

エアロゾル及び肺胞界面で起こるヒドロキシルラジカル反応計測

Measurement of OH-radical reactions at the surfaces of atmospheric aerosol and epithelial lining fluid

江波 進一*

Shinichi ENAMI*

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

Center for Environmental Measurement and Analysis, National Institute for Environmental Studies, Japan

摘 要

地球環境は気体・固体・液体が複雑に関わり合う複雑な系で構成されている。これまで気相や液相などの均一な系で起きる化学反応については研究が進んできた。しかし、気体と液体の境界相(界面)のような不均一な系で起こる化学反応の研究はあまり進んでいなかった。その結果、地球環境における不均一反応の役割やその影響度は評価されていないのが現状である。しかしながら、空気-エアロゾル界面や空気-肺胞界面で起こる化学反応は、地球の気候変動や大気汚染物質の生体影響を理解するうえで鍵となる化学プロセスであり、その詳細の解明が待たれている。特に、地球環境において最も普遍的なラジカルであるヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)が関与する界面反応は重要である。本稿では、水のマイクロジェットの分解過程を利用した新規質量分析法にパルスレーザー光を応用した気液界面で起こる OH ラジカル反応計測手法とその大気環境科学への応用について紹介する。

キーワード：エアロゾル, 界面, 活性酸素種, 光化学エイジング, 生体表面

Key words : aerosol, interface, reactive oxygen species, photochemical aging, biosurfaces

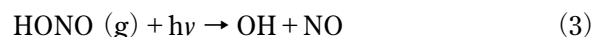
1. はじめに

我々が生存している地球環境は気相・液相・固相によって構成されている。さらに、それらの相が接触する境界相(界面)は、第4の相とも呼ばれ、我々生物を形作り、海と大気を隔てている。この界面で起こる化学反応・物理プロセスが地球環境の理解の鍵となることが、近年わかってきた(Finlayson-Pitts, 2009)。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)は気相の酸化剤と気液界面・気固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(図1)。個々のエアロゾルは微小ではあるが、地球大気に存在するエアロゾルの表面積の総和は、地球表面の総面積の100倍以上に及ぶと推定されている(Seinfeld and Pandis, 2006)。エアロゾルの変質過程は「エイジング」と呼ばれているが、その詳細なメカニズムはまだよくわかっていない。このことが地球の気候変動予測とPM_{2.5}(Particulate Matter 2.5, 粒径が2.5 μm以下の粒子状物質)のヒトへの毒性評価を極めて難しくしている。

エアロゾルのエイジングの主役となるのは、「大気の掃除屋」と呼ばれるヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)である。OH ラジカルは大気中では主にオゾンの光分解で生成するO(¹D)原子と水蒸気の反応で生成する。



また、北京のような窒素酸化物(NO_x)が多い汚染大気においては亜硝酸ガス(HONO)の光分解によっても生成する。



OH ラジカルは極めて反応性が高いために、エアロゾルの表面に存在する様々な成分と反応することができる。その結果、例えば、界面活性な長鎖のカルボン酸によってコーティングされたエアロゾルは気体のOH ラジカルと気液界面で反応することによって、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(Enami *et al.*, 2014a; Park *et al.*,

受付：2018年12月18日、受理：2019年4月19日

* 〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2, E-mail: enami.shinichi@nies.go.jp

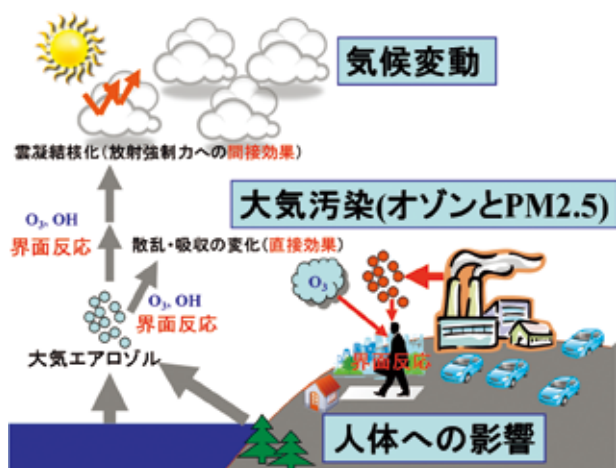


図1 地球環境の様々な境界相で起こる「界面反応」が気候変動と大気汚染に重大な影響を与えている。

2008)。このエイジングプロセスは、エアロゾルのサイズや光学特性(散乱・吸収)を変化させるため、エアロゾルの放射強制力に直接的な影響を与える。一方、海洋エアロゾルはOHラジカルによる不均一酸化によって、雲の凝結核に変換される可能性が報告されている(Enami *et al.*, 2016b)。このエイジングプロセスはエアロゾルの放射強制力に間接的な影響を与える。また大気中の多くのエアロゾルの主成分であるジカルボン酸は気相のOHラジカルと不均一反応を起こす度にその分子量が小さくなっていき、シュウ酸やマロン酸に変換されていくことがわかっている(Enami *et al.*, 2015a)。このようなOHラジカルが関与するエイジングによって、物理・化学的性質が変化していくということは、エアロゾルの放射強制力や生体への毒性がその「一生」の中で常に変化していることを意味する。

一方で、エアロゾルをヒトが吸引すると、呼吸器の被覆液の界面でOHラジカルが発生することが示唆されている(Tong *et al.*, 2018; Vidrio *et al.*, 2009)。特にサイズが $2.5\ \mu\text{m}$ 以下のエアロゾルは $\text{PM}_{2.5}$ と呼ばれ、肺胞に到達し、肺上皮被覆液(Epithelial lining fluid, ELF, 厚さ $0.1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$)と空気の気液界面にOHラジカルを発生させる可能性がある。これまでの研究によって、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる成分の中でも、大気中での酸化が進み、酸素を多く含む過酸化物質やオゾンといった化合物が人体に対して特に大きな毒性を持つことが知られている(Shiraiwa *et al.*, 2017)。過酸化物質やオゾンは不安定な化合物であり、熱分解や金属イオンの触媒効果によって、OHラジカルを発生すると考えられている(Enami and Colussi, 2017; Enami *et al.*, 2008; Tong *et al.*, 2016; Vidrio *et al.*, 2009)。したがって、過酸化物質やオゾンを含む $\text{PM}_{2.5}$ を吸引すると、ELFにOHラジカルが発生し、肺の表面の成分と気液界面反応を起こすことが予想される。つまり、空気-肺胞の界面に存在する成分とOHラジカルの不均一反応機構の分子レベルでの理解こそが、 $\text{PM}_{2.5}$ の毒

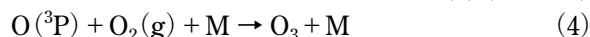
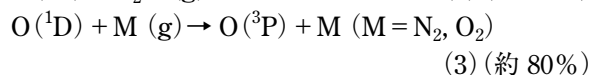
性の起源の解明につながる。

このように、気液界面で起こるOHラジカルが関与する反応メカニズムの解明は、地球気候変動の理解と大気汚染物質が生体に与える影響評価の両方で鍵となる。しかし、従来の室内実験研究では、反応が起こる「舞台」である気液界面をその場計測することはできなかった(Davidovits *et al.*, 2011)。気液界面は、均一な相とは全く異なる性質を持っており、気固界面や液固界面と比較しても、界面に存在する物質の配向や分布の特異性の観点から、ユニークな媒体である。特に、気液界面では特定の化学種が界面の深さ方向に特有の分布を持って存在し、化学種の水和状態もバルクと異なる。その結果、気液界面で起こる反応は液中の反応と比較して千倍以上促進されることもある(Enami *et al.*, 2014b)。これらの特殊性が、界面で起こる反応の計測を困難にしている。

2. 気液界面で起こるOHラジカル反応計測手法

近年、水のマイクロジェット(噴流)の分解過程を利用した新規質量分析法とパルスレーザー光を組み合わせた気液界面で起こるOHラジカル反応計測手法が開発された(図2)(Enami *et al.*, 2014a)。深さ約 $1\ \text{nm}$ の気液界面で起こるOHラジカル反応による中間体・生成物を直接計測できる点が本手法の最大の特徴である。本手法のタイムスケールは短く(約 $10\ \mu\text{s}$ 以下)、また常温・大気圧で実験を行なうことができる点も大きな特徴である。

計測手法の模式図を図2に示す。化学反応場となる気液界面はネブライザーによって液体サンプルのマイクロジェットを発生させることで供給される。このマイクロジェットに気体のオゾンと水蒸気を含む反応性ガスを吹き付け、パルスYAGレーザーの4倍波(波長 $266\ \text{nm}$, パルス時間幅 $8\ \text{ns}$)を照射して、OHラジカルを発生させる(図2)。



生成したOHラジカルは水の界面に吸着し、そこで界面に存在している反応物と反応する(反応式5)。一方、一部のOHラジカルは自己反応(OH+OH, 反応式6)によって反応性の低い過酸化水素になる。



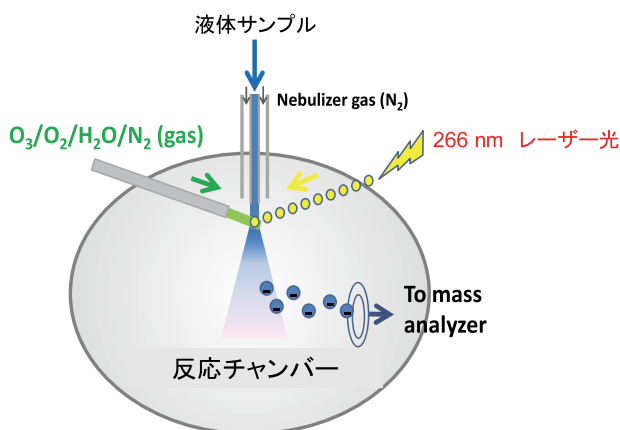


図2 水のマイクロジェットとパルスレーザー光を組み合わせた気液界面で起こるOHラジカル反応計測手法の模式図。

OHラジカルは水の界面親和性が高いため、3.2で紹介する肺胞の上皮被覆液界面における均一反応系に応用できる。反応後の水のマイクロジェットに含まれる初期液滴はネブライザーガス(N₂)によってフィルムと縁(へり)に変形する(Enami and Colussi, 2013a; Enami *et al.*, 2016a)。フィルム状の部分には気液界面を好むイオンが多く集まり、縁の部分にはバルクを好むイオンが選択的に集まる。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する。微小液滴は急速に高温(340°C)の乾燥窒素によって乾かされることによって、表面におけるクーロン反発を起こし、最終的に気相にイオンを放出する。この気相に放出されるイオンを四重極質量分析計で検出する。一方、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は検出されない。これらのプロセスの結果、もとの初期液滴の気液界面に含まれている成分が選択的に検出される(Enami and Colussi, 2013a; 2013b)。その詳細は他の論文に書かれているため(Enami and Colussi, 2013a; Enami *et al.*, 2014a; Enami *et al.*, 2014b; Enami *et al.*, 2016a)、ここでは割愛する。この新規手法を用いて、2次生成エアロゾルの主要成分の一種、またヒトの肺の上皮被覆液の抗酸化物質・界面活性タンパク質とOHラジカルの界面反応をそれぞれ計測し、そのメカニズムに関して研究を行った例を紹介する。

3. 気液界面で起こるOHラジカル反応のメカニズム

3.1 OHラジカルによる水溶性有機エアロゾルのエイジング

本章では、水溶性有機エアロゾルの主成分の一つとOHラジカルの気液界面反応の例を紹介する。植物起源の揮発性有機化合物(Biogenic Volatile Organic Compounds: BVOC)が関与するエアロゾルは、人為起源のものより多く存在することが明らか

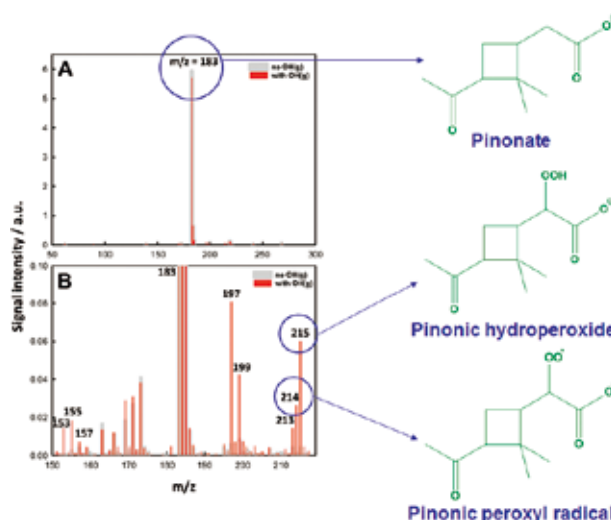


図3 シスピノン酸(液)+OHラジカル(気)の界面反応の質量スペクトル。[CPA]=0.1 mM, [O₃(g)]=93 ppmv。グレー: 266 nm レーザー照射なし。赤: 266 nm レーザー照射あり。レーザーエネルギー=40 mJ pulse⁻¹(10 Hz)。反応物(pinonate anion, m/z 183)と中間体(pinonic peroxy radical, m/z 214 と pinonic hydroperoxide, m/z 215)の構造の例を示す。

かになっている(Jimenez *et al.*, 2009)。BVOCは主にイソプレン、モノテルペン、セスキテルペンなどの不飽和炭化水素で構成されている。代表的なモノテルペンである α -ピネンは気相においてOHラジカルなどと反応し、シスピノン酸(*cis*-pinonic acid, CPA)という炭素数10の有機酸に変換される。炭化水素である α -ピネンに比較し、CPAはカルボニル基とカルボン酸基を持つため、水に吸着しやすくなる(ヘンリー則定数: $H \sim 2 \times 10^7 \text{ M atm}^{-1}$) (Lignell *et al.*, 2013)。またCPAは非常に高い界面活性度を持つため、水溶性エアロゾルの表面に濃縮して存在し、気相のOHラジカルと効率的に反応することが予測されている(Li *et al.*, 2010)。しかし、これまで気液界面で起こるラジカル反応をその場計測できる手段がなかったため、水の界面におけるCPA+OHの反応を直接調べた例は存在していなかった。ここでは、2章で紹介した新規手法を用いて、空気-エアロゾル界面に濃縮して存在するCPAと気相のOHラジカルの不均一反応過程に関する実験研究の成果の概要を紹介する。水のマイクロジェットにCPAを加え、気相でO₃/O₂/H₂O+h ν (266 nm)によってOHラジカルをその場発生させる(反応式1, 2)。気液界面のOHラジカルによってCPAのH原子が引き抜かれ、アルキルラジカル(R \bullet)が生成することで反応が開始する。OHラジカルも水の界面を好むため(Roeselova *et al.*, 2004)、CPAと効率的に反応が進む。R \bullet は界面近傍に存在する大過剰の酸素分子と反応することでペルオキシラジカル(ROO \bullet)を生成する。本計測手法によって、気液界面に生成するCPAのROO \bullet (pinonic peroxy radical)が世界で初めて直接検出された(図3中のm/z 214)。ROO \bullet は非常に速い($k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)自

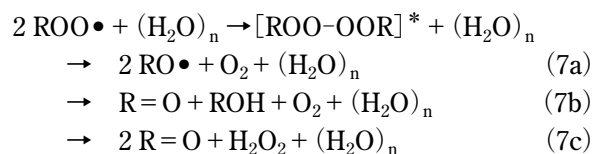
己反応によってアルコール(図3中の m/z 199)とカルボニル(m/z 197)を生成することが明らかになった。また, ROO•の一部は2次的に生成するHOO•と反応し, 過酸化物(図3中の m/z 215)を生成することが直接検出によって明らかになった。図4にそのメカニズムを示す。

水の代わりに重水(D₂O)のマイクロジェットを使った実験では, アルコール(m/z 199)と過酸化物(m/z 215)の信号のみが+1 Daシフトし, それぞれ m/z 200, 216 に現れた(Enami and Sakamoto, 2016)。これはH-D交換できるアルコール基R-OH(D)と過酸化基R-OOH(D)が存在しているためである。一方で, カルボニル(R=O)とペルオキシラジカル(ROO•)はH-D交換できる官能基を持っていないため, シフトしなかった。このようにD₂Oのマイクロジェット実験から図4のメカニズムが確かめられた。

次にレーザーエネルギーと初期CPA濃度を変えて, 反応物, 生成物がどのように変化するかを調べた(図5)。レーザーエネルギーは初期OHラジカル濃度に対応する。最大のレーザーエネルギー(40 mJ pulse⁻¹)の時には, OHラジカルのフラックスは 5.7×10^{18} molecules cm⁻² s⁻¹になり, 表面のCPAは概ねOHラジカルによって消費されている計算になる(Enami and Sakamoto, 2016)。また注目すべき点として, 初期OHラジカル濃度が増えるに従い, 反応物であるCPAの信号は減るが, その減衰は双指数関数(bi-exponential)のように振る舞う(図5A, 5C)。これはOHラジカルはCPAとの反応(反応式5)だけではなく, 自己反応(反応式6)によっても減少するからである。つまり, OHラジカルが高濃度の時(レーザーエネルギーが高い時)には, OHラジ

カルは気液界面においてCPAと反応する前にH₂O₂に変換される割合が高くなることと一致している。

本研究により, 水の界面で起こるCPAとOHラジカルの反応機構が初めて明らかになった(Enami and Sakamoto, 2016)。ROO•の直接検出により, その自己反応は10 μs以内に完結し, アルコール, カルボニル, 過酸化物などを生成することが明らかになった。一般に, 気相においてROO•の自己反応は遅いことが知られているが, 液相ではほぼ拡散律速に近いほど速い(Vonsonntag and Schuchmann, 1991)。空気-水の界面におけるROO•の自己反応は液相のように速いことが明らかになった。水溶媒の存在下ではROO-OORという中間体が安定化することが示唆される。



検出された生成物はCPAに比べて親水性が大きく揮発性が低いため, エイジングプロセスがエアロゾル粒子の成長を促す働きをしている可能性がある。その結果, エアロゾルのサイズや光学特性(散乱・吸収)が変化することが予想されるため, エアロゾルの放射強制力に直接の影響があるプロセスであることが示唆される。またエイジングの生成物として過酸化物(m/z 215イオン)が検出されている。過酸化物は一般に生体毒性が強いことが知られているため(Shiraiwa *et al.*, 2017), エイジングによってエアロゾルの生体への毒性が高くなっている可能性が示唆される。

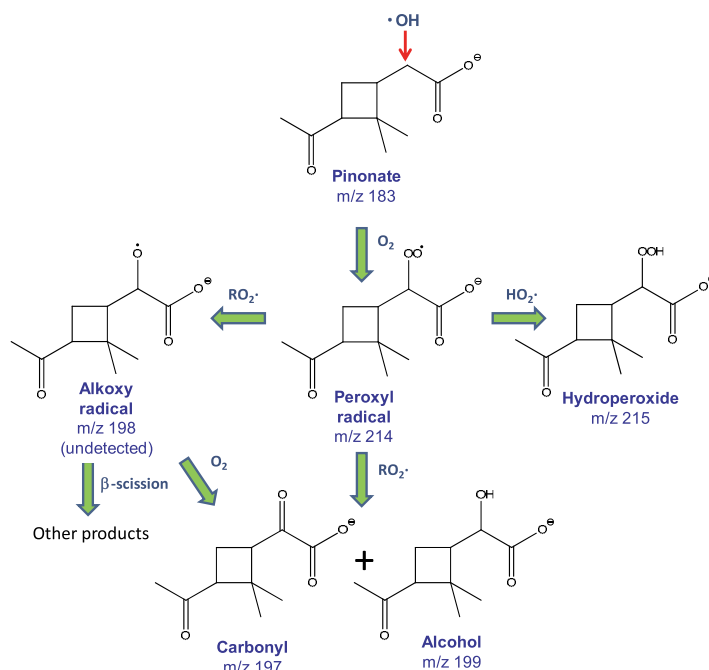


図4 シスピノン酸とOHラジカルの界面反応メカニズム。ここでは α 位のH原子の引き抜き反応経路を示しているが, α 位以外のH原子の引き抜き反応も同時に起きることに注意。

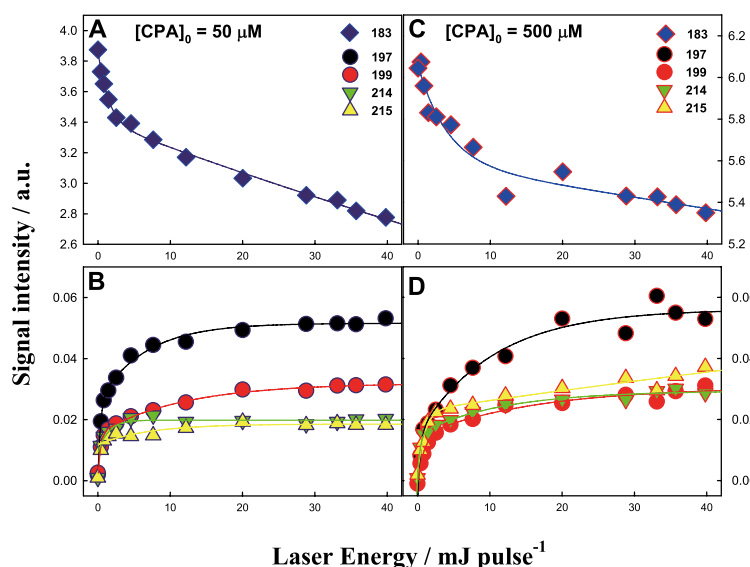


図5 シスピノン酸とOHラジカルの界面反応における反応物(A, C)と生成物(B, D)のレーザーエネルギー依存性. レーザーエネルギーはOHラジカルの初期濃度に対応する.

3.2 OHラジカルによる肺の上皮被覆液成分の酸化メカニズム

ヒトがPM_{2.5}などの大気汚染物質を吸引すると肺胞の表面の上皮被覆液(ELF)においてOHラジカルが発生すると考えられている(図6)。ここではELFの代表的な抗酸化物質であるグルタチオン, 主要な界面活性タンパク質(Surfactant Protein B: SP-B)とOHラジカルの界面反応に関する研究を紹介する(Enami and Colussi, 2018; Enami *et al.*, 2015b)。

ヒトのELFにはアスコルビン酸, 尿酸, グルタチオンなどの水溶性の抗酸化物質が含まれている(Cross *et al.*, 1998)。その中でも最も高濃度存在しているのがグルタチオン(γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycine, Glutathione: GSH, ELF中濃度[GSH] = 100–500 μ M)である。したがってGSHが肺の表面におけるOHラジカルの重要なトラップ剤となっている可能性が高い。水のマイクロジェットの分解過程を利用した新規質量分析法とパルスレーザー光を組み合わせた気液界面で起こるラジカル反応計測手法を用いて, 液相のGSHと気相のOHラジカルの気液界面反応によって生成する反応初期の中間体・生成物が初めて検出された。その結果, OHラジカルはGSHのチオール基R-SHの硫黄原子に付加し, さらに酸素分子と反応することでグルタチオンスルフェン酸GS-OH中間体を生成することが直接検出で明らかになった。

GS-OHはさらにOHラジカルと反応し, グルタチオンスルフィン酸GS-O₂Hになり, 最終的に安定なグルタチオンスルホン酸GS-O₃Hになることが明らかになった。バルク中ではS-H, C-HからのH原子の引き抜き反応が報告されているが, 興味深いことに気液界面ではH原子の引き抜きに由来する生成物の信号は得られなかった。またバルク中のOHラジカルによる酸化反応では主な生成

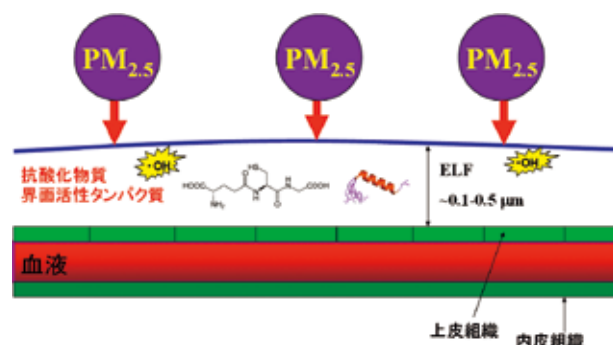


図6 PM_{2.5}と肺胞表面の相互作用の模式図. PM_{2.5}はサイズの小ささから肺胞までたどり着き, 肺上皮被覆液(ELF)にOHラジカルを放出する. そのため, ELFに含まれる抗酸化物質や界面活性タンパク質とOHラジカルの界面反応がPM_{2.5}の毒性を考えるうえで特に重要である(Cross *et al.*, 1998; Shiraiwa *et al.*, 2017)。

物としてジスルフィドGSSGが報告されているが, GSSGの信号も得られなかった。これらの結果から気液界面におけるチオール基とOHラジカルの強い相互作用が示唆される(Fiser *et al.*, 2013)。このようにELFのような薄い膜上におけるOHラジカルの反応はバルク中とは異なることが示唆された(Enami *et al.*, 2015b)。ヒトがPM_{2.5}を吸引するとELFにOHラジカルが発生し, GSHのチオール基と選択的に反応し, GS-OHとなる。従来想定されてきたGSSGではなく, GS-OHが肺へのダメージに関連している可能性が初めて示唆された(Enami *et al.*, 2015b)。

一方で, ヒトのELF中には界面活性タンパク質(SP-A, B, C, D)という4種類のタンパク質が存在することが知られている。中でも疎水性のSP-BとSP-CはELF中の界面活性成分の約10 wt% (質量パーセント)を占めることがわかっている。SP-Bはヒトが呼吸を行うために必須のタンパク質であ

り、先天的に SP-B を作れない新生児は数時間も生きれないことが知られている (Nogee *et al.*, 1994)。SP-B は呼吸に伴う肺胞の虚脱を防ぎ、脂質の膜生成を助けるなどの働きをしていると考えられている (Baoukina and Tieleman, 2011)。上述の GSH などの水溶性の抗酸化物質は ELF に均一に混ざっているのに対して、SP-B は ELF に「浮かんで」おり、その一部を空气中に突き出していると考えられている。このような条件のもとで、PM_{2.5} が OH ラジカルを SP-B の近傍で放出したとき、SP-B は真っ先にその攻撃を受けることが予想される。

SP-B のモデルペプチドである SP-B₁₋₂₅ (NH₂-¹FPIPLPYCWL⁸CRALIKRIQAMIPK²⁵G-COOH) を含む水のマイクロジェットと気相の OH ラジカルの不均一反応によって気液界面に生成する反応初期の中間体・生成物が初めて検出された (図 7) (Enami and Colussi, 2018)。SP-B₁₋₂₅ は気相のオゾンとも反応するが、OH ラジカルによってその反応生成物の収率が増幅することが明らかになった。SP-B₁₋₂₅ に酸素原子が 1 個から 5 個挿入された生成物が初めて検出された (図 7B)。構成残基の反応性と疎水性、個別のアミノ酸の OH ラジカルとの反応機構から、本実験条件において、OH ラジカルは SP-B₁₋₂₅ 中の特定の残基 (二つのシステイン基と一つのトリプトファン基) とのみ選択的に反応していることが明らかになった (図 8)。

通常、OH ラジカルは H 原子を引き抜くことで水分子になる。この反応はエネルギー的に非常に有利であり、実際に気相・液相で起こる多くの OH ラジカルの反応では H 原子の引き抜き反応が起こることが知られている。ところが、気液界面で起こる SP-B₁₋₂₅ + OH 反応では H 原子の引き抜き反応は起こらず、むしろ特定の残基への OH 付加反応が選択的に起きていることが明らかになった。これらの結果から、水の界面において OH ラジカルが水素結合によって反応部位に「誘導」されている可能性が示唆される (Breiten *et al.*, 2013)。システイン基がスルフェン酸になることで、分子内外で S-S 結合を結びやすくなり、またトリプトファンに三つ

の酸素原子が入り込むことで、SP-B の疎水基としての働きが弱くなることが予想される。これらの反応メカニズムが、PM_{2.5} などの大気汚染物質を吸引した際に現れる症状に関与している可能性がある。本研究が、大気汚染物質はなぜ「有害」であるかという問いに対する答えの一步につながることを期待される。

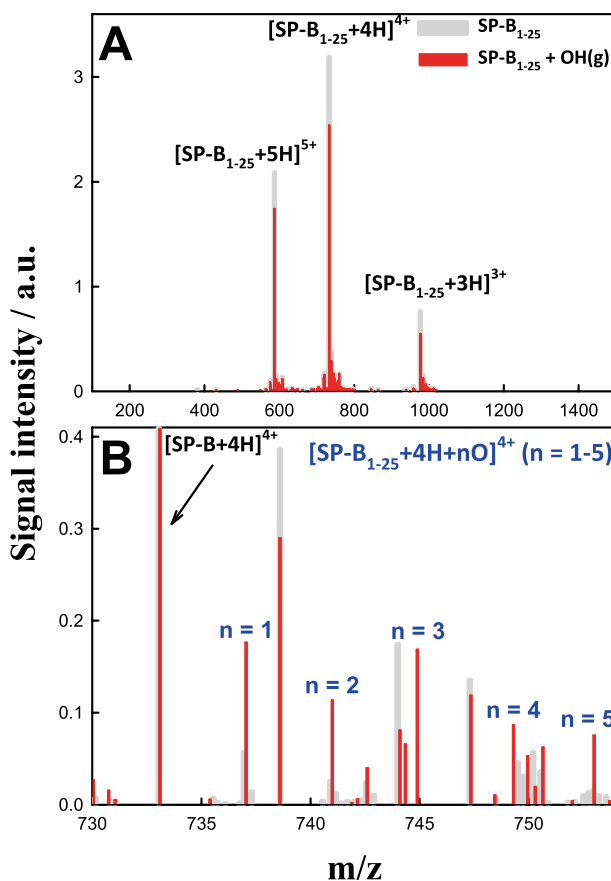


図 7 SP-B₁₋₂₅ (液) + OH ラジカル (気) の界面反応の質量スペクトル。[SP-B₁₋₂₅] = 43 μM, [O₃ (g)] = 500 ppmv。グレー：266 nm レーザー照射/O₃ (g) なし。赤：266 nm レーザー照射/O₃ (g) あり。レーザーエネルギー = 40 mJ pulse⁻¹ (10 Hz)。A) m/z 100-1500 の質量スペクトル。B) m/z 730-755 の領域を拡大した質量スペクトル。

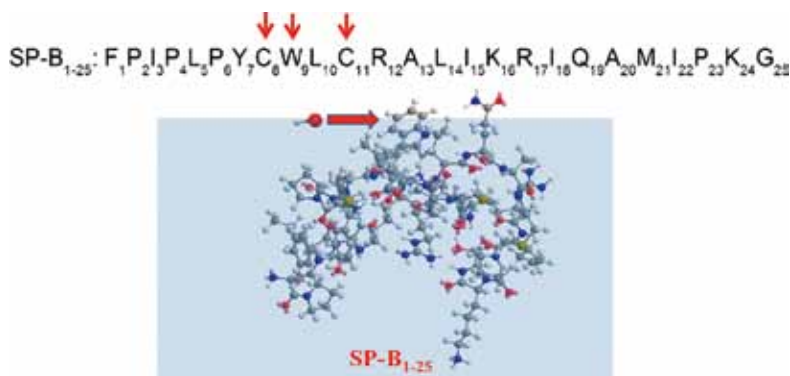


図 8 空気-水界面で起こる SP-B₁₋₂₅ + OH 反応の模式図。水の界面では OH ラジカルは特定の残基 (システイン基 C₈, C₁₁, トリプトファン基 W₉) に選択的に付加する。

4. まとめ

大気環境の様々な境界相で起こるラジカル反応機構の解明は地球の気候変動の理解と大気汚染物質が生体に与える影響評価の両方で重要である。空気-水の境界相(界面)で起こる反応を直接的に“その場”測定できる手法の開発によって、OH ラジカルを含む界面反応のメカニズムが明らかにされつつある。

一つ目の例として紹介した2次生成エアロゾルの主成分の一つであるシスピノン酸とOH ラジカルの気液界面反応では、シスピノン酸がその分子構造から水の界面の最表面に選択的に存在することと、OH ラジカルも水の界面に親和性を持つことが相乗的に作用することで、両者が気液界面で効率的に反応することが明らかになった。また詳細な反応メカニズムの理解につながる情報として、シスピノン酸の水素原子がOH ラジカルによって引き抜かれ、酸素分子が反応することで生成するペルオキシラジカルが直接検出された。ペルオキシラジカルはさらに反応することで、アルコール、カルボニル、過酸化物などに変換されることが明らかになった。これらの生成物はシスピノン酸に比べて親水性が大きく、また揮発性が低くなっていることから、エイジングプロセスが粒子の成長を促す働きをしている可能性がある。その結果、エアロゾルのサイズや光学特性(散乱・吸収)が変化することが予想されるため、エアロゾルの放射強制力に直接の影響を与える重要なプロセスであることが分かった。また過酸化物などの生成物はPM_{2.5}の毒性の主な原因であると考えられるため、エイジングが進むとPM_{2.5}の毒性が増加する可能性が示唆される。

2つ目の例として紹介した肺上皮被覆液中に含まれる代表的な抗酸化物質グルタチオン、界面活性タンパク質SP-BとOH ラジカルの気液界面反応では、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。一つ目の例のシスピノン酸の結果とは異なり、これらの生体分子とOH ラジカルの界面反応においては水素原子の引き抜き反応は起こらないことが明らかになった。ELFのような薄い膜上におけるOH ラジカルの反応はバルク中とは異なることが示唆された。このような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の存在に起因すると考えられる。今後、さらなる研究が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は科学技術振興機構さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」および、科研費若手A、科研費挑戦的研究(萌芽)、京都大学白眉プロジェクト、クリタ水・環境科学振興財団研究

助成、岩谷直治記念財団研究助成、光科学技術研究振興財団研究助成の支援により達成された。

引用文献

- Baoukina, S. and Tieleman, D. P. (2011) Lung surfactant protein SP-B promotes formation of bilayer reservoirs from monolayer and lipid transfer between the interface and subphase. *Biophysical Journal*, 100 (7), 1678-1687.
- Breiten, B., Lockett, M. R., Sherman, W., Fujita, S., Al-Sayah, M., Lange, H., Bowers, C. M., Heroux, A., Krilov, G. and Whitesides, G. M. (2013) Water networks contribute to enthalpy/entropy compensation in protein-ligand binding. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (41), 15579-15584.
- Cross, C. E., Van der Vliet, A., Louie, S., Thiele, J. J. and Halliwell, B. (1998) Oxidative stress and antioxidants at biosurfaces: Plants, skin, and respiratory tract surfaces. *Environment Health Perspectives*, 106, 1241-1251.
- Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T. and Worsnop, D. R. (2011) Update 1 of: mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces. *Chemical Reviews*, 111, PR76-PR109.
- Enami, S. and Colussi, A. J. (2013a) Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films. *Journal of Chemical Physics*, 138 (18), 184706.
- Enami, S. and Colussi, A. J. (2013b) Long-range Hofmeister effects of anionic and cationic amphiphiles. *Journal of Physical Chemistry, B*, 117 (20), 6276-6281.
- Enami, S. and Sakamoto, Y. (2016) OH-Radical oxidation of surface-active cis-pinonic acid at the air-water interface. *Journal of Physical Chemistry, A*, 120 (20), 3578-3587.
- Enami, S. and Colussi, A. J. (2017) Criegee chemistry on aqueous organic surfaces. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 1615-1623.
- Enami, S. and Colussi, A. J. (2018) OH-Radical oxidation of lung surfactant protein B on aqueous surfaces. *Mass Spectrometry*, 7 (2), 1-7.
- Enami, S., Hoffmann, M. R. and Colussi, A. J. (2008) Acidity enhances the formation of a persistent ozonide at aqueous ascorbate/ozone gas interfaces, *Proceedings of National Academy of Sciences of United States of America*, 105 (21), 7365-7369.
- Enami, S., Hoffmann, M. R. and Colussi, A. J. (2014a) In situ mass spectrometric detection of interfacial

- intermediates in the oxidation of RCOOH (aq) by gas-phase OH-Radicals. *Journal of Physical Chemistry, A*, 118 (23), 4130–4137.
- Enami, S., Sakamoto, Y. and Colussi, A. J. (2014b) Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proceedings of National Academy of Sciences of United States of America*, 111 (2), 623–628.
- Enami, S., Hoffmann, M. R. and Colussi, A. J. (2015a) Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH Radicals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (3), 527–534.
- Enami, S., Hoffmann, M. R. and Colussi, A. J. (2015b) OH-Radical specific addition to glutathione S-Atom at the air-water interface: relevance to the redox balance of the lung epithelial lining fluid. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (19), 3935–3943.
- Enami, S., Fujii, T., Sakamoto, Y., Hama, T. and Kajii, Y. (2016a) Carboxylate ion availability at the air-water interface. *Journal of Physical Chemistry, A*, 120 (46), 9224–9234.
- Enami, S., Sakamoto, Y., Hara, K., Osada, K., Hoffmann, M. R. and Colussi, A. J. (2016b) “Sizing” heterogeneous chemistry in the conversion of gaseous dimethyl sulfide to atmospheric particles. *Environment Science Technology*, 50 (4), 1834–1843.
- Finlayson-Pitts, B. J. (2009) Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (36), 7760–7779.
- Fiser, B., Jójárt, B., Csizmadia, I. G. and Viskolcz, B. (2013) Glutathione-hydroxyl radical interaction: A theoretical study on radical recognition process. *PLOS ONE*, 8 (9), e73652.
- Jimenez, J. L., *et al.* (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326 (5959), 1525–1529.
- Li, X., Hede, T., Tu, T., Leck, C. and Agren, H. (2010) Surface-active cis-pinonic acid in atmospheric droplets: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (4), 769–773.
- Lignell, H., Epstein, S. A., Marvin, M. R., Shemesh, D., Gerber, R. B. and Nizkorodov, S. (2013) Experimental and theoretical study of aqueous cis-pinonic acid photolysis. *Journal of Physical Chemistry, A*, 117 (48), 12930–12945.
- Nogee, L. M., Garnier, G., Dietz, H. C., Singer, L., Murphy, A. M., deMello, D. E. and Colten, H. R. (1994) A mutation in the surfactant protein B gene responsible for fatal neonatal respiratory disease in multiple kindreds. *Journal of Clinical Investigation*, 93 (4), 1860–1863.
- Park, J. H., Ivanov, A. V. and Molina, M. J. (2008) Effect of relative humidity on OH uptake by surfaces of atmospheric importance. *Journal of Physical Chemistry, A*, 112 (30), 6968–6977.
- Roeselova, M., Vieceli, J., Dang, L. X., Garrett, B. C. and Tobias, D. J. (2004) Hydroxyl radical at the air-water interface. *Journal of American Chemical Society*, 126 (50), 16308–16309.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, N.J.
- Shiraiwa, M., *et al.* (2017) Aerosol health effects from molecular to global scales, *Environment Science Technolorg*, 51 (23), 13545–13567.
- Tong, H., Arangio, A. M., Lakey, P. S. J., Berkemeier, T., Liu, F., Kampf, C. J., Brune, W. H., Pöschl, U. and Shiraiwa, M. (2016) Hydroxyl radicals from secondary organic aerosol decomposition in water. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (3), 1761–1771.
- Tong, H., Lakey, P. S. J., Arangio, A. M., Socorro, J., Shen, F., Lucas, K., Brune, W. H., Pöschl, U. and Shiraiwa, M. (2018) Reactive oxygen species formed by secondary organic aerosols in water and surrogate lung fluid. *Environment Science Technology*, 52 (20), 11642–11651.
- Vidrio, E., Phuah, C. H., Dillner, A. M. and Anastasio, C. (2009) Generation of hydroxyl radicals from ambient fine particles in a surrogate lung fluid solution. *Environment Science Technology*, 43 (3), 922–927.
- Vonsonntag, C. and Schuchmann, H. P. (1991) The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous-solution with the help of radiation-chemical methods, *Angewandte Chemie International Edition*, 30 (10), 1229–1253.



江波 進一/Shimichi ENAMI

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。2006年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了。2006–2011年カリフォルニア工科大学博士研究員、2011–2016年京都大学白眉センター特定准教授を経て2016年より現職。大気中や生体中で起こる界面反応の本質的理解に向けた研究を行っている。2014年日本大気化学会奨励賞、2015年鉄鋼環境基金第6回助成研究成果表彰理事長賞、2016年クリタ水・環境科学研究優秀賞。2016年分子科学会奨励賞を受賞。