

2022年9月7日

液体脂肪酸の光反応による活性酸素の生成 —海洋表面やエアロゾル界面の化学の理解に貢献—

1. 発表者：

沼舘 直樹（東京大学 大学院総合文化研究科 附属先進科学研究機構 特任助教）
野嶋 優妃（筑波大学 数理物質系化学域 助教）
石橋 孝章（筑波大学 数理物質系化学域 教授）
江波 進一（国立環境研究所 地球システム領域 主幹研究員）
羽馬 哲也（東京大学 大学院総合文化研究科
附属先進科学研究機構／広域科学専攻 准教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ 液体の脂肪酸の光反応から活性酸素の一種であるヒドロキシルラジカル（OH）を検出
- ◆ 液体の脂肪酸の OH 生成効率は気体の脂肪酸のわずか 100 分の 1 であることを初めて解明
- ◆ 今後の地球の気候変動の予測に重要な海洋表面やエアロゾル界面の化学反応の理解に貢献

3. 発表概要：

東京大学大学院総合文化研究科附属先進科学研究機構の沼舘直樹特任助教、羽馬哲也准教授、筑波大学数理物質系化学域の野嶋優妃助教、石橋孝章教授、国立環境研究所地球システム領域の江波進一主幹研究員らは、液体の脂肪酸の一種であるノナン酸の光反応によって極めて反応性の高い活性酸素（注1）であるヒドロキシルラジカル（OH）が生成することを発見しました。また、ノナン酸からの OH 生成効率は気体の脂肪酸（酢酸）と比べてわずか 100 分の 1 と極めて低いことが明らかになりました。この液体の脂肪酸（ノナン酸）の極めて低い OH 生成効率は、液体界面においてノナン酸が「環状二量体」という特殊な構造をとっていることに由来していることがわかりました。

本研究によって求められた液体の脂肪酸の光反応による OH 生成効率は、今後の地球の気候変動を予測するうえで重要な海洋表面やエアロゾル（注2）の界面でおきている化学反応の理解を大きく進め、地球大気化学の理論モデルの改良に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2022年9月8日（米国東部夏時間）に米国の科学誌「The Journal of Physical Chemistry Letters」のオンライン版に掲載されます。

4. 発表内容：

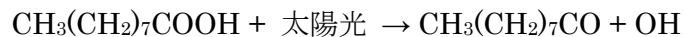
① 研究の背景

地球の大気は体積にしてその 78%が窒素分子（N₂）、21%が酸素分子（O₂）で構成されており、その他の物質（アルゴンや二酸化炭素など）はすべて合わせてもおおよそ 1%ほどしか存在しません。しかし、この 1%以下の微量な物質が、地球大気でおきている化学反応を考えるうえでとても重要になります。

我々が暮らす対流圏（地上から高さ 10-16 km までの大気の層）では、とくに OH が重要です。対流圏における OH の濃度は大気全体の 1 兆分の 1 以下（0.0000000001%以下）と非常に微量です。しかし、OH は極めて反応性が高く、大気中のほぼ全ての分子と化学反応をおこします。その結果、OH はメタンといった温室効果ガスの大気中の存在量や、オゾン

やエアロゾルといった大気汚染物質の生成に深く関わっており、対流圏の大気の化学組成を議論するうえで中心的な役割を果たしています。そのため、対流圏において OH がどのようにして生成するのかを理解することが気候変動や大気汚染を理解するうえでの最重要課題となりますが、未だに十分に理解が進んでいないのが現状です。

近年、対流圏における OH の生成源として「脂肪酸の光反応」が注目を浴びています。例えば、ノナン酸[CH₃(CH₂)₇COOH]は生物から排出される脂肪酸の一種であり、界面に集まる性質を持つ有機化合物であるため、海洋表面やエアロゾルなど液体の界面に普遍的に存在します。この海洋表面やエアロゾル界面に存在するノナン酸が太陽光によって光反応をおこし、OH が生成し、大気へ放出されると考えられています。



しかし OH のような反応性の高い物質を直接検出することは困難であるため、「液体の脂肪酸（ノナン酸）の光反応による OH 生成」は地球大気化学において非常に重要であるにもかかわらず、本当に OH が生成するのかどうか、生成するとすればその生成効率はどれくらいなのかなどについて実験的な検証はこれまで行われておらず、光反応の詳細は不明でした。

② 研究内容

東京大学大学院総合文化研究科附属先進科学研究機構の沼舘直樹特任助教、羽馬哲也准教授、筑波大学数理物質系化学域の野嶋優妃助教、石橋孝章教授、国立環境研究所地球システム領域の江波進一主幹研究員らは、「レーザー誘起蛍光法（Laser Induced Fluorescence、以降は LIF 法とする）（注3）」と「和周波発生振動分光法（Vibrational Sum-Frequency Generation spectroscopy、以降は VSFG 法とする）（注4）」とを組み合わせることで、液体のノナン酸の光反応による OH の生成効率を実験的に定量し、さらにその光反応メカニズムを明らかにすることに成功しました。

LIF 法は、OH の直接検出が可能な数少ない手法として知られていますが、液体の光反応を調べるためにはこれまで用いられてきませんでした。そこで本研究では LIF 法を用いてノナン酸の光反応を調べるための実験装置を新たに開発し、OH を直接検出することでその生成効率を定量することに成功しました（図1）。その結果、液体のノナン酸の光反応による OH 生成効率は極めて低く、気体の酢酸（脂肪酸）の光反応による OH 生成効率と比べて、わずか 100 分の 1 であることを明らかにしました（表1）。

液体の脂肪酸（ノナン酸）と気体の脂肪酸（酢酸）でなぜこれほど OH 生成効率が異なるのかを調べるために、本研究ではさらに VSFG 法を用いて液体界面のノナン酸の構造を調べました。その結果、液体界面においてノナン酸の分子は「環状二量体」という 2 つのノナン酸の分子同士がお互いのカルボキシ基を差し出し、水素結合を 2 つ作る特殊な構造になっていることを明らかにしました（図2）。この液体界面における特殊な環状二量体構造によって、光反応のメカニズムが気体の脂肪酸と大きく異なるものとなり、OH 生成効率が低くなったと考えられます。

③ 社会的意義

本研究によって「液体の光反応による OH 生成効率」について初めて定量的に調べることができました。得られた成果は地球大気の化学反応の理論モデルに「海洋表面やエアロゾル界面の光反応による OH 生成」を適切に組み込むための第一歩となり、対流圏における OH

生成の理解に大きく貢献することが期待されます。OH はメタンなどの地球温暖化ガスの大気濃度を減少させ、また気温の変化に影響を与えるエアロゾルの生成にも関与するため、気候変動のメカニズムの理解にもつながることが期待されます。

また LIF 法と VSG 法とを組み合わせることで液体の光反応を調べた本研究は、地球大気化学だけでなく物理や化学の分野でも世界に類を見ない新しい試みであり、基礎科学として今後の発展が大いに期待されます。

本研究は、科研費「若手研究（課題番号：JP22K18019）」、「基盤研究(B)（課題番号：JP21H01143）」、「学術変革領域研究(A)（課題番号：JP21H05421）」、「基盤研究(C)（課題番号：JP22K05016）」、「若手研究（課題番号：JP22K14644）」の支援により実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「The Journal of Physical Chemistry Letters」（オンライン版：9月8日）

論文タイトル：Direct Observation and Quantitative Measurement of OH Radical

Desorption During the Ultraviolet Photolysis of Liquid Nonanoic Acid

著者：Naoki Numadate, Shota Saito, Yuki Nojima, Taka-aki Ishibashi, Shinichi Enami, and Tetsuya Hama

DOI 番号：10.1021/acs.jpcclett.2c02199

6. 注意事項：

日本時間 9月8日（木）午後1時（米国東部夏時間：8日（木）午前0時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

東京大学 大学院総合文化研究科 附属先進科学研究機構

特任助教 沼舘 直樹（ぬまたて なおき）

TEL：03-5452-6288

E-mail：numadate-naoki@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

筑波大学 数理物質系化学域

助教 野嶋 優妃（のじま ゆうき）

筑波大学 数理物質系化学域

教授 石橋 孝章（いしばし たかあき）

国立環境研究所 地球システム領域

主幹研究員 江波 進一（えなみ しんいち）

TEL：029-850-2770

E-mail：enami.shinichi@nies.go.jp

東京大学 大学院総合文化研究科 附属先進科学研究機構

准教授 羽馬 哲也（はま てつや）

TEL : 03-5465-7314

E-mail : hamatetsuya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

8. 用語解説 :

(注1) 活性酸素 :

酸素分子 (O_2) よりも反応性が高い酸素原子を含む分子種の総称。ヒドロキシルラジカル (OH) や過酸化水素 (H_2O_2) は代表的な活性酸素である。とくに OH は本研究で紹介した地球の大気における化学反応だけでなく、生体に作用して損傷を与え、健康被害を引き起こすことが知られているため、多くの分野で活発に研究されている。

(注2) エアロゾル :

大気を浮遊している微粒子。粒径が $2.5 \mu m$ (マイクロメートル。1 μm は 1 mm の 1000 分の 1) 以下のエアロゾルのことは、とくに PM2.5 (Particulate Matter 2.5) と呼ぶことが多い。

(注3) レーザー誘起蛍光法 :

レーザーを用いた原子や分子、ラジカルの検出手法。検出したい物質 (本研究では OH) に特定の波長のレーザー光を吸収させると (OH の場合は 282 nm)、物質固有の特定の波長の蛍光が放出される (OH の場合は 315 nm)。この蛍光を検出することで微量な物質 (OH) を極めて高感度に検出することができる。

(注4) 和周波発生分光法 :

周波数が異なる二つの光を物質に照射すると、物質の界面で二つ光のエネルギーの和をもった新たな波長の光が発生する。この新たに発生した光の強度から物質界面の情報を選択的に得る分析手法。一方または両方の光の振動数を分子の振動数と共鳴させることで観測する分子種も選択できる。液体の界面で分子がどのような配向や構造をとっているかを調べるために用いられる。

9. 添付資料：

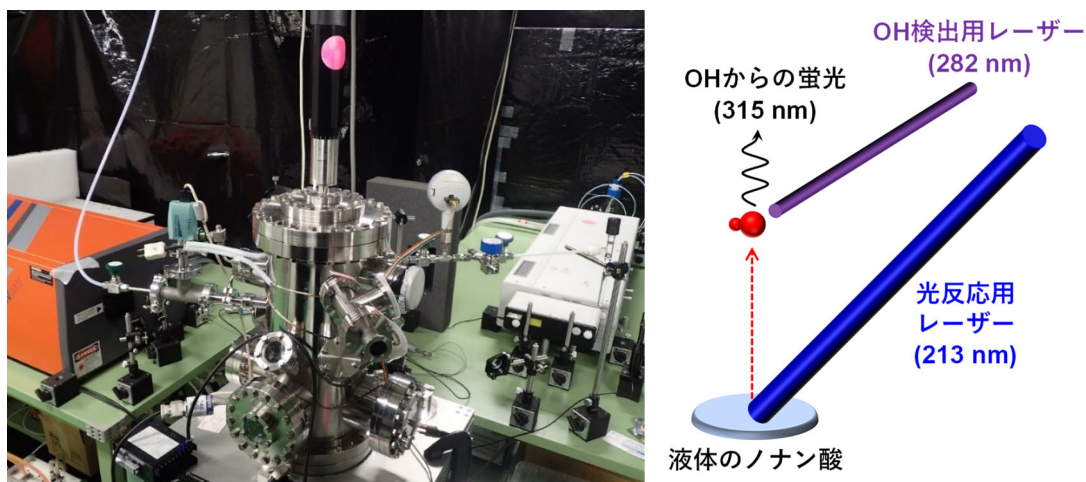


図1：（左図）本研究で開発した液体の脂肪酸（ノナン酸）の光反応実験装置。（右図）本研究の実験のイメージ図。気相に飛び出すOHを直接「その場」検出できる点に特徴がある。

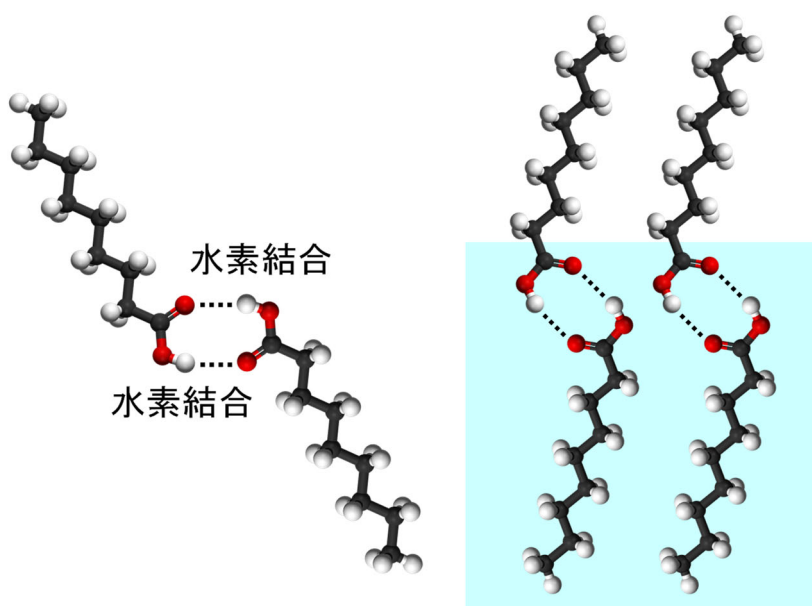


図2：（左図）環状二量体を形成した2つのノナン酸分子。白色が水素原子、黒色が炭素原子。赤色が酸素原子を表している。ノナン酸分子同士がカルボキシル基(COOH 基)をお互いに差し出し、分子間で水素結合を2つ作ることで環状二量体構造が形成される。（右図）本研究のVSFG法で明らかになった液体ノナン酸の界面における構造。液体界面においてノナン酸分子が環状二量体を形成している。

表1：液体の脂肪酸（ノナン酸）と気体の脂肪酸（酢酸）の光反応によるOH生成効率のまとめ（酢酸からのOH生成を100として規格化）

液体界面の脂肪酸（ノナン酸、本研究）	1.2 ± 0.8
気体の脂肪酸（酢酸の単量体、文献値）	100