大気汚染の光化学研究 (第2報¹⁾)

自動車排気ガスの光照射生成物について

山手 昇

国立衛生試験所²⁾

Photochemical Studies of Air Pollution. II.¹⁾ Studies on Photochemical Products of Auto Exhaust

NOBORU YAMATE

National Institute of Hygienic Sciences²⁾

(Received April 25, 1969)

The auto exhaust was irradiated with xenon light or solar light under static conditions, and the concentration changes of hydrocarbons, nitrogen oxides, formaldehyde and irradiation products were analysed. The concentrations of each component were determined by hydrogen flame ionization gas chromatography for hydrocarbons, and colorimetry for nitrogen oxides and formaldehyde, and electron capture gas chromatography for irradiation products, respectively.

From these experiments, it was noticed that the concentrations of hydrocarbons and nitrogen oxides decreased, whereas that of formaldehyde increased. The irradiation products were also found to be methyl nitrite, ethyl nitrite, methyl nitrate, ethyl nitrate, *n*-propyl nitrate, isobutyl nitrate, biacetyl and PAN.

Therefore these photochemical reactions of auto exhaust were assumed to occur in the atmosphere.

光化学スモッグ発生の化学的機構を汚染質の光化学反応面から究明する目的として前報において、メタン、プロパン、1,3-ブタジエン、1-ブテンおよびエチレンならびにこれらの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の濃度変化について報告したが、今回は多種類の汚染質を含んでいる自動車排気ガスに光照射を行ない、照射前後における排気ガスの主要成分ならびに反応生成物の濃度変化を検討した。

実験方法

1. 試料 排気ガスは多成分の複雑な混合物であり、その組成³⁾は一般にエンジンの種類、整備状況、運転条件などによって変化することが知られているが、本研究はガソリン自動車をアイドリング状態で作動させ、排気管に直径4mmの銅製パイプの一端を挿入し、他端は冷却トラップ、フィルター、三方コックの順に連結し、ボ

ンプを用いて採気系を十分に排気ガスで置換したのち、真空にしたシリカ製反応ビン(1 liter)を三方コックに連結して排気ガスを採取した。

2. 光照射 光照射実験はstaticな方法で行ない、光源はキセノン光および太陽光を用い、キセノン光の照射は前報の照射装置により、太陽光は晴天の日に反応ビンを目当りのよい場所において10時から14時まで連続照射した。

3. 分析 排気ガスの主要成分および照射生成物の分析はガスクロマトグラフィー、赤外分光光度計および比色分析法などで行なった。その方法をつぎに示す。

(1) ガスクロマトグラフィー——装置は島津製のGC-1型を用い、主として炭化水素、亜硝酸アルキル、硝酸アルキル、バイアセチルなどを分析した。

1) 炭化水素の分析条件

1) 日本薬学会第89年会で発表、名古屋、1969年4月；第1報：山手 昇、衛生化学、14, 316 (1968)。

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

3) M. A. Elliot, G. T. Nebel, F. G. Rounds, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 5, 103 (1955)。

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 cm×2.1 m

カラム温度：35°

キャリアーガス：窒素 35 ml/min

2) 亜硝酸アルキル，硝酸アルキルおよびバイアセチルなどの分析条件

検出器：電子捕獲型

充填剤：5%カーボワックス 400 をクロモソープ W
(60—80メッシュ)にコーティングする。

カラム：ガラス製，0.3 cm×1.8 m

カラム温度：50°

キャリアーガス：窒素 50 ml/min

(2) 赤外分光光度計——装置はベックマン製 IR-8 型
光路長 10 m の多重反射式セルを使用した。

(3) ホルムアルデヒドの分析——試料をクロモトロフ
酸-硫酸溶液をいれたビン中に捕集，生じた呈色を光
電比色定量した。

(4) 窒素酸化物の分析——試料をザルツマン発色液に
いれたビン中に捕集，24時間放置後生じた呈色を光電比
色定量した。

結果および考察

1. 排気ガスの赤外吸収スペクトル

1 liter のシリカ製ビン内のキセノン光照射前と後の排
気ガスを前報の方法に準じて 10 m ガスセルに導入して
得られた赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。各々の吸
収ピークは純ガスの吸収スペクトルから同定した。照射
前と後のスペクトルをみると，照射後の波数 1300 cm⁻¹

Fig. 1. Infrared Spectra of the Components in Auto Exhaust

(a) before irradiation

(b) after xenon light irradiation

① carbon dioxide   ② acetylene   ③ ethylene
④ methane   ⑤ carbon monoxide   ⑥ hydrocarbons

付近の吸収が照射前よりやや大きくなっている。これは
硝酸アルキルの生成のためである。その他の吸収につい
ては，あまり差異はみとめられないのは照射による濃度
変化が赤外分光光度計の検出限度以下のためと考えられ
る。

2. 炭化水素濃度の変化

排気ガスの炭化水素組成⁴⁾は複雑であるが，本研究で
は C₁—C₆ の脂肪族炭化水素を対象としてガスクロマト
グラフィーで分析を行ない，照射前と後の濃度変化を調
べた。クロマトグラムは Fig. 2 に示すようにピークの数
は14で，ピークの化合物の同定は純ガスで行なった。そ
の結果，ピーク①はメタン，②はエタン+エチレン，③
はプロピレン+イソブタン，④は *n*-ブタン，⑤はアセ
チレン，⑥は1-ブテン，⑦はイソブテン，⑧はイソペン
タント+トランス-2-ブテン，⑨は *n*-ペンタン，⑩は
1,3-ブタジエン，⑪は1-ペンテン+メチルアセチレン，
⑫は2-メチルペンタン，⑬は3-メチルペンタン，⑭は *n*-
ヘキサンであった。濃度の総計は 400—900 ppm で，そ
の約90%以上はメタン，エタン+エチレンおよびアセチ
レンであった。

排気ガスに光照射を行なうと，これらの炭化水素は
Table I および Table II に示すように照射時間の経過
とともにオレフィン系炭化水素は急速に，アセチレンお
よび飽和炭化水素は徐々に減少がみとめられた。このこ
とはオレフィン系炭化水素は反応性にとんでおり，光照
射により他の汚染質とすみやかに光化学反応をおこすた
めと考えられる。

排気ガスを暗所に放置した際の炭化水素は1,3-ブタジ

Fig. 2. Gas Chromatogram of the Components in Auto Exhaust

detector: flame ionization

column: 30% dimethylsulfolane on Celite 525

① methane	② ethane+ethylene
③ propylene+isobutane	④ <i>n</i> -butane
⑤ acetylene	⑥ 1-butene
⑦ isobutene	⑧ isopentane+ <i>trans</i> -2-butene
⑨ <i>n</i> -pentane	⑩ 1,3-butadiene
⑪ methylacetylene	⑫ 2-methylpentane
⑬ 3-methylpentane	⑭ <i>n</i> -hexane

4) The Advisory Group on Development of Chromatographic Techniques, *CRC Report*, No. 350 (1960).

TABLE I. Concentration Changes of Auto Exhaust on Xenon Light Irradiation

Concentration (ppm)

Hydrocarbon	Irradiation time (hr)						
	0	1	2	3	4	5	22
Methane	167.4	176.2	129.2	133.7	111.4	121.5	121.5
Ethane+Ethylene	258.3	243.6	189.9	176.4	155.4	155.4	102.1
Propylene+Isobutane	35.2	28.8	18.9	11.8	11.6	8.9	0.8
<i>n</i> -Butane	1.1	1.2	1.2	1.0	0.9	0.8	0.7
Acetylene	100.8	118.5	97.2	90.9	94.2	92.1	83.3
1-Butene	5.0	2.0	0.7	0.6	0.5	0.3	—
Isobutene	5.8	1.2	0.3	0.2	—	—	—
<i>trans</i> -2-Butene+Isopentane	11.3	9.5	13.9	5.6	5.3	5.0	3.8
<i>n</i> -Pentane	3.0	3.0	3.0	2.4	2.0	1.9	2.0
1,3-Butadiene	9.8	2.5	0.5	0.3	—	—	—
1-Pentene+Methylacetylene	9.3	7.4	7.6	5.4	5.5	5.3	3.7
2-Methylpentane	3.9	3.4	3.2	2.3	2.5	2.0	1.9
3-Methylpentane	1.1	1.4	1.8	1.3	1.1	1.5	0.8
<i>n</i> -Hexane	1.1	1.7	2.5	1.5	1.1	2.5	1.2
Total (C ₁ —C ₆)	613.1	600.4	469.9	433.4	391.5	397.2	321.8

TABLE II. Concentration Changes of Auto Exhaust on Solar Light Irradiation

Concentration (ppm)

Hydrocarbon	Irradiation time (hr)				
	0	(10 a. m.— 11 a. m.) 1	(10 a. m.— 12 a. m.) 2	(10 a. m.— 1 p. m.) 3	(10 a. m.— 2 p. m.) 4
Methane	226.8	225.0	213.0	168.8	132.8
Ethane+Ethylene	351.0	245.7	154.4	135.0	115.2
Propylene+Isobutane	48.3	11.3	1.8	1.7	1.0
<i>n</i> -Butane	1.5	1.4	1.1	1.1	1.0
Acetylene	144.0	123.0	123.6	121.6	129.6
1-Butene+Isobutene	16.4	3.5	1.3	—	—
<i>trans</i> -2-Butene+Isopentane	14.9	8.5	5.9	6.5	5.0
<i>n</i> -Pentane	6.1	3.2	2.5	2.8	2.0
1,3-Butadiene	13.7	2.4	1.6	0.7	—
1-Pentene+Methylacetylene	16.0	5.8	2.4	2.9	1.8
2-Methylpentane	6.0	3.5	2.4	2.9	2.4
3-Methylpentane	1.3	1.9	1.8	1.7	1.1
<i>n</i> -Hexane	3.4	2.5	3.7	4.1	2.1
Total (C ₁ —C ₆)	849.4	637.7	515.5	449.8	394.0

エンが放置時間と共にわずかに減少をみたが、他の炭化水素はほとんど減少しなかった。したがって、暗所では反応は進行しないと考えられる。

3. 亜硝酸アルキル、硝酸アルキルおよびバイアセチルなどの濃度変化

照射前および照射後の排気ガスを電子捕獲ガスクロマトグラフィーで調べた。Fig. 3 に排気ガスの照射前、ギセノン光2時間および太陽光4時間(10時—14時)照射後のガスクロマトグラムを示す。照射前と後のガスクロ

マトグラムは明らかに変化しており、照射後は照射前のピークは消失して新しいピークが生成している。硝酸エチルの保持時間を1.00として生成したピークの相対保持時間を求め、あらかじめ既知化合物を用いて作成したTable IIIの相対保持時間から生成ピークの化合物を同定した。その結果、ピーク①、②、③、④、⑤、⑥および⑦の保持時間は、それぞれ亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、硝酸メチル、硝酸エチル、バイアセチル、硝酸*n*-プロピルおよび硝酸イソプロピルの保持時間と一致をみた。

Fig. 3. Gas Chromatogram of the Components in Auto Exhaust before and after Irradiation

detector : electron capture
column : 5 % Carbowax 400 on Chromosorb W

(a) before irradiation

(b) after xenon light irradiation for 2 hours

(c) after solar light irradiation for 4 hours
(10 a. m. - 2 p. m.)

① methyl nitrite	② ethyl nitrite
③ methyl nitrate	④ ethyl nitrate
⑤ biacetyl	⑥ <i>n</i> -propyl nitrate
⑦ isobutyl nitrate	⑧ unknown
⑨ unknown	⑩ unknown

Fig. 4. Relationship between Irradiation Times and Gas Chromatographic Peak Heights of Photochemical Products on Xenon Light Irradiation of Auto Exhaust

detector : electron capture
column : 5 % Carbowax 400 on Chromosorb W

① methyl nitrate	② methyl nitrite
③ ethyl nitrate	④ biacetyl
⑤ ethyl nitrite	⑥ peak ⑨ (see Fig. 3)
⑦ <i>n</i> -propyl nitrate	⑧ isobutyl nitrate

TABLE III. Relative Retention Time of Organic Alkyl Nitrites, Nitrates, Nitro Compounds and Biacetyl

Compound	Structure	Relative retention time
Methyl Nitrite	CH_3ONO	0.16
Ethyl Nitrite	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	0.18
Isopropyl Nitrite	$(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$	0.20
<i>n</i> -Propyl Nitrite	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$	0.22
Isobutyl Nitrite	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$	0.25
<i>sec</i> -Butyl Nitrite	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ONO}$	0.25
<i>n</i> -Butyl Nitrite	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO}$	0.32
Methyl Nitrate	CH_3ONO_2	0.76
Ethyl Nitrate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	1.00
Isopropyl Nitrate	$(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$	1.05
<i>n</i> -Propyl Nitrate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$	1.56
Isobutyl Nitrate	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$	1.68
<i>sec</i> -Butyl Nitrate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ONO}_2$	1.68
<i>n</i> -Butyl Nitrate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO}_2$	3.00
2-Nitropropane	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	2.90
Nitromethane	CH_3NO_2	3.96
Nitroethane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	4.23
1-Nitropropane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$	6.03
Biacetyl	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	1.37

Fig. 5. Relationship between Irradiation Times and Gas Chromatographic Peak Heights of Photochemical Products on Solar Light Irradiation of Auto Exhaust

detector : electron capture
column : 5 % Carbowax 400 on Chromosorb W

① methyl nitrate	② ethyl nitrate
③ methyl nitrite	④ ethyl nitrite
⑤ biacetyl	⑥ <i>n</i> -propyl nitrate
⑦ peak ⑨ (see Fig. 3)	⑧ isobutyl nitrate

ピーク⑧の保持時間は Darley⁵⁾ 等の PAN (Peroxyacetyl nitrate) と一致しているが確認するにはいたっていない。ピーク⑨、⑩および⑪についても研究中である。これらの生成ピークの濃度は Fig. 4 および Fig. 5 に示すように照射時間によって増減しており、亜硝酸アルキルおよび硝酸アルキルは照射後約1時間で最高の濃度に達し、以後前者は急速に、後者はゆるやかに減少している。バイアセチルは照射時間とともにわずかなずつ増えている。生成した硝酸エチルの濃度は約 10 ppm, バイアセチルの濃度は数 ppm であった。

4. 窒素酸化物およびホルムアルデヒド濃度の変化

排気ガス中の窒素酸化物とホルムアルデヒドは光照射により、窒素酸化物は照射直後は急速に、以後ゆるやかに減少、他方ホルムアルデヒドは照射直後は急増し、以後徐々にふえている。これらの濃度変化を Table IV および Table V に示す。Fig. 6 および Fig. 7 はキセノン光および太陽光照射時の排気ガス中の炭化水素（飽和と不飽和の総量）、窒素酸化物、ホルムアルデヒド、硝酸エチルおよびバイアセチルの濃度変化を総括したものである。

TABLE IV. Concentration Changes of Nitrogen Oxides and Formaldehyde on Xenon Light Irradiation of Auto Exhaust

Irradiation time (hr)	NOx (ppm)	HCHO (ppm)
0	140	10
1	80	22
2	39	30
3	28	31
4	20	39
5	20	40

TABLE V. Concentration Changes of Nitrogen Oxides and Formaldehyde on Solar Light Irradiation of Auto Exhaust

Irradiation time (hr)	NOx (ppm)	HCHO (ppm)
0	136	9
1 (10 a. m.—11 a. m.)	53	17
2 (10 a. m.—12 a. m.)	26	25
3 (10 a. m.—1 p. m.)	18	31
4 (10 a. m.—2 p. m.)	12	30

結 語

照射前と照射後の排気ガス中の炭化水素、窒素酸化物、ホルムアルデヒドならびに反応生成物の濃度の変化を調べた。光照射により炭化水素（特にオレフィン系）と窒素酸化物は減少、一方、ホルムアルデヒドは増加、さらに、亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、硝酸メチル、硝

Fig. 6. Concentration Changes of the Components in Auto Exhaust on Xenon Light Irradiation

Fig. 7. Concentration Changes of the Components in Auto Exhaust on Solar Light Irradiation

酸エチル、硝酸 *n*-プロピル、硝酸イソブチル、バイアセチルおよび PAN 様物質を生成した。これらの自動車排気ガスの光酸化は大気中でもおこっているものと推定できる。

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。

5) E. F. Darley, K. A. Kettner, E. R. Stephens, *Anal. Chem.*, **35**, 589 (1963).