

窒素酸化物-炭化水素-アルデヒド系のスモッグチャンバー実験

早 福 正 孝 宇 田 川 満

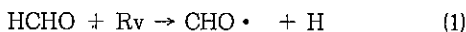
1 はじめに

大都市の自動車排出ガスによる大気汚染, 特に窒素酸化物 (NO_x) に対する対策はかなり行われているが, NO₂の環境基準の達成にまで至っていない。その対策として低公害車の開発が進められており; その一つにメタノール自動車¹⁾があげられる。メタノール自動車の耐久性¹⁾, 運転特性²⁾及び排ガス特性はかなり調べられてきている。

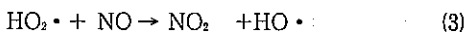
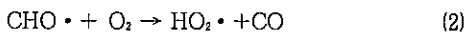
メタノール自動車の排ガス特性の中で, ガソリン車やディーゼル車と異なる特性としてホルムアルデヒド (HCHO) の排出量の増加が指摘されている²⁾。

ホルムアルデヒド自身の生体影響としては眼, 呼吸器, 皮膚への刺激があげられる。それ以外に大気中へ放出されたホルムアルデヒドは光化学大気汚染への寄与が考えられる。ホルムアルデヒドは光化学反応生成物質である反面, NO_xや炭化水素と共に一次汚染物質として反応系へ添加されると光化学スモッグの生成要因物質となる。

ホルムアルデヒドは太陽光線に照射されると



となり, このCHO・ラジカルは他の活性種と反応してオゾン (オキシダント) の生成に寄与する。特にオゾンの生成が行われる以前の照射反応初期の段階にこのラジカルが生成することは, 後続反応にとって重要であるとされている³⁾。初期段階の反応の中でも重要な反応はNOの酸化の促進があげられる。(1)の反応はさらに



の反応を経由してNOをNO₂へ転換させる。このNO₂は後続の光分解反応を経てオゾンの生成へと進む。

本実験は炭化水素-窒素酸化物の人工空気の反応系へ, メタノール自動車の実用化によって環境濃度の増加が想定されるホルムアルデヒドを初期添加し, オゾンとPAN (パーオキシアセチルナイトレート) の生成に対するホ

ルムアルデヒドの影響をみたものである。

2 実 験

(1) 実験装置

本実験に用いたスモッグチャンバー装置の仕様は表1

表1 スモッグチャンバー装置の仕様

機器類	仕 様
反応容器	有効内寸法: 幅925×奥行2242×高さ2592 (mm) 内容積: 約5.37m ³ 照射面窓材: テフロン膜 (2面), 厚さ125μm 内壁: テフロンコーティング製アルミニウム
ランプ	ブラックライト (東芝FLR-40S・BL/A), 最大波長約352nm, 108本 コピーライト (松下FL-40BA-37), 最大波長約370nm, 54本
反応容器内部 装着機器類	攪拌扇 (最大風量 約4m ³ /分) 2台 (ガス均一混合時間, 約2分) 温度計 (白金抵抗式) 1本 湿度計 (静電容量方式) 1本 指示温度設定センサー 1本 チャンバー負圧膜破損防止用テドラバッグ 約300ℓ×3袋
全体構成	スモッグチャンバー 1台 清浄空気供給ユニット 1台 ガス採取切換ユニット 1台 給排気ユニット 1台 送風機ユニット 1台 制御ユニット 1台 (全体的稼働はこの制御ユニットで行う) [SORD M343ミニコン 1.2Mバイト SORD DFU-20 19.2Mバイト 運転動作 デンタのとり込み はき出し (作図 作表)]

(注) 1984年製作したもので, 旧スモッグチャンバー1号機とはほぼ同型となっている

の通りである。最高光強度（全ランプを点灯したとき）はNO₂の光分解速度定数（k₁）の紫外線強度表現でk₁ = 0.4min⁻¹である。これは夏至の太陽光強度に相当する光強度である。

(2) 実験方法

a) 洗浄方法

実験の基本的手順は次の通りである。清浄空気供給装置を用いチャンパー内空気を1日以上循環洗浄し、炭化水素、窒素酸化物（NO_x）を除去する。この操作によるチャンパー内の非メタン炭化水素（NMHC）は0~0.05ppmc、メタン（CH₄）は0ppm、NO_xは0~0.005ppmレベルになる。次に放電式オゾン発生装置を用いて高濃度（10ppm以上）オゾンをチャンパーに添加し膜面を不活性化させ（温度50~60℃）、1~2日放置後チャンパー内、空気を循環させオゾンを消失させる。このオゾン添加操作は一連のチャンパー実験の最初のみ行う。

b) 反応ガスの添加

当実験の初期導入ガスは炭化水素、窒素酸化物、ホルムアルデヒド（HCHO）である。添加方法は次の通りである。

炭化水素は市街地一般環境成分比に類似させた18種の成分を用いた。この18種の成分は2本のガスボンベ（低沸点別）に分けて充てんしてあり、実験条件に合わせてシリンジを用いチャンパー内に添加する。18種の成分は、エタン（C₂H₆）、エチレン（C₂H₄）、アセチレン（C₂H₂）、プロパン（C₃H₈）、プロピレン（C₃H₆）、イソブタン（i-C₄H₁₀）、ノルマルブタン（n-C₄H₁₀）、トランス-2-ブテン（t-2-C₄H₈）、シス-2-ブテン（c-2-C₄H₈）、イソペンタン（i-C₅H₁₂）、ノルマルペンタン（n-C₅H₁₂）、ノルマルヘキサン（n-C₆H₁₄）、ノルマルヘプタン（n-C₇H₁₆）、ベンゼン（C₆H₆）、トルエン（C₇H₈）、エチルベンゼン（C₈H₁₀）、メタキシレン（m-C₈H₁₀）、オルトキシレン（o-C₈H₁₀）である。

NO_xは一酸化窒素（NO）と二酸化窒素（NO₂）を約1:1の比になるようにシリンジで注入する。

ホルムアルデヒドは特級試薬（和光純薬製）を用い、これをインピジジャーに10cc入れ、Research Gradeのボンベ空気（高千穂製）で実験条件に合わせて一定量をチャンパーに添加する。

c) 照射光量と温度

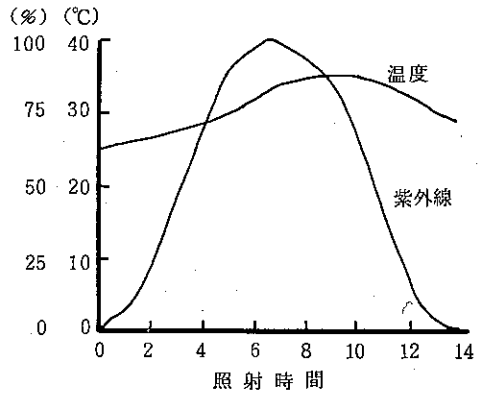


図1 紫外線光量及び温度変化

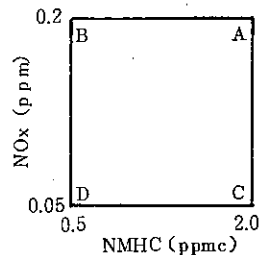


図2 NO_xとNMHC濃度の関係

照射光量は図1に示すような夏季の太陽光強度変化に類似させた光量変化パターンで変化させた。温度も図1に記すような環境温度に類似させて変化させた。

d) 初期ガス濃度条件

ガス初期濃度条件は図2のようにNMHCとNO_xを組み合わせた。NMHCとNO_xが共に最も高濃度のAを基準にして、NMHCのみ削減させたB、NO_xのみ削減させたC、そしてNMHCとNO_xの両方を削減させたDの4通りである。HCHOは各A、B、C、Dに対して、0、1、2、3（または4）ppmの割合で添加した。

(3) 測定方法

各ガス成分の測定方法は表2の通りである。

3 実験結果

NMHCとNO_xの反応系へHCHOを初期添加した実験結果を表3に示す。初期添加したHCHOとO₃あるいはPANmaxとの関係を図3～6に示す。NMHC

のみ、NO_xのみ及びNMHCとNO_xの両方を減少させてHCHOを添加したときのO₃max及びPANmaxの結果は次の通りである。

表2 測定方法一覧

測定成分	測定方法
NO, NO ₂ (NO _x -NO) NMHC, CH ₄ , HCHO O ₃ 炭化水素成分	化学発光法 (KIMOTO-265P) 非メタン炭化水素自動測定器 (Yanaco AG-201), 直接法 紫外線吸収法 (DASIBI-1003AH) 自動採取装置 (DKK GAS-10A) 付 FID付ガスクロマトグラフ (Shimazu GC-9A) 分析条件 カラム: 内径3mm×長さ2.1m ガラス製カラム 充てん剤: 低沸点用; 活性アルミナ (60/80メッシュ) 中高沸点用; シンクロムF51(6%) + ペントン34(4%)付 シマライトDMCS (80/100メッシュ) 温度: 低沸点用; 50℃, 5分間保持後7℃/minの昇温 速度で加温し, 150℃, 15分間恒温分析 中高沸点用; 50℃, 5分間保持後5℃/minの昇温 速度で加温し, 100℃, 15分間恒温分析 ガス流速: Research Grade N ₂ 45ml/min, H ₂ 35ml/min, Air 400ml/min
PAN	ECD (Ni ⁶³) 付プロセスガスクロマトグラフ (Yanaco GPH-10A) 分析条件 カラム: 内径3mm×長さ45cm, テフロン製カラム 充てん剤: 5% PEG付クロモソルブW AW HMDS (60/80メッシュ) 温度: 30℃ ガス流速: Research Grade N ₂ 75ml/min

表3 チャンバー実験結果

EXP. NO.	初期濃度					生成最高濃度		最高濃度到達時間		初期濃度比 (NMHC _n /NO _x) _i	
	(NO _x) _i	(NO) _i	(NO ₂) _i	(NMHC) _i	(HCHO) _i	(O ₃) _{max}	(PAN) _{max}	(O ₃) _{t-max}	(PAN) _{t-max}		
	pphm	pphm	pphm	ppmc	ppmc	pphm	ppb	min.	min.		
A	1	19.9	9.2	10.7	1.92	0	35.0	22.2	570	560	9.6
	2	22.6	10.0	12.6	1.98	0.72	47.0	23.6	510	510	11.9
	3	22.0	10.0	12.0	2.00	1.25	52.0	22.8	450	430	14.8
	4	22.2	10.0	12.2	2.00	1.94	54.3	24.1	450	320	17.7
B	5	23.0	10.7	12.3	0.50	0	9.6	5.2	630	(870)	2.2
	6	20.8	9.2	11.6	0.48	0.67	31.0	10.2	630	690	5.5
	7	22.5	10.0	12.5	0.50	1.85	53.8	10.8	450	570	10.4
	8	22.0	10.0	12.0	0.50	3.80	84.0	13.4	360	320	19.5
C	9	4.8	1.8	3.0	2.00	0	17.5	8.2	510	270	41.7
	10	5.7	2.3	3.4	2.10	0.75	25.3	7.9	510	420	50.0
	11	5.8	2.6	3.2	1.95	1.53	32.0	7.2	510	330	60.0
	12	4.4	2.0	2.4	1.98	2.87	31.8	6.1	450	260	110.2
D	13	5.4	2.3	3.1	0.55	0	21.4	4.9	570	600	10.2
	14	5.0	2.2	2.8	0.50	0.45	28.0	欠	510	欠	19.0
	15	5.0	2.0	3.0	0.48	1.45	33.1	3.6	510	510	38.6
	16	5.0	2.0	3.0	0.49	2.61	37.5	4.1	480	260	62.0

(注) (NO_x)_i = (NO_x)_i - (NO)_i
 NMHC_n = (NMHC)_i + (HCHO)_i

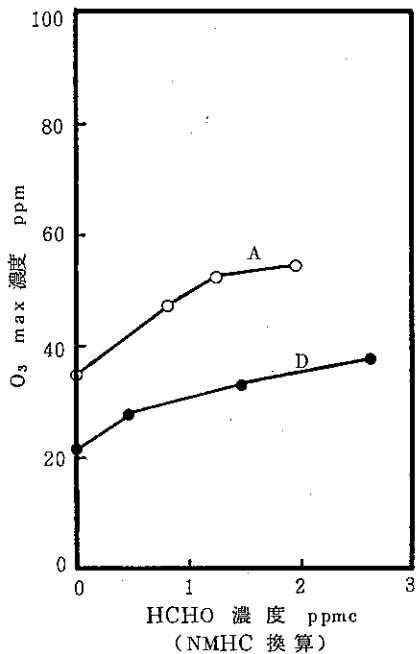


図3 HCHO添加量とO₃max (A, D)

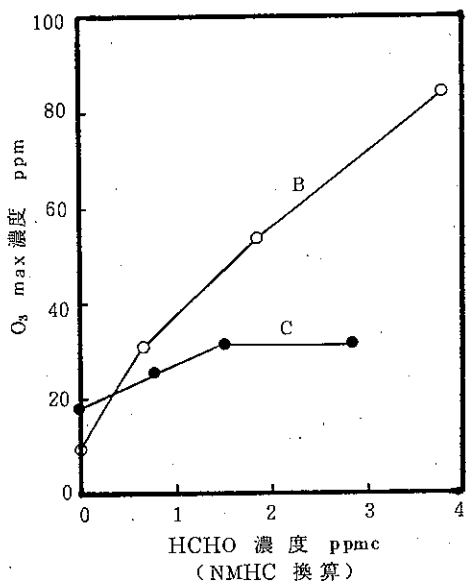


図4 HCHO添加量とO₃max (B, C)

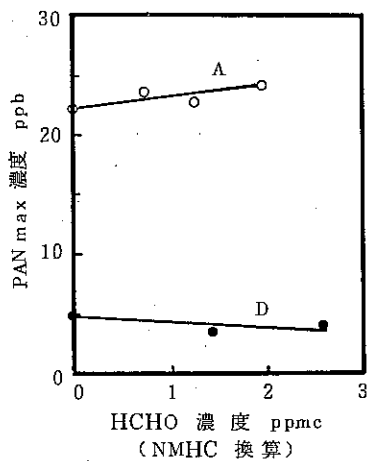


図5 HCHO添加量とPANmax (A, D)

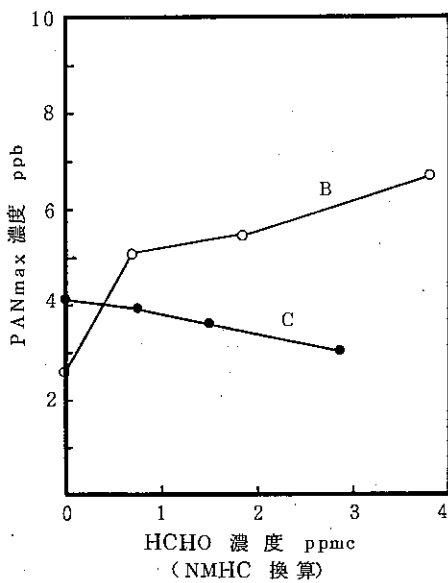


図6 HCHO添加量とPANmax (B, C)

(1) NMHCのみ減少させた場合 (A→B)

a) HCHO無添加の比較 (EXP. 1と5の比較)

(NOx) iをそのままにして (NMHC) iを約1/4に減少させたまま—HCHOを添加せずに—反応させるとO₃maxは73%減少し, PANmaxは77%減少した。

b) HCHOの初期添加の比較 (EXP. 4と7のHCHO添加量がほぼ同じため, この2つの結果を比較する。以下同じ。)

HCHOを添加することによりO₃max量はA, Bとも増加傾向を示す (図3及び4) が, EXP. 4と7のO₃maxの絶対量はほぼ等しい (表3)。しかし, AのEXP. 1 (O₃max=35.0pphm) からEXP. 4 (O₃max=54.3pphm) へのO₃maxの増加率は約1.6倍であるのに対し, BのEXP. 5 (O₃max=9.6pphm) からEXP. 7 (O₃max=53.8pphm) へのO₃maxの増加率は約5.6倍に達している。

PANmaxはAがEXP. 1 (PANmax=22.2ppb) からEXP. 4 (PANmax=24.1ppb) へと約1.1倍の増加に対し, BはEXP. 4 (PANmax=5.2ppb) からEXP. 7 (PANmax=10.8ppb) へと約2.1倍の増加となっている。

(2) NOxのみ減少させた場合 (A→C)

a) HCHO無添加の比較 (EXP. 1と9の比較)

(NMHC) iをそのままにして (NOx) iを約1/4に減少させたまま—HCHOを添加せずに—反応させるとO₃maxは50%減少し, PANmaxは63%減少した。

b) HCHOの初期添加の比較 (EXP. 2と10を比較)

Cの場合でもHCHOを添加することによりO₃max量は増加する (図4)。O₃maxはAがEXP. 1 (O₃max=35.0pphm) からEXP. 2 (O₃max=47.0pphm) へと約1.3倍に増加し, CはEXP. 9 (O₃max=17.5pphm) からEXP. 10 (O₃max=25.3pphm) へと約1.5倍の増加となっている。

PANmaxはAがEXP. 1 (PANmax=22.2ppb) からEXP. 2 (PANmax=23.6ppb) へと約1.06倍に増加し, CはEXP. 9 (PANmax=8.2ppb) からEXP. 10 (PANmax=7.9ppb) へ0.96倍と減少する。

(3) NMHCとNOxの両方を減少させた場合 (A→D)

a) HCHO無添加の比較 (EXP. 1と13の比較)

(NMHC) iと (NOx) iをそれぞれ約1/4に減少させたまま—HCHOを添加せずに—反応させると

O₃maxは39%減少し, PANmaxは78%減少した。

b) HCHOの初期添加の比較 (EXP. 3と15を比較)

Dの場合もHCHOを添加するとO₃max量は増加する傾向 (図3) を示し, PANmaxはCと同様に減少傾向 (図5) を示す。O₃maxはAがEXP. 1 (O₃max=35.0pphm) からEXP. 3 (O₃max=52.0pphm) へと約1.5倍増加し, 同じようにDもEXP. 13 (O₃max=21.4pphm) からEXP. 15 (O₃max=33.1pphm) へと約1.5倍増加している。図3に示すようにDのO₃max量はAのO₃max量を平行移動させたような傾向を示している。

PANmaxはAがEXP. 1 (PANmax=22.2ppb) からEXP. 3 (PANmax=22.8ppb) へほとんど濃度差はないが, DはEXP. 13 (PANmax=4.9ppb) からEXP. 15 (PANmax=3.6ppb) が約27%減少している。

4 考 察

(1) HCHOが添加されていない反応

HCHOを添加しないNMHC-NOx系の光化学反応結果のAに対するB, C, Dの関係を前項の実験結果からみると, O₃maxはA=1.00とするとB=0.27, C=0.50, D=0.61生成比となる。B (EXP. 5) のO₃max量が少ないのは (NMHC/NOx) i比が2.2 (表1) という非常に低い値のため反応速度が遅くなったことによる。その結果O₃max到達時間は長く (EXP. 5=630分) なり, この段階では紫外線強度は弱まり (図1) O₃の生成量は低下する。一方, PANmaxの生成比をみるとA=1.00とした場合, B=0.23, C=0.27, D=0.22となる。B, C, DのPANmax量はいずれも低い結果となっている。これはPANの構造式 (CH₃COOO-NO₂) からわかるように, PANは炭化水素とNO₂の結合によって生成するためNMHCとNOxのいずれか少ない方の反応物質及び (NMHC/NOx) i比による反応の速さの違いによりPANの生成量が決定されてしまうことによる。これはNOxの量がO₃の生成に大きな影響力をもつO₃の生成機構とはかなり異なっている。

(2) HCHOが添加された反応系

NMHC-NOx系にHCHOが添加されると, A, B, C, Dのいずれの場合もO₃の生成量は増加している (図3, 4)。しかしながら, その生成過程はやや異なるものと思われる。HCHOを添加しないときの状態を考慮した相対的O₃生成量 (O₃生成比) を前項の実験結果から求

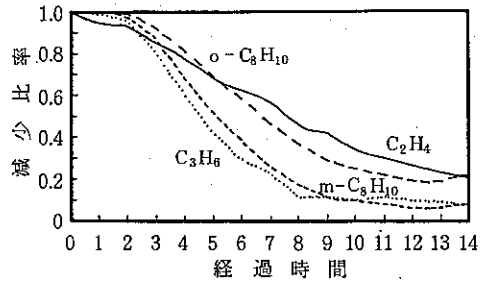
めると、 $A=1.00$ とした場合、 $B=3.50$ 、 $C=1.15$ 、 $D=1.00$ となる。つまり、 NO_x のみを低下させて HCHO が添加された場合(B)とNMHC、 NO_x の両方を低下させて HCHO が添加された場合(D)はAの O_3 生成ポテンシャルと大きな差はないが、NMHCを低下させて HCHO を添加された場合(B)の O_3 の生成ポテンシャルはかなり大きいことがわかる。 HCHO を添加しないときのBの O_3 生成量は非常に低いが、系に HCHO が付加されることにより、 $(\text{NMHC}_i/\text{NO}_x)_i$ が高まり、かつ HCHO の反応初期効果が作用して O_3 生成ポテンシャルを上昇させたものと思われる。

PANの生成について O_3 と同様に、生成比を求めると、 $A=1.00$ としたとき $B=1.91$ 、 $C=1.10$ 、 $D=0.70$ となる。PANの場合も O_3 と同様にBが高い値を示しているが、 O_3 に比べればかなり低い。これは前述したPANの生成には炭化水素と NO_x の両方が必要のため、 NO_x が多いただけではPANの生成には限界があることを示している。

(3) 本実験と環境との関連

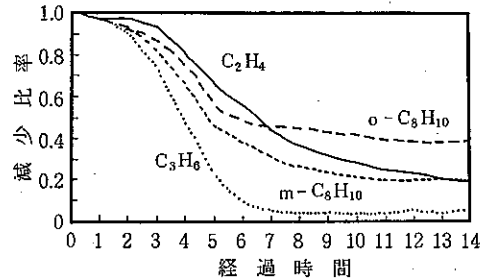
以上のことからNMHC量を減少させた初期 NO_x 量が多い系に HCHO が添加されると、 O_3 、PAN生成ポテンシャルが高まることからわかる。従って O_3 、PAN生成を抑制するためには初期の NO_x 濃度を低下することが重要であろう。

本実験はメタノール自動車がガソリン自動車とかなり入れ変わった場合、環境中に HCHO 濃度が上昇し、それが光化学オキシダントにどのような影響を及ぼすかを想定して行ったものである。この想定と本実験結果との関連を考えてみる。メタノール自動車の排ガス中の炭化水素成分はガソリン自動車に比べれば光化学反応性の高いエチレン、プロピレン、キシレン等は含まれていない(100%メタノール燃料として)。これらの成分の反応による減衰の一例を図7-1、7-2に示す。図7-1は HCHO を添加していない例(EXP. 1)であり、図7-2は HCHO を添加した例(EXP. 4)である。各最大減衰値を求め、 HCHO の有無の減衰比を求めると、 $\text{C}_2\text{H}_4=1.41$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6=1.76$ 、 $m\text{-C}_8\text{H}_{10}=0.98$ 、 $o\text{-C}_8\text{H}_{10}=1.48$ となる。 HCHO が存在すると、 C_2H_4 、 C_3H_6 はそれぞれ1.41倍、1.76倍早く消費される。 $m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ は HCHO の有無による影響は少ないが、 $o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ は1.5倍ほど早く消費される。反応を促進させるこれらの成分を含まない



(HCHO 添加なし: EXP. 1)

図7-1 HC成分変化 (HCHO 添加なし: EXP.1)



(HCHO 添加あり: EXP. 4)

図7-2 HC成分変化 (HCHO 添加あり: EXP.4)

メタノール自動車の排ガスの光化学反応性は当然低い。メタノール自動車排ガスをを用いたNicholsら⁴⁾の実験結果も光化学反応性の低いことを裏づけている。この低反応性を評価してアメリカではメタノール自動車の普及化を強く進めている。これは環境大気中の光化学的活性炭化水素が大きく減少したときにはその効果が大きいものと思われる。しかし、これに併せて環境中の NO_x 量が減少しないとその効果も薄いものになると思われる。このことは本実験のB (NMHCのみ減少させて HCHO を付加した反応系)の結果から言える。

5 まとめ

NMHC、 NO_x をそれぞれ単独に減少させたとき、あるいはNMHCと NO_x を同時に減少させたときに HCHO を反応系に添加させて光化学反応実験を行い、 O_3 とPANの生成に対する HCHO の影響をみた結果、次のことが

明らかとなった。

(1) HCHOの含まない系では、各汚染質 (NMHC, NO_x) を減少させればO₃とPANの生成量は減少する。

(2) 反応系へHCHOを付加した場合、初期NO_x量が多いとO₃とPANの生成量に対する影響が大きい。

(3) これらの実験結果から、メタノール自動車はかなり普及して環境大気中の活性炭化水素が大きく減少すれば光化学大気汚染削減効果は大きい。しかしこれには上述した初期NO_x量も併わせて減少しないと効果は薄いものと思われる。

参考文献

例えば

- 1) 金 栄吉：メタノール自動車の内外の研究開発動向，大気汚染学会誌，22，5，p. 311～322 (1987)。
- 2) 福岡三郎ら：メタノール自動車（ガソリン車対応）の汚染物質排出特性について，東京都環境科学研究所年報1987，p. 3～15。
- 3) 中島泰知，宗森 信 訳：光化学オキシダント（上），東京化学同人（1981）。
- 4) R. J. Nichols, J. M. Norbeck：Assesment of Emissions from Methanol Fueled Vehicles：Implications for Ozone Air Quality, 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, June, 1985.