研究成果報告書 科学研究費助成事業



交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.200.000円

研究成果の概要(和文):気相ヨウ素分子が大気中に放出されるとヨウ素エアロゾル生成を引き起こす。この気 相ヨウ素分子の大気中への生成の新たな過程として,海洋中のヨウ化物イオンの光分解が一つの候補として考え られる。しかし、この生成過程が大気環境に与える影響の評価は未だ行えていない。本研究では,この過程によ る気相ヨウ素分子生成量の水素イオン指数,溶存酸素量,ヨウ化物イオン濃度など海洋条件における各パラメー 夕依存性について高感度分光測定法を用いた実験的決定の研究を行った。その結果を用い、この過程が実際の大 気環境へ与える影響力についてのモデル計算を行い評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究で対象とした海洋中のヨウ化物イオンの光分解過程は,大気中のヨウ素化合物の生成過程の一つである。 この生成過程はヨウ素エアロゾル生成に大きく可能性があるが、今までその影響力の正確な評価はできていなか った。本研究の結果、この生成過程が大気中のヨウ素化合物の生成源として重要な役割を果たしていることが新 たにわかった。大気中のヨウ素化合物はヨウ素エアロゾル生成を引き起こし、地球温暖化に影響を与える要因で ある。そのため、本研究成果は地球温暖化の将来予想の高精度化にも貢献するものである。

研究成果の概要(英文):Once iodine molecules released into the atmosphere which causes the formation of iodine aerosols when they are. The photolysis of iodide ions in the ocean is considered as a candidate as a new process for the formation of iodine molecules in the atmosphere, However, the effect of this generation process on the atmosphere has not yet been evaluated. In this study, the dependence of each parameter on ocean conditions such as hydrogen ion index, dissolved oxygen amount, iodide ion concentration on the iodine molecules generation by this generation process study was investigated using a high-sensitivity spectrometric method. Using the results, we conducted model calculations and evaluated the impact of this generation process on the actual atmosphere.

研究分野: 大気化学

キーワード: ヨウ素循環 地球温暖化 エアロゾル 高感度分光法 大気化学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

大気中に気相ヨウ素分子($I_{2(g)}$)が放出されると, $I_{2(g)}$ は太陽光により即座に光分解され気相ヨウ素原子($I_{(g)}$)となる。さらに, $I_{(g)}$ は気相オゾン($O_{3(g)}$)などとの反応により一酸化ヨウ素ラジカル(IO)を生成する。これら $I_{(g)}$ や IO は反応性ヨウ素化合物と呼ばれ,大気中で引き続き様々な反応を経ることで,大気中におけるヨウ素エアロゾル生成を引き起こす。ヨウ素エアロゾルは太陽光を散乱することで負の放射強制力を持っているため,地球温暖化や気候へ影響を与えることが示唆されている[1]。

このように環境に大きな影響力をもつヨウ素エ アロゾルであるが,その生成源となる I2(g)に代表 される無機ヨウ素化合物の大気中への放出過程に 関しては,科学的理解が特に不十分である。大気 中への I2(のの放出過程としては,本研究で取り扱 う海洋中の I-(aq)の太陽光光分解(正確には光酸化 であるため、以下「光酸化」とする。) による I_{2(g)} の生成過程もその候補の一つである。I (aq)の光酸 化による I2(g)生成過程は,提案されている他の I2(g) 生成過程である I-(aq)とO3(g)との反応と異なり O3(g) 濃度が低いような清浄空気条件下においても起こ るため,大陸に近い海洋のみでなく,地球海洋の 全領域で生成が起こることを考慮すると,潜在的 に非常に大きい I2(g)生成能をもっていることが予 想される。I-(aq)の太陽光光酸化による I_{2(g)}の生成過 程の重要性を図1に示す。



への I_{2(g)}放出過程の重要性

これまでに,大気中への I_{2(g}の放出過程として海洋界面での I⁻_(aq)と O_{3(g)}との反応による I_{2(g)}の生成過程が提案され,2013年には Carpenter らにより,Nature GeoScience において,I⁻_(aq)と O_{3(g)}の反応により I_{2(g}だけでなく次亜ヨウ素酸(HOI)ガスも大気中に放出されることが報告され大きな注目を集めた[2]。一方,大気中への I_{2(g}の放出過程としては,本研究で取り扱う海洋中 I⁻_(aq)の太陽光光酸化による I_{2(g}の生成過程もその候補の一つである。しかしながら,この I_{2(g}生成過程に関しては,Miyake と Tsunogai ら[3]や Truesdale[4]などにより研究報告されているが,その結果の見解に相違があり,この過程による I_{2(g}生成量の定量的評価は行われていない。具体的には,1963年には,Miyake と Tsunogai らが海水に近紫外・可視光を照射し,そこから生成する I_{2(g}の、濃度を測定することで得られた結果より,この生成経路で 400 Gg(I) year⁻¹という大量の I_{2(g}が大気中に放出されていると提案している[3]。一方,Truesdale により,この反応からの I_{2(g}生成量はMiyake と Tsunogai らの報告された値より非常に小さいと提案された[4]。このように各研究グループ間で意見の食い違いなどがあり,この生成過程による大気中への I_{2(g}の放出量の定量的な見積もりは行われていない。そのため,現段階では,この生成過程が大気環境に与えている影響を評価できていない。

2.研究の目的

本研究では、上述の I_(a)の光酸化による大気中への I_{2(g})放出量の定量的な推定を行うことを目 的とした。ここで、この生成過程による I_{2(g)}の放出量は、I_(aq)の光酸化による I_{2(a)}の生成速度よ リ決定できる。また、この I_{2(g)}生成速度は I_(aq)のモル吸収係数 { $\epsilon_{iodide}(\lambda)$ } や I_(aq)の光酸化による I_{2(g}生成の量子収率 { $\Phi_{iodide}(\lambda)$ }などの物理化学的パラメータを実験的に決定することで理論的に 求めることができる。したがって、本研究では、実際の海洋条件下での $\epsilon_{iodide}(\lambda)$ や $\Phi_{iodide}(\lambda)$ につい て知るために、水素イオン指数 (pH)、溶存酸素量 (DO)、I_(aq)濃度、陽イオン共存の有無などの 異なる条件において、太陽光の波長領域である波長 290-500 nm における $\epsilon_{iodide}(\lambda)$ や $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を高 感度吸収法により実験的に決定することを目的とした。また、得られた I_{2(g})放出量についての結 果を全球三次元化学気候モデル (Community Atmospheric Model with Chemistry: version 4.0, CAM-Chem)に導入することにより、I_(aq)の光酸化による I_{2(g})生成過程が実際の大気へ与える影響力に ついて地球での各緯度経度や地理的要因の正確な定量的評価を行うこと目的とした。

3.研究の方法

本研究では、 $I_{(aq)}$ の光酸化による大気中への $I_{2(g)}$ 放出量の定量的な推定を行うために,太陽光の波長領域である波長 290-500 nm における $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ や $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を決定するための実験を行った。 $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ や $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を決定するためには,吸収スペクトルの測定が必要であるが,通常の吸光分光法で用いられるような光路長が1 cm のセルを用いた測定ではその測定感度が不十分であるため,本研究においては光路長が50 cm の光学セル,キセノンアークランプ,分光器,光電子増倍管を組み合わせることにより構成し,測定感度を十分に上昇させた自作の長光路吸光分光法の装置 を用い実験を行った。その実験装置を図 2 に 示す。なお,I⁻(aq)水溶液作成には,主にヨウ化 カリウム(KI)を用いた。

 $\varepsilon_{\text{iodide}}(\lambda)$ を決定するための実験では,波長 290-510 nm における様々な濃度条件下での I- $_{(aq)}$ の吸収スペクトルを測定し,複数の波長に おける検量線を取り,それら検量線をもとに モル吸光係数単位の I- $_{(aq)}$ 吸収スペクトルの決 定を行った。





上のことより、 $\Gamma_{(aq)}$ を含む水溶液中に近紫外・可視光を照射することで、 $\Gamma_{(aq)}$ の光酸化により生成 された $I_{2(aq)}$ の濃度の定量的な決定ができる。ここで、本研究においては、照射光源として化学光 量計により光量を測定した各種波長の発光ダイオード(LED)を用い、KI 水溶液に対し図3に 示すような方法で5分間の照射をし、直後の吸収スペクトルを測定するという操作を繰り返し 行うことで、 $\Gamma_{(aq)}$ の光酸化により生成された $I_{2(aq)}$ の濃度の測定を行うことで、 $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を決定する ためデータを得た。さらに、 $\Phi_{iodide}(\lambda)$ の pH 及び溶存酸素(DO)依存性の検討、溶媒に人工海水 を用いた場合における $\Phi_{iodide}(\lambda)$ の決定を行った。加えて、溶媒中に存在する陽イオンの違いによ る反応への影響の検討などを含む実験条件の妥当性の検討を行った。

 $I_{3^{-}(aq)}$ の生成は平衡反応により $I_{2(aq)}$ を生成することがわかっており, $I_{3^{-}(aq)}$ の生成濃度を定量する ことで $I_{2(aq)}$ の生成を見積もることができる。また,生成した $I_{2(aq)}$ はいずれ大気中に放出されるため, $I_{3^{-}(aq)}$ の生成量を測ることで,この過程により放出される $I_{2(g)}$ の量を決定できる。この考えより,実験で決定した $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ と $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を用い, $I_{(aq)}$ の光酸化反応による $I_{2(g)}$ の放出量は次の(1)式のより求めることができる。

$$\frac{d[\mathbf{I}_{2(g)}]_{\text{atmosphere}}}{dt} \approx \frac{d[\mathbf{I}_{3^{-}(aq)}]_{\text{sea}}}{dt} = \frac{1}{2} [\mathbf{I}_{(aq)}]_{\text{sea}} \int \varepsilon_{\text{iodide}}(\lambda) \frac{F_{\text{sun}}(\lambda)}{N_{\text{A}}} \mathcal{P}_{\text{iodide}}(\lambda) d\lambda$$
(1)

ここで, $d[I_{2(g)}]_{atmospher}/dt$, $d[I_{3^{-}(aq)}]_{sea}/dt$, $[I^{-}(aq)]_{sea}$, $F_{sun}(\lambda)$ 及び N_A は,それぞれ大気中への $I_{2(g)}$ 放出 速度,海洋中での $I_{3^{-}(aq)}$ 生成速度,海洋中の典型的な $I_{(aq)}$ の濃度,地球表面の太陽放射フラック ス,アボガドロ定数である。なお, $F_{sun}(\lambda)$ としては赤道上の太陽天頂角(SZA)が 0° における値 を用いた。また,海洋における $I_{(aq)}$ 濃度($[I^{-}(aq)]_{sea}$)の分布には地域差がある[6]。そのため,この ような計算で見積もった $I_{2(g)}$ の放出量をCAM-Chem に導入し,より実際の環境に近い条件にお ける全球規模の $I_{2(g)}$ の放出量を見積もることで, $I_{(aq)}$ の光酸化反応から生成する $I_{2(g)}$ が大気環境へ 及ぼす影響を評価した。CAM-Chem は対流圏及び成層圏における微量気体やエアロゾルの放出 や発生を評価するための包括的な化学体系を含んだモデルである[7]。 $F_{sun}(\lambda)$ はSZAに比例する と考えられるため[8],本研究では以下の(2)式に示したSZAの一次関数($SZA_{function}$)を,実験的 に見積もった $I_{2(g)}$ の放出量に掛けることでSZAによる $F_{sun}(\lambda)$ への影響を考慮した。

$$SZA_{\text{function}} = \cos(SZA) \approx 1 - (0.01111 \times SZA)$$
 (2)

4.研究成果

波長 290-500 nm における $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ を決定するために,波長 290-510 nm における $\Gamma_{(aq)}$ の吸収ス ペクトルを測定した。また,本実験では,KI 水溶液の濃度は 0.10,0.15,0.20,0.25,0.30,0.35, 0.40,0.50,0.60,0.70 及び 0.80 M と変化させて吸収スペクトルを測定した。ここで, $\Gamma_{(aq)}$ の各 濃度に対して測定した $\Gamma_{(aq)}$ の吸収スペクトルから得られたそれぞれ波長 300,325,350 及び 375 nm における Beer-Lambert プロットを図 4 の挿入図として示した。なお,図 4 の挿入図における 直線は,各プロットのデータに対して線形最小二乗法によりフィットを行った検量線である。各 検量線より,波長 300,325,350 及び 375 nm における $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ をそれぞれ,1.5×10⁻²,7.7×10⁻³ 3,5.3×10⁻³ 及び 3.2×10⁻³ と推定した。波長 290-500 nm における正確な吸収スペクトルの形を得 るために,実験により得られたすべての吸収スペクトルを平均化した。さらに,その平均化した 吸収スペクトルの絶対値を,検量線により推定された波長 300,325,350 及び 375 nm における $\varepsilon_{iodide}(\lambda)$ の値を用いて補正した。結果として得られたモル吸収係数の単位 M⁻¹ cm⁻¹ として表され



図 4 室温, pH 5.6, DO 7.8 mg L⁻¹条件下で の波長 290-500 nm における I⁻(aq)のモル 吸収係数。挿入図は, I⁻(aq)の各濃度に対 して測定した I⁻(aq)の吸収スペクトルか ら得られた波長 300,325,350 及び 375 nm における吸光度のプロット。

た波長 290-500 nm における正確な I⁻_(aq)の吸収 スペクトルを図 4 に示す。

ために,I⁻(au)を含む水溶液にLED 光を照射した 後の波長 290-550 nm における吸収スペクトル を測定した。本実験の結果の一例として,波長 375 nm の LED 光を 5 分間隔で 0.50 M の KI 水 溶液 (pH 5.6 及び DO 7.8 mg L⁻¹) に照射した際 の吸収スペクトルを図5に示す。この図より, LED 光の照射時間増加に伴い,波長 353 nm 付 近の吸収が増加していることがわかる。上述の ように, この 353 nm における吸収の増加は L3 (10)の生成によるものであると考えられる。この ことより, LED 照射時間 (Δt), Δt の時間中に 生成した I_{3⁻(aq)}の濃度 (Δ[I_{3⁻(aq)})])と化学光量計 より決定した LED からの光子フラックス ${F_{\text{LED}}(\lambda)}$ は, $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ の間には以下の(3)式で示 した関係が存在することがわかる。



図 5 0.50 M の KI 水溶液 (pH 5.6 及び DO 7.8 mg L⁻¹)に波長 375 nm の LED 光を 5 分 間隔照射した際の吸収スペクトル。挿入 図は,同様の実験で得られる LED 照射光 子流量に対する波長 375,405,430,450 及び 470 nm の LED により生成した I_{3 (aq)}) の濃度のプロット。



図 6 pH 5.6 及び DO 7.8 mg L⁻¹ における、(1/ λ) に対する { $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ }^{1/3} のプロット。

$$\Phi_{\text{iodide}}(\lambda) \approx \left(\frac{2N_{\text{A}}}{\varepsilon_{\text{iodide}}(\lambda) \left[I_{(\text{aq})}^{*}\right]_{\text{exp}}}\right) \frac{\Delta[I_{3(\text{aq})}^{*}]}{F_{\text{LED}}(\lambda) \Delta t}$$
(3)

この式より, $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ を $[I_{3^-(aq)})]$ と $F_{\text{LED}}(\lambda) \Delta t$ のプロットの傾きから決定できることがわかる。 $F_{\text{LED}}(\lambda) \Delta t$ に対するそれぞれ波長 375,405,430,450 及び 470 nm の LED による $\Delta[I_{3^-(aq)})]$ のプロ ットを図 5 の挿入図として示す。この挿入図のデータの線形フィットを行い,得られた傾きから 式(7)を用いることにより,それぞれ 375,405,430,450 及び 470 nm における $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ を決定し た。また,波長 375 nm において,同様の実験を pH 及び DO の異なる条件で行うことで, $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ の pH 及び DO の依存性についても確認した。さらに,陽イオンの違いによる反応への影響は見 られないことが確認できたことなどから,海洋中でも実験と同様の $\Gamma_{(aq)}$ の光酸化反応が起こるこ とが予想された。これらの結果を用い,波長 290-500 nm における任意の波長での $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ を得 るために,光イオン化の量子収率と光照射波長についての以下の式で表される関係を用いて[9], 375,405,430,450 及び 470 nm における $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$ のデータに対してフィットを行った。

 $\{\Phi(\lambda)\}^{1/3} = (a)^{1/3} hc(1/\lambda) - (a)^{1/3} E_{\rm th}$ (4)

このプロットを図 6 に示す。図 6 におけるデータを線形フィットより,(4)式のパラメータである $a = (2.8^{+2.8}_{-1.7}) \times 10^{54}$ J⁻³ 及び $E_{th} = (63 \pm 75)$ kJ mol⁻¹を決定した。決定した a 及び E_{th} の値と内挿外挿法を用いることにより,地球表面において $\Gamma_{(aq)}$ の光酸化が起こる波長 290-500 nm に全ての波長における $\Phi_{iodide}(\lambda)$ を求めることができるようになった。

以上の実験で決定した 290-500 nm における $\varepsilon_{\text{iodide}}(\lambda)$ や $\Phi_{\text{iodide}}(\lambda)$, また,報告されている $F_{\text{sun}}(\lambda)$

の値[8]を用いることで, $I_{2(g)}$ の放出量は $1.8 \times 10^{-8} \times [I-(aq)]_{sea}$ M s⁻¹であると決定できた。次に,この決定した $I_{2(g)}$ の放出量を $1.8 \times 10^{-8} \times [I-(aq)]_{sea}$ M s⁻¹を CAM-Chem に実装した。その結果として得られた $I^{-}(aq)$ の光酸化反応からの $I_{2(g)}$ の年間平均放出フラックス(I_2 flux)のグローバルマップを図7に示す。図7より,赤道付近の低緯度地域において I_2 flux が大きいことがわかる。これは,低緯度地域の $[I^{-}(aq)]_{sea}$ が大きく[6], SZA



図7 I⁻_(aq)の光酸化過程からの I_{2(g)}生成機構による I_{2(g)}の年間平 均放出フラックスのグローバルマップ。

が小さいために太陽放射強度が大きいことが要因と考えられる。また, I_2 flux は太平洋やインド 洋においてその値が比較的大きく,最大で 15×10⁻¹⁵ kg s⁻¹ m⁻² に達した。さらに, I_2 flux は海洋 からの無機ヨウ素放出量の大部分を占める, $O_{3(g)} > I_{(aq)}$ の気液界面反応による無機ヨウ素の全球 年間放出フラックス[2]の約 1.6%であったが,太平洋やインド洋においては約 10%に達すること がわかった。加えて, $I_{(aq)}$ の光酸化反応による $I_{2(g)}$ の生成は, I_2 flux が大きい地域において対流圏 の $O_{3(g)}$ の破壊を引き起こし,それは太平洋において約 2%に達することがわかった。このような 地域では $O_{3(g)}$ の破壊が引き起こされることにより, $I_{(aq)}$ の光酸化反応の過程がより重要であると 考えられる。以上より,大気ヨウ素化学種の影響についてより正確なモデル計算を行うためには $I_{(aq)}$ の光酸化反応による $I_{2(g)}$ 生成を考慮しなければならないことを明らかにした。

最後に,実際の海洋条件のうち,水深などが与える影響などについてはまだ明らかにできていない部分があるため,それらを解明するために現在進行形で研究を引き続き行っている。

参考文献

- [1] C. E. Kolb, Nature 417, 597-598 (2002).
- [2] L. J. Carpenter, S. M. MacDonald, M. D. Show, R. Kumar, R. W. Saunders, R. Parthipan, J. Wilson, J. M. C. Plane, Nature GeoScience 6, 108-111 (2013).
- [3] Y. Miyake, S. Tsunogai, J. Geophys. Res. 30, 580-587 (1963).
- [4] V. W. Truesdale, Marine Chem. 104, 266-281 (2007).
- [5] A. D. Awtrey, R. E. Connick, J. Am. Chem. Soc., 73, 1842-1843 (1951).
- [6] R. Chance, et al., Environ. Sci.: Processes Impacts, 16, 1841-1859 (2014).
- [7] J. F. Lamarque, et al., Geosci. Model Dev., 5, 369-411 (2012).
- [8] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere., Academic Press, San Diego, (2000).
- [9] H. Koizumi, Japanese Soc. Synchrotron Radiat. Res. 7, 328-344 (1994).

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件)

1.著者名	4.巻
Kosuke Watanabe, Shohei Matsuda, Carlos A. Cuevas, Alfonso Saiz-Lopez, Akihiro Yabushita, Yukio	3
Nakano	
2.論文標題	5 . 発行年
Experimental determination of the photooxidation of aqueous I- as a source of atmospheric I2	2019年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Earth and Space Chemistry	669-679
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsearthspacechem.9b00007	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する
	•

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件) 1.発表者名

Kosuke Watanabe, Shohei Matsuda, Carlos A. Cuevas, Alfonso Saiz-Lopez, Akihiro Yabushita, Yukio Nakano

2.発表標題

Measurement of effective quantum yields for the photolysis of aqueous I- and estimation of atmospheric I2 emission rate

3 . 学会等名

2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference(国際学会)

4 . 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<u>6.研究組織</u>

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スペイン	Spanish National Research Council (CSIC)			