

A-2 臭化メチル等の環境中挙動の把握と削減代替技術の開発に関する研究

(1) 臭化メチルの環境中挙動の把握に関する研究

①臭化メチルの起源、大気中の分布・反応に関する研究

研究代表者 国立環境研究所化学環境部計測技術研究室 横内 陽子

環境庁国立環境研究所

化学環境部	計測技術研究室	横内 陽子
大気圏環境部		鷺田 伸明
大気圏環境部	大気反応研究室	今村 隆史・猪俣 敏
		古林 仁
(委託先)	東京大学理学部	巻出 義紘

平成8-10年度合計予算額 45,924千円

(平成10年度予算額 15,111千円)

[要旨] (1) 船舶調査によって大気中臭化メチルのグローバルな緯度分布を観測した結果、①北半球と南半球の平均濃度比 1.2-1.3、②中緯度から高緯度にかけての緩やかな濃度減少、③熱帯の島周辺における高濃度、などの特徴が明らかとなった。これらの観測データとモデル計算による人為起源臭化メチルの分布を基に自然起源臭化メチルの分布を評価した。その際、南半球における人為起源臭化メチル濃度が南極氷床中の最近の増加分と合うように、臭化メチルの総寿命の最適推定値を1.3年とした。人為起源臭化メチルの寄与は北・南半球でそれぞれ40%、25%となり、使用廃止によって成層圏へ持ち込まれる臭素は約30%が減少すると予測された。また、自然起源臭化メチルに関しては熱帯域にやや高いピークをもつ南北両半球にほぼ対称の分布が得られ、熱帯域が臭化メチルの大きな発生源であることが示唆された。(2) 臭化メチルの代替品の一つで国内での使用量が最近増大しているクロロピクリンに関し、その大気光酸化過程とその光化学オゾンへの影響を光化学反応チャンバーを用いて調べた。その結果、クロロピクリンは大気中では光分解によって消失する事、光化学反応によりホスゲンが収率1で生成する事、クロロピクリンの放出が光化学オゾン濃度を増大させ得る事が明らかとなった。他の代替品の一つである MITC や今後土壌薫蒸に用いられる可能性のあるプロパルジルブロマイドの大気寿命に関しても調べた。

[キーワード] 臭化メチル、緯度分布、発生源、クロロピクリン、光化学オゾン

1. 序

大気中の臭素は塩素の1/1000以下と少ない。しかし、臭素はオゾン破壊の連鎖反応の中で塩素の反応と連携してオゾンをより効率よく破壊するため、わが国においてはオゾン層保護法(1988年)に基づいて1995年末をもって特定ハロンの生産が全廃となった。しかし大気中の臭素化合物のおよそ半分は臭化メチルであることから、1997年のモントリオール議定書第9回締約国会合において臭化メチルの削減計画が前倒して実行されることが決定し、先進国に対しては1999年までに1991年比

で75%以下、2001年に50%、2003年に30%以下に削減し、2005年には検疫・出荷前処理のための用途とクリティカルユースを除いて全廃することが決定された。しかしながら臭化メチルに関しては、その起源が自然（主に海洋）と人為の両方にあり、観測データも不足していることから、地球規模の収支や人為使用削減後の残存量などについて様々な不明点が残っている。表1にWMO/Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998¹⁾による臭化メチルの収支を示すが、その収支の不確定性の幅がいかに大きいかを知ることができる。個別の収支の確度を高める

発生源とシンク	最確値 (Gg/yr)	幅 (Gg/yr)
発生源		
燻蒸（土壌）	26.5	16～48
燻蒸（？）	6.6	4.8～8.4
燻蒸（食品）	5.7	5.4～6.0
燻蒸（建築物）	2	2～2
ガソリン	5	0～10
海洋	56	5～130
バイオマス燃焼	20	10～40
小計	122	43～244
シンク		
海洋	-77	-133～-37
反応（OHと光分解）	-86	-107～-65
土壌	-42	-214～-10
小計	-205	-454～-112
総計	-83	-315～36

と共に、実際の観測値（時間的・空間的変動）から発生源・シンクの強度や分布を明らかにしていくことが必要となっている。他方臭化メチルの使用が2005年までに全廃となったことから、土壌燻蒸剤としての臭化メチルの代替品が使用され始めている。代表的な代替品はクロロピクリン(CCl₃NO₂)、MITC（メチルイソチオシアネート、CH₃N=C=S）、D-D（1,3-ジクロロプロペン）、リン化水素（PH₃）などである。これらの化合物の大気質への影響も今後の大気環境を考える上で重要な研究課題である。

本研究においては、1. 大気中臭化メチルのグローバルな緯度分布の観測、および自然起源臭化メチルの寄与とその発生源分布に関する解析、2. 臭化メチル代替品として使用量が増加しているクロロピクリンの影響評価と、大気中での消失過程が不明な MITC 及び今後使用が予想されるブロパルジルブロマイドの大気中消失過程に関する研究を行なった。

2. 臭化メチルの動態と発生源に関する研究

2. 1 臭化メチルの緯度分布観測と人為・自然発生源の評価

2. 1. 1 研究目的

臭化メチルの全シンクは全発生量の見積もりを大きく上回っているので（表1）、収支をバランスするためには新たな発生源を見つける必要があり、臭化メチルのミッシングソース問題となっている。また、個々の収支見積もりが大きな不確定さを持つため、シンクの見積もり幅によって人為起源の寄与率は10～40%と大きく変わってしまう。このため、臭化メチル使用全廃後の臭素の減少量を予測することが困難となっている。個別収支の早急な見直しには限界があるので、臭化メチルの実際の分布を収支見積もりの改善に活用することが必要になっている。

本研究では、大気中臭化メチルのグローバルな緯度分布を正確に観測し、モデル解析と併せて自然起源臭化メチルの寄与およびその発生源分布評価を行う。

2. 1. 2 研究方法

臭化メチルの南北両半球における緯度分布を得るために、次の 2 航海において大気を採取した。1 つは西太平洋・インド洋クルーズ KH-96-5 (白鳳丸、Leg1; 東京～フリーマントル (1996/12/19～1997/1/5)、Leg2; フリーマントル～ペナン (97/1/11～97/2/3)、Leg3; ペナン～東京 (97/2/7～97/2/18))、もう 1 つは第 39 次日本南極観測航海(南極観測船「しらせ」、東京近海～昭和基地近海(30.8° N, 139.6° E～69.1° S, 39.2° E; 1997/11/15～1997/12/14)、南極海 (69.0° S, 39.1° E～58.5° S, 149.9° E; 1998/2/5～1998/3/15)) であり、これらの航路とサンプリング地点を図 2-1 に示す。大気サンプリングには内面が不活性なステンレス製キャニスター (シリコ管、6 L; Restek Co.Ltd. あるいは電解複合研磨容器、3 L; 日造精密研磨(株)) を用いた。1 日に 2 回大気を大気圧で、あるいはポンプにより 1～2 気圧に加圧して採取した。大気試料は実験室に持ち帰り、その一部 (通常 500ml) を低温濃縮した後、キャピラリー GC (HP-5890) / MS (HP-5972) により分析した。

本研究に使用した低温濃縮システム (Entech 7000) は 2 段の濃縮トラップとカラム先端トラップにより構成されている。試料はまず -150 ° C に冷却された 1 段目トラップ (ガラスビーズ) に濃縮され、その後、1 段目トラップを 30 ° C まで昇温して、捕集物を -20 ° C に冷却した 2 段目トラップ (テナックス TA) に移す。この段階で対象有機化合物は 2 段目トラップに移るが、試料中の水は 1 段目トラップに残る。一方、二酸化炭素は 2 段目トラップには捕集されないため、目的成分は 100% 捕集されて、GC/MS 分析の妨害となる成分は除去される。続いて 2 段目トラップを 150 ° C まで昇温し、加熱脱着された成分を -150 ° C のキャピラリカラム先端部に一旦トラップした後 GC/MS 分析に進め

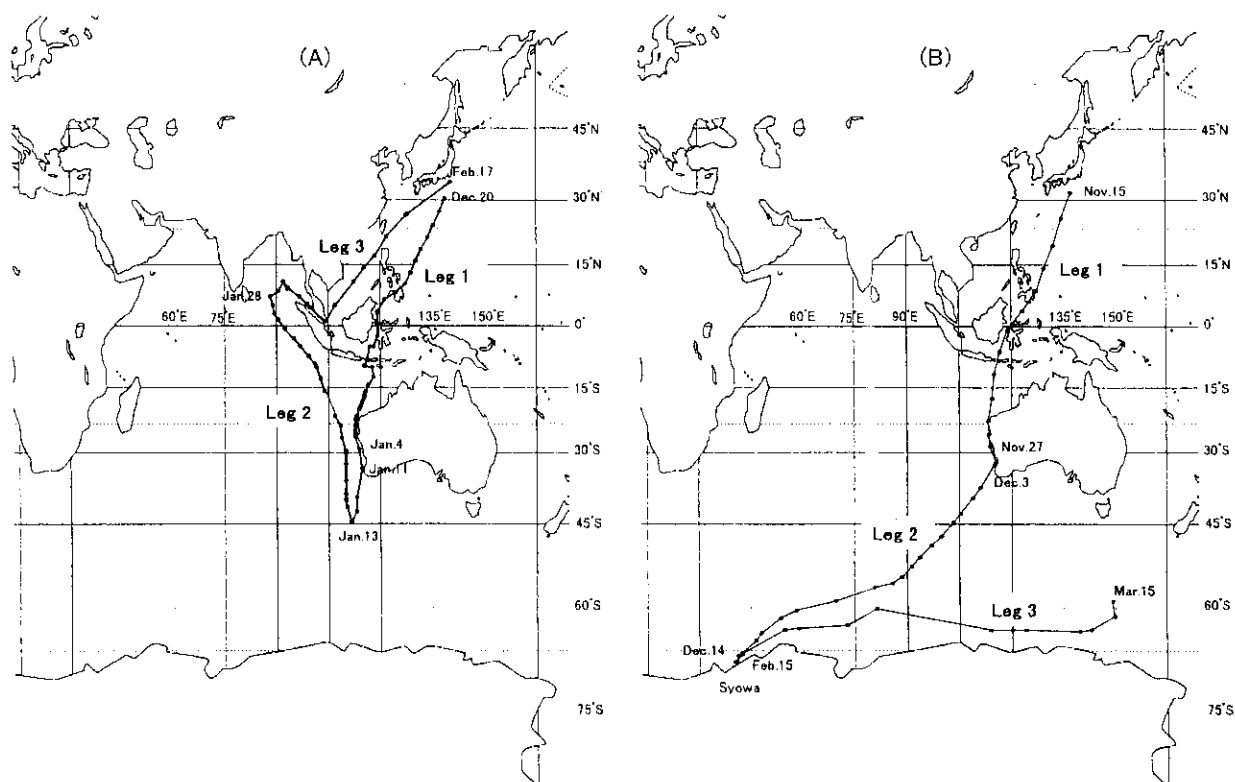


図 2-1. 航跡図 (a) KH-96-5 (白鳳丸、1996 年 12 月～1997 年 2 月)、(b) 第 39 次南極観測研究航海 (しらせ、1997 年 11 月～1998 年 3 月)

る。

GC カラムは HP-5(30m x 0.32mm x 5 μ m)を使用して、GC オープン温度は 40 °C から 140 °C まで 5 °/分、140 °C から 250 °C まで 15 °/分の割合で昇温した。MS による検出は選択イオン検出法 (SIM) により、臭化メチルのモニターには m/z94 と 96 のイオンを用いた。臭化メチルの定量は重量法によって作製した 100pptv 標準ガスをワーキングスタンダードとして用いて行った。このワーキングスタンダード中の臭化メチル濃度は安定な 1ppmv 標準ガスを希釈して発生させた 100pptv~1ppbv 標準ガスとの比較によって定期的に較正される。

本法による臭化メチルの検出限界(s/n=3)は 0.2ppt であり、再現性は $\pm$ 3%以内と良好な結果が得られた。

2. 1. 3 結果と考察

観測の結果得られた海洋大気中臭化メチル濃度の緯度分布を図 2-2(a)に示す。本観測の低・中緯度域の臭化メチル濃度の平均値(NH; 11.4, SH;9.1 pptv)は、Lobert et al. (1996)¹⁾による東太平洋上(44°N-41°S)と大西洋上(38°N-47°S)における観測結果(それぞれ NH;11.2 pptv, SH;8.6 pptv および NH;11.7 pptv, SH;9.4pptv)とほぼ一致している。南大洋上の臭化メチル濃度(平均;7.4pptv)は 1996 年 2-4 月の Lobert et al. (1997)¹⁾の観測結果(平均;8.3pptv)よりやや低くなっている。

グローバルな緯度分布を議論するために、アラート(北極域、82.5°N, 62.3°W)、亜熱帯・波照間島(亜熱帯域、24.1°N, 123.8°E)および北西太平洋(42°N ~54°N)上で 2 年半継続的に測定した臭化メチル濃度の年平均値を標準偏差と共に図 2-2(a)に加えている。ここで、アラートのデータ(年平均;10.2pptv)はアラスカ・バーローにおける観測値(年平均;9.8pptv)¹⁾とほぼ一致している。本研究では南半球の臭化メチルに関する季節変動の観測を行っていないが、Wingenter et al. (1998)⁴⁾はニュージーランドにおける臭化メチル濃度に季節変化はなく、年間を通して 7.9pptv 前後であると報告している。この値は本観測における同緯度付近のデータと近接している。そこで、図 2-2(a)の南半球観測値は夏・秋に限られているものの、これが臭化メチルの年平均的な分布を反映しているものとして取り扱うこととする。

このような南北両半球を低緯度から高緯度(82.5°N – 69.1°S)までカバーした観測をつなぎ合わせてみると、大気中臭化メチルのグローバルな分布について 3 つの特徴が明らかとなる。(1)これまでの研究と同様に、北半球(NH)と南半球(SH)の間に顕著な濃度差がある。ただし、その南北比率(Interhemispheric ratio, IHR)は、高緯度のデータでは高くなる傾向があり、たとえば赤道と 32°の間のデータで比較した場合は 1.22、40°~54°では 1.32 であった。(2)赤道近辺でバックグラウンドより高濃度の臭化メチルがしばしば観測される。本研究における 2 航海共に熱帯の島近傍を通過していること、熱帯域であっても過去の外洋航海ではこのような臭化メチルの増加が報告されていないことから、熱帯の島あるいはその沿岸域から相当量の臭化メチルが放出されていると考えられる。

(3) この熱帯域における増加を別としても、大気中臭化メチル濃度は低緯度から高緯度にかけて減少している。同様の傾向は Lobert et al.¹⁾の東太平洋、大西洋の南半球側データにも見ることができる。このことは臭化メチルの大きな発生源が低緯度にある、あるいは高緯度側に大きなシンクがあることを示している。

臭化メチルのグローバルな分布に対する人為起源の寄与は簡単なボックスモデルを使って計算できる。このモデルでは人為起源の臭化メチル(46Gg/yr)の 90%が北半球で放出されており、南北両半球の大気交換速度は 1.2 年であると仮定する。大気中臭化メチルの寿命は対流圏内の現存量と OH

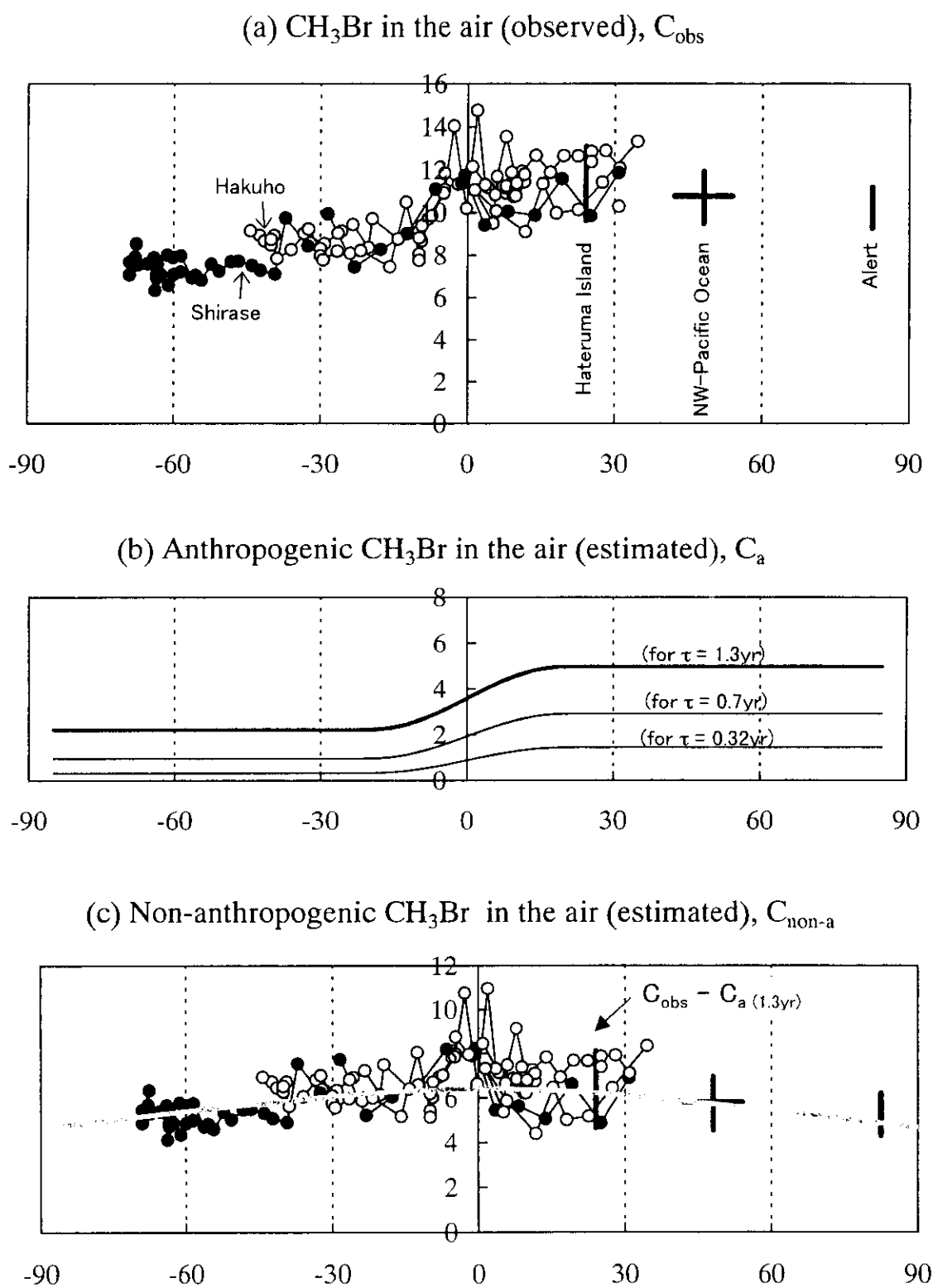


図2-2. (a) 大気中臭化メチルの緯度分布（観測値）、(b) モデル計算による人為起源臭化メチルの緯度分布、(c) 自然起源臭化メチルの緯度分布（計算値： $C_{\text{obs}} - C_a$ ）

反応、海洋の吸収、土壌の吸収を総合した消失速度から求められているが、不確実性が高い。その WMO¹⁾ による最適値 (0.7 年)、上限値 (1.3 年)、下限値 (0.32 年) を用いてこのモデル計算を行った。そこで、北半球、南半球における人為起源臭化メチル濃度は、寿命として 0.7 年を用いた場合は 2.9pptv と 0.95pptv、1.3 年の場合は 4.97pptv と 2.2pptv、0.32 年の場合 1.44pptv と 0.32pptv と見積もられた (図 2-2(b))。一方、大気中濃度への人為影響は対象化合物の使用以前の観測データがあれば、推定が可能になる。臭化メチルの場合、過去の濃度を調べた唯一の例は南極の氷床中に閉じ込められた空気の詳細で、1900 年以前は現在より 2-3pptv 低かったことが示されている⁹⁾。そこで、先の見積もりで南半球の人為起源臭化メチル濃度として 2.2pptv を与えた総寿命 1.3 年を最適値と考えることができる。これがもし 0.7 年であるとする南極氷床に見られた近年の臭化メチル増加分の半分も説明できない。各シンクによる消失速度の積算から総寿命を求める従来の計算法では、海洋や土壌のような地表面のシンクが過大評価されて寿命が実際より短く評価されている可能性が高い。

非人為起源 (あるいは自然起源) 臭化メチルの寄与は、この総寿命 1.3 年を用いて計算された人為起源臭化メチルの推定分布 (図 2-2(b) の太い実線) を観測値 (図 2-2(a)) から差し引いて求めた。その結果、図 2-2(c) に示すように両半球対称で熱帯付近がやや高くなるような分布が得られた。このように熱帯の島近傍で高く、中緯度から高緯度にかけて減少する傾向は熱帯の島、あるいは熱帯の森林火災、あるいは熱帯の沿岸海域から臭化メチルの大きな放出があることを示唆する。また、図 2-2(c) 中に示した近似線から、非人為起源臭化メチルの寄与は低緯度側で概ね 6-7pptv、高緯度側で 4-5pptv であることが読み取れる。おそらく臭化メチルの人為使用が全面的に禁止された後には、臭化メチルのグローバルな分布はこの近似線に近いものになると予想される。そして、図 2-2 (a)~(c) の比較から、人為起源臭化メチルの削減は北半球、南半球においてそれぞれ 40%、25% の減少をもたらすことが予想できる。

もし、ここで臭化メチルの寿命として 1.3 年の代わりに WMO の最適寿命 0.7 年を使うと、人為起源臭化メチルの推定濃度が低くなるため、これを差し引いて求める非人為起源臭化メチルの予想分布は濃度は図 2-2(c) に見られるものより高い方にシフトし、しかも北半球側が南半球よりもやや高濃度となるので、より多くの発生源が北半球に必要となる。このように臭化メチルの総寿命をどのように評価するかがその収支計算の根本に関わっている。

本研究で最適と評価した臭化メチルの総寿命 1.3 年の場合には総シンクは 115Gg/年となって、全発生量とほぼ釣り合うため、ミッシングソースの問題はなくなる。今後は、熱帯沿岸周辺における臭化メチル発生源を特定し、それが熱帯域の海洋 (沿岸) であるのか、あるいは海洋に替わる陸域生態系 (植物等) であるのかを明らかにする必要がある。また、臭化メチルの総寿命をより正確に評価する努力が必要がある。

2. 2 離島における大気中臭化メチルの観測：塩化メチル、ヨウ化メチルとの相関

2. 2. 1 研究目的

前節の臭化メチル緯度分布に関する研究によって熱帯に大きな発生源があることが示唆されたが、バイオマス燃焼、海洋、陸上植物など個別発生源のいずれの寄与が大きいかは不明である。本研究では亜熱帯の島である沖縄本島の畔において臭化メチルの濃度変動を調べ、他の化合物との相関からその発生源を解明する。

の発生源を解析する。

2. 2. 2 研究方法

1996 年 8 月に沖縄本島の辺土岬 (26.9N, 128.3E) において臭化メチル測定のためのサンプリングを実施した。8 月 2 日～21 日の間に 1 日 1 回 (18:00 頃) のルーチンサンプリングを、8 月 3-4 日と 17-19 日には 1 日 3-4 回の集中サンプリングを行った。サンプルは国立環境研究所に持ち帰り、低温濃縮ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いて分析した。大気サンプリングおよび GC/MS 分析は前節の緯度分布観測の場合と同様の操作によって行った。対象化合物は臭化メチルと、塩化メチル、ヨウ化メチル、テトラクロロエチレンとした。観測期間の内、2-13 日は低気圧に覆われて大気は不安定であり、12-13 日には台風が通過した。15-19 日は太平洋高気圧が優勢で大気は安定した大気状態であった。

2. 2. 3 結果と考察

沖縄・辺土岬で観測された塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、テトラクロロエチレン

濃度をオゾン濃度と共に図に示す。8 月 2 日と 15-19 日にオゾン濃度は夜間に低くなる顕著な日変化が見られた。このオゾンの日変化は太平洋高気圧の下で夜間の風速が 1m/秒以下のときに現れた。臭化メチルの平均濃度は 13.4pptv で外洋上に比べてやや高く、17 日 17:00 には 30pptv の最高濃度が観測された。塩化メチルについては大気が安定な夜間に増大して観測点近傍に発生源があることが示唆されたが、臭化メチルの場合そのような傾向は見られなかった。臭化メチルが正の相関を示したのは海洋起源のヨウ化メチル ($R=0.72$) と 100% 人為起源のテトラクロロエチレン ($R=0.41$) である。重回帰分析の結果、臭化メチルの変動はこの両者によってほとんど説明できることがわかった (重相関係数 $R=0.86$)。

このことは、この地域の大気中臭化メチル濃度は人為発生源と自然発生源の影響を共に受けており、

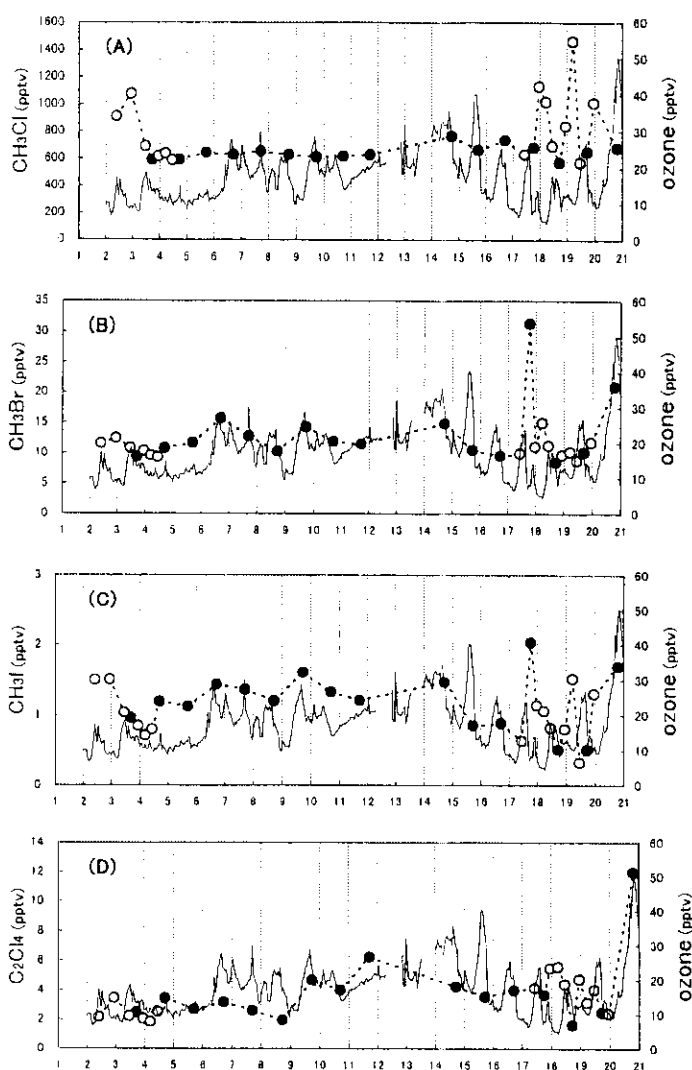


図2-3. 沖縄・辺土岬における大気中(A)塩化メチル、(B)臭化メチル、(C)ヨウ化メチル、(D)テトラクロロエチレンの変動 (1996 年 8 月)

その自然発生源はヨウ化メチルと共通の海洋であることを示唆している。しかし、データ数に制約があり、臭化メチルとヨウ化メチルの相関については他に報告例がないので、今後さらに検証を要する。

3. 臭化メチル代替品の大気中での反応とその影響評価のための研究

臭化メチルの使用は 2005 年までに全廃になる。これに伴って、土壌燻蒸剤としての臭化メチルの代替品が使用され始めている。代表的な代替品としてはクロロピクリン (CCl_3NO_2)、MITC (メチルイソチオシアネート、 CH_3NCS)、D-D (1, 3-ジクロロプロペン)、リン化水素(PH_3)等がある。この内、国内ではクロロピクリン及び D-D の使用量が多い。また、最近プロパルジルブロマイド (BrCH_2CCH) が D-D と同様の土壌殺虫能力を有する事が報告された。プロパルジルブロマイドは D-D と異なり高い蒸気圧を有しているため低温(冬場)での使用も可能と思われる事から、今後土壌燻蒸剤として使用され始める可能性もある。

臭化メチルの規制に伴ない上記の代替品等の使用量が増大した場合、大気質へいかなる影響があるかについても重要な研究課題である。本研究ではこれらの化合物のうち、最近国内での使用量が増加しているクロロピクリンの影響評価を中心に、大気中での消失過程がはっきりしていない MITC 及び今後使用される可能性のあるプロパルジルブロマイドの大気中での消失過程に関する研究を行なった。

3. 1. クロロピクリンの大気質への影響評価のための研究

3. 1. 1 研究の目的

臭化メチルの代替品の一つであるクロロピクリン(CCl_3NO_2 , 以下 CP と略記する)は我が国では以前より土壌燻蒸剤として用いられてきた。1986-1997 年の期間における国内での CP の年間出荷量を臭化メチルの出荷量と共に図 3-1 に示す。CP の出荷量は 1993 年以降増加傾向にある。出荷量の増加の一つの要因として臭化メチル代替品としての利用が挙げられる。今後の更なる臭化メチルの規制に伴ない CP の使用量が更に増加する可能性もある。土壌に注入された CP はその揮発性(蒸気圧: 25°C で 24Torr)によって一部が大気中に放出される。大気中に放出された CP の消失過程は主に光分解であり、その大気寿命は 1 ～ 数日程度と考えられている。それゆえに、放出による影響はローカルな大気質に限定される。本研究では CP 放出に

よる大気質への影響として、1. 光化学反応生成物の同定とその生成収率、2. 夏季に郊外で使用されることが多いことから、都市域からの汚染大気中で生成する光化学オゾン濃度に対する影響、について調べた。

3. 1. 2 実験

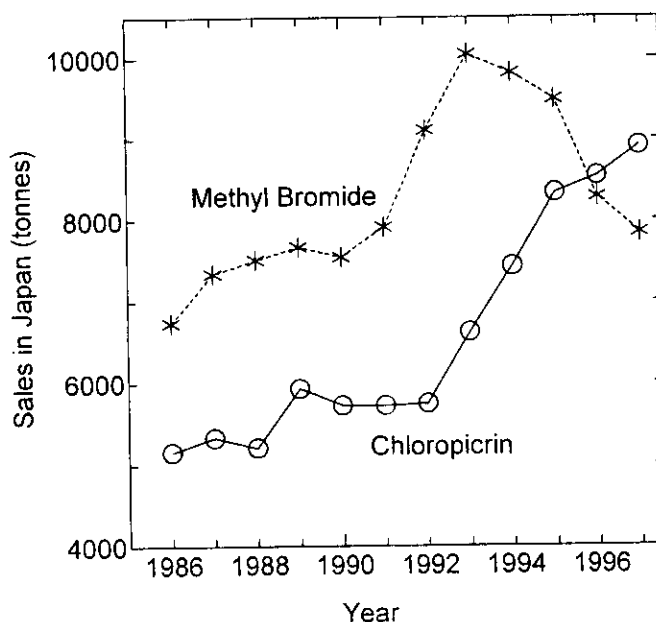


図 3-1: クロロピクリンおよび臭化メチルの国内の年間出荷量の推移 (1986-1997)。農薬要覧 1989-1998 をもとに作成。

実験は内容積 6-m³ の光化学反応チャンバーを用いて行った。反応ガス及び反応生成物の検出とその同定・定量は長光路（光路長 = 221.5m）FT-IR を用いた。NO, NO_x, O₃ 濃度は各々化学発光を用いた NO_x 計及び O₃ 計を用いてモニターした。光化学反応光源としてはキセノンアークランプ(1kW × 19 灯)とパイレックスフィルターを組み合わせたソーラーシミュレーターを用いた。NO₂ の光分解速度は J_{NO₂} = 0.20 min⁻¹ であった。実験は全て 30°C、大気圧条件で行った。

3. 1. 3 結果と考察

3. 1. 3. 1 クロロピクリンの光分解速度と光化学反応生成物

CP は 280 nm にピークをもち 380 nm 付近にまで延びるブロードな吸収帯を有するため、光分解が主要な消失過程と考えられる。⁷⁾ そこで、CP(2ppm)/Air 系でソーラーシミュレーターを用いて光照射実験を行った。光照射時間に対する CP 濃度の減少を図 3-2 に示す。比較のため、光照射を行わない場合の結果も合わせて示した。CP 濃度は照射時間に対し、単一指数関数的に減少しており、その減少速度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。暗条件での消失速度が $8.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ であったことから本実験条件下での CP の光分解速度は J_{CP} = $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、NO₂ に対する相対的な光分解速度としては、J_{CP}/J_{NO₂} = 5.0×10^{-3} と決定された。この値はソーラーシミュレーター光強度の波長分布及び CP の吸収断面積から見積った光分解速度比 5.1×10^{-3} と等しく、CP は量子収率 1 で光分解する事が分った。

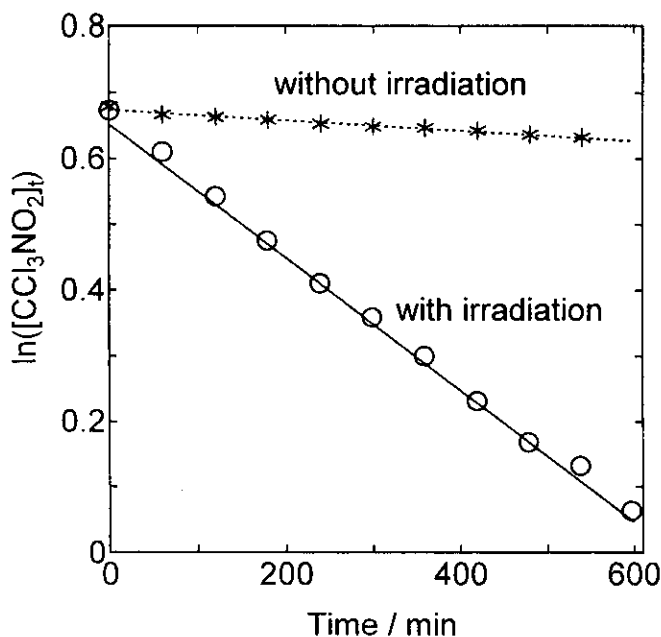
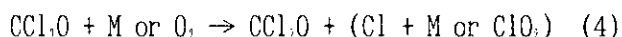
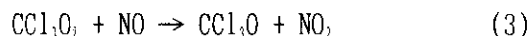
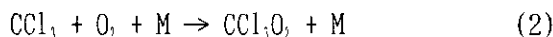
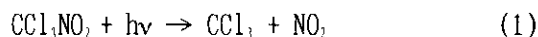


図 3-2：光照射時間に対する CP 濃度の変化

次に、CP の光酸化生成物を調べるために FT-IR による生成物分析を行った。CP/Air+hν系で光照射前および 6 時間光照射後に測定した FT-IR スペクトルを図 3-3(a)、(b)にそれぞれ示す。また 6 時間光照射後のスペクトルから CP のスペクトルを差し引いて得られる生成物のスペクトルを図 3-3(c)に示す。この図から CP の光分解でホスゲン(Cl₂CO), O₃, NO₂, ClONO₂, ClNO₂ が生成していることがわかる。このうち主要な生成物であるホスゲンの生成量は光分解によって消失した CP の量とほぼ等しく、化学量論的に生成していることがわかった。ホスゲンの生成過程は次のように考えられる。



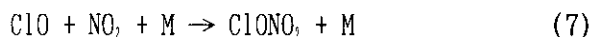
一方 Moilanen ら⁸⁾は CP の光分解過程が酸素分子が関与した反応(5)であり、ホスゲンは CP の光分解により直接生成すると報告している。



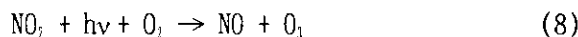
しかしながら、本実験において測定された NO_x 及び O₃ 濃度が [NO₂], [O₃] ≫ [NO] の関係にある事、ClNO

が検出されなかったことから、光分解過程として(1)の過程が主である事が分かった。また、 N_2 バッファ中での CP の光分解速度を測定した結果、光分解速度が空気中の値と一致した。この結果も CP の光分解過程として反応(1)が主要である事を支持している。

ホスゲンの生成の際に放出された Cl 原子は O_3 との反応で ClO に変換され、さらに NO_2 との反応で $ClONO_2$ を生成する。



また CP の光分解で生成した NO_2 はオゾン生成に寄与する。



以上、大気中に放出された CP の光酸化過程をまとめると図 3-4 のようになる。

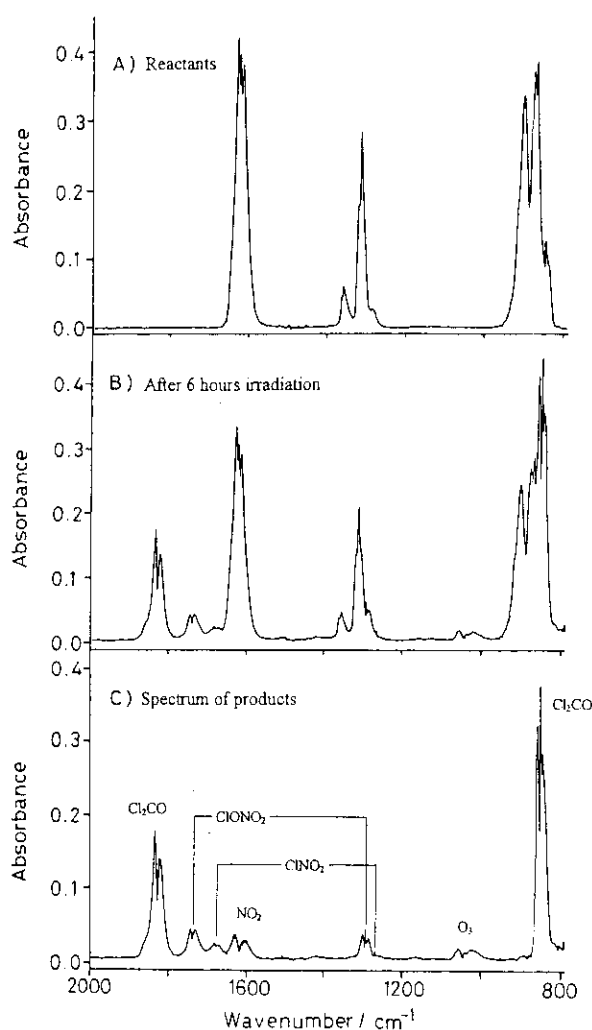


図 3-3 : CP/Air+h ν 系における FT-IR スペクトル。
(a)光照射前、(b)6 時間光照射後、(c) (b)光化学反応生成物

大気中に放出された CCl_3NO_2

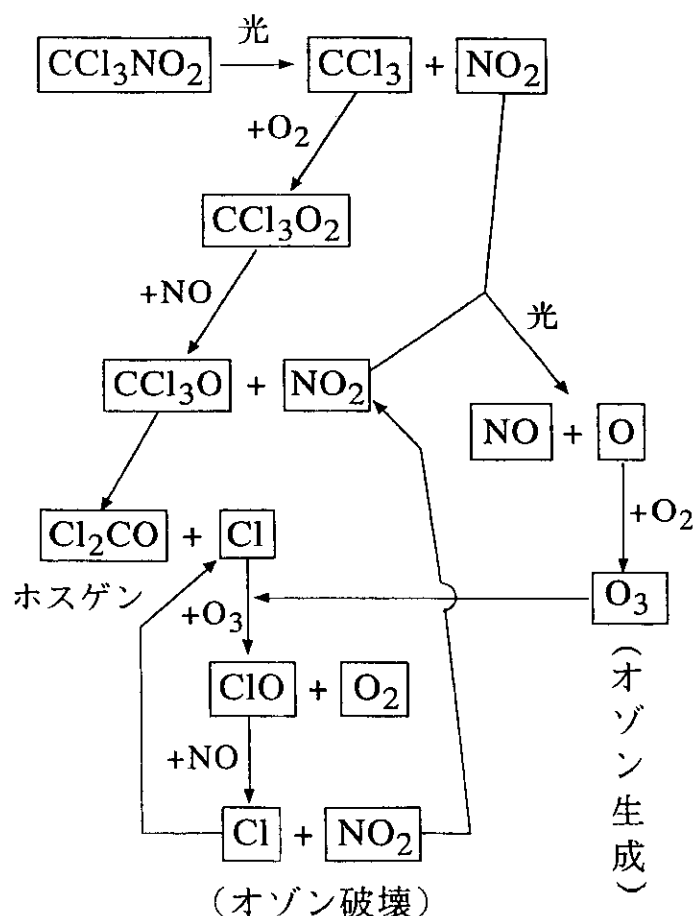


図 3-4 : 大気中での CP の光酸化過程

3. 1. 3. 2 光化学オゾン濃度に対するクロロピクリンの影響

CP の使用は都市郊外が主であり、都市域で発生した汚染大気が光化学オゾンを生じながら輸送されてきたところで CP が放出されることになる。この様子を模式的に描いたのが図 3-5 である。そこで本研究では光化学オゾン濃度に対する CP の影響を見るために、 $C_2H_4(3.0ppmv)/NO(1.5ppmv)/Air + hv$ 系でチャンバー内に光化学オゾンを生じさせた(参照系)後、 O_3 濃度がほぼ一定値を保ち始めた時間に CP を導入して O_3 濃度に対する影響を調べた。図 3-6a に参照系、 $C_2H_4(3.0ppmv)/NO(1.5ppmv)/Air$

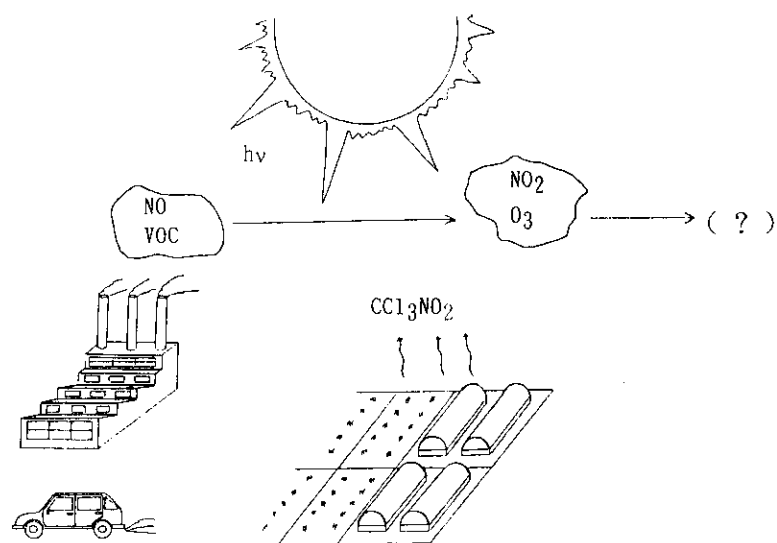


図 3-5: クロロピクリンが光化学オゾンに影響を与える様子を表した模式図

$r + hv$ 系, での NO, NO_x, O_3 濃度の時間変化を、図 3-6b に $C_2H_4(3.0ppmv)/NO(1.5ppmv)/Air + hv$ 系に照射開始後 330 分経った段階で 3ppm の CP を導入した場合のオゾン濃度の変化を示す(図 3-6b 中の破線は参照系での O_3 濃度変化を示している)。明らかに CP の導入によりオゾン濃度が増大していることが分る。そこで、CP を導入した系で観測されるオゾン濃度と参照系でのオゾン濃度の差 ($[O_3]_{cp} - [O_3]_{ref}$) を CP 導入からの反応時間に対しプロットした(図 3-7)。導入する CP の濃度は 0.2~6ppm の範囲で変化させた。いずれの場合も O_3 濃度は CP の導入によって増大し、更に導入する CP の量が増すに従って O_3 濃度の増加の割合が増している事が分った。図からも分るようにオゾン濃度は CP 導入後、反応時間(特にその初期において)に対しほぼ直線的に増大している。その傾きは単位時間当たり生成するオゾン濃度(増加速度)に対応する。得られたオゾンの増加速度を光分解によって単位時間当たりに消失する CP 濃度($= J_{cp} \times [CP]_0$)に対してプロットすると良い直線関係が得られた(図 3-8)。その傾きは 0.25 であった。これは光分解で CP が 1 分子消失すると 1/4 分子の O_3 が生成することを意味している。傾きが 1 より小さい事は、CP の光分解で生成する NO_2 の光分解による O_3 生成と、それと同時に放出されるハロゲン由来の O_3 消失が競合していることを示している。図 3-7 の結果を化学反応モデルで再現するようパラメータを調節して、実際の汚染大気(炭化水素・ NO_x 濃度が本実験条件より 1 桁程度少ない)の条件で計算を行った結果、光化学オゾン濃度の増加が見られるには、CP が 10ppb 程度以上必要であることが分かった。

関東地域では最近光化学大気汚染の広域化が起っており、群馬・茨城を始めとした郊外の地域で高い濃度の光化学オゾンが観測されている。CP は主として群馬・茨城等光化学オゾン濃度の高い地域で用いられている。本実験結果は、将来 CP の使用がそれらの地域で大幅に増えたとき、郊外での光化学オゾンに対するインパクトが問題になりうることを示唆している。

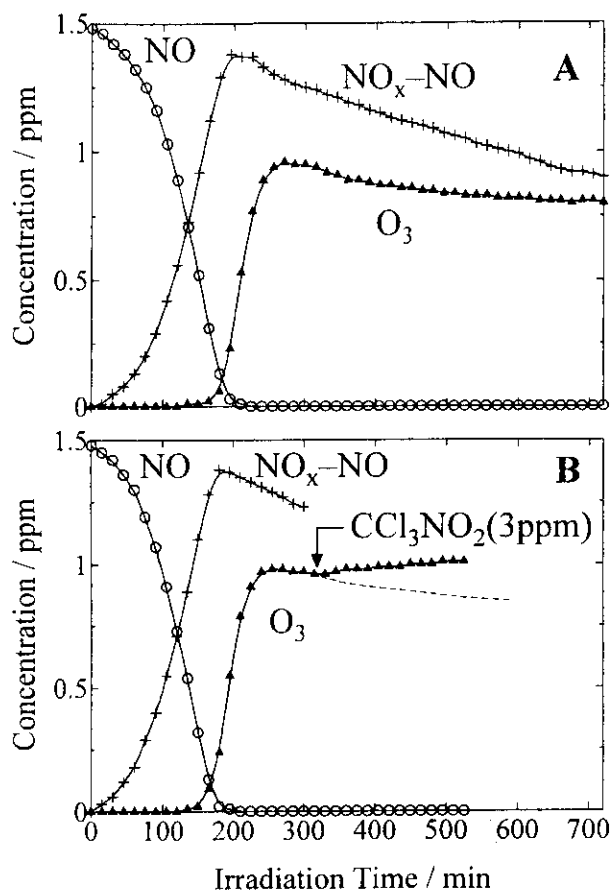


図 3-6 : $C_3H_6/NO/Air+h\nu$ 系でのオゾン、NO、 NO_x 濃度の時間変化。(a) CP を導入しない参照系、(b) CP を 3ppm 導入した系。

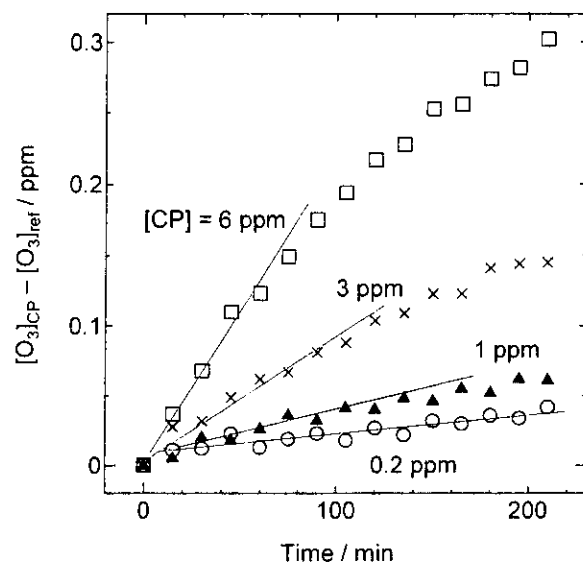


図 3-7 : CP 導入後の参照系に対する O_3 濃度増加量の時間変化。

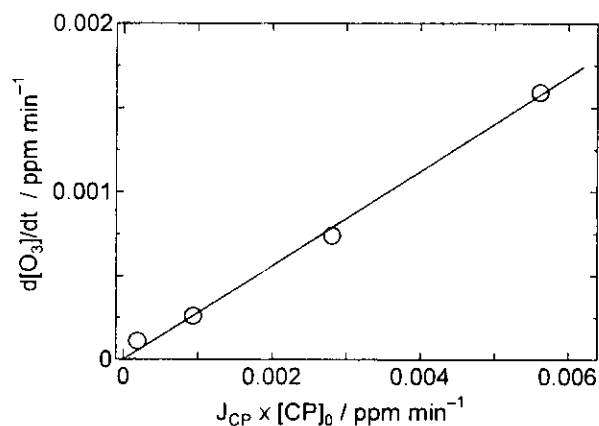


図 3-8 : CP の光分解速度に対するオゾン増加速度

3. 2. MITC及びプロパルジルブロマイドの大気中での消失過程に関する研究

3. 2. 1 研究の目的

MITC(メチルイソシアネート, CH_3NCS)は国内での出荷量は1997年では約2千キロン(ダゾメット剤などのMITC発生剤も含む)であり、今後の使用量の増大が予想されている臭化メチルの代替品の一つである。MITCは大気中での消失過程は光分解と考えられているが、まだ十分に調べられているわけではない。既存の代替品以外に、今後土壌燻蒸剤として使用される可能性のある物質として最近D-Dと同様の土壌燻蒸効果がある事が明らかとなったプロパルジルブロマイド($BrCH_2CCH$; 以下PBと略記する)がある。PBは臭化メチルと同様蒸気圧も高くD-Dの適用が困難な冬場に使用できる可能性もある。PBに関しては、その大気寿命等のデータは存在しない。そこで本研究ではMITC及びPBの大気寿命やその消失過程を明らかにする事を目的とした。

3. 2. 2 実験

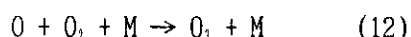
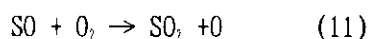
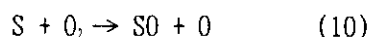
クロロピクリンの実験と同様、内容積 $6m^3$ の光化学反応チャンバーを用いて行なった。反応物及び生成物の検出及び定量は長光路FT-IRを用いて行なった。実験は全て1気圧、室温条件で行なった。

3. 2. 3. 結果と考察

3. 2. 3. 1 MITCの光分解速度と光化学反応生成物

MITC は 250nm 付近にピークを持ち 340nm まで広がるブロードな吸収帯を有しており、光分解過程が主な消失過程と考えられる。⁹⁾ そこで、MITC(2ppm)/Air 系で光照射実験を行なった。MITC 濃度は光照射時間に対し、単一指数関数的に減衰し、その減少速度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。しかしながら CP の場合と異なり、MITC は暗条件下でも顕著な減衰が認められた。その減少速度は $8.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であった。FT-IR 測定からは暗条件下での MITC の減少に伴う生成物は見出されなかったことから、暗条件下での減衰は恐らくは壁への吸着によるものと考えられる。光照射条件下でも暗条件下で進行している反応が同様に起こっているものと仮定すると、光照射下での減衰速度と暗条件下での減衰速度の差から、MITC の光分解速度が $J_{\text{MITC}} = 3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ と求められる。この値は光分解による MITC の大気寿命は 1 週間程度である事を意味している。一方、本実験において壁での不均一除去と思われる減衰が認められたが、もし実大気においても沈着過程等の除去過程が光分解と競合する過程として存在すれば、MITC の大気寿命はより短くなる。

MITC/Air+h ν 系での主な生成物は SO₂ 及び O₃ であった。生成する SO₂ の量は光分解によって消失したと見積られる MITC の量とほぼ等しく、化学量論的に生成している事が分かった。SO₂ および O₃ の生成過程は次の様に考えられる。



本実験での SO₂ および O₃ 生成は MITC の光分解において C-S 結合が選択的に切れる事は低圧でのダイオードレーザー赤外吸収法による CH₃NC の検出から提案されている機構¹⁾を支持するものである。大気中に放出される CH₃NCS の量は人為起源の SO₂ 放出量と比べて極めて少ないので、CH₃NCS からの SO₂ の生成が大気中での SO₂ の収支に与える影響は無視出来るものである。一方、光分解で S 原子と対で生成すると予想される CH₃NC の大気中での反応は未だ解明されていない。CH₃NCS の大気酸化過程が大気質に与える影響を評価するためには CH₃NC の後続反応の評価が今後の課題である。

3. 2. 3. 2 プロパルジルブロマイドの大気寿命

BP は 200nm 付近から長波長にかけてブロードな吸収帯が広がっており、地表面に到達する太陽紫外光領域($\lambda > 295\text{nm}$)にも吸収断面積が小さい(例えば $\lambda = 300\text{nm}$ で $\sigma \sim 5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)ながらも吸収帯が延びている。そこで PB(3ppm)/Air + h ν 系で PB 濃度を照射時間の関数として測定したところ、照射時間が長くなるに従って減衰速度の増加が観測された。これは光分解及びその後続反応によって生成すると思われる Br 原子や OH ラジカル反応による消失の寄与が増加するためと考えられる。ラジカル反応が無視し得ると考えられる短い照射時間($t < 140\text{min}$)のデータをもとに光分解速度を見積ると $J_{\text{PB}} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ の値が得られた。

次に OH ラジカルとの反応速度定数を見積るためにシクロヘキサン(CH と略記する)を参照物質に用いて PB(3ppm)/CH(0.6ppm)/CH₃ONO(3ppm)/Air + h ν 系で PB および CH 濃度の時間変化を測定した。ここで CH₃ONO は OH ラジカル源として用いている。もし PB の消失が CH と同様 OH ラジカル反応のみによるのであれば、CH に対する PB の相対的な減少速度は一定 ($\ln[\text{PB}]_0/[\text{PB}]_t$ と $\ln[\text{CH}]_0/[\text{CH}]_t$ が比例関係にある) ことが期待される。しかしながら、相対的な減少速度は照射時間と共に増す事が分つ

た。これは OH+PB 反応の他に PB の光酸化反応において二次的に生成する Br 原子との反応, $\text{Br}+\text{PB} \rightarrow \text{products}$, の影響があるためと考えられる。そこでまず $\text{Br}+\text{PB}$ の反応速度を見積もるために、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (以下 PA と略記する) を参照物質として用いて、 $\text{PB}(3\text{ppm})/\text{PA}(6\text{ppm})/\text{Br}_2(0.2\text{--}1\text{ppm})/\text{Air} + h\nu$ 系で PB と PA 濃度の時間変化を測定した。この条件では PB も PA も共に Br_2 の光分解によって生成する Br 原子との反応によって消失すると考えられる (PB 並びに PA の光分解による消失は測定時間内ではほとんど無視できる)。 $\ln[\text{PB}]_0/[\text{PB}]_t$ を $\ln[\text{PA}]_0/[\text{PA}]_t$ に対してプロットしたところ良い直線関係 (傾き 1.9) が得られた。得られた直線の傾きは $\text{Br}+\text{PA}$ の反応速度定数と $\text{Br}+\text{PB}$ 反応の速度定数の比に相当する。 $\text{Br}+\text{PA}$ の反応速度定数の報告値¹⁰⁾ $9.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ を用いると $1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値が得られた。次に OH ラジカルと PB の反応速度定数を求めるために、 $\text{PB}(3\text{ppm})/\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}(6\text{ppm})/\text{CH}(0.6\text{ppm})/\text{CH}_3\text{ONO}(1\text{--}5\text{ppm})/\text{Air} + h\nu$ 系で光照射実験を行なった。OH ラジカルと PA との反応速度定数の報告値¹¹⁾ は $1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。OH ラジカル反応の参照物質として用いた CH と Br 原子との反応が十分に遅い事はわかっている。 $\ln[\text{PA}]_0/[\text{PA}]_t$ 対 $\ln[\text{CH}]_0/[\text{CH}]_t$ のプロットは $t \leq 30 \text{ min}$ では $k_{\text{OH}+\text{CH}}$ と $k_{\text{OH}+\text{FA}}$ から予想される直線関係にある事が分かった。この事は $t \leq 30 \text{ min}$ の照射時間内での平均的な OH ラジカル及び Br 原子濃度に関して $[\text{OH}]_{\text{av}} \geq 20 \times [\text{Br}]_{\text{av}}$ の関係を満たす事を意味している。そこで、OH ラジカルと PB との反応速度定数を Br 原子との反応の寄与が小さいと考えられる照射時間の短い領域 ($t \leq 15 \text{ min}$) での PB 及び CH 濃度の減少速度比から見積った結果、 $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値を得た。

以上の結果から大気中に PB が放出された場合、光分解による大気寿命は数日～1 週間、また大気中の OH ラジカルの平均濃度を $10^6 \text{ radicals/cm}^3$ と仮定すると OH ラジカルとの反応による大気寿命は 2 日程度と見積られ、OH ラジカル反応及び光分解によって数日以内に除去される事が分かった。

3・3 まとめ

臭化メチルの代替品の大気寿命、大気光酸化プロセスとその大気質への影響評価についての研究を光化学反応チャンバーを用いて行った。その結果次のことが明らかとなった。

- 1) クロロピクリンは光分解が大気中での主要な消失過程であり、その光分解速度は NO_2 の光分解速度との比で $J_{\text{CP}}/J_{\text{NO}_2}=5 \times 10^{-3}$ であった。
- 2) クロロピクリンの光化学反応においてホスゲンが量子収率 1 で生成した。
- 3) $\text{C}_2\text{H}_5/\text{NO}/\text{Air}+h\nu$ 系で光化学オゾンが生成した後クロロピクリンを添加したところ光化学オゾン濃度の増加が認められた。
- 4) クロロピクリンの光化学反応による光化学オゾンの増加の割合は添加するクロロピクリン濃度に比例しており、クロロピクリンによるオゾン増加の割合はクロロピクリン 1 モルの光分解に対しオゾンは 0.25 モルが生成、に相当する量であった。
- 5) 都市域郊外でのクロロピクリンの使用量の大幅な増大は光化学オゾン生成に影響を与え得ると考えられる。
- 6) MITC の大気中での消失過程は光分解が主であり、その大気寿命は数日から 1 週間程度と見積もられた。

ブロパルジルブロマイドの大気中でのおもな消失過程は光分解および OH ラジカル反応であり、その大気寿命は数日のオーダーである事がわかった。

4. 謝辞

白鳳丸、しらせにおける大気サンプリングについて、国立環境研究所の町田敏伸氏、東京大学先端科学技術研究所の李紅軍氏、慶応義塾大学理工学部の成田祥氏、放射線医学研究所の張勁氏の多大な協力をいただきました。カナダ・アラート、北西太平洋、波照間島におけるモニタリングでは、それぞれカナダ AES の Dr. L.A.Barrie と Ms.D.Toom-Sauntry、国立環境研究所の野尻幸宏氏および藤沼康実氏の協力をいただきました。沖縄における観測は OMOTE プロジェクト（代表：東京大学先端科学技術研究所・秋元肇教授）に参加して実施したもので、サンプリング協力とオゾン観測値の提供をいただきました。

5. 参考文献

- 1) WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998
- 2) J. M. Lobert et al., NOAA Technical Memorandum ERL Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Report No.10, 1996.
- 3) J. M. Lobert et al., Geophys. Res. Lett., 24, 171-172, 1997
- 4) O. W. Wingenter et al., Geophys. Res. Lett., 25, 2797-2800, 1998
- 5) J. W. Elkins et al., Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Report No.23, Summary Report 1994-1995, 1996.
- 6) J. M. Lee-Taylor et al., J. Geophys. Res., 103(D13), 16039-16057, 1998
- 7) K. W. Moilanen, D. J. Crosby, J. R. Humphrey, and J. W. Giles, Tetrahedron, 34, 2245 (1978).
- 8) W. P. L. Carter, D. Luo, and I. L. Malkina, Atmos. Environ., 31, 1425 (1997).
- 9) R. A. Alvarez and C. B. Moore, Science, 263, 205 (1994).
- 10) T. J. Wallington, L. M. Skewes, W. O. Siegl, and S. M. Japar, Int. J. Chem. Kinet., 21, 1069 (1989).
- 11) A. T. Droege, F. P. Tully, J. Phys. Chem., 91, 1222 (1987).

【研究成果の発表状況】

（1）口頭発表

- ① 李紅軍、横内陽子、秋元肇：1996 年度日本地球化学会年会(1996)
「大気中ハロカーボンの GC/MS 測定—分析法の評価とキャニスターサンプルの保存性の検討」
- ② Y. Yokouchi, Y. Nojiri, L. A. Barrie, D. Toom, H.-J. Li, H. Akimoto: International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment(1997)
“Seasonal variation of atmospheric methyl halides at remote marine regions”
- ③ 横内陽子、野尻幸宏、藤沼康実：第4回大気化学討論会(1998)
「北半球における大気中ハロゲン化メチルの分布と変動」
- ④ Y. Yokouchi, L. A. Barrie, D. Toom, H.-J. Li, H. Akimoto, Y. Nojiri, Y. Fujinuma: Ninth Symposium of the IAMS Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution (CACGP)(1998)
“Monitoring of atmospheric methyl halides over the north-west Pacific Ocean and at remote islands”

- ⑤ 猪俣敏・ブリディエ イザベル・古林仁・鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)
「CH₂CF₀ ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑥ 猪俣敏・奥貫幸夫・今村隆史・鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)
「HNO+O 反応の反応速度と反応機構」
- ⑦ 鷺田伸明：日本化学会第 71 秋季年会 (1996)
「気相フリーラジカルの酸化反応と大気化学」
- ⑧ 鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)
「フリーラジカル反応と大気化学」
- ⑨ T. Imamura, and N. Washida: Int. Symp. Atmos. Chem. & Future Global Environ., Nagoya, Japan, (1998)
"Photooxidation Processes of Chloropicrin (CCl₃NO₂)"
- ⑩ 今村隆史・鷺田伸明：日本化学会第 74 春季年会 (1998)
「クロロピクリン (CCl₃NO₂) の大気光酸化過程とその光化学オゾンに対する影響」
- ⑪ 梶井克純・廣川淳・正畠宏一・谷本浩志・松本淳・李紅軍・秋本肇・向井人史・横内陽子・平原崇 他：第 3 回大気化学討論会 (1997)
「沖縄における夏季オゾン濃度の日変化とその要因」
- ⑫ 猪俣敏・レジス ジルス・鷺田伸明：第 14 回化学反応討論会
「ペンタジェニルラジカルと酸素分子の反応における熱平衡」
- ⑬ 猪俣敏・古林仁・奥貫幸夫・鷺田伸明：第 4 回大気化学討論会
「メチルラジカルと窒素原子の反応速度の決定」

(2) 論文発表

- ① H.-J. Li, Y. Yokouchi, H. Akimoto : Atmos. Environ, 33, 1881-1887 (1999)
"Measurement of methyl halides in the marine atmosphere"
- ② Y. Yokouchi, H.-J. Li, T. Machida, S. Aoki, H. Akimoto, J. Geophys. Res., 104(D7), 1999
"Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform"
- ③ Y. Yokouchi, T. Machida, L. A. Barrie, D. Toom-Sauntry, Y. Nojiri, Y. Inuzuka, H.-J. Li, H. Akimoto, Y. Fujinuma (in preparation)
"Methyl bromide: observation and estimation for natural contribution"
- ④ M. Furubayashi, I. Bridier, S. Inomata, N. Washida and K. Yamashita : J. Chem. Phys., 106, 15, 6302-6309 (1997)
"Laser-induced fluorescence of the CH₂CF₀ radical"
- ⑤ N. Washida, M. Furubayashi, T. Imamura, I. Bridier, and A. Miyoshi : J. Chem. Phys., 107, 17, 6998-7000 (1997)
"Laser-induced fluorescence of radicals produced in reactions of halogenated ethylenes with atomic oxygen"
- ⑥ S. Hatakeyama, T. Imamura, N. Washida : Bull. Chem. Soc. Jpn., in press
"Enhanced formation of ozone by the addition of chloropicrin (trichloronitromethane) to"

- propene/NO/air/photirradiation systems"
- ⑦ M. Furubayashi, I. Bridier, S. Inomata, N. Washida and K. Yamashita : J. Chem. Phys., 106, 6302-6309(1997)
"Laser-induced fluorescence of the CH₂CFO radical"
- ⑧ N. Washida, M. Furubayashi, T. Imamura, I. Bridier, and A. Miyoshi : J. Chem. Phys., 107, 6998-7000(1997)
"Laser-induced fluorescence of radicals produced in reactions of halogenated ethylenes with atomic oxygen"
- ⑨ M. Kakesu, H. Bandow, N. Takenaka, Y. Maeda, and N. Washida : Int. J. Chem. Kinet., 29, 933 (1997).
"Kinetic measurements of methyl and ethyl nitrate reactions with OH radicals"
- ⑩ R. Zils, S. Inomata, Y. Okunuki, and N. Washida : Chem. Phys., 231, 308 (1998).
"Direct observation of the equilibrium between cyclohexenyl radicals, O₂, and cyclohexenylperoxy radicals"
- ⑪ 今村隆史 : 日本医事新報、115 (1998)
「光化学スモッグの発生状況」
- ⑫ N. Washida, S. Inomata, M. Furubayashi : J. Phys. Chem., A102, 7924 (1998)
"Laser-induced fluorescence of methyl substituted vinyloxy radicals and reactions of oxygen atoms with olefins"
- ⑬ S. Hatakeyama, T. Imamura, N. Washida : Bull. Chem. Soc. Jpn., in press
"Enhanced formation of ozone by the addition of chloropicrin (trichloronitromethane) to propene/ NO/air/photirradiation systems"