

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

(国立環境研究所¹) ○江波進一¹

Mass Spectrometric Study on Heterogeneous Radical Reactions

(National Institute for Environmental Studies¹) ○Shinichi Enami¹

[序] 地球環境には気相・液相・固相，そしてそれらの境界相（界面）を含む複数の相 (Multiphase) が複雑に関与する「不均一な」系が数多く存在する。地球の気候変動に影響を与えている大気エアロゾル (PM_{2.5} に代表される空气中に浮遊する微粒子) の化学や，また生体内・生体表面で起こる反応の多くが不均一な系で起きている (Figure 1)。このような不均一反応が起こる代表的な反応場が空気-水の界面などの気液界面である。大気に存在する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 倍以上になる。また代表的な生体表面であるヒトの肺胞の総表面積は 70 m² になる。これらの膨大かつ特殊な反応場で起こる反応機構の分子レベルでの理解は重要である。しかし，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 γ (気体分子の液体への衝突数に対する気体分子の消失数の比) の導出にとどまり，不均一反応機構の理解はあまり進んでこなかった。これは，空気-水の界面で起こる反応を直接的に“その場”測定できる手法がなかったのが一因である。特にラジカルや原子を含む不均一反応はその測定が難しく，その反応メカニズムはほとんどわかっていなかった。

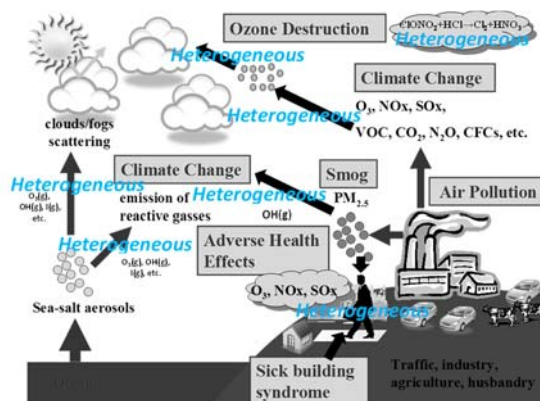


Figure 1. Heterogeneous (or multiphase) reactions play key roles in the atmosphere and relevant environments.

しかし，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 γ (気体分子の液体への衝突数に対する気体分子の消失数の比) の導出にとどまり，不均一反応機構の理解はあまり進んでこなかった。これは，空気-水の界面で起こる反応を直接的に“その場”測定できる手法がなかったのが一因である。特にラジカルや原子を含む不均一反応はその測定が難しく，その反応メカニズムはほとんどわかっていなかった。

[不均一ラジカル反応機構の研究]

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開発し¹，いくつかの反応系に応用した。ここでは不均一 OH ラジカル反応のその場計測手法について説明する。マイクロジェットにオゾンと水蒸気を含む反応性ガスを吹き付け，同時に 266nm (YAG 4 倍波，8 ns duration) のパルスレーザー光を照射す

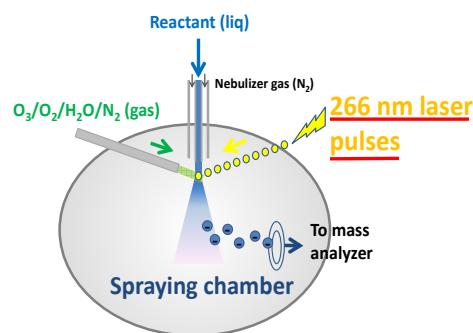


Figure 2. Schematic diagram of the experimental method for in-situ detection of heterogeneous OH-radical reactions.

る。マイクロジェット、反応性ガス、レーザー光の3点交わる点においてOHラジカルが発生する (Figure 2)。OHラジカルはマイクロジェットの気液界面に存在する反応物と気液界面において反応し、その中間体・生成物が質量分析計で検出される。本手法を用いて有機エアロゾルに多く含まれるカルボン酸と気体OHラジカルの不均一反応を測定した¹⁻²。ペロキシラジカルや過酸化物を直接検出することに成功し (Figure 3)、その反応機構を明らかにした。その他にも植物由来の2次生成エアロゾルの主成分であるピノン酸³、海洋エアロゾルの主成分であるジメチルスルホキシド(DMSO)⁴、北京のPM_{2.5}中に高濃度含まれている安息香酸⁵、肺上皮被覆液に含まれる抗酸化物質であるグルタチオン⁶のOHラジカルによる不均一酸化反応をそれぞれ直接測定し、その反応機構を明らかにした。またOHラジカル以外にも、ヨウ素原子(I-atom)⁷、Criegee中間体(RR'COO)⁸⁻¹⁰が関与する不均一反応についても研究を行い、その反応機構を解明した。本講演ではこれらの結果をもとに、水の界面で起こる不均一反応の本質について議論する。

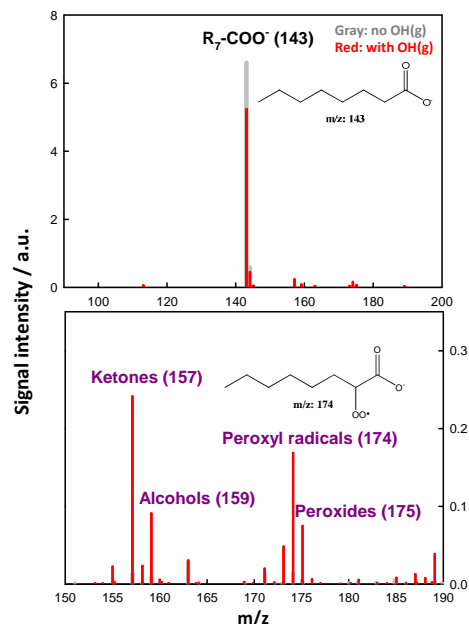


Figure 3. Negative ion mass spectra of 0.1 mM octanoic acid microjets exposed to O₃(g) in O₂(g)/H₂O(g)/N₂(g) mixtures at 1 atm and 298 K. Gray: laser off. Red: under 40 mJ, ~8 ns pulses (at 10 Hz) of 266 nm radiation.

[参考文献]

- [1] Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4130-4137.
- [2] Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 527-534.
- [3] Enami, S.; Sakamoto, Y., *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3578-3587.
- [4] Enami, S.; Sakamoto, Y.; Hara, K.; Osada, K.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 1834-1843.
- [5] Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31505-31512.
- [6] Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3935-3943.
- [7] Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6242-6248.
- [8] Enami, S.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5175-5182.
- [9] Enami, S.; Colussi, A. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17044-17051.
- [10] Enami, S.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1615-1623.