

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

広島市立大学情報科学研究科

中野幸夫

平成19～20年度合計予算額	14,435千円
(うち、平成20年度予算額	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

〔要旨〕本研究は、大気ヨウ素エアロゾルの前駆体となる一酸化ヨウ素ラジカル（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人為活動起源物質が与える影響を明らかにし、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て行った。具体的には、自然活動起源のヨウ化アルキル類と人為活動起源の窒素酸化物である硝酸ラジカル（ NO_3 ラジカル）との反応、また、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（ CF_3I ）と NO_3 ラジカルとの反応測定を行った。自然活動起源のヨウ化アルキル類と NO_3 の反応の測定では、ヨードメタン（ CH_3I ）、ヨードエタン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ）、クロロヨードメタン（ CH_2ClI ）、ブromoヨードメタン（ CH_2BrI ）に対して NO_3 ラジカルとの反応の測定を行った。また、測定を行ったヨウ化アルキル類と NO_3 ラジカルが反応が大気中のIOラジカル濃度にどのような影響を与えるかを見積もるために一次元ボックスモデル計算を行った。その結果、 CH_3I と NO_3 ラジカルが反応をボックスモデル計算に加えることにより大気中のIOラジカル濃度は反応を加えない時に比べて約10倍大きくなった。この結果は、大気中のIOラジカル濃度はこれまで考えられていたより約10倍高い可能性があることを示している。また、 CF_3I と NO_3 ラジカルが反応の測定も行い、反応速度定数の決定を試みた。その結果、 CF_3I と NO_3 ラジカルが反応は非常に遅いことがわかった。このことより、大気中における CF_3I の消費過程は主に昼間の太陽光分解で、夜間において、 CF_3I は NO_3 との反応によりほとんど消費されず、 CF_3I が大気中に蓄積されていくことがわかった。本研究結果は、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つながり、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。

〔キーワード〕ヨウ素エアロゾル、ヨウ化アルキル類、硝酸ラジカル、生成機構解明、反応速度測定

1. はじめに

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）の見積もりには、未だにCO₂の放射強制力に匹敵する不確かさがある。

これまでは、大気エアロゾル生成には、硫化ジメチルなどの硫黄化合物の光化学反応により生成する硫酸やメタンスルホン酸などが特に重要であると考えられてきた。ところが、最近、これまでに考えられていなかったエアロゾルの生成過程が報告された。O'Downら^{1), 2)}は、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が大気中に放出されると、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ラジカル）などの反応性ヨウ素化合物への変換を経て、最終的にはヨウ素エアロゾル生成を引き起こすと報告した。また、このようなヨウ素エアロゾル生成が地球上で広く起っているとすると気象に非常に大きく影響するという報告もされた³⁾。このヨウ化アルキル類からのヨウ素エアロゾル生成過程における中間物質であるIOラジカルは、ヨウ化アルキル類の太陽光分解やそれに引き続く酸化反応により大気中に生成されるため、夜間には存在しないと思われてきた。しかし、Saiz-Lopezらは、実際の大気計測を行うことによって、夜間においてもIOラジカルが存在していることを明らかにした⁴⁾。しかし、夜間のIOラジカルの生成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もりは観測値と一致しない。

以上のことより、IOラジカルの生成過程の内、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され始めてきた。その候補としては、人為活動起源物質の窒素酸化物である硝酸ラジカル（NO₃ラジカル）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もりは現時点では行えていない。

2. 研究目的

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。

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

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

それぞれの研究課題の重要性の概念を図1と2にまとめた。

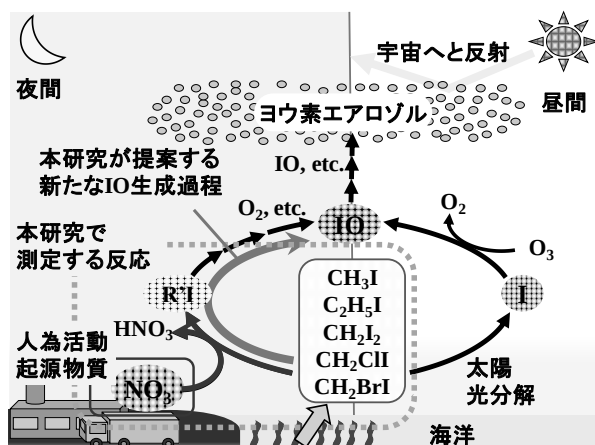


図1 NO₃と自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明

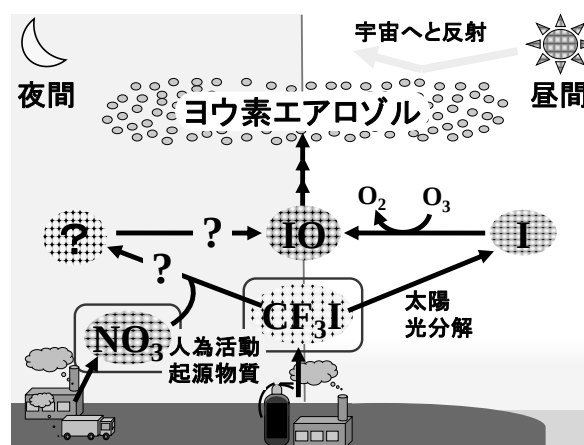


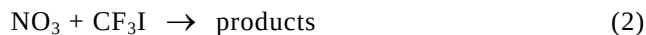
図2 NO₃とフロン・ハロンの代替物質となるCF₃Iの反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明

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抜き反応を受けた化合物を示している。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romo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う。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. 研究方法

研究課題1の自然活動起源のヨウ化アルキル類であるCH₃I、C₂H₅I、CH₂ClI、CH₂BrI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（TR-CRDS法）を用いて研究を行った。このTR-CRDS法の装置図を図33に示した。この装置は、NO₃ラジカルの絶対濃度を高感度に測定できることやサブミリ秒オーダーの実時間分解測定が可能であることなど、NO₃ラジカルの反応を測るのに適した装置である。この装置は2台のパルス発振Nd³⁺:YAGレーザーを用いている。それらのレーザーのうち1台は第4高調波（266 nm）での発振を行い、NO₃ラジカル生成のためのN₂O₅の光分解用レーザーとして用いた。もう1台のNd³⁺:YAGレーザーは色素レーザーにより662 nmに波長変換を行った後、NO₃ラジカル濃度の時間変化をキャビティーリングダウン分光法により検出するためのレーザーとして用いた。具体的には、ヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルのソースとしてのN₂O₅を流入した反応管内に266 nmの光分解用レーザーを照射すると、N₂O₅の光分解によりNO₃ラジカルが生成される。この反応で生成されたNO₃ラジカルは反応管内のヨウ化アルキル類と反応する。ここで662 nmの検出用レーザーを用いて、生成したNO₃ラジカルとヨウ化アルキル類の反応が起こっている際のNO₃ラジカルの濃度測定を行った。光分解用レーザーと検出用レーザーの発振のタイミングの遅延時間を変化させて測定することにより、反応によって消費されるNO₃ラジカル濃度の時間変化を測定した。これら結果を用いてヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応速度定数の決定を行った。

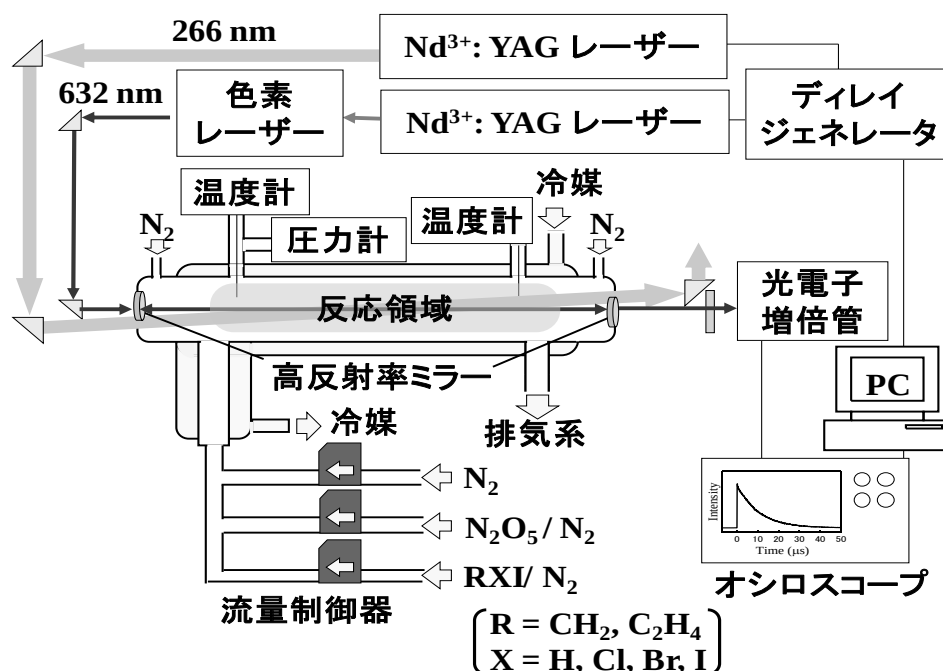


図3 自然活動起源のヨウ化アルキル類と NO_3 ラジカルの反応の測定に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法装置

研究課題2では、 CF_3I と NO_3 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。 CF_3I と NO_3 ラジカルの反応測定においては、TR-CRDS法では副反応の影響のため困難であるため、20 mの光路長をもつ長光路ガスセルを備えたフーリエ変換赤外吸収法 (FTIR) による相対速度法を用いて測定した。図4にその装置図を示す。ここで相対速度法について、 NO_3 ラジカルを例にして説明する。 NO_3 ラジカルがガスセル内に存在しているときに、 NO_3 ラジカルと反応する化合物がガスセル内にあると、その化合物は NO_3 ラジカルとの反応により徐々に消費されていく、その化合物の消費の速さは NO_3 ラジカルとの反応速度に比例する。 NO_3 ラジカルと反応する化合物が2種類存在するときは、それぞれの化合物の消費速度は、それらの化合物と NO_3 ラジカルと反応の反応速度定数に比例するため、それらの化合物の消費される量は反応速度定数に比例する。それ故、化合物の消費量を測定することができれば、それらの速度定数の値の比を決定することができる。もしここで、片方の反応の速度定数が既知であれば、もう片方の反応速度定数の決定を行うことができる。本研究においては、それぞれの化合物の濃度は、FTIRにより測定できる赤外吸収スペクトルから決定することができる。このような測定法を用いることにより、 CF_3I と NO_3 ラジカルの反応の決定を行うことができる。 CF_3I と NO_3 ラジカルの反応の測定においては、ガスセル内に NO_3 ラジカルを生成させるためには N_2O_5 と NO_3 ラジカル、 NO_2 の間の平衡反応を利用した。参照に用いる反応としたのは、硫化ジメチル (CH_3SCH_3 , DMS) と NO_3 ラジカルの反応である。ガスセル内に CF_3I とDMSを導入しておき、そこに N_2O_5 を加えて導入し発生した NO_3 ラジカルにより消費される CF_3I とDMSの消費量をFTIRにより測定した。

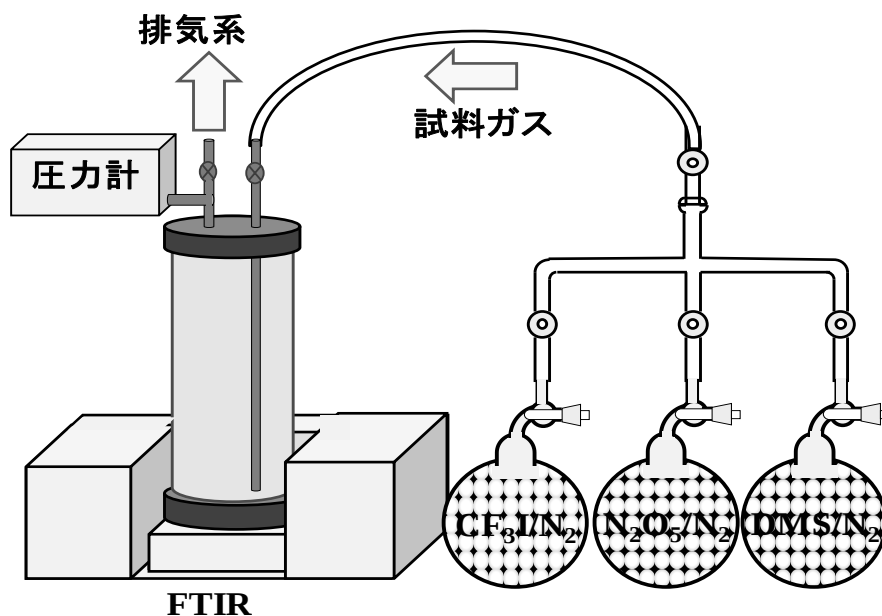


図4 CF₃IとNO₃ラジカルの反応の測定に用いた長光路ガスセルを備えたフーリエ変換赤外吸収法装置

4. 結果・考察

研究課題1では、自然活動により放出されるヨウ化アルキル類と NO₃ ラジカルの反応速度の測定を行った。ヨウ化アルキル類と NO₃ ラジカルとの反応を開始反応として起こる大気中におけるエアロゾル生成は次のようになる。



上記の反応式で示したように、ヨウ化アルキル類と NO₃ ラジカルの反応によって生成した R'I ラジカルは大気中の酸素と反応して、反応性ヨウ素化合物のうちの一つである IO ラジカルを生成する^{5), 6)}。この反応により大気中に生成された IO ラジカルは逐次的に反応を受けて、大気中にヨウ素エアロゾル生成をする。このように、一度、IO ラジカルが大気中に生成すると大気ヨウ素エアロゾルの生成が起こる。

前述したように、自然活動により放出される主なヨウ化アルキル類は CH₃I、C₂H₅I、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI である。最近、Peters ら⁷⁾によって、これらのヨウ化アルキル類が非常に高い濃度で海洋上において観測されたとの報告があった。このような条件下においては本研究で測定を行ったヨウ化アルキル類と NO₃ ラジカルの反応は非常に重要な役割を果たすことになると考えられる。そこで、本研究においては、NO₃ ラジカルと CH₃I、C₂H₅I、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI の反応の測定を行った。それらの結果について以下にそれぞれ記述する。

まず初めにCH₃IとNO₃ラジカルの反応測定の結果について示す。本研究の前段階として行った研究成果により、室温（298 K）におけるCH₃IとNO₃ラジカルの反応の速度定数はすでに決定している。その結果、CH₃Iに関しては夜間のNO₃ラジカルとの反応で生じる反応性ヨウ素化合物の量が、昼間に生成するものに匹敵することがわかっている。しかしながら、反応速度定数は温度に依存する定数であるため、全球大気モデル計算にこの反応を入力するにあたり、温度の異なる地域に対してそれぞれ各温度における反応速度定数を入力する必要がある。そのため、反応速度定数の温度依存性について調べ、反応速度定数の温度依存型の式であるアレニウスの式のパラメータを決定する必要がある。そこで、本研究ではCH₃IとNO₃ラジカルの反応速度定数の温度依存性の測定を行った。測定は298–323 Kの範囲で行い、その結果によりCH₃IとNO₃ラジカルの反応速度定数のアレニウスの式を以下のように決定することができた。 $k_{\text{NO}_3+\text{CH}_3\text{I}} = 9.1 \times 10^{-11} \exp(-1600/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の結果により、CH₃IとNO₃ラジカルの反応を温度依存形の速度定数として、全球大気モデル計算に用いることが可能となった。また分子軌道計算による反応機構の推定をこの反応に対して行うことにより、実験において決定されたアレニウスの式や反応機構が妥当であるかの検証をおこなった。結果として、分子軌道計算の結果は、実験結果を非常によく再現するものであり、得られた実験結果の妥当性を強く示した。また分子軌道計算によって得られた結果は、他のヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応の類推を行うために重要なデータとなった。

次に、C₂H₅IとNO₃ラジカルの反応測定の結果について示す。本研究では時間分解型キャピタリーリングダウン分光法を用いて、C₂H₅IとNO₃ラジカルとの室温、25-100Torrの圧力領域での反応速度を測定した。測定結果より、反応速度定数は圧力に関係なく以下の値であることがわかった。 $k_{\text{NO}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ この結果より、C₂H₅Iに対してもCH₃Iと同様に、夜間の反応で生じる反応性ヨウ素化合物の量が、昼間に生成するものに匹敵することを示した。

また、同様の測定を行うことにより、NO₃ラジカルとCH₂ClIの反応の反応速度定数を $k_{\text{NO}_3+\text{CH}_2\text{ClI}} = 1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると、またNO₃ラジカルとCH₂BrIの反応の反応速度定数を $k_{\text{NO}_3+\text{CH}_2\text{BrI}} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると決定することができた。

本研究の前段階として行った研究成果により、室温（298 K）におけるCH₂I₂とNO₃ラジカルの反応の速度定数はすでに決定している⁸⁾。

以上の測定により、自然放出されていることが知られている主なヨウ化アルキル類とNO₃ラジカルの反応の速度定数を全て決定することができたことになる。この測定により得られた結果を表1にまとめた。この表には、それぞれのヨウ化アルキルに対して、本研究の測定により決定されたNO₃ラジカルとの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記した。この大気寿命という値は、その反応が大気においてどの程度重要であることを示す尺度で、この寿命が短いものほど、大気においてこの反応により、そのヨウ化アルキルが消費されていることを示している。そのため、この値が小さいほど大気においてその反応が重要である。比較のために、この表には、太陽光分解による大気寿命とOHラジカルとの反応による大気寿命も示した。この大気寿命よりCH₃IとC₂H₅Iに対しては太陽光分解による寿命が数日にもかかわらず、NO₃ラジカルとの反応による寿命が数時間である。このことは、大気中ではNO₃ラジカルとの反応により、主にヨードメタンとヨードエタンが消費されている、つまり、IOラジカル生成に対して、このNO₃ラジカルとの反応が非常に重要な役割を果たしていることを示している。また、CH₂ClIと

CH₂BrI、CH₂I₂ に関しては、太陽光分解による寿命が数分～数時間に対して NO₃ ラジカルとの反応による寿命が数時間～10 時間である。このように、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、これらのヨウ化アルキルと 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、ジヨードメタン、クロロヨードメタン、ブromoヨードメタンと NO₃ ラジカルとの反応は大気中の IO ラジカルやヨウ素エアロゾルの生成に少なからず寄与していると言える。

表 1 大気酸化過程による自然活動起源ヨウ化アルキル類の大気寿命

ヨウ化アルキル	反応相手	反応時刻	反応速度定数 / cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	大気寿命 ^{a)}	参照
CH ₃ I	太陽光	昼間	—	数日	(9), (10)
	OH	昼間	7.4×10^{-14}	5ヶ月	
	NO ₃	夜間	4.1×10^{-13}	2.7時間	本研究
C ₂ H ₅ I	太陽光	昼間	—	数日	(9), (10)
	OH	昼間	7.7×10^{-13}	15日	
	NO ₃	夜間	2.0×10^{-14}	5.6時間	本研究
CH ₂ I ₂	太陽光	昼間	—	5分	(10), (11)
	NO ₃	夜間	4.0×10^{-13}	2.8時間	(8)
CH ₂ ClI	太陽光	昼間	—	数時間	(9), (10)
	NO ₃	夜間	1.1×10^{-13}	10時間	本研究
CH ₂ BrI	太陽光	昼間	—	<1時間	(11)
	NO ₃	夜間	2.0×10^{-13}	5.6時間	本研究

a) NO₃の大気濃度が 2.5×10^8 molecules cm⁻³、OHの大気濃度が 1.0×10^6 molecules cm⁻³であると仮定して算出

これらの見積をより定量的にするために、CH₃I に対して、NO₃ ラジカルとの反応が大気中の IO ラジカル濃度にどのような影響を与えるのかを一次元ボックスモデル計算によって見積もった。一次元ボックスモデル計算には、本研究で得られた CH₃I と NO₃ ラジカルとの反応速度定数のアレニウスの式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 ラジカルと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も約 10 倍大きい影響がある可能性を示した。

上記に記したように、研究課題 1 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ヨードメタンとヨードエタンは、主に NO_3 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 NO_3 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、ジヨードメタン、クロロヨードメタン、ブromoヨードメタンに対しては、太陽光分解による分解の方が NO_3 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、これらのヨウ化アルキルと NO_3 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、ジヨードメタン、クロロヨードメタン、ブromoヨードメタンと NO_3 ラジカルとの反応はヨードメタンやヨードエタン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。

研究課題2では、 CF_3I と NO_3 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。 NO_3 ラジカルと CF_3I の反応測定においては、時間分解型キャビティ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（FTIR）による相対速度決定法を用いて測定した。その結果、 NO_3 ラジカルと CF_3I の反応の反応速度定数が $1.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下であること決定することができた。この決定された NO_3 ラジカルとの速度定数とその反応速度定数より決定できる大気寿命と、比較のために太陽光分解による大気寿命とOHラジカルとの反応による大気寿命を合わせて表2にまとめた。

表2 大気酸化過程による CF_3I の大気寿命

ヨウ化 アルキル	反応相手	反応時刻	反応速度定数 / $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	大気寿命 ^{a)}	参照
CF_3I	太陽光	昼間	—	<1時間	(12)
	OH	昼間	2.56×10^{-14}	15ヶ月	(13)
	NO_3	夜間	$<1.8 \times 10^{-15}$	>1ヶ月	本研究

a) NO_3 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

この結果より、 CF_3I と NO_3 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 CF_3I の消費過程は昼間の太陽光分解によるものであることを示唆することができた。また、夜間においては、 CF_3I は NO_3 ラジカルとの反応によりほとんど消費されないため、 CF_3I は夜間大気中においては、放出されたものが大気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

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NO₃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実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. 引用文献

- 1) O'Dowd, C. D. et al., *Nature*, 417, 632-636 (2002).
- 2) Jimenez, J. L. et al., *J. Geophys. Res.*, 108(D10), 4318 (2003).
- 3) Kolb, C. E., *Nature* 417, 597-598, (2002).
- 4) Saiz-Lopez, A. Et al., *Geophys. Res. Lett.* 31, L04112 (2004).
- 5) Enami, S. et al., *J. Phys. Chem. A*, 109, 1587-1593 (2005).
- 6) Enami, S. et al., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6347-6350 (2004).
- 7) Peters, C. et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3357-3375 (2005).
- 8) Nakano, Y. et al., *Chem. Phys. Lett.* 430, 235-239 (2006).
- 9) Rattigan, O.V. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2839-2846 (1997).
- 10) Roehl, C.M. et al., *J. Geophys. Res.*, 102, 12819-12829 (1997).
- 11) Mossinger, J. et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 1391-1396 (1998).
- 12) Solomon, S. et al., *J. Geophys. Res.*, 99, 20929-20935 (1994).
- 13) Gilles, M. K. et al., *J. Phys. Chem. A*, 104, 8945-8950 (2000).

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

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)

<その他誌上発表（査読なし）>

なし

(2) 口頭発表（学会）

1) 桑原祐一，中野幸夫，石渡孝：第 13 回大気化学討論会(2007)

「 NO_3 ラジカルとヨウ化エチルの反応によるエアロゾル生成」

2) 桑原祐一，中野幸夫，石渡孝：第 1 回分子科学討論会(2007)

「大気ヨウ素循環の解明-硝酸ラジカルとヨウ化エチルの反応速度定数の測定-」

3) Yukio Nakano, Takashi Ishiwata : 20th International Symposium on Gas Kinetics, Manchester England 2008

“Study of the reaction of NO_3 with alkyl iodides and its impacts on the atmospheric iodine chemistry”

4) Kengo Sdamori, Yukio Nakano, Takashi Ishiwata : 第 25 回化学反応討論会(2007)

“Study of the reaction of $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ with NO_3 by time resolved cavity ring-down spectroscopy”

5) Yukio Nakano, Takashi Ishiwata : 第 25 回化学反応討論会(2007)

“Kinetic study of the reactions of NO_3 radical with alkyl iodides”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。