研究について紹介する。

1. はじめに

地球の大気に浮遊する雲や海塩粒子などの大気エアロゾルは、地球の気候変動を理解する上で鍵となる重要な物質である。代表的な大気汚染物質である PM2.5 も大気エアロゾルの一種である。このような大気エアロゾルは気体のオゾンや OH ラジカルなどと不均一反応を起こし、常に変質し続けている¹⁾。気体のオゾンは大気エアロゾル中に含まれる C=C 二重結合を持つ有機化合物や鉄イオン(Fe²⁺)などの遷移金属イオンと反応する^{2,3)}。また OH ラジカルは大気エアロゾルに含まれる飽和炭化水素を持つ長鎖のカルボン酸などの安定な化学種を酸化する⁴⁻⁶⁾。このような「エイジング (老化)」によって大気エアロゾルは組成や粒径などが変化し、その結果、放射強制力や毒性なども同時に変化している。例えば植物から放出されるテルペン類は大気エアロゾルに取り込まれた後、オゾンによって酸などに変換される⁷⁻⁹⁾。これらの生成した酸は大気エアロゾルのサイズの成長につながる。また C=C 二重結合を持つ有機化合物の一部はオゾンとの不均一反応によってオゾニドと呼ばれる人体や農作物に有害な化合物に変換される^{2,10)}。オゾニドを含む大気エアロゾル、特にサイズの小さい PM2.5 を吸引することで肺に深刻なダメージが起きることが予想されている。また有機物によってコーティングされたエアロゾルは気体の OH ラジカルと不均一反応を起こすことで親水性が増加し、より多くの水分子を取り込むようになる¹¹⁾。このようなエイジング機構の解明は大気エアロゾルが地球の気候変動と人類の健康に与える影響を理解する上で重要である (図 1)。このような不均一反応が起こる「場」は空気—大気エアロゾルの気液境界相である。気液境界相はその他の媒体とは本質的に異質な媒体である。例えば、気液境界相では特定のイオンが濃縮されて存在し、そこでの反応速度は液中と比較して 10³ 倍以上促進される例も報告されている^{3,12)}。大気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¹³⁾、その膨大かつ未知の反応場への理解は重要である。

* 2015 年 7 月 12 日作成

** 〒606-8301 京都市左京区吉田牛ノ宮町 京都大学白眉センター(京都大学生存圏研究所 連携教員).
E-mail: enami.shinichi.3r@kyoto-u.ac.jp



図 1：大気エアロゾルのエイジング（老化）は地球の気候変動と大気汚染問題に密接に関連する

2. 気相と液相の境界で起こる「不均一」な酸化反応を直接測定する手法

従来の室内実験研究は、連続液滴法や濡れ壁反応管法などを用いた取り込み係数の導出にとどまり、不均一反応機構そのものの理解はあまり進んでこなかった¹⁴⁾。これは、空気—大気エアロゾルの境界相（界面）で起こる不均一反応を直接的に“その場”測定できる実験手法がなかったのが一因である。特にラジカルを含む不均一反応はその測定が難しく、その反応機構はほとんどわかっていない。著者らは液滴の分解過程と質量分析法を応用した、厚さ約 1 nm の水の界面で起こる反応をその場測定することができる新規実験手法を考案した（図 2）^{5,15)}。ネブライザーによって測定したいサンプル（溶液）のマイクロジェット（噴流）を作り、その垂直方向から反応性ガスを放射する。空気/マイクロジェットの気液界面で反応が起きた後、マイクロジェットは約 10 マイクロ秒後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。この気相のイオンを質量分析法で検出する。この結果、初期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。本手法は水のマイクロジェットの気液界面（厚さ約 1 nm）で起こるダイナミックな組成変化を常温・大気圧で直接調べることができる¹⁶⁾。

この研究手法には以下の特徴がある。

- (I) 界面選択性
- (II) 常温常圧測定
- (III) その場検出
- (IV) 短時間
- (V) 高感度
- (VI) 高い同定能力

これらの特徴は従来の手法にはない画期的なものであり、気液界面で瞬時に起こる化学反応を直接追跡できる。この手法は海塩エアロゾルとオゾンの不均一反応の研究や水滴の表面の酸性度/塩基性度に関する研究などに応用されてきた¹⁶⁾。

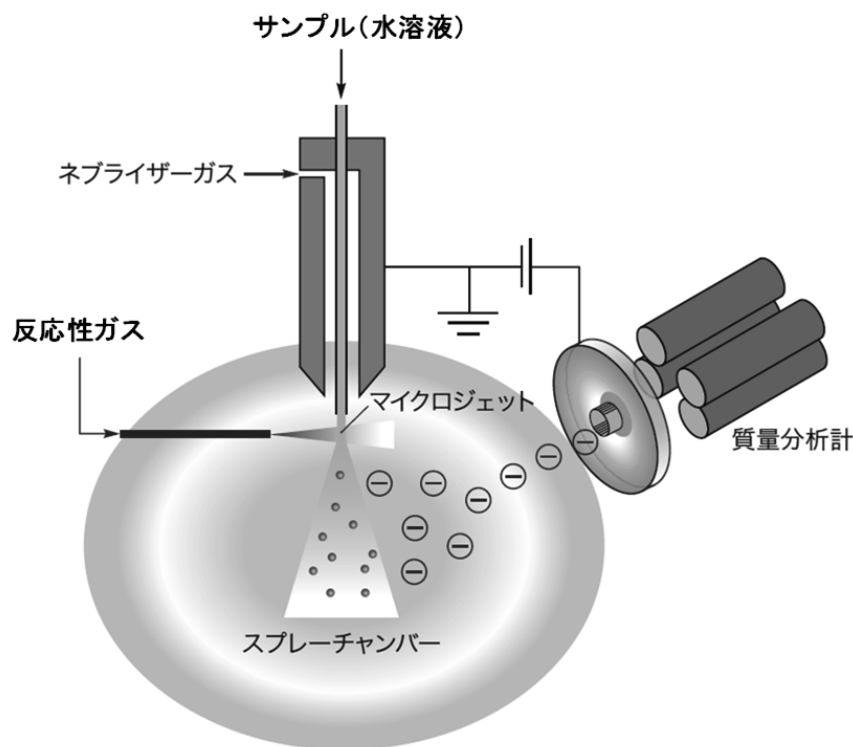


図2：気相と液相の境界で起こる不均一な反応を直接測定する手法

3. 大気エアロゾルのエイジング過程を分子レベルで解明する

3.1 鉄イオンを含む大気エアロゾルのエイジング過程

大気中の雲を構成する微小な水滴に含まれている二価の鉄イオン Fe(II) はフェントン反応 $[\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2]$ とフェントン様反応 $[\text{Fe(II)} + \text{O}_3]$ によって反応性の高い化学種となることで、水滴中の有機化合物などを酸化し、酸などに変換する働きをしている¹⁷⁾。つまりフェントン反応が雲の酸化能力を決定する一因となっている。フェントン反応は大気化学だけではなく、生化学、水質改善技術など様々な分野で重要な役割を果たしている。ヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) ができるという従来の反応経路に対して、近年、不安定な四価の鉄である Fe(IV)=O (オキソフェリル中間体) ができるという新しい反応経路が提案されており、研究者の間で論争が起こっていた¹⁸⁾。 OH ラジカルは反応性が非常に高く、酸化力が最も高いラジカルの一つであり、ほぼあらゆる化合物と反応する。 Fe(IV)=O は OH ラジカルとは異なる独自の反応性を持つため、どちらが起こっているのかが問題となる。大気中の空気-雲の水滴界面や生体内での細胞膜-水界面など、我々の身の回りに多く存在している水の界面で起こっている「界面フェントン反応」は特に重要であるが、その反応機構はこれまで全くわかっていなかった。

我々はネブライザーによって塩化鉄(II)(FeCl_2)を含む水のマイクロジェットを作り、その垂直方向から過酸化水素ガス(H_2O_2)もしくはオゾンガス (O_3) を吹き付け、 Fe^{2+} とこれらの反応性ガスの反応によって気液界面に生成する中間体・生成物を瞬時に質量分析法で検出した。その結果、気液界面で起こるフェントン反応とフェントン様反応はバルク中に比べて千倍以上速く進行し、 Fe(IV)=O が支配的に生成することを見出した³⁾。また OH ラジカルの捕捉剤である tert -ブチルアルコールを大過剰加えても反応物・生成物の質量スペクトルが変化しないことから、液中の反応機構とは異なり、気液界面では

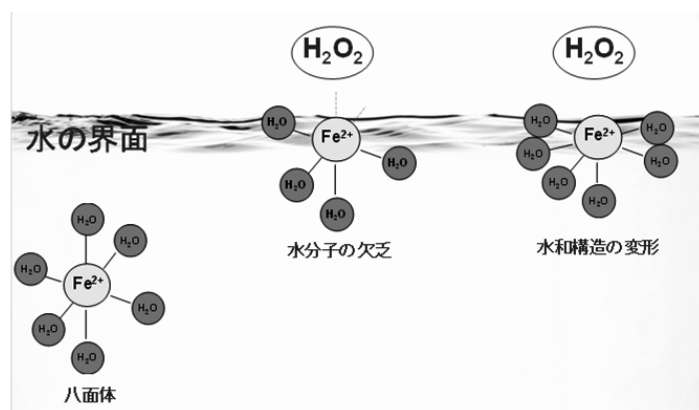


図3：水の界面で起こるフェントン反応のメカニズム

OHラジカルは生成せず、二電子酸化（O原子移動）反応が主として起こることが明らかになった。二価の鉄イオンは水中では6つの水分子による水和によって安定に存在しているが、水の界面では水分子そのものが不足しているか、もしくは水和構造が歪んでいるために、過酸化水素やオゾンが鉄（II）イオンの中心部に入りやすくなるためと考えられる（図3）。フェントン反応は大気における雲の酸化能力を決定し、生体内ではガン化や老化の主因とされ、さらに水質改善技術にも広く用いられているため、本結果が与えるインパクトは大きい^{19,20)}。大気中の雲の水滴界面では過酸化水素と鉄イオンが予想よりも速く反応しFe(IV)=Oを生成するため、これまでのOHラジカルの生成のみを仮定してきた大気モデルの再構築が必要になると考えられる。

3.2 ジカルボン酸を含む大気エアロゾルのエイジング過程

ジカルボン酸は大気エアロゾル中に最も多く含まれている酸の一つであり、その不均一反応による変質プロセスの理解は大気エアロゾルのエイジング機構を解明する上で特に重要である²¹⁾。例えば、近年の観測結果によると人為的影響の少ない海洋上のエアロゾル中にシュウ酸などの分子量の小さいジカルボン酸が予想外に多く含まれていることが明らかになった²²⁾。これらの分子量の小さいジカルボン酸はOHラジカルによる長鎖のジカルボン酸の不均一反応によって生成している可能性がある。これまで大気エアロゾルに含まれるジカルボン酸は大気に放出された揮発性有機化合物(VOC)の最終生成物であると考えられてきた。上述の手法に光分解用レーザーを組み合わせた界面光ラジカル反応のその場計測手法を用いて、大気エアロゾルの主成分である各種ジカルボン酸と気相のOHラジカルの不均一反応研究を行った^{4,5)}。その結果、気液界面においてペロキシラジカル(ROO•)中間体を直接検出し、気液界面特有の酸化機構を解明することに成功した。ROO•は非常に速い($k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)自己反応によってアルコールとカルボニル、過酸化物、そして炭素鎖が一つ短くなった新たなジカルボン酸を生成することを見出した（図4）。また、シュウ酸やマロン酸などの分子量の小さいジカルボン酸は親水性であり、その反応性も低いことから気体のOHラジカルによる酸化を受けにくいことがわかった。この新しく得られた知見によって、分子量の小さいジカルボン酸が大気エアロゾルに蓄積されていく現象が説明できるようになった。大気エアロゾルの主成分であるジカルボン酸の不均一反応による酸化・分解プロセスが明らかになり、地球の気候変動に影響を与えている大気エアロゾルのエイジング過程の本質的理解に近づいた。今後、大気化学におけるフィールド観測データの新解釈や新しい大気モデルの構築につながることを期待される。

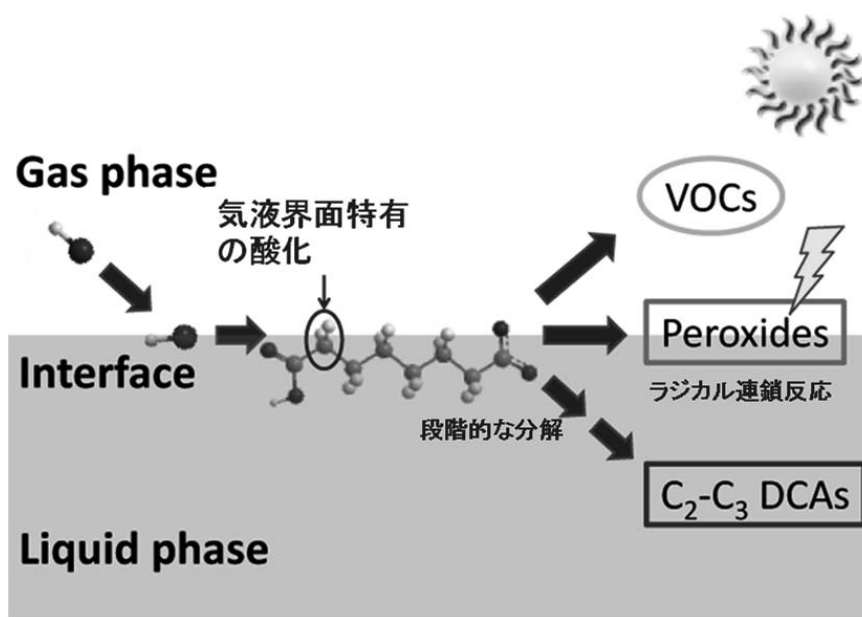


図 4: 大気エアロゾルの主成分ジカルボン酸の気体 OH ラジカルによる酸化メカニズム

4. おわりに

大気エアロゾルのエイジング機構の解明は地球の気候変動やPM2.5の人体への影響を理解する上で重要である。これまでの実験は現象論的な研究にとどまっていたが、新しい実験手法の確立により、その機構が分子レベルで明らかになりつつある。今回紹介したように大気エアロゾルに含まれる鉄イオンは水の界面では水中とは異なる反応性・酸化反応機構を示し、また大気エアロゾルの主成分である有機物も気液界面特有の酸化過程を経て分解していく。大気化学の総括的な理解には気相や液相といった均一な系だけではなく、気液界面のような不均一な場で起こる複雑な化学・物理現象の解明が必須である。複雑な系であればあるほど、素反応に立ち返った基礎研究がますます重要になってくると考える。

参考文献

- 1) Ravishankara, A. R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science* **1997**, 276, 1058-1065.
- 2) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Acidity enhances the formation of a persistent ozonide at aqueous ascorbate/ozone gas interfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, 105, 7365-7369.
- 3) Enami, S.; Sakamoto, Y.; Colussi, A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, 111, 623-628.
- 4) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Stepwise Oxidation of Aqueous Dicarboxylic Acids by Gas-Phase OH Radicals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 527-534.
- 5) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. In Situ Mass Spectrometric Detection of Interfacial Intermediates in the Oxidation of RCOOH(aq) by Gas-Phase OH-Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 4130-4137.
- 6) George, I. J.; Abbatt, J. P. D. Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 713-722.

- 7) Enami, S.; Mishra, H.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Protonation and oligomerization of gaseous isoprene on mildly acidic surfaces: Implications for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6027-6032.
- 8) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Dry Deposition of Biogenic Terpenes via Cationic Oligomerization on Environmental Aqueous Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3102-3108.
- 9) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Prompt formation of organic acids in pulse ozonation of terpenes on aqueous surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2374-2379.
- 10) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. How phenol and alpha-tocopherol react with ambient ozone at gas/liquid interfaces. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7002-7010.
- 11) George, I. J.; Abbatt, J. P. D. Chemical evolution of secondary organic aerosol from OH-initiated heterogeneous oxidation. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 5551-5563.
- 12) Knipping, E. M.; Lakin, M. J.; Foster, K. L.; Jungwirth, P.; Tobias, D. J.; Gerber, R. B.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science* **2000**, *288*, 301.
- 13) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*; 2nd ed.; Wiley: Hoboken, N.J., 2006.
- 14) Davidovits, P.; Kolb, C. E.; Williams, L. R.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R. Update 1 of: Mass Accommodation and Chemical Reactions at Gas-Liquid Interfaces. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR76-PR109.
- 15) Enami, S.; Colussi, A. J. Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184706.
- 16) Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A. New mass spectrometry techniques for studying physical chemistry of atmospheric heterogeneous processes. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *32*, 128-170.
- 17) Deguillaume, L.; Leriche, M.; Chaurnerliac, N. Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. *Chemosphere* **2005**, *60*, 718-724.
- 18) Groves, J. T. High-valent iron in chemical and biological oxidations. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 434-447.
- 19) 江波進一 解説: 水界面で起こるフェントン反応のメカニズム-直接測定を可能にした独創的手法とは-. *化学* **2014**, *69*, 44-48.
- 20) 「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」. *マイナビニュース* **2014/1/10**.
- 21) Fu, P.; Kawamura, K.; Usukura, K.; Miura, K. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. *Marine Chem.* **2013**, *148*, 22-32.
- 22) Bikkina, S.; Kawamura, K.; Miyazaki, Y.; Fu, P. Q. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene. *Geophys. Res. Lett.* **2014**, *41*, 3649-3657.