大気汚染の光化学研究 (第1報¹⁾)

炭化水素および炭化水素と二酸化窒素混合ガスの光化学生成物について

山手 昇

国立衛生試験所²⁾Photochemical Studies of Air Pollution. I. ¹⁾Studies on Photochemical Products of Individual Aliphatic
Hydrocarbons and Hydrocarbons-Nitrogen Dioxide Mixtures in Air

NOBORU YAMATE

National Institute of Hygienic Sciences²⁾

(Received October 12, 1968)

The individual hydrocarbons such as methane, propane, 1-butene, 1,3-butadiene, ethylene, and the mixtures of these hydrocarbons and nitrogen dioxide were irradiated with xenon lamp or solar light under static conditions. Major products resulting from photo-oxidation of them were identified by long-path infrared spectrophotometer. The concentrations of the products were determined by gas chromatography for hydrocarbons, and long-path infrared spectrophotometry for hydrocarbons and ethyl nitrate, and non-dispersive infrared analyzer for carbon monoxide, and colorimetry for formaldehyde, respectively. From these experiments, it was found that the saturated hydrocarbons are relatively stable to the photo-oxidation and yield small amounts of the products such as carbon monoxide, formaldehyde, ethyl nitrate, *etc.*, whereas the unsaturated hydrocarbons which are highly reactive yield large amounts of the products.

ロスアンゼルス市のスモッグは光化学スモッグと呼ばれており、その特徴は視程障害、ゴムのクラッキング、植物被害、さらに人体には眼や上部気道に強い刺激を与える。光化学スモッグは石油系液体燃料の燃焼(主として自動車排気ガス)により生じたガス状汚染質が大気中において光化学反応の結果生成することがHaagen-Smit,³⁾ Stephens⁴⁾ その他の人^{5,6)} により解明されている。わが国の大都市では、ロスアンゼルス市のスモッグにみられ

るような特徴はまだ著しくあらわれていないようであるが、東京都の場合、自動車数は昭和42年にはロスアンゼルス市の $\frac{1}{3}$ を上廻る140万台に達している。車種、走行条件および大気安定度などに違いはあるが、東京にもロスアンゼルスより小さい光化学スモッグが発生しているとみてよい。今後自動車の激増に伴い、光化学スモッグの特徴は顕著に出現する可能性がある。

著者はわが国の都市における光化学スモッグ発生

1) 第8回大気汚染研究全国協議大会で発表, 横浜, 1967年11月。

2) Location: I-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo (東京都世田谷区上用賀 1-18-1)。

3) A. J. Haagen-Smit, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342 (1952)。

4) E. R. Stephens, P. L. Hans, R. C. Doerr, W. E. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1498(1956)。

5) E. A. Sckuck, N. A. Renzetti, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **5**, 389 (1960)。

6) B. Dimitriades, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **17**, 460 (1967)。

学的機構を汚染質の光化学反応面から究明し、適切な大気汚染防止対策を確立するための一助とするためにこの研究をはじめた。

光化学スモッグは、一次汚染質ならびに、一次汚染質の光化学反応とそれに続く連鎖反応から形成される。光化学スモッグの化学機構を究明するにはまず単一汚染質の光化学反応から出発して次第に各種汚染質についての積み重ねが必要である。この意味において、今回は自動車排気ガス中の炭化水素と二酸化窒素について基礎的な研究を実施した。

実験方法

1. 試料 実験に供した炭化水素はメタン、プロパン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、エチレンの5種で、その濃度は1000 ppm、二酸化窒素は300 ppmとし、炭化水素は、高千穂商事(株)製の高純度ガス、二酸化窒素は3000 ppm 混合ガスを乾燥空気により希釈して調製した。

2. 光照射 光照射実験はstaticな方法を用いた。すなわち、1 liter のシリカ製反応ビンに炭化水素、または炭化水素と二酸化窒素の混合ガスをいれ、キセノン光または太陽光を照射した。照射装置はFig. 1に示すものを用い、500Wのキセノンランプを20 A で点灯し30 cm の距離で反応ビンに照射した。試料は所定の照射時間ごとに新たに調製したのものを用い、照射後分析に供した。照射時間は1時間、2時間、3時間……8時間とした。太陽光の照射は晴天の日をえらび、同一試料の入った5ケの反応ビン屋上の日当りのよい場所におき、午前10時から太陽光を各反応ビンにそれぞれ1時間、2時間……5時間づつ照射後分析を行なった。

Fig. 1. Irradiation Apparatus

3. 分析 照射後の反応生成物の定性は赤外分光光度計で行ない、定量は赤外分光光度計、ガスクロマトグラフィー、一酸化炭素赤外線分析計および比色法などで行なった。その方法をつぎに示す。

1) 赤外分光光度計 装置はベックマン製 IR-8 型、

10mガスセル(容量4 liter)を使用し、測定領域は3500—700 cm^{-1} とした。試料をガスセル内に導入する操作はまずガスセルを真空とし、これに反応ビンの一方の口を連結、他方の口は毎分500 mlの窒素の流路につないでおく、つぎにガスセルの活栓、つづいてガスセル側の反応ビンの活栓を全開、最後に窒素流路側の活栓を窒素ガス約400 mlの速度で反応ビンに入るようにあけて、ガスセル内の圧が大気圧になるまで試料を通じる。この操作で水分および二酸化炭素の除去をしないのは除去剤に反応生成物が吸着されるからである。したがって照射前と後の赤外吸収スペクトルには2350 cm^{-1} に二酸化炭素の吸収が現われている。炭化水素は1-ブテン910 cm^{-1} 、1,3-ブタジエン900 cm^{-1} 、エチレン945 cm^{-1} 、プロパン2950 cm^{-1} 、メタン1300 cm^{-1} 、アセチレン730 cm^{-1} の特性吸収を用いて作成した検量線とガスクロマトグラフィーから定量した。また硝酸エチルは1290 cm^{-1} の特性吸収を用いて作成した検量線から定量した。

2) 一酸化炭素赤外線分析計 装置は日立-堀場製の一酸化炭素赤外線分析計の測定範囲0—200 ppmのものを使用し、一酸化炭素の定量はすべてこの装置で行なった。試料はシリカゲルで脱水して測定セルに導入、200 ppmより濃い試料は希釈して同様の操作を行なった。

3) ガスクロマトグラフィー 装置は島津製のGC-1型を用いた。炭化水素の分析条件をつぎに示す。

検出器：水素炎イオン化型

充填剤：30%ジメチルスルホランをセライト545(60—80メッシュ)にコーティングする。

カラム：ステンレス製、0.3×200cm

カラム温度：35°

キャリアーガス：窒素40 ml/min

4) ホルムアルデヒドの分析⁷⁾ 試料をクロモトロープ酸-硫酸溶液中に捕集し、生じた呈色を光電比色定量した。

結果および考察

実験は炭化水素1000 ppmおよび炭化水素1000 ppmと二酸化窒素300 ppmの混合ガスに光照射を行ない、照射前後における炭化水素ならびに反応生成物を調べた。

1. 1-ブテンならびに1-ブテンと二酸化窒素混合ガスの光照射

1) 1-ブテンの光照射 1000 ppmの1-ブテンは5時間照射後太陽光では980 ppm、キセノン光では500 ppmに減少した。

2) 1-ブテン—二酸化窒素混合ガスの光照射 Fig. 2

7) A. P. Altshuller, D. L. Miller, S. F. Sleva, *Anal. Chem.*, **33**, 621 (1961).

は照射前とキセノン光1時間、8時間および太陽光5時間照射後の赤外吸収スペクトル、Fig. 3は照射前とキセノン光および太陽光5時間照射後のガスクロマトグラムを示す。照射前後では明らかに吸収スペクトルは変化しており、キセノン光照射8時間後は1-ブテンの吸収スペクトルは完全に消失、一方、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸エチル (Fig. 4) の吸収スペクトルがみられる。ガスクロマトグラムからも照射後はエチレン、アセチレンのピークが現われている。キセノン光の照射時間による炭化水素および生成物の濃度変化を Fig. 5 に示す。1-ブテンは照射時間と共に減少し、8時間後には完全に消失、一方、1時間後には一酸化炭素70ppm、ホルムアルデヒド 99 ppm、硝酸エチル 64 ppm が生成している。以後一酸化炭素は増加を示し8時間後は300 ppm になっている。ホルムアルデヒド、硝酸エチルは3時間後

それぞれ 130 ppm, 104 ppm になってからは、あまり変化していない。エチレンは2時間後、アセチレンは4時間後から生成。8時間後の濃度はエチレン9 ppm、アセチレン8 ppm になっている。Fig. 2の8時間後の吸収スペクトルの 795 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} および 1840 cm^{-1} の吸収は Stephens 等^{8,9)} の発表した PAN (Peroxy acyl nitrate) の吸収と似ている。PAN は眼の刺激、植物に被害を与える光化学生成物である。太陽光照射後の吸収スペクトルからは PAN らしき吸収スペクトルはみられないが、その他はキセノン光照射と同様の変化を示しており、照射前 1000 ppm の1-ブテンは照射5時間後は44 ppm に減少、一方、一酸化炭素は183 ppm、ホルムアルデヒドは105 ppm、硝酸エチル 292 ppm、エチレン 12 ppm を生成した。Fig. 6は光照射による1-ブテンの減衰を示した図である。

以上の結果から、ブテンの光による分解は太陽光よりキセノン光の方が大きい、二酸化窒素の共存下では共に反応は著しく促進されて、多量の一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸エチル、エチレンなどを生成、ことにキセノン光照射では PAN らしき物質の生成がみとめられた。

Fig. 2. Infrared Spectra on Irradiation of 1-Butene (1000 ppm) — Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures
(a) before irradiation
(b) after 1hr xenon light irradiation
(c) after 8hr xenon light irradiation
(d) after 5hr solar light irradiation

Fig. 3. Gas Chromatograms on Irradiation of 1-Butene (1000 ppm) — Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures
detector : hydrogen flame ionization
column : 30% dimethylsulfolane on celite 545
(a) before irradiation
(b) after 5hr xenon light irradiation
(c) after 5hr solar light irradiation
① ethylene ② acetylene ③ 1-butene

- 8) E. R. Stephens, E. F. Darley, O. C. Taylor, W. E. Scott, *Proc. Am. Petroleum Institute*, **37**, III, 325 (1960).
9) E. R. Stephens, *Anal. Chem.*, **36**, 928 (1964).

Fig. 4. Infrared Spectrum of 73ppm Ethyl Nitrate in Air

Fig. 5. Concentration Changes on Xenon Light Irradiation of 1-Butene (1000 ppm)–Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

Fig. 6. Disappearance of 1-Butene on Irradiation

solar light irradiation (a) 1-butene
(a') 1-butene+NO₂
xenon light irradiation (b) 1-butene
(b') 1-butene+NO₂

2. 1,3-ブタジエンならびに1,3-ブタジエンと二酸化窒素混合ガスの光照射

1) 1,3-ブタジエンの光照射 1000 ppm の1,3-ブタジエンは5時間照射後太陽光では710 ppm, キセノン光では210 ppmに減少した。

2) 1,3-ブタジエン-二酸化窒素混合ガスの光照射

Fig. 7 は照射前とキセノン光2時間, 8時間および太陽

光5時間照射後の赤外吸収スペクトル, Fig. 8 は照射前とキセノン光および太陽光5時間照射後のガスクロマトグラムを示す。キセノン光8時間照射後は1,3-ブタジエンの吸収スペクトルは消失, 一方アセチレン, エチレン, 一酸化炭素, 硝酸エチルの吸収スペクトルが現われている。ガスクロマトグラムからもキセノン光5時間照射後は1,3-ブタジエンの他にエチレン, アセチレン, 1,2-ブタジエン, その他2つのピークが生成している。キセノン光照射時間による1,3-ブタジエンおよび生成物の濃度変化をFig. 9に示す。1,3-ブタジエンは照射時間と共に減少し, 8時間後は完全に消失している。一方, 1時間後からエチレン, アセチレン, 一酸化炭素, ホルムアルデヒド, 硝酸エチルが生成し, 8時間後の濃度は一酸化炭素290 ppm, アセチレン130 ppm, エチレン46 ppm, ホルムアルデヒド34 ppm, 硝酸エチル5 ppmであった。太陽光照射5時間後には1000 ppmの1,3-ブタジエンは410 ppmに減少, 一方, 一酸化炭素64 ppm, ホルムアルデヒド20 ppm, 硝酸エチル4 ppmを生成した。しかし

Fig. 7. Infrared Spectra on Irradiation of 1,3-Butadiene (1000 ppm) – Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

(a) before irradiation
(b) after 2hr xenon light irradiation
(c) after 8hr xenon light irradiation
(d) after 5hr solar light irradiation

キセノン光照射生成物にみられるエチレン, アセチレンは生成しなかった. Fig. 10は光照射による1,3-ブタジエンの減衰を示す.

以上の結果から, 1,3-ブタジエンは光によりかなり分解をうけ, 二酸化窒素の共存では一酸化炭素, ホルムアルデヒドを生成する.

Fig. 8. Gas Chromatograms on Irradiation of 1,3-Butadiene (1000 ppm) — Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

detector : hydrogen flame ionization
column : 30% dimethylsulfolane on celite 545
(a) before irradiation
(b) after 5hr xenon light irradiation
(c) after 5hr solar light irradiation
① ethylene ② acetylene ④ 1,3-butadiene
④ 1,2-butadiene ⑤ unknown ⑥ unknown

Fig. 9. Concentration Changes on Xenon Light Irradiation of 1,3-Butadiene (1000 ppm) — Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

Fig. 10. Disappearance of 1,3-Butadiene on Irradiation
solar light irradiation (a) 1,3-butadiene
(a') 1,3-butadiene + NO₂
xenon light irradiation (b) 1,3-butadiene
(b') 1,3-butadiene + NO₂

3. エチレンならびにエチレンと二酸化窒素混合ガスの光照射

1) エチレンの光照射 1000 ppm のエチレンは 5 時間照射後太陽光では 980 ppm, キセノン光では 750 ppm にそれぞれ減少した.

2) エチレン-二酸化窒素混合ガスの光照射 Fig. 11 は照射前およびキセノン光および太陽光 5 時間照射後の赤外吸収スペクトルである. 照射前後の吸収スペクトルは明らかに変化しており, Fig. 12 にキセノン光照射によるエチレンおよび生成物の濃度変化を示す. 1000 ppm

Fig. 11. Infrared Spectra on Irradiation of Ethylene (1000 ppm) — Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures
(a) before irradiation
(b) after 5hr xenon light irradiation
(c) after 5hr solar light irradiation

のエチレンは時間の経過と共に減少して8時間後は 150 ppm となり、一方、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸エチルは時間と共に増え、8時間後の濃度は一酸化炭素 620 ppm、硝酸エチル 90 ppm、ホルムアルデヒド 162 ppm である。太陽光照射5時間後には1000 ppmのエチレンは334 ppmに減少、一方、一酸化炭素438 ppm、ホルムアルデヒド126 ppm、硝酸エチル96 ppmを生成している。Fig. 13に光照射によるエチレンの減衰を示す。

以上の結果、エチレンは光により分解を受ける。二酸化窒素の共存下では反応は促進されて、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸エチルを生成する。特に多量の一酸化炭素を生成することが特徴的である。

Fig. 12. Concentration Changes on Xenon Light Irradiation of Ethylene (1000 ppm)—Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

Fig. 13. Disappearance of Ethylene on Irradiation
solar light irradiation (a) ethylene
(a') ethylene+NO₂
xenon light irradiation (b) ethylene
(b') ethylene+NO₂

4. プロパンならびにプロパンと二酸化窒素混合ガスの光照射

1) プロパンの光照射 キセノン光および太陽光5時間照射後のプロパン濃度は照射前とほとんど同じであったが、いずれも数 ppm の一酸化炭素およびホルムアルデヒドの生成がみとめられる。

2) プロパン-二酸化窒素混合ガスの光照射 Fig. 14は照射前ならびにキセノン光および太陽光5時間照射後

Fig. 14. Infrared Spectra on Irradiation of Propane (1000 ppm)—Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

(a) before irradiation
(b) after 5hr xenon light irradiation
(c) after 5hr solar light irradiation

Fig. 15. Concentration Changes on Xenon Light Irradiation of Propane (1000 ppm)—Nitrogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

の赤外吸収スペクトルである。照射後のスペクトルは若干変化している。Fig. 15にキセノン光照射時間によるプロパンおよび生成物の濃度変化を示す。1000 ppm のプロパンは5時間後970 ppmに減少、一方、一酸化炭素、硝酸エチルは1時間後から、ホルムアルデヒドは2時間後から生成、5時間後の濃度は一酸化炭素 60 ppm、ホルムアルデヒド 26 ppm、硝酸エチル 24 ppm である。太陽光では1000 ppm のプロパンは5時間照射後990 ppm となり、一方一酸化炭素 7 ppm、ホルムアルデヒド 11 ppm、硝酸エチル 16 ppm を生成した。

以上の結果、プロパンは光に安定であるが、二酸化窒素が共存下においてはわずかに反応が促進して一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸エチルを生成する。

5. メタンならびにメタンと二酸化窒素混合ガスの光照射

1) メタンの光照射 キセノン光および太陽光5時間照射後のメタン濃度は照射前と変わらなかったが数ppmの一酸化炭素およびホルムアルデヒドが生成した。

2) メタン-二酸化窒素混合ガスの光照射 1000 ppm のメタンはキセノン光照射5時間後は990 ppm となり、一方、一酸化炭素 16 ppm、ホルムアルデヒド 5 ppm、硝酸エチル微量を生成した。太陽光照射ではメタン濃度は変化しなかったが一酸化炭素 4 ppm、ホルムアルデヒド 4 ppm をみとめた。

以上の結果、メタンは光に安定であるが、二酸化窒素が共存するとわずかに光化学反応をおこし一酸化炭素、ホルムアルデヒドを生成する。

Fig. 16 は炭化水素のみ、Fig. 17 は炭化水素と二酸化窒素混合ガスにキセノン光照射時の炭化水素の減衰を示したものである。

炭化水素のみ照射の場合、メタンとプロパンは安定であるが、他の炭化水素の減衰は1,3-ブタジエン>1-ブテン>エチレンのようになり、炭化水素と二酸化窒素混合ガスの照射の際の減衰は1-ブテン>1,3-ブタジエン>エチレン>プロパン>メタンの順に低くなり、炭化水素のみの場合に比して1-ブテンと1,3-ブタジエンの順位が入れ代っている。

Table I は炭化水素ならびに炭化水素と二酸化窒素混合ガスに太陽光を5時間照射し、照射前後における炭化水素ならびに、反応生成物の濃度を総括したものである。

Fig. 16. Disappearance of Hydrocarbons on Xenon Light Irradiation of Hydrocarbons (1000 ppm)

TABLE I. Products after Solar Light Irradiation of Hydrocarbons and Hydrocarbons-Nitrogen Dioxide Mixtures

Concentration before irradiation, ppm		Concentration after irradiation, ppm					
Hydrocarbon	NO ₂	Hydrocarbon	CO	HCHO	C ₂ H ₅ NO ₃	CH ₂ =CH ₂	CH≡CH
Methane 1000	—	1000	3	1	—	—	—
Methane 1000	300	1000	7	7	—	—	—
Propane 1000	—	1000	4	1	—	—	—
Propane 1000	300	980	7	11	32	—	—
Ethylene 1000	—	980	7	3	—	—	—
Ethylene 1000	300	334	438	126	96	—	2
1-Butene 1000	—	980	6	2	—	8	—
1-Butene 1000	300	44	183	105	292	12	—
1, 3-Butadiene 1000	—	710	5	1	—	—	—
1, 3-Butadiene 1000	300	412	64	20	4	—	—

Fig. 17. Disappearance of Hydrocarbons on Xenon Light
Irradiation of Hydrocarbons (1000 ppm) —Ni-
trogen Dioxide (300 ppm) Mixtures

結 論

主要な大気汚染質である炭化水素ならびに炭化水素と二酸化窒素混合ガスの光照射による炭化水素ならびに反応生成物について調べた。

炭化水素単独の場合の光照射ではメタン、プロパンは安定であるが、1,3-ブタジエン 1-ブテンおよびエチレンは分解を受ける。二酸化窒素が共存すると反応はメタンおよびプロパンはわずかに、他は著しく促進されて多量の一酸化炭素、ホルムアルデヒド、硝酸アルキルなどを生成する。この現象は、大気中でもおこっていると考えられる。

謝辞 終りに本研究に対し、種々御指導を頂いた慶応大学工学部、柳沢三郎教授に深謝を表します。