

一重項酸素と大気汚染

Singlet Molecular Oxygen in Photochemical Air Pollution

鈴柄光則*

Mitsunori SUKIGARA

1. はじめに

都市における代表的な大気汚染として、London型スモッグとLos Angeles型スモッグとが古くから知られている¹⁾。これらのスモッグの発生は、複雑な組成を持つ都市大気中で進行する反応であるために、その発生機構の詳細な解析は通常著しく困難である。しかしながら、主として両都市における大規模な調査分析、モデル実験シミュレーションなどによって、その大よその輪郭は明らかにされてきた。すなわち、London型スモッグにおいては大気中のSO₂が光化学的に、あるいは重金属、活性炭などを含む浮遊粒子の触媒作用によってSO₃へ酸化される。このSO₃がある程度湿度の高い状況下で硫酸ミストに変化するというのが、その主たる発生機構であるとされている。一方、Los Angeles型スモッグ発生の主たる機構は、大気中のNO_xの光分解によって生成する酸素原子によって開始される複雑な反応であるとされている。この場合に、最終的に大気中に生成する有害物質はさまざまの酸化性物質（オキシダント）である。たとえば、無機系のオキシダントとしてはオゾンが、また、有機系のそれとしてはPAN（peroxyacetyl nitrate）がよく知られている¹⁾。

東京都における一次大気汚染物質の濃度は、少々古い資料ではあるが、昭和40年度から48年度までは図1のような経年変化となっている²⁾。一般的な傾向として、CO, SO_x, 浮遊微粒子は年々少なくなっているようであるが、NO_x濃度は一定値、あるいは多少増加気味のようである（その後の規制によりNO_x濃度の減少も期待されるが、新聞などで見る限り、現状では差程の効果は現われていないようである）。こうした状況下で、光化学スモッグによると考えられた都内の被害者数は、昭和45年度には10,000名を越え、翌46年には28,000名というピークに達し、その後は49年度の2,700名まで年々減少している。どのような理由で被害者数が減少したかはあまり明らかではないが、いずれにしても、被害の発生は4月に始まり7月にピークに達して10月に終るというパターンになっている²⁾。すなわち、この被害は一次汚染物質であるSO₂やNO_x濃度が1.5~2倍も大きい冬期には発生せず、むしろ夏期に集中しているのである。こ

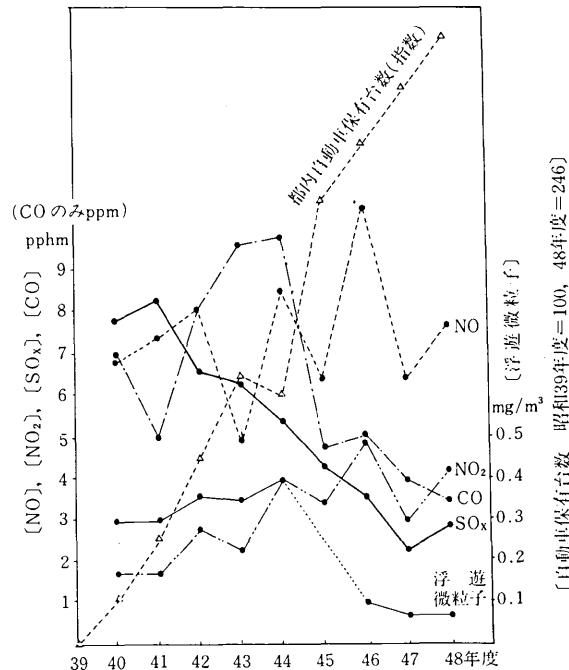
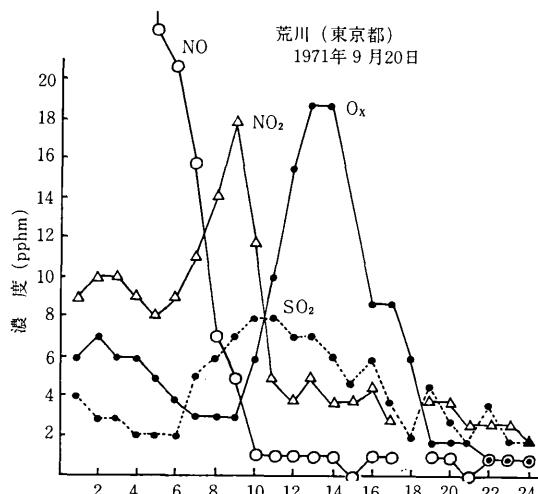


図1 都庁前における大気汚染物質の濃度の経年変化²⁾

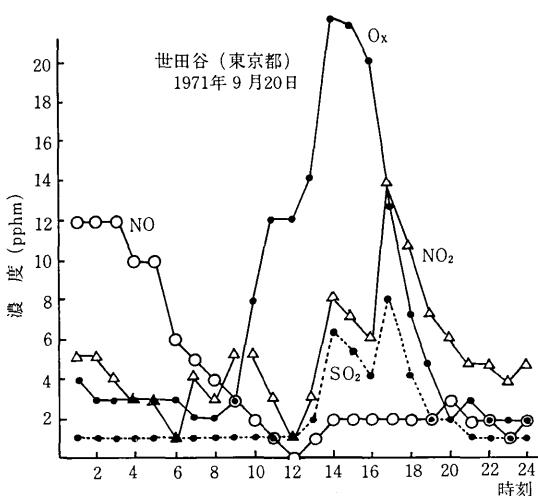
の事実は、東京においても人体に感じるような大気汚染物質は二次汚染物質であることを示しているようである。事実、夏期に PAN, O₃などのオキシダント濃度が高くなり、たとえば48年の7月、8月には、東京都内で2日に1回の割合でオキシダント注意報が発令されている²⁾。

次に、光化学スモッグ発生時のNO_x、オキシダントなどの濃度の経時変化を図2に示す³⁾。図2-aのパターンはLos Angelesにおけるそれとよく一致しており、濃度変化の典型的なパターンである。一方、図2-bのパターンは東京都に比較的多いパターンとされたものであり、説明の困難なタイプの濃度変化である。以下には、まず図2-aのようなパターンの特徴を相当良好に再現し得る反応機構として、NO_xの光分解によるオキシダント生成に関して知られてきた事柄を簡単にまとめ、次いで、一重項酸素の反応性と大気中の濃度の見積りから、それがオキシダント生成に関与することの可能性について検討してみる。

* 東京大学生産技術研究所 4部



a: 典型的な日変化パターン

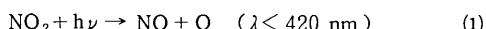


b: 東京都に比較的多いパターン

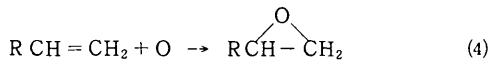
図2 東京都におけるオキシダント等の濃度の時間変動の例³⁾

2. NO_2 の光分解によるオキシダントの生成機構

光化学的にオキシダントが生成する一つの主要な経路は、Los Angeles型スモッグに関する大規模な研究によつて、1960年頃にはほぼ明らかにされていた⁴⁾。それらの研究及び以後の研究によって明らかにされたことは主として NO_2 の光分解によって開始される、 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_2$ -炭化水素系の光化学反応が極めて重要であるということである。すなわち、



この系にたとえばオレフィンが共存すると、次のような反応も進行する。



(4)～(6)の反応は更に多数の反応連鎖をひき起こす。たとえば反応連鎖中の活性種は NOから NO_2 を生成し、また RCO の生成から O_2 , NO_2 の付加を経て PAN類

O
 $\text{(RC-O-O-NO}_2\text{)}$ の生成に至る。更に反応中間体として生成する H原子や OHラジカル、また大気中に存在するアルデヒドやケトンなども、さまざまな形で反応連鎖の中に入り込んでくるために、現実の反応は極めて複雑なものとなるわけである。従って、反応の解析に都市大気を試料とすることは稀であり、 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_2$ 系に1種類ないしは数種類の炭化水素を混合して光照射をするのが一般である。たとえば、 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_2-\text{C}_3\text{H}_6$ 系の Altshuller らによるスモッグチェンバーでの実験結果⁵⁾と、秋元のシミュレーションの結果⁶⁾とを図3に示すがこの場合には両者は大変良く一致している。なお、秋元によるシミュレーションでは65個の素反応を考慮している。この例のように、実験とシミュレーションとが良く一致する場合もあるが、一方、あまり良い一致を見ない場合も多い。現象的には、酸素原子及びオゾンの存在する系でのオレフィンの消費速度が、酸素原子及びオゾンの消費速度の2倍程度であることが知られており⁷⁾、これを説明するために種々のラジカル中間体の反応が考慮に入れられて来た⁸⁾。しかし、光照射によるオレフィンの消費速度の増加が、異種のオレフィンが共存するときよりも芳香族炭化水素が共存するときの方が著しいという、上の機構だけでは説明しにくい現象も報告されている⁹⁾ことも指摘する必要があろうと思われる。

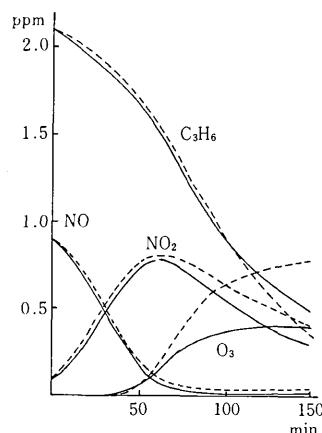


図3 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_2-\text{C}_3\text{H}_6$ 系の光照射による濃度変化の実験とシミュレーション
----: スモッグチェンバーでの実験結果⁵⁾
—: シミュレーションの結果⁶⁾

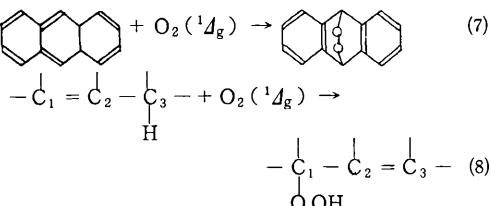
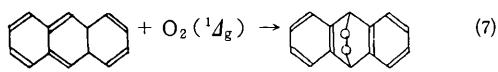
3. 大気汚染原因物質としての一重項酸素の可能性

NO_2 の光分解に始まる光化学スモッグ生成経路のはかに無視し得ない反応経路として提案されてきたものに、一重項酸素が関与する反応経路がある。これは、はじめ Leighton⁴⁾によってその寄与は小さいとされたが、その後 Bayes¹⁰⁾によって光化学大気汚染における重要性が示唆され、Pitts¹¹⁾その他によって大きくとりあげられたものである。一重項酸素が光化学スモッグ生成に関与すると考えられるに至ったのは、次のような理由による。

- 1) オレフィン類と高い反応性を示す。
- 2) $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ は比較的長寿命である。
- 3) 大気中で種々の経路によって生成する可能性がある。

一重項酸素とは、簡単に説明すれば次のようなものである。酸素分子の中で電子が占有している最もエネルギーの高い軌道は、二重に縮退した π_g^\pm という軌道である。これらの軌道は、+1 及び -1 という軌道角運動量を持つものであり、これらのスピンも含めて四つの空席に 2 個の電子が存在する。このとき、エネルギー的に最も有利な電子配置は、二つの軌道に電子が一つずつスピンを平行にして入る配置であり、従って酸素分子の基底状態は $^3\Sigma_g^-$ と表わされる。この基底状態よりもややエネルギーの高い状態は二通りある。一つは π_g^+ あるいは π_g^- のいずれかに、互に逆向きのスピンを持つ二つの電子が存在する状態であり ($^1\text{A}_g$)、もう一つは、 π_g^+ 及び π_g^- に一つずつ互いに逆向きのスピンを持つ電子が入る状態である ($^1\Sigma_g^+$)。これらの二種の一重項酸素のエネルギーは $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ が 22.6 kcal/mol, $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ が 37.7 kcal/mol であることが知られている¹²⁾。以下では、比較的長寿命な $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ について検討することとする。

$\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ とオレフィンとの代表的な反応は次のようなものである¹³⁾。



更に後続反応として、(7), (8)の生成物から種々のラジカルや反応活性物質を生じることになる。 $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ とオレフィンとの反応速度定数を決めるることはそう簡単ではないが、たとえば筆者らの実験では、一対の酸素電極を用いて測定することにより、シクロヘキセンとの反応速度定数として $7 \times 10^5 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ という値を得ている¹⁴⁾。種々のオレフィンとの反応速度定数は、たとえば Herron らによって $\text{O}(^3\text{P})$ とオレフィンとのそれと比

表 1 $\text{O}(^3\text{P})$ 及び $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ の炭化水素類との反応

Reactant	$k, \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$k(\text{O}(^3\text{P}))$	$k(\text{O}_2(^1\text{A}_g))$
	$\text{O}(^3\text{P})$	$\text{O}_2(^1\text{A}_g)^a$	$k(\text{O}_2(^1\text{A}_g))$
Ethylene	4×10^{11}	$\leq 1 \times 10^7$	4×10^4
Propene	2×10^{12}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 2 \times 10^5$
1-Butene	2.5×10^{12}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 2.5 \times 10^5$
Isobutene	1×10^{13}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 1 \times 10^5$
2-Butene	1×10^{13}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 1 \times 10^5$
2-Methyl-2-butene	4×10^{13}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 4 \times 10^6$
2,3-Dimethyl-2-butene	5×10^{13}	1.0×10^9	$\geq 5 \times 10^4$
Benzene	4×10^{10}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 4 \times 10^3$
<i>o</i> -Xylene	7×10^{11}	$\leq 1 \times 10^7$	$\geq 7 \times 10^4$
2,5-Dimethyl-furan	$\leq 10^{14}$	1.6×10^{10}	$\leq 6 \times 10^3$

較してまとめられており¹⁵⁾、その一部を表 1 に示す。表 1 からわかるように、大気中に $\text{O}(^3\text{P})$ の 10^4 倍程度で $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ が存在するならば、 $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ が関与する酸化反応を、 NO_2 の光分解によって進行する炭化水素の酸化反応と同程度の重要性を持つものと考える必要が生じるだろう。なお、原子状酸素の定常濃度は、反応(1)~(3)を仮定した時に、オゾン濃度、NO 濃度の関数としておよそ、

$$[\text{O}] = 4 \times 10^{-5} [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (9)$$

と与えられている¹⁶⁾。ここで $[\text{NO}]$ の単位は ppm である。従って、通常の条件下での $[\text{O}]$ の定常値は、 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 程度であると考えることができよう。

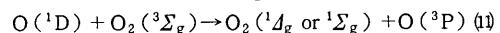
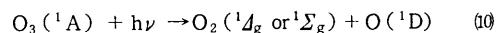
次に、大気中の $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ の寿命を 0.088 sec ¹⁷⁾ として、その定常濃度を見積ってみる。大気中での一重項酸素生成の代表的な機構としては、次のような可能性が挙げられる。

(1) O_3 の光分解

(2) 励起 NO_2 からのエネルギー移動

(3) 三重項状態の有機物からのエネルギー移動

(1) の O_3 の光分解は、310 nm よりも短い波長の光をオゾンが吸収することによって起こる¹⁸⁾。



実際には地上に到達する太陽光の中には 290 nm 以下の波長の成分はほとんど含まれていないので、反応(10)は約 0.4 の量子収率で $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ と $\text{O}(^1\text{D})$ のみを与えると考えてよい。Kummel らによれば、反応(10)による $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ 生成の擬一次速度定数は 0.01 hr^{-1} と見積られるから¹⁹⁾、この機構による $\text{O}_2(^1\text{A}_g)$ の定常濃度は、

$$[\text{O}_2(^1\text{A}_g)] \approx 2.5 \times 10^{-7} [\text{O}_3] \quad (12)$$

となる。光化学スモッグ生成の主要な反応が進行する時期、すなわち、NO 濃度が急減少して NO_x 濃度がピークを迎える時期には、 $[\text{O}_3]$ は小さく、また、 $[\text{NO}]$ は 10 から 1 ppbm 程度に変化するのが典型的なパターンであ

ある。従って、上述の機構では $[NO] = 1 \text{ ppbm}$ としても $[O]/[O_2(^1A_g)] = 1 \sim 2$ となり、表1の反応性から、この機構で生成する $O_2(^1A_g)$ は、酸素化生成物の反応性に著しい差異のない限り光化学スモッグ生成反応にはほとんど寄与しないと結論されるであろう。しかし、図2-bのように O_x 濃度のピークの後に NO_2 のピークが測定されるような例もあり、これが気象条件によるものか、あるいは生成機構の差異によるものかは検討が必要であろう。

次に、 NO_2 の励起状態から $O_2(^3\Sigma_g)$ へのエネルギー移動による $O_2(^1A_g)$ 生成の可能性を検討する。 NO_2 は可視域に幅広い吸収を示すが、波長が 400 nm を越えると光分解の量子収率は急激に減少する。Frankiewicz と Berry は、400 ~ 500 nm の光を吸収することにより生成した NO_2^* の 0.215% が $O_2(^1A_g)$ を生成するとして、その場合の $O_2(^1A_g)$ の定常濃度として次式を得ている²⁰⁾

$$[O_2(^1A_g)] (\text{cm}^{-3}) = 2 \times 10^{-9} J [NO_2] \quad (13)$$

ここで、J は photons/cm² · sec で表わした上の波長範囲の光強度であり、 $[NO_2]$ の単位は ppm である。たとえば、J ~ 5×10^{16} 、 $[NO_2]$ ~ 0.1 ppm とすれば、 $[O_2(^1A_g)]$ ~ 10^7 cm^{-3} となる。 NO_2 濃度は相当大きく見積つてあるが、一方、 $[O]$ ~ 10^5 cm^{-3} としても $[O_2(^1A_g)]/[O]$ ~ 10^2 であり、表1の反応性の比からこのようにして生じた $O_2(^1A_g)$ と炭化水素との反応は、O 原子と炭化水素との反応のたかだか 2 ~ 3 % の寄与しかないと結論に達する。

最後に、有機物の三重項状態からのエネルギー移動による $O_2(^1A_g)$ 生成の可能性を検討する。 $O_2(^1A_g)$ 生成に必要なエネルギーは 22.4 kcal/mole ($\lambda = 1,269 \text{ nm}$) であるから、たいていの有機物の三重項状態は、エネルギー的には $O_2(^3\Sigma_g)$ から $O_2(^1A_g)$ を作ることが可能である。問題は、可視・近紫外外部の光を吸収して効率よく三重項となるような物質が、大気中にある程度の濃度で存在するか否かである。比較的長波長の光を吸収して効率よく三重項状態となる有機物としては、カルボニル化合物、特に芳香族カルボニル化合物及び多環式芳香族化合物がある。いま、そのような化合物の大気中の濃度を

$[X]$ (ppm) とし、その平均的な分子吸光係数を ϵ 、有効な光束を J (photons/cm² · sec)、系間交叉とエネルギー移動の全効率を ϕ とすれば、エネルギー移動によって生じる $O_2(^1A_g)$ の定常濃度は、およそ次式で与えられる。

$$[O_2(^1A_g)] (\text{cm}^{-3}) = 0.9 \times 10^{-8} \epsilon J \phi [X] \quad (14)$$

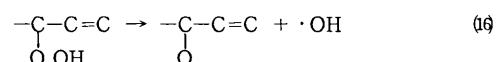
従って、(9)と(14)から $O_2(^1A_g)$ と酸素原子の濃度比として次式が得られる。

$$\frac{[O_2(^1A_g)]}{[O]} = 2.5 \times 10^{-4} \epsilon \frac{J \phi}{[O_3]} \frac{[X]}{[NO]} \quad (15)$$

ここで、 $[O_3]$ は、 NO_2 濃度の上昇が始まる時刻には、

およそ 10^{11} cm^{-3} であるのが通常の場合である。X としてベンツアルデヒドを例にとろう。ベンツアルデヒドは、およそ 370 nm より短い波長の光を吸収して、50%以上の効率で三重項状態となる。また、この分子の分子吸光係数は 10^2 程度である (300 nm)。大気中のベンツアルデヒド濃度を試算すると次のようになる。40 km/hr で走行中のレギュラーガソリンを燃料とするレシプロエンジンからの排気中のベンツアルデヒド濃度は、多少古いデータではあるが 16.2 ppm である²¹⁾。一方、排気の中の NO 濃度は 1,000 ~ 1,500 ppm あり、移動発生源からの NO と固定発生源からの NO とがほぼ等しい濃度であるとすれば、 $[X]/[NO]$ ~ 6.5×10^{-3} 程度となる。ただし、ベンツアルデヒドはレシプロエンジンのみから排出されるとしている。このような場合には、有効な光束を $10^{16} \text{ photons/cm}^2 \cdot \text{sec}$ として $[O_2(^1A_g)]/[O]$ ~ 16 となる。表1から、この程度の $O_2(^1A_g)$ 濃度はほとんど問題にならないことになる。また、トルエンのみを燃料とした場合の排気中のベンツアルデヒド濃度は、レギュラーガソリンの場合の 3.8 倍程度である²¹⁾から、この場合でも $[O_2(^1A_g)]/[O]$ ~ 60 となり、あまり問題にならないことになる。しかし、注意すべきことは、東京における大気中の非メタン炭化水素の濃度は通常 0.5 ~ 1 ppm であることである²²⁾。このうち 1 % の成分が $O_2(^1A_g)$ の生成に有効であり、それらの平均の分子吸光係数が 10^3 であるとすれば、平均的な NO 濃度は 0.05 ~ 0.1 ppm であるから、 $[O_2(^1A_g)]$ ~ 10^9 cm^{-3} となり、 $[O_2(^1A_g)]/[O]$ ~ 2.5×10^3 となってしまう。なお、Pitts らは 10^4 の分子吸光係数を持つ多核芳香族化合物が 2.5×10^{-3} ppm の濃度で存在するとして、光束が $10^{15} \text{ photons/cm}^2 \cdot \text{sec}$ のときの $O_2(^1A_g)$ 生成速度を $4 \times 10^{-12} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と見積っている¹¹⁾。この値は、定常濃度として、 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ に相当する。いずれにしても、 $O_2(^1A_g)$ の濃度が $[O]$ の 10^3 倍を越えれば、炭化水素との反応が無視できなくなるであろうという速度論的な理由があるのであるから、大気中の炭化水素成分のもう少し詳細な分析が望まれるところである。

以上、一重項酸素の大気中濃度を大ざっぱに見積り、ある場合には、無視できない程度の $O_2(^1A_g)$ が生成する可能性のあることが示唆された。更に附言すれば、一重項酸素とオレフィンとの反応によって生成するヒドロ過酸化物は、



のような分解によって、光化学スモッグ生成の反応連鎖の中でも、最も高い反応性を持つ化学種を生成する可能性もあるのであり、このような後続反応によって、炭化水素の消費が大きく加速されることも考えられるのである。更にまた、一重項酸素そのものによる植物やゴム、

プラスチックス等への被害も繰返し報告されている²³⁾。今後、大気中の有機化合物のより詳しい成分分析が必要であり、また、それらのデータをもとにして、たとえば $O_2(^1A_g)$ の寄与まで含めたシミュレーションが都市大気中の炭化水素の減少速度等を、より合理的に説明できるか否かを検討する余地が残されているものと考える。

最後に、ここでは検討しなかったが、活性な酸素分子を生成するもう一つの可能性として、大気中の有機物と $O_2(^3\Sigma_g)$ との間の電荷移動吸収²⁴⁾があることを附記しておく。

(1977年1月22日受理)

参考文献

- 1) 例えば、鈴木伸、化学 25, 945 (1970); 筱義人、ibid., 25, 869 (1970)
- 2) 東京都公害研究所編、「数字でみる公害」1974年版、1975年3月
- 3) 宇田川清、「オキシダントと他の汚染質との関係」、環境庁オキシダント測定方法および監視に関する報告書、1972年3月; 中土井隆、「環境汚染分析法7、オキシダント・窒素酸化物」p.119、大日本図書(昭和48年)
- 4) P. A. Leighton, 「Photochemistry of Air Pollution」, Academic Press, New York 1961
- 5) A. P. Altshuller, S. L. Kopezynsk, W.A. Lonneman, J.L. Becker, R. Slater, Environ. Sci. Tech. 1, 899 (1967)
- 6) 秋元肇、「東京スモッグに関する調査研究 第3報」, p.297, 東京都公害研究所, 昭和49年3月
- 7) A. P. Altshuller, I. R. Cohen, Intern. J. Air Water Pollution, 8, 611 (1964)
- 8) J. J. Bufalini, A. P. Altshuller, Environ. Sci. Technol. 1, 133 (1967); E. A. Schuck, G. J. Doyle, Air Pollution Found. (Los Angeles) Rept. No. 29, 1959
- 9) A. P. Altshuller, D. L. Klosterman, P. W. Leach, I. J. Hindawi, J. E. Sigsby, Intern. J. Air Water Pollution, 10, 81 (1966)
- 10) K. Bayes, Sixth Informal Photochemistry Conf., Abstracts, p.4, Davis, June 1964
- 11) J. N. Pitts, Jr., A. U. Khan, E. B. Smith, R. P. Wayne, Environ. Sci. Technol. 3, 241 (1969)
- 12) 阿部隆夫, 鋤柄光則, 本多健一, 生産研究 26, 71 (1974)
- 13) K. Gollnick, "Type II Photooxygenation Reactions in Solution" in Adv. Photochem. (W. A. Noyes Jr. et al., ed.) 6, 1 (1968)
- 14) 本多健一, 鋤柄光則, 中村賢市郎, 阿部隆夫, 生産研究, 26, 480 (1974)
- 15) J. T. Herron, R. E. Huie, Environ. Sci. Technol. 4, 685 (1970)
- 16) R. H. Kummler, M. H. Bortner, T. Bauer, Environ. Sci. Technol. 4, 1148 (1970)
- 17) I. Clark, R. Wayne, Proc. Roy. Soc. A 314, 111 (1969)
- 18) T. P. J. Izod, R. P. Wayne, Nature 217, 947 (1968)
- 19) R. H. Kummler, M. H. Bortner, T. Bauer, Environ. Sci. Technol. 3, 248 (1969)
- 20) T. Frankiewicz, R. S. Berry, Environ. Sci. Technol. 6, 365 (1972)
- 21) 芳住邦雄, 井上浩一, 浜野俊雄, 「東京スモッグに関する調査, 第3報」, p. 128, 東京都公害研究所, 昭和49年3月
- 22) 伊藤宣夫他, ibid., p. 307
- 23) M. L. Kaplan, Chem. Tech. 621 (1971)
- 24) H. Tsubomura, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 82, 5966 (1960); J. C. W. Chiem, J. Phys. Chem. 69, 4317 (1965)

