

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22241009

研究課題名(和文)短寿命代替フロン物質の地球温暖化ポテンシャル新指標の開発

研究課題名(英文)Development of a new index of global warming potential for short-lived replacement compounds for CFCs

研究代表者

今須 良一 (Ryoichi, Imasu)

東京大学・大気海洋研究所・准教授

研究者番号：40334255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：有力なフロン代替物質であるヒドロフルオロエーテル(HFE)とヒドロフルオロオレフィン(HFO)などについて、実験的にラジカルとの反応速度を推定し、大気中寿命をスケーリングにより求め、地球温暖化ポテンシャル(GWP)の値を再評価した。一方、大気大循環モデルを基礎にした物質輸送モデルを改良し、これらの物質の大気中濃度分布と放射強制力を計算した。その結果を元に、全球で定常濃度になった状態で、地域ごとの放射強制力を積算した値を、短寿命物質についてのより適切なGWP指標とすることを提案した。

研究成果の概要(英文)：Most acceptable candidates as replacement compounds for chlorofluorocarbons (CFCs) are hydrofluoroethers (HFEs) and hydrofluoroolefins (HFOs). Rate constants of reaction of these chemical species with OH radical were determined by laboratory experiments. Based on these constants, atmospheric lifetimes of the compounds were estimated and global warming potentials (GWPs) were updated. On the other hand, chemical transport model based on a global circulation model (GCM) have been developed to calculate the global distribution and radiative forcing of these replacement compounds in the atmosphere. After achieving a stable state in concentration of the compounds in interest, globally integrated radiative forcing can be evaluated. We propose, as a conclusion, to use these values as a new measure to represent more reliable climate impacts of replacement compounds which have shorter lifetimes in the atmosphere.

研究分野：大気物理学

キーワード：代替フロン 放射強制力 地球温暖化係数 環境技術 気候変動 気象 GWP

1. 研究開始当初の背景

モントリオール議定書や京都議定書などの国際条約によりオゾン層破壊や地球温暖化に影響のあるクロロフルオロカーボン(CFC)やその代替物質であるヒドロフルオロカーボン(HFC)など、いわゆるフロン類は全廃や削減することが決められた。これを受けて1990年代初め頃から、オゾン層にも温暖化にも影響を及ぼさない新たな代替物質の開発が行われた。その最も有力な候補がエーテル系化合物であるヒドロフルオロエーテル(HFE)である。日本においても、当時の通称産業省が主導する形でHFEの生産技術の開発が行われた。一方で、これら新規化合物の環境影響評価は国立の研究機関が協力する形で行われ、本研究提案の研究代表者らが新規化合物の地球温暖化ポテンシャル(GWP: Global Warming Potential)の計算を行った(Imasu et al., 1995)¹⁾。その結果は世界気象機関(WMO)の報告書²⁾に引用され、さらに“気候変動に関する政府間パネル(IPCC)”の第3次報告書(TAR)、第4次報告書(AR4)に掲載され、各種方面で引用されてきた。

しかし、元々GWPは大気寿命が長く、世界的に一様に分布する物質についてのみ計算が妥当とされる指標であり、寿命が数年と短い物質と同じ手法を用いて地球温暖化への影響を評価することは問題であると指摘されてきた。

さらに、現在の評価値の元になっているImasu et al. (1995)¹⁾の論文に掲載されたHFEの大気寿命を決める主たる分解プロセスであるOHラジカルとの反応係数について、当時まだ実測手法が確立していなかったこともあり、分子軌道法に基づく理論計算値が採用された。その後の研究により、この計算値と実際の測定値とでは、大きいもので5倍程度の違いがあり、GWP値にもそのまま直結するため、実測に基づく大気寿命の再評価と、GWP値の再計算が強く求められてきた。

一方、近年、大気中での物質の濃度分布を予測するためのモデルの開発は大きく進展し、気候モデルなどをベースにした3次元物質輸送モデルが利用できる環境となった。しかし、HFEなどの物質についての濃度予測計算などはほとんど行われておらず、実測の反応係数と最新の物質輸送モデル計算を組み合わせたGWP評価は、これまでほとんど試みられていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、有力な代替フロン物質であるヒドロフルオロエーテル(HFE)に加え、近年注目されている新規開発物質であるヒドロフルオロオレフィン(HFO)とパーフルオロオレフィン(PFO)について、その主な分解プロセスであるOHラジカルとの反応係数を測定し、GWPの再評価を行う。また、これら短寿命物質に適用できる3次元物質輸

送モデルを開発し、これらの物質の大気中予測濃度分布と放射強制力を計算する。その結果を元に短寿命物質の気候影響をより正確に表す新指標を考案し、これまでに報告されたGWP値との比較を行う。

3. 研究の方法

(1)大気中寿命を決める反応係数の測定：Imasu et al. (1995)¹⁾に掲載されたHFEについて、OHラジカルとの反応係数を実測する。これには、クリスタルチャンバーと紫外線OH発生器を使用し、いわゆる相対法³⁾にて測定を行う。純度の高いサンプルが購入できない場合には、その精製により純度を高めてから使用する。

(2)赤外分光データの測定：評価対象物質の温室効果量計算の基礎になる赤外吸収スペクトルについて、データが得られていない物質について実測を行う。測定にはフーリエ型赤外分光器(FT-IR)を用いる。波数分解能は約 1.0 cm^{-1} である。得られた結果は、世界の研究者が利用できるようデータベース化する。

(3)3次元物質輸送モデルの開発と大気中濃度予測計算：HFEなど大気中において短寿命な物質の濃度分布計算を行うための3次元物質輸送モデルを開発する。このモデルは、大気大循環モデルNICAMを基礎にした二酸化炭素輸送計算モデル(NICAM-TM⁴⁾)をベースに、HFEの分解プロセスを新たに組み込むことでHFE濃度分布を計算できるよう改良する。このモデルを用い、実測されたOHラジカルとの反応係数、および、赤外分光データを取り入れて、HFEの世界的な予想濃度分布と放射強制力の計算を行う。

(4)新指標の考案と考察：3次元物質輸送モデルにより計算されたHFEの濃度分布と放射強制力の空間分布データに基づき、気候影響をより正確に表す新指標を考案し、これまでに報告されたGWP値との比較を行う。

4. 研究成果

(1)大気中寿命を決めるOHラジカルとの反応係数の測定：本研究では、4種類のHFE、6種類のHFO、2種類のPFOについて測定を行った。課題提案時点においては、主要なHFEについてメーカー等がサンプルを保持していたが、採算性の問題から同物質の生産を中止するメーカーが相次ぎ、入手できる純度の高いサンプルは4種に留まった。一方、今後利用が期待されるHFOについては、最近になり純度の高いサンプルが販売されるようになってきたため、多くの物質について測定を行うことができた。

HFEについての測定結果を表1に示す。このうち、比較的分子量の小さい物質については、OHとの反応係数は分子軌道法に基づく理論計算値よりもが2桁ほど大きく、その結

表 1

Compounds	$10^{-12} \times A$ ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ea/R (K)	Lifetime(new) (year)	Lifetime(old) (year)
HFE-263fb2	4.54	540	6.0×10^{-2}	0.1
HFE-365mcf2	3.61	430	4.9×10^{-2}	0.11
HFE-449mccc	2.06	1530	4.9	-
HFE-449mmyc	2.32	1560	5.0	-

表 2

Compounds	$10^{13} \times k$ (298 K) ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$10^{13} \times A$ ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ea/R (K)
Cyclo-CF=CFCF ₂ CF ₂	0.379 ± 0.011	3.15 ± 0.93	630 ± 90
Cyclo-CH=CFCF ₂ CF ₂	0.615 ± 0.016	4.60 ± 1.31	600 ± 80
Cyclo-CH=CHCF ₂ CF ₂	1.73 ± 0.03	3.28 ± 0.57	190 ± 50

表 3

Compounds	Lifetime (year)	GWP (100year TH)
Cyclo-CF=CFCF ₂ CF ₂	1.02	119
Cyclo-CH=CFCF ₂ CF ₂	0.63	76
Cyclo-CH=CHCF ₂ CF ₂	0.19	20

(2)赤外分光データの測定：

本研究では、17 種類の HFO、5 種類の PFO について測定を行った。測定した評価対象物質のうち、HFO についての赤外吸収スペクトル例を図 1 に示す (Jia et al, 2013)。Imasu et al. (1995) において用いられた赤外吸収スペクトルを含め、すべて JCAM-DX フォーマットにて保存されたものを、吸収断面積の単位に変換し、すべてテキストデータとしてデータベース化した。これらについては、外部の研究者から利用の要望が出された場合、その測定精度等について詳細に説明し、利用に適するとした場合にデータを提供している⁴⁾。

(3) 3次元物質輸送モデルの開発と大気中濃度予測計算：

HFE など大気中において短寿命な物質の濃度分布計算を行うため、3次元物質輸送モデルを開発した。このモデルでは、大気大循環モデル NICAM を基礎にした二酸化炭素輸送計算モデル (NICAM-TM⁴⁾) をベースに、HFE の分解プロセスとして OH との化学反応取り入れた。OH の濃度分布の設定などは、国際的な物質輸送モデルの研究コミュニティである TransCom のプロトコルに従った⁶⁾。大気中の物質の輸送プロセスの評価と最適化には²²²Rn の輸送計算結果を用い、また、OH ラジカルとの反応による評価対象物質の分解速度については、メチルクロロフォルム (MCF) の分解速度を指標にして評価を行った。評価対象物質の発生量 (地表フラックス) については、多くの物質が HFC-134a の代替として用いられることから、2000 年時点での同物質の放出量を基準に重量ベースで換算して、年間総放出量を $5.6 \times 10^8 \text{ kg/year}$ とした。相対的な濃度分布は、EDGAR 32FT2000⁷⁾を用いた。これらの設定のもと

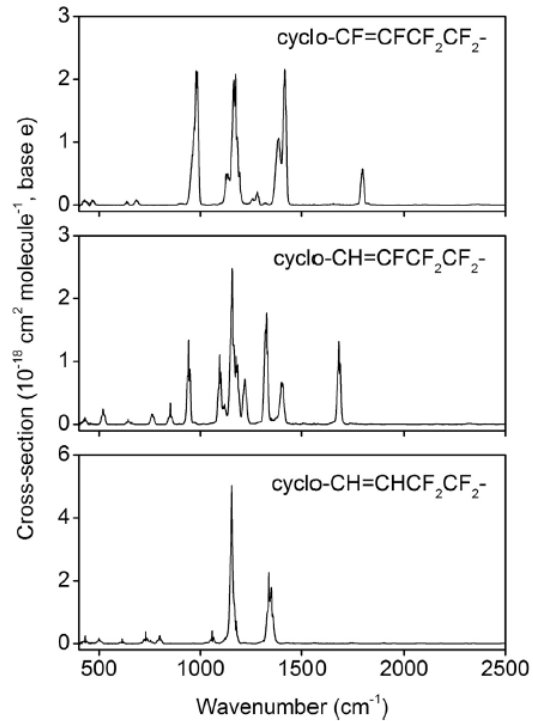


図 1 HFO の赤外吸収断面積の例

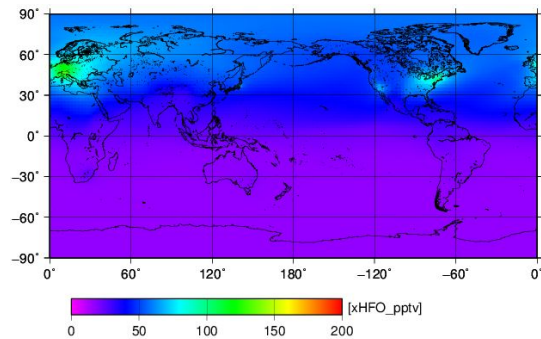


図 2 物質輸送モデル NICAM-TM により計算された大気中寿命 0.25 年の HFO の濃度分布 (年平均値)

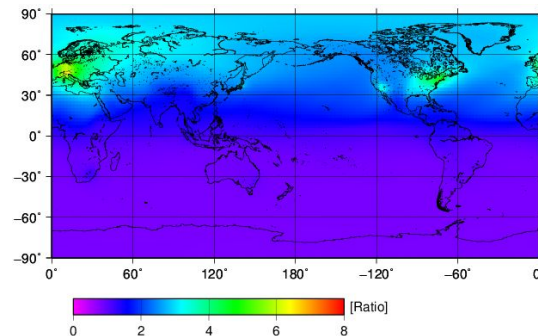


図 3 HFO の大気中濃度を全球一様とした場合とモデル計算濃度を用いた場合の放射強制力の比の値

で計算された HFO の濃度の全球分布 (年平均値) の例を図 2 に示す。これは、スケ

ーリング法による大気寿命が 0.25 年と推定される物質についての計算結果であり、鉛直積算濃度で表してある。計算期間は、大気中の物質の総量がほぼ一定になる 5 年間であり、最後の 1 年分を濃度の年内変動を示すデータとして取り出した。ここでは、対象物質を HFO としたが、モデル内では OH との反応係数のみで物質が特徴付けられるため、同じ反応係数を持つ HFE や PFO についても同様の結果となる。

これらの濃度分布を元に、放射強制力の計算を、気象場へのフィードバックを入れないオフライン計算で行った。その結果について、大気中で一様に気体が分布している場合との比を計算した結果を図 3 に示す。この計算においては、陸上の日中において、地表面温度が 2m 高気温よりも日内変動の最高値として平均で 10 ほど高いことによる効果を考慮してある。

(4)新指標の考案と考察

図 2 に示したように、大気寿命が 1 年程度以下の物質については、南北半球の濃度には極端な差があり、特にその多くが発生源の近くであるヨーロッパ、アメリカ、東アジアに偏在している。そのため、図 3 に示したように放射強制力にも大きな偏りが生じている。また、評価対象物質の発生量に季節変化が無いとしても、分解反応を引き起こす OH ラジカル濃度は熱帯対流圏中部でピークとなり、その分布が季節変化することから、物質の発生源に偏りがあると、両者の兼ね合いによりその大気中濃度に季節変化が現れる。これを反映して、放射強制力についても、季節変化が生じることになる。

これらのことを考慮して、大気中寿命が数年程度よりも短い HFE や HFO などの物質については、大気中濃度が年間値として定常状態になった後の 1 年間分について、地域ごとの放射強制力を時空間平均した値をもって、その物質の瞬時放射強制力とし、その値をもって GWP に替わる指標として気候影響を表すことが妥当と考えられる。この場合、GWP の計算における積分時間 (ITH: Integrated Time Horizon) の概念としては、 $ITH = \tau$ としたことと同等となるため、指標としては評価対象物質について、ITH によらず 1 つの固有の値となる。

これらの効果が長期的に与えられた場合、実際の地球全体の気候や地域気象に与える影響については、物質濃度と放射強制力のフィードバックの効果を評価できる物質輸送のオンラインモデルと気候モデルを用いて行う必要がある。また、HFO などが偏在する先進国付近、特に都市部においては、各種大気汚染物質の光化学反応の影響で、大気中の OH 濃度が本研究で用いたような気候値とは大きく異なる可能性がある。これにより、HFO の大気中寿命、ひいては、その放射強制力も変化することから、都市部での HFO の正確

な濃度予測のためには、都市大気の複雑な光化学反応過程を取り入れた大気輸送モデルが必要となる。さらに、本研究では、評価対象物質の海洋や雲・雨への溶け込み(加水分解)による除去プロセスを考慮していない。これは、これらの物質の水への溶け込み速度(ヘンリー定数)や加水分解速度が測定されていないからである。そのため、ここでの計算は、物質の大気中寿命を過大評価している可能性がある。これらはいずれも、今後検討を要する課題であると言える。

<引用文献>

Imasu R. et al., Radiative effects and halocarbon global warming potentials of replacement compounds for chlorofluorocarbons. *J. Meteor. Soc. Japan*, 73, 1123-1136, 1995.

WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998.

Chen, L. et al., Kinetics of the gas-phase reaction of $CHX=CFX$ ($X=H, F$) with OH (253-328 K) and NO₃ (298 K) radicals and O₃ (236-308), *Int. J. Chem. Kinet.* 42, 619, 2010.

Niwa, Y. et al., Imposing strong constraints on tropical terrestrial CO₂ fluxes using passenger aircraft based measurements, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2012JD017474, 2012.

Hodnebrog, Ø. et al., Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review, doi: 10.1002/rog.20013, 2013.

Patra P. K. et al., TransCom model simulations of CH₄ and related species: linking transport, surface flux and chemical loss with CH₄ variability in the troposphere and lower stratosphere. *Atmos Chem Phys*, 11 : 12813-12837.

Olivier J. G. J. et al., Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970-2000 and spatial distribution of key sources in 2000. *Env. Sc.*, 2 (2-3), 81-99. doi: 10.1080/15693430500400345, 2005.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Chen, K. L., et al., Kinetics and mechanism of gas-phase reactions of n-C₄F₉OCH₃, i-C₄F₉OCH₃, n-C₄F₉O(O)H, and i-C₄F₉O(O)H with OH radicals in an environmental reaction chamber at 253-328 K, *Chem. Phys. Lett.*, 514, 207-213, Doi:10.1016/j.cplett.2011.08.049, 2011.

Jia, X., L. Chen, J. Mizukado, S. Kutsuna, and K. Tokuhashi, Rate constants for the gas-phase reactions of cyclo-CX=CXCF₂CF₂ (X = H, F) with OH radicals at a temperature range of 253 to 328 K, *Chem. Phys. Lett.*, doi: 10.1016/j.cplett.2013.04.020, 2013.

〔学会発表〕(計 10 件)

徳橋和明、陳亮、他、含フッ素不飽和化合物の大気寿命評価、産総研環境・エネルギーシンポジウム、H24年02月22日、つくば

Imasu, R., Retrieval of minor constituents using GOSAT TANSO-FTS thermal infrared (TIR) data, IWGGMS, June 17 2012, California, USA.

Imasu, R. et al., Minor gas concentrations and cloud properties retrieved from TANSO-FTS/GOSAT spectra, Inter. Sympo. on Atmos. Rad. Dynam. (ISARD-2013), June 24-27, St. Petersburg, Russia, 2013. (Invited)

Imasu, R., L. Chen, M. Tamura, et al., Global warming potentials and radiative effects of chlorofluorocarbon (CFC) replacements, hydrofluoroethers (HFEs) and hydrofluoroolefins (HFOs), International Symposium on Atmospheric Radiation and Dynamics 2015 (ISARD-2015), June 23, 2015, St. Petersburg, Russia. (Invited)

〔図書〕(計 2 件)

今須良一(共著), “基礎からわかるリモートセンシング”, 日本リモートセンシング学会編, 理工図書株式会社, ISBN978-4-8446-0779-3, 2011.

今須良一(共著), 日本地球化学会編, 「地球と宇宙の化学事典」, 朝倉書店, 2011.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今須 良一 (IMASU, Ryoichi)
東京大学・大気海洋研究所・准教授
研究者番号: 4 0 3 3 4 2 5 5

(2) 研究分担者

齋藤 尚子 (Saitoh, Naoko)
千葉大学・環境リモートセンシング研究センター・助教
研究者番号: 5 0 3 9 1 1 0 7

田村 正則 (TAMURA, Masanori)
産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・主任研究員
研究者番号: 4 0 3 5 7 4 8 9

陳 亮 (CHEN, Liang)
産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・主任研究員
研究者番号: 7 0 3 7 1 0 6 0