

B-4 温室効果気体等の大気化学反応過程の解明に関する研究

(1) 温暖化関連気体の大気中での光化学反応機構の解明に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 鷲田伸明

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ

大気圏環境部

温暖化現象解明研究チーム 坂東 博

大気反応研究室

三好 明、今村隆史、關 金一

客員研究員

東京理科大学理学部

佐藤春雄

平成2-4年度合計予算額 73,858千円

[要旨] 本研究では温暖化関連気体の大気中での光化学反応機構を解明するために、国立環境研究所にある内容積6 m³の光化学チャンバーを用いて、主として植物起源炭化水素（イソプレン、テルペン）のNO_x存在、非存在下での光酸化実験を行った。NO_x存在の条件は人為的汚染に近い条件であり、NO_x非存在の条件は人為的汚染が極端に少ない条件である。実大気の状態はその中間にあり、両条件の実験から実大気中での反応を予測した。光酸化の反応生成物はNO_x存在、非存在で大きく異なることが判明した。さらに本研究においては、特にバックグラウンド大気条件での植物起源炭化水素に起因する、大気中へのCOの放出量の見積りを行った。大気中のCOの放出量は大気中のOHラジカル濃度をコントロールする重要なファクターになるからである。その結果、イソプレンではOHラジカル反応によるCOの放出量は炭素換算で133 Tg/年であると求められた。α-ピネンを代表とするテルペンでは、OHラジカル反応によるCOの放出量は炭素換算で22 Tg/年で、OHラジカル反応とオゾン反応の両者によるCOの放出量は炭素換算で96 Tg/年であった。その結果、イソプレンとテルペンを合わせた植物起源炭化水素によるCO放出量は炭素換算で229 Tg/年となり、Loganらの提案している240 Tg/年とよい一致をみた。上記の研究の他、光化学チャンバーを用いたフロン代替品の対流圏での光酸化反応機構の研究も行われた。

[キーワード] イソプレン、テルペン、α-ピネン、CO放出量、代替フロン

ン

1. 序

産業活動の拡大に伴う化石燃料の燃焼は、大気中に大量の二酸化炭素を放出し、地球の温暖化を招くことが危惧されている。この一方で、メタン・亜酸化窒素・フロン・対流圏オゾン等の大気中微量成分気体の濃度も著しい増加を続けており、このまま増加を続ければ二酸化炭素に匹敵する温室効果を持つようになると推定されている。これら温室効果気体の増加は、温室効果気体の大気中への放出速度と大気中からの除去速度の微妙なバランスが崩れた結果でと考えられるが、その原因は明確ではない。人為発生源あるいは自然発生源からの温室効果気体放出量の増加はその一因であるが、メタンなどの温室効果気体は主として大気中の光化学反応過程によって生

成されるものであり、その生成に係わる光化学反応機構に関する知識なしには理解できないものである。また温室効果気体の大気中からの除去過程は光化学反応過程によって支配されている。さらに、一つの大気中微量成分気体の濃度変化は、大気中の複雑な連鎖反応過程を通して他の微量成分気体の生成・消滅過程の速度に影響を与え、相互作用していると考えられるため、温室効果気体の増加は、大気中の光化学反応に関する詳細な情報なしには解明することのできない問題である。

2. 研究目的

本研究は地球の温暖化現象の解明に密接に関わる大気中の光化学反応機構を主として光化学チャンバー装置を用いた大気モデル実験によって解明することを目的とするものである。大気中の光化学反応過程の中で特に温暖化現象の解明に重要と考えられるものは、以下のような反応機構である。

(1) 温室効果気体の大気中寿命を支配する反応機構

温室効果気体の大気中寿命（＝大気中濃度／大気中からの除去速度）を正確に見積ることは上で述べたように、温室効果気体の増加の原因を明らかにする上で重要であり、またその気体の温暖可能（GWP）を評価するために不可欠の因子である。メタンをはじめとする炭化水素や代替フロン類の主要な除去過程は大気中のOHラジカルとの反応であるため、大気中のOHラジカル濃度を支配している反応機構を明らかにする必要がある。OHラジカルの主要な消滅過程は大気中の一酸化炭素（CO）との反応であり、COは大気中OHラジカル濃度を支配している化学種である。化石燃料の燃焼はCO₂（二酸化炭素）とともにCOを放出するが、このCO放出が大気に与える影響を見積るためには、大気中のCO収支（放出量と消滅量）を正確に知る必要がある。

表-1. グローバルCOの見積り

発 生	(10 ¹² g CO/年)
化石燃料燃焼	4 5 0
人為起源炭化水素の光酸化	9 0
自然起源炭化水素の光酸化	5 6 0
植物からの放出	1 3 0
木材の燃焼	5 1
山火事・他	4 0 5
サバンナの燃焼	2 0 0
海洋	4 0
CH ₄ の光酸化	8 1 0
	計 2, 7 4 0
消 滅	
土壌に吸収	2 5 0
光化学反応	3, 1 7 0
CO + OH → H + CO ₂	計 3, 4 2 0

Logan (1981) による

表-1にあるように大気中へ放出されるCOの50%以上はメタンを含む大気中の炭化水素の光酸化反応によるものであると推定されているが、大気中のメタンを含む炭化水素の約1/2は自然起源の天然炭化水素（イソプレンおよびテルペン）であり、天然炭化水素の光酸化反応機構を明かにし、CO生成量を決定することは非常に重要である。本研究では天然炭化水素の中で最大の放出量を占めるイソプレンとテルペン（特に α -ピネン）の光酸化反応機構を明かにし、CO放出量の正確な見積りを行う。とくにNO_xの存在、非存在下での反応機構の相違とCO放出量を実験的に調べ、実大気条件でのCO放出量の見積りを行う。

(2) 温室効果気体の大気中光化学分解反応機構

温室効果気体は大気中の光化学反応過程によって分解され除去されるが、その分解過程において生成する反応中間体や反応生成物が直接あるいは間接的に新たな温室効果を生み出す危険性がある。特定フロンの規制に伴い今後の使用量の増加が予想される代替フロンは、対流圏での光化学分解速度が速いために成層圏のオゾン破壊に寄与しないと考えられているが、対流圏での分解過程はまだよく知られておらず、対流圏の化学反応機構に与える影響が未知である。本研究では、これら代替フロン類の対流圏での光化学分解反応機構を明かにし、その分解生成物等の同定を行う。

3. 実験手法

大気モデル実験は、内容積6 m³の真空排気型光化学チャンバー装置を用いて行われた。実験はすべて精製空気1気圧、303 K（30℃）、反応物濃度は数ppmの条件下で行われた。反応物・生成物の同定と定量は光化学チャンバー装置組み込みのフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）を用いて行った。イソプレンの光酸化機構の実験ではOHラジカルを過酸化水素の光分解によって発生した。この時ソーラーシミュレータにはUVフィルター（T1130）を使用した。代替フロンのCH₂FCF₃、CH₂ClCF₃、CH₃CHF₂、CHF₂F₃は、精製後使用した。代替フロン（1 Torr）、Cl₂（1 Torr）、O₂（100 Torr）、N₂（500 Torr）の混合気体を石英とKBrの窓を備えた光路長10 cmのセルに導入した。超高圧水銀灯とフィルターにより、290～410 nmの紫外光を照射し、FTIRで反応を追跡した。これらの分解生成物を定量するためCF₃COF、CF₂O、CHF₂Oの赤外吸収を測定した。また内容積6 m³の光化学チャンバーを用い、精製空気1気圧下、代替フロンとCl₂が数ppmの濃度領域で実験し、チャンバー内組込の長光路光学系とFTIRにより分解反応を追跡した。

4. 実験結果および考察

(1) イソプレンの自然大気条件下における光酸化反応機構と地球規模CO放出量の見積り

本研究は自然大気条件下での光酸化反応機構とCO放出量を明らかにすることを目的とする。自然大気中での炭化水素の光酸化反応機構はNO_x濃度に強く依存することが予想されるため、まず①NO_x存在下、②NO_x非存在下の2つの条件下で、光酸化反応機構・CO放出量の違いを明らかにすることとした。

①NO_x存在下での光酸化反応機構とCO放出量：NO_xが十分に存在する実験条件下では、イソプレンのOHラジカルによる酸化過程の一次生成物として、メチルビニルケトン（MVK）、メタクロレイン（MA）、ホルムアルデヒド（FA）が観測され、これらは反応生成物の約50

%を占めることが確認された。残りの生成物は同定困難であったが、カルボニル化合物および有機ナイトレートであると考えられる。NO_x存在下でのCO収率をモデル実験（初期条件：[イソプレン]₀=0.94ppm, [NO]₀=6.9ppm, [H₂O₂]₀=0.07ppm）から見積った。図1からもわかる様に照射時間が350分以上でCO濃度はほぼ一定値に達した。OH+CO反応によるCO減少の補正も加えた結果、CO最終生成量は2.41ppmと求められた。このことからモデル実験でのCO収率は257%（51% C）と計算された。更に実大気中での光分解、不均一反応を考慮すると～50% Cと見積られた。

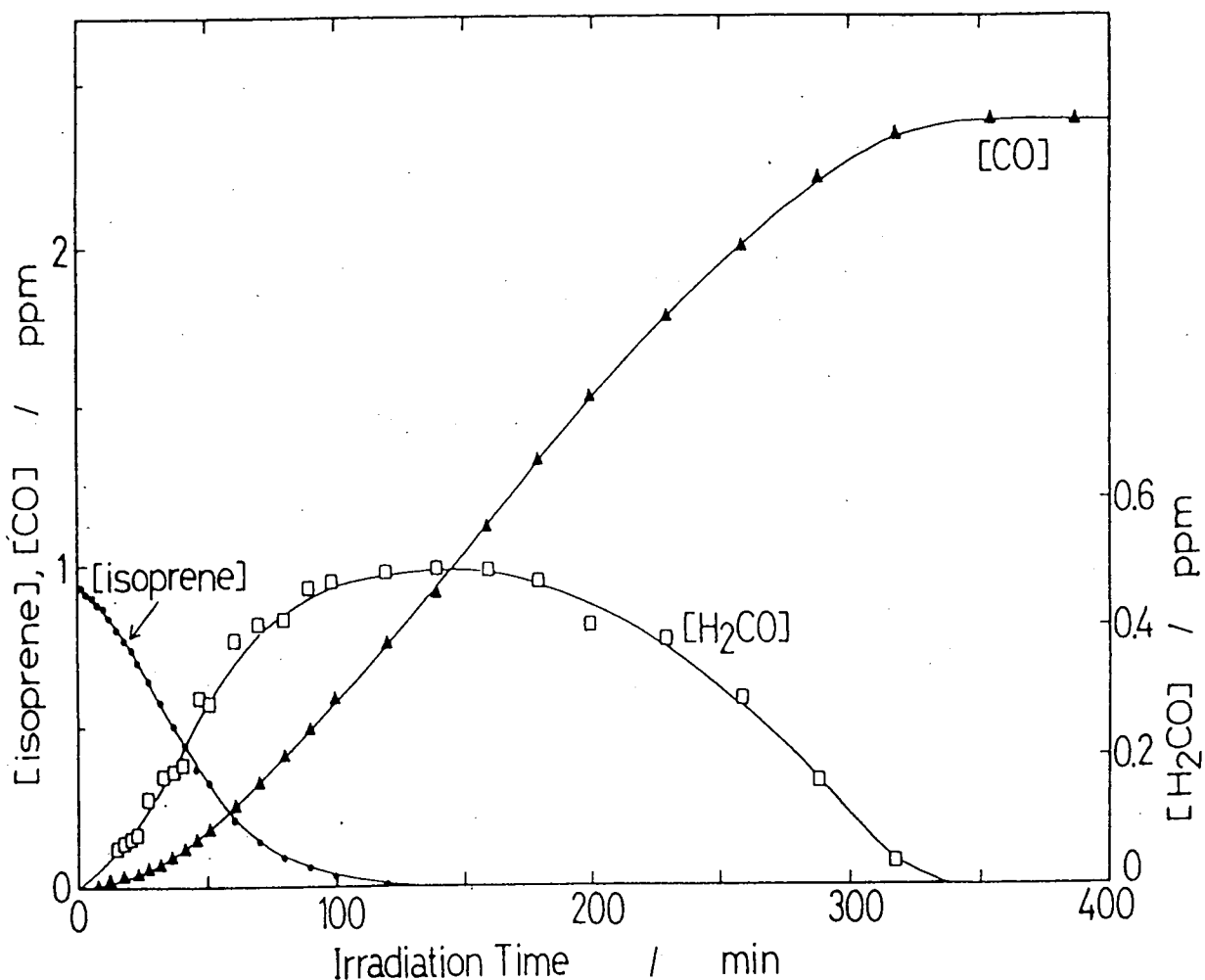


図1. NO_x存在下におけるCO生成量

②NO_x非存在下での光酸化反応機構とCO放出量：NO_xが存在しない条件下でも、NO_x存在下で観測されたものと同じ一次生成物（MVK、MA、FA）が確認された。しかしながら、これらの収率は、初期条件（[isoprene]₀/[H₂O₂]₀）に強く依存し（図2）、パーオキシラジカル同志の反応(1)がNO_x存在下での反応(2)と同じ生成物を生成していることが示唆される。[isoprene]₀/[H₂O₂]₀が小さくなるにつれて反応(3)が優勢となるため、これらの生成物収率が減少すると考えられる。

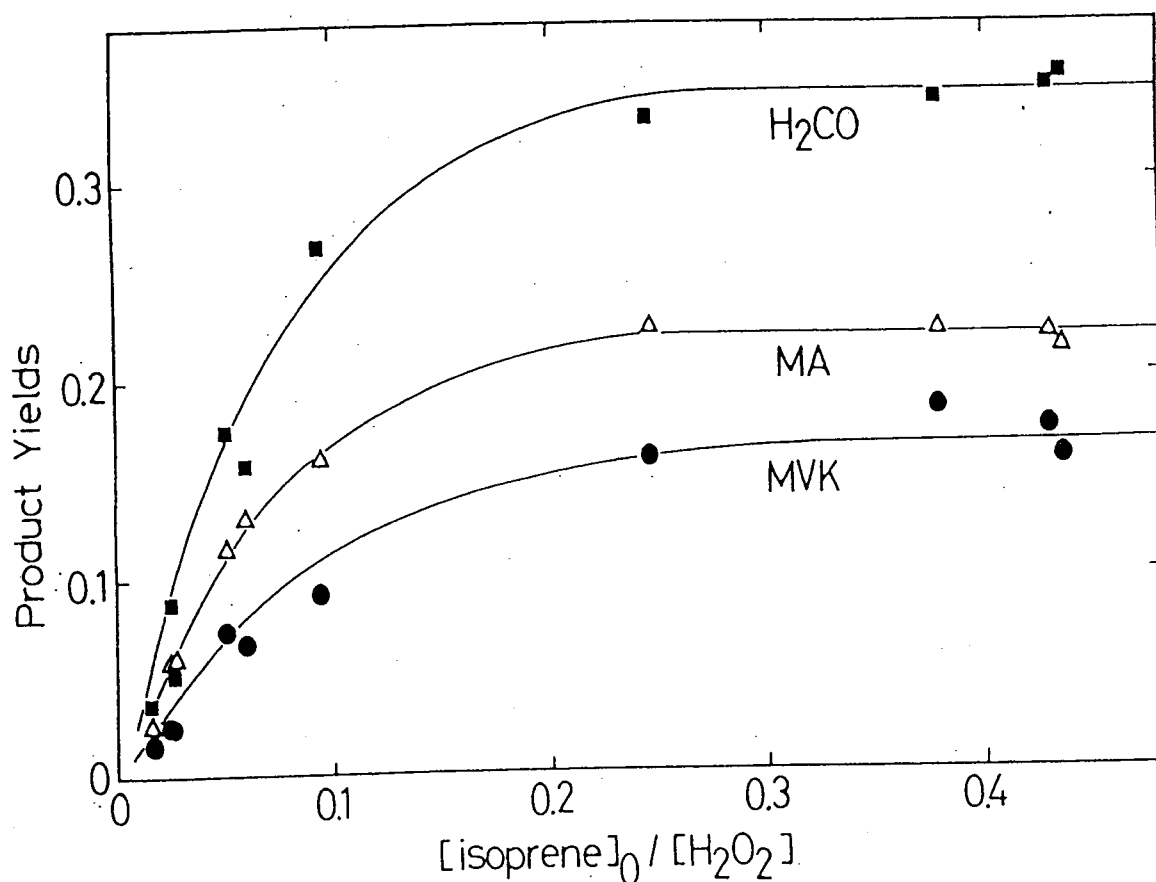
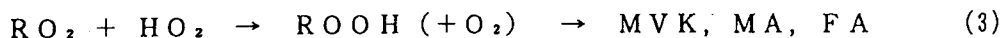


図2. NO_x非存在下の生成物収率の初期条件依存性



自然大気中では反応(1)の寄与は無視できるため、NO_x非存在下では反応(3)が主要な反応経路となる。この場合の主要な一次生成物はヒドロペーオキシド (ROOH) であるが、モデル実験でもROOHと考えられる化合物が赤外吸収に確認された。CO収率測定の実験は実大気に近い条件下 ([isoprene]₀ / [H₂O₂] ~ 0) で行われた。この条件では反応(1)の影響はほとんど無視できる。測定されたCO濃度の時間変化を図3に示す。この実験条件下ではOH濃度が高い (~5 × 10⁷ molecule/cm³) のためOH + CO反応によるCO減少の補正も加えた。得られたCO濃度の時間変化の解析からCO収率は11.4% (23% C) と求められた。実大気中での不均一反応による中間生成物の除去過程を考慮すると、~10% Cが得られた。

③自然大気条件下でのイソプレンからのCO放出量の見積り：実際の自然大気中では反応(2)と反応(3)が競争していると考えられる。反応(1), (2)の速度定数の推定値と自然大気中のNO、H₂O₂濃度の推定値から、NO_x反応の寄与の分率は7.2%と推定された。これから、自然大気中でのCO収率は3.9% Cとなる。イソプレンの年間放出量の見積りを用いるとイソプレンからのCO年間放出量は1.33 Tg C / yrとなった。

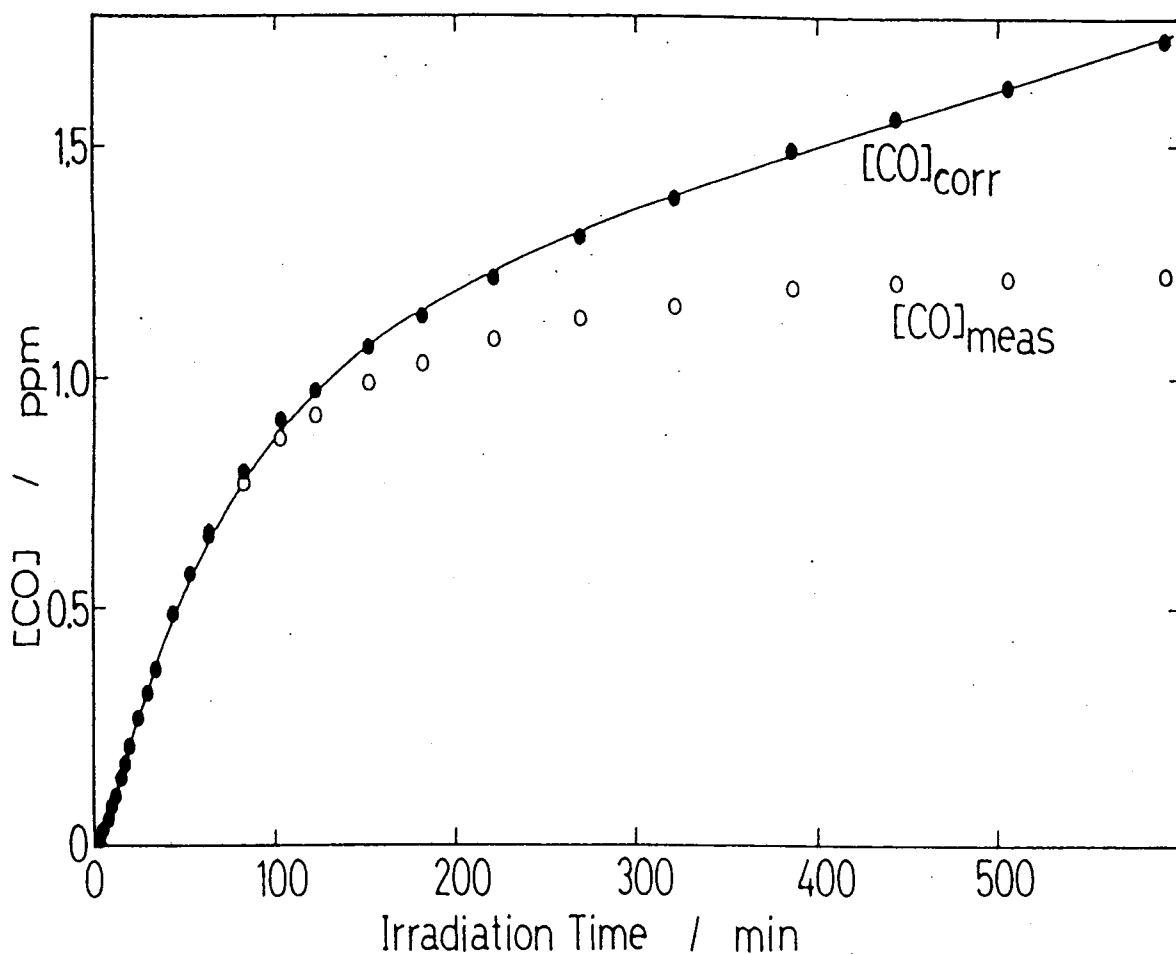


図3. NO_x非存在下におけるCO生成量

④テルペンの反応機構と植物起源炭化水素からのCO放出量：図4に代表的なテルペンであるα-ピネンの酸化反応によるCO放出量の見積りを示す。α-ピネンの場合はイソプレンと異なり、オゾン反応が速いため、全体の70%はオゾン反応で消滅し、30%がOH反応で消滅する。OHラジカル反応によるCOの放出量は炭素換算で22Tg/年で、OHラジカル反応とオゾン反応の両者によるCOの放出量は炭素換算で96Tg/年であると求められた。従ってテルペンとイソプレンを合わせた植物起源炭化水素によるCO放出量は炭素換算で22.9Tg/年となり表2に示したLoganらの提案している見積値240Tg/年とよい一致をしている。

(2) 代替フロンの対流圏光分解反応機構の解明

HCFCl-123、-122、-121及びペンタクロロエタンの大気中光化学反応生成物の同定と定量を行った。HCFCl-123の-CF₂基のFがClに置換されていくに従ってC-C結合の解離した生成物(CCl₂O、CX₂O)の収率が增加することが判明した。またHFC-134aの光酸化反応についても研究が行われ図5に示すような反応機構が考察された。更にHFC-152a、-125に関する酸化反応実験も行った。その結果HFCの分解反応では、酸ふっ化物、CHFO、CF₂O、C₂F₃O₂CF₃、CO、CO₂が生成することが明らかになり、CFO-OO-CFOの生成の可能性を推定した。反応機構がフッ素原子の数や結合位置に大きく依存することを明らかにした。特に、C-C結合の開裂の割合が分解生成物の収率に影響することが明らかになった。

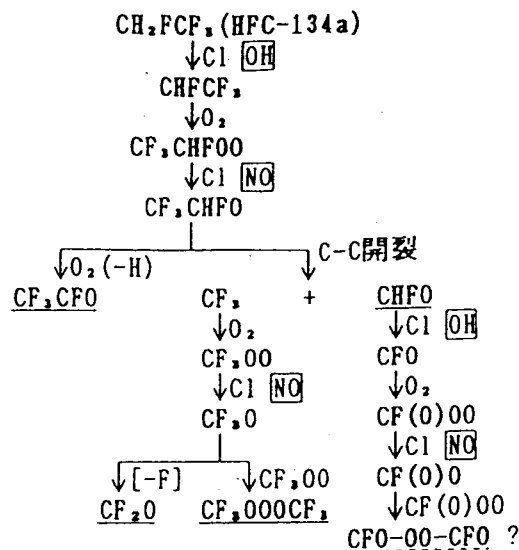


図5 CH₂FCF₂ (HFC-134a)の塩素原子により開始される酸化分解反応の機構
 注1. □内は大気中で反応するラジカル
 2. O₂(-H)はO₂の水素引き抜き反応
 3. 下線は実験で観測された生成物

研究発表の状況

1. A. Miyoshi, S. Hatakeyama, and N. Washida
 "OH Radical-Initiated Photooxidation of Isoprene: An Estimation of Global CO Production"
 J. Geophys. Res., Submitted.
2. 三好明・鷺田伸明
 「天然炭化水素イソプレンの低NO_x光酸化機構と地球規模CO放出量の推定」
 第8回化学反応討論会 (1992年)
3. 伊崎隆一郎・佐藤春雄・坂東博
 「代替フロン類の酸化分解反応における反応機構と分解生成物(2)」
 日本化学会第64秋季年会 (1992年)
4. 佐藤春雄・伊崎隆一郎・坂東博
 「代替フロン類の酸化分解反応における反応機構と分解生成物(4),
 HCFCl133aとHFC134aの分解機構」
 環境科学会1992年会 (1992年)

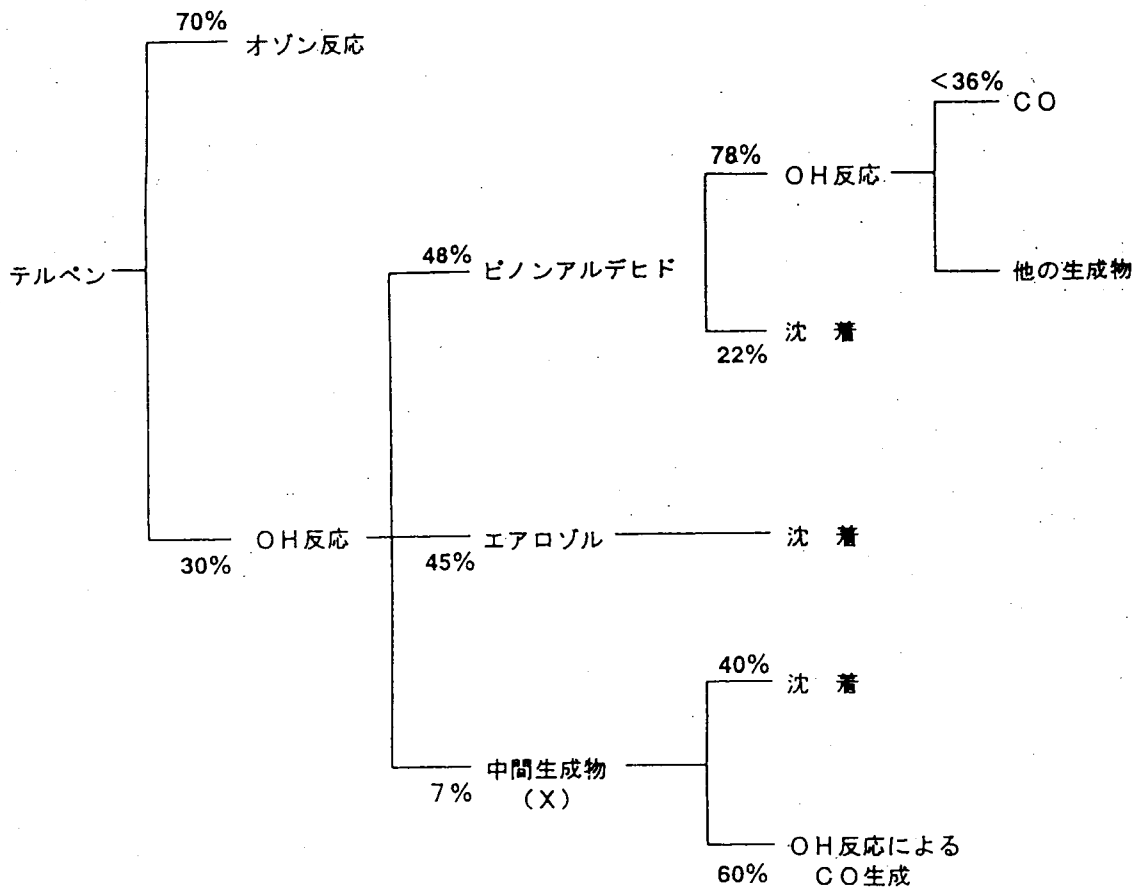


図4. α -ピネンを代表としたテルペンの大気酸化プロセス

表2. 天然炭化水素からの地球規模CO放出量

炭化水素	年間放出量 ^{a)} (TgC yr ⁻¹)	CO放出量 (TgC yr ⁻¹)
イソプレン	350	137
テルペン	480	96
		合計 233
(Loganら ^{b)} による推定値: 240)		

a) Zimmermanら [Geophys. Res. Lett. 5, 679(1978)]

b) Loganら [J. Geophys. Res. 86, 7210(1981)]