

課題名	R F - 0 7 1 地球温暖化に影響を及ぼす人為物質による大気ヨウ素循環の変動に関する研究		
課題代表者名	中野幸夫（広島市立大学情報科学研究科創造科学専攻光システム計測講座）		
研究期間	平成19-20年度	合計予算額	14,435千円（うち20年度 6,935千円） ※上記の合計予算額には、間接経費3,498千円を含む
研究体制	<p>（1）地球温暖化に影響を及ぼす人為物質による大気ヨウ素循環の変動に関する研究 （広島市立大学）</p>		
1. 序（研究背景等）	<p>雲などに代表される空気中に浮遊する液体・固体などの微粒子であるエアロゾルは、太陽光や地球からの長波放射を吸収・散乱させるため、地球温暖化を左右する重要な因子となる。しかし、このエアロゾルの生成過程などに関する科学的知見が欠如しているため、その地球温暖化に与える影響力（放射強制力、地球のエネルギーバランスの変化量）の見積には、未だにCO₂の放射強制力に匹敵する不確かさがある。最近になり、海洋中の昆布などの藻類から放出されているヨウ化アルキル類などのヨウ素化合物から生成されるヨウ素エアロゾルが大気中において重要な役割を果たしているという報告がされ始めた。ヨウ化アルキル類は大気中において、より反応性の高い化合物である一酸化ヨウ素ラジカル（IO）などの反応性ヨウ素化合物に変換され、最終的にはヨウ素エアロゾル生成を引き起こす。しかし、この変換過程が十分解明されていないため、大気モデルによるIOラジカルなどの濃度の見積は観測値と一致しない。IOラジカルの生成過程のうち、人為活動起源物質が与える影響を考える必要があるとの指摘も最近になりされ始めてきた。候補としては、人為活動起源物質の窒素酸化物である硝酸ラジカル（NO₃）と海洋中の藻類から放出されているヨウ化アルキル類の反応によるIOラジカルの生成とフロンやハロンの代替物質として今後使用されるヨウ化トリフルオロメタン（CF₃I）からのIOラジカルの生成が考えられる。しかしながら、これらの反応に関してこれまで研究報告がないため、これらの反応を経たIOラジカル生成過程が地球温暖化へ与える影響の見積は現時点では行っていない。</p>		
2. 研究目的	<p>本研究では、大気ヨウ素エアロゾルの前駆体となるIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物の大気中での生成過程に、これまで考慮されてこなかった人為活動起源物質が与える影響を明らかにすることにより、その地球温暖化へ与える影響の見積ができるようになることを目的とした研究を行った。前述したように、大気においてヨウ素エアロゾルは、大気中に放出されたヨウ素化合物がIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物に変換されることを経て生成される。本研究においては、このIOラジカルの生成過程の内、人為活動起源物質より新たに経路が作られる生成過程について調べる。その候補は、NO₃ラジカルと自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応とCF₃IとNO₃ラジカルとの反応からのIOラジカル生成である。そこで、本研究においては、以下の研究課題に対して研究を行った。</p> <p>研究課題1：NO₃と自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明</p> <p>研究課題2：NO₃とフロン・ハロンの代替物質となるCF₃Iの反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明</p> <p>それぞれの研究課題の大気化学における重要性の概念を図1と2にまとめた。</p>		

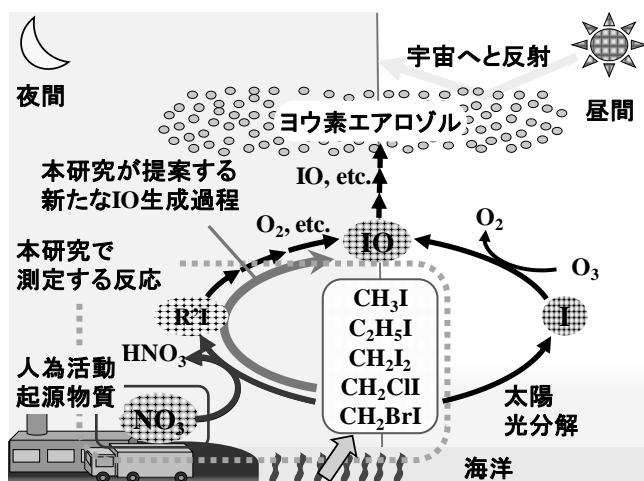


図1 NO₃と自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明

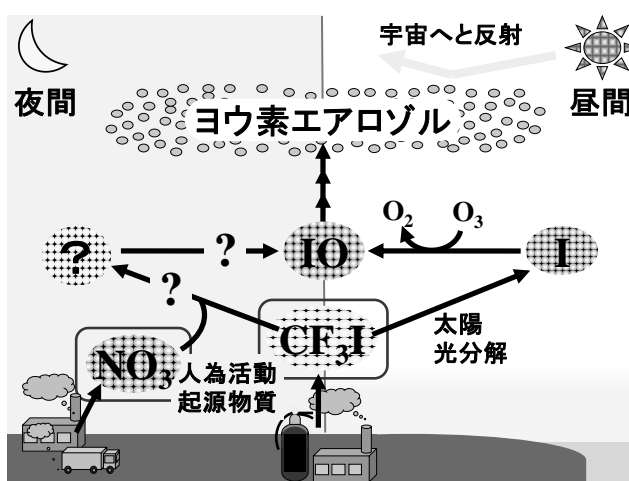


図2 NO₃とフロン・ハロンの代替物質となるCF₃Iの反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明

研究課題1においては、自然活動起源のヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応測定を行い、その反応速度定数の決定を行った。その反応式を以下に示す。



ここで、RIは自然活動起源のヨウ化アルキル類を示し、R'Iはそれらのヨウ化アルキルが水素引き反応を受けた化合物を示している。R'Iは大気中で生成されると、その後の反応を受けることによりIOラジカルに変換されることが知られている。自然活動起源で、海洋から発生するヨウ化アルキル類の主なものは、ヨードメタン(CH₃I)、ヨードエタン(C₂H₅I)、ジヨードメタン(CH₂I₂)、クロロヨードメタン(CH₂ClI)、ブロモヨードメタン(CH₂BrI)である。それらの中でCH₃Iは対流圏での大気中濃度が0.5-3pptで、大気への放出量が300-1000 Gg year⁻¹であると見積もられており、大気中に最も多量に放出されているヨウ化アルキルであるため、CH₃Iに対する研究は特に重要である。しかしながら、前述した全てのヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応を理解することが、大気中のヨウ素循環過程の解明、延いては地球温暖化への影響をモデル計算によって実施するために必要不可欠である。そこで、本研究では上記した自然活動により放出される主なヨウ化アルキル類のうちCH₃I、C₂H₅I、CH₂ClI、CH₂BrIに対してNO₃ラジカルとの反応の測定を行った。

研究課題2では、CF₃IとNO₃ラジカルの反応の測定を行った。その反応式を以下に示す。



CF₃Iは新規代替フロンガスとして最近非常に注目を集めている化合物である。このCF₃Iはオゾン破壊係数(ODP)や地球温暖化係数(GWP)が現在用いられているフロンやハロンなどに比べて1000分の1程度であるため、環境に与える影響が少ない非常に有用な化合物であると考えられている。現在使用されているフロンやハロンの中には、モントリオール議定書により既に生産が禁止されているものがある。それらのガスは現在の在庫を節約して使用することで現状を維持しているが、将来的には確実になくなるものである。そのため、今後、CF₃Iを消火剤や半導体・液晶製造、電力機器絶縁などの分野でそれらのフロンやハロンに代わり使用しようという流れがある。このような流れの一例として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)においても、平成14-18年度にCF₃Iの製造方法に関する大規模な研究プロジェクトを進め、低コストで行えるCF₃Iの製造技術を確認させている。また、NEDOにおいては、CF₃Iの半導体加工技術や電力機器絶縁技術への利用に対する研究プロジェクトも開始し、それらのプロジェクトは現在進行中であるなど、CF₃Iの実用段階まで秒読みの段階であることがわかる。しかしながら、CF₃Iの実用化により、そのガスが世界中で大量に使われ、大気中に放出された際の地球環境への与える影響に関しては、CF₃IのODPやGWPなどはこれまでに見積もられている。しかしながら、CF₃Iはヨウ素原子を含む化合物であるため、CF₃Iが広く使われ大気中に放出され、大気で反応した結果により、大気中にIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物を放出する可能性がある。このような過程でCF₃Iが大気ヨウ素循環に与える影響はわかっていない。そこで、本研究ではこれまで研究報告がないCF₃IとNO₃ラジカルとの反応の測定を行い、CF₃Iが大気ヨウ素循環に与える影響の解明を試みた。

3. 研究の方法及び結果

研究課題1の自然活動起源のヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルとの反応の測定においては、時間分解型キャビティーリングダウン分光法を用いて研究を行った。反応測定を行ったヨウ化アルキル類はCH₃I、C₂H₅I、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrIであり、これらの反応測定で自然放出されていることが知られている全てのヨウ化アルキル類とNO₃の反応速度定数を決定することができた。この決定されたNO₃ラジカルとの反応速度定数とその反応速度定数より決定できる大気寿命を表にまとめて記す。本研究で測定を行ったヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応が大気中のIOラジカル濃度にどのような影響を与えるかをより定量的に議論するため、次元ボックスモデル計算によって大気への影響を見積もった。次元ボックスモデル計算には、本研究で得られたCH₃IとNO₃の反応速度定数を加えたものと加えないものの2種類のモデル計算を行い、それらの結果の比較を行った。結果として、CH₃IとNO₃の反応をモデルに加えることにより大気中のIOラジカルの濃度は約10倍大きくなった。この結果は、大気中のIOラジカルの濃度はこれまで考えられていたより約10倍高い可能性があり、そのためIOラジカルによる大気ヨウ素エアロゾルの生成による影響これまで考えられていたよりかなり大きい可能性を示した。

研究課題2では、CF₃IとNO₃ラジカルの反応の測定を行い、反応速度定数の決定を試みた。NO₃ラジカルとCF₃Iの反応測定においては、時間分解型キャビティーリングダウン分光法では副反応の影響のため困難であるため、フーリエ変換赤外吸収法による相対速度決定法を用いて測定した。その結果、NO₃ラジカルとCF₃Iの反応の反応速度定数が $1.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下であることができた。この決定されたCF₃IとNO₃ラジカルとの反応速度定数とその反応速度定数より決定できる大気寿命を他のヨウ化アルキルとともに表にまとめた。

表 本研究の結果より見積もられる大気中におけるNO₃ラジカルとの反応により消費される自然起源ヨウ化アルキル類とCF₃Iの大気寿命

起源	ヨウ素化合物	反応速度定数 / $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	大気寿命 ^{a)}
自然活動	CH ₃ I	4.1×10^{-13}	2.7時間
	C ₂ H ₅ I	2.0×10^{-14}	5.6時間
	CH ₂ I ₂	4.0×10^{-13}	2.8時間
	CH ₂ ClI	1.1×10^{-13}	10時間
	CH ₂ BrI	2.0×10^{-13}	5.6時間
人為活動	CF ₃ I	$< 1.8 \times 10^{-15}$	>1ヶ月

a) NO₃の大気濃度が $2.5 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ 、OHの大気濃度が $1.0 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ であると仮定して算出

4. 考察

研究課題1を行うことにより得られた結果を考察することにより、大気中におけるIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物の生成機構や大気ヨウ素エアロゾル生成におけるNO₃ラジカルと自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応の与える影響を次の通りにまとめることができた。

大気中では自然活動により放出されたヨウ化アルキル類のうちCH₃IとC₂H₅Iは、主に、NO₃ラジカルとの反応により消費され、その反応により大気中における反応性ヨウ素化合物であるIOラジカルをこれまで考えられていたより多量に生成している。また、大気中におけるIOラジカルの生成は最終的にはヨウ素エアロゾルの生成を引き起こすため、これらのヨウ化アルキルとNO₃ラジカルとの反応が大気ヨウ素エアロゾルの生成においても非常に重要な役割を果たしていると言える。一方、自然活動により放出されたヨウ化アルキル類のうち、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrIに対しては、太陽光分解による分解の方がNO₃ラジカルとの反応に比べて速いため、これらのヨウ化アルキルの大気中における消費過程は主に太陽光分解であると考えられ、NO₃ラジカルとの反応はそれほど重要ではないと考えられる。しかしながら、夜間など限定された条件下においては、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrIとNO₃ラジカルとの反応はCH₃IとC₂H₅IとNO₃ラジカルとの反応程ではないが大気中のIOラジカルやヨウ素エアロゾルの生成に寄与していると言える。

また、研究課題2を行うことにより得られた結果をまとめて考察することにより、大気中におけるIOラジカルの生成機構や大気ヨウ素エアロゾル生成におけるNO₃ラジカルとCF₃Iの反応の与える影響を次の通りにまとめることができた。

CF₃IとNO₃ラジカルの反応は大気中においてはその影響を無視できるくらい遅く、大気におけるCF₃Iの消費過程は昼間の太陽光分解によるものであると考えられる。また、夜間においては、CF₃IはNO₃ラジカルとの反応によりほとんど消費されないため、CF₃Iは夜間大気中においては、放出されたものがそのまま大気中に蓄積されていくことがわかった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究は、これまで考えられてこなかった NO_3 ラジカルなどの人為活動起源物質が大気ヨウ素循環へ与える影響の解明を目的としている。そのため研究によって得られた成果の科学的インパクトは大きい。本研究で得られた結果より、大気ヨウ素エアロゾルの前駆体となるIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物の大気中での生成過程に NO_3 ラジカルが与える影響が明らかになった。これは、放射強制力に影響を及ぼす要因のうち科学的理解度の低いため、放射強制力に対する見積もり誤差の大きいエアロゾルの科学的な理解の水準を上げることにつながり、結果としてエアロゾルの放射強制力の見積もりの精度向上にも貢献すると予想される。また、本研究により得られた結果は大気中の反応性ヨウ素化合物の濃度のモデル計算による見積精度の向上にも貢献し、結果として、ヨウ素化合物の連鎖反応による大気エアロゾル濃度バランスへの寄与をより正確に評価できるようになることにつながる。

(2) 地球環境政策への貢献

今後、学術誌に論文として投稿・報告することにより、アメリカ国立航空宇宙局/ジェット推進研究所 (NASA/JPL) や国際純正・応用化学連合 (IUPAC)、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) などが提供している大気化学反応のデータベースなどにも本研究結果が掲載され、これを通じて、地球環境、特に地球温暖化に関する研究を行っている科学者の間に新たな知見を急速に認知されることが期待できる。その結果、本研究成果をふまえた高精度なモデル計算や議論等が世界的に行われることも期待でき大気中の反応性ヨウ素化合物濃度のモデル計算による見積もりの精度の向上につながり、ヨウ素化合物の連鎖反応による大気エアロゾル濃度バランスへの寄与をより正確に評価できるようになる。このことは地球温暖化による今世紀の気温上昇の将来予想における不確かさの減少にもつながるものである。また、本研究は、IPCC報告書にある放射強制力に関する記述のうち、いまだ科学的理解度の低いものをターゲットにして行われているので、IPCC第一作業部会の報告書の内容の精度向上にも貢献すると予想される。

6. 研究者略歴

課題代表者：中野幸夫

1977年生まれ、京都大学大学院工学研究科博士後期課程分子工学専攻修了、工学博士、
広島市立大学情報科学部助手、現在、広島市立大学情報科学研究科講師

主要参画研究者

(1) : 中野幸夫 (同上)

7. 成果発表状況 (本研究課題に係る論文発表状況。)

(1) 査読付き論文

1) Yukio Nakano, Hiromi Ukeguchi, Takashi Ishiwata, Yugo Kanaya, Hiroto Tachikawa, Atsushi Ikeda, Shigeyoshi Sakaki, Masahiro Kawasaki "An experimental and theoretical study on temperature dependence of the reaction of NO_3 with CH_3I " *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **81**(8), 938-946 (2008)

(2) 査読付論文に準ずる成果発表 (社会科学系の課題のみ記載可)

記載する事項は特になし。