

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-

(広島市立大学大学院・情報科学研究科)

栗原 祐一、中野 幸夫、石渡 孝

[序論]

大気ヨウ素循環は対流圏オゾンの破壊やエアロゾ生成などの過程を引き起こし、最終的には、地球温暖化に影響を及ぼす[1]。大気ヨウ素循環における反応過程の解明や反応速度の決定などの科学的な知見を深めることはとても重要である。その大気ヨウ素循環において最も重要な物質は反応性ヨウ素化合物である。I原子やIOラジカルなどの反応性ヨウ素化合物は、主に海洋中の藻類から大気中に放出されるヨウ化アルキル類の太陽光分解で生成されると考えられてきた。そのため反応性ヨウ素化合物は夜間において大気中に存在しないとされてきた。しかしながら、最近になり、Saiz-Lopez等は夜間においてIOラジカルを観測し、夜間においてのみ存在する硝酸ラジカル(NO_3)とIOラジカルの濃度に相関があるという報告をした[2]。これはヨウ化アルキル類の光分解で生成されると考えられてきた反応性ヨウ素化合物が、夜間のみ存在する NO_3 ラジカルとヨウ化アルキル類の反応によっても生成される可能性を示している。

そこで本研究において、反応性ヨウ素化合物が夜間において生成されるという過程を新たに提案し、その初期過程の反応を調べるために、ヨウ化アルキル類のひとつであるヨウ化エチル($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$)と NO_3 ラジカルの反応の測定を行った。その反応式を以下式(1)に示した。



本研究では高感度で測定が可能な時間分解型キャビティーリングダウン分光法(TR-CRDS)を用いて反応の測定を行った。そして、得られた結果を基に、この反応が大気中のヨウ素循環にどのような影響を及ぼしているのかを評価した。

[実験]

本研究ではTR-CRDSを用いて $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ と NO_3 ラジカルの反応速度の測定を行った。この装置は2台のパルス発振 Nd^{3+} :YAGレーザーを用いている。1台を光分解用レーザーとして用い、もう1台を検出用レーザーとして用いた。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ と N_2O_5 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、以下の式(2)の反応が起こる。



この反応で生成された NO_3 ラジカルは反応管内の $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 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 NO_3 ラジカルと $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の反応が起こっている際の NO_3 ラジカルの濃度測定を行った。遅延時間において $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の濃度を変化させることで、反応によって減衰する NO_3 ラジカル濃度の時間変化を測定した。この結果を用いて $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ と NO_3 ラジカルの反応速度定数の決定を行った。

[結果]

図1に測定結果の一例として NO_3 ラジカルの濃度の減衰曲線を示す。図1のように $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ が反応管

内に存在する場合のNO₃ラジカルの減衰は、C₂H₅Iが存在しない場合と比べ明らかに速くなっていることがわかる。また本実験ではC₂H₅Iの濃度を大過剰の条件下で行っているため、NO₃ラジカルの減衰は擬一次反応とみなすことができる。図1のように、C₂H₅Iの濃度を変えて測定を行い、得られたそれぞれのNO₃ラジカルの濃度減衰を解析することによりC₂H₅IとNO₃ラジカルの反応速度定数を決定した。C₂H₅Iの各濃度に対する擬一次反応定数 k' を図2に示す。以上の結果より、反応速度定数を $2.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。

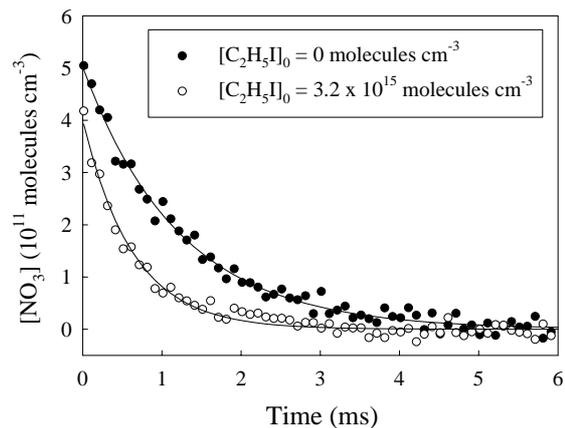


図1 NO₃ラジカルの減衰曲線

[考察]

本研究で測定したC₂H₅IとNO₃ラジカルの反応が大気中にどのような影響を及ぼすかを考察する。そのために、海洋境界層におけるC₂H₅Iの大気寿命について考える。大気寿命は反応速度定数の逆数をとることで求めることができる値である。この大気寿命が短いほどC₂H₅Iが大気中で消費されるのが早い。表1に海洋境界層におけるC₂H₅Iの反応と大気寿命を示した。[3]

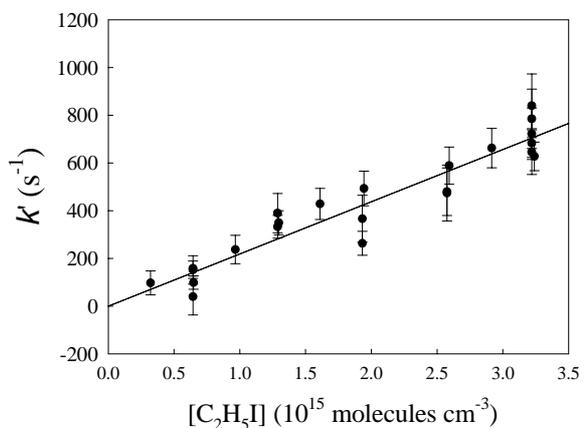


図2 C₂H₅I各濃度における擬一次反応定数 k'

表1に示したように、C₂H₅IとNO₃ラジカルの反応による大気寿命はC₂H₅Iの太陽光分解反応による大気寿命と比べて4.5時間と短い。この結果より、反応性ヨウ素化合物は昼間より夜間のほうが早く生成されることがわかった。そのため、C₂H₅IとNO₃ラジカルの反応は夜間における大気中のヨウ素循環の開始反応として重要であるとわかった。

表1 海洋境界層におけるC₂H₅Iと各反応による大気寿命

反応	大気中濃度 [molecules cm ⁻³]	反応速度定数 [cm ³ molecule s ⁻¹]	寿命
C ₂ H ₅ I + NO ₃	2.5×10 ⁸	2.2×10 ⁻¹³	4.5 時間
C ₂ H ₅ I + hv			数日

[参考文献]

- [1] C. E. Kolb, *Nature*, **417**, 597-598 (2002)
- [2] A Saiz-Lopes and J.M.C.plane, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L04112 (2004)
- [3] L.Carpenter, *Chem. Rev.* **103**, 4953-4962 (2003)