太陽光照射下で進むラジカル反応に関する研究

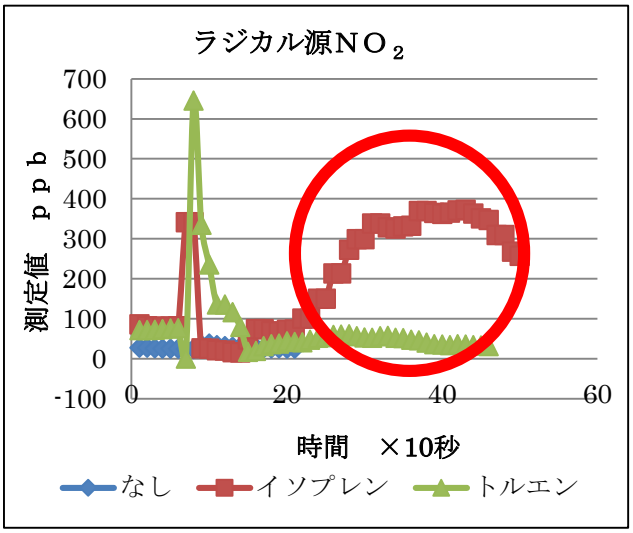
～光化学スモッグ（オゾン）生成について

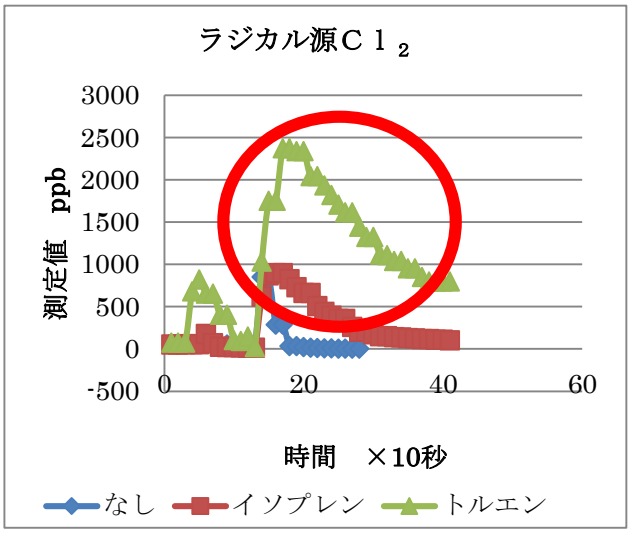
大阪府立高津高等学校（科学部）
迫琢磨　武田正斗　角田浩基　林流星　矢崎彰
指導教員：唐谷ゆふ　藤村直哉

研究概要

地表（対流圏）オゾンは、光化学スモッグの主成分であり、車や工場の排ガスの成分である二酸化窒素に、紫外線が当たることよって生成するが、近年に大気中に揮発性炭化水素（VOC）が存在すると、OH ラジカルを中心とするラジカル連鎖反応によって大きく増加することが知られるようになっている。我々は、この環境を簡単なビニール製の温室の中で再現し、太陽光線の下で人工的にオゾンを発生させることに成功した。さらにラジカル源として、二酸化窒素 NO_2 ではなく塩素 Cl_2 を用いても、オゾンの生成が大きく増加することを見出した。

太陽光照射下でオゾン O_3（人工光化学スモッグ）の生成





① NO_2＋イソプレン（トルエン）で生成を確認　　② Cl_2＋トルエン大きく生成（新規）

１．　はじめに

地球に存在するオゾンのうち90%は成層圏オゾンであり、10%は地表（対流圏）オゾンである。この対流圏オゾンは車や工場の排ガスが原因で生成し、健康被害を及ぼす光化学スモッグの主成分であることが知られている。

$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$

$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

（M は活性錯体のエネルギーを吸収し、生成物の原子どうしを結合させるのに必要な反応の第3体といわれる物質で，N_2やO_2など）

高津高校科学部では、この地表オゾンが、大阪府の排ガスの多い都市部よりも環境のよい山域（妙見山、生駒山、金剛山など）で高くなる現象が見られることに興味を持ち、実際に山域で測定し確認した(2015 年)。

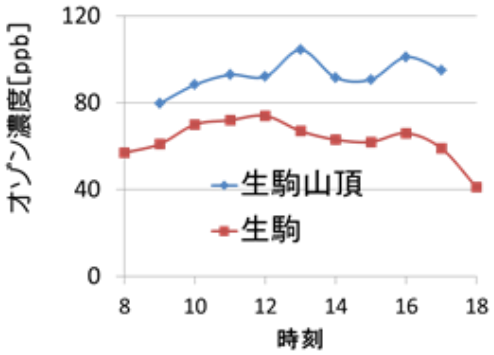


図１　生駒山頂でのオゾン濃度（青色），生駒市役所（測定局）での測定値（赤色）2015.4.25

この現象を調べる中で、太陽光の下で大気中に微量の二酸化窒素やオゾンが存在するとき、揮発性炭化水素（VOC）が存在すると、OH ラジカルを中心とするラジカル連鎖反応によって高濃度のオゾンが生成することを学んだ。この現象に興味を持った先輩は、本当に、そのような現象か起こるか、簡易なビニールを張った温室のような反応装置（チャンバー）を作り、実験を行ったところ、このチャンバー内で実際に光化学スモッグ（オゾン）が生成したことを確認した。しかし、この時の実験では VOC として植物からの放出量がもっと多いイソプレンでのみオゾンの上昇が見られたが、従来人為的な VOC として環境対策の上で注目されていたトルエンではオゾンが増加しなかった。今回、この点を確認するために、再度に人工光化学スモッグ生成の実験を行った。

２．実験方法

２－1　チャンバー

塩化ビニールパイプで骨組みを作り，透明なビニールシートを貼った 45cm×45cm×130cm のチャンバー（容積 0.263m³、前回製作）を使用した。内部には気体を循環させるための小型ファンを設置した。また，大気水準のオゾン環境を作るため，オゾンランプ（セン特殊光源(株)SL5DH）を用いた紫外線オゾン発生器を用い、この装置からエアーポンプによってチャンバー内に微量のオゾンを含む空気を導入した。二酸化窒素は、銅と濃硝酸の反応によって生成した気体を、塩素は高度さらし粉と濃塩酸で反応させて生成した気体を各々50mL の注射器でチャンバー内に 20mL 加えた。イソプレン、トルエンは市販の薬品をマイクロピペットを用いて 200μL 加えた、オゾン濃度測定器は一般的に公的な測定局で用いられている紫外線吸収オゾン計（ダイレック Model115 大気環境用）を用いた。この実験で用いた二酸化窒素の濃度は実際の大気中のほぼ 2000 倍に相当する。

図３　簡易チャンバーとオゾン濃度測定器

２－２　測定方法

VOC の添加によって実際に、オゾンが増加するかどうかを、前記のチャンバー内で実験を行った。実験は晴天時の屋外で行い、十分な紫外線強度があることを紫外線照度計で確認してから行った。チャンバー内のオゾン濃度を一定に保った後、VOC、ラジカル源の順で注入を行った。オゾン濃度の測定は １０秒間隔で行った。紫外線吸収式のオゾン測定器（測定波長 253.7nm）は、VOC や塩素にも反応するため、チャンバー内の気体の酸化力は中性 KI 法でも確認した。中性 KI 法におけるオゾンとヨウ化カリウムとの化学反応式を以下に示す。

$$O_3 + 2KI + 2H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

３　結果

３－１　ラジカル源のない場合

ラジカル源が存在しない場合、イソプレンおよびトルエンを各々チャンバー内に注入したときの、測定値は図のような変化を示す。VOC 注入直後のピークは、イソプレンおよびトルエンの示す吸収であり，生成したオゾンによるものではない。図のようにトルエンはイソプレンに比べ大きな吸収を示す。また、チャンバー内は完全な気密性が保たれていないため、時間と共に注入した各成分の濃度は減少していく。

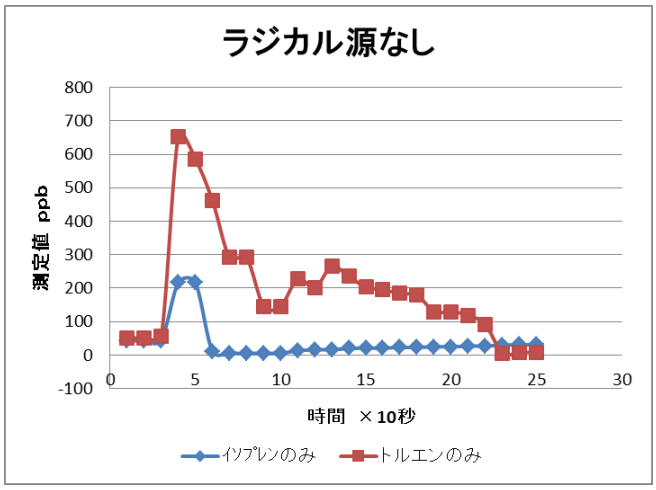


図４　ラジカル源のない場合の測定値

３－２　ラジカル源が NO_2 の場合

ラジカル源 NO_2 のみ注入した場合は、オゾン濃度の変化は見られない（◇の曲線）。反応物質としてイソプレンを先に注入し、その後ラジカル源として二酸化窒素を注入したときは、二酸化窒素注入後から緩やかなオゾン濃度の大きな増加が見られ、やがてピークに達する（□の曲線）。反応物質としてトルエンを加えた場合にも二酸化窒素を注入してもわずかであるがオゾン濃度が増加する傾向が見られる（△の曲線）。

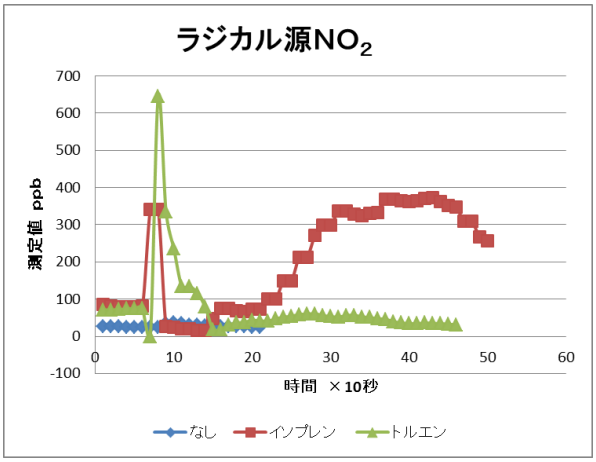


図５ラジカル源が NO_2 の場合のオゾン濃度変化

３－３　ラジカル源が塩素の場合

塩素のみの注入（◇の曲線）では注入した塩素が短時間に減少するのみであり、オゾンの増加は全く見られない。イソプレンを注入したあと、塩素を加えると（□の曲線）では、測定値の減少がゆるやかとなり、オゾンが生成している可能性がある。トルエンを注入した後、塩素を加えた場合、塩素のみの場合よりも測定値が２倍程度大きくなっており、大きなオゾンが見られた（△の曲線）。

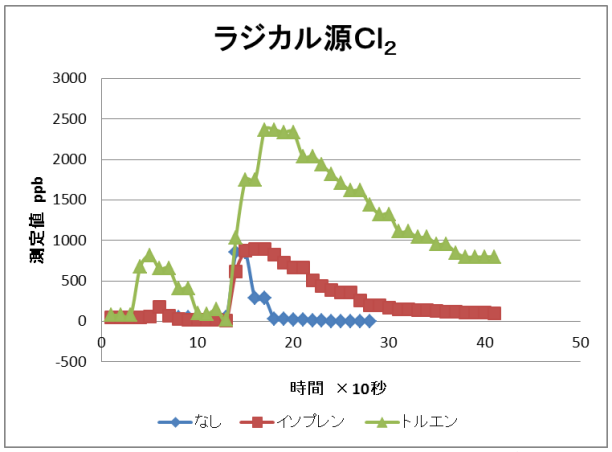


図６ラジカル源が Cl_2 の場合のオゾン濃度変化

３－４　結果のまとめ

これまでの実験結果は次の表のようになる。

表１　測定結果のまとめ

番号	ラジカル源	反応物質	結果
1	なし	なし	×
2		イソプレン	×
3		トルエン	×
4	NO_2	なし	×
5		イソプレン	○
6		トルエン	△
7	Cl_2	なし	×
8		イソプレン	△
9		トルエン	○

（×：変化なし、△：わずかに生成、○：生成）

４　考察

対流圏オゾンを生み出す反応は NO_2 の光分解（波長λ＜410nm）である[1)]。

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad ①$$

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M \quad ②$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad ③$$

これらの反応だけでは、式①で生成した NO が式③のように再度オゾンと反応して NO_2 になるため、大気中のオゾンは、一定濃度以上高くならない。

大気中に揮発性炭化水素 VOC が存在するとオゾン濃度が高くなることは以下の反応式で説明されている。

オゾンは 310～360nm の紫外線によって光分解すると励起状態の酸素原子を生じる。

$$O_3 \rightarrow O_2 + O \quad ④$$

この酸素原子の一部は大気中の水蒸気と反応して OH ラジカルを生じる。

$$O + H_2O \rightarrow 2OH\cdot \quad ⑤$$

炭化水素と OH ラジカルは次のような連鎖反応を行うことが知られている[1)、2)]。

$$RCH_3 + OH\cdot \rightarrow RCH_2\cdot + H_2O \quad ⑥$$

$$RCH_2\cdot + O_2 \rightarrow RCH_2O_2\cdot \quad ⑦$$

$$RCH_2O_2\cdot + NO \rightarrow CH_2RO\cdot + NO_2 \quad ⑧$$

$$R\,CH_2O\cdot + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2\cdot \quad ⑨$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow OH\cdot + NO_2 \quad ⑩$$

式⑧、⑩によって一度オゾンの生成に関与した NO がオゾンを壊すことなく再度 NO_2 に戻って再びオゾンの生成にはたらくため、高濃度のオゾンが発生することになる。

ラジカル源が NO_2 で、イソプレンでは大きなオゾン濃度の上昇が見られたのに、トルエンではわずかな上昇しか見られなかったのはイソプレンの OH ラジカルとの反応速度定数が大きく（10×10^{-11}［$cm^3\cdot molecule^{-1}\cdot s^{1}$］）、トルエンとの反応速度が小さい（$0.56\times10^{-11}$［$cm^3\cdot molecule^{-1}\cdot s^{1}$］）ためと考えられる[2)]。

これに対しラジカル源が Cl・では

$$RCH_3 + Cl\cdot \rightarrow RCH_2\cdot + HCl \quad ⑪$$

の反応がトルエンでは速く進むためと考えられる。

また、光分解で生成した塩素ラジカルは、

$$Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2 \quad ⑫$$

$$2\,ClO\cdot \rightarrow Cl_2 + O_2 \quad ⑬$$

の反応を行い O_3 を減少させることが知られている[1)]が、Cl_2 濃度が大きいのにトルエンが存在するとオゾン濃度が上昇するのは式⑫、⑬の反応が遅いからかもしれない。

５　まとめと今後の課題

チャンバー中でラジカル源として二酸化窒素が存在するときのオゾンの生成は、添加した VOC がイソプレンの場合に大変大きく、トルエンではわずかであることが確認できた。これに対し、ラジカル源が塩素の場合にはむしろトルエンでオゾン濃度が大きく上昇することが明らかになった。実際に大気中に塩素が高濃度で存在する場合は少ないと思われるが、窒素酸化物濃度の高い汚染した大気が海洋に接する地域では、海塩粒子とハロゲン化合物によりハロゲン単体が発生することが知られており[1)]、ハロゲン単体とオゾン関係濃度の関係を調べることは、海洋上で、一般にオゾン濃度が低い理由を考察する上で有意義であると考えられる。

６．参考文献

１）秋本肇ほか編　対流圏大気の化学と地球環境　学会出版センター，2002

２）秋本肇著　朝倉化学大系８　大気反応化学　朝倉書店，2014