

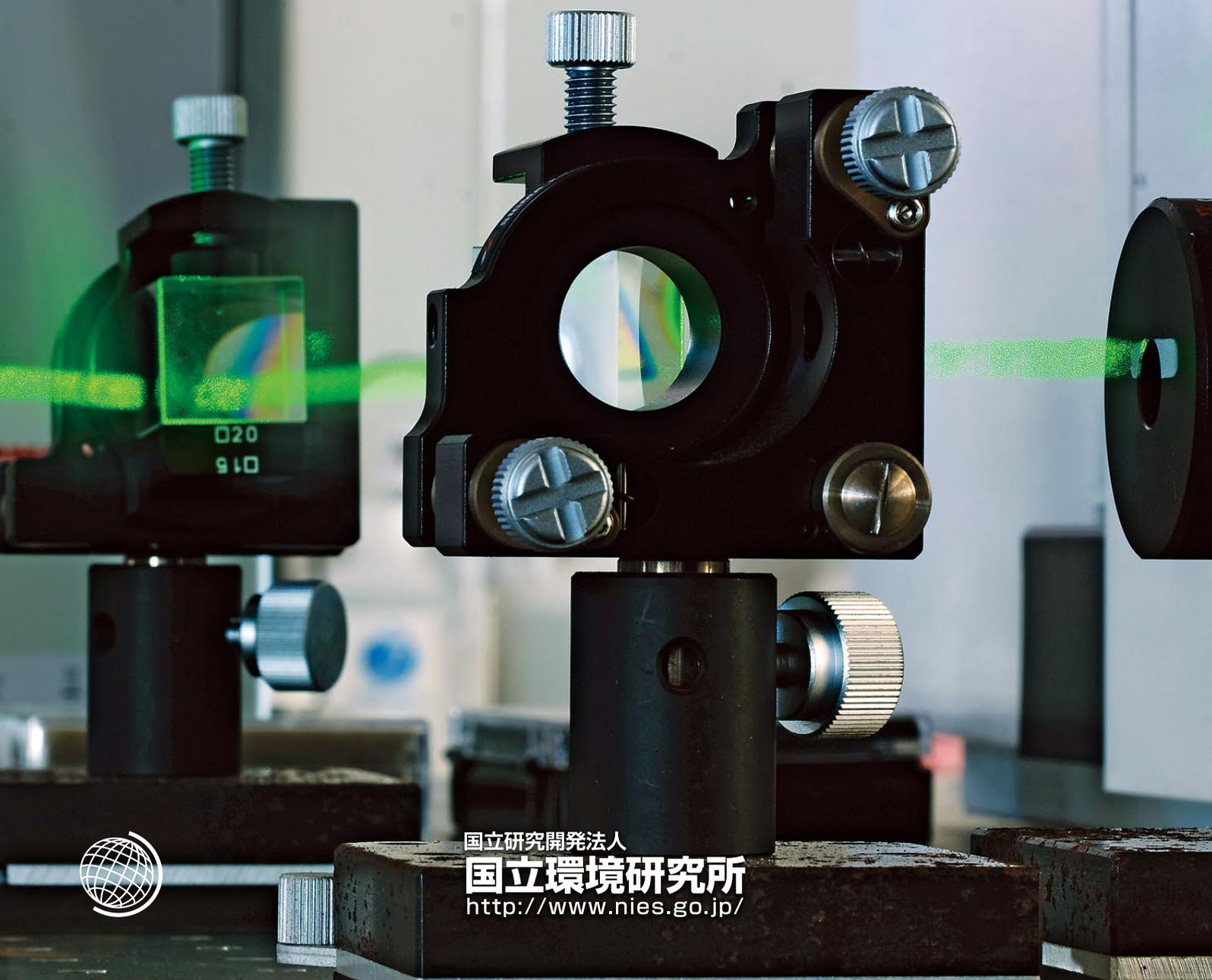
環境儀

NO.77 June 2020

国立環境研究所の研究情報誌

エアロゾルの エイジングを研究する

大気中のエアロゾル粒子はどのように変質していくのか？



国立研究開発法人

国立環境研究所

<http://www.nies.go.jp/>

空気中に浮遊している微粒子は
エアロゾルと呼ばれ、
地球環境や私たちの健康に
影響を与えています。
エアロゾルがどのように
変質するのかを、
分子レベルで調べています。





空気中に浮遊する微粒子はエアロゾルと呼ばれます。多くの場合、一つ一つは目に見えないほど小さいのですが、地球の気候変動に重大な影響を与えています。また、大気汚染物質として、ヒトの健康に有害な影響を及ぼすことが懸念されています。エアロゾルは空気-エアロゾルの境界で空気中に存在しているオゾンなどの酸化剤と反応を起こして、変化します。このような変化はエアロゾルの「エイジング」と呼ばれています。エイジングによって、エアロゾルを構成する化学成分が変化する結果、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）やヒトへの毒性も常に変化しています。

私たちは空気-エアロゾルの境界で起こる化学反応を分子レベルで調べ、エアロゾルのエイジングのメカニズムを明らかにするための研究を行っています。本号では、エアロゾルの変質のメカニズムや、それを調べるための実験法について解説します。また、最近の取り組みとして、エアロゾルが変質する際にできる「老廃物」の正体を明らかにした結果を紹介します。

CONTENTS

エアロゾルのエイジングを 研究する

大気中のエアロゾル粒子は
どのように変質していくのか？

- Interview 研究者に聞く
エアロゾルの実態をとらえる …… p4 ~ 9
- Summary
エアロゾルの変化を
分子レベルで探る …… p10 ~ 11
- 研究をめぐって
エアロゾル研究の最前線 …… p12 ~ 13
- 国立環境研究所における
「エアロゾルのエイジングに関する研究」
のあゆみ …… p14

エアロゾルの実態をとらえる

大気中の微小な粒子であるエアロゾルは、大気汚染や気候変動に影響を与えることが知られています。この粒子は、大気中を漂う間にオゾンなどと反応して徐々に変質していきます。環境計測研究センター（反応化学計測研究室）主任研究員の江波進一さんは、独自に開発した新しい実験方法で、このプロセスのメカニズムを解明しています。



江波進一（えなみ しんいち） 環境計測研究センター 主任研究員

エアロゾルの実態を知りたい

Q: エアロゾルとは何でしょうか。

江波: 大気中に浮遊している微小な粒子すべてを指し、液体のもの、固体のもの、その中間のゲル状のものもあります。最近注目を集めているPM_{2.5}は、直径2.5 μm以下のエアロゾル粒子のことです。大気中に粒子そのものとして放出されたものもあれば、放出された気体状の物質が大気中で反応し、凝縮して粒子になったものもあります。前者を一次排出エアロゾル、後者を二次生成エアロゾルと呼んでいます。

Q: その起源は何でしょうか。

江波: 排ガスなどの人為起源のものと、土壌や海洋、森林などから発生する自然起源のものがあります。放出されたエアロゾルは、空気中を漂い、風があれば輸送されますが、その間にもどんどん変化します。私た

ちは、エアロゾルの中でも植物起源のエアロゾルについて研究しています。

Q: 植物由来のエアロゾルもあるんですか。

江波: はい。植物はさまざまな揮発性有機化合物 (Volatile organic compound : VOC) を放出しているんです。特に植物起源のものをBVOC (Biogenic VOC) と呼んでいます。これが大気中で反応し、変化してエアロゾルを生成します。植物起源のものはまだまだあまり研究が進んでいません。でも、大気中に放出されるBVOCの量は非常に多いので、実際には二次生成エアロゾルの半分以上はBVOC起源のものが占めていると考えられています。

Q: 調べるのは難しいのですか。

江波: 黄砂、海塩粒子、ススなどの一次排出エアロゾ

ルは、最初から粒子なので挙動が調べやすいといえるかもしれませんが。しかし、植物起源のエアロゾルは気体のBVOCが反応してできる二次生成エアロゾルです。生成のメカニズムがよくわかっておらず、性質が常に変化しているので、大気中にどれくらいあるのかを正確に見積もるのは難しいです。

Q: 植物由来のエアロゾルは有害ですか。

江波: 有害かどうかはまだよくわかっていません。でも、地球の気候や気象に影響を与えていることは確かです。人体に有害かどうかを知るためには、エアロゾルの成分の変化を知る必要があります。そこで、気候変動と大気汚染の二つの観点からエアロゾルの反応機構について調べています。エアロゾル粒子の表面、特に液体と気体が接する境界である気液界面において、どのような反応が起こっているのかを調べています。

Q: なぜ界面の反応を調べることにしたのですか。

江波: 液体、気体のみ均一な相と違って、気体と液体の界面の不均一相の反応を調べる方法は少なく、そこで起こる物理過程や化学反応機構の理解は不十分です。また界面でしか起こらない現象もあります(コラム①参照)。エアロゾルの実態をつかむには、界面を含めたすべての相を調べる必要がありますし、あまり研究が進んでいないので、やりがいがあると思ったのです。

空気-エアロゾルの界面で起こる反応

Q: なるほど。どのように研究を進めたのですか。

江波: まず、反応を調べるための方法を検討しました。これまでの実験方法では、液体と気体の界面で起こる反応を直接調べることは困難でした。そこで、

チャンバー内でサンプルの水溶液をネブライザー(霧吹き)で霧状にし(写真2)、そこにオゾンなどの反応ガスを吹き付け、気液界面で反応してできる物質を瞬時に検出する方法を開発しました。ヒドロキシルラジカル(OHラジカル)という非常に酸化力の高い化合物を作るときには、レーザーも用います(表紙写真)。この方法では、10マイクロ秒以下という非常に短いタイムスケールで気体と液体の界面で起こる反応を調べることができます。

Q: この方法なら、直接空気-エアロゾル界面の反応を調べることができるのですか。

江波: そうなんです。界面に存在している成分だけを、できるだけそのままの状態を検出できる点に特徴があります。

Q: どんなエアロゾルの反応を調べたのですか。

江波: エアロゾルの変化は生成、成長、老化と、人間の一生に例えることができます。私がいま注目しているのは成長と老化です。生成したエアロゾルは大気中のオゾンやOHラジカルによって酸化されます。その酸化される過程をエイジング(コラム②参照)といいます。オゾンもOHラジカルも活性酸素の一種で、強い酸化力があります。面白いことに、私たち人間も体内でOHラジカルなどによるエイジングによって、「老化」します。そこで、エアロゾルも人間も、エイジングによって、常に変化しているといえます。エアロゾルでは、エイジングは性質が変化する重要な過程です。そこで、独自に開発した方法で、そのメカニズムを調べました。

Q: どんなことがわかりましたか。

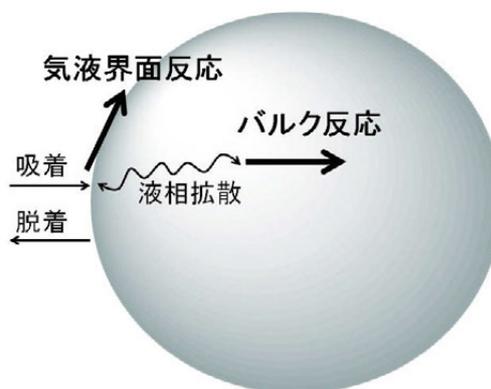
江波: OHラジカルによるエイジングでは、エアロゾ

コラム①

空気と液体の境界

空気と液体エアロゾルが接する境界(気液界面)や、水が付着した固体エアロゾルの境界(固液界面)は、気体中や液体中(バルク中)とは異なる、界面特有の物理・化学現象が起こる反応場です。

例えば、空気-水界面ではわずか0.5 nm (5×10^{-10} m)の深さ範囲で、水分子の密度が 1 g/cm^3 (水中)から急激にゼロ(空気)になります。その結果、空気-水界面に存在する化学種の密度分布は、深さ方向に偏りが生じます。また、それぞれの存在する特定の深さの層によって反応速度や生成物が変わってくるのが知られています。このような分子レベルの不均一性を考えないと、エアロゾルの変質過程を正しく解釈することはできません。



■ 図1 空気と液体エアロゾルの境界で起こる反応とバルク反応
気体の成分(オゾンなど)は、液体エアロゾルに衝突すると、吸着や脱着、液相拡散の他に、空気-液体の境界で気液界面反応を起こします。また、液相に拡散した成分は液中で反応を起こします。これをバルク反応と呼びます。

ルの界面にある分子が分解し、より小さい分子になることで揮発しやすくなる傾向がありました。一方、オゾンによるエイジングでは、界面に存在する分子が反応によって大きくなるケースがありました。例えば、炭素数15のテルペンと炭素数10の有機酸を含むエアロゾルに気体のオゾンを吹き付けると、気液界面に炭素数25(=15+10)の過酸化物ができます。過酸化物とは分子のなかに-O-O-結合をもつ酸化物のことを指し、炭素数が25の大きい分子は、ほとんど揮発しません。その結果、エアロゾルは安定化します。エアロゾルのエイジングの研究によって、「老化」だけでなく、「成長」も捉えることができ、大気中で起こっているエアロゾルの変質プロセスの一部がわかりました。

Q:テルペンとは何ですか。

江波: イソプレン(C₅H₈)を構成単位に持つ炭化水素の総称で、代表的なBVOCです。おもに植物の体内で生成され、アロマオイルに含まれるよい香りの成分でもあります。植物由来のテルペンは、放出量が非常に多く、反応性も高いため、大気中でエアロゾルを生成することが知られていました。しかし、テルペンを含むエアロゾルの界面で起こる反応メカニズムはほとんどわかっていませんでした。そこで、最近ではテルペンに関するエアロゾルのエイジングのメカニズムを重点的に調べています。

Q:実験室はいい香りなんですか。

江波: ええ。実験装置のまわりはいい香りがしています。アルコール基が付いているテルペンは花の香り、

ないものは基本的に木の香り、構造によっては、リモネン(柑橘系のおい成分)のような果物の香りがします。この研究のおかげで、花や木の香りの主成分がだいぶわかるようになりました。この花、かなりネロリドール(甘いハーブ調のおい成分)が出ている、とか(笑)。

塩化ナトリウムがカギに

Q:どのようにエアロゾルのエイジングの過程を調べたのですか。

江波: エアロゾルの生成には、クリーギー中間体(コラム③参照)が関与していると考えられてきたものの、その反応機構はよくわかっていませんでした。そこで、空気-エアロゾルの界面で起こるクリーギー中間体が関与する反応を調べることにしました。

Q:クリーギー中間体とは何ですか。

江波: 炭素-炭素の二重結合(C=C)とオゾンが反応するとできる中間体です。テルペンの多くがこの2重結合をもつ不飽和炭化水素です。クリーギー中間体の存在は古くから知られていましたが、反応性が高く、すぐに他の分子と反応してしまうので、実態が捉えられなかったのです。

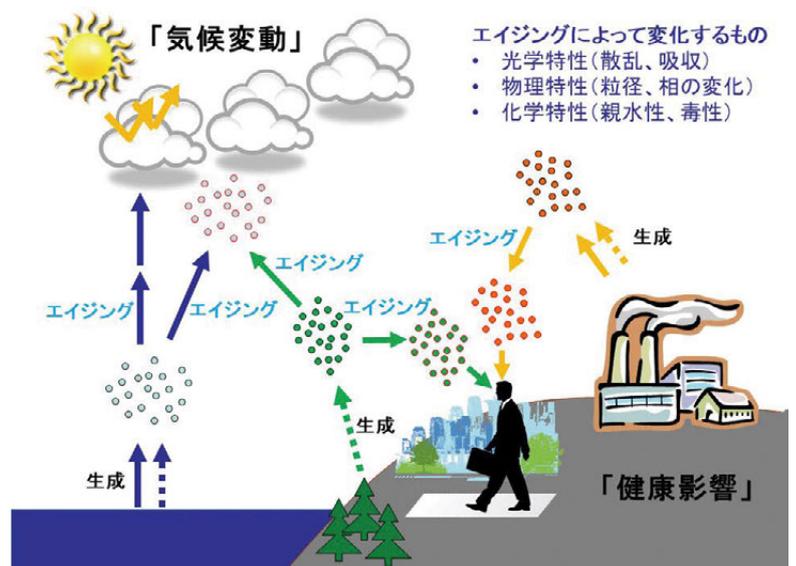
Q:どう反応するのでしょうか。

江波: まず考えられるのは、大気中に豊富にある水と反応してα-ヒドロキシヒドロペルオキシドという過酸化物の一種(以下α-HH、コラム④参照)になることです。ただ、過酸化物は反応性が高く、そのままの状態では検出するのは非常に難しいという問題がありま

コラム②

大気エアロゾルのエイジング

大気中のエアロゾルは直接放出される一次排出エアロゾルと気体の揮発性有機化合物(VOC)の酸化反応によって生じる二次生成エアロゾルに分けられます(図2の点線と実線「生成」参照)。生成したエアロゾルは気体のオゾンやヒドロキシルラジカルと不均一反応(多相反応)を起こし、構成する化学成分が変化します。この変質過程は、エアロゾルの「エイジング」と呼ばれています。エイジングによって、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)やヒトへの毒性も同時に変化するため、エイジングを分子レベルで研究することがとても重要です。



■図2 大気エアロゾルのエイジングが環境に与える影響
エイジングによって、エアロゾルの光学・物理・化学特性が変化します。



■写真1 実験データの解析

した。ところが、偶発の出来事で過酸化物が検出できるようになったのです。

Q: 偶発の出来事とは何ですか。

江波: 2016年12月当時、 α -フムレンというテルペンを含むエアロゾルのオゾンによるエイジングを調べ

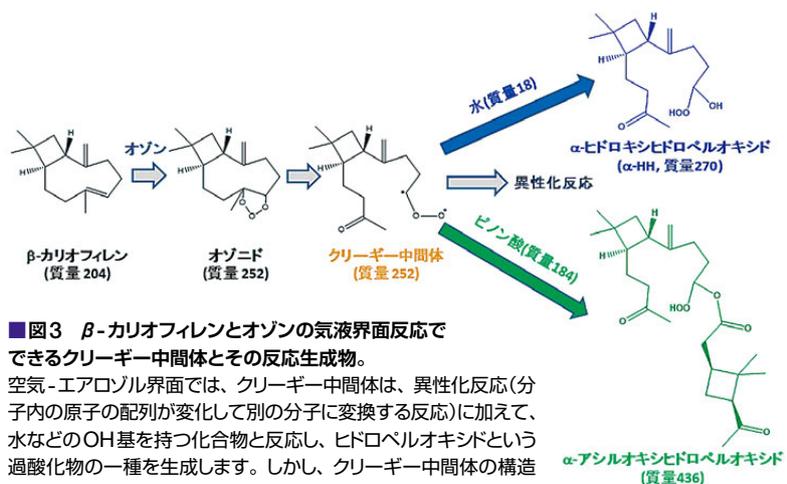
ていました。 α -フムレンはビールのホップの香り成分です。その時、生成物の分析結果によくわからない信号が出ていました。研究室の会合で話したところ、その信号は塩素が入った化合物ではないかと指摘されました。ただ、その実験には塩素を含む化合物は何も

コラム③

クリーギー中間体

多くの化学反応では「反応物A」と「反応物B」が反応して「生成物P」に至るまでに「中間体X」を経由します($A + B \rightarrow X \rightarrow P$)。この中間体Xを検出すると初めて、化学反応の全体のメカニズムが解明されたことになります。

クリーギー中間体は、炭素-炭素二重結合($C=C$)を持つ化合物とオゾンが反応したときにできるカルボニルオキシドという化学種です。ドイツ人化学者ルドルフ・クリーギー (Rudolf Criegee) がその存在を予想したため、クリーギー中間体という名前がついています。反応性が高く、寿命が短いため、2008年に最も単純なクリーギー中間体である CH_2OO の直接測定が行われるまでは、その分子科学的性質はよくわかっていませんでした。私たちの研究によって、このクリー



■図3 β -カリオフィレンとオゾンの気液界面反応でできるクリーギー中間体とその反応生成物。

空気-エアロゾル界面では、クリーギー中間体は、異性化反応(分子内の原子の配列が変化して別の分子に変換する反応)に加えて、水などのOH基を持つ化合物と反応し、ヒドロペルオキシドという過酸化物の一種を生成します。しかし、クリーギー中間体の構造によって、その反応性は大きく異なることが知られています。

ギー中間体は、空気-水の界面において水分子や有機酸、アルコール、糖類と反応すると、ヒドロペルオキシド(R-OOHで表される過酸化物)になることが明らかになりました。

用いていませんでした。その直後、私の頭に浮かんだのは実験の直前まで大学院生が、塩化ナトリウムを用いる実験をしていたことです。ひょっとしてチャンバー内を洗浄し忘れたのではないかと思ったのです。そこで、 α -フムレンの溶液に塩化ナトリウムを加えて実験してみると、先の実験で得たよくわからない信号は α -HHに塩化物イオン(Cl⁻)が付いた化合物の信号でした。その後、塩化ナトリウム由来のCl⁻が過酸化化物に付加しやすい性質があることがわかりました。実験の際に、化学的に安定な塩化ナトリウムを溶液に加えておくだけで、測定できなかった様々な過酸化化物が検出できるようになりました。これは、セレンディピティ（偶然によってもたらされた幸運）です。

Q: クリーギー中間体の反応を直接捉えることができたのですか。

江波: そうなんです。これがブレークスルーとなって一気に研究が進みました。クリーギー中間体そのものは検出できませんが、クリーギー中間体が反応してできる様々な過酸化化物を検出できます。その結果、クリーギー中間体は、水だけでなく有機酸やアルコールなどの有機物とも反応して過酸化化物になることがわかりました(コラム③参照)。驚いたことに、非常に安定な化合物だと考えられていた糖類とも反応します。これらの反応はセレンディピティがなかったらわからなかったでしょうね。また、BVOC起源のエアロゾルの気液界面に多く存在するピノン酸などの有機酸は、

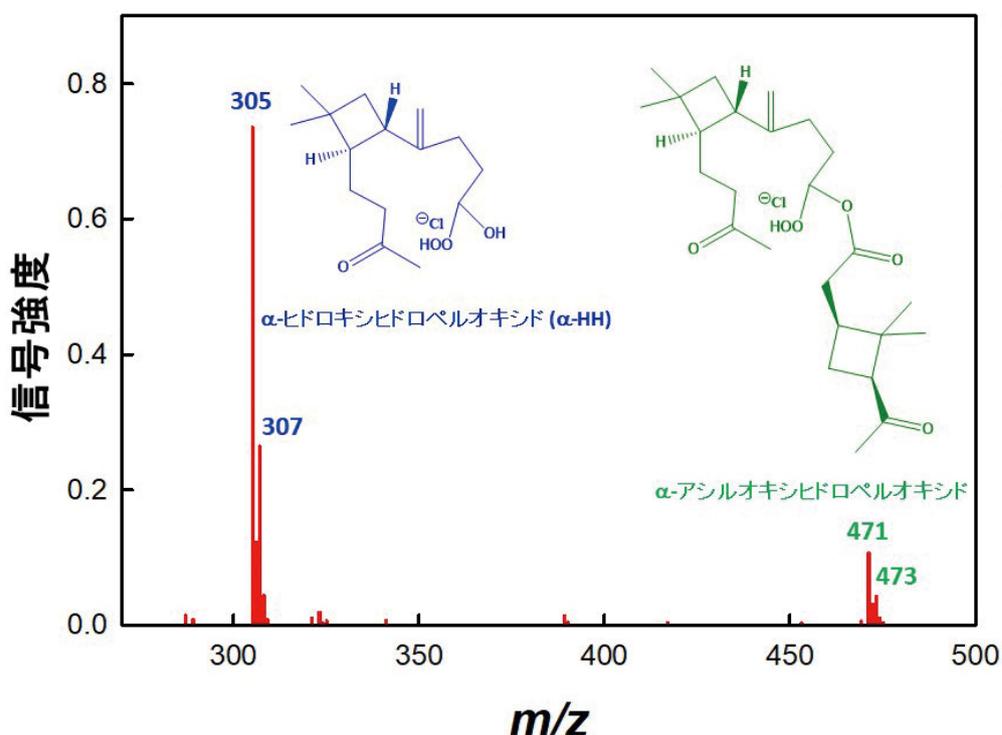
コラム④

空気-エアロゾル界面で起こる反応

C=C結合をもつ不飽和炭化水素を含むエアロゾルがオゾンに曝されると空気-エアロゾル界面にクリーギー中間体が生成します。クリーギー中間体は、その後どうなるのでしょうか？

一部は異性化し、カルボン酸などになりますが、多くのケースでは水、もしくは界面活性な有機酸と反応し、過酸化化物になります。例えば、 β -カリオフィレン(質量数204)というテルペン、ピノン酸(質量数184)という有機酸、水(質量数18)を含むエアロゾルにオゾン(質量数48)を吹き付け

ると、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド[α -HH、質量数270(=204+48+18)]と α -アシルオキシヒドロペルオキシド[質量数436(=204+48+184)]という過酸化化物ができます。後者の過酸化化物は揮発性が極めて低いため、エアロゾルを安定化する働きをします。実験の際にサンプルに塩化ナトリウムを加えることで、これらの生成物は塩化物イオン(質量数35と37)が付加した「塩化物錯体イオン」(図中の305, 307と471, 473)として検出されます。



■ 図4 (β -カリオフィレン+ピノン酸+塩化ナトリウム水溶液の液滴)+(オゾンガス)の不均一反応によって気液界面に生成する過酸化化物の質量スペクトル
質量分析法では、電荷をもった化合物(イオンと呼びます)をその質量別に分離し、検出することができます。質量分析法で得られる質量スペクトルの横軸は質量(m)と電荷(z)の比である質量電荷比 m/z で表されます。

クリーギー中間体と優先的に反応し、揮発性の極めて低い過酸化物をつくることが明らかになりました(コラム④参照)。

有害性の真犯人がみつかるか

Q: クリーギー中間体はいろいろなものと反応するのですね。

江波: はい。これまで、空気-エアロゾルの界面では、クリーギー中間体はほぼすべて水分子と反応すると考えられていました。これは大気中には水分子が非常に多く存在しているからです。しかし、実際はテルペン由来のクリーギー中間体の一部は空気-エアロゾル界面にある有機酸とも反応していました。そして、この反応がエアロゾルの成長を促していると考えています。

Q: 大気中のエアロゾル成長のカギとなる反応だったのですね。

江波: ええ。実際の森林大気中にあるエアロゾルの成分を分析した研究では、私たちが見つけたものと同様の過酸化物が見つかっています。空気-エアロゾル界面で起こるクリーギー中間体の反応がわかることで、これまでのモデルや観測による研究で解明しきれなかった隙間の部分を埋めることができると思っています。今では、塩化ナトリウムのおかげで、界面だけではなく、液中での反応を調べることができるようになりました。

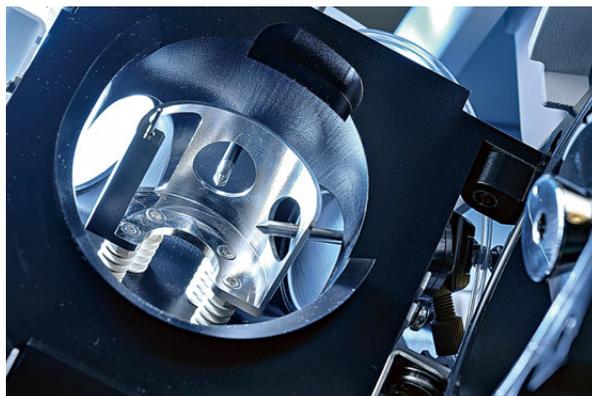
Q: その方法で何か新しいことがわかりましたか。

江波: はい。テルペン由来のクリーギー中間体が水と反応してできる α -HHが、エアロゾル中でどのように変化するのかがわかるようになりました。 α -HHは、液中ではラジカルに分解すると考えられてきました。ところが、今回調べた複数のテルペン由来の α -HHは数分から数時間以内に水と反応して、過酸化水素(H_2O_2)とアルデヒドになりました(図7)。

例えば、 α -ピネン由来の α -HHは、体積比で50%の水を含む溶液中で20分以内に反応しました。実際の大気中でも水分を十分含むエアロゾル中では、 α -HHはすぐに水と反応して過酸化水素とアルデヒドになると予想されます。 α -HHはラジカルを発生するためにエアロゾルの有害性の犯人と考えられてきましたが、過酸化水素が真犯人なのかもしれません。

Q: 森林でできるエアロゾルは私たちにどのような影響を与えていますか。

江波: エアロゾルはすべてが有害なわけではありません。私たちの祖先はずっと森林で暮らしてきて、植物由来のエアロゾルに曝されていたはずです。そのため、体内になんらかの防御機構ができていても不思議ではありません。実際に、私たちの肺胞は上皮被覆液で守られており、そこにはアスコルビン酸(ビタミンC)、尿酸、



■写真2 エアロゾル発生のためのネブライザー（霧吹き）と反応チャンバー

グルタチオン、 α -トコフェロール(ビタミンE)などの抗酸化物質が含まれています。いわゆる「アンチエイジング」物質ですね。進化の過程で、自然界にあるオゾンなどの有害なガスを体内に取り込まないように、これらの抗酸化物質が上皮被覆液に存在するようになったと考えられています。有害なガスだけではなく、ひょっとしたら過酸化水素が蓄積した植物起源のエアロゾルにも対抗するためかもしれません。

自分にしかできない方法で

Q: 今後はどのように研究を進めたいですか。

江波: いま注目していることの一つはエアロゾルのヒトへの影響です。エアロゾルを吸い込むと空気-肺胞の界面にOHラジカルが発生するといわれているので、それが本当なのかを調べたいです。今回、 α -HHは水と反応して過酸化水素になることがわかったので、次は空気-肺胞界面での過酸化水素のはたらきを調べるのが重要です。過酸化水素は金属イオンとの反応でOHラジカルを生成するとされていますが、この反応機構はまだ完全にはわかっていません。エアロゾル中には金属イオンが含まれることも多いので、過酸化水素、金属イオン、抗酸化物質の相互作用を分子レベルで調べていきたいです。

Q: 今後の展望について教えてください。

江波: エアロゾルの研究には、フィールド観測による研究、モデルシミュレーションによる研究、そして私のような室内実験による研究の大きく3つに分類されますが、日本では室内実験による研究が比較的少ないのです。観測やモデルによる研究だけでは、どうしても解釈できないことがあるので、室内実験でその部分を埋めたいと思っています。国立環境研究所はエアロゾルの基礎研究ができる設備が充実しているので、当研究所の国内外に果たす役割は大きいと思います。これからも自分にしかできない方法で勝負したいです。

エアロゾルの変化を分子レベルで探る

大気中でエアロゾルがどのように変化していくのかというメカニズムの解明は、気候変動の理解と大気汚染物質の健康影響評価の両方の観点で鍵となります。しかし、従来の室内実験による研究では、反応が起こる「舞台」である気体-液体の境界（気液界面）で起こる化学反応を測定することはできませんでした。私たちは、気液界面で起こるエアロゾルのエイジングとその「老廃物」を明らかにしました。

エイジングは本当に「老化」か

空気中に浮遊するエアロゾルは、気体の酸化剤であるオゾンやヒドロキシルラジカル(OHラジカル)と空気-エアロゾルの境界で反応を起こします。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)やヒトへの毒性が変化します(コラム②参照)。エアロゾルの変質過程は「エイジング」と呼ばれていますが、その詳細なメカニズムはまだよくわかっていません。このことが気候変動予測とPM_{2.5}のヒトへの毒性評価を難しくしています。

これまでの研究では、エイジングとは主に「酸化反応」であり、化合物中の炭素Cに対する酸素Oの割合(O/C比)が増える方向に反応が進むと考えられていました。例えば、大気エアロゾルに含まれているカルボン酸は、エイジングが進むと徐々に炭素鎖が短くなることが知られています。これはOHラジカル

が開始剤となる反応によって、炭素鎖が切れるからです。また、同時に酸素Oを含むアルコール基、ケトン基、カルボキシル基が新たに増えて、エアロゾル内のO/C比が高くなります。

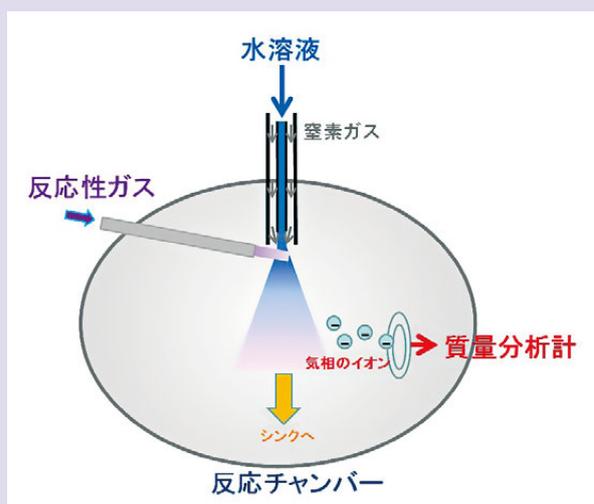
ところが、気体オゾンによるエアロゾルのエイジングでは、逆に炭素数が大幅に増えてエアロゾル内のO/C比が低くなるケースがあることが最近の研究によってわかってきました。例えば、 β -カリオフィレン(分子量204、炭素数15)とピノン酸(分子量184、炭素数10)を含むエアロゾルが、気相のオゾン(分子量48)と不均一反応を起こすと、空気-エアロゾルの界面に分子量471(=204+48+184、炭素数25)の低揮発性の α -アシルオキシヒドロペルオキシドという過酸化物ができます(コラム③参照)。このように、エイジングには分子量が「引き算」ではなく、「足し算」の化合物ができるケースもあるのです。「足し算」の場合、エアロゾルの構成成分の揮発性が大幅に低くなるため、エアロゾルが安定化することを意味します。このようなケースでは、エイジング(老化)が実は成長にも関与している、と言えるかもしれません。

このような、エアロゾルのエイジングを考えるうえで重要な反応が起こる「舞台」が気液界面です。気液界面は均一な媒体とは異質な媒体です。例えば、気液界面には特定の化学種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千倍以上になる例も報告されています。

気液界面の反応をどうやって測るか？

気体が液体に取り込まれる過程を調べる実験法には、フローチューブ法や液滴トレイン法などがあります。これらの方法では主に取り込み係数(γ)と呼ばれる「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」が得られます。また気液界面の成分を検出する方法としては非線形分光法や原子間力顕微鏡などがあります。

私たちは独自に開発した気液界面反応を測定する方法を用いて研究しています。この方法では、空気-液



■ 図5 液滴の分解過程と質量分析法を利用した気液界面反応測定手法の模式図

ネブライザー(霧吹き)によって、サンプル水溶液を直径数十マイクロメートルの液滴として発生させます。この初期液滴に気体のオゾンなどの反応性ガスを吹き付け、空気-液滴の気液界面で反応を起こします。反応が起きた後の液滴は分解し、最終的に初期液滴の表面に存在していた化学種(イオン)が気相に放出され、それを質量分析計で検出します。深さ約1 nmの気液界面で起こる化学反応による中間体・生成物を測定できる点が本手法の最大の特徴です。また本手法は短いタイムスケールで(約10マイクロ秒以下)、常温・大気圧で実験を行うことができます。

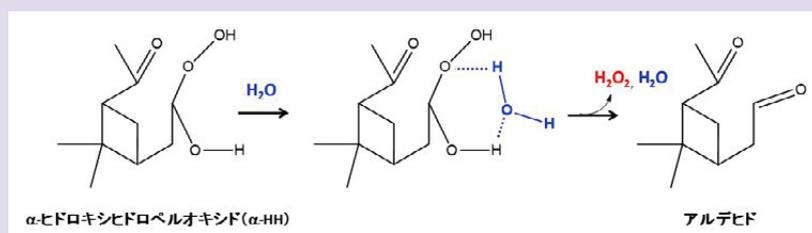
滴の気液界面約1 nmで起こる化学反応を調べることができます(図5、6)。短いタイムスケールで(10マイクロ秒以下)、また常温・大気圧で実験できることに特徴があります。例えば植物起源のBVOCであるテルペンを含んだ液滴にオゾンなどの反応性ガスを吹き付けると、気液界面に生成する成分を選択的に検出することができます。またレーザー光を照射するとOHラジカルやハロゲン原子の不均一反応を調べることが可能です。

エイジングによって生成する「老廃物」は何か

テルペンを含むエアロゾルが大気中でオゾンと反応すると、クリーギー中間体を経て、様々な過酸化物になることがわかってきました。では、このようにエイジングで生成した過酸化物は、その後どうなるのでしょうか？

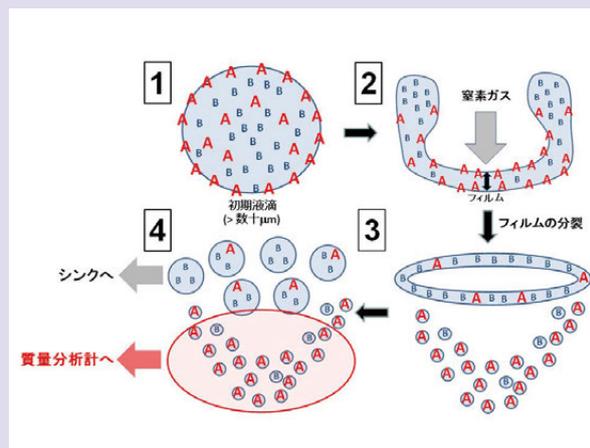
これまでの予想では、エアロゾル中の過酸化物は熱や光、金属イオン触媒によって分解して、ROラジカルとOHラジカルになると思われていました。ところが最近の私たちの研究によって、クリーギー中間体が水と反応してできる過酸化物(α -HH)は、エアロゾル中の水と反応して、過酸化水素(H_2O_2)とアルデヒドになることがわかりました(図7)。例えば、 α -ピネンとオゾンの反応でできる α -HHは、体積比で50%の水を含む溶液中では、ほぼ20分以内に過酸化水素とアルデヒドになります。ここで重要なのは、 α -HHという過酸化物が、 H_2O_2 という別の過酸化物に変換されているだけ、つまり、過酸化物の総量は減らないということです。

エアロゾルを構成する成分の中でも特に反応性が高い α -HHは、ヒトへの毒性とエアロゾルの酸化力に関与する重要な化合物だとこれまで考えられてきました。ところが、実際のエアロゾル中では、 α -HHは豊富に含まれる水と反応して、すぐに過酸化水素に変化していることが示唆されました。



■図7 エアロゾル中で α -HHが水分子と反応し、過酸化水素(H_2O_2)とアルデヒドを生成するメカニズム。

水を豊富に含むエアロゾル中では、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド(α -HH)は水と反応し、過酸化水素(H_2O_2)とアルデヒドを生成します。この反応速度はエアロゾルに含まれる水の量によって大きく異なります。乾燥したエアロゾル中では数日間安定なこともあります。そのため、エアロゾル中に含まれる水分量を正確に見積もることが α -HHの寿命の決定に重要です。



■図6 なぜ気液界面の成分を選択的に検出できるのか？

オゾンなどの反応性のガスを吹き付けられた後、初期液滴はネブライザーの窒素ガスによってフィルムと縁(へり)に変形します(図中1→2)。フィルム状の部分には気液界面を好む化学種(図中のA)が多く集まり、縁の部分にはバルクを好む化学種(図中のB)が選択的に集まります。このように変形した液滴は次のように分解します。フィルム状部分は μm 以下のサイズの微小液滴に、縁部分は μm 以上の大きい液滴に分解します(図中2→3→4)。微小液滴は急速に高温の窒素で乾かされることによって、表面における電荷(イオン)同士の反発を起こし、気相にイオンが放出されます。この気相に放出されるイオンを、電圧をかけることで四重極質量分析計に引き込み、検出します。ここで重要なのは、縁部分に由来する比較的大きいサイズの液滴はそのままシンクに捨てられるため、そこに含まれるイオン(B)は質量分析計で検出されないことです。これらのプロセスの結果、ももとの初期液滴の気液界面に含まれているイオン(A)が選択的に検出されます。

この結果がメカニズムの解明にもたらす影響は、以下の2点にまとめられます。フィールド観測やチャンパー実験でフィルター上に集められたエアロゾル中の α -HHは、その後の処理や保管の過程で水と触れることで、 H_2O_2 とアルデヒドに変質している可能性があります。つまりエイジングされたエアロゾルに本来含まれる α -HHの量を過小評価しているかもしれません。

もう一つはエアロゾルの毒性に関してです。エアロゾルの有害性の犯人として有力視されてきたのは、 α -HHなどの過酸化物です。これは先述の通り、過酸化物がROラジカルとOHラジカルを発生すると想定されてきたからです。しかし、実際には水が存在する環境(多くのエアロゾル中や肺胞)では、すぐに

H_2O_2 に変化していることが予想されます。つまり、エアロゾルの有害性の真犯人は H_2O_2 という「老廃物」であることが示唆されます。 H_2O_2 は水に非常によく溶ける分子で、生体内の代表的な活性酸素としても知られています。今後、エアロゾルに含まれる H_2O_2 とその他の成分が肺胞の表面で引き起こす反応を研究することが必要です。

エアロゾル研究の最前線

エアロゾルはどのように発生し、成長、変質するのでしょうか？

これまで測定が困難だったため、ほとんど考慮されなかった空気-エアロゾル界面の反応や

エアロゾル中のサブナノメートルスケールの不均一性に関する知見が、室内実験で明らかになってきました。

世界では

大気中に浮遊するエアロゾルは地球の気候変動とヒトの健康の両方に影響を与えています。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) によると、大気エアロゾルは負の放射強制力があり、地球の冷却化に寄与していると考えられています。また、PM_{2.5}はヒトの肺の奥深くまで侵入し、健康に悪影響を与えていると考えられています。これらの大気エアロゾルの多くはVOCの大気中での酸化反応を経て二次的に発生します。大気エアロゾルは大気中で生成、成長し、変質することが知られていますが、そのプロセスの詳細なメカニズムはまだよくわかっていません。

大気化学におけるエアロゾルの研究は、野外でエアロゾルを観測する「観測研究」、コンピューターを用いて観測結果や実験結果を再現し、今後の予測などをする「モデル研究」、そして観測とモデル研究の土台を作り、それらをつなぐ「室内実験研究」の3つに分けることができます。

最近の室内実験研究によって、空気-エアロゾルの境界で起こる物理過程や化学反応機構が解明されつつあります。複数の相が関与する反応は不均一反応、または多相反応と呼ばれており、その反応機構の解明が近年進んでいます。その結果、エアロゾルの変質過程や環境動態がより理解できるようになってきました。例えば、エアロゾルの気液界面に存在する成分を考えると、雲を生成する凝結核ができやすくなります。また、エアロゾルのエイジングには、気液界面でしか起こらない反応が関わることも明らかになってきました。

また、観測研究やモデル研究から、エアロゾルは想定よりも酸性である可能性が大きく、気体のVOCは酸性のエアロゾル表面に取り込まれやすく、空気-エアロゾル界面で複数のVOCが重合するという新規反応が報告されています。

アジアでも、大気中のエアロゾルの変質過程や環境動態の理解には、不均一反応のメカニズム解明が

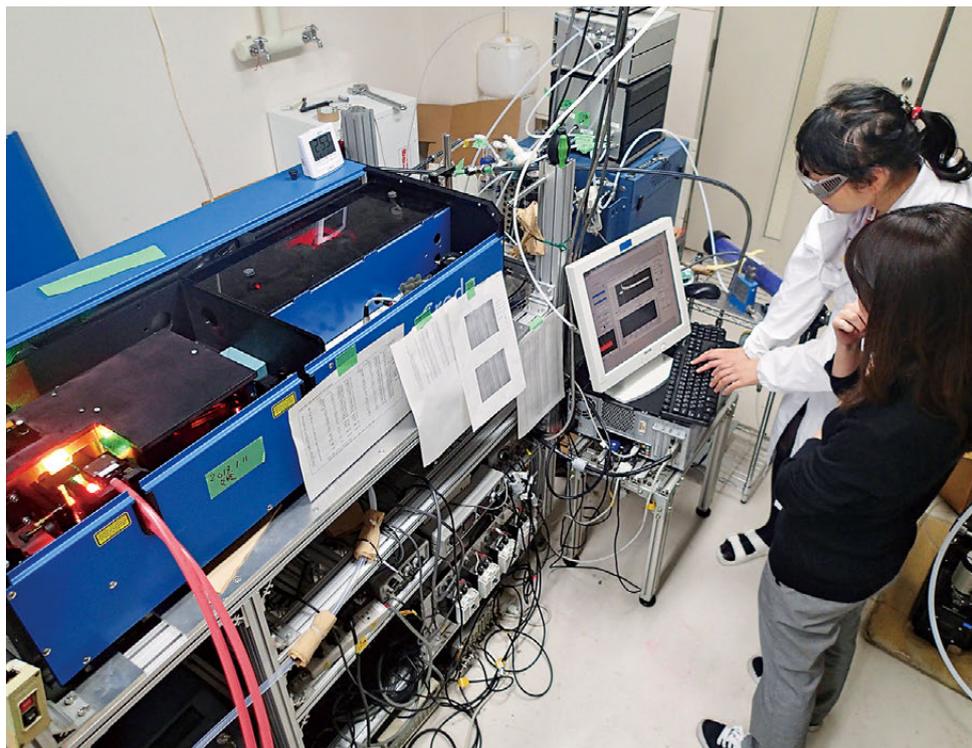
重要であるという認識が高まってきました。そこで、エアロゾルの不均一反応を研究する日本と中国の科学者が中心になって、大気エアロゾルに関わる不均一反応国際ワークショップ (International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols) を開催しています (写真3)。これは、空気-エアロゾルの界面で起こる不均一反応に関して、最新の知見を共有し、今後の研究の方向性を議論する場として発足しました。地球大気化学国際協



■写真3 2016年11月12-14日につば国際会議場で開かれた第2回大気エアロゾルに関わる不均一反応国際ワークショップの集合写真

米国からColorado大学のVeronica Vaida教授とLawrence Berkeley国立研究所のKevin R. Wilson博士をお招きして基調講演をお願いするとともに、日本、中国(香港、台湾を含む)、米国、スイス、シンガポールから26名の方にご講演いただきました。

■写真4 レーザー誘起蛍光法(LIF)とフローチューブを用いた気体OHラジカルのエアロゾルへの取り込みを調べる実験
オゾンに266nmのパルスレーザー光を照射し、一重項状態の酸素原子を作ります。一重項状態の酸素原子は水蒸気と反応し、フローチューブ内に気体のOHラジカルを生成します。OHラジカルを308nmのレーザー光によって励起し、放出される蛍光を光電子増倍管で検出します。フローチューブ内に海塩エアロゾルが存在すると、OHラジカルの蛍光信号は、エアロゾルに取り込まれた分だけ減ります。このOHラジカルの減り具合を解析することで、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)が導出できます。



同研究計画 (International Global Atmospheric Chemistry : IGAC) 後援のもと、日本と中国で毎年交互に開催し、2019年で第5回となりました。欧米の研究者による基調講演や日本と中国の研究者による招待講演により、最新の研究成果が発表されています。

日本では

日本では、国立環境研究所、北海道大学、京都大学を中心に、エアロゾルの不均一反応に関する室内実験の研究が行われています。京都大学のグループによって、レーザー誘起蛍光法とフローチューブを用いた不均一ラジカル反応の測定法が開発されました(写真4)。この新しい方法を用いて、ヒドロキシルラジカル(OHラジカル)が海塩エアロゾルに取り込まれる過程が明らかになりました。その結果、想定よりも多くのOHラジカルが取り込まれ、海塩エアロゾルの気液界面の塩化物イオンが酸化されて塩素ガスになり、大気中に放出されている可能性が示されました。塩素ガスは大気中で太陽光によって光分解し、反応性が極めて高い塩素原子になります。塩素原子はオゾン生成、VOCの酸化、エアロゾル生成、メタンや水銀の寿命に関わるため、本成果が気候変動などに与える影響は大きいと考えられます。今後大型チャンバーで生成したエアロゾルや実際の大气中エアロゾルに、OHラ

ジカルがどのように取り込まれるのかを詳細に調べる実験を計画しています。

国立環境研究所では

国立環境研究所では、大気中で起こる化学反応や大型チャンバーを用いたエアロゾルの反応過程について先駆的な研究を行ってきました。また大気モデル研究やエアロゾルの観測においても、重要な成果を挙げてきました。チャンバーによる研究ではエアロゾル粒子の化学変化を捉えることはできませんが、実際の反応が起こっている反応場(気相、粒子相、その界面)を区別することは難しいため、本稿で紹介した空気-エアロゾルの界面で起こる不均一反応を研究しています。さらに、エアロゾルそのものが持つ分子レベル(サブナノメートルスケール)の不均一性が、大気化学反応に与える影響についての研究が始まっています。実際の大气中のエアロゾルは水と親水性成分、疎水性成分などが複雑に混合した状態で存在しています。一見、混和している液体(例えば水とアルコールの混合溶液)も分子レベルで見ると分子が集合体(ドメイン)を作ることが知られています。このドメインで起こる大気化学反応を定量的に見積もることが、今後のエアロゾル研究の重要な課題です。室内実験と実際の大气中のエアロゾルのギャップを埋める研究が、現在精力的に行われています。

国立環境研究所における 「エアロゾルのエイジングに関する研究」のあゆみ

国立環境研究所では、エアロゾルに関する研究を行っています。
ここでは、その中から、エアロゾルのエイジングに関するものについて、
そのあゆみを紹介します。

年度	課題名
2016～2019	大気エアロゾルの光化学的エイジング過程の解明* ¹
2018～2020	二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の生成過程に関する研究
2019～2020	エアロゾルと塩素原子の不均一反応の研究
2019～2022	大気中で起こる界面反応の本質的理解に向けた実験的研究* ¹

*1 日本学術振興会科学研究費助成事業

本号で紹介した研究は、以下の機関、スタッフにより実施されました（所属は当時、敬称略、順不同）。

【研究担当者】

国立環境研究所：江波進一、石塚紳之助、猪俣敏、伏見暁洋、佐藤圭、森野悠、今村隆史、Sathiyamuruthi Ramsamy

東京大学：邱鈞霆、戸野倉賢一

京都大学：松岡航平、藤井富秀、坂本陽介、河野七瀬、中川真秀、梶井克純

カリフォルニア工科大学：Agustín J. Colussi、Michael R. Hoffmann

● 過去の環境儀から ●

これまでの環境儀から、エアロゾルや揮発性有機化合物（VOC）に関するものを紹介します。

No.68 「スモッグの正体を追いかける—VOCからエアロゾルまで」

国立環境研究所では、大気中の化学変化を調べるための「スモッグチャンバー」と呼ばれる装置を使って、光化学オキシダントや二次有機エアロゾル（PM_{2.5}の主要成分の一つ）の発生に関連する化学変化のメカニズムの解明に取り組んできました。本号では、「スモッグチャンバー」の仕組みや、オキシダントと二次有機エアロゾルの発生プロセス等について解説します。

No.64 「PM_{2.5}の観測とシミュレーション — 天気予報のように信頼できる予測を目指して—」

国立環境研究所では1990年代から微小粒子状物質（直径2.5 μm以下の粒子、PM_{2.5}）の健康影響についての研究を開始しました。さらに、2001年度からは新たに研究プロジェクトを立ち上げ、PM_{2.5}などの粒子状物質の観測による動態の解明、また、数値シミュレーションによる高濃度現象の理解や予測に取り組んでいます。本号では、その取り組みについて研究や観測の成果とともに紹介しています。

No.40 「VOCと地球環境 — 大気中揮発性有機化合物の実態解明を目指して」

地球を取り巻く大気圏には、さまざまな揮発性有機化合物（VOC）が存在しています。フロンなど人為起源のもののほか、自然起源のVOCも少なくなく、それらはいずれも地球環境とも深く関わっています。本号では自然起源VOC研究への取り組みと、温室効果気体として近年、問題となっている代替フロン類の観測・解析研究について紹介しています。

No.33 「越境大気汚染の日本への影響 — 光化学オキシダント増加の謎」

国内の大気汚染物質の発生源対策が進み、窒素酸化物（NOx）と揮発性有機化合物（VOC）は減少しているのに、光化学オキシダント（Ox）は増加しています。なぜ原因物質が減少しているのに光化学Oxが増加しているのか。なぜ発生源が近くにない地域でも光化学Oxが増加しているのか。本号では、これらの原因の一つとして考えられるアジア大陸からの越境汚染の影響を紹介しています。

No.29 「ライダーネットワークの展開 — 東アジア地域のエアロゾルの挙動解明を目指して」

国立環境研究所では、環境への影響が懸念される東アジアのエアロゾルの動きについて、自動化したライダーネットワークにより空間分布をリアルタイムで捉え、発生・輸送のメカニズムを解明しています。本号では、ライダーネットワークのあゆみと現状、研究の方向性について紹介しています。

環境儀 No.77

— 国立環境研究所の研究情報誌 —

2020年6月27日発行

編集 国立環境研究所編集分科会

(担当WG: 遠嶋康徳、江波進一、仁科一哉、山本裕史、岩崎一弘、滝村朗)

発行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

問合せ先 国立環境研究所情報企画室 pub@nies.go.jp

編集協力 有限会社サイテック・コミュニケーションズ

印刷製本 株式会社イセブ

無断転載を禁じます

「環境儀」既刊の紹介

No.31 2009年 1月	有害廃棄物の処理—アスベスト、PCB 処理の一翼を担う分析研究	No.54 2014年 9月	環境と人々の健康との関わりを探る—環境疫学
No.32 2009年 4月	熱中症の原因を探る—救急搬送データから見るその実態と将来予測	No.55 2014年 12月	未来につながる都市であるために—資源とエネルギーを有効利用するしくみ
No.33 2009年 7月	越境大気汚染の日本への影響—光化学オキシダント増加の謎	No.56 2015年 3月	大気環境中の化学物質の健康リスク評価—実験研究を環境行政につなげる
No.34 2010年 3月	セイリング型洋上風力発電システム構想—海を旅するウィンドファーム	No.57 2015年 6月	使用済み電気製品の国際資源循環—日本とアジアで目指す E-waste の適正管理
No.35 2010年 1月	環境負荷を低減する産業・生活排水の処理システム—低濃度有機性排水処理の「省」「創」エネ化〜	No.58 2015年 9月	被災地の環境再生をめざして—放射性物質による環境汚染からの回復研究
No.36 2010年 4月	日本低炭素社会シナリオ研究—2050年温室効果ガス70%削減への道筋	No.59 2015年 12月	未来に続く健康を守るために—環境化学物質の継世代影響とエピジェネティクス
No.37 2010年 7月	科学の目で見える生物多様性—空の目とミクロの目	No.60 2016年 3月	災害からの復興が未来の環境創造につながるまちづくりを目指して—福島発の社会システムイノベーション
No.38 2010年 10月	バイオアッセイによって環境をはかる—持続可能な生態系を目指して	No.61 2016年 6月	「適応」で拓く新時代!—気候変動による影響に備える
No.39 2011年 1月	「シリカ欠損仮説」と海域生態系の変質—フェリーを利用してそれらの因果関係を探る	No.62 2016年 9月	地球環境 100年モニタリング—波照間と落石岬での大気質監視
No.40 2011年 3月	VOCと地球環境—大気中揮発性有機化合物の実態解明を目指して	No.63 2016年 12月	「世界の屋根」から地球温暖化を探る—青海・チベット草原の炭素収支
No.41 2011年 7月	宇宙から地球の息吹を探る—炭素循環の解明を目指して	No.64 2017年 3月	PM _{2.5} の観測とシミュレーション—天気予報のように信頼できる予測を目指して
No.42 2011年 10月	環境研究 for Asia/in Asia/with Asia —持続可能なアジアに向けて	No.65 2017年 6月	化学物質の正確なヒト健康への影響評価を目指して—新しい発達神経毒性試験法の開発
No.43 2012年 1月	藻類の系統保存—微細藻類と絶滅が危惧される藻類	No.66 2017年 9月	土壌は温暖化を加速するのか?—アジアの森林土壌が握る膨大な炭素の将来
No.44 2012年 4月	試験管内生命で環境汚染を視る—環境毒性の <i>in vitro</i> バイオアッセイ	No.67 2017年 12月	遺伝子から植物のストレスにせまる—オゾンに対する植物の応答機構の解明
No.45 2012年 7月	干潟の生き物のはたらきを探る—浅海域の環境変動が生物に及ぼす影響	No.68 2018年 3月	スモッグの正体を追いかける—VOCからエアロゾルまで
No.46 2012年 10月	ナノ粒子・ナノマテリアルの生体への影響—分子サイズにまで小さくなった超微小粒子と生体との反応	No.69 2018年 6月	宇宙と地上から温室効果ガスを捉える—太陽光による高精度観測への挑戦
No.47 2013年 1月	化学物質の形から毒性を予測する—計算化学によるアプローチ	No.70 2018年 9月	和風スマートシティづくりを目指して
No.48 2013年 4月	環境スベシメンバンキング—環境の今を封じ込め未来に伝えるパトナリレー	No.71 2018年 12月	人口分布と環境—コンパクトなまちづくり
No.49 2013年 7月	東日本大震災—環境研究者はいかに取り組むか	No.72 2019年 4月	うみの見張り番—植物プランクトンを使った海洋開発現場の水質監視
No.50 2013年 10月	環境多媒体モデル—大気・水・土壌をめぐる有害化学物質の可視化	No.73 2019年 6月	アオコの実像—シアノバクテリアの遺伝子解析からわかること
No.51 2014年 1月	旅客機を使って大気を測る—国際線で世界をカバー	No.74 2019年 9月	アジアの研究者とともに築く脱炭素社会—統合評価モデル AIM の開発を通じた国際協力
No.52 2014年 4月	アオコの有毒物質を探る—構造解析と分析法の開発	No.75 2019年 12月	GMO アンダーザブリッジ—除草剤耐性ナタネの生物多様性影響調査
No.53 2014年 6月	サンゴ礁の過去・現在・未来—環境変化との関わりから保全へ	No.76 2020年 3月	社会対話「環境カフェ」—科学者と市民の相互理解と共感を目指す新たな手法

●環境儀のバックナンバーは、国立環境研究所のホームページでご覧になれます。
<http://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/index.html>

「環境儀」



地球儀が地球上の自分の位置を知るための道具であるように、「環境儀」という命名には、われわれを取り巻く多様な環境問題の中で、われわれは今どこに位置するのか、どこに向かおうとしているのか、それを明確に指し示すべしという意図が込められています。「環境儀」に正確な地図・行路を書き込んでいくことが、環境研究に携わる者の任務であると考えています。

2001年7月 合志 陽一
 (環境儀第1号「発刊に当たって」より抜粋)



このロゴマークは国立環境研究所の英語文字 N.I.E.S で構成されています。N=波(大気と水)、I=木(生命)、E=Sで構成される○で地球(世界)を表現しています。ロゴマーク全体が風を切った左側に進むようにする動きは、研究所の躍動性・進歩・向上・発展を表現しています。

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へリサイクルできます。