

総説

気液界面反応機構と大気化学

藪下 彰啓

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

yabushita@moleng.kyoto-u.ac.jp

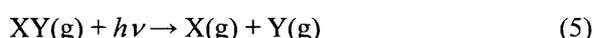
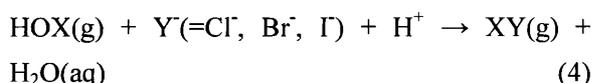
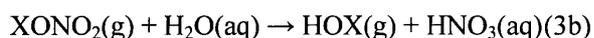
平成 23 年 10 月 11 日原稿受付

海洋や海塩エアロゾル上で起こる不均一反応は大気の化学組成に影響を及ぼしている。海やエアロゾルを構成する塩を含む水溶液と気体との界面で、ハロゲン化物イオンとオキシダントガスが反応し、大気中へ活性ハロゲン種を放出すると提案されている。このような活性ハロゲン種は海洋境界層でオゾン破壊を引き起こす。これまでの研究により、バルクとは異なる、界面での特異的な反応促進、アニオン濃縮や界面特有の錯体の存在などが明らかになっている。本稿では、理論と実験研究などにより明らかにされつつある、気液界面反応機構の分子レベルでの理解について、最近の研究を紹介する。

1. はじめに

気液界面は海洋、湖、エアロゾルの境界など、地球大気のいたるところに存在している。そこでは、ガスの取り込みや化学反応が起こり、光化学スモッグ、酸性雨、オゾン破壊などを引き起こし、大気環境に大きな影響を及ぼしている。

海洋上から逆転層直下までの約 1000m くらいの間を海洋境界層(MBL:marine boundary layer)と呼ぶ。逆転層とは高度が上がると、気温も上がる層のことを指す。逆転層は大気のカバー役を果たし、地上や海上と逆転層の内側に大気が閉じこめられたような状態を作り出す。MBL には活性ハロゲンが存在し、例えば以下のサイクルにより、オゾン(O₃)破壊に関与している。



酸化ハロゲンラジカル(XO \cdot)は O₃(g)を再生成しな

い経路でハロゲン原子に戻るため、このサイクルによって触媒的に O₃(g)を減少させる^[1]。

これらの活性ハロゲン種のうち、例えば、一酸化ヨウ素ラジカル(IO \cdot)の主要な放出源としては、沿岸部における海藻やバクテリアからの生物学的放出による、揮発性有機ハロゲン化合物(CH₂I₂など)が光分解によって生成したI原子が、O₃(g)と反応して生成すると考えられてきた。IO \cdot (g)は上記(1)-(5)のサイクルによってオゾン破壊に関与するため、重要な化学種である。海藻類は沿岸部にしか生息しないため、長年の間、IO \cdot (g)の放出は局地的な寄与であるとされていたが、近年、生物学的放出のないはずである海洋上で IO \cdot (g)が観測された^[2]。また、観測された IO \cdot (g)は、生物由来の有機ヨウ素化合物だけでは説明できず、これらの結果は、何か別のヨウ素放出源がある事を示唆している^[3]。

このような活性ハロゲン種の MBL への供給源として考えられるのは海である。海にはハロゲン化物イオン(Cl \cdot , Br \cdot , I \cdot)が存在している。また、MBL には、海塩エアロゾルと呼ばれる微粒子も存在している。海塩エアロゾルは、海水の泡の薄膜が半球状に海水面に現れ、それが破裂することで生成している。海塩エアロゾルにも、当然ハロゲン化

物イオンが含まれている。ハロゲン化物イオンがハロゲンガスとして MBL へ放出される過程の候補の一つとして、オキシダントガスと海洋や海塩エアロゾルの気液界面反応が考えられる。

近年、室内実験によりその反応についての研究がなされている。例えば、海塩のハロゲン化物がヒドロキシラジカル(OH \cdot)、O $_3$ (g)や二酸化窒素(NO $_2$)のような微量大気オキシダントガスによって活性化され、大気中に Cl $_2$ ^[4]、Br $_2$ ^[5-7]や I $_2$ ^[8,9] が放出される反応機構が研究されている(図 1)。これらのハロゲンガスは太陽光によって光分解して原子となり、反応(1)によりオゾンを破壊する。そこで本稿では、大気化学にとって重要な気液界面でのイオン・分子の振る舞いと、そこで起こる化学反応機構について最近の研究を紹介する。室内実験によりハロゲン化物イオンは、バルク溶液中よりも境界層に偏析しやすい傾向を持つ事が明らかになっている^[10]。そこでまず、2 章でハロゲン化物イオンが境界層で濃縮される要因についての研究を紹介した後、3 章で気液界面でのハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成過程について述べる。反応場である海面は、バルクと比べ相対的に有機化合物に富んだ領域である。疎水基を持つ有機化合物が大気と海水の界面に濃縮されるためである^[11]。例えば、海洋生物の排泄物や死骸などによる、脂肪酸、脂肪アルコール、アミノ酸などである。この有機物に富む海面の約 1000 μm 程度の層は海洋表面ミ

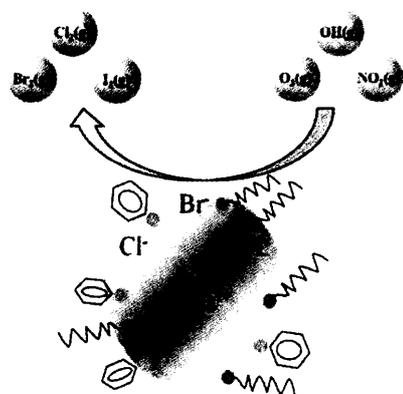


図 1 有機物を含む気液界面でのハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成過程

クロ層(SML:sea surface microlayer)と呼ばれている。そのため、海洋や海塩エアロゾルの表面はバルクと比べ、有機物やハロゲン化物イオンが豊富な状況であると考えられる。そこで 4 章では、有機物が 3 章で述べた反応機構に及ぼす影響について述べる。

2. 気液境界層でのハロゲン化物イオンの濃縮

海塩エアロゾルは、海水の泡が破裂することで生成している。しかしながら、海塩エアロゾルの化学組成は海水のそれとは大きく異なっている。海水中のハロゲン化物イオンは圧倒的に塩化物イオン(Cl $^-$)が多く、臭化物イオン(Br $^-$)やヨウ化物イオン(I $^-$)は極微量にしか含まれていないにもかかわらず、微小な海塩エアロゾルでは Br $^-$ や I $^-$ が 10-10 4 倍も高濃度で存在している^[12]。海水が薄膜状になったときに、化学的分別が行われたためであろうと考えられている。

エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)法では液滴の表面に存在しやすいイオンが優先的に検出される。図 2 にこの方法の模式図を示す。測定したい試料を溶媒に溶かして電圧をかけた注射針に資料を送りこむ。この溶液をネブライザによって噴霧すると、細かな帯電液滴が作られる。液滴に加熱した窒素ガスで溶媒分子を蒸発させることで、サイズを急速に小さくする。そのうちに表面張力に対してイオン間のクーロン反発(電氣的反発)力のほうが大きくなり、表面部分が剥がれ落ちるようになって分裂し、さらに小さい液滴になる。これを繰り返していき、最終的にナノメートルサイズの極微小液滴となりイオンが気相に放出される。このイオンを MS で測定する事により、イオンの境界層での存在しやすさを調べる事ができる。ESI

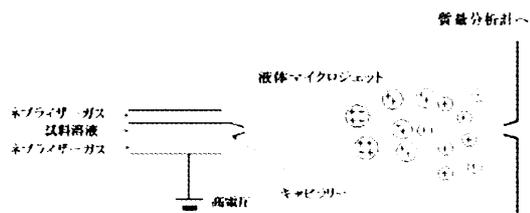


図 2 エレクトロスプレーイオン化質量分析法の模式図

のメカニズムの詳細については、Kebarleらの総説を参考にされたい^[13,14].

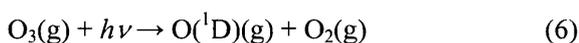
ChengらはこのESI-MS法を用いて、 Br^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 SCN^- 、 BF_4^- と ClO_4^- のNa塩を各々0.1 mMずつ含む水溶液を測定した^[15]. 各アニオンが各々等モル量含まれているにもかかわらず、各アニオン信号強度は、 $\text{Br}^- \sim \text{NO}_3^- < \text{I}^- \sim \text{SCN}^- < \text{BF}_4^- < \text{ClO}_4^-$ となった. これらの信号強度は、各アニオンの境界層での相対的な存在しやすさを示している. この存在しやすさは、脱水自由エネルギーの増加とともに指数関数的に減少し、陰イオン半径の増加とともに指数関数的に増加するが、分極率とは相関がなかった. 後年、さらに PF_6^- と IO_3^- を用いて実験を行うと、脱水自由エネルギーよりも陰イオン半径の方がよりよい相関を示すことが明らかになった^[16]. JungwirthとTobiasは、ハロゲン化ナトリウム(NaX)水溶液表界面でのハロゲン化物イオンの振る舞いについて分子動力学シミュレーションを行い、フッ化物イオン F^- は表面に出てこないが、その他のハロゲン化物イオンは、陰イオン半径が大きくて分極性イオンである程表面活性である($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$)と報告している^[17]. これらの結果により、最初に述べた「微小な海塩エアロゾルで観測された陰イオン半径の大きなアニオンの濃縮」が説明できる. 陰イオン半径の大きなアニオンが選択的に、比較的大きな海塩エアロゾルの境界層で濃縮されて、やがて溶媒が揮発してエアロゾルのサイズが小さくなると、境界層に存在するアニオン同士による静電反発力が表面張力に打ち勝ち、液滴表面層が分裂する事で微小な海塩エアロゾルが生成しているからである. 同グループにより、 Na_2SO_4 水溶液における SO_4^{2-} も、二価のアニオンのため、水和による安定化を求めて溶液内部にとどまろうとする傾向があること^[18]、水和プロトン(H_3O^+)などは表面活性が高いことを報告している^[19]. これらの研究結果により、界面でのイオンの挙動を決めている因子について徐々に明らかになりつつあるが、まだ未解明の点も多く、研究が進められている^[20]. しかし、分子動力学シミュレーション、室内実験と観測から、ハロゲン化物イオンについては、 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順で表面活性であ

るという結果が得られている. 以下では、この表面偏析したハロゲン化物イオンとオキシダントガスの反応について見て行く.

3. ハロゲン化物イオンとオキシダントガスの気液界面反応による気相へのハロゲンガス放出

海洋や海塩エアロゾルに含まれるハロゲン化物イオンは、 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順で界面に存在しやすい. これら界面に存在するハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成の研究が行われている. ここでは、 $\text{OH}^\cdot(\text{g}) + \text{Cl}^-$ ^[4]、 $\text{O}_3(\text{g}) + \text{Br}^-$ ^[21]と $\text{O}_3(\text{g}) + \text{I}^-$ ^[22]の反応について述べる. $\text{NO}_2(\text{g})$ とハロゲン化物イオンの反応については、文献[8]と[23]を参考にされたい.

Knippingらは潮解した塩化ナトリウム(NaCl)と OH^\cdot との反応による塩素(Cl_2)生成反応についての研究を行った^[4]. 図3に簡略化した実験装置の模式図を示す. Aerosol Generatorでは、NaCl水溶液をアトマイザーによって粒子化した後に、微分型静電分級器によって分級した粒子をチャンバーに導入している. チャンバー内の相対湿度は自由に制御できる. $\text{OH}^\cdot(\text{g})$ は、 $\text{O}_3(\text{g})$ に254 nmの光を照射し、以下の反応により生成させている.



生成した $\text{OH}^\cdot(\text{g})$ と Cl^- の反応により気相へ放出された $\text{Cl}_2(\text{g})$ は、大気圧イオン化質量分析装置で測定されている. 観測された $\text{Cl}_2(\text{g})$ 生成の結果は、気相と液相からなる従来の化学モデルでは説明することができなかった. そこで彼らは、表面偏

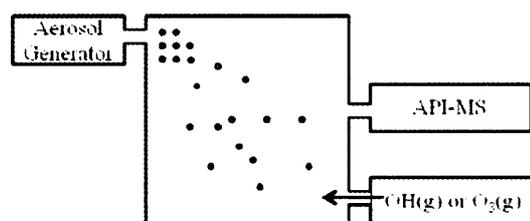
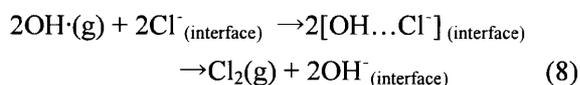


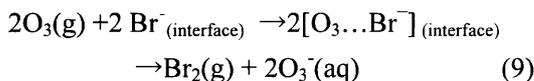
図3 エアロゾルと $\text{OH}^\cdot(\text{g})$ 、もしくは $\text{O}_3(\text{g})$ との反応によって生成したハロゲンガスを測定する実験装置の模式図

析した Cl^- (interface) と $\text{OH}\cdot(\text{g})$ が相互作用して界面に中間体 $[\text{OH}\dots\text{Cl}]^-$ (interface) ができる反応機構を提案し、この反応を組み込んだ速度論的モデル計算を行う事で実験結果を再現する事ができた。



ここで、下付添字 (interface) は中間体が界面に存在することを意味している。後年に、同グループにより、上記反応機構で提案された水酸化物アニオンの存在が確認されている^[24]。

Hunt らは実験、分子動力学計算、速度論的モデル計算を用いて、潮解した臭化ナトリウム (NaBr) と $\text{O}_3(\text{g})$ との反応による、気相への臭素 (Br_2) 放出について研究を行なった^[21]。実験に用いた装置は図 3 と同じである。 NaBr による $\text{O}_3(\text{g})$ 取り込みの MD 計算により、 $\text{O}_3(\text{g})$ が比較的長時間滞在し、 $\text{O}_3(\text{g})$ と Br^- の接触が頻繁に起こり、 50 ps 程度まで続く事を明らかにした。そこで、 Br^- (interface) と $\text{O}_3(\text{g})$ が界面に中間体 $[\text{O}_3\dots\text{Br}]^-$ (interface) ができる反応機構を組み込んだ速度論的モデル計算を行い、実験結果と一致する事を見出した。 Br^- は表面偏析しているため、 $\text{Br}_2(\text{g})$ 生成における界面反応の寄与は、バルクと同程度であると提案している。



Sakamoto らは、キャビティリングダウン分光法 (CRDS) を用いて、 $\text{O}_3(\text{g})$ と Γ の不均一反応による $\text{I}_2(\text{g})$ 生成の研究を行った^[22]。通常の高感度レーザー検出法では高い真空度が必要であるなど、実際の気環境条件とは一致しない実験条件がほとんどであるが、CRDS を用いる事により、気圧条件下で、気液界面での反応により気相中に生成したラジカルや微量生成物を直接高感度検出することができるようになる。実験では、図 4 の装置のチャンバーに KI 水溶液をためて、その上部より $\text{O}_3(\text{g})$ を流すことにより生成する $\text{I}_2(\text{g})$ と $\text{IO}\cdot(\text{g})$

が直接検出された。

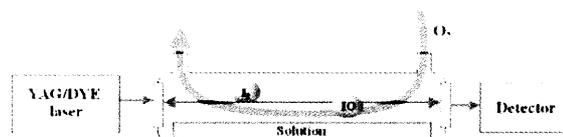


図 4 $\text{O}_3(\text{g})$ と Γ の不均一反応測定用キャビティリングダウン分光システムの模式図

得られた結果より図 5 に示した反応機構が提案されている。図より、 $\text{I}_2(\text{g})$ 放出メカニズムには二つの経路がある。一つは HOI と Γ 、 H^+ による生成であり、もう一つは、 IO_3^- と Γ 、 H^+ による生成である。両経路とも、以前から提唱されている反応である。 $\text{IO}\cdot(\text{g})$ 放出メカニズムとしては、中間体 $[\text{IOOO}]^-$ (interface) から $\text{IO}\cdot(\text{g})$ を生成し、これが気相中に放出されたと考えられる。この反応は $\text{IO}\cdot$ 生成と競合して起こるが、同時に生成する O_2 が不安定なため、不利な反応であると予想される。このことは観測された $\text{I}_2(\text{g})$ 生成量が $\text{IO}\cdot(\text{g})$ よりも二桁多かった結果と一致している。また、 $\text{I}_2(\text{g})$ の放出過程で H^+ が反応を促進できるのに対し、 $\text{IO}\cdot(\text{g})$ 放出には H^+ の関与がないことが予想される。実際に、 $\text{IO}\cdot(\text{g})$ 生成量は酸性条件下で変化がなかったが、 $\text{I}_2(\text{g})$ は pH が低下するに従って生成量が増加している。以上より、以下の反応機構が主であると考えられている。

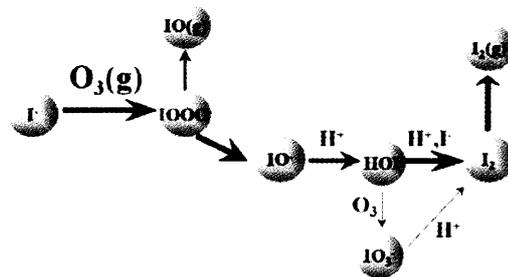
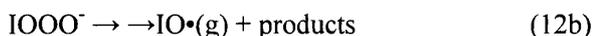
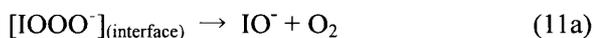
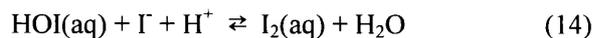


図 5 $\text{O}_3(\text{g})$ と $\Gamma(\text{aq})$ の反応による $\text{IO}(\text{g})$ と $\text{I}_2(\text{g})$ 生成機構において提案されているメカニズム





1章で述べたように、海洋上の $\text{I}_2(\text{g})$ や $\text{IO}^\cdot(\text{g})$ 生成源は生物由来のみでは説明できておらず、この反応によって説明できるかもしれない。

これらの結果より、界面ではバルクと異なり、表面偏析したハロゲン化物イオンとオキシダントガスが特異的な中間体を生成し、ハロゲン種の気相への放出機構に大きな影響を与えている事が明らかとなった。続いて、実際の環境中では、ハロゲン化物イオンだけでなく、様々な有機物も境界層に存在しているので、それらが界面反応にどのような影響を及ぼすかについての研究を紹介する。

4. 有機物が気液界面反応に及ぼす影響

海洋表面マイクロ層、海塩エアロゾルの境界層や河川には、多様な有機物が含まれている。主要な有機物として、海水表面に多く見られる脂肪酸、脂肪アルコールや、河川近くなどで多く含まれるフルボ酸、フミン酸などが挙げられる。フルボ酸とは、植物などが微生物により分解されてできる腐植物質のうち、酸によって沈殿しない無定形高分子有機酸であり、フェノール様の部位やカルボキシル基を沢山有している^[11,25,26]。境界層の有機物はガスの液相への取り込みに影響を及ぼすため、これまでに多くの研究がなされ、総説によくまとめられている^[27-29]。ここでは、これらの総説に記載されていない、境界層に存在する有機物が $\text{O}_3(\text{g})$ と I^- の反応により $\text{I}_2(\text{g})$ を放出する反応機構に及ぼす影響について最近の研究を紹介する。有機物が反応に及ぼす影響としては、気相 $\text{I}_2(\text{g})$ 生成の抑制効果と増強効果が考えられる。まずは、抑制効果が現れた系について述べる。

Reeser らは、酸性条件下における、オクタノールを含む I^- 水溶液と $\text{O}_3(\text{g})$ との反応による気相と液相の $\text{I}_2(\text{g and aq})$ 生成量を調べた^[9]。気相 $\text{I}_2(\text{g})$ は吸収分光法で測定され、液相 $\text{I}_2(\text{aq})$ も同様に吸収分光法を用いて測定した $\text{I}_3^-(\text{aq})$ の濃度から算出されている。液相中では、以下の平衡状態にあるた

めである。



オクタノールを加えると全 I_2 生成量は微増したが、気相に放出される $\text{I}_2(\text{g})$ は約 50% 減少し、その分液相に存在する $\text{I}_2(\text{aq})$ が増加する変化が現れた。オクタノールは水と比べて極性が低く、界面で極性の低い環境を作り出し、 $\text{I}_2(\text{aq})$ や $\text{I}_3^-(\text{aq})$ を安定化させ、気相への放出を抑制しているためだと考えられている。

Hayase らは、フェノール類(フェノール、クレゾール、メキシフェノール)を添加したときの $\text{O}_3(\text{g})$ と I^- の反応機構に及ぼす影響を調べた^[30]。図 6 に、フェノールを添加したときの $[\text{IO}^\cdot(\text{g})]$ と $[\text{I}_2(\text{g})]$ の時間変化を示す。横軸は測定時間であり、0 秒のときに $\text{O}_3(\text{g})$ を暴露し始めている。破線で表わされているフェノールがないときに比べ、実線で表わされているフェノールがあるときは、 $[\text{IO}^\cdot(\text{g})]$ と $[\text{I}_2(\text{g})]$ ともに、大きく減少している事がわかる。この傾向は、pH-3 以上の範囲で全てに見られた。フェノー

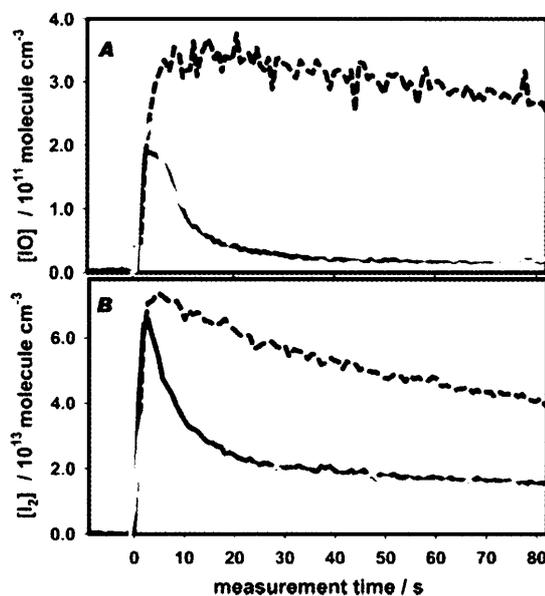


図 6 $\text{O}_3(\text{g})$ ($6.5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$) と 5 mM NaI 溶液を pH-6 (破線) と 5 mM NaI + 1 mM フェノール混合溶液を pH-6 (実線) と pH-10 (灰色実線) で反応させたときに生成した (A) $[\text{IO}^\cdot(\text{g})]$ と (B) $[\text{I}_2(\text{g})]$ の時間依存 (Reprinted with permission from ref. [30]. Copyright 2010, American Chemical Society)

ル存在下では, $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$ が約1割以下に, $[\text{I}_2(\text{g})]$ が約4割以下に抑制された. 反応機構は図7のように考えられる.

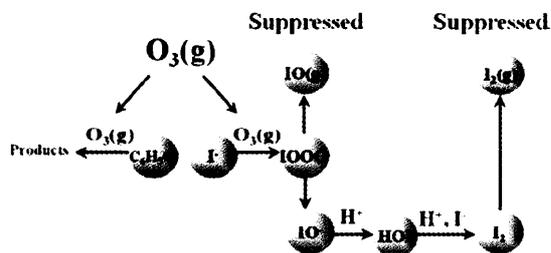
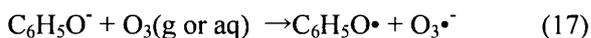


図7 フェノールを添加した $\text{I}^-(\text{aq})$ 水溶液と $\text{O}_3(\text{g})$ との反応による $\text{IO}\cdot(\text{g})$ と $\text{I}_2(\text{g})$ 生成機構において提案されているメカニズム

I^- , フェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), フェノールイオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$)という三つの物質が $\text{O}_3(\text{g})$ と反応しうる.



$\text{O}_3(\text{g})$ との反応速度定数はそれぞれ, $1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (I^-), $1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$)である^[31,32]. I^- は $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ に比べて極めて反応性が高いため, 反応当初 $\text{O}_3(\text{g})$ は I^- と優先的に反応する. フェノールは $\text{pH} \sim 10$ 付近で解離し $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ となるが, 中性や酸性条件では, ほとんどが $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ として存在している. I_2 を生成する過程で反応式(13)と(14)のようにプロトンを消費するため, 反応が進むと, 溶液の境界層はアルカリ性になる. すると $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ へと解離する.



$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ は I^- と同程度 $\text{O}_3(\text{g})$ との反応性が高いため, 競合して $\text{O}_3(\text{g})$ と反応する. この結果, I^- と $\text{O}_3(\text{g})$ 反応は抑制され, $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$, $[\text{I}_2(\text{g})]$ ともに減少する. クレゾールとメキシフェノールについても同様の結果が得られている.

次に, 増強効果が現れた系について述べる.

Hayaseらは, 有機酸(ヘキサン酸, オクタン酸, マロン酸, 酢酸)を添加したときの影響を調べた^[33]. これらの酸を加えると, 酸を加えなかった場合と比較して, $[\text{I}_2(\text{g})]$ は増加し, $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$ にはほとんど変化がなかった. 図8は, $\text{O}_3(\text{g})$ を暴露して始めてから20秒後の $[\text{I}_2(\text{g})]$ の pH 変化をプロットした図である. 横軸は実験前の bulk pH である. pKa の異なるヘキサン酸 ($\text{pKa} \sim 4.8$), マロン酸 ($\text{pKa}_1 \sim 2.9$, $\text{pKa}_2 \sim 5.7$)添加について実験が行われた. 酸のないときの $[\text{I}_2(\text{g})]$ と比較すると, bulk $\text{pH} \sim 3$ あたりから, 点線で表される pKa 付近までの範囲で $[\text{I}_2(\text{g})]$ の増加が見られる. つまり, pKa の前後における酸の解離状態の違いが, $[\text{I}_2(\text{g})]$ 増加メカニズムの鍵になっていると考えられる. 反応機構は図9のように考えられる.

溶液の pH が pKa よりも小さいとき, 酸はほとんどが解離していない状態で存在している. 有機

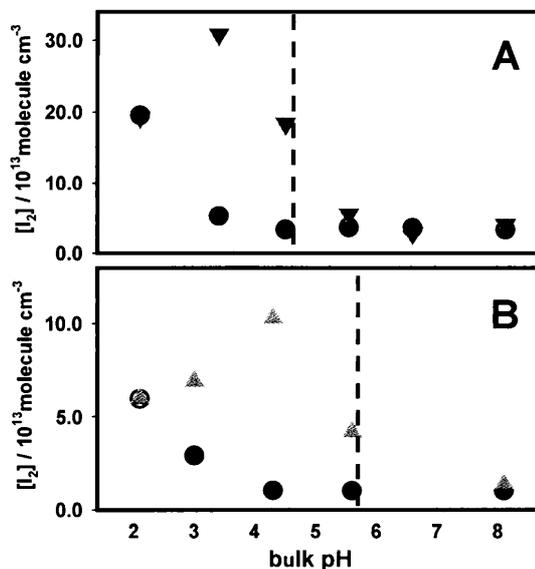


図8 $\text{O}_3(\text{g})$ ($4.8 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$)と(A)5 mM NaI 溶液(●), 5 mM NaI+ 10 mM ヘキサン酸混合溶液(▼), (B) $3.5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ O_3 と 5 mM NaI 溶液(●), 5 mM NaI+ 10 mM マロン酸混合溶液(▲)を反応させたときに生成した $[\text{I}_2(\text{g})]$ の pH 依存. …線は, $\text{pKa} \sim 4.8$ (ヘキサン酸), $\text{pKa}_2 \sim 5.7$ (マロン酸)を示している. (Reprinted with permission from ref. [33]. Copyright 2011, American Chemical Society)

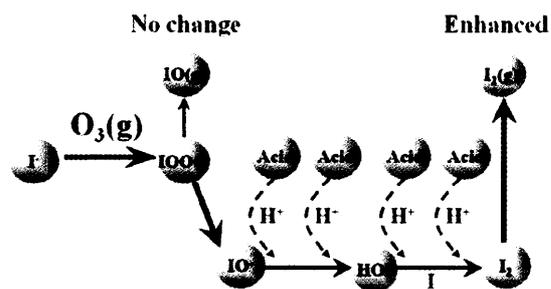
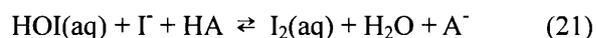


図9 有機酸を添加した $\text{I}^-(\text{aq})$ 水溶液と $\text{O}_3(\text{g})$ との反応による $\text{IO}_3^-(\text{g})$ と $\text{I}_2(\text{g})$ 生成機構において提案されているメカニズム

酸は $\text{O}_3(\text{g})$ と反応しにくい物質であり、 $\text{O}_3(\text{g})$ は I^- と優先的に反応する。この反応が進行すると反応式(13)と(14)のようにプロトンが消費されて境界層がアルカリ性になる。すると、有機酸は解離し、プロトンを放出する。このプロトンが反応式(20)と(21)に示すように $\text{I}_2(\text{g})$ 生成過程に供給され、 $[\text{I}_2(\text{g})]$ は増加する。



オクタン酸、ヘキサノ酸、マロン酸、酢酸の順で、 $[\text{I}_2(\text{g})]$ が増加効果が顕著であった。オクタン酸、ヘキサノ酸は疎水部の長い構造をしており、溶液の表面に集まりやすい。一方で、マロン酸、酢酸は比較的溶解しやすい有機酸である。表面活性な有機酸ほど効果的に $\text{I}_2(\text{g})$ 生成量が増加している。これは表面反応への寄与であることを示しており、水溶液表面の I^- と $\text{O}_3(\text{g})$ の不均一反応に対し、有機酸がプロトンを供給していることを裏づけている。

これらの結果より、有機物は境界層の環境を変化させ、また反応に関与する事によって、ハロゲンガス放出機構に大きな影響を与えている事が示された。

5. まとめに代えて

本稿では、大気化学に関連する気液界面反応機構についての研究を紹介した。気液界面の物

理・化学的性質はバルクとは大きく異なり、そこで起こる化学反応も特徴的であること、そして、これらの界面反応が大気環境に少なからず影響を及ぼしていることが明らかになりつつある。また、共存する化学種がさらに反応を複雑化している事も分かってきた。

最後に、分子線を用いた衝突実験により、大気化学と関わり深い気液界面反応を研究した例を紹介して終わりにしたい。Nathanson らは、五酸化二窒素(N_2O_5)や塩化水素(HCl)が硫酸液体の反応について、液相にブタノールやヘキサノールを混合し、その反応に及ぼす影響について研究を行なった^[34,35]。分子線を回転するホイールを硫酸溶液に浸漬して生成した液膜に照射し、散乱した分子を四重極質量分析計で測定する手法である。 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ の分子線を衝突させると、表面に存在するアルコール類の立体障害により $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ の $\text{HNO}_3(\text{g})$ への加水分解反応は抑制された。一方、 HCl の取り込みは、アルコールの OH 基が追加のプロトン付加サイトとして寄与するために促進された。

本稿ではこのような気相成分測定の研究を中心に例示したが、境界層成分を測定することも、気液界面での不均一反応機構の解明にとって有用な情報をもたらしてくれる。そのため、ESI-MS を改造した装置^[36-38]や、パルス電場を用いて液滴表面に生成したイオンを質量分析法により測定する装置^[39]などが開発されている。実際の環境下の反応を考えた時、ここで紹介した以外の化学種はどのような影響を与えるのか、温度を変化させるとどうなるのか、光を照射するとどのような影響があるのか、研究すべき課題はまだ多く残されている。さらに、分子スケールでの気液界面反応機構の理解は、大気化学だけでなく物理化学にとっても興味深いテーマであり、今後もさらなる発展が期待される。本稿により、読者の皆さまが、本研究分野に少しでも興味を持っていただけましたら望外の幸です。

謝辞

本論文中での著者の研究成果は、川崎昌博客

員教授(総合地球環境学研究所), 江波進一准教授(京都大学), Agustín J. Colussi 博士, Michael. R. Hoffmann 教授(以上, カリフォルニア工科大学)との共同研究によるものであり, ここに感謝を申し上げたい。本稿を執筆するにあたって, 川崎昌博客員教授, 江波進一准教授には有益な助言を与えていただきました。著者の研究成果の一部は, 倉田記念日立科学技術財団の助成を受けて行なわれた。

参考文献

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, *Anal. Chem.* **82**, 770 (2010).
- [2] K. A. Read et al., *Nature* **453**, 1232 (2008).
- [3] A. S. Mahajan et al., *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 4611 (2010).
- [4] E. M. Knipping et al., *Science* **288**, 301 (2000).
- [5] E. K. Frinak and J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10456 (2006).
- [6] S. Enami et al., *J. Phys. Chem. A* **111**, 8749 (2007).
- [7] N. W. Oldridge and J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **115**, 2590 (2011).
- [8] E. O'Neill and R. Z. Hinrichs, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **116**, 9 (2011).
- [9] D. I. Reeser and D. J. Donaldson, *Atmos. Environ.* **45**, 6116 (2011).
- [10] S. Ghosal et al., *Science* **307**, 563 (2005).
- [11] J. I. Hedges and J. M. Oades, *Org. Geochem.* **27**, 319 (1997).
- [12] R. A. Duce and E. J. Hoffman, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **4**, 187 (1976).
- [13] P. Kebarle and L. Tang, *Anal. Chem.* **65**, A972 (1993).
- [14] P. Kebarle and U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **28**, 898 (2009).
- [15] J. Cheng et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 25598 (2006).
- [16] J. Cheng et al., *J. Phys. Chem. B* **112**, 7157 (2008).
- [17] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468 (2001).
- [18] S. Gopalakrishnan et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 8861 (2005).
- [19] M. Mucha et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 7617 (2005).
- [20] C. D. Wick and O. T. Cummings, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 161 (2011).
- [21] S. W. Hunt et al., *J. Phys. Chem. A* **108**, 11559 (2004).
- [22] Y. Sakamoto et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 7707 (2009).
- [23] A. Yabushita et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 4844 (2009).
- [24] A. Laskin et al., *Science* **301**, 340 (2003).
- [25] J. Ephraim et al., *Environ. Sci. Technol.* **20**, 354 (1986).
- [26] J. A. Leenheer and J. P. Croue, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 18A (2003).
- [27] D. J. Donaldson and V. Vaida, *Chem. Rev.* **106**, 1445 (2006).
- [28] C. E. Kolb et al., *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 10561 (2010).
- [29] P. Davidovits et al., *Chem. Rev.* **111**, PR76 (2011).
- [30] S. Hayase et al., *J. Phys. Chem. A* **114**, 6016 (2010).
- [31] J. Hoigne and H. Bader, *Water Res.* **17**, 173 (1983).
- [32] J. Hoigne and H. Bader, *Water Res.* **17**, 185 (1983).
- [33] S. Hayase et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 4935 (2011).
- [34] G. M. Nathanson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 231 (2004).
- [35] S.-C. Park et al., *Accounts Chem. Res.* **42**, 379 (2009).
- [36] S. Enami et al., *Chem. Phys. Lett.* **455**, 316 (2008).
- [37] S. Enami et al., *J. Phys. Chem. A* **114**, 5817 (2010).

[38] 藪下彰啓 他, エアロゾル研究 **26**, 214 (2011)

[39] H. I. Kim et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 2254 (2010)

Reaction mechanisms at the air/water interface in atmospheric chemistry

Akihiro Yabushita

Heterogeneous reactions involving sea water and sea salt aerosols influence the chemical composition of the atmosphere. The reactions of halogen anions with oxidant gases at the interface between the air and the salt solution, which is comprised of the sea and aerosol particles, have been proposed to be responsible for the release of reactive halogens into the atmosphere. Reactive halogens deplete ozone in the marine boundary layer. Previous studies partly revealed unexpected features of gas-liquid interactions including enhanced reactivity, the presence of surface complexes and an enhanced anion concentration, which don't occur in bulk solutions. Here, I review a recent progress for molecular-level understanding of reaction mechanisms at the air/water interface using theoretical and experimental studies.