

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：33934

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K03746

研究課題名（和文）極域でのヨウ素活性化機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of iodine activation mechanism in polar regions

研究代表者

藪下 彰啓（YABUSHITA, AKIHIRO）

愛知工科大学・工学部・教授

研究者番号：70371151

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ウエッデル海において、生物放出のみでは説明できない高濃度のヨウ素(I₂)と一酸化ヨウ素ラジカル(IO)が観測されている。この観測結果は、無機化学反応など別の生成源があることを示唆している。そこで本研究ではこれらの発生源を明らかにするため、氷中でのヨウ化物イオン(I⁻)の光酸化反応、並びにI⁻を含む凍結した水溶液表面とオゾン(O₃)もしくは二酸化窒素(NO₂)との反応によって氷から放出されるヨウ素の計測を行った。結果は海水や雪氷などの氷中や表面での反応は極域でのヨウ素放出源になりうることを示唆していた。またヨウ素活性化機構を解明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヨウ素原子は微量ながら触媒サイクルにより対流圏オゾン濃度を減少させたり、エアロゾルを生成したりして気候に影響を与えている。極域で生物放出のみでは説明できない高濃度のヨウ素が観測されていたが、本研究により新たな放出源を明らかにすることができた。

氷表面上での不均一反応によって気相中に放出されたガス種の高感度計測装置を開発した。雪氷や海水での反応は、本研究の反応以外にも極域大気に影響を及ぼしているため今後の不均一反応機構の研究に役立つ。

研究成果の概要（英文）：High concentrations of iodine (I₂) and iodine monoxide radical (IO) have been observed in the Weddell Sea, which cannot be explained solely by biological releases. This observation suggests that there are other sources of production, such as inorganic chemical reactions. In this study, iodine compounds released from the photooxidation of iodide ions (I⁻) in ice and from the ice surface by the reaction of ozone (O₃) or nitrogen dioxide (NO₂) with the surface of frozen aqueous solutions containing iodide ions (I⁻) was studied in order to identify the source of these iodine compounds. The results suggested that reactions in/on ice, such as sea ice and snow ice, can be a source of iodine release in polar regions. The mechanism of iodine activation was elucidated.

研究分野：大気化学

キーワード：ヨウ素 環境 ヨウ化物イオン オゾン 二酸化窒素 キャピティリングダウン分光 不均一反応 氷 極域

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

ヨウ素は極域境界層での対流圏オゾン濃度減少に影響を及ぼしている。大気中に放出されたヨウ素(I_2)などのヨウ素種は光によって分解されヨウ素原子を生成し、オゾン(O_3)と反応することで一酸化ヨウ素ラジカル(IO)を生成する。 $IO(g)$ は反応性が高く、他のハロゲン種と反応することでさらに $O_3(g)$ を触媒的に破壊する。この他に $IO(g)$ は極域の大気中で水銀の酸化反応や微粒子生成にも影響を及ぼしている。

近年、ウエッデル海(南極大陸の南極半島とクイーンモードランドに挟まれた大湾)の海氷上と棚氷近傍で地上観測が行われ、高濃度の $I_2(g)$ と $IO(g)$ が観測されている。極域でのヨウ素種の主な放出源は海氷の裏などに生息している微細藻類などの生物由来である。しかし微細藻類などの放出量を元にシミュレーション計算を行ったところ、微細藻類による放出だけでは観測結果を再現することはできなかった^[1]。このことはウエッデル海に未知の無機的なヨウ素発生源がある事を示唆している。極域で観測されている高濃度 $I_2(g)$ と $IO(g)$ は、氷表面もしくはバルク氷での化学反応が関与していることが観測結果から推測できるが、その発生機構は不明である。このような未知の高濃度 $I_2(g)$ と $IO(g)$ 生成経路があることは、全球的な対流圏オゾン濃度の将来予測における障害となるため、早期に解明する必要がある。

2. 研究の目的

極域での未知の高濃度 $I_2(g)$ と $IO(g)$ の発生源を明らかにするため、室内実験において氷からの放出メカニズムの解明を目的とする。反応系としては、氷中でのヨウ化物イオン(I^-)の光酸化反応、ヨウ化物イオン(I^-)を含む凍結した水溶液表面と $O_3(g)$ もしくは二酸化窒素(NO_2)との反応によって氷表面から放出されるヨウ素の計測を行った。

3. 研究の方法

実験にはガラスでできた二重管の反応セルを用意し、内側にヨウ化ナトリウム(NaI)水溶液を入れ外側に冷媒を循環させることで水溶液を凍結させた。 NaI 水溶液の濃度は $1-10 \mu M$ に調整し、塩化水素(HCl)水溶液を用いて $pH 3$ に調整した。また溶存酸素の影響を確かめる実験を行う際は水溶液を調整後、窒素バブリングを行って溶存酸素を取り除いた。 NaI 水溶液の温度は冷媒の温度を変化させることで $253 K$ に調整した。 NaI 水溶液が $253 K$ になった後にブラックランプ(中心波長 $365 nm$)を用いて紫外光を3時間照射した。その後 $298 K$ の水道水を二重管の外側に循環させ NaI 水溶液を融解させた。 NaI 水溶液の温度が $298 K$ に到達してから15分後にCRDSを用いて $[I_2(g)]$ を測定した

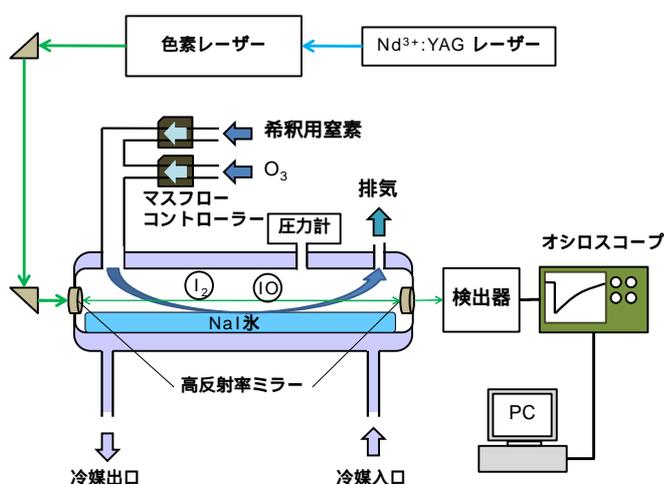


図1 $O_3(g)$ と NaI 氷との不均一反応研究用キャビティリングダウン分光装置

$O_3(g)$ との反応実験においても同様の二重管反応セル内で NaI 水溶液を凍結させた。 NaI 水溶液の濃度は $1-100 mM$ に調整し、水溶液の pH は $2-8$ に HCl 水溶液と水酸化カリウム(KOH)水溶液を用いて調整した。氷表面の温度は K 熱電対を NaI 水溶液の表面付近に設置し測定した。凍結した NaI 水溶液の温度は冷媒の設定温度を変化させることで $272-258 K$ に調整した。 NaI 水溶液が目的の温度で凍結し一定になった後に $O_3(g)$ を反応セル内に導入することで生成する $[I_2(g)]$ 、 $[IO(g)]$ をキャビティリングダウン分光法(CRDS)を用いて測定した。

$NO_2(g)$ との反応実験でも同装置を用いた。濃度調整したヨウ化カリウム(KI)水溶液を $268 K$ に冷却したガラスセル内で凍結した後、 $253 K$ まで温度を下げた。セル内に窒素ガスをパージし、真空ポンプで引くことでガラスセル内の圧力を $100 Torr$ まで下げて、CRDSによりベースラインを測定した。真空ポンプで排気しつつ、圧力を $100 Torr$ に保った状態で濃度調整した $NO_2(g)$ を流すことによって反応を開始した。反応開始時から5分おきにCRDSにより、気相中の $I_2(g)$ および $NO_2(g)$ 濃度の測定を行った。CRDSによる $I_2(g)$ 、 $NO_2(g)$ 濃度はヨウ素の吸収断面積が山と谷である二波長の β 値と吸収断面積を用いて連立方程式により算出した。また、算出した $I_2(g)$ 、 $NO_2(g)$ 濃度から既報の吸収断面積を使って計算した吸収スペクトルと測定した吸収スペクトルが一致していることから $I_2(g)$ 、 $NO_2(g)$ 以外で吸収に影響する気体はないことを確認した。

4. 研究成果

4.1 凍結した NaI 水溶液の光化学反応

図 2 に 10 μM、pH 3 の NaI 水溶液にブラックライト蛍光灯により紫外光を 3 時間照射した後、NaI 水溶液を融解させて測定した吸収スペクトルを示す。図 2 から文献値と比較して I₂(g) のスペクトルと実験により得られた吸収スペクトルが一致しており、今回の実験で I₂(g) が生成したことが分かる。図 2 から 530 – 540 nm の範囲では 532.8 nm の吸収が最も大きいので、これ以降の測定では 532.8 nm を用いて測定を行った。

図 3 は生成する [I₂(g)] と凍結させる前の水溶液の [NaI] の関係を表している。この実験でも凍結させる前の水溶液の pH は 3 で、紫外光は 3 時間照射した。図 3 から生成する [I₂(g)] は凍結する前の NaI 濃度と比例していることが分かる。

次に凍結させる前の水溶液の NaI 濃度を 10 μM、pH 3 とし、他の条件を変化させて行った実験結果の比較を図 4 に示している。実験は紫外光を照射しなかった実験、凍結させる前の水溶液を窒素バブリングさせることで溶存酸素を除去した水溶液を使用した実験、またこれら両方を行った実験、そして凍結させていない水溶液

に紫外光を照射した実験である。凍結した NaI 水溶液に紫外光を照射した [I₂(g)] は照射していない [I₂(g)] の 10 倍以上になった。また同様に紫外光を照射しても溶存酸素を除去していない実験の [I₂(g)] は溶存酸素を除去した実験の [I₂(g)] と比較すると 4 倍程度になった。さらに凍結していない NaI 水溶液に紫外光を照射してもほとんど I₂(g) は生成しなかった。よって I₂(g) 生成に紫外光、溶存酸素、凍結が必要であることが分かった。しかし I⁻ は可視光をほとんど吸収しない。ここで凍結した水溶液内の液相部分は極わずかであり、ほとんどの酸素は溶けることができず気泡となって閉じ込められてしまう。つまり凍結した水溶液内の結晶粒界では溶存酸素は常に飽和した状態にあると考えられる。この溶存酸素が水溶液内でハロゲン化物イオンと電荷移動錯体を形成する。この電荷移動錯体は紫外光を吸収することが報告されている^[2]。このため I⁻ は光化学反応により I₂ を生成する。以下に反応式を記す。I₂ は I₃⁻ が生成後 I⁻ と I₃⁻ との平衡反応により生成する。

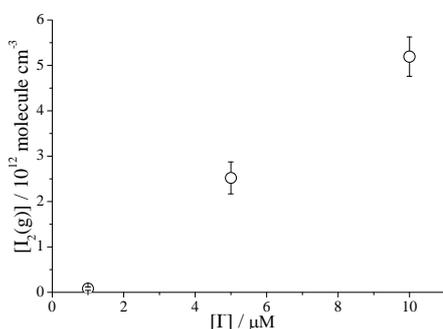
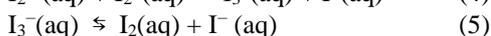
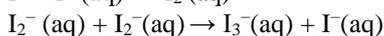
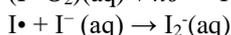
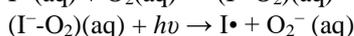


図 3 凍結させる前の水溶液の [NaI] に対して生成する [I₂(g)] の変化。濃度以外の実験条件は全て同じであり、凍結した NaI 水溶液に 3 時間紫外光を照射した後に融解させ、気相に放出された [I₂(g)] を測定している。紫外光照射中の温度は 253 K、融解させた後の水溶液の温度は 298 K、凍結させる前の水溶液は pH 3。

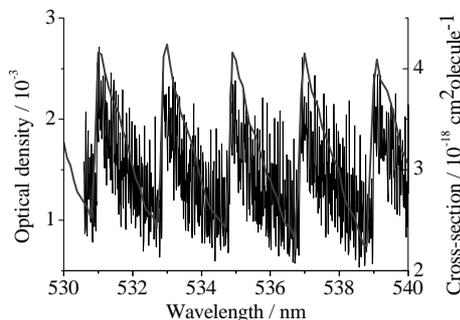


図 2 I₂(g) の吸収スペクトルと吸収断面積。黒色の線は実験により得られた吸収スペクトル(左軸)で灰色の線が I₂(g) の吸収断面積(右軸)の文献値²⁹。実験は凍結した 10 μM、pH 3 の NaI 水溶液に 3 時間紫外光を照射した後に融解させ、気相に放出された I₂(g) 濃度を測定している。紫外光照射中の温度は 253 K、融解させた後の水溶液の温度は 298 K。

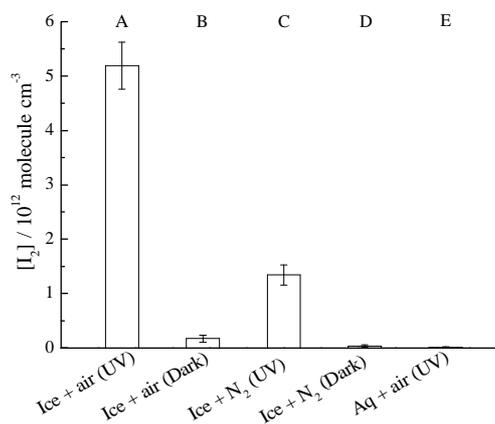
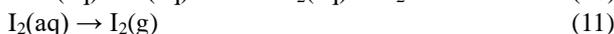
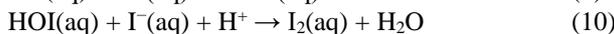
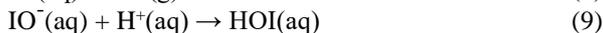
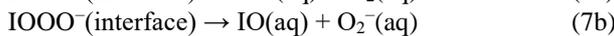
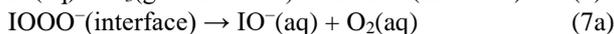
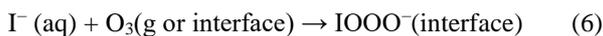


図 4 様々な実験条件の違いによる [I₂(g)] の変化。全ての実験において 10 μM、pH 3 の NaI 水溶液を使用した。253 K で紫外光を 3 時間照射するか、照射せずに 3 時間放置した水溶液を 298 K で溶解させ測定を行った。A 紫外光照射した凍結水溶液、B 照射していない凍結水溶液、C 溶存酸素を除去し紫外光を照射した凍結水溶液、D 溶存酸素を除去し紫外光照射していない凍結水溶液、E 紫外光照射した凍結させていない水溶液の結果をそれぞれ示している。

4.2 凍結したヨウ化ナトリウム水溶液とオゾンの不均一反応

凍結した NaI 水溶液と凍結していない液体 NaI 水溶液に $O_3(g)$ を導入した時の $[I_2(g)]$ と $[IO(g)]$ を測定した。凍結 NaI 水溶液は液体 NaI 水溶液と比較して $[I_2(g)]$ の最大値が約 10 倍に、 $[IO(g)]$ の最大値が約 5 倍になった。 $[I_2(g)]$ と $[IO(g)]$ の最大値が大きくなった原因は温度などの他の条件をそろえているため水溶液の凍結が反応に影響したと考えられる。これまでの凍結が及ぼす反応への影響に関する研究では、主要な要因は凍結による濃縮効果であると報告されている。塩を含む水溶液を凍結させると、共晶点以上では凍結した水溶液内は氷の相と塩を含む水溶液の二相に分かれる^[3]。よって凍結した NaI 水溶液表面には I^- が濃縮した液相が存在し、 $O_3(g)$ との不均一反応が促進されたと考えられる。凍結前の水溶液の pH を変えて測定した $[I_2(g)]$ と $[IO(g)]$ の結果から考察した反応機構を以下に示す^[4]。



4.3 凍結したヨウ化ナトリウム水溶液と二酸化窒素の不均一反応

$d[I_2(g)]/dt$ 測定方法を確立し、 $I_2(g)$ 放出の $[KI]$ 、 $[NO_2(g)]$ 、氷表面温度、KI 水溶液の pH の影響を示した。反応前後の化学種の変化から反応機構を推察した。

5 . 参考文献

[1] Atkinson, H. M., *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, 12, 11229.

[2] Navon, G., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 969.

[3] Kahan, T. F., *et al.*, *Accounts Chem. Res.*, **2014**, 47, 1587.

[4] Sakamoto, Y., *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **2009**, 113, 7707.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuda Shohei, Yamazaki Motoki, Harata Akira, Yabushita Akihiro	4. 巻 47
2. 論文標題 CO ₂ formation yields from different states of CO adsorbed on amorphous solid water under 157 nm photoirradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 468 - 471
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.171121	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 松田晶平, 山崎元気, 原田明, 藪下彰啓	4. 巻 39
2. 論文標題 氷表面に吸着したCOの真空紫外光脱離	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 総合理工学報告	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15017/1913928	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 藪下彰啓	4. 巻 9
2. 論文標題 積分球を用いたキャピティリングダウン分光法	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ぶんせき	6. 最初と最後の頁 398-399
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Kosuke, Matsuda Shohei, Cuevas Carlos A., Saiz-Lopez Alfonso, Yabushita Akihiro, Nakano Yukio	4. 巻 3
2. 論文標題 Experimental Determination of the Photooxidation of Aqueous I ⁻ as a Source of Atmospheric I ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry	6. 最初と最後の頁 669 ~ 679
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsearthspacechem.9b00007	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Azahar Fatin Hazwani M., Mitra Sourav, Yabushita Akihiro, Harata Akira, Saha Bidyut Baran, Thu Kyaw	4. 巻 143
2. 論文標題 Improved model for the isosteric heat of adsorption and impacts on the performance of heat pump cycles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Thermal Engineering	6. 最初と最後の頁 688 ~ 700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.applthermaleng.2018.07.131	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 上田哲也, 原田明, 藪下彰啓
2. 発表標題 氷表面上でのヨウ化物イオンと二酸化窒素の反応
3. 学会等名 キャピティールリングダウン分光法ユーザーズミーティング(第2回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 劉志鵬, 徳永直也, 藪下彰啓, 原田明
2. 発表標題 氷表面におけるCHBr ₃ 生成反応解明に向けた実験装置の製作
3. 学会等名 九州分析化学若手の会 第36回若手研究講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上田哲也, 原田明, 藪下彰啓
2. 発表標題 CRDSを用いた氷表面反応によるヨウ素放出量の測定
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田哲也, 江波進一, 中野幸夫, 原田明, 藪下彰啓
2. 発表標題 気体NO ₂ と凍結したK I水溶液の不均一反応
3. 学会等名 第26回大気化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高原優, 上田哲也, 山田秀尚, 江波進一, 原田明, 藪下彰啓
2. 発表標題 二酸化炭素分離・回収技術に使用されるエタノールアミンとオゾンの水溶液中での反応速度
3. 学会等名 第26回大気化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田哲也, 中野幸夫, 原田明, 藪下彰啓
2. 発表標題 二酸化窒素と凍結したヨウ化カリウム水溶液によるヨウ素生成反応
3. 学会等名 第25回大気化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藪下彰啓, 上田哲也, 中野幸夫, 原田明
2. 発表標題 氷表面上でのヨウ化物イオンと酸性ガスの反応によるヨウ素放出
3. 学会等名 第12回 大気・雪氷・海洋間の物質循環と極域への物質輸送に関する研究小集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藪下彰啓
2. 発表標題 水中での(光)化学反応を調べる実験方法について
3. 学会等名 第11回 大気・雪氷・海洋間の物質循環と極域への物質輸送に関する研究小集会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高原優、山田秀尚、江波進一、原田明、藪下彰啓
2. 発表標題 エタノールアミンとオゾンの水相での反応分析
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水上渉, 藪下彰啓, 原田明, 青木百合子
2. 発表標題 H2Oを介したO2・I-間の電荷移動励起についての理論的研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kosuke Watanabe, Shohei Matsuda, Carlos A. Cuevas, Alfonso Saiz-Lopez, OAkhiro Yabushita, Yukio Nakano
2. 発表標題 Measurement of effective quantum yields for the photolysis of aqueous I ⁻ and estimation of atmospheric I ₂ emission rate
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Symposium and 15th IGAC Science Conference
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 数下彰啓
2. 発表標題 海洋中でのヨウ化物イオン光化学反応による大気中へのヨウ素の放出速度
3. 学会等名 第10回 大気・雪氷・海洋間の物質循環と極域への物質輸送に関する研究小集会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_07/

6. 研究組織		
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	CSIC		
インド	Indian Institute of Technology		