

炭化水素の光化学反応性調査について

中野 欣嗣 横田 久司 早福 正孝
小林 温子

1. はじめに

この調査は、各種炭化水素のうち特に有機溶剤についてバッグを用いて紫外線照射を行い、光化学オキシダント（オゾン O_3 ）、窒素酸化物、炭化水素類、PAN、アルデヒド類等の二次汚染物質の測定解析を行うことにより炭化水素類の光化学反応性を評価し、光化学反応による大気汚染の防止の資料とすることを目的としたもので、環境庁委託調査のうちわれわれの分担したものをまとめたものである。

2. 実験方法

(1) 概要

内容積約300ℓの弗化ビニールバッグを反応容器とし、22種類の炭化水素および有機溶剤の光化学反応実験を行った。実験に用いた炭化水素類は公衆衛生協会によって支給されたものおよびそれを調査したものである（表1参照）。

希釈空気は research grade のボンベ空気で炭化水素含有量は 1 ppmC 以下のものである。初期条件は炭化水素濃度 2 ppm(V/V)、少量の二酸化窒素(NO_2)を含む一酸化窒素濃度 1 ppm(V/V)、温度 30 ± 3 °C、および相対湿度 50 ± 5 % の条件で実施した。

照射は 6 時間を原則として状況に応じて短縮あるいは延長し、この間内容物は 30~60 分に 1 回の割合で分析を行った。

(2) 実験装置および実験条件

ア 照射光源

実験に用いた光源は FL 40S・BL-B（ナショナル・ブラックライトブルー 蛍光灯）24 本を衝立に取り付けて使用した。光源の選定について太陽光スペクトルとの近似についての考慮はしていない。光源のスペクトルを図 1 に示したが測定装置のホトマルの波長感度を補正していない。

光強度の調整は曝露するバッグの位置を前後して行っ

た。

イ 光強度の測定

光強度のモニターとして光源前面中央より 136cm の位置に紫外線波長自記測光装置（UV-55 型・日本分光）を設置し、随時測定を実施した。

実験期間中の 352nm の強度変動を図 2 に示した。

曝露時の光強度の決定は、チャンバー実験で一般的に用いられている NO_2 の光解離速度を測定し KD 値で示した。KD 値の測定条件は、 NO_2 濃度 1 ppm 付近、使用 N_2 research ガス (O_2 2 ppm 以下)、照射時間 60 秒とした。実験期間中の測定データを表 2 に示す。

ロ 弗化ビニールバッグ

図 1 照射光スペクトル：光源、ナショナル・ブラックライトブルー EL40S・BL-B

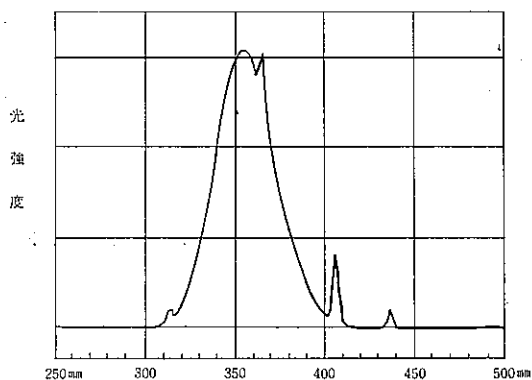


図 2 照射光 (352nm) 強度経時変化

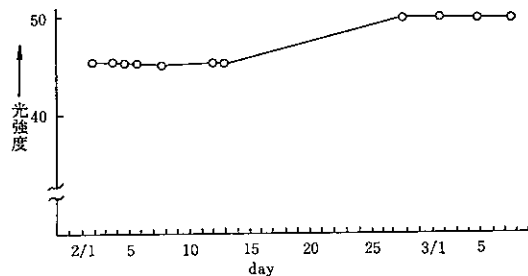


表1 使用炭化水素一覽


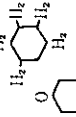






調査対象物質等	化学構造式	沸点	試薬メーカー	純度 (grade)	生産量その他
1 アセトン	CH_3COCH_3	56.3°C	和光純業工業㈱	残留農薬試験用99.5vol%	0.11万トン(47年塗料用)
2 ベンゼン		80.0	"	残留農薬試験用	
3 シクロヘキサン		80.0	"	精密分析用99.5%以上	
4 シクロヘキサノン		155~	"	試薬特級97%以上	
5 2-エトキシエタノール (セロソルブ)	CH_3OH $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	156 128~ 137	"	和光特級98%以上	1.8万トン(47年塗料用)
6 エチルアルコール	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	78	"	残留農薬試験用99.5vol%	0.27万トン(47年塗料用)
7 イソプロピルアルコール	CH_3CHOH C_2H_5	82	"	精密分析用99.9%	1万トン(47年塗料用)
8 イソアミルアルコール	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	130	"	試薬特級	
9 m-キシレン		136	"	和光特級	8万トン(47年塗料用)
10 メチルイソブチルケトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	116	"	原子吸光分析用99%以上	1.7万トン(47年塗料用)
11 α-メチルスチレン			"	和光特級	
12 メチルアルコール	CH_3OH	64.6	"	残留農薬試験用99.5%以上	0.43万トン(47年塗料用)
13 メチルエチルケトン	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	79	"	試薬特級	0.12万トン(47年塗料用)
14 モノクロロベンゼン		132	"	和光特級98%以上	
15 ノルマルブチルアルコール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117	"	ガスクロマトグラフ用	2.9万トン(47年塗料用)
16 ノルマルヘプタン	C_7H_{16}	98	"	高分子用	
17 ノルマルヘキサン	C_6H_{14}	68.8	"	和光特級	
18 O-キシレン		142	"	和光特級	
19 O-ジクロロベンゼン		179	"	和光特級98%以上	0.10万トン(47年塗料用)

表 1 (つづき)


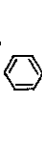
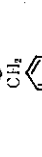
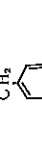
調査対象物質等	化学構造式	沸点	試薬メーカー	純度 (grade)	生産量その他
20 プロピレン	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	35	高千穂化学工業(株)	99.8%以上	
21 α -ピネン	$\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}$ (CH_2) ₂ C HC-CH ₂ CH	156	和光純薬工業(株)	和光一級	
22 フェノール		182.2	"	ガスクロマトグラフ用	
23 酢酸メチル	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	54	"	試薬特級97%以上	
24 酢酸エチル	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77	"	残留農薬試験用99.0%以上	5万トン(47年塗料用)
25 酢酸ブチル	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	162	"	原子吸光分析用99%以上	1.3万トン(47年塗料用)
26 スチレン		145	"	化学用95%以上	
27 トルエン		111	"	ガスクロマトグラフ用	19.1万トン(47年塗料用)
28 トリクロロエチレン	$\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}_2$	86	"	和光特級	1.0万トン(47年金属洗浄用)
29 テトラクロロエチレン	$\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2$	121	"	和光特級98%以上	1.5万トン(46年ドライクリーニング用)
30 1-3-5-トリメチルベンゼン (メシチレン)		164.6	"	和光特級	
31 混合キシレン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$		"	試薬特級	キシレン 7.8万トン(47年塗料用)
32 ミネラルスピリット			日本ペイント(株)		9.8万トン(47年塗料用)
33 JPIA 2号			"		3.4万トン(47年塗料用)
34 JPIA 4号			"		1.1万トン(47年塗料用)
35 {トルエン シクロヘキサン} 20%					
36 {トルエン シクロヘキサン} 80%					
37 {トルエン シクロヘキサン} 60%					
38 {トルエン シクロヘキサン} 40%					

表 2 光強度測定結果(1)

濃度 月日	Initial NO _x	Initial NO	Initial NO _x -NO	Final NO	Final NO	Final NO _x -NO	$[(NO_x-NO)_I]$ $[(NO_x-NO)_F]$	Kd	備 考
1/28	0.862	0.08	0.782	0.87	0.298	0.572	1.37	0.32	仮アルミ反射板
1/30	1.14	0.09	1.05	1.14	0.45	0.69	1.52	0.42	
2/1	1.12	0.09	1.03	1.12	0.54	0.58	1.78	0.58	ライトにも反射板使用
2/1	1.135	0.11	1.025	1.135	0.52	0.615	1.67	0.51	上と同様でライト20体
2/2	1.08	0.08	1.00	1.08	0.442	0.658	1.52	0.42	
2/5	1.14	0.118	1.022	1.14	0.462	0.678	1.50	0.41	
2/15	0.952	0.073	0.879	0.952	0.372	0.580	1.52	0.42	

[NO_x-NO] の濃度を変えて測定したとき

濃度 月日	Initial NO _x	Initial NO	Initial NO _x -NO	Final NO _x	Final NO	Final NO _x -NO	$[(NO_x-NO)_I]$ $[(NO_x-NO)_F]$	Kd	備 考
2/22	0.425	0	0.425	0.420	0.060	0.360	1.18	0.17	
"	0.902	0.006	0.896	0.900	0.316	0.584	1.53	0.43	
"	1.943	0.038	1.905	1.943	0.795	1.148	1.66	0.51	

実験に用いたバッグは厚さ50ミクロンの弗化ビニール膜(テドラー)製で、長さ約163cm、幅約93cm、両端に弗化エチレン(テフロン)製の口を備えた内容積約300ℓのもので、使用に当っては片面に反射用として銀色メタルミー(アルミをコーティングしたポリエチレンテレフタレート膜)を貼り付けて用いた。

弗化ビニール膜の光透過特性を図3に示す

エ バッグの洗浄

使用に先立ち、バッグを research grade の空気約50ℓで洗浄後、150ℓ程度を満たし、500W 赤外ランプ4コで加熱しつつ、ダイアフラムポンプ・シリカゲル管、グラスファイバーフィルターを介して約12時間リサイクルして清浄とし、使用前に0.5~1ppm のオゾンを約1時間4~5ℓ/分で流したのち、research grade 空気50ℓで洗い、使用に供した。

オ 試料の調整

清浄としたバッグに research grade の空気を5~10ℓ/分で流し、ガラス製T字管部をドライヤーで加熱しながら2ppm×250ℓ相当量の炭化水素類を注入し、ついで

3,050ppm NO 80ml を加え100ℓとする。更に加湿空気150ℓを加え、よく混合したのち実験に供した。(図4)

なお JPIA-2, JPIA-4 の有機溶剤では 2ppm×250ℓ相当量を混合キシレンとして計算し、トルエン、シクロヘキサン混合物は容量比(液体)混合物の2μℓを注入量とした。

カ 温 度

光照射時の室温を25~27°に調節し、バッグ内部温度は測定せず、バッグ中心部外側の温度をバッグ温度として記録した。

キ 湿 度

試料調整の場合と同条件で加湿したのち、バッグ内空気をダイアフラムポンプでプラスチックシリンダーに流し、シリンダー内に吊した乾湿球温度計により湿度を求め、27°における湿度を算出した。

(3) 分析方法

ア) 炭化水素

プロピレンを除く炭化水素類は、FID付ガスクロ GC-3AF(島津)に保温ガスサンプラー(HGS・2)を連結

図3 テドラーシートの紫外吸収スペクトル

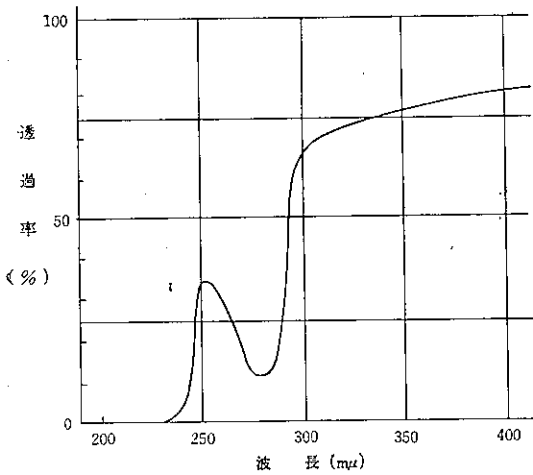
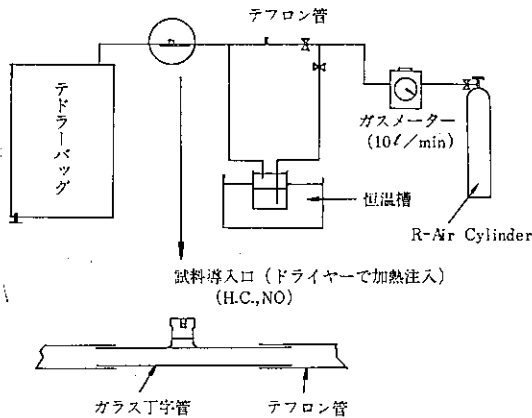


図4 試料空気作成装置



し、120~140°の定量管 2ml に試料をとり分析を行った。なおバッグからサンプラーへの注入は 1ℓ、1.5ℓ のプラスチックシリンジ (ハミルトン製) で試料ガス約 1ℓ をとり、約 500ml をサンプラーに注入したのち圧力平衡のため約 20 秒経過後ガスクロに注入した。

プロピレンの分析は、GC-5A (島津) ガスサンプラー (MGS-5) を組合せ、室温で試料 2 ml を注入分析した。

分離カラムは OV-17, 3mm × 1.5m, PEG6000 (TPA) 3mm × 2m 及び porapak N 3mm × 1.5m でカラム温度は炭化水素の種類により 70~150℃ の範囲で適宜設定した。

炭化水素濃度の決定は 1.0ℓ あるいは 2.0ℓ の真空ビンに 250~500ppm の標準ガスを作り、試料との面積比により決定したがプロピレンの場合は 2.62ppm プロパン標準ガスとの面積比により算出した。面積の測定はデジタル

インテグレータ (ITG-2A) によった。

JPIA-2, JPIA-4 の場合にはガスクロマトグラフによる炭化水素分析は行っていない。またトルエン-シクロヘキサン混合溶剤では定量は行わず、面積合計の変動率を示した。その他ガスクロマトグラフ不調で初期濃度が測定できなかった場合、あるいはエトキシエタノールのように分析不能であったものもある。

イ) 窒素酸化物

化学発光法による分析計 (Bendix 551-3802) を用いバッグより直接測定した。分析計の校正は research grade 空気および 4.0ppm NO/N₂, 3.44ppm NO/N₂ 標準ガス (高千穂製) を用いて行なった。

ウ) オゾン

化学発光法による分析計 (OX-21) を用いバッグより直接測定した。分析計の校正は中性 1% KI を用いる比色法によった²⁾。

エ) パーオキシアセチルナイトレート (PAN)

SCD 付プロセスガスクロ (GPH-10A) を用いて直接バッグより分析した。測定器の目盛校正は合成した PAN を赤外分光光度計で濃度決定したのち、希釈し検量線を作製する方法で行った²⁾。

NO-R-10

図 5

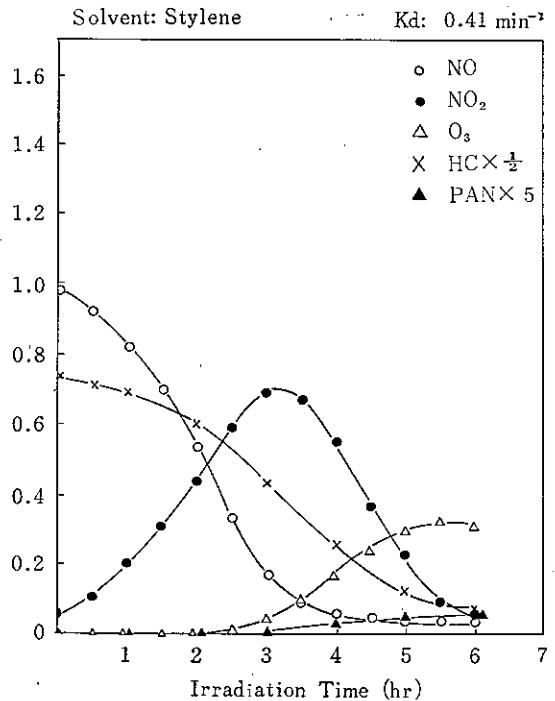


表 3 Summary of Irradiated Bags Experiments.

Solvent	NO		NO _x -NQ		O ₃			PAN
	Rate (ppb/min)	Tmax (min)	Max (ppm)	Rate (ppb/min)	Tmax (min)	Max (ppm)	Rate (ppb/min)	Max (ppm)
Trichloro-ethylene	3.2	255	0.63	2.6	360	0.23	0.38	0.018
Toluene	4.0	216	0.70	3.5	360	0.47	0.78	0.069
Isopropyl-alcohol	1.9	360	0.63	1.7	360	0.026	0.045	0.003
n-Butylacetate	1.5	360	0.55	1.5	390	0.018	—	0.001
Propylene	16.0	99	0.82	6.0	140	1.01	4.4	0.23
Benzene	1.0	360	0.39	1.0	360	0.003	—	0.001
m-Xylene	17	110	0.77	17	98	0.81	6.4	0.20
Styrene	3.7	186	0.70	2.9	330	0.32	0.67	0.008
Mesitylene	28	21	0.78	34	66	0.96	11	0.26
Methylisobutyl- Ketone	5.9	180	0.74	4.9	360	0.65	1.2	0.16
Toluene(80%) Cyclohexane(20%)	2.9	285	0.65	2.35	360	0.21	0.33	0.022
Toluene(20%) Cyclohexane(80%)	2.4	360	0.63	2.13	360	0.05	0.08	0.004
Toluene(60%) Cyclohexane(40%)	2.9	285	0.61	2.5	360	0.18	0.29	0.015
Toluene(40%) Cyclohexane(60%)	3.7	240	0.70	3.43	360	0.27	0.46	0.016
Ethylacetate	2.4	360	0.61	2.3	360	0.08	0.13	0.011
n-Buthyl alcohol	3.9	225	0.72	3.4	360	0.50	1.67	0.034
2-Ethoxyethanol	5.2	159	0.70	5.3	342	1.00	2.01	0.054
n-Heptan	1.4	360	0.52	1.5	360	0.01	0	0.001
Tetra chloroethylene	1.3	360	0.43	1.1	360	0.01	0	0
Cyclohexane	1.9	360	0.58	1.7	360	0.02	0	0.002
Mix Solvente JPIA-2	7.0	105	0.74	5.8	228	0.87	2.96	0.116 (231min)
JPIA-4	8.2	75	0.74	9.2	150	0.86	4.72	0.188 (165min)
NO-R, Air (1)	1.24	330	0.39	1.16	360	0	0	—
NO-R, Air (2)	1.14	360	0.36	0.94	360	0.01	0	—

図 6

NO. B-8

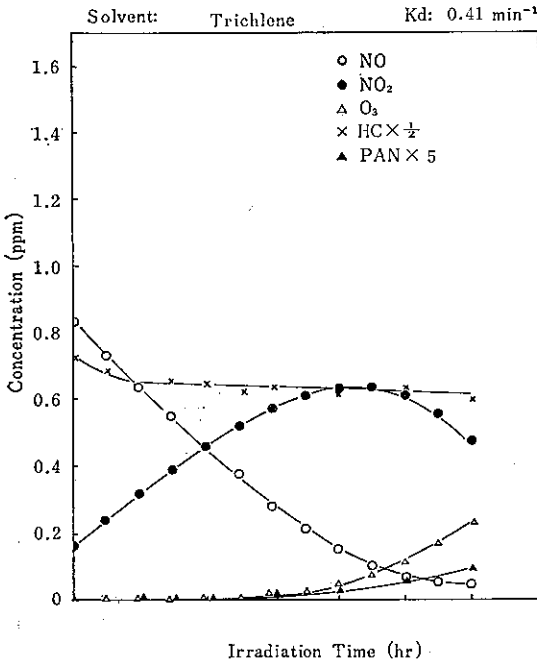


図 7

NO. B-9

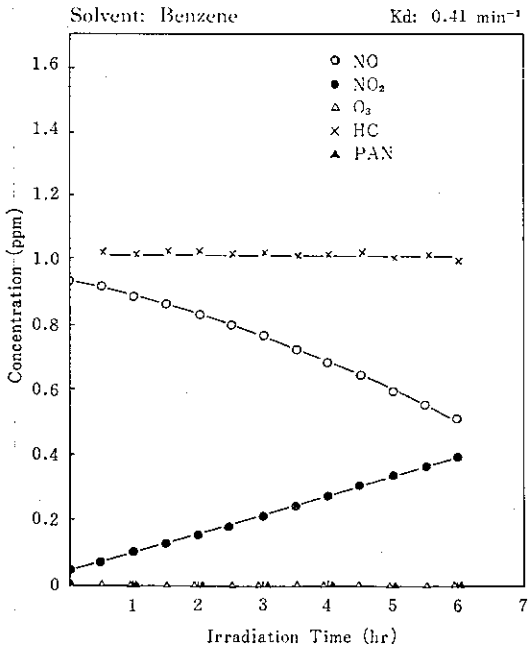
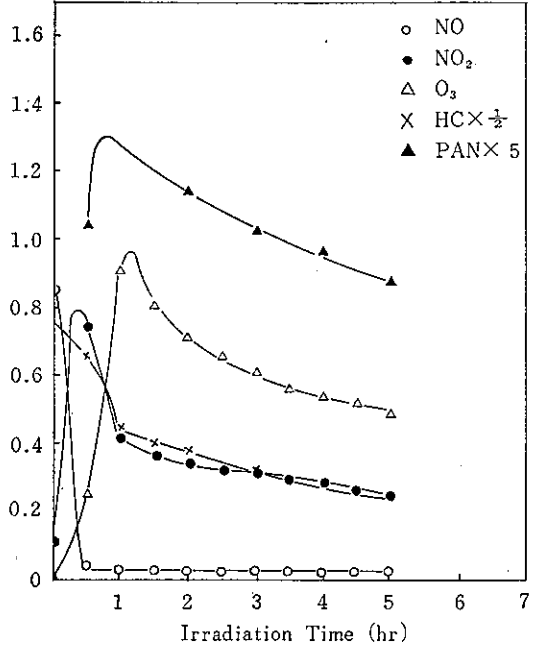


図 8

NO. B-10

Solvent: Mesitylene

Kd: 0.41 min⁻¹



3. 実験結果

バックグラウンドおよび炭化水素22種の実験データをまとめたものを表3に示した。また図5~8に照射時の経時変化を例示した⁴⁾。

表3の NO rate ppb/min は NO の減少率を示し、NO_x-NO rate は NO₂ の増加率を、また O₃ rate は O₃ の増加率を示したものである。増加率および減少率の計算は以下によった。

$$\text{rate} = \frac{C_{\text{max}} - C_0}{2 \times t_{\frac{1}{2}}}$$

ここに C_{max}: 最大濃度 (ppb)

C₀: 初期濃度 (ppb), ただし NO の場合は最小濃度

t_{1/2}: 最大濃度変化の 1/2 まで変化に要する時間 (min)

4. 実験結果の考察

(1) バックグラウンドの反応性

NO 約 1 ppm/research grade Air の光照射結果を図9に示した。NO の減少速度, NO₂ の増加速度は 2 回の

図9 バックグラウンドの照射

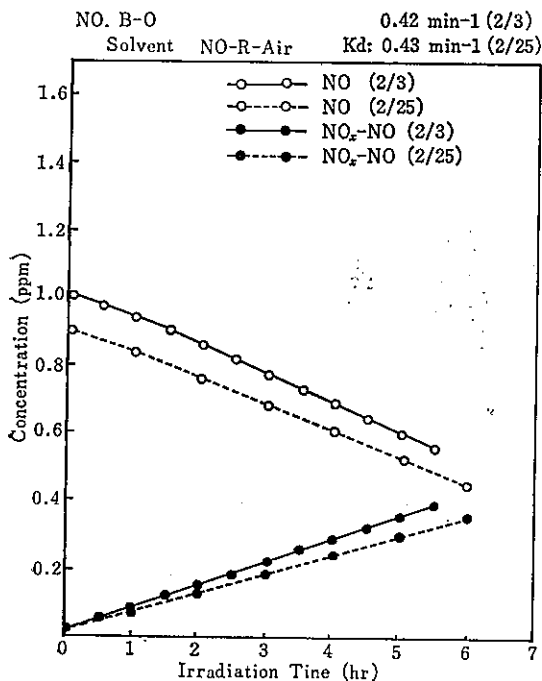


図10 バッグ中の O₃ の減少

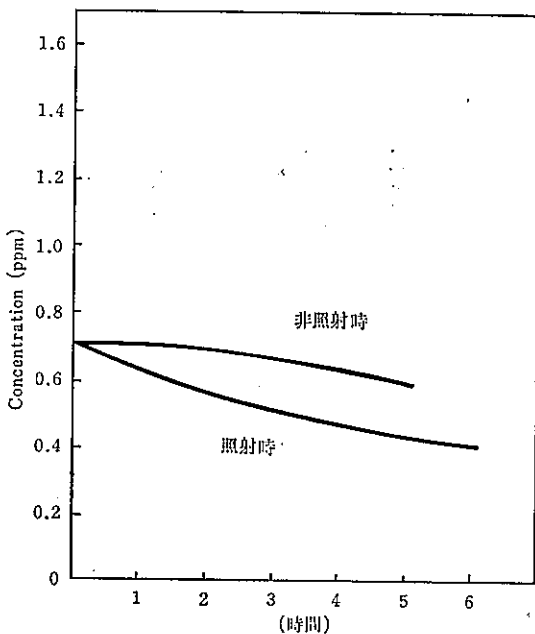
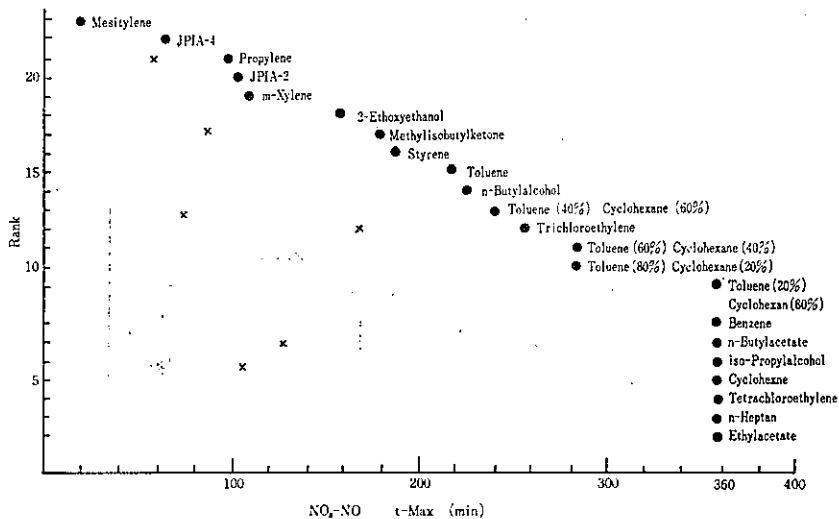


図11 Ranking Based on NO_x-NO t-max

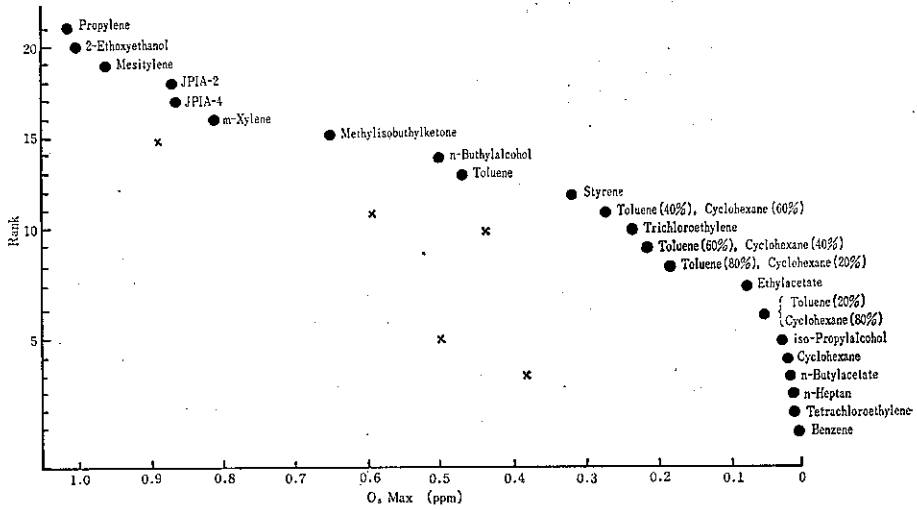


実験で 0.94~1.24ppb/min であり、NO+Air→NO₂+Air の酸化速度 0.2ppb/min (1 ppm NO/Air 25°) に比較すると 6 倍程度であり、またプロピレン 2 ppm NO 1 ppm の照射実験 4.2~6.0ppb/min に比較し 1/4~1/6 で光照射実験のバックグラウンドとして充分小さいと考え

られる。

バッグ内でのオゾンの分解も光照射実験の場合重要と考えられるので実験を行った。結果は図10に示すように 0.7ppm O₃非照射時では 5 時間で 17% の減少、6 時間照射時では 41% の減少であり、弗化ビニールバッグはこの

図12 Ranking Based on O₃ Production



点においても光化学反応容器として十分な性能を有すると考えられる。

(2) 炭化水素の反応性

実験結果のまとめを表3に示した。また NO_x-NO の t-max (min) および O₃ max (ppm) について各炭化水素の順位を図11, 12に示した。NO_x-NO (化学発光法

図13 Levy のデータとの相関 (1)

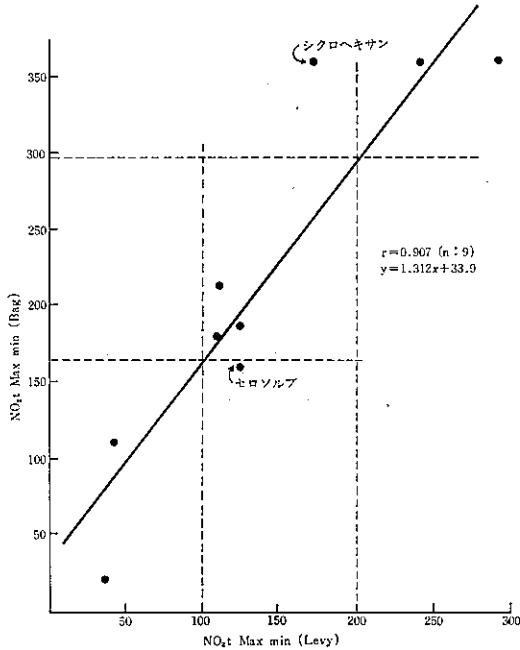
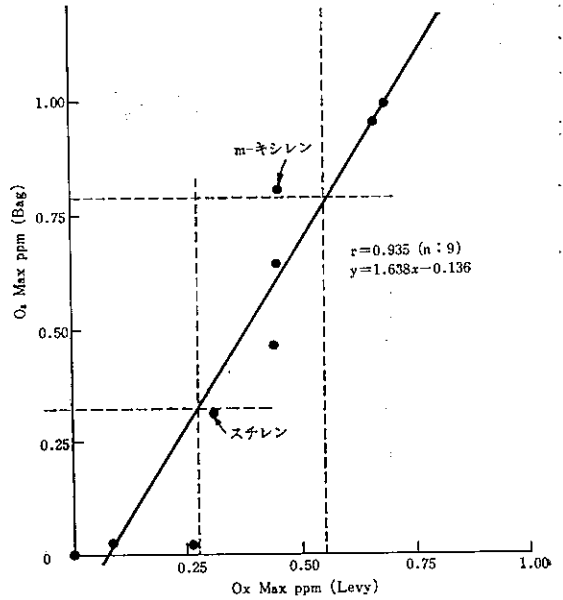


図14 Levy のデータとの相関 (2)



での NO₂ の t-max (min) について Levy の実験結果と比較すると、バッグのデータはかなり遅い値となっている。例えばメタキシレンの40分に対して110分、スチレン 120分に対して190分と約2倍の時間を要している。これは濃度の相違、バッグとチャンバーの違い、あるいは照射光源のスペクトルや強度の相違によるものと考えられるが、この点についての検討は実施していな

い。

NO₂ t-max (min) の炭化水素別の相対順位ではほぼ Levy の実験結果と一致するが、トルエンおよびエトキシエタノールの順位が異なっている。彼等の繰返し実験結果ではデータにかなりの幅のあることが示されているので一回の実験から順位の相違に言及することはできないが、大ざっぱな反応性の区分は可能と考えられる。

オゾン最高濃度について Levy の結果と比較すると、バッグでは3～8割高い結果を示している。すなわち1.3.5.トリメチルベンゼンの0.66ppmに対して0.96ppm、

メタキシレン0.45ppmに対し0.81ppm、メチルイソブチルケトン0.45ppmに対して0.65ppmなどであり、またシクロヘキサンでは逆にバッグの結果が低くなっている。

O₃ 最高濃度の炭化水素別の順位は図12に示したが、相対的な順位では Levy のそれとほぼ一致した結果である。

トルエン・シクロヘキサン混合物の照射実験では NO 減少速度は T₂₀C₈₀<T₈₀C₂₀≒T₆₀C₄₀<T₄₀C₆₀ の関係であり、NOx-NO tmax ではこの逆の関係を示している(T はトルエン C はシクロヘキサン、数値は配合比率%を示

表 4 有機溶剤の光化学反応性

溶 剤	NO ₂ t Max	O ₃ Max ppm	平 均	平 均(Levy)
トリクロルエチレン	2	1	1.5	
トルエン	2	2	2	2
イソプロパノール	1	1	1	1
酢酸ノルマルブチル	1	1	1	
プロピレン	3	3	3	
n-キシレン	3	3(2)**	3	2.5
スチレン	2	1(2)	1.5	2
1,3,5-トリメチルベンゼン	3	3	3	3
メチルイソブチルケトン	2	2	2	2
酢酸エチル	1	1	1	
n-ブチルアルコール	1	1	1	
2-エトキシエタノール	3(2)	3	3	2.5
n-ヘプタン	1	1	1	
パークロルエチレン	1	1	1	
シクロヘキサン	1(2)	1	1	1.5
JPIA2	3	3	3	
JPIA4	3	3	3	
T ₈₀ C ₂₀ *	2	1	1.5	
T ₆₀ C ₄₀	2	1	1.5	
T ₄₀ C ₆₀	2	2	2	
T ₂₀ C ₈₀	1	1	1	
ベンゼン	1	1	1	1

* Tはトルエン、Cはシクロヘキサンの略

** ()内の数字は Levy のランク

す)。O₃ max (ppm では T₂₀C₃₀<T₆₀C₄₀<T₈₀C₂₀<T₄₀C₆₀ の関係があった。T₄₀C₆₀ が不連続なデータを示していることについて検討は行っていないが、のちにバッグのリークおよびバッグ洗浄過程で使用したオゾン発生器の不調が発見されたので後日実験を繰返して確認したいと思う。

以上のように NO_x-NO t max, O₃ maxについてLevy と絶対値の一致性は良くないが、相対順位の一貫性が良好なことから、Levy とバッグの2項目の反応性についての相関を求め、Levy の反応性区分を回帰直線上に求め22種の炭化水素について反応性の区分を試みた。

NO₂ t-maxに関する相関図および回帰直線を図13に、また O₃ max に関する同様な図を図14に示した。

図13についてみると、Levy の反応性区分 t-max 100 は、バックデータでは160分に相当しこれ以下では高反応性と区分される。次の区分200分は295分に相当し、160~295分の範囲が反応性中位に区分され、295分以上のものは低反応性と区分される。9種の炭化水素のうちLevy の区分と異なるものは、2-エトキシエタノールが中反応性から高反応性に、シクロヘキサンが中反応性から低反応性に区分される点で、他の7種は同一区分に属する。

図14の O₃ max ppm についてみると、低反応性区分は0.32ppm 以下、中反応性区分は0.79ppm~0.32ppm、高反応性区分は0.79ppm 以上となり、Levy の区分から

相違するものは、スチレンが中反応性から低反応性に、メタキシレンが中反応性から高反応性となる点であり、その他については一致する。

Levy は、NO₂ t-max, O₃ max, ホルムアルデヒド max ppm 眼刺激反応性の4項目を3階級に採点し、その平均値から反応性を総合評価しているが、バッグで測定した NO₂ t-max, O₃ max の2項目について22種の炭化水素について評価し、また Levy の2項目平均を参考のために記したものが表4である。この表から Levy とバッグの共通な炭化水素9種の反応性では、合致するもの5種、異なるもの4種であるが、相違の程度は±0.5であり、一応の反応性の区分はこのような手法を用いれば達成できそうである。

参 考 文 献

- 1) 日本公衆衛生協会：炭化水素の光化学反応性調査研究報告書、昭和49年3月
- 2) 光化学オキシダント等測定法研究会：光化学オキシダントおよび炭化水素測定法に関する試験報告書、p.77、昭和48年3月
- 3) 泉川碩雄ほか：東京都公害研究所年報、p.77、Vol.4、1973
- 4) Arthur Levy ほか：The Photochemical Smog Reactivity of Solvents