1C20

大気中および生体中で起こる界面ラジカル反応機構の解明

（京大・白眉 [1]，京大・生存研 [2]）江波進一 [1,2]

Interfacial radical reactions in the atmosphere and living system

（The Hakubi Center, Kyoto Univ.[1]，RISH, Kyoto Univ.[2]）Shinichi Enami[1,2]

[序]　大気エアロゾルは気相のヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)との反応によって常に変質している。この不均一な反応が起こる「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 10^3 倍以上促進される例も報告されている [1]。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、その膨大かつ未知の反応場への理解は重要である。

一方、人間が PM2.5 やオゾンなどの大気汚染物質を吸い込むと肺の表面に OH ラジカルが発生することが知られている [2]。我々の肺は厚さ約 100nm の肺上皮被覆液(ELF)で守られている。ELF にはグルタチオンなどの抗酸化物質のほかに、界面活性タンパク質(SP)が含まれている。これらの化合物が大気汚染物質の吸引により発生する OH ラジカルとどのように反応し、その機能が失活しているかはよくわかっていない。本研究では新規質量分析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、大気エアロゾル表面、および肺の表面で起こる OH ラジカルによる不均一反応の研究を行った。

[実験]　水のマイクロジェットを作り、オゾンと水蒸気を含む混合ガスを放射する。同時にパルスレーザー光を照射することによって OH ラジカルをその場で発生させ、空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応を起こす。

$O_3\,(g) + 266\text{nm} \rightarrow O(^1D) + O_2$

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH(g)$

$OH(g) + \text{reactant}\,(aq) \rightarrow \text{products}$

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(図１)。その過程でマイクロジェットの

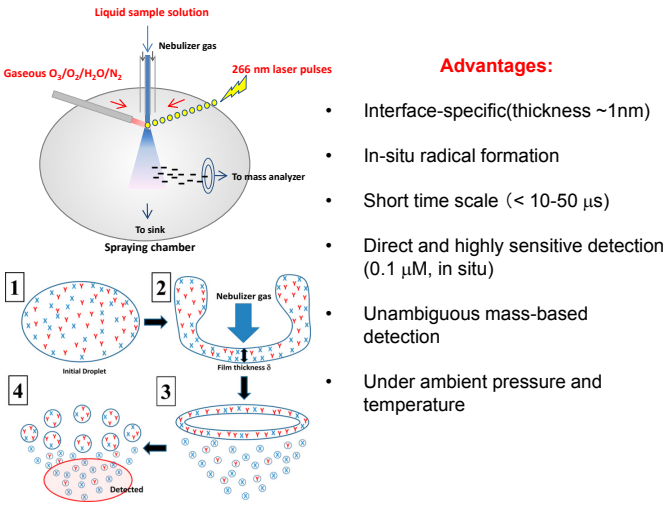

図 1 Schematic diagram of present experimental setup, the mechanism of ion detection from a droplet, and the advantages of the technique.

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[3]。本手法を用いて、大気エアロゾルの主成分であるジカルボン酸（液）と OH ラジカル（気）、また ELF 中に含まれるペプチド（液）と OH ラジカル（気）の不均一反応の研究を行った。

[結果と考察]　ジカルボン酸 HOOC-R_n-COOH (n = 0-6)と気相の OH ラジカルの不均一反応研究を行った結果、OH ラジカルは水の最表面に付着し、HOOC-R_n-COOH と気液界面において反応し、ペロキシルラジカル(ROO•)中間体を生成することが明らかになった（図２）[4]。ROO•は非常に速い($k > 10^9$ M^{-1} 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。またシュウ酸(n = 0)やマロン酸(n = 1)などの分子量の小さいジカルボン酸は親水性であることから気体の 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。

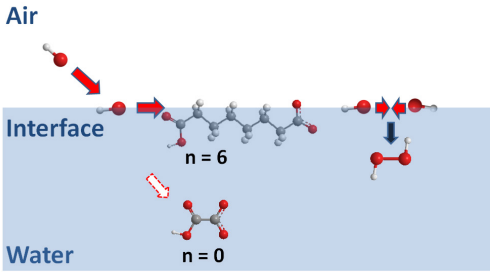

図 2 Mechanism of the reaction of HOOC-R_n-COOH with OH at the air-water interface.

また ELF 中に含まれる各種ペプチド(還元型グルタチオン、酸化型グルタチオン、界面活性タンパク質 SP-B_{1-25})と気相の OH ラジカルの不均一反応研究を行った結果、気液界面に生成するスルフェン酸中間体を直接検出することに成功した。気液界面では H 原子の引き抜き反応よりも OH 付加反応が優勢であることを示唆している。スルフェン酸中間体はジスルフィド結合を結ぶため、大気汚染物質を吸引したときに ELF に生成する OH ラジカルによってペプチド本来の機能が失われている可能性がある。

[参考文献]

(1) Enami, S.; Sakamoto, Y.; Colussi, A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 623-628.

(2) Charrier, J. G.; Anastasio, C. Impacts of antioxidants on hydroxyl radical production from individual and mixed transition metals in a surrogate lung fluid. *Atmos. Envrion.* **2011**, *45*, 7555-7562.

(3) 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.

(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.