

論文の内容の要旨

論文題目 Formation of Molecular Chlorine in the Troposphere by
Heterogeneous Reactions of Ozone with Marine Aerosols
(オゾンと海洋エアロゾルとの不均一反応による
対流圏塩素分子の生成)

氏名

定永靖宗

北極大気圏の春季において Br を含む化学種の濃度の急激な上昇とともに対流圏オゾン濃度がほぼ 0 になる現象が発見されて以来、成層圏だけでなく対流圏においても含ハロゲン化学種の重要性が指摘されている。また、近年夜間の中緯度大気における Cl_2 (max. 150 pptv) 及び北極圏春季における Br_2 や BrCl (max. ~ 30 pptv) の観測が報告され、その重要性の認識が高まってきている。そのようなハロゲン化合物の発生源として、海塩粒子表面における不均一反応が注目されており、 Br_2 と BrCl の発生源についてはこれまでの実験室や計算機シミュレーションでの研究によって明らかになりつつある。しかしながら、 Cl_2 の発生源についてはほとんど知見がなく、特に夜間の発生源についての報告はない。また、対流圏において Cl は主に炭化水素の酸化に寄与するのに対し、Br はオゾン破壊が主となるので、対流圏の化学反応において Br とは役割の異なる Cl の発生源に関する知見を得ることが必要不可欠である。

海塩粒子表面における不均一反応によってハロゲン分子が放出されるためには、粒子中に含まれる Cl^- や Br^- が酸化されることが必要である。一方、 Fe^{3+} をはじめとした遷移金属イオンが大気中の微粒子に含まれる微量成分の酸化を促進することが SO_2 について報告されている。本研究では、そのような遷移金属イオンが海塩粒子表面での不均一反応によるハロゲン放出を促進する可能性を検討した。実験的には、 Fe^{3+} を添加した海塩粒子とオゾンとの反応について調べ、その反応において光を伴わない条件下で Cl_2 が生成することを見出した。海水に含まれる鉄の量だけでは Cl_2 の発生には効果的ではないが、海洋エアロゾル中に存在する鉄の量は海水のそれにくらべてはるかに多いこと ($\text{Fe}/\text{Na} \sim 1.5$ wt. %) が知られている。また、近年のエアロゾル単粒子測定の結果から、海塩粒子が土壌粒子など他の起源の微粒子と内部混合することが知られており、本研究の結果は夜間における Cl_2 の発生源を説明できると考えられる。

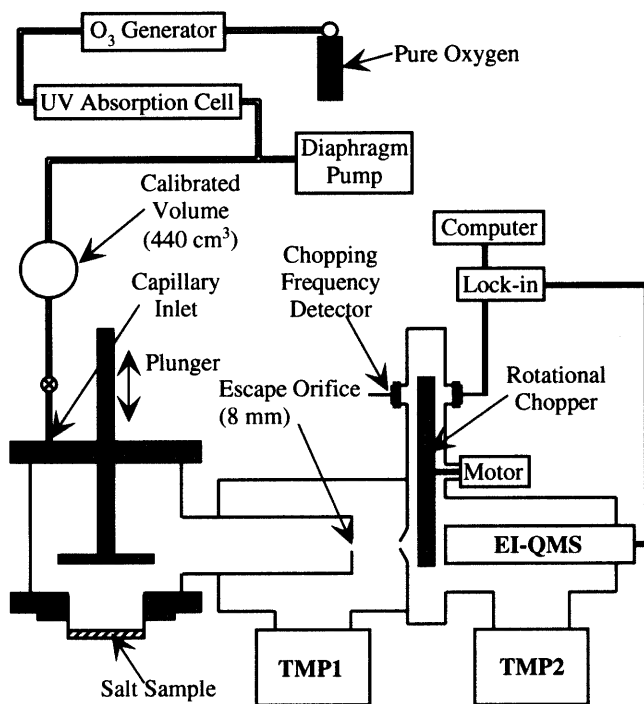


図 1. 実験装置の概略図。

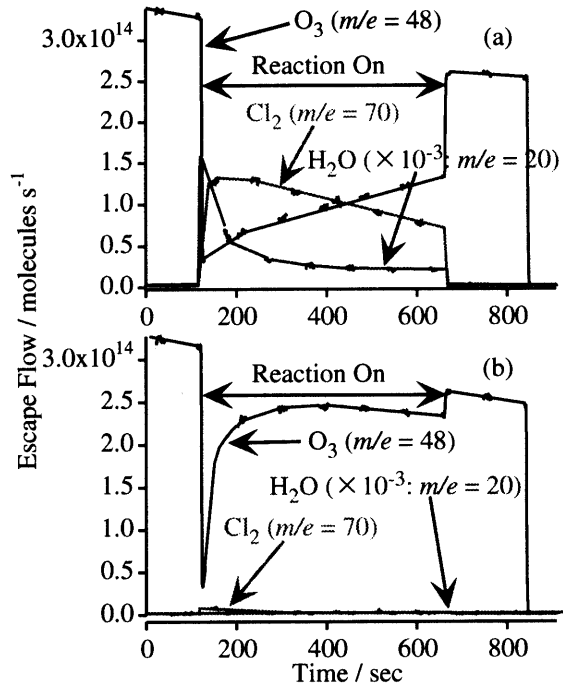


図 2. オゾンと Fe^{3+} を含む NaCl (Fe/Na 重量比 : 1%) との不均一反応の測定例。(a): 試料導入直後に測定した例, (b): 試料を一晩真空中で加熱した後 (373 K)、室温に戻して測定した例。(b) より (a) のほうが試料の表面吸着水量が多い。

図 1 に実験装置の概略図を示す。実験はオゾンの海塩試料への衝突あたりの反応確率 (取込係数) 及びその反応による生成ガス (Cl_2 , Br_2 , BrCl) の収率を求めることを目的として、四重極質量分析計を備えたクヌーセンセルリアクターを用いて行なった。装置は反応ガスの導入部、圧力が分子流領域 ($< 10^{-3}$ Torr) に保たれている反応槽、四重極質量分析計を備えた分析室によって構成される。反応ガスであるオゾンは純酸素ガスを無声放電させることにより生成させた。オゾンはガス導入部からキャピラリーを通じて反応槽へと導入される。海塩試料は反応槽下部に置かれ、プランジャーを上下させることによりオゾンとの反応が制御される。オゾン及び反応により生成したガスはオリフィスを通じて分析部へと導入され、四重極質量分析計により検出される。また、分析室前段には回転式チョッパーが設けられており、そこでガスの一部が切り出され、ロックイン増幅を用いることにより分析室内の残存ガスの寄与が取り除かれる。

Fe^{3+} の入った海塩試料は、 FeCl_3 及び NaCl , NaBr 又は合成海塩 (Instant Ocean: Aquarium systems, $\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 0.15 \text{ mol } \%$) を蒸留水 (硫酸酸性: $\text{pH} \sim 4$) に溶解させ、その溶液を蒸発させることにより調製した。このようにしてできた固体を乳鉢により直径 10 - 100 μm 程度の大きさに粉砕した。実験はその粉末試料を用いて行なった。

Fe^{3+} を含む NaCl ($\text{Fe}/\text{Na} = 1.0 \text{ wt. } \%$) とオゾンとの反応の測定例を図 2 に示す。図 2 (a) の場合、 Cl_2 の生成が確認された。一方、図 2 (b) の場合には Cl_2 の放出がほとんど確認されなかった。この結果は、反応による Cl_2 の生成がガス成分と試料表面に存在する吸着水との気・液反応によって進行することを示していると考えられる。図 3 にこの反応における Cl_2 の収率の試料表面吸着水量に対する依存性を示す。吸着水量の多い領域において Cl_2 の収率がほぼ一定となった。海洋境界層は一般的に湿度が高く、海塩粒子は潮解した液滴状で存在していると考えられるが、図 3 の結果から本実験で得られたデ

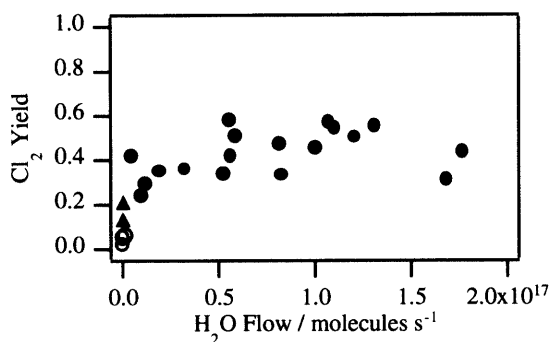


図3. オゾンと Fe^{3+} を含む NaCl (Fe/Na 重量比: 1%) との不均一反応における Cl_2 の収率の試料表面吸着水量依存性。●: 真空導入直後の試料、▲: 一晚真空中に放置した試料、○: 一晚真空中で加熱した試料。

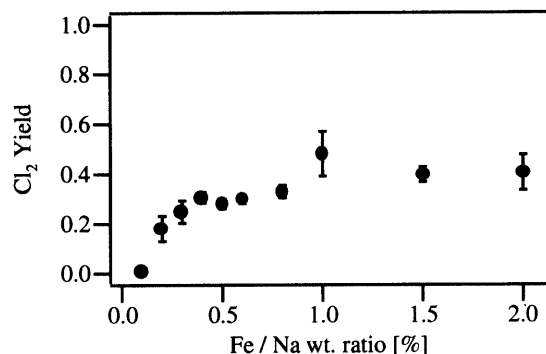


図4. オゾンと Fe^{3+} を含む NaCl との不均一反応における Cl_2 の収率の Fe/Na 重量比依存性。

一タは海洋境界層の条件に適用できると考えられる。本主旨の以下のデータはすべて図2(a)と同様の条件で測定したものである。図4はオゾンと Fe^{3+} を含む NaCl との反応における Cl_2 の収率の Fe/Na 重量比依存性を示したものである。Fe/Na 比が 0.2% 以上のときに Cl_2 の生成が見られ、1.0% 前後でその収率はほぼ一定となった。一方、取込係数の値は、Fe/Na 重量比が 0.1 - 2.0% の範囲でほぼ一定であり、例えば 1.0% のときには $(3.6 \pm 1.0) \times 10^{-2}$ であった。

実験によって得られた取込係数を不均一反応における気・液反応モデルに組み込み検討を行なった。反応が吸着水内における液相反応で起こると仮定し、液相反応の擬一次速度定数を算出すると、その値は $1.60 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ となった。一方、水溶液における拡散律速反応速度定数は $7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が知られている。仮に反応が吸着水中において最も濃度が高いと考えられる Cl^- が関与しているとしても、その擬一次反応速度定数は $3.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{Cl}^-] = 5.4 \text{ M}$ と仮定) となり、計算で得られた速度定数よりも低い値となった。これは、本研究で取り扱った反応が気・液界面上において進行していることを示唆している。

一方、大気エアロゾル中に存在する別の金属 (M: Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) について同様に M^{2+} を含む NaCl (M/Na = 1.0 wt. %) + O_3 の系で実験を行なったところ、 Cl_2 の生成はほとんど見られなかった。これは、これらの金属が内部混合により海塩粒子に含まれていたとしても Cl_2 の発生源とはならないことを示している。また取込係数の値は金属によって異なる値であり (2.0×10^{-3} - 6.4×10^{-2})、これはオゾンの取込みの速度を決めているのが金属イオンであることを示している。

一般的に海塩粒子には Cl^- だけでなく Br^- も含まれている (海水中の Br^-/Cl^- mol ratio = 0.15%)。そのような Br^- が本研究で行なった反応における塩素生成に影響を与えることが考えられる。そこで、 Fe^{3+} を含む海塩粒子とオゾンとの不均一反応における Br^- の影響を調べるため、まず、 Fe^{3+} を含む合成海塩 (Fe/Na = 1.0 wt. %) とオゾンとの反応について実験を行なった。その結果、 Cl_2 の生成は見られず代わりに Br_2 の放出が見出された (図5)。この反応における取込係数は $(3.2 \pm 1.1) \times 10^{-2}$ であり、 Br_2 の収率は 0.37 ± 0.12 であった。この系において Br_2 が選択的に放出される理由として、合成海塩中に含まれる Br^- が原因であると考えられる。即ち (1) Cl^- の酸化還元電位が Br^- よりも大きく、 Br^- のほうがより酸化されやすい、(2) いったん Cl_2 が生成しても容易に Br^- と反応して Br_2 に変換される、等が考えられる。一方、観測や計算機シミュレーションの結果から海塩粒子の Br^- は海水のそれと比べて一般的に欠

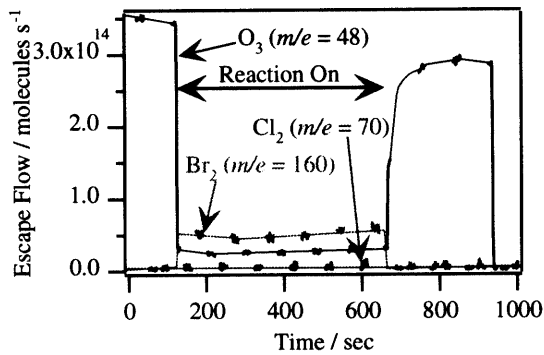


図 5. オゾンと Fe^{3+} を含む合成海塩 ($\text{Fe}/\text{Na} = 1.0 \text{ wt. } \%$) との不均一反応の測定例。

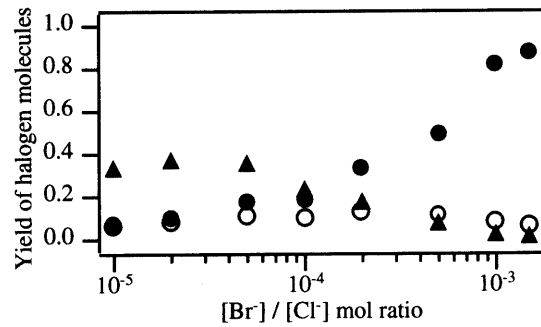


図 6. オゾンと Fe^{3+} 及び Br^- を含む NaCl との不均一反応におけるハロゲン収率の $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ モル比に対する依存性。● : Br_2 , ○ : BrCl , ▲ : Cl_2 の収率を示す。

乏していることが知られている ($[\text{Br}]/[\text{Cl}] \text{ mol ratio} = \text{min. } 10^{-5}$)。このことより、 Fe^{3+} を含む海塩粒子において Br^- が欠乏した状況で Cl_2 の生成が期待される。

図 6 は、オゾンと Fe^{3+} 及び Br^- を含む NaCl ($\text{Fe}/\text{Na} = 1.0 \text{ wt. } \%$) との不均一反応における Cl_2 , Br_2 , BrCl の収率の $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ 比に対する依存性を示したものである。 $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ モル比が海水組成比 ($[\text{Br}]/[\text{Cl}] = 0.15 \text{ mol } \%$) であるときには Br_2 の生成が支配的であるが、 Br^- の存在量が減少するにつれて Cl_2 の収率が增大することが確認された。また、 BrCl の収率については $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ 比による大きな依存性は見られなかった。なお、取込係数は $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ 比にかかわらずほぼ一定で、かつ Fe^{3+} を含む NaCl とオゾンとの反応におけるそれと誤差の範囲で一致した。これは、 Br^- がオゾンの取込みの速度に影響しないことを示している。

実験で得られた取込係数及び収率の値をもとに、 Fe^{3+} 及び Br^- を含む NaCl とオゾンとの反応の海洋境界層における影響の見積もりを試みた。海塩粒子の直径と数密度を仮定し、気相拡散による影響も考慮して、この反応における Cl_2 , Br_2 , BrCl の生成速度を見積もった。また、オゾンの混合比は 20 ppbv と仮定した。表 1 に生成速度の結果を示す。この結果は、 Cl_2 , Br_2 , BrCl の放出の分配が海塩粒子中の Br^- の量によって大きく影響されることを示している。また、この結果は以前の観測において推定された Cl_2 生成速度 ($= 330 \text{ pptv/day}$) を説明でき、海塩粒子中の Fe^{3+} の存在が対流圏における Cl_2 の生成に重要な要素となっている可能性が示唆された。

以上のように、エアロゾル同士の内部混合によって生成する Fe^{3+} を含む海塩粒子と O_3 との反応が、対流圏における Cl_2 の重要な発生源となる可能性が示された。また、エアロゾルの内部混合を想定した不均一反応の研究は本研究が初めてであり、この結果は大気中の化学反応において、内部混合された粒子での不均一反応の重要性も示している。

表 1. 実験結果を海洋境界層の条件に適用したときに推定されるハロゲン分子の生成速度 (P_X)。単位は $\text{pptv}/10\text{hour}$ 。

$[\text{Br}]/[\text{Cl}] (\%)$	P_{Cl_2}	P_{BrCl}	P_{Br_2}
0.15	1.8×10^2	8.2×10^2	1.1×10^4
0.1	3.7×10^2	1.3×10^3	1.2×10^4
0.05	1.0×10^3	1.5×10^3	6.6×10^3
0.02	1.9×10^3	2.1×10^3	3.6×10^3
0.01	2.6×10^3	1.1×10^3	2.1×10^3
0.005	3.6×10^3	1.0×10^3	1.7×10^3
0.002	4.6×10^3	9.9×10^2	1.3×10^3
0.001	3.5×10^3	6.2×10^2	7.9×10^2