



Title	エチレンのオゾン分解から生成する安定化クリーギー中間体とカルボン酸および水蒸気との反応性に関する研究 [全文の要約]
Author(s)	矢嶋, 亮次
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第13117号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70388
Type	theses (doctoral - abstract of entire text)
Note	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。
Note(URL)	https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
File Information	Ryoji_Yajima_summary.pdf



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要約

学位論文題名

エチレンのオゾン分解から生成する安定化クリーギー中間体と
カルボン酸および水蒸気との反応性に関する研究
(Studies on reactivity of the stabilized Criegee intermediate,
produced by ethene ozonolysis, toward carboxylic acids and water vapor)

博士 (環境科学)

氏名 矢嶋 亮次

緒言

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) の大気中での酸化反応は、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質 (エアロゾル) の生成に大きく関わっている。特に、VOC の酸化反応から生成する揮発性の低い有機化合物は、二次有機エアロゾル (Secondary Organic Aerosols, SOA) を生成し、PM2.5 に代表される微小粒子の大きな割合を占めることが近年、予想されているが、その定量的な評価はいまだなされていない。中でも、炭素-炭素二重結合を持つ不飽和炭化水素のオゾンによる酸化反応は、複雑な過程を経ることから理解が遅れている。この反応では、オゾンが二重結合に付加したのち、炭素-炭素結合が開裂して、カルボニル化合物とカルボニル酸化物とに分解すると考えられている (この反応をオゾン分解反応という)。カルボニル酸化物は、クリーギー中間体ともよばれ、励起状態で生成するため、更なる分解反応を起こして OH などの大気ラジカル源としてはたらくが、一部は、窒素、酸素等の空気中の分子と衝突して安定化し、他の大気微量成分との二分子反応を起こす。この安定化されたクリーギー中間体の二分子反応が、二酸化硫黄などの酸化や、オリゴマー形成を通じた二次有機エアロゾル生成に重要な役割を果たしていることが近年示唆されている [1]。

本研究では、室内実験を通して、二次有機エアロゾル生成に関わる不飽和炭化水素のオゾン分解過程に対して定量的な情報を得ることを目的とした。具体的には、最も単純な構造を有するクリーギー中間体である CH_2OO をエチレンのオゾン分解から生成し、そのカルボン酸および水蒸気に対する反応性に焦点を当て、室内実験研究を行った

実験方法

実験は、内径 4 cm、長さ 80 cm のガラス製フローチューブで、大気圧下、室温 ($298 \pm 2 \text{ K}$) で行った。エチレンとオゾンをフローチューブへ導入し、エチレンのオゾン分解反応を起こすとともに、カルボン酸と必要に応じて水蒸気もフローチューブに導入することで、オゾン分解反応により生じた安定化 CH_2OO とカルボン酸および水蒸気との反応を起こした。フローチューブから出た気体は、オゾン濃度計および後述する化学イ

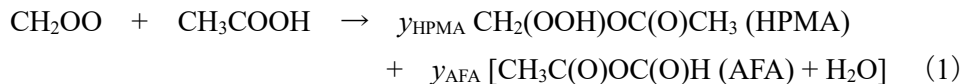
オン化質量分析計に導入した。エチレンおよびオゾンの典型的な数密度（体積混合比）は、それぞれ 8.1×10^{14} molecules cm^{-3} (33 ppmv) および 7.4×10^{13} molecules cm^{-3} (3 ppmv) であった。水蒸気の数密度は、 $1.8 \times 10^{15} - 3.1 \times 10^{17}$ molecules cm^{-3} の範囲で変化させた。これは、298 K における相対湿度（RH）0.2 - 38% に相当する。カルボン酸としては、炭素数 2 個、6 個、8 個の直鎖モノカルボン酸、すなわち、酢酸 CH_3COOH 、ヘキサン酸 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ 、オクタン酸 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ を用いた。酢酸の数密度は $2.4 \times 10^{12} - 1.5 \times 10^{13}$ molecules cm^{-3} の範囲で変化させたのに対して、ヘキサン酸およびオクタン酸の数密度はそれぞれ、 3.0×10^{12} molecules cm^{-3} および 6.0×10^{11} molecules cm^{-3} の一定とした。

化学イオン化質量分析（CIMS）計は、フローチューブ出口でのカルボン酸、水蒸気、および一部の生成物の濃度を測定するために用いた。CIMS 計では、被検出分子が、人工的に発生させた試薬イオンとよばれるイオンとのイオン-分子反応を通して化学的にイオン化され、質量分析計で分析、定量される。本研究で用いた CIMS 計では、 SO_2Cl^- および Cl^- を試薬イオンとして用いることで、被検出分子と塩化物イオンとの付加体を生成し、これを分析、定量した。

結果と考察

1. CH_2OO と酢酸との反応

フローチューブにエチレン、オゾンに加え、酢酸および水蒸気を導入することにより、エチレンのオゾン分解で生じる安定化 CH_2OO の、酢酸および水蒸気に対する相対的な反応性を実験的に調べた。本研究の実験条件において、フローチューブ内での CH_2OO の反応は次の 4 つの反応に分類される。



ここで、 CH_2OO と酢酸との反応 (1) では、付加物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) に加え、その脱水生成物である acetic formic anhydride (AFA) が生成することが報告されている [2]。また、 y_{HPMA} と y_{AFA} はそれぞれの収率 ($y_{\text{HPMA}} + y_{\text{AFA}} = 1$) を表す。反応 (2) は CH_2OO と水分子との反応、反応 (3) は CH_2OO と水二量体との反応を表す。反応 (4) は、反応 (1) - (3) 以外のすべての反応を表し、 CH_2OO の単分子的な分解・異性化反応だけでなく、酢酸、水蒸気以外の成分（反応物であるエチレンやオゾン、生成物であるホルムアルデヒドなど）と CH_2OO との二分子反応もこの中に含まれる。反応 (1) - (3) の二分子反応速度定数をそれぞれ k_{C2} 、 k_{monomer} 、 k_{dimer} とし、反応 (4) に対する擬一次 (pseudo-first order) 反応速度定数を k_{PFO} とすると、反応 (1) で生成する HPMA の濃度 $[\text{HPMA}]$ に対して以下の関係式が導かれる。

$$\begin{aligned}
[\text{HPMA}] &= \frac{k_{C2}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_{C2}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{\text{monomer}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{dimer}}[(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{PFO}}} [\text{HPMA}]_{\text{max}} \\
&= \frac{k_{C2}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_{C2}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_L} [\text{HPMA}]_{\text{max}} \quad (5)
\end{aligned}$$

ただし、各化学種の濃度は [化学種] で表している。また、 $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ は、酢酸濃度が非常に高い場合 ($k_{C2}[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg k_L$) の HPMA の極限濃度である。右辺第一式から右辺第二式への変形では、

$$k_L = k_{\text{monomer}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{dimer}}[(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{PFO}} \quad (6)$$

の置き換えを行っている。式 (5) の両辺の逆数を取ると、

$$[\text{HPMA}]^{-1} = \frac{k_L}{k_{C2}[\text{HPMA}]_{\text{max}}} [\text{CH}_3\text{COOH}]^{-1} + \frac{1}{[\text{HPMA}]_{\text{max}}} \quad (7)$$

が得られる。この式は、生成する HPMA 濃度の逆数が酢酸濃度の逆数と比例関係にあることを表している。

式 (7) にしたがって解析を行うため、水蒸気濃度を一定にして (すなわち k_L が一定の下で)、酢酸濃度に対する HPMA 濃度の変化を調べた。酢酸濃度と HPMA 濃度は、 SO_2Cl を試薬イオンとして用いた CIMS 計で測定した。得られた HPMA 濃度の逆数は、式 (7) から予想されたとおり、酢酸濃度の逆数に対して一次の比例関係を示した。式

(7) に基づいて、得られた一次の関係の傾き/切片から、その水蒸気濃度条件での k_L/k_{C2} の値を求めた。そして、水蒸気濃度を変えて同様の測定を行い、 $[\text{HPMA}]^{-1} - [\text{CH}_3\text{COOH}]^{-1}$ プロットの傾きと切片から、 k_L/k_{C2} を求めた。得られた k_L/k_{C2} の値は、水蒸気濃度とともに増加したが、水蒸気濃度に対して高次の依存性を示した。反応 (2) および (3) の速度は、水蒸気濃度に対してそれぞれ一次および二次の依存性を示すことが予想されるので、得られた k_L/k_{C2} の水蒸気濃度依存性を、水蒸気濃度の二次式で最小二乗法によりフィッティングしたところ、 $k_L/k_{C2} = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-22} [\text{H}_2\text{O}]^2 + (-1.3 \pm 5.4) \times 10^{-6} [\text{H}_2\text{O}] + (5.3 \pm 0.7) \times 10^{11}$ が得られた。この式は、水蒸気濃度に一次で依存する項は無視でき、 k_L/k_{C2} は水蒸気濃度に対してほぼ二次で依存することを示している。すなわち、 CH_2OO と水蒸気の反応では、水分子との反応 (2) は無視することができ、水二量体との反応 (3) が支配的であることが示唆された。そこで、先行研究 [3] で報告されている水分子と水二量体との平衡定数から、各水蒸気濃度における水二量体濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ を求め、 k_L/k_{C2} を $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してプロットしたところ、一次の関係が得られた。この一次の関係の傾きは、 k_{dimer}/k_{C2} に対応し、プロットへの一次フィッティングから、 $k_{\text{dimer}}/k_{C2} = (6.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ が得られた。減圧条件下で報告されている $k_{C2} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [4] を用いると、 $k_{\text{dimer}} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が見積もられた。

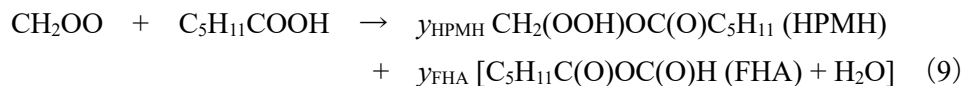
一方、 $[\text{HPMA}]^{-1} - [\text{CH}_3\text{COOH}]^{-1}$ プロットの切片から得られる $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ は、エチレンのオゾン分解反応で安定化 CH_2OO が生成する収率 $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ と、反応 (1) を通して HPMA が生成する収率 y_{HPMA} を用いて、

$$[\text{HPMA}]_{\text{max}} = y_{\text{HPMA}} y_{\text{CH}_2\text{OO}} \Delta[\text{O}_3] \quad (8)$$

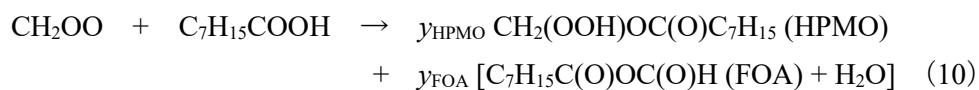
で表される。ただし、 $\Delta[\text{O}_3]$ は、エチレンのオゾン分解反応により減少するオゾン濃度を表す。プロットの切片から得られた $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ とオゾン濃度計で測定された $\Delta[\text{O}_3]$ から $(y_{\text{HPMA}} y_{\text{CH}_2\text{OO}})$ の値を求めたところ、乾燥条件 (RH 0.4 – 0.7%) で 0.59 ± 0.17 、RH 23 – 24% で 0.55 ± 0.16 と得られた。この結果は、 y_{HPMA} と $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ の湿度依存性がともに小さいことを示唆している。 y_{HPMA} が湿度によらないことは、HPMA の脱水反応に湿度依存性がないことを示しており、脱水による無水物の生成が無視できる、すなわち y_{HPMA} がほぼ 1 であることを示唆している。実際に、CIMS 計では酸無水物 AFA の生成は観測されず、 $y_{\text{HPMA}} \approx 1$ であることと整合する。また、この場合、求められた $y_{\text{HPMA}} y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ の値は、 $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ 、すなわちエチレンのオゾン分解から安定化 CH_2OO が生成する収率を表す。これまでの $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ の報告値は、0.35 – 0.54 の範囲にあり [5]、本研究で得られた $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ はこれらより若干高いが、誤差の範囲でいくつかの報告値と一致した。また、 $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ に湿度依存性がないことも、ごく最近、報告された研究結果 [6] と整合する。

2. CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応

CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応性を、酢酸の場合と同様の実験により調べた。ただし、ヘキサン酸、オクタン酸では、酢酸と異なる発生法を用いたことから、濃度可変の実験を行うことができなかった。そこで、カルボン酸濃度は一定として、水蒸気濃度を变化させた。また、 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応では、付加生成物だけでなく、そこから水が脱離した酸無水物の生成が観測された。この反応は、ヘキサン酸の場合、次のように表される。



ここで y_{HPMH} は、付加物である hydroperoxymethyl hexanoate (HPMH) の収率、 y_{FHA} は、HPMH が脱水して生成した酸無水物 formic hexanoic anhydride (FHA) の収率を表す。また、 CH_2OO の反応相手がオクタン酸の場合は、次のように表される。



ここで y_{HPMO} は、付加物である hydroperoxymethyl octanoate (HPMO) の収率、 y_{FOA} は、HPMO が脱水して生成した酸無水物 formic octanoic anhydride (FOA) の収率を表す。実験では、これらの収率が湿度に対して依存することが見いだされたため、CIMS 法で測定した HPMH や HP MO の変化だけから正確な速度定数を得ることは困難となった。そこで、 CH_2OO との反応によるヘキサン酸、オクタン酸濃度の減少量を測定し、これをもとに解析することとした。 CH_2OO と酢酸との反応実験から、 CH_2OO と水分子との反応 (2) の寄与は小さいのでこれを無視し、酢酸との反応で用いた解析式を変形すると、ヘキサン酸の反応に対して、以下の式が得られる。

$$\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]^{-1} = \frac{k_{\text{dimer}}}{k_{\text{C}_6}[\text{C}_6 \text{ acid}]y_{\text{CH}_2\text{OO}}\Delta[\text{O}_3]}[(\text{H}_2\text{O})_2] + \frac{k_{\text{C}_6}[\text{C}_6 \text{ acid}] + k_{\text{PFO}}}{k_{\text{C}_6}[\text{C}_6 \text{ acid}]y_{\text{CH}_2\text{OO}}\Delta[\text{O}_3]} \quad (11)$$

ただし、 $[\text{C}_6 \text{ acid}]$ はヘキサン酸の濃度、 $\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]$ は反応によるその減少量、 k_{C_6} は反応 (9) の二分子反応速度定数を表す。この式は、 $\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]$ の逆数が、水二量体濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に一次で比例することを示している。この一次依存性の傾きの項に含まれるもののうち、 k_{dimer} 、 $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ は、 CH_2OO と酢酸の反応を通して得られており、 $[\text{C}_6 \text{ acid}]$ と $\Delta[\text{O}_3]$ は、それぞれ CIMS 法とオゾン濃度計から測定されるものであるため、傾きの値を求めれば、そこから k_{C_6} を決定することができる。そこで、水蒸気濃度を変化させたときの $\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]$ をその都度測定し、式 (11) に基づいて、 $\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]$ の逆数を $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してプロットした。予想されたように、 $\Delta[\text{C}_6 \text{ acid}]^{-1}$ は $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対して一次の比例関係を示し、最小二乗法を用いたフィッティングから、傾きは $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ と得られた。この傾きの値と、 $[\text{C}_6 \text{ acid}] = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、 $\Delta[\text{O}_3] = (2.49 \pm 0.01) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、 $y_{\text{CH}_2\text{OO}} = 0.55 \pm 0.16$ 、および $k_{\text{dimer}} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いて、 $k_{\text{C}_6} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定された。

同様の実験をオクタン酸に対しても行い、式 (11) に対応する式で解析を行った。反応によるオクタン酸濃度の減少量 $\Delta[\text{C}_8 \text{ acid}]$ の逆数は、 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対して一次で比例し、傾きは $(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ と得られた。 $[\text{C}_8 \text{ acid}] = (6.0 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ と、ヘキサン酸の場合と同じ $\Delta[\text{O}_3]$ 、 $y_{\text{CH}_2\text{OO}}$ 、 k_{dimer} の値を用いることにより、反応 (10) の二分子反応速度定数は、 k_{C_6} と同じ値、すなわち $k_{\text{C}_8} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定された。

上述のように、 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応では、付加物である HPMH、HPMO だけでなく、酸無水物である FHA、FOA の生成が Cl^- を試薬イオンとした CIMS 計により確認された。ヘキサン酸の反応で y_{HPMH} は、乾燥条件で約 0.6 なのに対し、RH が約 10%以上では、約 0.9 に増加した。一方、オクタン酸の反応で y_{HPMO} は、乾燥条件で 0.3–0.5 なのに対して、RH が約 10%を越えると 0.6–0.7 となった。 y_{HPMH} 、 y_{HPMO} ともに、RH 10–40%の範囲で明確な湿度依存性を示さなかった。調べた全 RH において $y_{\text{HPMH}} > y_{\text{HPMO}}$ であること、酢酸の反応では、 $y_{\text{HPMA}} \approx 1$ であることから、カルボン酸の炭素数が多いほど付加物の収率は減少し、その分、酸無水物の収率が増加することが示唆された。

3. 大気化学的考察

本研究で得られた CH_2OO と $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、ヘキサン酸、オクタン酸との二分子反応速度定数 k_{dimer} 、 k_{C_6} 、 k_{C_8} 及び、先行研究で報告されている CH_2OO と酢酸との二分子反応速度定数 k_{C_2} を用いて、 CH_2OO とカルボン酸の反応の対流圏大気における重要性を見積もった。見積りは、以下の式で表される、 CH_2OO とカルボン酸の反応の寄与率 R に基づいて行った。

$$R = \frac{k_{C_n}[C_n \text{ acid}]}{k_{C_n}[C_n \text{ acid}] + k_{\text{dimer}}[(H_2O)_2]} \quad (12)$$

ここで $[C_n \text{ acid}]$ はカルボン酸の濃度、 k_{C_n} は CH_2OO とカルボン酸の二分子反応速度定数を表す。酢酸の場合、先行研究 [4] で報告されている反応速度定数 $k_{C_2} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と本研究で決定した $k_{\text{dimer}} = 8.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いて R を計算した。熱帯域での典型的な酢酸の濃度（体積混合比）、 $5 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ (2 ppbv)での R は、RH 10%で約 0.05、RH 20%で約 0.01 と計算された。また、亜寒帯森林域での典型的な酢酸の濃度（体積混合比）、 $1 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ (4 ppbv) で、RH 20%での R は約 0.03 と得られた。都市域で報告されている酢酸濃度(体積混合比)、 $3 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ (10 ppbv) であっても、 R の値は、RH 20%で 0.07 程度であった。

一方、ヘキサン酸、オクタン酸に対する R の計算には、本研究で決定した $k_{C_6}, k_{C_8} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた。ただし、これらのカルボン酸の大気中濃度に関する情報はなかったため、酢酸と同程度の濃度を仮定して R の計算を行った。酢酸に比べて CH_2OO との反応速度定数が高いため、 R の値もやや高くなり、都市域での濃度レベルでは、RH 10%で約 0.3、RH 20%で 0.1 を越える値となった。このように計算された R の値から、RH 20%を越えると、 CH_2OO の消失には水二量体との反応が支配的となるのに対して、RH が非常に低い乾燥域で R の値は高くなり、 CH_2OO とカルボン酸、特に、ヘキサン酸、オクタン酸のような長鎖のカルボン酸との反応も重要となることが示唆された。

CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応で生成する付加物は、反応物であるカルボン酸に比べ揮発性が低くなり、二次有機エアロゾル (SOA) の生成に寄与する可能性がある。一般に、大気中で SOA 生成に関わる化学種は、飽和蒸気濃度 C° が $300 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下の有機化合物であるとされている [7]。このうち、 $0.3 \leq C^\circ \leq 300 \mu\text{g m}^{-3}$ の半揮発性有機化合物 (SVOC) は可逆的な気相-粒子相分配過程を通じて SOA の成長に寄与するのに対して、 $3 \times 10^{-4} \leq C^\circ \leq 0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ の低揮発性有機化合物 (LVOC) では、不可逆的に気相から粒子相への転移が起これると考えられている。そこで、本研究で対象とした CH_2OO とカルボン酸との反応生成物が、SOA 生成に寄与する可能性を検討するために、反応により生成する付加物の飽和蒸気濃度 C° の見積もりを行った。 C° の見積もりには、先行研究 [7] で提案されている官能基の寄与を考慮に入れた算出方法を用いた。この方法では、有機化合物中に含まれる炭素原子数 n_C および酸素原子数 n_O から、以下の経験式に基づいて C° を見積もる。

$$\log_{10}(C^\circ / \mu\text{g m}^{-3}) = 0.475(25 - n_C) - 2.3n_O + \frac{0.6n_C n_O}{n_C + n_O} \quad (13)$$

この式から、 CH_2OO と 3 種類のカルボン酸（酢酸、ヘキサン酸、オクタン酸）との付加反応生成物 (HPMA、HPMH、HPMO) の C° を見積もった。その結果、HPMA で C° は約 $10^4 \mu\text{g m}^{-3}$ と高く、SOA には寄与しないのに対して、HPMH、HPMO では C° が $300 \mu\text{g m}^{-3}$ 程度となり、気相-粒子相分配を通じて SOA に寄与する可能性があることがわ

かった。近年の実験研究 [8] から、カルボン酸と CH_2OO との付加物に、さらに CH_2OO が付加したオリゴマーが生成することが観測されているので、このような CH_2OO ユニートを 2 個含んだオリゴマーの飽和蒸気濃度も式 (13) から見積もった。その結果、ヘキサン酸およびオクタン酸に 2 個の CH_2OO が付加したオリゴマーの C° は、それぞれ $3 \mu\text{g m}^{-3}$ および約 $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ と見積もられ、SVOC として SOA 生成に十分寄与しうることが見いだされた。以上のような考察から、 CH_2OO と長鎖カルボン酸との反応が、実際の大気条件下で、付加物やオリゴマー体の生成を通して SOA の生成に関与することが示唆された。

総括

本研究を通して、クリーギー中間体 CH_2OO は、ヘキサン酸、オクタン酸のいずれに対しても高い反応性を有することが初めて示された。これらのカルボン酸が、10 ppbv レベルの体積混合比で存在する場合、比較的湿度が低い乾燥条件下で大気化学過程に関与しうることが示唆された。 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との付加生成物は揮発性が低いため、都市大気での二次有機エアロゾル生成に影響しうることが予想された。本研究で用いた手法は、より複雑な構造を持ったクリーギー中間体の反応性研究にも応用可能であり、クリーギー中間体の対流圏化学における今後の研究の基盤となることが期待される。

引用文献

- [1] Johnson, D. and Marston, G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 699 – 716.
- [2] Neeb, P. et al., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1996**, 28, 721 – 730.
- [3] Scribano, Y. et al., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 5411 – 5419.
- [4] Welz, O. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 4547 – 4550.
- [5] Alam, M. S. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 11002 – 11015.
- [6] Berndt, T. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 19130 – 19136.
- [7] Donahue, N. M. et al. *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11, 3303 – 3318.
- [8] Sakamoto, Y. et al., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 12912 – 12921.