

令和元年6月19日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05328

研究課題名(和文)大気エアロゾルの光化学的エイジング過程の解明

研究課題名(英文)Elucidation of photochemical aging process of atmospheric aerosol

研究代表者

江波 進一 (ENAMI, SHINICHI)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・主任研究員

研究者番号：00589385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾルの主成分とOHラジカルの不均一反応の研究を行った。その結果、気液界面に生成するペロキシラジカルなどを世界で初めて直接検出することに成功し、気液界面特有の反応メカニズムを解明した。さらに気液界面におけるクリーギー中間体の反応生成物である過酸化物を初めて直接測定することに成功した。その結果、テルペン由来のクリーギー中間体はカルボン酸や糖類と選択的に反応することが明らかになった。このように、独自の実験手法を開発することにより、大気エアロゾルの不均一変質メカニズムを解明することに成功し、予想を超える成果を挙げる事ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球の気候変動に重要な影響を与えている空気中に浮遊する微粒子(エアロゾル)は気相の反応物と気液界面で反応を起こし、その結果、エアロゾルの放射強制力(気候に対して与える放射の大きさ)や生体への毒性が常に変化している。これまで測定できなかった気液界面に生成する中間体を検出できる新規手法を用いて、大気エアロゾルの光化学的エイジングのメカニズムを解明することに成功した。その結果、地球の気候変動予測の精度向上とPM2.5(Particulate Matter 2.5, 粒径が2.5マイクロメートル以下の粒子状物質)のヒトへの毒性評価の向上に大きく貢献した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully elucidated the reaction mechanisms involving peroxy radicals, Criegee intermediates, and carbocations occurring at the gas-liquid aerosol, that help us to understand atmospheric multiphase chemistry. We published 24 papers including: Qiu et al. Environ. Sci. Technol., 2019, DOI: 10.1021/acs.est.9b00364., Enami et al. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8, 1615, Enami et al. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8, 3888, Enami et al. Environ. Sci. Technol., 2016, 50, 1834, Enami et al. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 3935, Enami et al. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 527. These results will have impact on elucidation of aging processes of atmospheric aerosol.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 界面 表面 大気化学 気候変動 PM2.5 毒性 中間体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球の気候変動とヒトへの健康影響の両面で重要である大気エアロゾルは、気相の成分による不均一反応によって常に変質し続けている。特にオゾンや OH ラジカルなどによる「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、従来の室内実験研究では光化学的エイジング機構の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(界面)で起こるラジカル反応を直接に“その場”測定できる手法がなかったのが一因である。本研究では新規質量分析法と分解光レーザーを応用した画期的な実験手法を用いて、従来の手法では明らかに出来なかったヒドロキシルラジカルなどによる大気エアロゾルの不均一酸化過程の機構を分子レベルで解明する。

2. 研究の目的

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酸化を受けることで常に変質している。この変質プロセスは「不均一」であり、大気で起こる不均一反応機構の解明は地球の気候変動予測と健康影響評価の両面において極めて重要である。特にエアロゾルの気液界面に生成するペロキシラジカルやクリーギー中間体(カルボニルオキシドの一種)が関与する反応は重要であると予想されてきたが、その反応機構はほとんどわかっていなかった。これは、空気/大気エアロゾルの境界相(界面)で起こる反応を直接に“その場”測定できる手法がなかったのが一因である。本研究では新規質量分析法と分解光レーザーを応用した画期的な実験手法を用いて、従来の手法では明らかに出来なかった大気エアロゾルの不均一酸化過程の機構を分子レベルで解明する。

3. 研究の方法

不均一ラジカル反応測定手法を用いて、大気エアロゾル中の重要成分と気相の OH ラジカル・オゾンなどの不均一反応機構を分子レベルで研究する。気液界面に生成するラジカルなどの中間体を新規質量分析法で検出することで、そのメカニズムを解明する。本提案研究が完成すると、大気エアロゾルのエイジング過程の分子機構が初めて詳細に解明されることになり、大気環境化学における大きなブレイクスルーとなる。

4. 研究成果

大気エアロゾルの主成分であるシスピノン酸、ジカルボン酸、安息香酸などの界面活性なカルボン酸と OH ラジカルの不均一反応の研究を行った。その結果、気液界面に生成するペロキシラジカルを世界で初めて直接検出することに成功し、気液界面特有の反応メカニズムを解明した。また肺上皮被覆液に含まれる代表的な抗酸化物質グルタチオンと OH ラジカルの不均一反応でも、気液界面の特異性に由来すると考えられるチオール基と OH ラジカルの強い相互作用が示唆された。本研究において気液界面におけるグルタチオンスルフェン酸を世界で初めて直接検出した。また水の界面におけるヨウ素原子-ハロゲン化物イオンの反応メカニズムを世界で初めて解明した。さらに気液界面におけるクリーギー中間体の反応生成物である過酸化物を初めて直接測定することに成功した。その結果、テルペン由来のクリーギー中間体はカルボン酸や糖類と選択的に反応することが明らかになった。気液界面で起こる不均一反応の特異性は、水の界面における水分子密度の急激な減衰と、界面を好む特定の化学種(OH ラジカル、ヨウ化物イオン、長鎖のカルボン酸など)の存在に起因すると結論付けた。独自の実験手法を開発することにより、大気エアロゾルの不均一変質メカニズムを解明することに成功し、予想を超える成果を挙げることができた。本成果は *Environ. Sci. Technol.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, *J. Phys. Chem. A*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* などの国際誌において論文発表した(計 24 報 うち筆頭著者 14 報、コレスポンディングオーサー 19 報)。また本成果を評価され、World Cultural Council Special Recognitions(世界文化理事会特別表彰)(2019)、分子科学会奨励賞(2016)、クリタ水・環境科学研究優秀賞(2016)、鉄鋼環境基金第 6 回助成研究成果表彰理事長賞(2015)を受賞した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 24 件)

1. J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, S. Enami
Interfacial vs bulk ozonolysis of nerolidol
Environ. Sci. Technol., 査読有 2019, 53, 5750-5757.
2. S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi
Iodide accelerates the processing of biogenic monoterpene emissions on marine aerosols
ACS Omega, 査読有 2019, 4, 7574-7580. 査読有
3. A. J. Colussi, S. Enami
Comment on “The chemical reactions in electrosprays of water do not always correspond to those at the pristine air–water interface”
Chem. Sci., 査読有 2019, in press.
4. A. J. Colussi, S. Enami
Detecting intermediates and products of fast heterogeneous reactions on liquid surfaces via online mass

spectrometry

Atmosphere, 査読有 **2019**, *10*, 47 (15 pages).

5. S. Enami, S. Ishizuka, A. J. Colussi

Chemical signatures of surface microheterogeneity on liquid mixtures

J. Chem. Phys., 査読有 **2019**, *150*, 024702 (8 pages).

6. S. Enami, A. J. Colussi

OH-radical oxidation of lung surfactant protein B on aqueous surfaces

Mass Spectrom. (Tokyo), 査読有 **2018**, *7*, S0077.

7. S. Ishizuka, A. Matsugi, T. Hama, **S. Enami**

Chain-propagation, chain-transfer, and hydride-abstraction by cyclic carbocations on water surfaces

Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有 **2018**, *20*, 25256-25267.

8. J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, A. J. Colussi, **S. Enami**

Reactivity of monoterpene Criegee intermediates at gas-liquid interfaces

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2018**, *122*, 7910-7917.

9. J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, **S. Enami**

Reactions of Criegee intermediates with benzoic acid at the gas/liquid interface

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2018**, *122*, 6303-6310.

10. S. Ishizuka, T. Fujii, A. Matsugi, Y. Sakamoto, T. Hama, **S. Enami**

Controlling factors of oligomerization at the water surface: Why is isoprene such a unique VOC?

Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有 **2018**, *20*, 15400-15410.

11. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, **S. Enami**, T. Shimoaka, T. Hasegawa

In situ nondestructive analysis of *Kalanchoe pinnata* leaf surface structure by polarization-modulation infrared reflection-absorption spectroscopy

J. Phys. Chem. B, 査読有 **2017**, *121*, 11124-11131.

12. M. Shiraiwa, K. Ueda, A. Pozzer, G. Lammel, C. J. Kampf, A. Fushimi, **S. Enami**, A. M. Arangio, J.

Fröhlich-Nowoisky, Y. Fujitani, A. Furuyama, P. S. J. Lakey, J. Lelieveld, K. Lucas, Y. Morino, U.

Pöschl, S. Takahama, A. Takami, H. Tong, B. Weber, A. Yoshino, K. Sato

Aerosol health effects from molecular to global scales

Environ. Sci. Technol., 査読有 **2017**, *51*, 13545-13567.

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

Criegee intermediates react with levoglucosan on water

J. Phys. Chem. Lett., 査読有 **2017**, *8*, 3888-3894.

14. S. Enami, A. J. Colussi

Reactions of Criegee intermediates with alcohols at air-aqueous interfaces

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2017**, *121*, 5175-5182.

15. S. Enami, A. J. Colussi

Efficient scavenging of Criegee intermediates on water by surface-active *cis*-pinonic acid

Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有 **2017**, *19*, 17044-17051.

16. S. Enami, A. J. Colussi

Criegee chemistry on aqueous organic surfaces

J. Phys. Chem. Lett., 査読有 **2017**, *8*, 1615-1623.

17. K. Matsuoka, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii, **S. Enami**

Reactive uptake of gaseous sesquiterpenes on aqueous surfaces

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2017**, *121*, 810-818.

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

Extensive H-atom abstraction from benzoate by OH-radicals at the air-water interface *Phys. Chem.*

Chem. Phys., 査読有 **2016**, *18*, 31505-31512.

19. S. Enami, T. Fujii, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii

Carboxylate ion availability at the air-water interface

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2016**, *120*, 9224-9234.

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

Halogen radical chemistry at aqueous interfaces

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2016**, *120*, 6242-6248.

21. S. Enami, Y. Sakamoto

OH-radical oxidation of surface-active *cis*-pinonic acid at the air-water interface

J. Phys. Chem. A, 査読有 **2016**, *120*, 3578-3587.

22. S. Enami, Y. Sakamoto, K. Hara, K. Osada, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi

“Sizing” heterogeneous chemistry in the conversion of gaseous dimethyl sulfide to atmospheric particulates

Environ. Sci. Technol., 査読有 **2016**, *50*, 1834-1843.

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

OH-radical specific addition to glutathione S-atom at the air-water interface – Relevance to the redox balance of the lung epithelial lining fluid

J. Phys. Chem. Lett., 査読有 **2015**, 6, 3935–3943.

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

Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH-radicals

J. Phys. Chem. Lett., 査読有 **2015**, 6, 527–534.

〔学会発表〕(計 37 件)

国際学会

1. S. Enami

“Microheterogeneous Water Surfaces”

IMS Symposium “Water at Interfaces 2018”

Okazaki (Japan), **2019**, JAN 15-16 ***invited**

2. S. Enami

“Chemical Reactions at Microheterogeneous Aerosol Surfaces”

1st International Symposium on Aerosol Chemistry and Related Reaction Dynamics

Kaohsiung (Taiwan), **2018**, DEC 5-8 ***invited**

3. S. Enami

“Reactions of terpene Criegee intermediates with water, acids, alcohols, and saccharides at gas-liquid interfaces”

The 22nd East Asian Workshop on Chemical Dynamics

Seoul (Republic of Korea), **2018**, OCT 2-5 ***invited**

4. S. Enami

“Interfacial Criegee Chemistry in the Atmosphere”

iCACGP-IGAC2018,

Takamatsu (Japan), **2018**, SEP 25-29

5. S. Enami

“Lung surface chemistry: Why air pollutants are "toxic"?”

Tsukuba Global Science Week 2018

Tsukuba (Japan), **2018**, SEP 22 ***invited**

6. S. Ishizuka, A. Matsugi, Y. Sakamoto, T. Hama, S. Enami

“Mechanism of oligomerization of acyclic and cyclic hydrocarbons at the air-water interface”

34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics

Kyoto (Japan), **2018**, JUN 6-8.

7. S. Enami

“Mass spectrometric measurements of fast radical reactions at the air-water interface”

日本化学会第 98 春季年会アジア国際シンポジウム, 船橋, **2018**, MAR 22. ***invited**

8. S. Enami

“In-situ mass spectrometric monitoring of reactions at the gas-liquid interface”

Pittcon 2018

Orlando (USA), **2018**, FEB 26 – MAR 1. ***invited**

9. S. Enami

“Interfacial reactions of Criegee intermediates with water, acids, alcohols and sugars”

3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols

Shanghai (China), **2017**, OCT 10-11. ***invited**

10. S. Enami

“Reactions of Criegee intermediates at gas-aqueous interfaces”

34th International Symposium on Free Radicals

Kanagawa (Japan), **2017**, AUG 27-SEP 1. ***Selected as a hot topic**

11. S. Enami

“Reactions of Criegee intermediates at the gas-liquid interface”

254th ACS National Meeting

Washington, DC (USA), **2017**, AUG 20-24.

12. S. Enami

“Experimental study on the reactions of Criegee intermediates at the gas-liquid interface”

33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics

Nagoya (Japan), **2017**, JUN 7-9.

13. A.J. Colussi, S. Enami

“Inhaled ozone reactions with endogenous antioxidants and surfactants on the surface of lung lining liquid films”

JpGU-AGU joint meeting 2017

Makuhari (Japan), **2017**, MAY 20-25.

14. S. Enami, A. J. Colussi

“Heterogeneous reactions of gaseous ozone with aqueous sesquiterpenes: The roles of Criegee intermediates”

JpGU-AGU joint meeting 2017

Makuhari (Japan), 2017. MAY 20-25.

15. S. Enami

“Atmospheric intermediates at the air-water interface”

The 1st Workshop on Physical Chemistry in the Atmosphere

Taipei (Taiwan), 2017. MAR 22. *invited, *keynote lecture

16. S. Enami

“Heterogeneous Reactions of Atmospheric Radical/Atom with Aqueous Species”

2nd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols

Tsukuba (Japan), 2016. NOV 12-13. *invited

17. S. Enami

“OH-Radical Oxidation of Organic Species at the Air-Water Interface”

14th IGAC Science Conference

Colorado (USA), 2016. SEP 26-30.

18. S. Enami

“In-situ mass spectrometric detection of radical intermediates at the air-water interface”

Pacificchem2015

Hawaii (USA), 2015. DEC 15-20. *invited

19. S. Enami

“Reactions of reactive oxygen species with lung antioxidants at the air-water interface”

Physicochemical properties of atmospheric aerosols and their effects on air quality and public health

Mainz (Germany), 2015, NOV 25-27. *keynote lecture

20. S. Enami

“Elucidating the photochemical aging mechanism of aqueous organic aerosols”

The 13th international conference on the Atmospheric Sciences and Application to Air Quality

Kobe (Japan), 2015. NOV 11-13.

国内学会

21. 江波進一

「生体内における不均一性と界面反応」

第8回日本分子状水素医学生物学会, 東京, 2018. AUG 23-24 *特別講演

22. S. Ishizuka, T. Fujii, A. Matsugi, Y. Sakamoto, T. Hama, S. Enami

“What factors control the oligomerization of volatile organic compounds on atmospheric particles?”

日本地球惑星科学連合 2018 年大会(JpGU2018), 幕張, 2018. MAY 23-24.

23. 江波進一

「新規質量分析法を用いた新しい界面科学の探求」

Mass Spectrometry and Proteomics 2018, 大阪, 2018. MAY 15-18 *基調講演

24. 江波進一

「環境問題の解決に向けた分子科学的アプローチ」

第67回中国四国産学連携化学フォーラム, 広島大学理学部, 2018. APR 6 *招待講演

25. 江波進一

「新規質量分析法を用いた界面科学の探求」

京都大学化学研究所セミナー 宇治, 2017. NOV 29

26. 江波進一

「命が創る環境、環境が創る命」

生循環学第10回研究会 京都, 2017, NOV 8 *招待講演

27. 江波進一

「クリーギー中間体は大気エアロゾルの成長にどのように関与しているのか？」

第23回大気化学討論会, 高松, 2017. OCT 2-4.

28. 「エアロゾル表面における揮発性有機化合物のオリゴマー生成」

石塚 紳之介, 藤井富秀, 坂本陽介, 羽馬哲也, 江波進一

第23回大気化学討論会, 高松, 2017. OCT 2-4.

29. 江波進一

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

第11回分子科学討論会, 仙台, 2017. SEP 15-18 *受賞講演

30. 江波進一

「エアロゾルの表面で起こる不均一ハロゲンラジカル反応の研究」

第22回大気化学討論会, 札幌, 2016. OCT 12-14.

31. 江波進一

「水の界面における不均一ハロゲンラジカル反応の研究」

第10回分子科学討論会, 神戸, 2016. SEP 13-15.

32. S. Enami

「Radical chemistry at aqueous interfaces」

平成 28 年度化学系学協会東北大会, いわき, 2016. SEP 10-11. *依頼講演

33. 江波進一

「大気エアロゾルの光化学的エイジング過程の解明に向けて」

低温科学研究所・研究集会: 有機エアロゾルに関する大気化学的研究: 組成、起源、および、光化学的変質, 札幌, 2016. AUG 1-2.

34. 江波進一

「海洋エアロゾルの表面で起こる不均一ラジカル反応の研究」

大気雪氷物質交換の研究会, 札幌, 2016. AUG 1-2.

35. 江波進一

「雲核生成の鍵となるジメチルスルホキシドと OH ラジカルの不均一反応の研究」

日本地球惑星科学連合 2016 年大会(JpGU2016), 幕張, 2016. MAY 25-26.

36. 江波進一

「大気エアロゾルの光化学的エイジング過程の研究」

第 21 回大気化学討論会, 東京, 2015. OCT 19-21.

37. 江波進一

「大気中及び生体中で起こる界面ラジカル反応機構の解明」

第 9 回分子科学討論会, 東京, 2015. SEP 16-19.

〔図書〕(計 1 件)

1. S. Enami

Interfacial Criegee Chemistry

Sherri W. Hunt, Alexander Laskin, Sergey A. Nizkorodov, eds.

Multiphase Environmental Chemistry in the Atmosphere, Chapter 3, 2018, pp35-pp47. 査読有

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.nies.go.jp/researchers/300899.html>

プレスリリース

「大気中の粒子成長の鍵となるプロセスを解明」

<https://www.nies.go.jp/whatsnew/20170407/20170407.html>

受賞

1. World Cultural Council Special Recognitions

<https://tsukuba-conference.com/wcc/>

2019, JUN 14.

2. 分子科学会奨励賞

受賞内容「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」

2016, SEP 13.

3. クリタ水・環境科学 研究優秀賞

受賞内容「水の界面におけるプロトンの挙動に関する研究」

2016, AUG 26.

4. 鉄鋼環境基金 第 6 回助成研究成果表彰【理事長賞】

「PM2.5 が人体におよぼす悪影響の分子レベルでの解明」

2015, MAY 27.

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし