HOKKAIDO UNIVERSITY

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［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	矢嶋, 亮次
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13117号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70385
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryoji_Yajima_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名　矢嶋 亮次

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）

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、酸素分子等との衝突により安定化し、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反応や、オリゴマー形成を通し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が、反応速度や反応生成物に関する情報が非常に乏しい。

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を対象として、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。

本学位論文は６章からなる。第１章では、序論として、エアロゾルの環境影響、不飽和炭化水素のオゾン分解反応とエアロゾル生成の関係、オゾン分解反応で生成するクリーギー中間体の反応速度論について、これまでの研究に基づいて詳述した。第２章では、実験方法として、クリーギー中間体の反応を調べるために用いた流通型反応器と反応物・生成物検出のために用いた化学イオン化質量分析（CIMS）法について述べるとともに、反応速度導出のための解析手法を示した。

第３章では、CH_2OOの酢酸、水蒸気に対する反応性を調べた結果を述べた。CH_2OOと酢酸との反応では、付加生成物である hydroperoxymethyl acetate（HPMA）と、その脱水反応により無水物である acetic formic anhydride（AFA）が生成しうる。本研究では、CIMS法によりHPMAの濃度を測定し、

その酢酸濃度および水蒸気濃度に対する変化を調べた。水蒸気濃度依存性から、対流圏大気の水蒸気濃度条件で、CH_2OOと水分子との反応は無視できるのに対して、CH_2OOと水二量体 $(H_2O)_2$との反応が非常に速いことが見いだされた。第2章で示した、反応速度論に基づいた解析式を用いて、実験結果を解析することにより、CH_2OOと水二量体との二分子反応速度定数 k_{dimer}とCH_2OOと酢酸との二分子反応速度定数k_{C2}との比、$k_{dimer}/k_{C2} = (6.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ が得られた。得られた速度定数比は、低圧条件で報告された値の範囲内にあり、本手法による相対的な反応速度定数決定法の妥当性が示されるとともに、CH_2OOの関わる二分子反応の速度定数に圧力依存性がないことが示唆された。また、実験結果から、CH_2OOと酢酸との反応生成物はほぼ100% が付加物HPMAであり、無水物AFAの生成が無視できることが示唆された。

第４章では、より長鎖のカルボン酸であるヘキサン酸およびオクタン酸とCH_2OOとの反応性を対象として行った研究結果を述べた。第３章と同様の手法により、CH_2OOとヘキサン酸、オクタン酸それぞれとの反応で生成する付加物 hydroperoxymethyl hexanoate（HPMH）、hydroperoxymethyl octanoate（HPMO）をCIMS法で測定し、その水蒸気濃度依存性を調べた。実験結果と、第３章で得られたk_{dimer}/k_{C2}および、先行研究により報告されている$k_{C2} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1} から、CH_2OOとヘキサン酸との二分子反応速度定数を$k_{C6} = (2.1 \pm 0.8) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}、CH_2OOとオクタン酸との二分子反応速度定数を$k_{C8} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}とそれぞれ決定した。これらの速度定数は、CH_2OOと酢酸との速度定数の約 2 倍であった。また、CIMS法でイオン化に用いるイオンー分子反応を変えることにより、無水物の検出も可能としたところ、CH_2OOとヘキサン酸、オクタン酸の反応では、付加生成物に加えて無水物も生成していることが確認され、カルボン酸の炭素数が多いほど、無水物の割合が高いことが見いだされた。さらに、この新しいイオン化法では、CH_2OOと水分子の付加物である hydroxymethyl hydroperoxide（HMHP）がCH_2OOと水二量体との反応から生成することも確認された。

第５章では、CH_2OOとカルボン酸との反応が対流圏大気化学に及ぼす影響について考察した。まず、第３章、第４章で得られた反応速度定数の情報をもとに、対流圏においてカルボン酸との反応がCH_2OOの消失に占める割合を見積もった。CH_2OOと水二量体との反応が速いことから、相対湿度が20%以上では、CH_2OOの大部分が水二量体との反応により失われることが予想されるが、都市大気でカルボン酸の体積混合比が10 ppbを越える場合、CH_2OOとカルボン酸との反応も無視できない寄与を及ぼす可能性が示唆された。また、CH_2OOとカルボン酸との付加生成物の飽和蒸気圧を、分子内に含まれる炭素原子、酸素原子の数から見積もり、二次有機エアロゾルの生成に与える影響を推測した。その結果、CH_2OOとヘキサン酸、オクタン酸との付加生成物（HPMH、HPMO）は、気相ー粒子相分配を通じて、二次有機エアロゾル生成に寄与しうることが示唆された。

第６章では全体を総括した。CH_2OOは、酢酸、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し、特にヘキサン酸、オクタン酸との付加生成物は、蒸気圧が低いため、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、本研究を通して示された。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。