

氏名	忽那周三
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	論理博第1365号
学位授与の日付	平成11年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Laboratory study on tropospheric removal processes of halocarbons by the reaction on solid particles (固体粒子上の反応によるハロカーボン類の対流圏除去過程に関する実験室研究)

論文調査委員 (主査) 教授 廣田 襄 教授 鷲田 伸明 教授 梶本 興 亜

論文内容の要旨

本申請論文は、ハロカーボン類の固体粒子上の不均一反応について実験室研究を行い、その対流圏除去過程としての重要性を示した論文である。化学物質の大気中からの化学的な除去過程には、OH との反応や太陽光による光分解などの均一過程や雨などの水や土壌などの固体粒子が関与した不均一過程がある。化学物質の環境への影響を明らかにするためには、それぞれの過程について速度と生成物を明らかにしなければならない。本申請論文では、ハロカーボン類のような比較的安定な化合物についてこれまで重要でないと考えられてきた固体粒子上の反応が環境条件で起きていることを示唆する反応系を見出し、反応条件を明らかにした。固体粒子として、実際の土壌または土壌起源の無機エアロゾル(ダスト)の構成成分から二酸化チタンと粘土鉱物を対象に選び、閉鎖循環式反応装置を用いて、以下の4種類の反応が進むことを見出している。

第一に、成層圏オゾン層破壊を引き起こすとして規制されているトリクロロフルオロメタンと種々の固体粒子の反応を調べ、対流圏に到達する太陽光の波長領域(> 300 nm)の光照射による不均一光分解速度を求めた。また、土壌などの固体粒子に加熱真空等の前処理をした場合、常温でトリクロロフルオロメタンが分解または四塩化炭素とジクロロジフルオロメタンに不均化する事および不均化反応が水分により阻害されることを明らかにした。実験で得た反応速度などから、砂漠地表面上の反応がトリクロロフルオロメタンの対流圏除去機構またはジクロロジフルオロメタンの生成機構になる可能性を示した。

第二に、新規冷媒候補物質である一連のメチルパーフルオロエーテルについて、二酸化チタン上の不均一光分解反応を調べ、対流圏に到達する太陽光の波長領域(> 300 nm)の光照射によりメチルパーフルオロエーテルが室温で光分解することを見いだした。長光路セルとFTIRを用いて、カルボニルフルオライドなどの酸フルオライドを含む分解生成物を明らかにした。また、二酸化チタンへの吸着量と光分解初期速度をあわせて測定することにより、光分解速度が吸着量または気相分圧の平方根に比例することが判明した。この分圧依存性と実験で求めた吸着平衡定数およびみかけの表面反応速度定数を用いて大気中除去速度を見積もり、二酸化チタン上の光分解反応は、メチルパーフルオロエーテルの大気濃度が低い場合には有意であるが、10 pptv 以上のメチルパーフルオロエーテルの大気濃度では重要でないことを示した。

第三に、対流圏 OH 濃度分布推定の基準となっているメチルクロロホルム(1,1,1-トリクロロエタン)について、4種類の粘土鉱物上の不均一反応を調べ、アロフェンおよびハロイサイト上で、接触反応により 313 K で塩化水素脱離反応が進み、1,1-ジクロロエテンが生成することを見出した。反応速度の粘土鉱物前処理温度、相対湿度および反応温度依存性を調べ、反応が環境条件下でも進むことを明らかにした。反応速度の逆数とメチルクロロホルムの初期分圧が直線関係にあることを示し、313 K におけるアロフェンおよびハロイサイト上の反応確率の下限値を、それぞれ 4.0×10^{-9} および 1.3×10^{-8} と求めた。地表面に含まれる粘土鉱物上での反応による大気寿命を推定し、地表面での除去が有意になり、ALE/GAGE による大気中の OH 濃度分布推定方法を見直す必要性を示した。

第四に、地下水汚染を引き起こすテトラクロロエテンなどクロロエテン類について、粘土鉱物上の不均一光反応を調べ、ハロイサイト上で不均一光分解すること、および不均一光分解は一定の誘導期間後急速に進むことを見出した。拡散反射 UV-VIS 測定により、ハロイサイト上に吸着したテトラクロロエテンが気相中にはない吸収を 310 nm 近傍にもつことを明らかにし、粘土鉱物表面の電場下で生成するテトラクロロエテンと酸素の電荷移動錯体の光吸収であると推定した。光分解反応は、この吸収により開始され、分解で生成した塩素原子との反応により加速されると考察している。エテンを塩素原子捕捉剤として加えて実験を行い、一定の誘導期間後反応が急速に進むのは分解で生成した塩素原子の攻撃による自己触媒的な反応によること、および塩素原子との反応は気相だけでなく、表面や細孔内で起きていることを明らかにし、環境中でも有意であることを示している。

これら 4 種類の実験結果により、対流圏におけるハロカーボン類の除去に関わる固体粒子の活性発現の機構として、成分金属酸化物の光触媒活性、粘土鉱物などの固体酸点、粘土鉱物への吸着による吸収波長シフト、分解で生成する塩素原子の攻撃の 4 つの機構を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

大気中除去過程を明らかにすることは、地球温暖化や健康への影響などを評価するために必要であり、大気化学の主要な分野である。本申請論文では、従来重要でないと考えられてきた無機エアロゾルなど固体粒子上のハロカーボン類の対流圏除去機構について、室内実験を行い、環境温度で進行する 4 種類の反応を見出し、大気中寿命を評価して、有意な対流圏除去機構となる可能性を示している。

第 1 番目の反応として、トリクロロフルオロメタンについて種々の固体粒子上での反応を検討している。加熱真空等の前処理をした土壌粒子などで、常温においてトリクロロフルオロメタンがジクロロフルオロメタンと四塩化炭素に不均化するこをはじめて明らかにしたことは、それまで報告されていた土壌粒子などでの分解反応の機構を示唆する重要な成果である。しかし、実験結果から大気寿命を推定する考察では、反応速度の分圧依存性や前処理の依存性などが欠けており、その推定は十分ではない。また、分解生成物について、カルボニルフルオライドなどガスクロマトグラフでは分析できない化合物が生成しているかどうか、判別できていない。

本申請論文では、第 1 番目の反応で明らかになった実験方法の問題点を解決するために、閉鎖循環式反応装置を改良して、第 2～4 番目の反応について検討を行っている。主な改良点は、多重反射セルと FTIR による測定系の採用、大気圧下で空気を流通しながらの加熱処理・加湿処理、吸着量と反応速度の同時測定などである。改良の結果、より環境に適用可能な反応速度などの実験結果を得ることを可能としている。

第 2 番目の反応として、現在第三世代の冷媒等として開発が進められているメチルパーフルオロエーテルの二酸化チタン上での光分解について検討している。カルボニルフルオライドなどの種々の酸フルオライドや酸フルオロエステルなどの分解生成物を多重反射セルと FTIR により高感度に定量している。また、重要な成果として、光分解の初期速度がメチルパーフルオロエーテルの吸着量または分圧の平方根に比例することをはじめて見いだしている。この依存性は、主要な大気中除去機構である OH との反応がメチルパーフルオロエーテルの分圧に対し 1 次の依存性を示すことから、メチルパーフルオロエーテルの大気濃度が低いほど二酸化チタン上の光分解による除去が相対的に重要であることを意味しており、大気化学的に重要な結果である。ただ、その反応機構スキームの考察は推定でとどまっており、反応中間体を検出することなどにより検証することが必要である。

第 3 番目の反応として、粘土鉱物上のメチルクロロホルムの塩化水素脱離反応を検討している。検討した 4 種類の粘土鉱物間で反応活性に大きな違いがみられ、ハロイサイトおよびアロフェンで高い反応活性がみられたことは興味深い。反応活性の違いを粘土鉱物の物理的な性質と関連づけた考察を行っているが、化学的な性質との関連づけも今後検討すべきである。反応活性の高いハロイサイトとアロフェンについて、前処理温度、反応温度、相対湿度などの依存性を調べ、この反応が環境中でも起きることを明らかにしたことは、重要な成果である。さらに、反応確率の下限値を与えており、見いだした反応は、メチルクロロホルムの大気寿命を見直す必要性を示している。見直されるかどうかについては、モデル研究の成果を待たなければならないが、本申請論文ではモデル計算に必要なデータを供給している。メチルクロロホルムの大気寿命が見直されることになれば、メチルクロロホルムの大気寿命が基準となって推定されている対流圏の OH 濃度分布が見直され

ることであり、多くの化合物の大気寿命を見直すことにつながる大気化学全般にわたる重要な成果である。

第4番目の反応として、粘土鉱物上でのテトラクロロエテンなどのクロロエテン類の光反応を検討している。ハロイサイト上でテトラクロロエテンなどが不均一光分解をすることをはじめて見いだしている。また、吸着により300 nm以上の領域に新しい吸収をもつことや分解で生成した塩素原子との反応が表面または細孔内で起きることを明らかにした。分解生成物、濃度依存性など、再現性のよい実験結果を得ているが、光分解反応が誘導期間をもつことの考察は定性的であり、より定量的な考察が必要である。反応機構をより詳しく調べ、見いだされた反応が他の化合物の光分解にも拡張できるかどうか明らかにすることも重要である。

この研究で明らかにされた環境条件下での固体粒子の反応活性を示す実験室データは、対流圏でのハロカーボン類の大気寿命を観測やモデル計算で推定する上で、重大な示唆を与えている。その点で、本研究は、これまで重要と考えられていなかった固体粒子上の反応によるハロカーボン類の対流圏除去機構の存在を示唆する実験室研究として、当該分野の重要な位置に置かれる。よって、本申請論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心に、参考論文の内容、ならびにこれらに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。