

A-3 成層圏オゾン層の物理的・化学的変動機構の解明とオゾン層変動の予測に関する研究  
(2) オゾン層破壊に関与する光化学反応の解明に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 鷺田 伸明

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ	温暖化現象解明研究チーム	坂東博
	オゾン層研究チーム	林田佐智子
大気圏環境部	大気反応研究室	今村隆史・三好明・山本和典・關金一

平成2-4年度合計予算額 23,928千円

[要旨] 本研究ではオゾン層破壊に関与する光化学過程について①フロン等によるオゾン分解サイクルの機構解明・提唱されているオゾン分解サイクルの検証、②オゾン分解に係わる素反応の速度・機構の解明、③エアロゾル上での不均一反応を見積もるための基礎データの決定、を目的として、①光化学チャンバーを用いたオゾン分解模擬実験と数値反応モデル計算、②光イオン化質量分析法を用いたラジカル反応速度の測定、③レーザーレーダ及びオリオールメータを用いた観測によるエアロゾル表面積の見積もりを行った。その結果以下の成果が得られた。①フロン、ハロンによるオゾン分解速度の違いがCl原子及びBr原子再生反応の違いによって説明出来ることがわかった。代替フロン(HCFC)の相対オゾン分解効率がHCFCの光分解で生成するアルキル型ラジカルの後続反応でのCl原子放出効率に依存することがわかった。オゾンホール内でのオゾン分解機構として提唱されているフロン・ハロンの共存効果の存在をモデル実験で実証出来た。②ハロメタン類の光分解で生成するハロメチルラジカルの反応-特にCCl<sub>3</sub>ラジカルとオゾンとの直接反応-の速度定数を決定した。③成層圏エアロゾルの表面積高度分布を決定した。

[キーワード] 光化学チャンバー、オゾン分解模擬実験、光イオン化質量分析法、  
反応速度定数、エアロゾル表面積

序)

オゾン層破壊は人為活動によって成層圏におけるフロン等の微量成分の濃度が増大したことに伴い、オゾンの生成・分解反応のバランスが崩れたことに起因している。この様な認識のもと、オゾン分解に係わる素反応の割り出しや反応速度定数の決定など大気化学過程に関する研究が精力的に行われてきた。しかしながら現在のところ、大気化学過程及び大気物理過程を含んだモデルを用いても、高度40km付近でのオゾンの濃度分布や中緯度域での春季のオゾンの減少量等の観測結果を説明することが出来ない。このことは大気化学及び大気物理過程に関する理解が未だ十分でないことを意味している。

本サブテーマではオゾン層破壊に係わる光化学反応の解明を目指して以下の研究を行った。

①オゾン分解の連鎖反応の機構を解明する目的で光化学チャンバーを用いたオゾン分解模擬実験を行った。②成層圏における化学反応モデルの充実のため、光イオン化質量分析法を用いてオゾン分解過程と関連が深いと考えられるラジカル反応の速度定数の決定を行った。③エアロゾル上での不均一反応の影響を見積もるうえで必要な基礎データである成層圏エアロゾルの表面積をレーザーレーダ及びオリオールメータを用いた観測から見積もった。

## 研究成果)

### 1. オゾン分解模擬実験

成層圏オゾンは複数の化学反応（主な反応過程としてChapmanの純酸素機構やHOx、NOx、ClOxサイクル等の連鎖反応がある）のバランスによって定常濃度が保たれている。オゾン層破壊は化学反応のバランスの崩れや新たなオゾン分解連鎖反応の出現によってもたらされていると予想される。それ故、オゾン分解に係わる反応機構の解明や提唱されている反応モデルの検証はオゾン層破壊の現象を解明する上で重要である。本研究では光化学チャンバーを用いてフロン・ハロン類の光化学反応によるオゾン分解やオゾン分解に対するフロン・ハロンの共存効果に関するモデル実験を行った。

#### (i) 実験手法

オゾン破壊のモデル実験を行うためには成層圏におけるオゾンの光定常状態を作り出す必要がある。本研究では成層圏光化学反応の実験に対応した光源（成層圏ソーラーシミュレータ）を持つ国立環境研究所の光化学チャンバー（内容積6 m<sup>3</sup>、真空排気型）を用いた。

実験ではチャンバー内に約50Torr（高度20kmでの大気圧にほぼ相当する）の清浄空気を導入した後成層圏ソーラーシミュレータからの光を照射した。その結果チャンバー内にいわゆるChapman機構により光定常濃度のオゾンを生成した。オゾン濃度が光定常状態に達した後、適量量のフロン等の気体試料をチャンバー内に導入しオゾン濃度の時間変化を測定した。オゾン濃度は低圧水銀灯（253.7nm）を光源とした紫外吸収法によって測定した。またフロン濃度は光路長220mのFT-IRを用いてモニターした。実験はすべて室温で行った。

#### (i i) 実験結果と考察

##### (a) フロン類によるオゾン分解速度

オゾン濃度が光定常状態に達した後フロン-11 (CFCl<sub>3</sub>) を5.9ppm導入した際のオゾン濃度の時間変化を図1に示す。フロン-11導入後オゾン濃度は時間と共にほぼ直線的に減少する。オゾン分解速度としてオゾン濃度が定常状態濃度の1/2になるまでの平均減少速度を考え図中の直線の傾きから  $k(O_3) = 75.2 \text{ ppb/min}$  と求められた。この値は単位時間当たりに分解するオゾン濃度に対応している。またオゾン分解速度,  $k(O_3)$ , とフロン-11の光分解速度（単位時間当たりに光分解するフロン濃度）,  $k_x$ , の比を

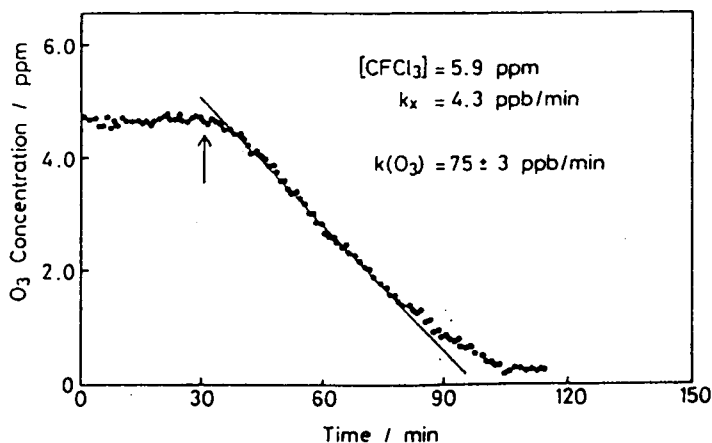


図1. フロン-11を添加したときのオゾン濃度の時間変化

オゾン分解効率（フロン—分子光分解当たりに分解するオゾンの分子数に相当）と定義した。図1の測定条件では $k_x=4.3\text{ppb/min}$ であり、 $k(O_3)/k_x=17.5$ という値が得られた。同様にハロン—1301 ( $CF_3Br$ ) を $9.78\text{ppm}$  ( $k_x=4.3\text{ppb/min}$ ) 導入した際のオゾンの減少を測定した結果オゾン分解速度及びオゾン分解効率としては各々 $127\text{ppb/min}$ ,  $29.5$ と求められた。このことはCl系に比べBr系の方がより効率よくオゾンを分解していることを示している。そこでチャンバー内でのオゾン分解過程の機構を明らかにする目的でオゾン濃度の時間減衰に対して化学反応モデルを用いたシミュレーション計算を行った。その結果、ハロンの場合 $BrO+BrO\rightarrow 2Br+O_2$ が効率の良いBr再生反応となってオゾン分解サイクルを形成していることがわかった。一方、フロンの場合Br原子再生反応に対応する $ClO+ClO$ 反応では安定な $ClOOC$ を主として生成し、Cl原子を再生する反応としてはむしろ $ClO+h\nu\rightarrow Cl+O$ の寄与が増していた。ClOの光分解ではCl原子と共に生成したO原子は主として酸素分子との反応によってオゾンを生成するため効率よいオゾン分解サイクルを組めない。その結果ハロンに比べフロンによるオゾン分解効率が小さくなっていると考えられる。

更にCFC-11 ( $CFCl_3$ )によるオゾン分解では主として2個のCl原子が放出（一つは光分解によってもう一つは $CFCl_2$ ラジカルの後続反応によって放出）されることがわかった。このことはCFC-11のオゾン分解速度が分子内にCl原子を二つしか持たないCFC-12 ( $CF_2Cl_2$ )とほぼ等しいこと、CFC-11及びCFC-12のオゾン分解反応実験で反応生成物として、各々CFC10及び $CF_2O$ がFT-IRによって検出されたことによって支持される。

また代替フロンによるオゾン破壊を調べる目的でHCFC-141b ( $CH_3CFCl_2$ )、HCFC-123 ( $CF_3CHCl_2$ )及びHCFC-124 ( $CF_3CHFC$ )の3種類に対しても同様のモデル実験を行った。フロン-11と比較した結果相対オゾン分解効率,  $R(O_3)$ , (フロン-11の値を1とする)はHCFC-141bで1.0, HCFC-123で0.5, HCFC-124で0.5であった。先にも述べた様にフロン-11では主として2個のCl原子が放出される（光分解及び $CFCl_2$ ラジカルの後続反応によって放出される）ものと考えられる。HCFC-141bで $R(O_3)$ 値がフロン-11と同程度であることはHCFC-141bについても光分解及び後続反応過程でCl原子を2個共放出するものと結論出来る。他方HCFC-141bと同じく分子内にCl原子を2個含んでいるHCFC-123では $R(O_3)$ 値がフロン-11の半分で、Cl原子を分子内に1個しか含んでいないHCFC-124と同程度である。このことはHCFC-123ではCl原子は光分解で放出されるのみであるものと考えられる。この様にHCFCによるオゾン分解では光分解によって生じるアルキル型ラジカルの後続反応でのCl原子の放出効率がオゾン分解反応に影響することがわかった。

表1 相対オゾン分解効率 [ $R(O_3)$ ]

CFC		halon		HCFC	
CFC-11 ( $CFCl_3$ )	1	H-1301 ( $CF_3Br$ )	1.7	HCFC-141b ( $CH_3CFCl_2$ )	1.0
CFC-12 ( $CF_2Cl_2$ )	1.0	H-2402 ( $C_2F_4Br_2$ )	2.8	HCFC-123 ( $CF_3CHCl_2$ )	0.5
				HCFC-124 ( $CF_3CHFC$ )	0.5

(注) CFC-11のオゾン分解効率を1とする。

本研究で行ったフロン類による相対オゾン分解効率を表1にまとめた。光化学チャンバーでのモデル実験ではオゾンの分解効率は①Cl系に比べBr系で効率が高い。②HCFCでは相対オゾン分解効率はHCFCの種類に依存している、ことがわかった。

### (b) オゾン分解に対するフロン、ハロン共存効果

フロンやハロン類の単独でのオゾン分解模擬実験に加えて、フロンとハロンが共存した場合についての模擬実験を行った。図2にフロン-11(2a)、ハロン-1301(2b)の添加量が各々5.8及び1.95ppmの場合のオゾンの減少の様子を示した。前述の様にオゾン濃度が光定常濃度の1/2となるまでの傾きからオゾン分解速度を求めた。その結果オゾン分解速度はフロン-11で75ppb/min、ハロン-1301で36ppb/minであった。次にフロン-11とハロン-1301を同時に加えて測定した場合のオゾン濃度の時間変化を図2cに示す。

その結果フロン-11とハロン-1301が共存する場合のオゾン分解速度として121ppb/minの値が得られた。もしフロンとハロンによるオゾン分解反応過程の間に相互作用がないとすると、オゾン分解速度は各々の単独で求めた値の和すなわち111ppb/minになることが予想される。これに対し共存系で実験的に得られた値は約9%大きな値であった。他の条件で行った実験の結果も合わせて表2に示す。なお表中には比較のために、ハロゲン原子(Cl and/or Br)の放出速度が共存系と同一の速度となる様にフロン-11のみの場合のオゾン分解速度を他の測定結果から見積もって( )内に記入した。

表から明らかなように、共存系では同一量のCl原子のみが放出されオゾン破壊を行う場合よりも明らかにオゾン破壊の効率が高く、さらにはフロン(Cl原子放出)、ハロン(Br原子放出)単独での破壊効率(速度)の和よりも高い効率を示している。この結果はフロンのオゾン破壊に対するハロン共存の相乗効果を示したものであり、従来理論で推定されていたものを実験的に初めて確認したものである。

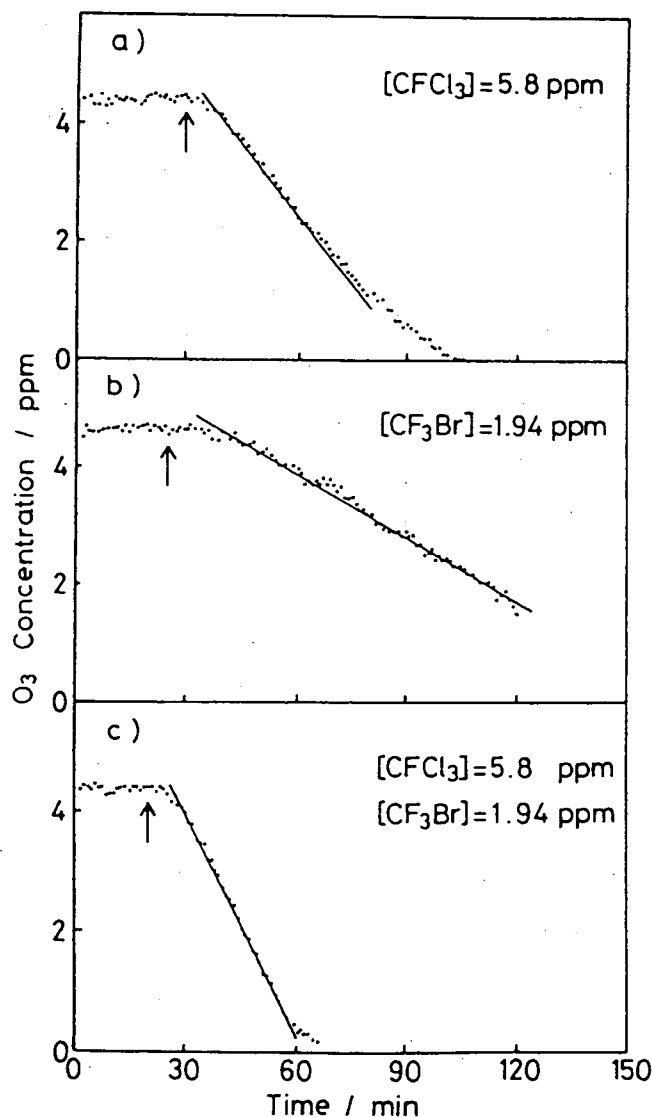


図2. (a)CFC-11添加  
(b)halon-1301を添加  
(c)CFC-11+halon-1301を添加  
した時のオゾン濃度の時間変化

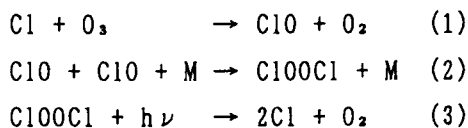
表2. ハロンの共存がフロンによるオゾン破壊能に与える相乗効果

	フロン・ハロン濃度 /ppm		Cl又はBrの放出速度 /ppb.min <sup>-1</sup>		オゾン分解速度 ppb.min <sup>-1</sup>
	フロン-11	ハロン-1301	Cl	Br	
①	-	0.98	-	0.43	3 } 7.8
	5.8	-	8.5	-	7.5 } 8.1
	5.8	0.98	8.5	0.43	相乗効果 3
	(6.1)	-	8.9	-	7.9 )
②	-	1.94	-	0.85	3.6 } 11.1
	5.8	-	8.5	-	7.5 } 12.1
	5.8	1.95	8.5	0.85	相乗効果 1.0
	(6.4)	-	9.3	-	8.3 )

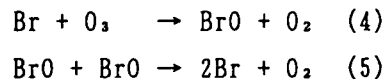
注：( ) の値は比較のために、ハロゲン原子の放出が混合系と同一の量となるようなフロン-11のみの場合のオゾン減少速度を見積もった参考の値である。その際、フロン-11濃度が5.8 ppmの条件で得られたオゾン減少速度を用いて算出した。

この実験条件下では、成層圏チャンバー内でClO, BrOの高濃度状態が実現されていると考えられる。このようなときは、

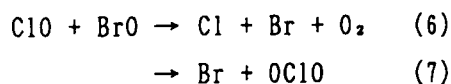
ClOx単独の場合



BrOx単独の場合



ClOx, BrOx 共存による交差反応



の反応による塩素原子(Cl)、臭素原子(Br)の再生により、オゾン破壊が進行する。フロン・ハロンが共存している場合、①ClO同士の反応(2)ではオゾン破壊に直接関与しない安定化合物ClOOClが主生成物となるのに対して、共存系における反応(6)ではオゾンを破壊するClとBrを直接的に再生する。この2つの理由により、ハロンの共存はClOx系によるオゾン破壊サイクルを促進し、相乗効果を示すものと考えられる。

## 2、オゾン分解に係わる素反応速度の決定

オゾン層破壊は成層圏におけるオゾンの生成・消滅に係わる化学反応のバランスが崩れた結果生じたものと考えられる。それ故、オゾン分解に関連の深い素反応過程について、その反応速度や分岐比等を決定することは化学反応モデルに対する基礎データを提供するものである。本サブテーマでは光イオン化質量分析法を用いてハロメタンの光分解で生じるハロメチルラジカルの反応速度を測定した。

### (i) 実験手法

測定はレーザー光分解-光イオン化質量分析法を用いて行った。光分解用光源としてはArFエキシマーレーザー(193nm)を用いた。光分解によって生成したラジカル(R)は希ガス共鳴ランプからの真空紫外光で光イオン化した後、四重極質量分析計で質量選別して親イオン(R<sup>+</sup>)として検出した。光イオン化法は通常の電子衝撃イオン化法と異なり、有機ラジカル類の検出の妨害となるフラグメントイオンの生成を極めて小さくすることが出来るため、ラジカルの検出方法として有力な手法である。

### (i i) 結果と考察

ハロメタン類(CX<sub>4</sub>:X=F or Cl)は成層圏でいわゆる大気窓領域の紫外光(180-230nm)を吸収して光分解しハロゲン原子と共にハロメチルラジカル(CX<sub>3</sub>)を生成する。一般にCX<sub>3</sub>ラジカルの成層圏での消失過程はO<sub>2</sub>との反応であると考えられている。そこでまず、CX<sub>3</sub>ラジカルとO<sub>2</sub>との反応速度を測定した。その結果、CCl<sub>3</sub>ラジカルとO<sub>2</sub>との反応が他のCX<sub>3</sub>ラジカルに比べて遅い(例えば全圧4 TorrでCF<sub>3</sub>ラジカルの約1/10)ことがわかった。得られた反応速度をもとに考えると、CCl<sub>3</sub>ラジカルとO<sub>2</sub>との直接反応(CCl<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>)の速度定数がラジカル反応の中でも最も速い部類(～10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)に属すれば、CCl<sub>3</sub>ラジカルの消失過程としてオゾンとの直接反応が無視出来なくなる。本研究ではCCl<sub>3</sub>+O<sub>3</sub>の反応速度の測定を行い、成層圏におけるCCl<sub>3</sub>ラジカルの消失過程に対する寄与を見積もった。

CCl<sub>3</sub>ラジカルは四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)を親分子に用い、レーザー光分解によって生成した。生じたCCl<sub>3</sub>ラジカルはKr共鳴ランプ(MgF<sub>2</sub>窓:10.0, 10.6eV)によって光イオン化され、質量選別された後CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンとして検出した。オゾナイザーを用いて生成したオゾン(O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス)は流量調整バルブを通してフロー系に導入した。なおO<sub>3</sub>濃度は紫外吸収法によってモニターした。ラジカルとオゾンとの反応を調べる場合、共存する酸素分子との反応を考慮しなくてはならない。そこで本研究ではまずO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合系でCCl<sub>3</sub>ラジカルの全減衰速度を測定した。次にO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを加熱した石英管を通してO<sub>3</sub>→3/2O<sub>2</sub>変換をした後反応速度の測定を行った。両者の測定からO<sub>2</sub>との反応の寄与を考慮してオゾンとの反応速度を求めた。なお紫外吸収法によるO<sub>3</sub>濃度モニターからO<sub>3</sub>→3/2O<sub>2</sub>変換は完全に起こっていることが確認された。

図3にO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合系(全圧=2Torr, [O<sub>3</sub>]=6.9mTorr, [O<sub>2</sub>]=119mTorr)で測定したCCl<sub>3</sub>ラジカル濃度の時間変化を示す。図3中の破線はO<sub>3</sub>→3/2O<sub>2</sub>変換後の時間変化をあらわす。破線で示す様にCCl<sub>3</sub>ラジカルはO<sub>2</sub>との反応によって減衰することがわかる。減衰曲線の解析からO<sub>2</sub>分子との反応速度をまず決定した。O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合系ではO<sub>2</sub>との反応に加えてO<sub>3</sub>との反応によってCCl<sub>3</sub>ラジカルはより速く減衰することがわかる。減衰曲線の解析から全減衰速度を決定した。先に決定したO<sub>2</sub>分子との反応速度の値を用いて全減衰速度からO<sub>2</sub>との反応による寄与を除去することにより、CCl<sub>3</sub>+O<sub>3</sub>の反応速度を見積もった。またオゾンの光分解によって生成するO原子との反応(CCl<sub>3</sub>+O)の寄与は光

分解レーザーの光強度を変えて測定し、補正を加えた。 $O_3$ 濃度を変化させて反応速度の測定を行い反応速度定数を求めた。全圧を2~6.5 Torrの範囲で変化させて反応速度定数の全圧依存を調べた。

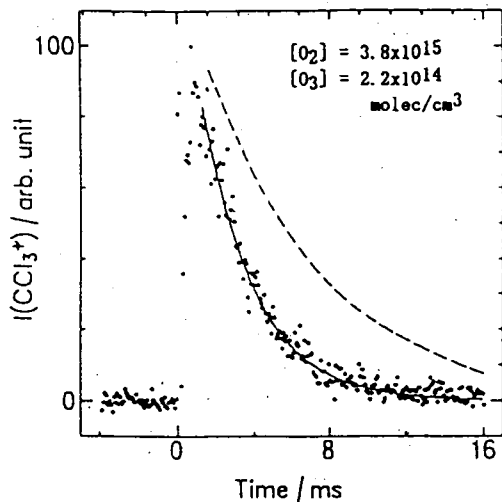


図3.  $CCl_3$ ラジカル濃度の時間変化

..... :  $O_3/O_2$ 混合系

---- :  $O_3 \rightarrow 3/2O_2$ 変換後

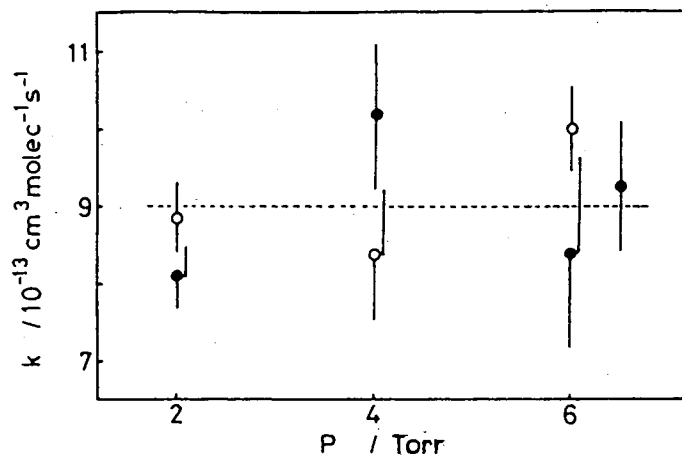


図4.  $CCl_3+O_3$ 反応の速度定数の全圧依存性

得られた反応速度定数を全圧に対してプロット(図4)してみると、測定した圧力条件下では顕著な全圧依存は見い出せなかった。このことから $CCl_3+O_3$ の反応は二体反応であると考えられる。図4から $CCl_3$ ラジカルと $O_3$ との直接二体反応( $CCl_3+O_3 \rightarrow \text{products}$ )の反応速度定数は $(9.0 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定された。

本研究で得られた速度定数を用いて $[O_3]/[O_2]$ 比が最大となる高度35kmでの $CCl_3$ ラジカルの消失過程を見積もった(ただし温度は298Kを仮定)。その結果、(1)  $CCl_3$ ラジカルは主として $O_3$ との反応によって $CCl_3O_3$ ラジカルに変換される、(2)  $O_3$ との直接反応による消失速度は $O_2$ との反応速度の約1/3000、 $O$ 原子との反応速度の約170倍である、ことがわかった。

### 3. 成層圏エアロゾル表面積の評価

不均一反応の速度は、表面積にはほぼ比例すると考えられているので、粒子の表面積を評価することは重要である。しかし、表面積は粒子の粒径分布に大きく依存するため、粒径に関する情報が必要である。ここでは、オリオールメーターとレーザーレーダーの共同観測により表面積の高度分布を求めることを試みた。

#### 3-1. 観測方法

レーザーレーダー観測は、環境研究所の大型レーザーレーダーを用いて、晴天日の夜間を中心に定期的に行った。レーザーレーダーの観測および解析手法の省略はHayashida et al. (1991)などを参照されたい。

1991年11月に、オリオールメータをレーザーレーダーのある建物の屋上に設置し、以降、晴天日の昼間観測を継続的に行ってきた。オリオールメータでは、332、368、500、675、777、862、937ナノメータの太陽周辺光を観測する。散乱光の理論計算から、フェイズファンクションを計算し、観測値との比較からエアロゾルの体積粒径分布を求めた(Nakajima et al., 1986)。この分布は太陽光の地上観測によって求めたものであるから、高度分布の情報は含まれない。求めた粒径分布は高度について平均的な粒径分布とみなすことができる。

### 3-2. 観測結果

レーザーレーダーとオリオールメータの観測を比較するにあたり、対流圏レーザーレーダー観測から、対流圏エアロゾルの少ない日を選択した。また、体積粒径分布をログノーマル分布とユング分布の重ね合せと近似して、粒径分布のパラメータを決定した。即ち、

$$dV/d\ln r = C_0 + C_1 \cdot \exp[-1/2 \{(\ln r - \ln r_0)/\ln \sigma\}^2].$$

さらに、対流圏エアロゾルはユング分布で代表されるものと仮定し、ログノーマル分布のモードを成層圏エアロゾルを代表しているとみなし、光学的厚さ、0.53ミクロンでの積分後方散乱係数、消散係数と後方散乱係数との比、および表面積と後方散乱係数の比を計算した。

これらのパラメータを、最も観測時間の近いレーザーレーダー観測の結果と比較し、後方散乱係数を表面積に換算したものが図5である。

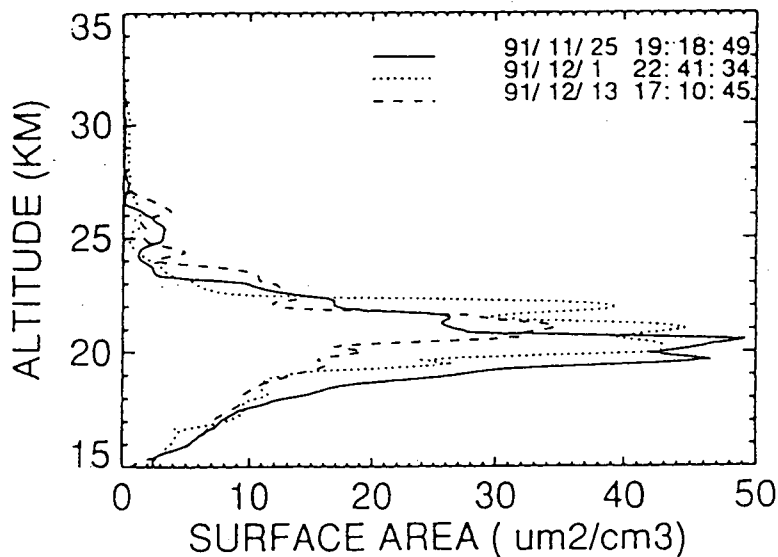


図5. 1991年11月25日、12月1日、12月13日のレーザーレーダー観測から推定した成層圏エアロゾルの表面積高度分布。

図5からわかるように、表面積は高度20km付近で最大で約40-50  $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ である。イタリアでの観測結果では同じ時期に同程度の表面積が観測されている。このデータは不均一反応のモデル化にあたって、貴重な情報である。



[参考文献]

1. S. Hayashida-Amano, Y. Sasano, and Y. Iikura, *J. Geophys. Res.*, **96**, 15469 (1991).
2. T. Nakajima, M. Tanaka, T. Hayasaka, Y. Miyake, Y. Nakanishi, and K. Sasamoto, *Appl. Opt.*, **25**, 4374 (1986).

[研究発表の状況]

1. 今村隆史・坂東博・鷲田伸明、代替フロン(HCFC)もオゾン層を破壊するか、  
第8回化学反応討論会
2. 長野英治・渋谷一彦・小尾欣一・三好明・鷲田伸明、クロロ置換型メチルラジカル類と酸素分子の反応速度、第7回化学反応討論会
3. 今村隆史・正木明・鷲田伸明・長野英治・渋谷一彦・小尾欣一、 $\text{CCl}_3 + \text{O}_3$ の反応速度、  
日本化学会第65春季年会
4. S. Hayashida-Amano, and Y. Sasano. *Geophys. Res. Lett.*, (in press)