

A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究

(5) ハロン及びフロン等代替物質の環境影響（寿命）評価に関する研究

①ハロン及びフロン代替物質の大気中での挙動に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 井上 元

環境庁 国立環境研究所

	大気圏環境部	井上元
(委託先)	東京大学	富永健、巻出義紘
	北海道大学	川崎昌博

平成5-7年度合計予算額	35,755千円
(平成7年度予算額)	11,684千円

[要旨]

成層圏オゾン層破壊をもたらす特定フロン（CFC：Chlorofluorocarbons）やハロンは全廃の方向で国際的な規制が進んでいる。その代替物質としてHCFC（Hydrochlorofluorocarbons）、HFC（Hydrofluorocarbons）、HBFC（Hydrobromofluorocarbons）など代替物質の開発が行なわれているが、それらの大気中における挙動の解明は代替物質の環境影響評価に不可欠である。

わが国で消火剤として開発された代替ハロンである(CF₃CF₂)₃N および半導体部品の洗浄用の代替フロンであるフッ化アルコールの環境中での寿命を評価するために、対流圏での主要な反応除去プロセスであるOHラジカルとの反応速度と、光分解速度を評価するための吸収スペクトルの測定を行った。その結果、フッ化アルコールは通常のアルコールから類推される反応速度を持つことがわかったが、代替ハロンである(CF₃CF₂)₃Nは測定の誤差内で反応しないことが判明した。代替ハロンの光吸収スペクトルは、アミン系に共通の吸収帯が短波長にシフトし近紫外には全く吸収が無く、成層圏下部に漏れる210nm帯の吸収も大変弱いことがわかった。このため、この代替ハロンは上記の均一反応の他に不均一反応による除去過程が無いとすれば、きわめて長い対流圏寿命を持つことになる。

ついで、代替フロンの代表であるHCFC-22のECDによる高感度化分析法を開発・確立し、実際にHCFC-22の南北両半球中におけるバックグラウンド濃度を高精度に測定し、大気中濃度の変動を解析し、2-Boxモデル計算により、それらの大気中の寿命などの挙動と国際的規制に伴う放出量の変化などの動向を明らかにした。生産統計・放出推定値が不十分であり、大気中濃度の測定結果からは、統計放出推定値を上回ってHCFC-22が放出されてきたことが明らかになった。さらにきわめて最近になって、その増加率が減少し、HCFC-22についても、放出量が次第に減少する傾向が初めて見出されている。これまでのHCFC-22および新しい代替フロンHFC-142bなどの大気中濃度を、新たに、大気からの低温濃縮/GC/MS法による検出・定量法についても開発を進めた結果、高精度で測定できるようになり、都市大気中におけるこれら代替フロンの大気中濃度ならびに経時変化を測定した。代替ハロンについては、候補として上がっていたHBFCは国際的に規制されることに決定しており、まだ代替物質で実用化されているものがないことから、代替ハロンについては大気中の検出・濃度測定には至らなかった。

[キーワード] フロン代替物質、ハロン代替物質、対流圏寿命、成層圏オゾン

1. 序

オゾン層破壊をもたらす特定フロン（CFC）やハロンの規制が国際的に合意されたが、予想以上に成層圏オゾンの破壊が進行しているため、規制から全廃の方向に国際的な規制が進んでいる。その代替品としてHCFCやHFCなど代替物質の開発が行なわれているが、それらの大気における挙動の解明が代替物質の環境影響評価に不可欠である。本研究では、これらフロンおよびハロン代替物質の大気中の挙動を明らかにし、環境に与える影響を事前に評価するために、大気中の超微量の代替物質を高精度で検出可能な分析法を開発するとともに、実際にバックグラウンド大気を採取してそれらの分布と変動を調べることにしている。また、フロン・ハロン代替品はオゾン層破壊だけではなく、温暖化を引き起こす可能性もあり、その対流圏寿命の評価は重要である。

1-2. OHラジカルとの反応

対流圏での反応性気体の除去プロセスは大気中のOHラジカルとの気相反応、光分解反応、ClやO(¹D)などとの気相反応、降雨、陸水、海洋への溶け込み、土壌生物による分解、土壌表面での光分解や化学反応などがある。このなかで、OHラジカルとの反応による除去過程が最も重要であると考えられており、フロン・ハロンの代替品についても、その速度を見積もることが最も必要とされる。

HCFCとOHとの反応速度は、多くの物質について既に測定されているが、85年のWMOのレポートでも不確定幅は1.2倍程度と評価されており、測定精度は、他の反応、例えばラジカル間の反応などに比べると高い。後述するように、HCFCの反応速度は $10^{13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ のオーダーであるから、測定自体はそれほど困難ではない。測定に大きな誤りを引き起こすとすれば、不純物の存在で見かけ上の反応速度が速くなる可能性である。最も反応速度の高い物質でもOHとの反応速度は $10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であるから、たとえ反応性に富む不純物の濃度が0.1%もあったとしても、せいぜい2倍の反応速度を与えるに過ぎない。したがって、不純物の濃度が0.1%以下であることをガスクロ分析やFTIR吸光測定などで確認すれば、不純物の影響による反応速度の誤差はHCFCについては実用に耐えられるほど小さい。（正しいシミュレーションのためには反応速度の誤差を10%以下におさえるため、不純物濃度を更に一桁下げることが必要である。）

HCFCに限らず、一般に、メタンやエタンのH原子をClやBrに置き換えると、室温での反応速度は速くなる。Fの場合は一つだけ置換したCH₃Fは例外的に速くなっているが、さらに多くのハロゲンで置換すると遅くなる。このような関係は定量的に評価され推定値と新たな測定値は2倍も異なる例は知られていない。測定するとすれば新たに開発された代替フロンであるが、その数は多くないし、上記の推定法でも十分である。全フッ化アルカンはOHとの反応速度が極めて遅く、測定値はない。ODPは小さいから成層圏オゾン破壊の問題の視点からは問題無いが、温室効果気体としては重要である。生産コストが高いので現在のところ大量に使用され大気中に放出されている訳ではないが、フロンおよび代替フロンが全廃される状況では、その消費は飛躍的に増える可能性を否定できない。この物質はOHと全く反応しないので対流圏寿命が極めて長く、温室効果ガスとして将来重大な問題になるであろう。PerfluorobenzeneのOHラジカルとの反応速度は室温で $0.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であり全フッ素置換炭化水素としては異常に大きい反応速度であるが、その反応のプロセスはよく分かっていない。アルコールからのH原子の引き抜きは炭化水素のprimary-Hからの引き抜きに比べ10%程度遅い反応速度であるから、HCFCと同程度の反応速度と考えてよい。

FあるいはCF₃置換のアンモニアのような全く新しいタイプの分子については、従来の推定法が適用出来ないため、直接反応速度を測定することが重要である。

1-3. 光分解

光吸収について一般的には次のことが言える。

- 塩素化合物・臭素化合物は波長200nm以上の紫外光域に光吸収がある。分子内の塩素原子・臭素原子の数が増すと光吸収のピークは長波長側にずれる。
- フッ素化合物は200nm以上の紫外光域には光吸収が無い。分子内のフッ素原子の数が増すと光吸収のピークは短波長側にずれる。

c)飽和炭化水素は160nm以上に光吸収を持たない。不飽和炭化水素はこれより長波長側にも光吸収がある。

2. 研究目的

- 1.対流圏における代替ハロン、フロンとOHラジカルとの反応
- 2.成層圏における代替ハロン、フロンの光分解と反応
- 3.対流圏における代替ハロン、フロンの長期変動とその解析

を研究の目的とする。

3. 研究成果

3-1.OHとの反応速度の測定

3-1-1.実験方法

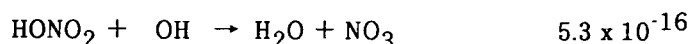
ここではOHの測定にレーザー蛍光法を使用した。蛍光法は励起状態である $^2\Pi$ に光励起し基底状態の $^2\Sigma$ に落ちる際の蛍光を測定し、その蛍光がOH濃度に比例することを利用して濃度の相対値の減衰を求めるものである。

遅い反応速度を測定する際の限界は次のような要素で決る。反応する物質の無い状態でのOHの減衰速度が小さいことが重要である。反応によるOHの減衰速度を反応物質の濃度に対してプロットした、いわゆるSern-Volmerプロットの傾きから反応速度を求めるが、この際y切辺が大きいと傾きの精度が出にくいからである。バックグラウンドでのOHの減衰は、容器の壁でのOHの消滅と、OHのソースとの反応である。壁での消滅を防ぐには壁を化学的に不活性にすること、気体の流れを層流にするなどして壁への拡散を防ぐ。テフロン系の物質は不活性でラジカルを消滅させにくい。しかしながらハロゲン化炭化水素合はテフロン系の高分子に溶け易いことから、テフロン系の容器壁を使用すると反応物質の濃度が吸着により減衰するので使用できない。

3-1-2.OHラジカルの発生活

OHラジカル源としてはHNO₃の光分解を用いた。OHラジカルとHONO₂の反応速度は次の通りである。²⁾

(単位は $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)



この反応速度は圧力依存があり、

$$k(\text{M},298) = 1.0 \times 10^{-13} + 2.2 \times 10^{-32} [\text{M}] / [1 + 2.2 \times 10^{-32} [\text{M}] / 5.1 \times 10^{-14}]$$

で表される。ここで圧力を100Torrとすれば、第2項目は $7.0 \times 10^{-16} / [1 + 0.013] = 7.0 \times 10^{-16}$ となり、無視できる。実験ではHNO₃の濃度は1~5mTorrで十分なレーザー蛍光が得られたので、その濃度での親分子との反応速度を見積もってみると0.3から0.06秒となる。これは光分解の間隔、0.2秒や、バックグラウンドの減衰速度0.1秒に近い値である。逆に、HNO₃の濃度を5mTorr以上にした場合、親分子との反応がOHラジカルの減衰速度を決めてしまう。親分子の濃度を抑えても、光分解で生成したフラグメントのOHラジカルとの反応速度が大きい場合はその影響を無視できない。例えば硝酸の濃度は2mTorrとし、光分解レーザーの光源強度を1mJとすると、一回の光分解で $8.2 \times 10^{11} \text{ molec/cm}^3$ の分子が光分解し、120回(2分)の光照射で $0.5 \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$ のNO₂が蓄積される。低圧限界ではOHとNO₂の反応速度常数は 1.5×10^{-30} であり、高圧限界で 6.5×10^{-12} である。従って100Torrでは

$$k(\text{M},T=298) = \{k_0[\text{M}] / (1 + k_0[\text{M}] / k_\infty)\} \times 0.6 \{1 + |\log k_0[\text{M}] / k_\infty|^2\}^{-1} \\ = 1.7 \times 10^{-12}$$

[NO₂]= 0.5×10^{13} とすれば、この反応速度は0.1秒となる。これもバックグラウンドの減衰速度にほぼ等しい。

3-3.反応物質の導入

測定した反応物はいずれも化学的に安定である。したがって、その蒸気圧を測定した後、Heなどで希釈して圧力比から混合比を決定した。5Lの容器に様々な濃度の試料を調合し、流量調整器により決定した流量で他のガスと混合し反応容器に導入した。

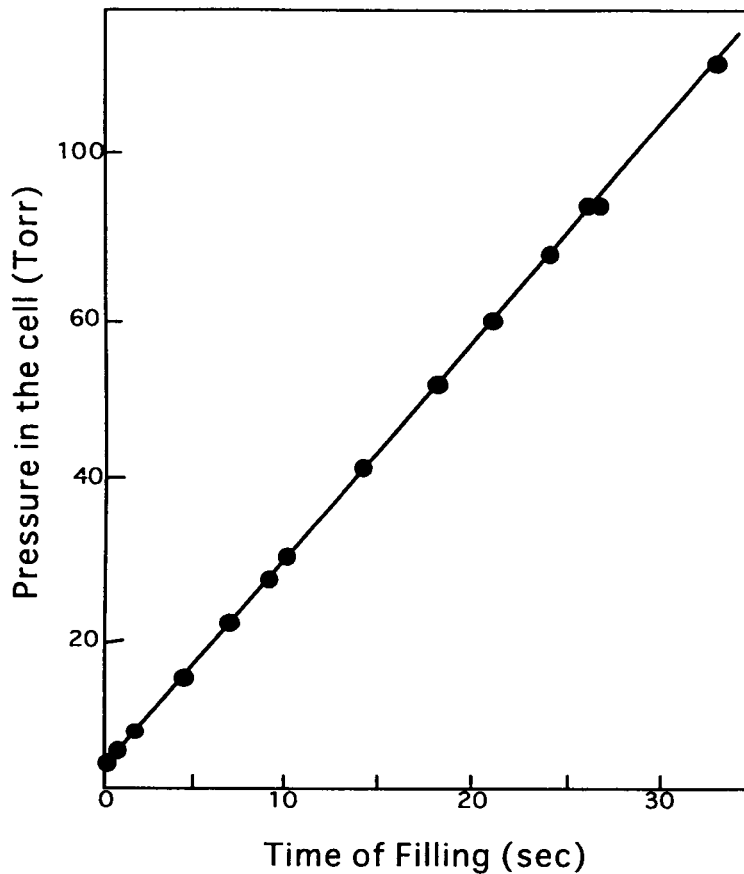


図1 バルブ開時間とセルに満たされる試料ガスの圧力の関係。排気時間は15秒、試料ガス容器の圧力は1気圧として測定した。

反応容器で光分解して出来たOHラジカルのバックグラウンドの減衰速度は、ラジカルの反応容器壁への拡散で決まる。容器内の圧力は10Torr以上なので、拡散速度は分子拡散ではなく乱流拡散なので、反応ガスの導入、あるいは、流通の際に起こる乱流を抑えることが重要である。そのために反応ガスを導入した後、流れを止めて測定することとした。即ち、反応容器を排気したのち、排気側のバルブを閉め、反応ガス導入側のバルブ(小

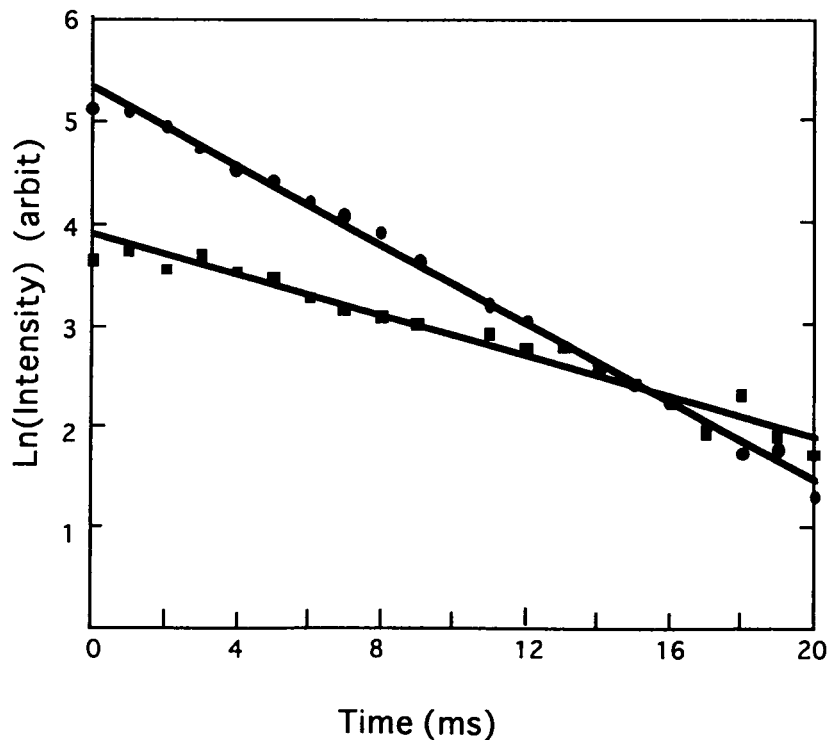


図2 バックグラウンドにおけるOHラジカル濃度の時間変化。●は光分解レーザー光をそのまま照射した場合、■は光量を1/3に減衰させた場合。減衰の速度常数は 176 sec^{-1} (●)、 89 sec^{-1} (■)。ここで全圧は75Torr、 $[\text{HNO}_3]=0.5 \text{ mTorr}$ 。

型テフロン製電磁バルブ) を数msの間開き直ちに閉じる。反応ガスのバルブ上手の圧力は正確に大気圧となって

おり安定しており、バルブの開閉時間は $10\mu\text{s}$ の精度で開閉できるので、圧力は圧力測定器の精度(0.3%)内で再現良く一定になる。(図1)反応容器内圧力はこのバルブ開閉時間で調整できる。ガスの導入後約5秒を置き渦が消滅してから測定を行う。

3.4.OHの減衰測定

OHラジカルと反応速度の遅い物質の反応速度常数の測定を高精度で行うにはバックグラウンドの減衰速度が出来るだけ小さい条件で測定することが必要である。このためには既に述べたとおり、OHラジカル生成の親分子である HNO_3 の濃度を低くする必要がある。図2に $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{mTorr}$ ($1.7 \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$)、ヘリウム希釈で75Torrとした場合のバックグラウンドのOH減衰の様子を縦軸にOH信号の強度の対数を取り、時間に対してプロットした。●がエキシマーレーザー光全量を入れて測定した場合、■は2枚の金属メッシュ2枚で減衰させて使用した場合である。エキシマーレーザーは縦に2.4mm、横に30mmの矩形の出力波形を持っているが、このビームを縦方向に16mmに拡大して均一性を持たせてある。前者の減衰速度が 176 s^{-1} (時定数5.3ms)であるのに対して、後者は 89 s^{-1} (時定数11ms)であり、明らかにOH生成光源の強度に依存している。光量をレーザーパワーメータで測定し、 HNO_3 の濃度、光吸収係数等から計算したOH濃度は、●では $1.5 \times 10^{12} \text{ molec/cm}^3$ 、■では $5 \times 10^{11} \text{ molec/cm}^3$ である。この条件ではOHラジカル間の反応

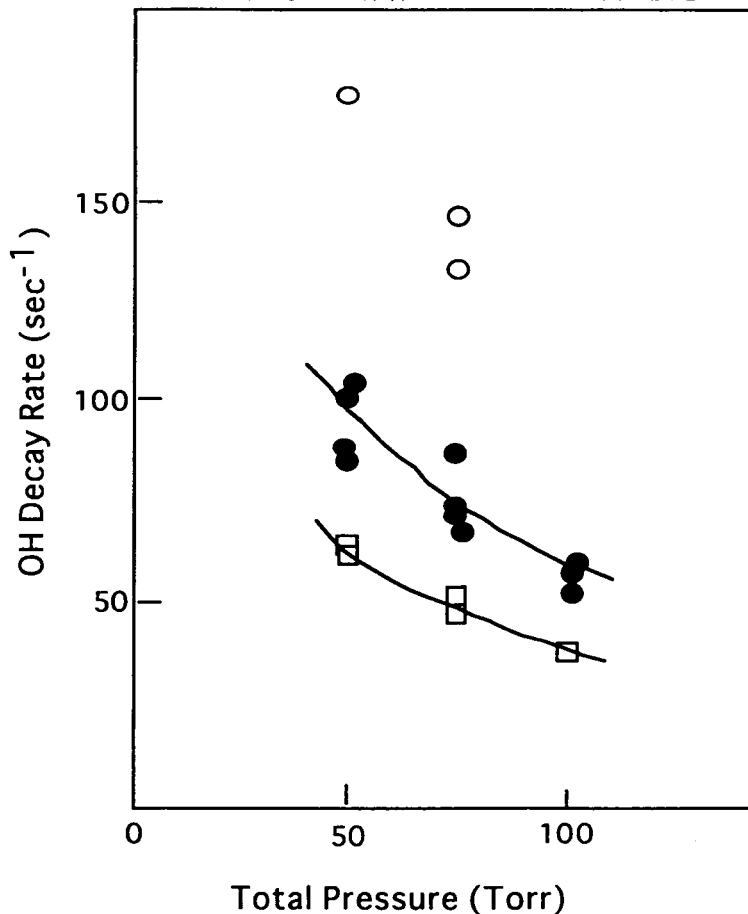
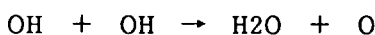


図3 バックグラウンドのOH減衰速度の圧力および光分解レーザー光強度依存。レーザー光強度比 ○:●:□=1:1/3:1/9



は、その速度常数が $1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^3\text{molec}^{-1}\text{sec}^{-1}$ であるから、²⁾減衰速度としてそれぞれ 2.9 sec^{-1} 及び 1.0 sec^{-1} を与える。これは測定値に比べ十分小さい。光分解で生成した二酸化窒素との反応とすれば、それぞれ 1.0×10^{14} 、 $5.2 \times 10^{13} \text{ molec/cm}^3$ ほど蓄積された場合に相当する。図3に金属メッシュによるエキシマーレーザー光を減衰させていない場合、メッシュを入れて1/3、1/9に減衰させた場合について、バックグラウンドのOH減衰速度を求めた結果を示す。 HNO_3 の濃度は0.5mTorrで、バッファーガスとしてのHeの圧力を横軸にとってある。測定はいずれも20回のレーザー照射を行う度にサンプルガスを交換している。

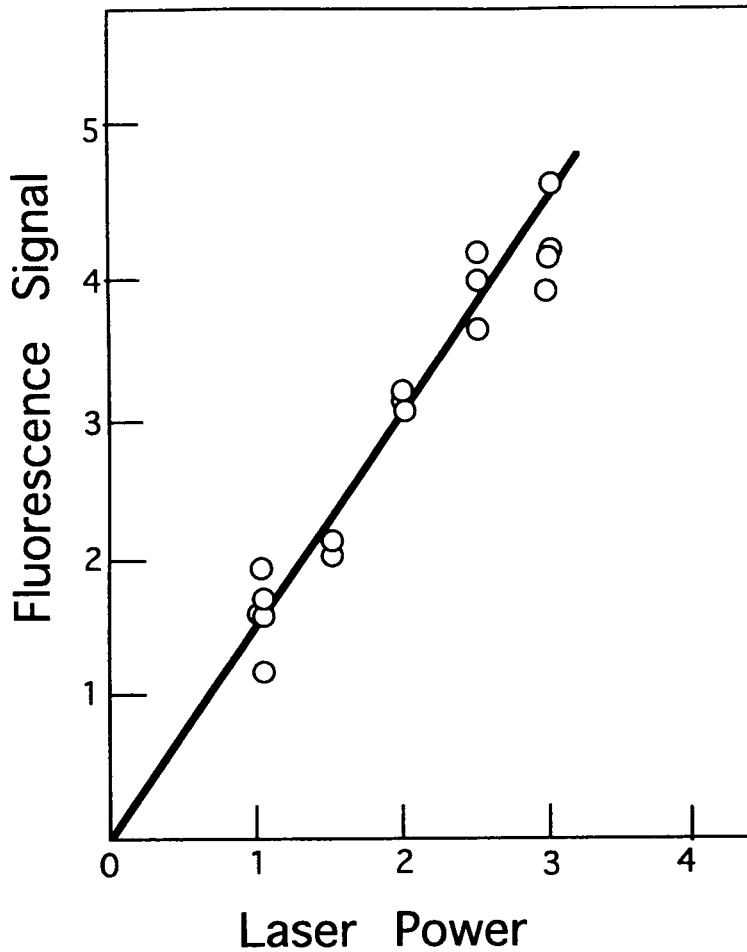


図4 蛍光測定用色素レーザー強度とOH蛍光強度の関係。測定時間（レーザー照射回数）その他の条件は反応速度を測定する際と同様。

以降の反応速度の遅い物質の測定にはHFエキシマーレーザー光を減衰させて、過剰なNO₂が生成しない様にして測定した。

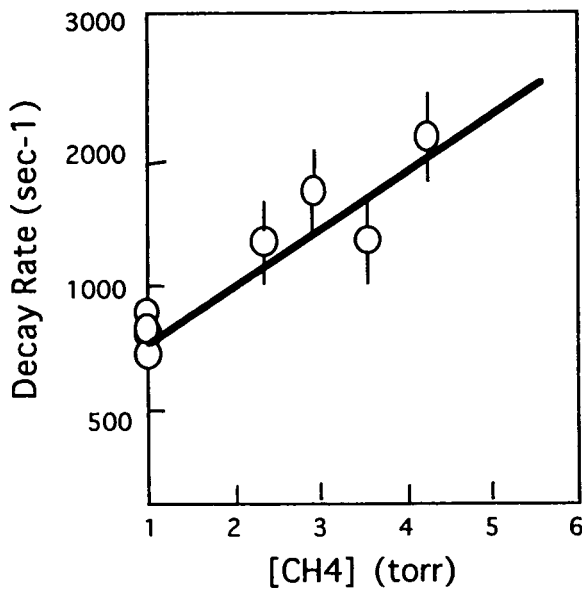


図5 OHの減衰速度のメタン濃度依存。直線の傾きが反応速度常数に対応する。CH₄が無い場合のOH減衰速度は $1310 \pm 80 \text{ sec}^{-1}$ 、直線の傾きは $240 \pm 50 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 。反応速度常数は $(7.5 \pm 1.6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。

次に、OH測定用のレーザーの強度に対してOHの蛍光の強度を調べた結果を図4に示す。明らかにレーザー光の強度に比例しており、OHラジカル蛍光の飽和が起こっていない。

表1 OHラジカルとの反応速度常数

反応系	反応速度 $\text{cm}^3 \text{ molecule sec}^{-1}$	圧力 (Torr)
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$9.44 \pm 0.96 \times 10^{-14}$	50
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{C}_3\text{F}_5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$8.66 \pm 0.68 \times 10^{-14}$	50
同上	$9.29 \pm 0.56 \times 10^{-14}$	75
同上	$9.29 \pm 0.77 \times 10^{-14}$	100
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} = \text{C}_4\text{F}_7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$10.44 \pm 0.86 \times 10^{-14}$	50
同上	$12.0 \pm 0.44 \times 10^{-14}$	100
$(\text{C}_2\text{F}_6)_3\text{N} + \text{OH} = \text{products}$	$< 6 \times 10^{-16}$	50-100

第4節 反応速度の測定法

蛍光の測定法は一般的な方法であり³⁾、特に新しい工夫はない。蛍光強度は HNO_3 の濃度を下げていることと、エキシマレーザーの光量を下げたこと、さらにはハロゲンを含んだ反応物の蛍光消光速度が大きいことから十分とは言えず、S/N比を上げるために蛍光の時間変化に対して積分した値を使用した。

装置の性能をチェックする目的でメタンとOHラジカルとの反応速度を求めてみた(図5)。試験の目的であるため、メタンの濃度を1.3から3.25Torrの間で4濃度で変化させ、OHラジカルの減衰速度の圧力依存から反応速度を求めたに過ぎない。この程度の実験でも測定結果から $(4.5 \pm 1.6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ という反応速度が求められた。この値はAtkinsonの $(4.8 \pm 1.1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と良い一致をしめしている。なお、反応容器内の圧力は7Torrに保った。

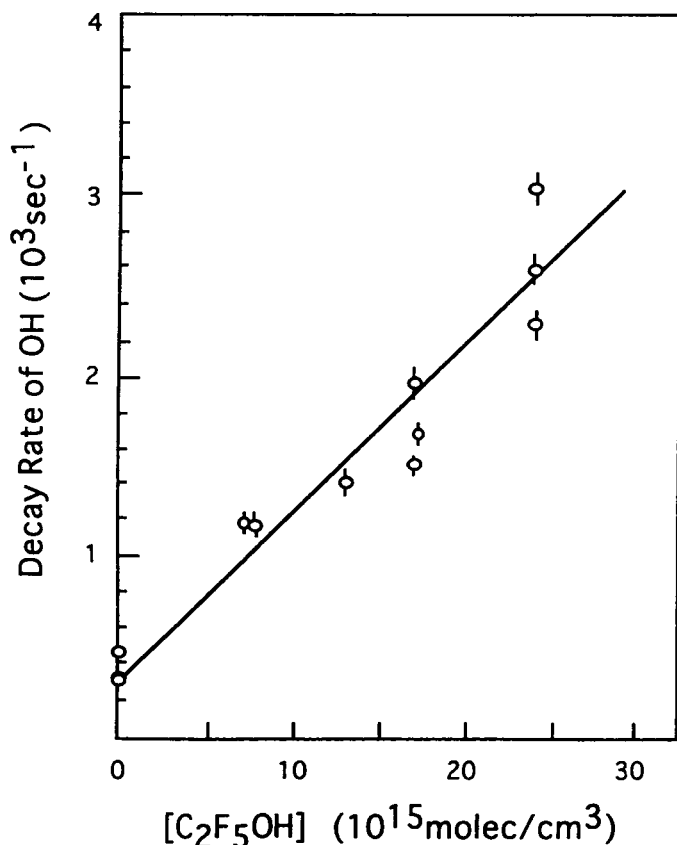


図6 OHの減衰速度の $\text{C}_2\text{F}_5\text{OH}$ 濃度依存。反応速度常数は $(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

表1に求めたOHラジカルとの反応速度常数を示す。

ハロゲンを含んだ分子はOHラジカルの蛍光を効率よく減衰させるので、OHラジカルを測定するためには

(C₂F₅)₃N の濃度を数Torr以上に上げることは出来なかった。また、限られた試料量の制約からも1Torrまでの濃度で測定を行った。その結果、室温での反応速度常数は $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 以下で有ることがわかったが、反応速度常数自体は求めることが出来なかった。バッファーガスとして He を0から100Torrまで変化させたが、反応速度に変化は見られず、反応速度に圧力依存は無いことが明らかになった。フッ化アルコールについては約 $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ の反応速度がもとまり (図6)、これはOHラジカルによるアルコール基の水素引き抜き反応の速度として経験的に求められる値に等しいことがわかった。またこの値は Wallingotn 等の報告⁴⁾ と極めて良い一致を示した。

参考文献

- 1) K.Izumi and G.Inoue unpublished data
- 2) W.B.DeMore et al. Kinetics and Photochemistry, Atmospheric Ozone vol.III, WMO (1985)
- 3) G.Inoueら、「レーザー微量分析法」 レーザーハンドブック、朝倉書店 (1989)
- 4) Wallingotn, T.J., Dagault, P., Kurylo, M.J.

"Correlation between Gas-Phase and Solution-Phase Reactivities of Hydroxy Radicals toward Saturated Organics Compounds" J.Phys.Chem. 92, 5024 (1988)

3-2. 光吸収スペクトル

ハロン及びフロンの評価に必要な光吸収スペクトルの法則について調査を行い、また代替化合物の光吸収スペクトルを測定した。

成層圏と対流圏における太陽からの光の波長分布は、それぞれ可視赤外域から波長200nmまでと、300nmまで延びている。そのため300nmより長波長に光吸収を持たない分子は、対流圏で光分解せず成層圏まで上昇し、そこで紫外光を吸収して光分解しCl原子、Br原子を放出する。

CFC(chlorofluorocarbon)化合物、HCFC(hydrochlorofluorocarbon)化合物を含む一般の炭化水素、ハロゲン化炭化水素の光吸収スペクトルを調査し、次の法則が見られることがわかった。

- a) 臭素化合物は波長200nm以上の紫外光域に強い光吸収がある。分子内の臭素原子の数が増すと光吸収のピークは長波長側にずれる。
- b) 塩素化合物は200nm以上の紫外光域には弱い光吸収がある。分子内の塩素原子の数が増すと光吸収のピークは長波長側にずれる。

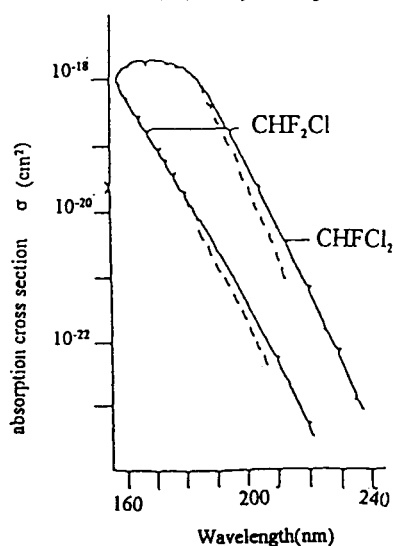


図7. CHFC1₂とCHF₂Clの光吸収スペクトル
実線は298K、破線は208K (文献2)

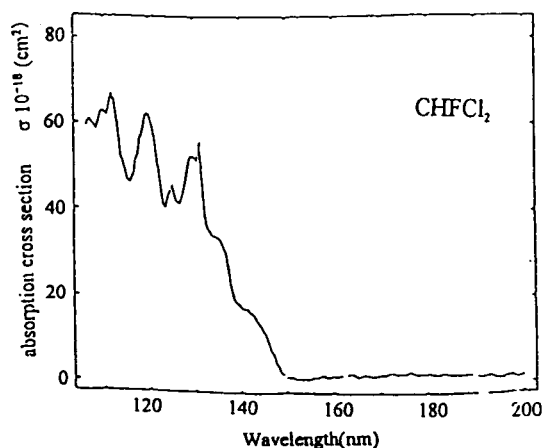


図8. CHFC1₂の真空紫外域の吸収
スペクトル

- c) フッ素化合物は200nm以上の紫外光域には光吸収が無い。分子内のフッ素原子の数が増すと光吸収のピークは短波長側にずれる。
- d) 飽和炭化水素は160nm以上に光吸収を持たない。不飽和炭化水素はこれより長波長側にも光吸収がある
- e) 分子内に臭素原子、塩素原子、フッ素原子、水素原子を同時に複数含む分子は、上の法則に従いその数によって光吸収のピークは変化する。

成層圏の温度は-70～-30℃の範囲であり、一方報告されている多くの気体光吸収スペクトルは25℃で測定されている^{1),2)}。このため実際の成層圏における光吸収スペクトルは報告されているものと比べ多少の変化があると思われるが、もともと紫外域における光吸収スペクトルは分子内の電子遷移に相当するものであるから、吸光断面積の大きな変化はない。従って、分子の光分解過程を推定するためには報告されている光吸収スペクトルをそのまま用いて差し支えない。

例として、HFCF化合物の光吸収スペクトルを図7と図8に示す。CHFCI₂とCHF₂Clの光吸収スペクトルは上記b),c)の法則に従っていることが明らかである。また、図7の実線(289K)と波線(208K)は、光吸収の温度効果であるが、ピークの高さは変わらず長波長域の分子振動に基づく光吸収帯が減少している。図8に示されるように

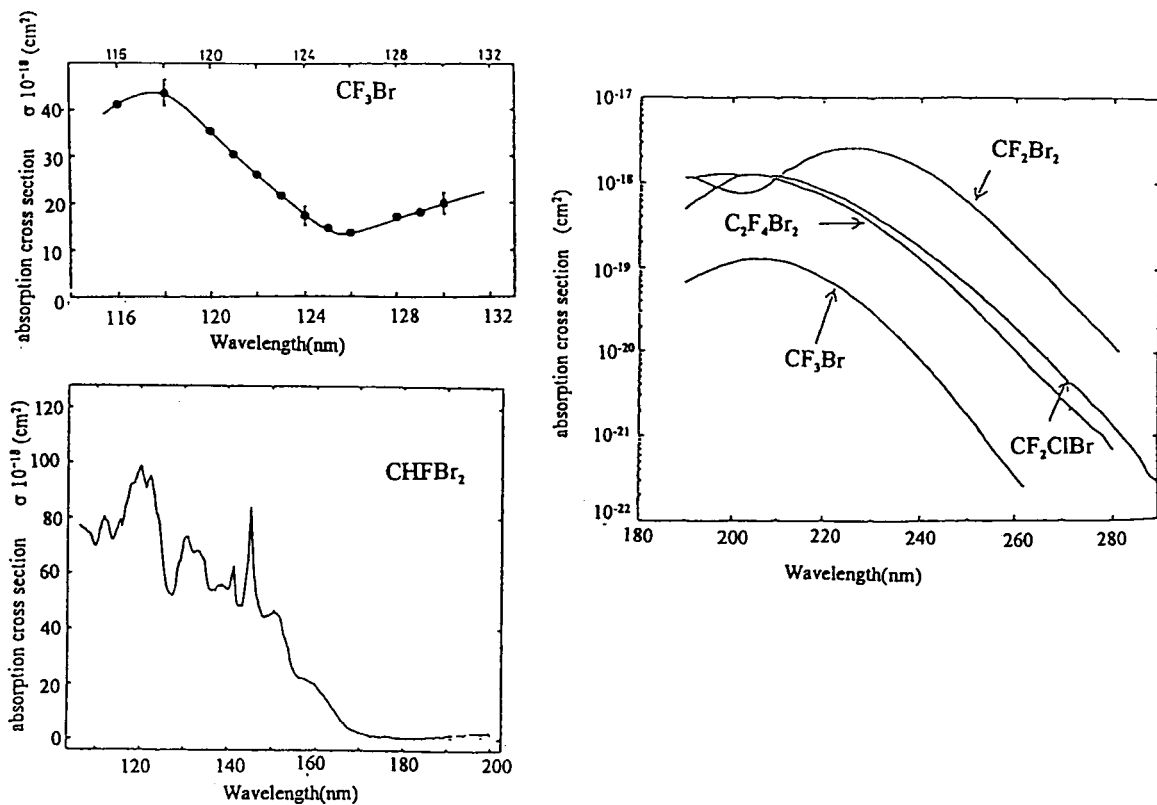


図9. ハロン化合物の光吸収スペクトル (文献1,5,6)

CHFCI₂の光吸収は150nm以下に強いリドベルグ遷移に基づく吸収が存在している。一方、160nmより長波長の弱い光吸収はバレンス遷移に基づく電子の励起であり、分子振動が光吸収に寄与する効果が大変大きいため、長波長域では光吸収スペクトルで温度効果がみられる。臭素化合物の光吸収スペクトルも図9に示すように上記法則a),c)に従っている。

光化学反応過程を推定するため、フロン、代替フロン、ハロゲン化メタンの光吸収スペクトルを図10～12に示す。代替フロンは、図11からわかるように長波長域に窒素の対電子に基づく光吸収のピークがあらわれている。このため大気中に放出されても比較的低高度で光分解されることがわかる。

第3節 光分解初期過程

CFC化合物の200nm近傍の光分解過程はC-Cl結合の切断である³⁾。光分解波長が200nm以下の短波長となると2つのC-Cl結合の切断が起こり、2つのCl原子生成とともに、量子収率は小さいがCl₂分子の生成も起こる。C-F結合の切断は起こらない。また電子励起した分解生成物は、200nmまでの光では起こらない。具体例をCF₂Cl₂によって示す。

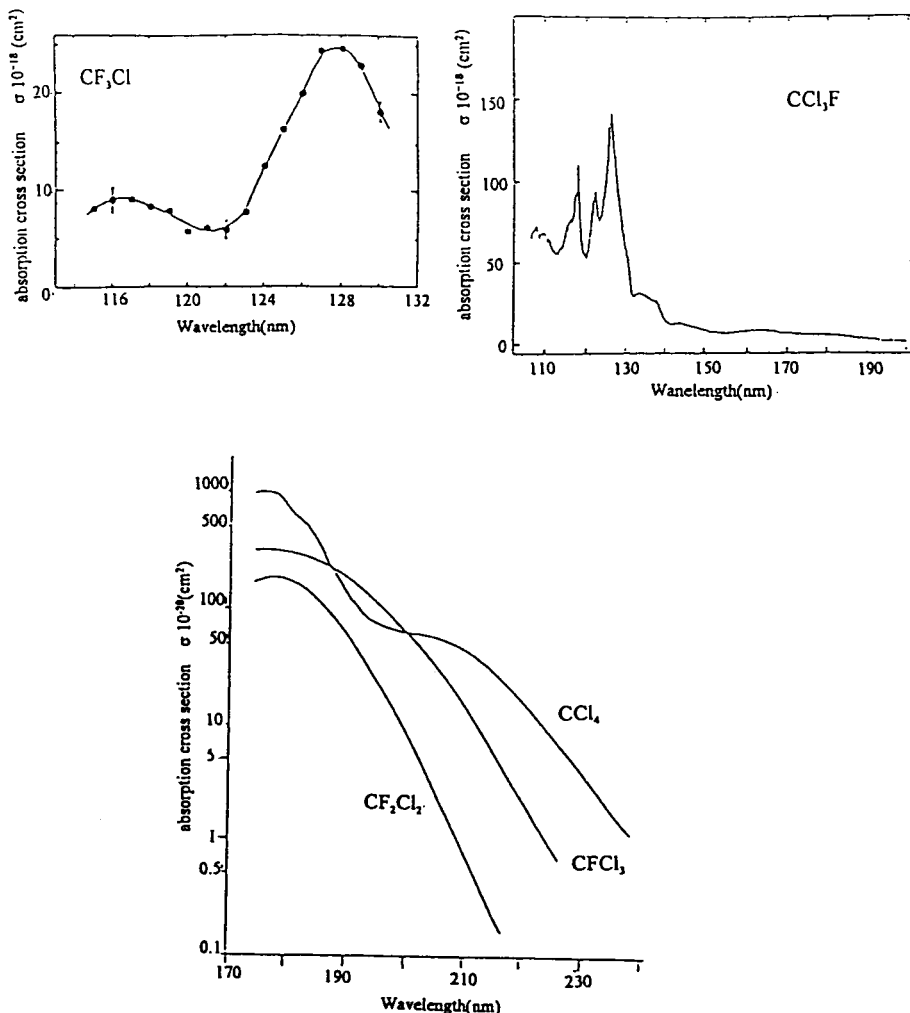
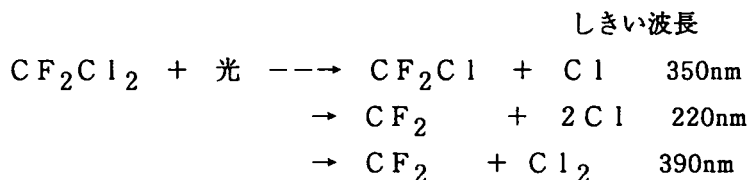


図10. CFCの光吸収スペクトル (文献 2, 5, 8)



HCFC化合物ではC-H切断過程も起こるが、その量子収率はC-Cl結合切断と比べ小さい。主たる過程はC-Cl結合切断である。



ハロン化合物でもCFC化合物と類似の光分解過程が起こる。異なる点はCFC化合物と比べ長波長側に光吸収スペクトルがずれるため、光分解過程のみられる波長が全体に長波長にずれていることである。

しきい波長

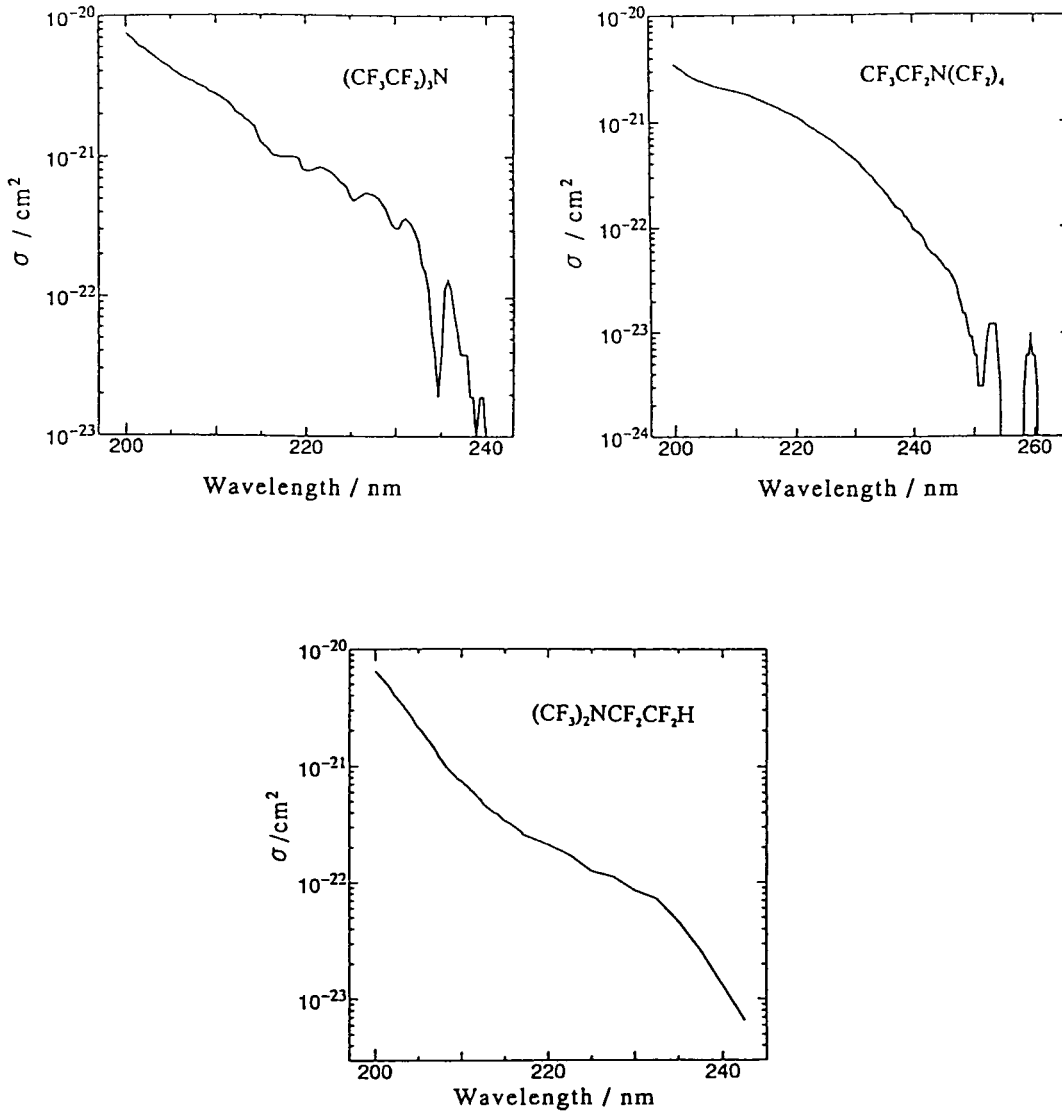
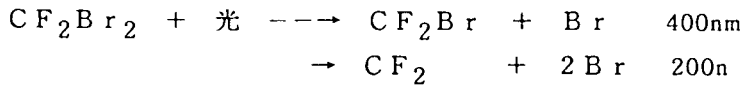


図11. 代替フロン光の光吸収スペクトル

フロン化合物の紫外光分解を調べるため、CFC13を230nmの光で光分解した際に生成するCl原子フラグメントの持つ速度分布を画像分光法で測定した。この装置は、光分解により生成する塩素原子を直接とらえ、その速度分布を画像としてとらえるものである。実験装置を図13に、結果を図14に示す。画像の中心からの半径が、フラグメントの速さをあらわし、濃度はその強度に比例する。この図から、Cl原子フラグメントは、比較的遅い速度分布を持つことがわかった。

第4節 光分解以外の分解反応

光分解以外の分子の分解過程として大気中に存在するラジカルOHならびに成層圏に存在する活性酸素原子O(¹D)との反応が考えられる。CFC化合物とO(¹D)との反応は主としてClOラジカルの生成であり、一部O(³P)への衝突緩和である。

HCFC化合物のOHラジカルとの反応速度は、 $\sim 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ と遅い。一方、O(¹D)との反応は $10^{-10} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ と速いが、主たる過程はClOラジカル、OHラジカルの生成であってさらにO(³P)への衝突緩和も少しある^{1),4)}。我々が実験的に求めたO(¹D)との衝突によるClOラジカルとO(³P)の生成分岐比を表2に示した。このよ

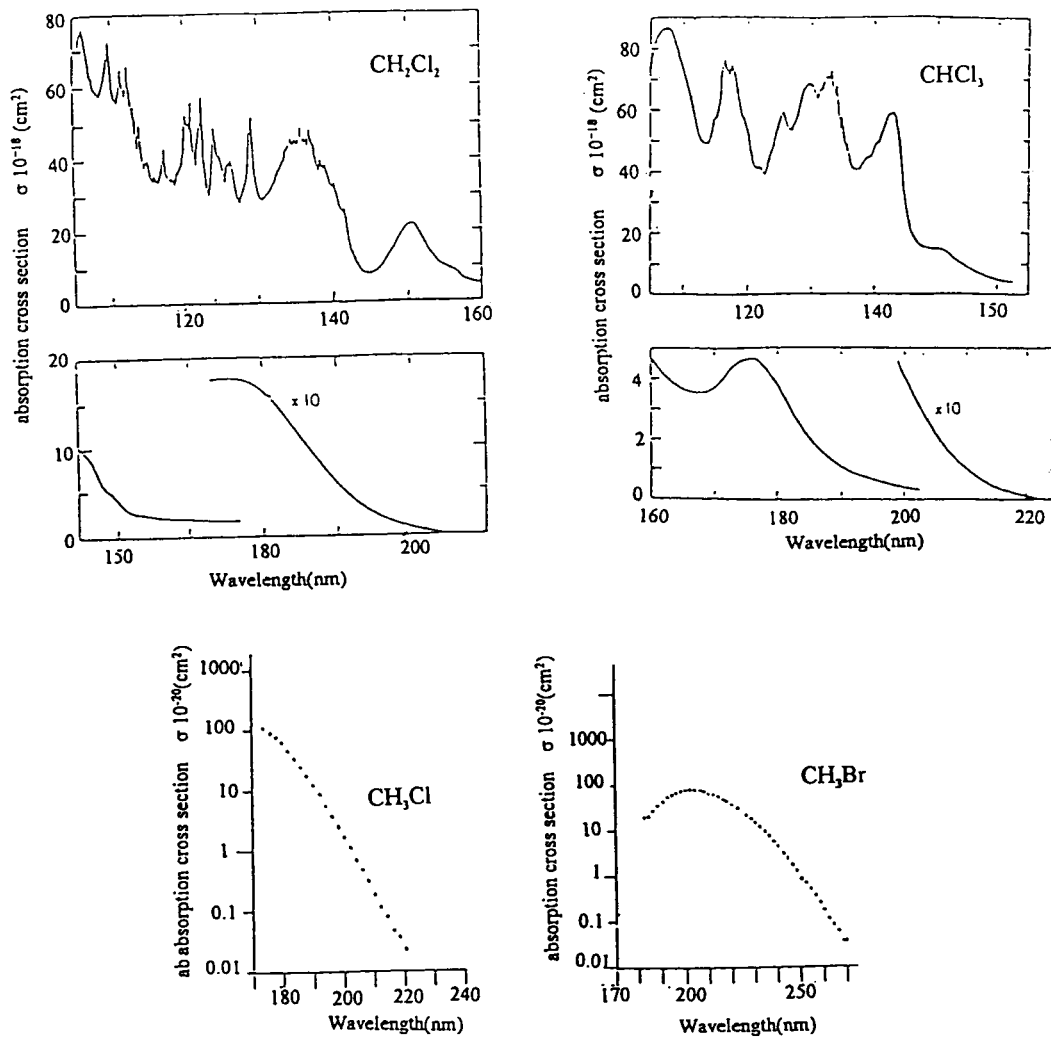


図12. ハロゲン化メタンの光吸収スペクトル (文献2,7)

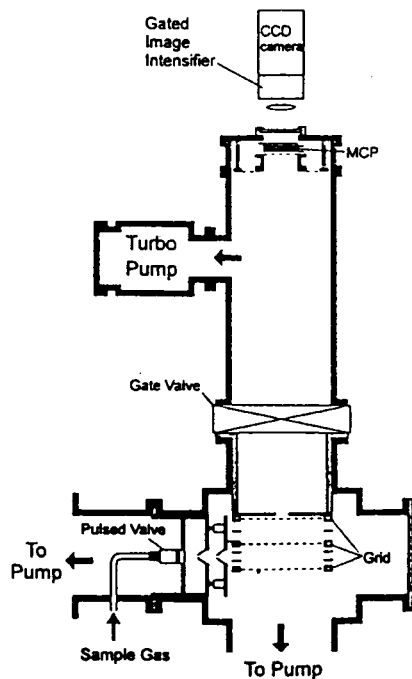


図13. CFC13の光分解で生成するCl原子の速度分布を測定する装置

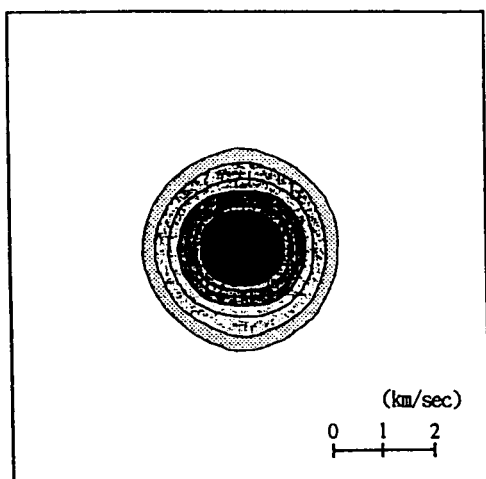


図14. CFC₁₃ の光分解で生成したCl 原子の速度分布

うに光分解反応とラジカル化学反応が両方ともに起こることによって、CFC化合物、HCFC化合物が減少してゆく。このうち、CFC化合物 (CFC₁₃, CH₃CFC₁₂) やCCl₄は化学反応性が低く、成層圏における光分解が主としてその分解寿命を決める要因であることから、N₂Oに代表される光分解型化合物と分類される。一方、HCFC化合物 (CHClF₂, CH₃CF₂Cl) や、CH₃CCl₃は化学反応性が高く、OHやO(¹D)との化学反応が主としてその分解寿命を決める要因であることから、CH₄に代表される化学反応型化合物と分類される。

多くのハロン化合物は紫外光吸収が大きいため、成層圏においてその分解寿命は短いのでこれは光分解型化合物である。

表2. 大気化学的に重要な分子とO(¹D) との衝突反応におけるClO ラジカルとO(³P) の生成分岐比

collision partner	Φ_a		Φ_{O_3}	
	this work	references	this work	references
CCl ₄		0.14 ± 0.06	0.90 ± 0.19	
CFC ₁₃		0.13 ± 0.05	0.88 ± 0.18	0.60 ± 0.15
CF ₂ Cl ₂	0.19 ± 0.05	0.19 ± 0.06	0.87 ± 0.18	0.55 ± 0.15
CF ₃ Cl	0.16 ± 0.05	0.31 ± 0.10	0.85 ± 0.18	> 0.39
CHCl ₃		0.13 ± 0.05	0.71 ± 0.15	
CH ₂ Cl ₂		0.08 ± 0.04	0.64 ± 0.13	
CHFCl ₂			0.74 ± 0.15	> 0.36
CH ₃ Cl		0.09 ± 0.06	0.47 ± 0.10	
CH ₃ F	0.19 ± 0.05	0.25 ± 0.03		
		0.11 ± 0.05		
CH ₄	< 0.01	0		
		< 0.043		
HCl	0.15 ± 0.04	0.09 ± 0.05		0.24 ± 0.05
Cl ₂	0.26 ± 0.15	0.25 ± 0.10	0.74 ± 0.15	0.75 ± 0.10
H ₂ O	0.02 ± 0.01	0.049 ± 0.032		
D ₂ O	0.02 ± 0.01			

【文献】

1. W.B.DeMore, S.P.Sander, R.F.Hampson, M.J.Kuryl, D.M.Golden, C.J.Howard, A.R.Ravishankara, and M.J.Molina, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 11", NASA, Jet Propulsion Laboratory, (1994).
2. H.Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", (Wiley-Interscience,

Publication, New York, 1978).

3. H.Sato, "Photodissociation of Simple Molecules in the Gas Phase", (Bunshin Publishing Co. Tokyo, 1992)
4. N.Washida, S.Hatakeyama, and O.Kajimoto, "Studies on the Rate Constants of Free Radical Reactions and Related Spectroscopic and Thermochemical Parameters", (NIES, Tsukuba, 1985).
- Kenshi Takahashi, Ryuichi Wada, Yutaka Matsumi, and Mawasaki, J.Phys.Chem., (in press)
5. N.Washida, M.Suto, S.Nagase, U.Nagashima, and K.Morokuma, J.Chem.Phys., 78, 1025 (1983)
6. T.Ibuki, A.Hiraya, K.Shobatake, Y.Matsumi, and M.Kawasaki, J.Chem.Phys., 92, 4277 (1990)
7. L.C.Lee, and M.Suto, J.Chem.Phys., 114, 423 (1987)
8. T.Ibuki, A.Hiraya, and K.Shobatake, J.Chem.Phys., 90, 6290 (1989)

3-3. ハロン及びフロン代替物質の大気中動態に関する研究

3-3-1. 高感度化電子捕獲型検出器による代替フロンHCF C-2 2の高精度測定

代表的代替フロンのひとつであるHCF C-2 2 (CHC l F₂) は、通常の特定フロンやハロカーボン類 (フロン1 1、フロン1 2、フロン1 1 3、メチルクロロホルム、四塩化炭素など) に比較してECD (電子捕獲型検出器) における感度が数百分の一以下ときわめて低く、主要ハロカーボン類のような直接導入法ではECDによる検出・定量が不可能であった。したがって、より高感度な検出法の開発と、目的成分の濃縮が不可欠であった。

本研究では、まず、図15に示すように、ECD検出器の直前でキャリアガスの窒素に少量の酸素 (空気) を混合することにより、ECDに感度の低い化合物を高感度に検出する方法を開発し、さらに分析する大気試料量を増加して測定精度を上げるための低温濃縮法を改善した。その結果、代替フロンでは、検出感度が約3 0 0倍に向上し、約2 0 0 m lのバックグラウンド大気試料中のHCF C-2 2が1~2%程度の精度で定量可能となった。スタンダードの調製方法やキャリブレーション法の改善により、測定値の確度の向上も計った。

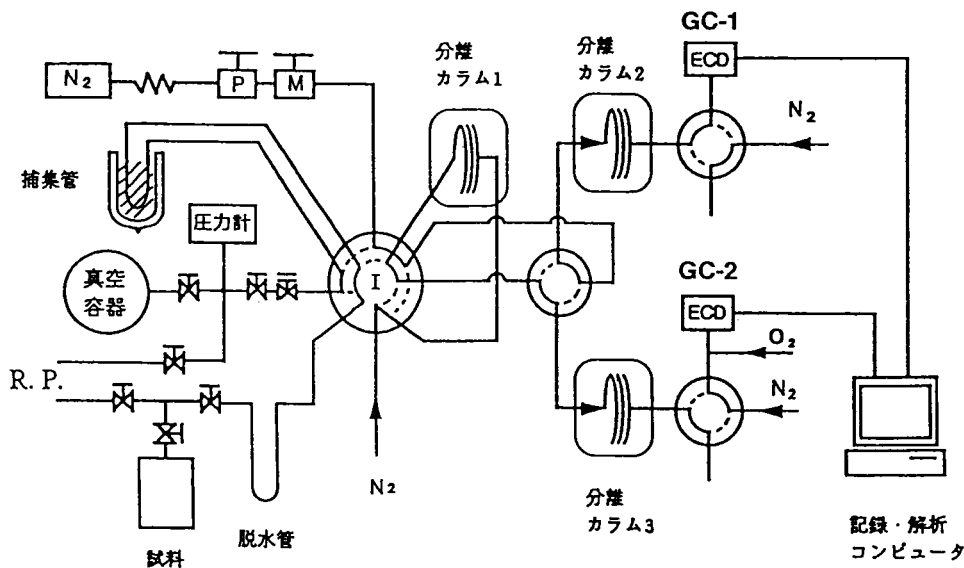


図15. 低温濃縮/ガスクロマトグラフィー/高感度化電子捕獲型検出器 (ECD) 法による代替フロン HCF C-2 2の大気中濃度高精度測定装置

1 9 8 0年から北海道納沙布岬や稚内付近で局地的汚染を避けて採取し保存してあった北半球中緯度を代表するバックグラウンド大気試料容器、および1 9 8 5年から南極昭和基地で採取し保存してあった南半球を代表する大気試料容器から空気を取り出して分析することにより、HCF C-2 2の大気中濃度の経年変化を調べた。

その結果、図16に見られるように、北半球中緯度において1980~1987年の間は毎年約5.2 pptv (pptv=10-

12v/v)の増加であったが、その後の1988~1993年には毎年約10.3 pptvの著しい濃度増加となっている。モントリオール議定書による特定フロンの国際的規制が決められた1980年代の終わりから、HCFC-22の北半球における大気中濃度が急増し、しかもこの年増加率は特定フロンの大気中濃度増加率を大きく上回っている。

グローバルな濃度増加率から2-Boxモデルで計算して求めたHCFC-22の大気中放出量は、1987年頃までは大気中寿命14年で統計値と良い一致を示したが、その後の急激な増加率は生産・放出量の統計値から推定される濃度を上回っており、放出量の統計推定値を約1.2倍すると、大気中濃度変化とよく一致することが明らかになった。このことは、国際的に特定フロン全廃スケジュールの繰上げられ強化された結果、代替フロンへの転換が急速に進み、HCFC-22の使用量が急増し、統計値が現実を十分に捕捉できない状況になっていることが推定された。

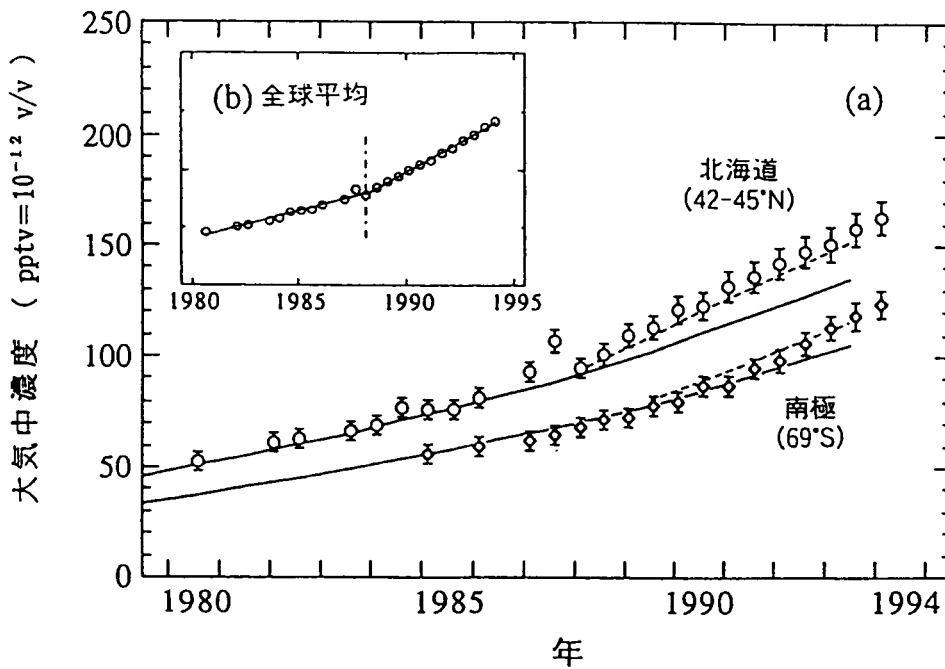


図16. 代替フロンであるフロン22 (HCFC-22: CH_2ClF_2)の南北両半球対流圏大気中における経年変動。(a) \circ :北海道; \diamond :南極昭和基地。実線は工業生産量と放出量の統計推定文献値に基づく2-Boxモデルによる計算結果。破線は1988年以降の放出統計値を1.2倍した場合の計算結果。(b) 南北両半球の大気中濃度を平均して求めた全地球平均濃度変化(2段階の直線近似で解析)

最近では、モントリオール議定書による特定フロンの生産・消費の規制・廃止に伴って、それらの大気中濃度増加が次第に減少・停止してきていることをわれわれは観測している。最近のモントリオール議定書締約国会議に

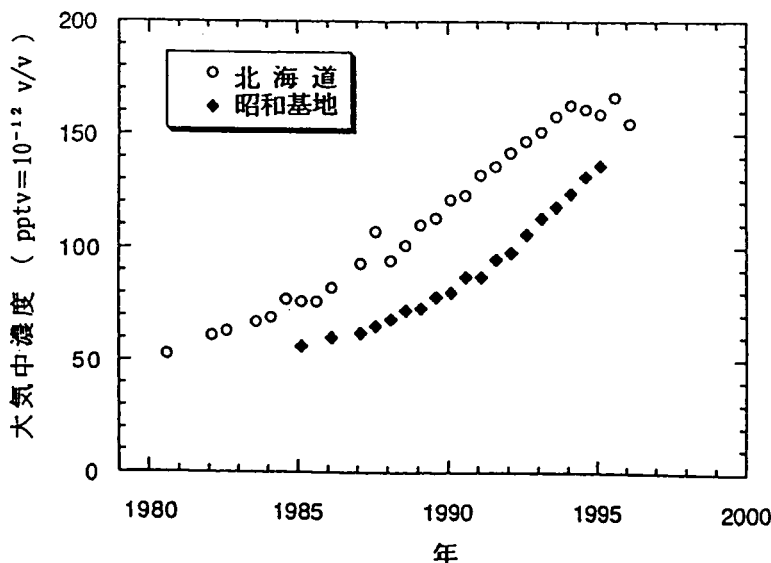


図17. 北半球中高緯度(北海道)および南半球高緯度(南極昭和基地)における最近のHCFC-22の大気中濃度経年変動(予備的測定値)

おける改正によって代替フロンも国際的に規制されることになっており、次第にその使用も削減されることが期

待されるが、われわれの最近のHCFC-22の大気中濃度測定結果は、図17に見られるように、1994年以降、とくに北半球における濃度増加傾向が大きく変化しており、放出量の変化が鋭敏に反映される北半球中高緯度における初めての測定結果である。ただし、まだ予備的測定段階であり、定量的に放出量の変化を算定するにはデータが不足している。

3-3-2. 低温濃縮／キャピラリーガスクロマトグラフィー／質量分析法による大気中超微量気体の高感度濃度測定の開発と代替フロンHCFC-22およびHCFC-142bの濃度測定

これまでのHCFC-22以外の種々の新しい代替フロン（HCFC、HFC）の検出・測定には、さらにECDに対する感度が低下すること、および種々の化合物を多くの他の大気中微量気体成分から高分離能で分離・検出することから、新たに、大気的大量試料からの低温濃縮／GC（キャピラリーガスクロマトグラフィー）／MS（質量分析）法による検出・定量法についても開発を進めた。そのために製作した装置の概略を図18に示す。

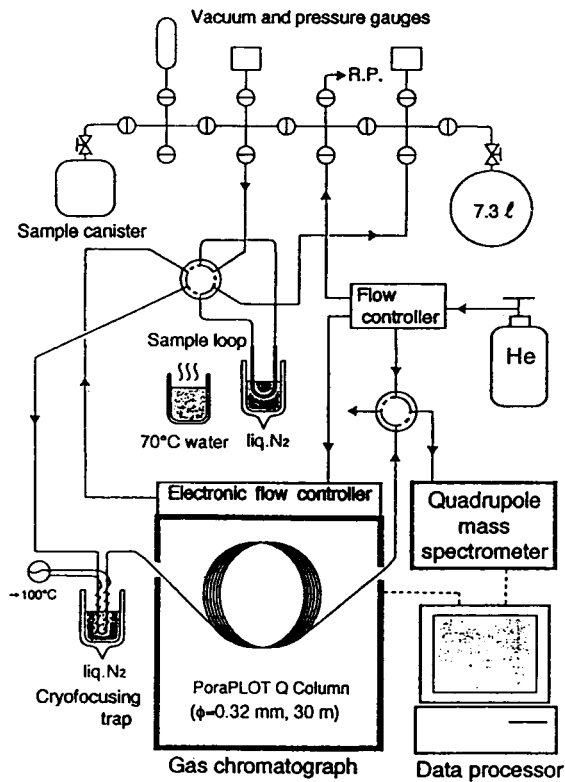


図18. 低温濃縮／キャピラリーガスクロマトグラフィー／質量分析法による大気中超微量気体成分の高感度大気中濃度測定装置

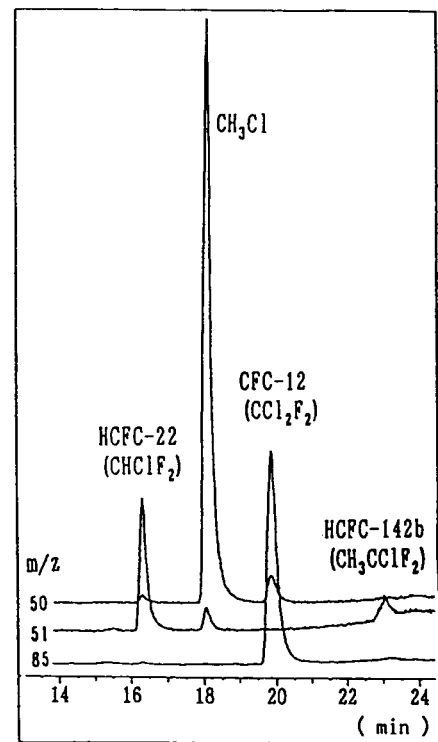


図19. 低温濃縮／キャピラリーガスクロマトグラフィー／質量分析法による都市大気中代替フロンHCFC-22およびHCFC-142b等のSIMクロマトグラム

その結果、種々の微量気体濃度が高感度で検出できるようになった。各化合物のマスフラグメントパターンから、強度が大きく安定して妨害も少ないピークを選び、定量に使用したが、その中で、代表的な代替フロンのHCFC-22と、最近使用量が増加しつつある代替フロンHCFC-142b、代表的な特定フロンであるCFC-12、天然にも起源のある塩化メチルのSIM (Selected Ion Monitoring) によるクロマトグラムを図19に示す。

この方法で東京都心部（上野公園）で11日間にわたって測定して得られた、都市大気中におけるこれら代替フロンを含む各種成分濃度の経時変化ならびに経日変動の例を図20に示す。代替フロンHCFC-22とHCFC

-142bは、平日の午後に、あるいは南西ないし南から弱い風が吹く時に高濃度を示し、あるいは突発的に高濃度を示すなど、産業活動や廃棄される空調機からの放出など、人間活動と強い相関が見られた。一方、特定フロン中のCFC-12は、モントリオール議定書による生産・消費の全廃直前であり、放出量が減少していることと、すでに北海道で観測されるバックグラウンド濃度がかなり高濃度であることなどから、その相対的な変動は非常に小さくなっている。また、塩化メチルは、夜から朝にかけて濃度が高くなるなど、人間活動との関係は少なく、天然にもある発生源や、日中の拡散や分解による濃度減少など、今後、詳細に明らかにして行く必要がある。また、大気中の代替フロン濃度から都市（東京または関東地区）における代替フロンの放出量の推定を試みている。

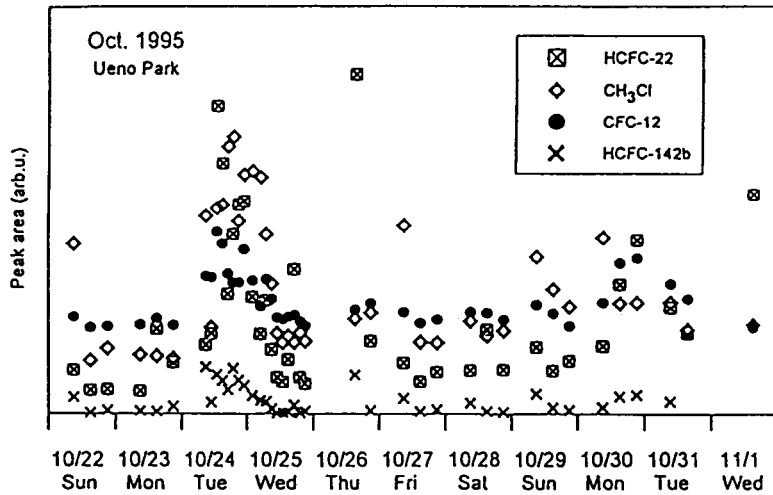


図20. 東京都心部（上野公園）における代替フロン（HCFC-22およびHCFC-142b）等を含む大気中微量気体の経時および経日変化

このように、特定フロンの大気中濃度増加は減少し、一方、代替フロンの濃度増加はまだかなり大きいですが、これらは、先進国ではモントリオール議定書およびその後の締約国会議における改正によって、特定フロンは1995年末ですでに全廃、代替フロンも2020年までには全廃の方向で規制されている。

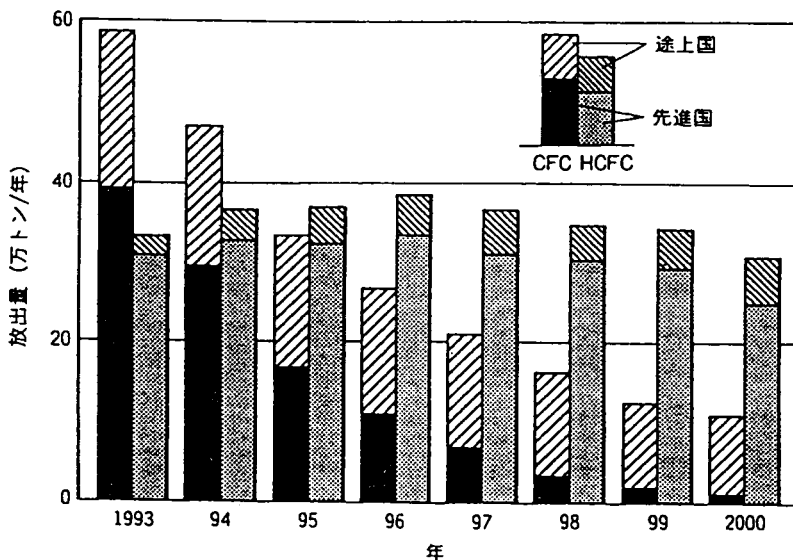


図21. 今後のCFCと代替フロンの放出量予測（UNEP 1995）（巻出1996より）

一方、国民一人あたりのフロン年間消費量が0.3kg以下で規定される開発途上国では、規制が10年間猶予されている。しかも、中国、インド、そのほかのアジア諸国、および南アメリカ、アフリカ諸国など、これまでフロンがほとんど使用されてこなかった開発途上国の人口が40数億人以上もあり、世界の人口約57億人の8割以上を占める。これらの途上国において、今後、経済が成長し、冷蔵庫や空調、車など、生活レベルが向上する

と、それに伴ってフロンの使用量が急増する可能性があり、しかもこれらの国々における人口増加率は著しく、その間におけるこれら途上国のフロン使用量の世界における割合が急増することが考えられる。今後、先進国においては特定フロンCFCの生産は中止されるが、これまで蓄積されたCFCが放出されること、開発途上国においては生産使用が続くことから、今後のCFCの放出量は国連環境計画（UNEP）により図21のように推定されている。代替フロンのHCFCの放出量についても、先進国ではしばらく増加したのち次第に減少するが、途上国ではさらに後まで放出が続くと予想されている。

一方、代替フロンには温室効果があり、それらの大気中寿命を考慮して、現在放出されたとした場合の、今後20年間および100年間における一分子あたりの温暖化への効果を、二酸化炭素分子に比較して表3に示す。

表3. ハロカーボン類および主要温暖化気体の相対的温暖化係数（CO₂=1）（IPCC 1995）（巻出1996より）

化合物	構造式	大気寿命(年)	GWP(20年間)	GWP(100年間)
二酸化炭素	CO ₂		1	1
メタン	CH ₄		62	25
一酸化二窒素	N ₂ O	120	290	320
CFC- 11	CCl ₃ F	50	5000	4000
CFC- 12	CCl ₂ F ₂	102	7900	8500
CFC- 13	CClF ₃	640	8100	11700
CFC-113	CCl ₂ FCClF ₂	85	5000	5000
CFC-114	CClF ₂ CClF ₂	300	6900	9300
CFC-115	CClF ₂ CF ₃	1700	6200	9300
HCFC- 22	CHClF ₂	13	4300	1700
HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	1	300	93
HCFC-124	CHClFCF ₃	6	1500	480
HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	9	1800	630
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	20	4200	2000
HCFC-225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	3	550	170
HCFC-225cb	CClF ₂ CF ₂ CHClF	7	1700	530
HFC- 32	CH ₂ F ₂	6	1800	580
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	36	4800	3200
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14	3300	1300
HFC-143a	CH ₃ CF ₃	55	5200	4400
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	2	460	140
ハロン-1301	CBrF ₃	65	6200	5600
四塩化炭素	CCl ₄	42	2000	1400
1,1,1-トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	6	360	110
塩化メチレン	CH ₂ Cl ₂	0.4	28	9

注) メタンについては対流圏オゾン増加と成層圏中の水蒸気増加の影響を含む。
ハロカーボン類については成層圏オゾン層破壊の影響は含まれない。

代替フロンとしては、成層圏オゾン層破壊係数が0とされるHFCが理想的代替フロンと考えられ、カーエアコンや冷蔵庫の冷媒としてのHFC-134aの生産・使用量が急増している。しかしこれらHFCは表1に見られるように温暖化係数が大きく、長期的には望ましくない。しかし当面は最悪の状態を迎えている成層圏オゾン層破壊を防ぐ観点からは、CFCの早期全廃、代替物質等への変換を促進するためにはHFCの使用は止むを得ない状況もあり、さらに新たな代替技術の開発が待たれる。一方では、今後もこれらフロンや代替フロン濃度の経年変化を、正確に詳細にモニターしていくことが求められている。

代替ハロンについては、候補として上がっていたHBCがモントリオール議定書で規制されることになっており、まだ実用化されている代替物質がないことから、その検出・定量は目的物質が定まらず、また大気中濃度も極めて低いことから、大気中濃度測定を試みるまでには至らなかった。従来のハロンが回収されて備蓄利用されたり、施設に装備されているハロンが火災等に伴って徐々に放出されることから、まだ十分に確立されていない大気中ハロンの濃度変動を詳細に調べ、地球環境への影響を調べる方が当面の課題であろう。

発表文献

- 1) 大気中フロン22の濃度変動と動態 陳立民、巻出義紘、富永健
日本分析化学会第43年会講演要旨集1F13 (1994.10.13.福岡)
- 2) " Distribution and Trend of Chlorodifluoromethane (HCFC-22) in the Atmosphere "
L. Chen, Y. Makide, and T. Tominaga, Chem. Lett., 1994, 2423-2426 (1994)
- 3) 「フロン」 (温暖化物質の発生、循環、消滅)
巻出義紘 半田暢彦編「大気水圏科学からみた地球温暖化」(名大出版会1996) 127-145