

PBzN の 分 析

早 福 正 孝 小 林 温 子 横 田 久 司
中 野 欣 嗣 大 平 俊 男

はじめに

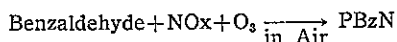
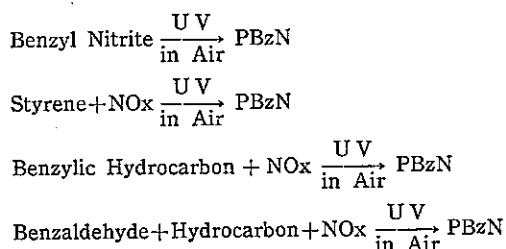
眼刺激や植物被害を引き起す PAN (Peroxyacetyl Nitrate) が発見されて以来、その同族体である PPN (Peroxy propionyl Nitrate) や PnBN (Peroxy n-Butyl Nitrate) も実験的に合成確認された¹⁾。炭化水素の反応性と眼刺激との研究から Heuss と Glasson は上記の PAN 類よりも強力な眼刺激を有する芳香族系 PAN—Peroxybenzoyl Nitrate (PBzN)—の合成に成功した²⁾。その眼刺激力は 6 ppb 程度で眼刺激を起し、ホルムアルデヒドの約 200 倍の強さをもつといわれている。

大気中から芳香族化合物が検出されることは各所で報告されている。一方、PAN が大気中から検出されたことは大気中で光化学反応が起きている証左になっている。これらのことから、芳香族化合物も大気中で光化学反応により複雑な二次汚染物質を形成していることが予測され得る。

そこで、我々は光化学反応による汚染大気の中での芳香族化合物の動向を調べる一手段として PBzN をとりあげ、まず基礎的実験として Heuss らの方法に従い暗反応により合成し生成物を同定した。次に芳香族化合物の光化学反応から PBzN が合成されることを確認するための基礎的な光照射実験を行い、あわせて光照射生成物の眼刺激暴露実験を行った。

1. PBzN の合成と精製

PBzN の合成方法には次のような方法がある³⁾。



これらの中で、簡便に合成できる最後の Benzaldehyde—NOx—O₃ 系の暗反応による方法で合成した。

合成方法は、まずパイレックス製反応槽 (内容積 44ℓ) を真空にしておき、約 1% オゾン 2ℓ と約 1% NO₂ 2ℓ を反応槽内に導入し、その中にベンズアルデヒド蒸気 (混合状態で約 250ppm) を入れ反応させる。同様の条件で、長光路赤外分光光度計 (40mセル) 内にガスを入れ反応を行わせ PBzN の生成変化を追うと 30~60分あたりで最大濃度になる。このことから、上記反応槽内で約 30分反応させる。反応終了後 N₂ ガスで常圧に戻し、この反応粗生成物をガラスビーズの充填された U 字管で冷却トラップ (ドライアイス—エタノール) する。以上の操作を数回行う。

この捕集生成物を n-ヘキサン溶液に溶かし、これに蒸留水を加え、分液漏斗でよく攪拌し、反応生成物の一つである硝酸を除去する。水洗後 n-ヘキサン溶液に硫酸ナトリウムを入れ冷暗所 (約 -24℃: 冷凍庫) に一晩くらい放置して脱水する。脱水後 n-ヘキサン溶液を減圧蒸留する。蒸留が進むにつれ溶液は無色から黄色になってくる。精製物を n-ヘキサンで希釈して冷凍庫に保存しておき、随時実験に供する。

2. 反応生成物の同定

精製物質を下記のごとくガスクロマトグラフ質量分析器、赤外分光光度計、紫外分光光度計により同定した。

(1) ガスクロマトグラフ質量分析器 (GC—Mass) による方法

GC—Mass (島津 LKB—9000) の分析条件は次の通りである。

GC: 充填剤 0.75% OV—17/Gas Chrom Q (80/100)

カラム 3×270mm テフロン製

表1 PBzN のマスフラグメントのパターン係数

m/e	%	イオン	m/e	%	イオン
12	2.9	C ⁺	46	25.1	NO ₂ ⁺
14	2.3	CH ₂ ⁺	49	6.6	C ₄ H ⁺
16	6.1		50	33.7	C ₄ H ₂ ⁺
17	0.9		51	58.0	C ₄ H ₃ ⁺
26	4.6		52	8.0	C ₄ H ₄ ⁺
27	10.6		74	4.3	C ₆ H ₂ ⁺
28	8.6	CO ⁺	75	2.9	C ₆ H ₃ ⁺
29	1.4		76	7.1	C ₆ H ₄ ⁺
30	37.1	NO ⁺	77	90.6	C ₆ H ₅ ⁺
32	2.0	O ₂ ⁺	78	8.0	C ₆ H ₆ ⁺
37	5.7		105	100.0	C ₆ H ₅ CO ⁺
38	9.4		106	8.6	C ₆ H ₅ CHO ⁺
39	11.4		122	40.0	C ₆ H ₅ COOH ⁺
44	16.3	CO ₂ ⁺	123	3.7	
45	5.1				

キャリアーガス 50ml/min He

温度 カラム 58°C 注入口 60°C

注入量 2 μl (liq)

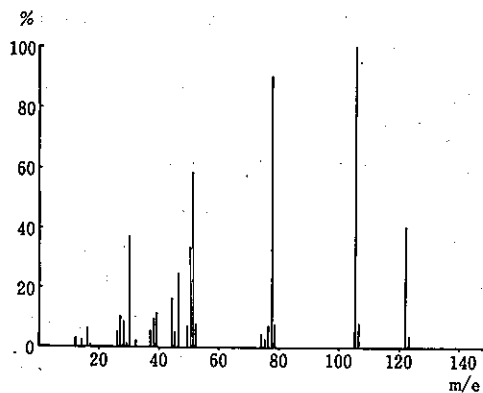
Mass: イオン源温度 250°C

イオン化電圧 70eV

トラップ電流 60 μA

表1にマスフラグメントのパターン係数、図1にそのスペクトルを示した。PAN、PPN、PnBNのスペクトル¹⁾と比較すると、PANおよびPPNと同じようにφ-CO⁺フラグメントが最大である(ただし、PnBNだけはφ⁺フラグメントが最大である)。脂肪族系のPANとはベンゼン環による違いはあっても全体としては類似したパターンを示している。なお、イオン源温度を150

図1 PBzN のマススペクトル



°Cに下げて分析した際にPBzNの微小な親ピーク183が検出された。

(2) 紫外分光光度計による方法

紫外スペクトルは島津マルチパーパス自記分光光度計MP S-5000型を用い、n-ヘキサンに溶解させた精製試料を210-370nm域で測定した。図2にそのスペクトルを示す。Heuss等によると吸収スペクトルは233, 276, 284nmであるが²⁾、我々の測定では233, 276, 282nmである。300-680nm域の測定では吸収がないことから、PANと同様に太陽光による光分解の割合は少ないものと思われる。

(3) 赤外分光光度計による方法

赤外スペクトルは日本分光DS-701G型40mガスセル付赤外分光光度計で測定した。これはガスセル(SUS-27ステンレス製:内容積70ℓ)内で既述の反応を行わせて測定した。図3はそのスペクトルである。表2には主要ピークについて文献値と比較してある。またn-ヘキサンに溶解させた試料を0.2mm厚の液体用セルで測定した結果も比較として載せた。測定者によってわずかな違いはあるが、ほぼ一致している。

3. ガスクロマトグラフィーによるPBzNの分析

上記の分析でPBzNを同定したが、光照射実験や大気分析などを行う場合、濃度が低いため上記の分析方法では感度的に無理である。したがって低濃度のPBzNを

図2 n-ヘキサン溶液中のPBzNの紫外線吸収スペクトル

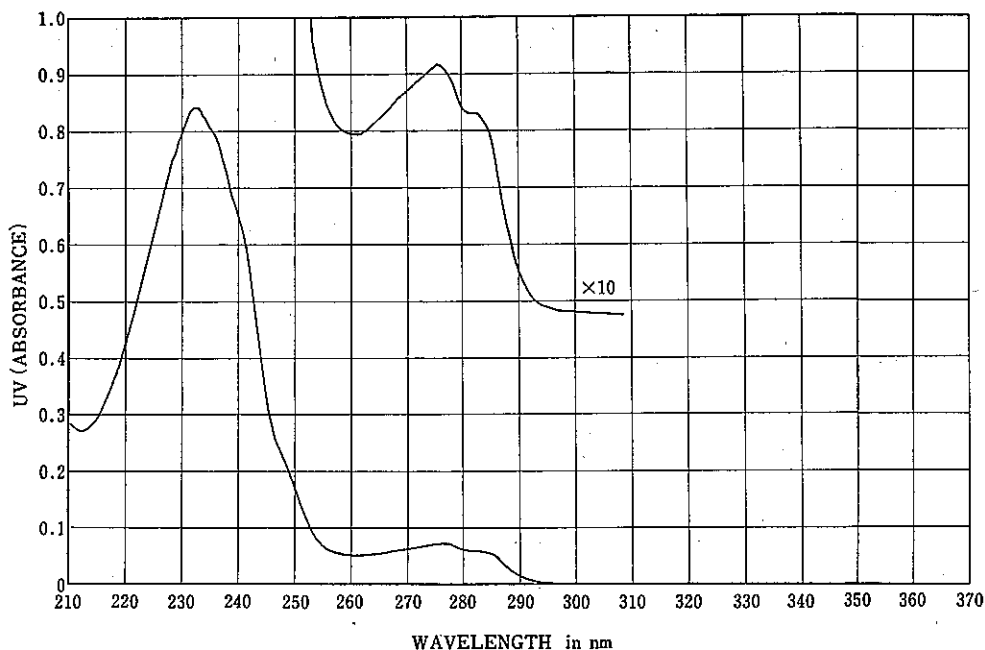


表2 ベンズアルデヒド-NOx-O₃系の反応生成物中のPBzN赤外線吸収バンド

公害研 (長光路セル)	公害研 (液体セル)	Heuss 等 ¹⁾	stephens 等 ²⁾	吸光度係数 ²⁾ $a \times 10^4$ ppm ⁻¹ meter ⁻¹
5.57 μ m	5.57 μ m	5.54 μ m	5.54 μ m	22.8
8.17	8.14	8.17	8.19	15.6
10.16	10.12	10.13	10.13	17.8
12.73	12.66	12.67	12.64	9.5

測定するにはガスクロマトグラフィーを用いるのが最適である。ガスクロマトグラフィーによるPBzNの分析方法はいくつか報告されているが²³⁾²⁴⁾、いずれも実験室的濃度で1/10~1/100 ppb オーダーの低濃度測定のできる簡便な方法は、いまだ開発されていない。大気中に存在するとすれば、かなり低濃度であると推測されるので、大気中のPBzNを測定する場合、この程度のオーダーの濃度が測定できる必要があると思われる。したがって、このような低濃度ガスを分析するには、ガスクロマトグラフィーの機械的性能よりもガスのサンプリング方法が問題である。我々も結果としては、そのような低濃度のPBzNの測定できるところまでいかなかったが、吸収液に溶解させて測定する方法を試みた。ガスクロマ

トグラフィーは島津GC-3BE (ECD: ⁶³Ni)を用い、分析条件は次の通りである。

充填剤 0.5%OV-17/Gas Chrom Q (80/100)
 カラム 3×200mm テフロン製
 キャリアーガス 210ml/min Research Grade N₂
 温度 50°C

PBzNは熱に非常に弱く、80°C位でほとんど分解してしまう。PBzNの定量はHeussらの紫外吸光度係数(233nm: $\epsilon_{\max} 1.7 \times 10^4 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} / \text{n-C}_6\text{H}_{14}$)を用い、精製したPBzNをn-ヘキサンで希釈して検量線を引き、図4はその検量線である。ガスの捕集はn-ヘキサン10mlを入れたフリットドバブラー2本を連結し冷却捕集する(ドライアイス-エタール)。濃度の定量は

図3 ベンズアルデヒド-NOx-O₃系の反応生成物の赤外線吸収スペクトル

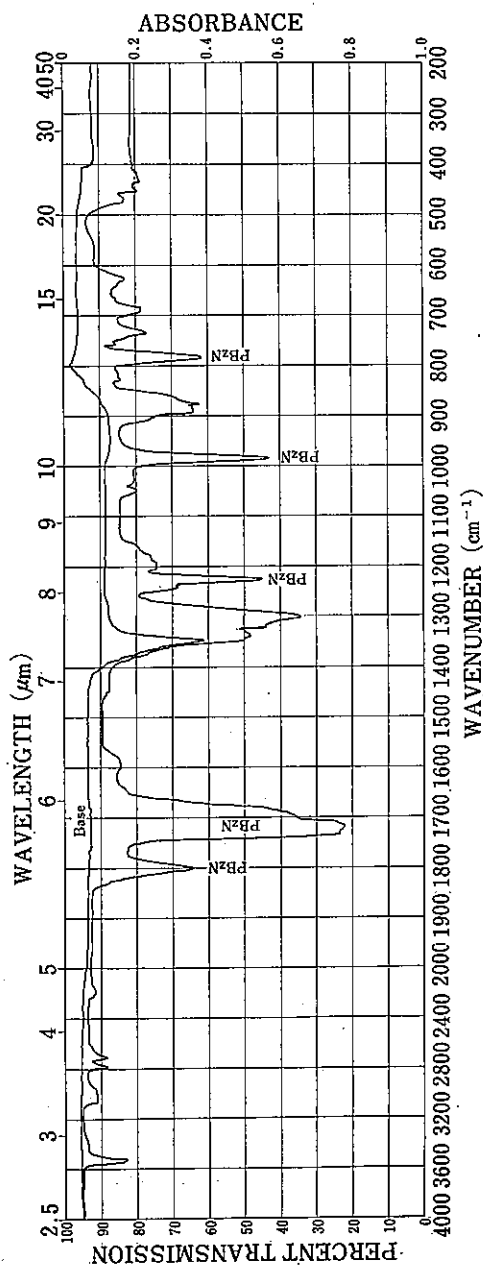


図4 PBzNの検量線

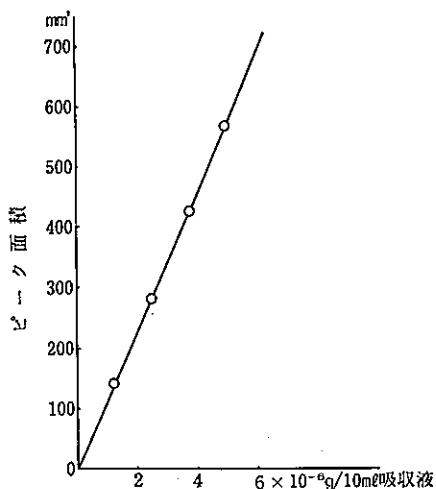
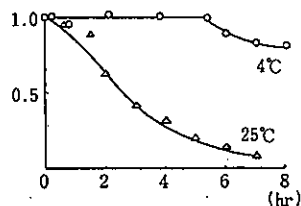


図5 n-ヘキサン溶液中のPBzNの安定性



捕集液をマイクロシリンジで 5 μl ガスクロマトグラフィに注入して行う。図5はn-ヘキサン溶液中のPBzNの4℃(冷蔵庫内)と25℃(室温)における安定性を調べた結果である。これから捕集液は低温で保存するか、捕集後直ちに分析する必要がある。検出感度は約 0.5 ppb である。

4. PBzNの生成実験および眼刺激実験

既述のPBzNはベンズアルデヒド-NO₂-O₃系の暗反応により生成させたものである。光照射による光化学反応においてもPBzNが生成することを確認するために、数種の芳香族化合物をNOx(≠NO)と混合させ光照射した。同時に、反応生成物の眼刺激性を調べるため目に生成ガスを暴露させた。

(1) 実験方法

反応容器は四フッ化ビニルバック(250ℓ)を用い、照射光源はFL40S-BL-B(ナショナルブルーブラックライト蛍光灯)24本を衝立に取り付けて使用した。

表3 芳香族化合物—NOx系の照射実験

初 期 物 質		生 成 物 質			眼 刺 激 インデックス 0—3	照 射 時 間 hr	
H. C. ppm	NOx ppm	HCHO ppm	PAN ppb	PBzN ppb			
ベンズアルデヒド	2.1	0.8	2.2	67.0	71.7	3	4.5
プロピレン	2.0						
β-メチルスチレン	4.4	1.2	1.6	21.0	18.2	3	4
スチレン	4.7	0.9	3.4	9.8	26.8	3	5
トルエン	2.4	1.0	0.5	30.5	8.2	2	5
ベンズアルデヒド	2.2	0.8	0.1	1.9	0	1	5

Kd値は0.43min⁻¹である。PANあるいはO₃の濃度が最大に達した後にPBzNを捕集して照射を停止したので、照射時間は一定していないが、5時間を目安として照射した。

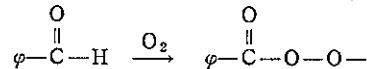
炭化水素の測定は(FID)島津GC-3BFを用いた。芳香族炭化水素の分析には10%シリコンOV-17クロモソルブW HMD S (60/80)を充填した3mm×2mのステンレスカラムを使用した。プロピレンの分析にはPorapak Nを充填した3mm×1.5mステンレスカラムを使用した。ベンズアルデヒドとPBzNは既述の分析条件で行った。ベンズアルデヒドはサンプルガス2mlを直接ガスクロマトグラフィーに注入して測定し、PBzNは既述の捕集方法で捕集しガスクロマトグラフィーへ注入した。O₃, NOxは化学発光法, PANは自動連続測定器(ECD), HCHOはアセチルアセトン法で測定した。HCHOの濃度は照射前の濃度と照射終了時の濃度の差をとった。

眼刺激性の実験は照射停止後、照射したバッグに眼刺激実験用アイピース(水中眼鏡型)を取り付け、それを被験者にあて、バッグに加重をかけてバッグから一定流速(0.4ℓ/min)の生成ガスを流出させ、最大5分間目に暴露して行った。眼刺激が耐えられない被験者は途中で暴露を中止させた。

(2) 結果および考察

光照射実験の結果は表3に示してある。ベンズアルデヒド—NOx系ではHCHO, PANの生成量が少なく、PBzNは生成していない。それに比べるとベンズアルデヒド—プロピレン—NOx系ではHCHO, PANおよびPBzNは多量に生成されている。この違いはプロピレン—NOxから多量にオゾンが生成され、このオゾン

がベンズアルデヒドの—C(=O)—HのH引抜き反応を起こし、さらにO₂の再結合反応を起こしPeroxideの形になる。これにNO₂



が付加反応を起こしPBzNの生成となり、一方ベンズアルデヒドのみでは反応性が低いためこの反応が起こりにくくPBzNが生成しないものと思われる。他の芳香族化合物の場合もベンゼン核の側鎖がベンジルラジカルφ—CH₂—となり、酸化されφ—CHOを経て上記の反応となりPBzNが生成する。この場合ベンズアルデヒドがPBzN生成の先駆物質の役割を果たしている。Heussらの実験²⁾ではトルエンの照射からベンズアルデヒドが生成しているのに対して、我々のトルエンの照射実験ではベンズアルデヒドが検出されずにPBzNが生成されている。この違いは、測定法の問題か他に起因するものかは未解明である。

眼刺激暴露実験の1回の被験者は5~12人であった。眼刺激インデックスは被験者が生成ガスの暴露から受けた感じ方から、0:無し, 1:軽微, 2:中程度, 3:強烈な眼刺激、の4段階に分けた。表中には測定した生成物質の中で眼刺激に関連するものだけを載せた。この実験とは別に行ったHCHOのみの眼刺激暴露実験結果では、HCHOが2.5ppm以上にならないとインデックス3以上にならず、またPANは表中の濃度では眼刺激は起きにくい。同様にHCHO, PBzNの単品暴露実験から、HCHOの眼刺激が「しみる」ような痛みで、痛みの残留性はない。それに対してPBzNは「刺す」ような痛みで、暴露後時間が少し経過してから痛み、その痛

は残留性がある。この照射生成物の暴露実験では、最初「しみる」ような感じ方から次第に「刺す」ような痛みになり、ベンズアルデヒド-プロピレン-NO_x系の照射実験の場合は、全被験者が目をあけてられないほどの痛みを感じた。

以上のことから、芳香族化合物の光照射からHCHOやPAN, PBzNなどの限刺激物質が生成されるが、眼刺激へのPBzNの寄与は無視しえない。

おわりに

既述の方法で大気中のPBzNを検出すべく、スモッグ状態の日に数回大気採取を試みたが、いずれも未検出であった。大気採取の場合は、照射実験の場合と違ってその濃度の低さからくる採取方法が大きな問題となる。既述の採取方法の問題点として、照射生成実験の場合はさほど問題がないが、大気採取の場合は水分の氷結によるガス捕集量に限界があることがあげられる(既述の方法では40~60%程度採取可能)。この点が今後の課題である。

したがって、現在のところ、大気中からPBzNが検出された報告はないが、PBzNが大気中で検出された場合、単に脂肪族炭化水素からPAN等の有機窒素酸化物

が光化学反応により大気中で生成するだけでなく、芳香族化合物からもより複雑な(分子量の大きい)化合物が生成されることを実証することになり、大気汚染対策にさらに複雑な問題を提起するものと思われる。

参 考 文 献

- 1) E. R. Stephens: "The Formation, Reactions, and Properties of Peroxyacyl Nitrates (PANs) in Photochemical Air Pollution" *Advances in Environmental Sciences*, Vol. I, p. 119(1969)
- 2) J. M. Heuss, W. A. Glasson: "Hydrocarbon Reactivity and Eye Irritation" *Environ. Sci. & Tech.*, Vol. 2, No. 12, p. 1109(1968)
- 3) E. R. Stephens, M. A. Price and J. V. Behar: "Assessment of The Role of Peroxybenzoyl Nitrate in Eye Irritation in Photochemical Smog" *State-wide Air Pollution Research Center Riverside, Univ. of California*, Sep. (1970)
- 4) B. R. Appel: "A New and More Sensitive Procedure for Analysis of Peroxybenzoyl Nitrate" *J. Air Poll. Control Assoc.* Vol. 23, No. 12, p. 1042(1973)