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_review.pdf, 審査の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名 矢嶋 亮次

審査委員　主査　准教授　廣川　淳
副査　教 授　八木 一三
副査　教 授　神谷 裕一
副査　助 教　坂本 陽介
（京都大学大学院地球環境学堂）

## 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）

揮発性有機化合物の大気中での酸化反応から生成する低揮発性有機化合物は、二次有機エアロゾルを生成し、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、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。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が、一部は安定化され、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。

申請者は、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て研究を行った。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。

まず、$CH_2OO$の酢酸、水蒸気に対する反応性を対象とした実験を行った。CIMS法により$CH_2OO$と酢酸の付加生成物であるhydroperoxymethyl acetate（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、$CH_2OO$と水二量体 $(H_2O)_2$との反応が非常に速いことを見いだし、反応速度論に基づいた解析式を用いて、$CH_2OO$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、$k_{dimer}/k_{C2} = (6.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ を実験的に得た。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、これによ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た。

次いで、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実験を行った。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。実験結果から、$CH_2OO$とヘキサン酸、オクタン酸との二分子反応速度定数はいずれも$(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$と決定された。これらは、$CH_2OO$とギ酸、酢酸に対する反応速度定数の報告値に比べ約2倍高く、$CH_2OO$が長鎖のカルボン酸と高い反応性を有することが初めて実験的に示された。

申請者は、以上のようにして得た$CH_2OO$とカルボン酸との反応速度定数の情報をもとに、これら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。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ところ、相対湿度が20%以上では、$CH_2OO$と水二量体との反応が速いことから、$CH_2OO$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。

この一連の研究を通して、$CH_2OO$はカルボン酸に対して高い反応性を有し、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。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。