

2P002

NO₃ ラジカルとヨウ化アルキル類の反応とそれらの反応の大気における重要性

(広島市立大学・情報科学研究科) ○中野幸夫, 石渡孝

【序論】

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）の見積には、未だに CO₂ の放射強制力に匹敵する不確かさがある。また、最近になり、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から生成されるヨウ素エアロゾルが大気中において重要な役割を果たしているという報告がされ始めた。

本研究では、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) 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。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。そこで、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。この研究の大気化学における重要性の概念を図 1 にまとめた。また、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抜き反応を受けた化合物を示している。R'I は大気中で生成されると、その後の反応を受けることにより IO ラジカルに変換されることが知られている。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)、ブロモヨードメタン (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、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、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI に対して NO₃ ラジカルとの反応の測定を行った。

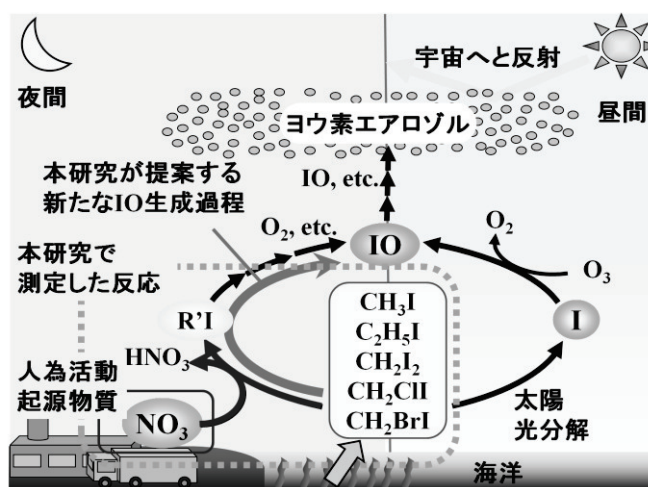


図 1 NO₃ と自然活動起源のヨウ化アルキル類の反応による反応性ヨウ素化合物の生成機構の解明

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、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、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI に対して NO₃ ラジカルとの反応の測定を行った。

【実験】

NO₃ ラジカルとヨウ化アルキル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を用いて研究を行った。その装置図を図 2 に示した。

【結果と考察】

NO₃ ラジカルとの反応測定を行ったヨウ化アルキル類は CH₃I、C₂H₅I、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI である。反応測定の一例として、NO₃ + CH₃I の測定結果の一部を図 3 に示した。この図 3 は、NO₃ ラジカル濃度の時間変化で、CH₃I が反応管内に存在することにより、NO₃ ラジカル濃度の減衰が速くなっていることがわかる。このような測定を様々な実験条件において測定することにより、NO₃ + CH₃I の反応速度定数の決定を行った。以上のような測定を他のヨウ化アルキルに対しても行い、それぞれのヨウ化アルキルと NO₃ ラジカルとの反応速度定数を決定した。得られた NO₃ ラジカルとの反応速度定数とその反応速度定数より推定できる大気寿命を表にまとめて記す。これらの結果より、NO₃ ラジカルと自然活動起源の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、CH₃I と C₂H₅I は、主に、NO₃ 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 NO₃ 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、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI に対しては、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、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、CH₂I₂、CH₂ClI、CH₂BrI と NO₃ ラジカルとの反応は CH₃I と C₂H₅I と NO₃ ラジカルとの反応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。

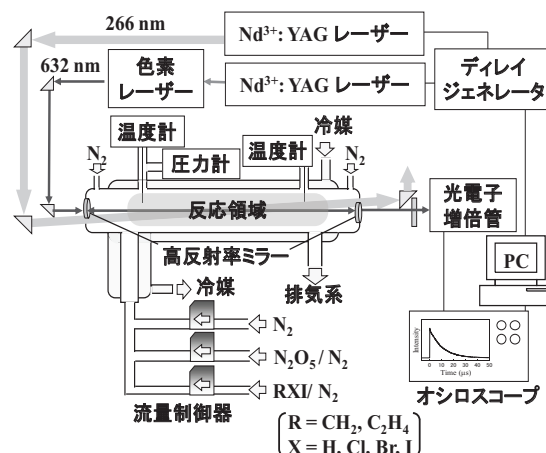


図 2 自然活動起源のヨウ化アルキル類と NO₃ ラジカルの反応の測定に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法装置

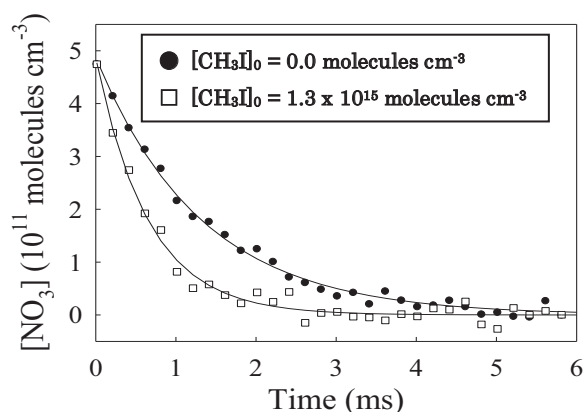


図 3 時間分解型キャビティーリングダウン分光法装置を用いて測定された NO₃ ラジカルの濃度の時間変化

表 NO₃ ラジカルとの反応により消費される自然起源ヨウ化アルキル類の大気寿命

ヨウ素化合物	反応速度定数 / cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	大気寿命 ^{a)}
CH ₃ I	4.1×10 ⁻¹³	2.7 時間
C ₂ H ₅ I	2.0×10 ⁻¹⁴	5.6 時間
CH ₂ I ₂	4.0×10 ⁻¹³	2.8 時間
CH ₂ ClI	1.1×10 ⁻¹³	10 時間
CH ₂ BrI	2.0×10 ⁻¹³	5.6 時間

a) NO₃ の大気濃度を 2.5×10⁸ molecules cm⁻³ とし算出