

大気汚染の化学的諸問題

Chemical Problems in Air Pollution

鈴木 伸*・菊池 眞一**

Shin SUZUKI and Shinichi KIKUCHI

大気中には SO_2 , NO , NO_2 , CO , オキシダント, 炭化水素など各種のガスやミストやダストといわれる微細な粒子などが多数浮遊している。これらは太陽光線あるいは温度その他の影響下にさまざまな大気化学反応をおこし, 他の物質に転換したり新しい物質をつくり出す可能性がある。これらの問題を中心にその周辺の最近の化学的問題(影響, 測定, 対策など)について論述した。

1. 緒 論

大気汚染問題には今日数々の問題点を含んでいる。すなわちその発生機構, 拡散, 大気反応, 測定, 影響, 対策(技術的, 行政的), 都市計画などの諸問題である。大気汚染問題は地域的な特色を有し一概に論ぜられぬ複雑さのあることに特徴がある。ここでは最近の化学的問題について筆者らの研究を加えてご紹介したい。

2. 亜硫酸ガスに関する問題

(1) 亜硫酸ガス大気汚染の背景と発展

最近, 大気汚染で注目されているのは SO_2 , NO_2 , CO オキシダント, 炭化水素, ばいじんなどであるが, わが国で最も問題化しているのはやはり SO_2 であろう。

外国では SO_2 が問題になっているのは London, ドイツのルール地方などで, 主として工場, 家庭の暖房などから排出されるものが問題になっている。このほか, フランスその他の国でも公害問題に対する関心が高まりつつあり, そういった研究機関もできているが, 興味深いのは非常に人口の少ないスウェーデンあるいは未開発国と考えられるアフリカなどでも最近では公害に関心をもち, 排出源からの SO_2 の拡散などを研究していることである。そして欧州では OECD の下部機構(科学技術委員会)として各国間の協力研究もすでに始まっている¹⁾²⁾。

SO_2 は動力源から排出された主要な汚染物であるだけに産業エネルギー開発問題と密接な関係があり, エネルギーの需要の増大と共にこの問題は深刻で重大である。

わが国に限らず, アメリカその他でも将来われわれがどの程度のエネルギーを要し, これに伴ってどの位の SO_2 が排出されるか, そういった問題を統計に基づいた予測を行なう研究がふえてきてい

る。たとえばわが国で重油の燃焼から排出される SO_2 が多い(図1)が, この量は昭和38年170万 ton, 昭和43年340万 ton となっている²⁾³⁾。一方アメリカでは1960年2,000万 ton だが1980年には3,000万 ton, 2000年に3,500万 ton を見込まれている⁴⁾。いずれにしても, この量がふえてくれば現在経済的, もしくは唯一の方法として考えられている高煙突拡散希釈の方法だけでは済まされなくなるであろう。都市工場地帯周辺の環境濃度は最近急速に高まりの傾向を示しているが, この現象を阻止するための今年8月公害対策基本法の制定とともに環境基準設定の問題がとりあげられるようになったが, これとともにその技術的対策ならびにその開発研究対策も一層急を要する問題となろう。

一方において貿易の自由化あるいは技術革新などといった時代に入って産業の高度成長は一層切実な問題となっている。エネルギーに対する需要は今後ますます拍車をかけることになろう。こうした段階において SO_2 対策はもっと広い見地から総合的に計画的にしかも科学的に検討すべき段階にいたっているように思われる。

さてここでは化学的問題にしばって, SO_2 問題には現

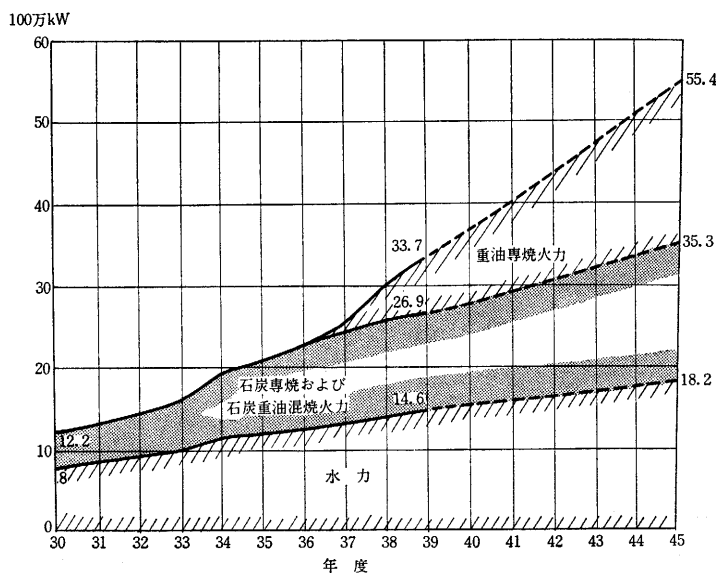


図1 発電設備の推移

* 千葉大学

** 東京大学生産技術研究所第4部

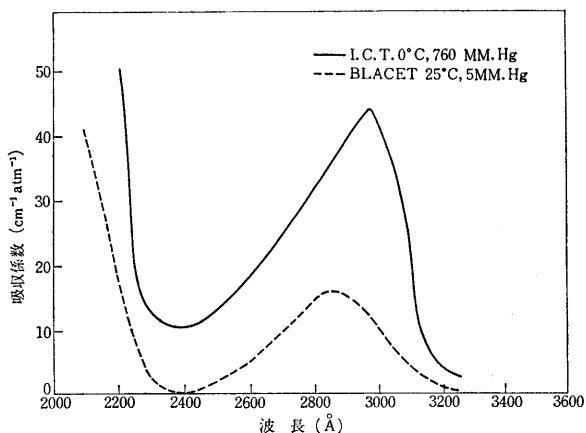


図 2 亜硫酸ガスの吸収係数

在どんな問題があるかを筆者らの関心をもっている問題を中心に二、三述べてみたい。

(2) 亜硫酸ガス系の大気化学反応

まず SO_2 の大気中における反応性に関する問題から述べてみたい。

SO_2 は汚染源から排出後大気中において太陽光線や各種汚染物と多種多様な反応を行なうことが考えられる。この問題を基礎的な学問と結びつけて解明しようとした試みは英米の学者らによって先鞭をつけられている。最近わが国でもようやくこの問題に注目する向きが表われてきた段階にある。

(I) SO_2 系^{5)~8)}の反応

SO_2 の化学反応については、いく人かの研究者によって純粋の SO_2 、 $\text{SO}_2\text{-O}_2$ 系、 $\text{SO}_2\text{-O}_3$ 系、 SO_2 -炭化水素系、 $\text{SO}_2\text{-NO}_2$ -炭化水素系の各ケースについて研究が行なわれているが、まだ十分研究はつくされていない。

SO_2 の光吸収曲線は図2のごとくである⁵⁾。この図にはないがこのほかに 3880 Å 付近から短波長側にかけて極大を 3740 Å に持つ小さい光吸収がある。したがって図の 3200 Å~2400 Å 付近の吸収は第2の吸収帯、2400 Å から短波にかけると吸収は第3の吸収帯としてみなすことができる。

SO_2 がそのまま分解するにはいくつかの形式が考えられる。



(1) の分解反応の場合にはそれに要するエネルギーは 253 kcal/mol、(2) の分解反応の場合には 147 kcal/mol である。

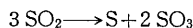
したがって (1) の反応を光化学的に行なわせるには 1100 Å 位、(2) の反応を光化学的に行なわせるには 1900~2000 Å 位の光が必要ということになる。大気中でおこる反応は太陽光線によらざるをえないから、こ

れらの反応がおこりうるかどうかということは太陽光線の分布を調べればよい。太陽光線の分布曲線は 3000 Å 以下の光を含まない。したがってエネルギーは 85~95 kcal/mol が限度である。したがって大気中ではもちろん (1)、(2) の反応は直接にはおこりえないものと思われる。

SO_2 の電子状態については Walsh¹⁰⁾ と Mulliken¹¹⁾ らの研究がある。

これらによると SO_2 は三つの励起状態があり、おのおのから基底状態にもどるとき、ケイ光を発生する。第2励起状態からのケイ光現象は Stern-Volmer 消光現象がみられる。第1励起状態には磁場効果がみられる。したがってこれは三重項状態と考えられる。また、integrated absorption によって見いだされる第1励起状態の放射寿命も $1.3 \times 10^{-2} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ 秒程度で、これも三重項であることを示しているようにみられる。77°K の低温ではこの状態のリン光寿命は $5 \pm 1 \times 10^{-4}$ 秒である。これに対し第2励起状態の integrated absorption は放射寿命が 2×10^{-7} 秒で、これは励起状態が一重項状態であることを示すものと考えられている⁹⁾。

SO_2 は 3130 Å の光を照射すると S と SO_3 に分解するという報告が散見される。



Hill¹²⁾ は 2890 Å より長波の光を用いて、 SO_2 を照射しその定常状態において SO_2 100 g あたり 3.5 g の反応生成物を得たと述べている。そしてこの分解に有効な波長は 3130 Å の光でその分解の 94% がこの光によるものであったと述べている。

Hall¹³⁾ も同様な反応を調べその量子収率を 10^{-2} と述べている。

Blacet¹⁴⁾ も純粋の SO_2 の光分解を太陽光と水銀灯を用い S の生成を認めている。これらに対し Trautz と Helfrich¹⁵⁾ の実験結果は、このような反応を否定している。

(II) $\text{SO}_2\text{-O}_2$ 系⁵⁾⁶⁾⁸⁾⁹⁾の反応

$\text{SO}_2\text{-O}_2$ 系の光学反応については、古くは Coehn と Becker¹⁶⁾、Trautz と Helfrich¹⁵⁾、Blacet と Hall¹³⁾ らの研究があるが、それらによると、この反応は質量作用の法則が成立し、この関係は SO_2 、 O_2 、 N_2 、A などの濃度に無関係なことを述べている。そしてその平衡定数は Coehn らによると、光の強さが減少すると増大し、温度が低い場合には暗所では 1 位になるという。Trautz らは乾いた状態の SO_2 は O_2 と反応をおこさないということをしていっている。しかしこの結論は Blacet の結果とは矛盾する。すなわち Blacet の結果では乾燥した状態でも SO_2 は O_2 と反応するのである。また、Coehn らの結果によると反応速度は温度とともに増大し、10°C 温度上昇すると速度は約 1.2 倍にも増大することを述べ

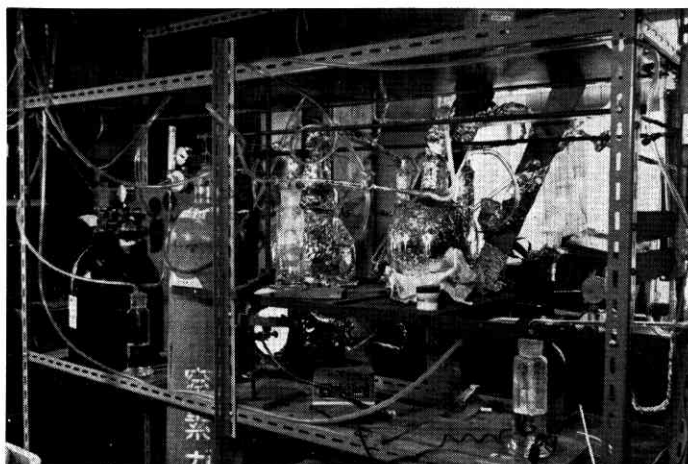


写真 1 SO₂-O₂ 系ならびに SO₂-O₂-N₂ 系光化学反応装置

表 1 SO₂-O₂ 系ならびに SO₂-O₂-N₂ 系の光化学反応の SO₃ 転換率

O ₂ -SO ₂ 系 (SO ₃ /SO ₂ %)			
接触時間	光 反 応	暗 反 応	光・暗反応の差
39 sec	0.76%	0.66%	0.1 %
55 sec	1.44%	1.10%	0.34%
195 sec	1.83%	1.45%	0.38%
O ₂ -N ₂ -SO ₂ 系 (SO ₃ /SO ₂ %)			
接触時間	光 反 応	暗 反 応	光・暗反応の差
39 sec	0.78%	0.69%	0.09%
65 sec	1.48%	1.29%	0.19%
96 sec	1.20%	0.88%	0.32%
195 sec	2.28%	1.96%	0.32%

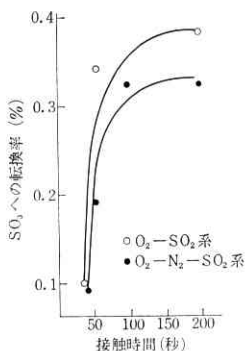


図 3 SO₂-O₂ 系, SO₂-O₂-N₂ 系の SO₃ への転換率
SO₃ への転換率=光化学反応-暗反応

ている。Blacet もこの反応の温度依存性を認めているが、さらに反応速度の SO₂ 濃度や湿度依存性を認めている。

SO₂-O₂ 系の光化学反応で 1 モル当たりどの位の SO₃ が生成されるかという 4.0×10⁻⁴~7.0×10⁻⁴ hr⁻¹ 位の数値が Blacet らによって得られている。一方 Gerhard

と Johnstone ら^{5,6)} によるとこの光分解反応速度恒数として 6.8×10⁻⁵ hr⁻¹ の値を出している。

筆者らが最近ガス流通法(写真1)を用いて、SO₂-O₂ 系ならびに SO₂-O₂-N₂ 系の光化学反応を調べた結果の 1 例を示すと表 1 ならびに図 3 のような結果となっており初期反応速度は Johnstone らの結果に比してかなり高かった¹⁷⁾。

Leighton⁸⁾はこの光化学反応速度を次式のごとくまとめている。

$$-\frac{d(\text{SO}_2)}{dt} \cong K(\text{SO}_2) \cong \phi K_a(\text{SO}_2) \quad (1)$$

ここで K は光分解速度恒数, K_a は光吸収速度恒数, ϕ は量子収率である。 K_a は次式から計算できる。

$$K_a = \sum 2.303 \alpha_x J_\lambda$$

ただし, α_x , J_λ はそれぞれある波長に対する吸光係数(常用対数で表現したもの)(decadic absorption Coefficient), 転換係数, 地表における太陽光線の強度である。太陽光に関する SO₂ の K_a の値は α_x , J_λ の実測データから, 図 4, 表 2 のような結果が与えられている。

上式から K と K_a が求めれば ϕ が計算できる。諸種のデータ(光源その他の条件はまちまちである)に基づ

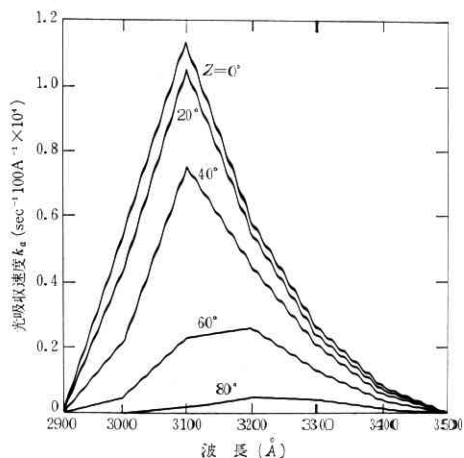


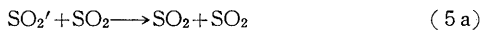
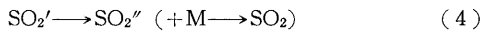
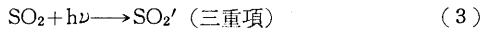
図 4 SO₂ の太陽光吸収

表 2 SO₂ の太陽光吸収速度

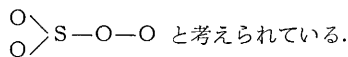
天 頂 角	k_a	
	sec ⁻¹	hr ⁻¹
0	2.6×10 ⁻⁴	0.94
20	2.4×10 ⁻⁴	0.86
40	1.7×10 ⁻⁴	0.62
60	0.7×10 ⁻⁴	0.26
80	0.1×10 ⁻⁴	0.04

いて Φ を試算すると Φ はだいたい $3 \times 10^{-3} \sim 0.3$ の間に分布する. なおそれ以前の文献によると Kornfeld と Wiegman¹⁸⁾ は 1860 Å 1.0, 2070 Å 0.7, 2200 Å 0.53, 2537 Å 0.01 などという値を得ている. また Blacet は 3130 Å に対して 1×10^{-3} 位の数値を与えている.

SO₂ と O₂ 系の反応機構について次のごとく推定されている⁸⁾.



この SO₄ の構造は



これはまた次のように反応することが考えられている.



そしてこれらの式を解くと SO₂ の分解速度式は次式のごとくなる. 弱い吸収 $I_a \cong K_a(\text{SO}_2)$ として

$$\frac{d(\text{SO}_2)}{dt} = \frac{K_a K_b (\text{SO}_2)(\text{O}_2)(f+1)}{K_4 + K_{5c}(\text{SO}_2) + K_{5b}(\text{N}_2) + (K_{5c} + K_6)\text{O}_2} \quad (10)$$

$$\text{ここで } f = K_7(\text{SO}_2) / (K_7(\text{SO}_2) + K_8(\text{O}_2)) \quad (11)$$

Dainton を Ivin¹⁹⁾ は SO₂, N₂, I₂ などの SO₂' に対する失活効果を調べたがそれによると前二者は I₂ に比して著しく弱いとしている. また SO₂, N₂ が O₂ より量的に少ないものとすれば $K_{5c}(\text{SO}_2)$, $K_{5b}(\text{N}_2)$ などは無視できることになるから上式は次のごとく簡略化される.

$$\frac{d(\text{SO}_2)}{dt} = \frac{K_a K_b (\text{SO}_2)(\text{O}_2)(f+1)}{K_4 + (K_{5c} + K_6)\text{O}_2} \quad (12)$$

SO₂ 濃度が低く, $(K_{5c} + K_6)(\text{O}_2) > K_4$ が満足されるように O₂ 濃度が高くかつ $(f+1)$ が一定 (すなわち $K_7(\text{SO}_2) \gg K_8(\text{O}_2)$ または $K_7(\text{SO}_2) \ll K_8(\text{O}_2)$ の場合) なる場合のみ上式より反応速度は SO₂ 濃度に比例し, O₂ には無関係になることが結論される. 上式で $(f+1)$ を展開するとこの式は次式のようになる.

$$\frac{1}{\Phi} = \left[1 + \frac{K_{5c}}{K_6} + \frac{K_4}{K_6(\text{O}_2)} \right] \frac{K_7 + K_8 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_2)}}{2K_7 + K_8 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_2)}} \quad (13)$$

この式は一定の O₂ 濃度下では量子収率が 2 倍だけふえるような SO₂ の濃度領域の存在することや一定の (O₂)/(SO₂) 下で $1/\Phi$ が $1/(\text{O}_2)$ に直線的に比例することなどを示したものである.

(III) SO₂-O₃ 系の反応

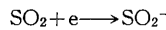
この反応については不明であるが Gerhard らは



なる反応の可能性を論じている. 後述の Thomas²⁰⁾ の報告も暗にこのような反応の可能性を認めている.

筆者らも最近排煙脱硫の一法という立場から SO₂ ガスをコロナ放電管を通したところ著しいミストの発生をみた.

足立²¹⁾ らも筆者らと同様な実験を試みて水膜をつくったコロナ放電管を通った後のガス中には SO₂ が減少していることを認めている. ただし彼らはこの機構を O₃ によるものではなく

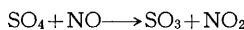


と解し SO₂⁻ が陽極に吸収され, そこで水と反応したためと解している.

(IV) SO₂-NO₂(NO)-O₂ 系の反応

Blacet¹⁴⁾ は NO₂ と O₂ の混合ガスは光によってオキシダントを生成するから前述の反応にしたがって SO₃ が生成されるかもしれないと述べている. また NO は O₂ の存在下では NO₂ を生成するから SO₂-NO-O₂ 系も SO₂-NO₂-O₂ 系もほぼ類似の反応の行なわれることが考えられる.

なお Leighton⁸⁾ によれば NO は SO₄ と次のごとき反応をおこす可能性を述べている.



SO₄ は SO₂ からつくられる可能性のあることは前述したとおりである.

(V) SO₂-炭化水素系の反応

SO₂ と炭化水素系の光化学反応は, 最近自動車排ガス大気汚染問題と関連して Dainton, Ivin ら¹⁹⁾²²⁾ によってなされている. ここで炭化水素というのはパラフィン系のもつとオレフィン系のもつとを指している.

上記の研究者らによると, これらの反応生成物はミスト状のもので, 色は無色から薄黄色状のものまで各種あり, その性状は重合性の不揮発性油状, かつ悪臭があるという. また, スルフィン酸の特性を有し, 水にわずかに溶け, 水に溶けると還元性の酸性溶液になるという. この反応は次のように書かれている.



光化学反応の量子収率は表 3 のごとくで, これをみると一般にパラフィン系のもつとがオレフィン系のもつとに比

表 3 SO₂ と炭化水素系反応の量子収率

炭 化 水 素	Φ	炭 化 水 素	Φ
メ タ ン	0.006	エ チ レ ン	0.018
エ タ ン	0.025	プ ロ ピ レ ン	0.020
プ ロ バ ン	0.125	1-ブ テ ン	0.044
n-ブ タ ン	0.23	2-ブ テ ン	0.033
イ ソ ブ タ ン	0.18		
ペ ン タ ン	0.26		

して収率が高くなっている。

この反応の種々の因子の影響が調べられているが、これらの要点を述べると次のごとくである。量子収率は光の波長に関係し、波長が短くなるとともに増大するが光の強度は関係しない。また、炭化水素の濃度 (RH) は、たとえば次式 (n-ブタンの場合) に示されるように量子収率にいろいろ影響を持つが、SO₂ の方は影響しないということである。

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \frac{23}{(RH)^{0.5}} + \frac{87}{(RH)} \quad (2)$$

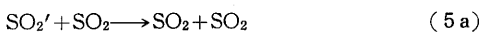
この反応にはある種の添加物を加えると影響を持つことがある。たとえば I₂ やブタジエン、1-ブテンなどの影響が論ぜられている。O₂ の影響についてはよくわかっていないが、N₂ はほとんど影響を持たぬという。これらの関係は表 4 のごとくである。

表 4 SO₂-炭化水素系反応に及ぼす添加物の影響

添 加 物	影 響 度
N ₂	0
n-ブ タ ン	1
1-ブ タ ン	110
ブ タ ジ エ ン	220
I ₂	5000

温度の上昇は速度、したがって量子収率の低下をきたすという。炭化水素の濃度や圧力にも関係するが、活性化エネルギーは負で 1~2 kcal といわれている。

Leighton によれば、この反応のメカニズムは次のごとくである。



これから SO₂-O₂ 系の場合と同様に反応速度式をたて、量子収率を求めると次のごとくなる。

$$\phi = \frac{K_6(RH)}{K_4 + K_{5a}(SO_2) + (K_{5d} + K_6)(RH)} \quad (7)$$

前述のごとく ϕ は SO₂ の圧力に無関係という実験結果から K_{5a}(SO₂) は無視されるとすると上式は次式のごとくなる。

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \frac{K_{5d}}{K_6} + \frac{K_4}{K_6(RH)} \quad (8)$$

この式は光の強度には無関係で 1/φ が 1/(RH) に比例するというを示しており、実験結果とよく一致する。図 5 はこの関係を示しており、この直線の傾斜と縦軸を切断する値から上式の K_{5d}/K₆ や K₄/K₆(RH) の値が求まることになる。K_{5a}(SO₂) を無視するということは SO₂ が SO₂ の励起状態を消光する確率が比較的低いということを示している。

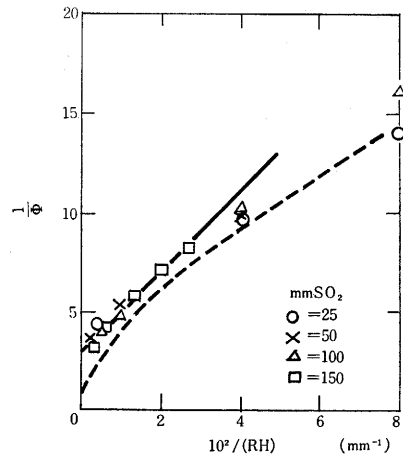


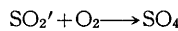
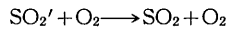
図 5 SO₂-炭化水素系の化学反応における炭化水素濃度の反応収率に及ぼす影響

(8) 式のような φ に関する式が低濃度まで適用されるならば、大気汚染中の炭化水素濃度から計算して量子収率は非常に小さいものになると考えられる。

いま、たとえば n-ブタンが 50 pphm とすると、(8) 式から

$$\phi \sim 2 \times 10^{-6}$$

となるがこの値はずんぶん小さいものである。空気中ではこのほかに



などの反応もあるから、実際はもっと小さくなるだろうと推定されている。

(VI) SO₂-NO₂(NO)-炭化水素系の反応

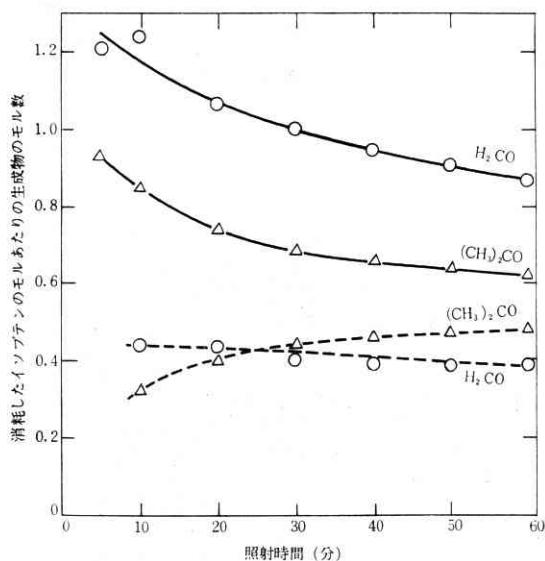
1958 年 Schuck, Ford, Stephens らは²³⁾自動車排ガスに SO₂ を添加すると光照射とともに、エアラゾルの生成の増加するのを認めた。そして、また一方、Doyle, Schuck²⁴⁾, Renzetti²⁵⁾ らは NO-NO₂-オレフィン混合物に SO₂ 混合して光を照射すると、SO₂ の消耗してゆく速度が SO₂ のみが光照射された場合より著しく早くなることを発見した。

表 5 は NO と 2-メチル-2-ブテンに関する結果である。NO とオレフィン存在下で SO₂ の消耗してゆく速度が NO-オレフィンの存在しない場合に比し 3~13 倍も早くなり、いずれの場合もこれが SO₂ の吸収速度の見積り値を上廻っているのがみられた。ただし、後者の結論は Doyle の見積り値 K₄=0.013 min⁻¹ に基づいているので、いろいろ問題がある。

NO (または NO₂) またはオレフィンが個々に加えられると、SO₂ 光酸化からのエアロゾル生成を増大するというよりかえって抑制する傾向がある。それにもかかわらず、表 5 のような結果がみられるのは、SO₂ は NO-オレフィン系光化学に何らかの関係を持つ証拠だと考え

表 5 NO, 2-メチル-2-ブテン (空气中) の光分解中の SO₂ の消耗

NO (+NO ₂)	最初のガス濃度 (pphm)		反応後の SO ₂ 濃度 (pphm)	接触時間 (分)	SO ₂ の消耗速度 (pphm min ⁻¹)		K _a (SO ₂) の収取速度 (計算値) (pphm min ⁻¹)	比	
	オレフィン	SO ₂			混合ガス中	空气中		混合物中の速度 単独ガス中の速度	混合物中の収取速度 単独ガスの収取速度
98	49	11	1	17	0.59	0.046	0.013	13	45
96	290	52	40	17	0.70	0.22	0.52	3.2	1.3
100	100	10	~0.5	44	0.22	0.038	~0.007	5.8	31
100	300	10	~0.5	44	0.22	0.038	~0.007	5.8	31
100	300	100	40-50	44	~1.2	0.38	~0.6	3.2	~2



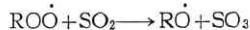
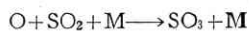
実線 1 ppm NO₂+3 ppm イソブテン
点線 1 ppm NO₂+3 ppm イソブテン+3 ppm SO₂

図 6 空气中における二酸化窒素-イソブテン光化学反応から生成するホルムアルデヒドとアセトンの生成収率に及ぼす SO₂ の影響

られている。

図 6 は NO₂ とイソブテン混合物の光化学反応を行なわしめた時 (後述の図 12 も参照) の反応生成物たるホルムアルデヒドとアセトンの収率に対する SO₂ 添加の影響を示したものである。一般に SO₂ の添加は NO-オレフィン系反応生成物の生成収率を下げる傾向にある。最近問題になりだした PAN (後述) などの生成も SO₂ 添加によって抑制されるらしい。しかし、これらの研究にもかかわらず、このような SO₂ 存在下の NO (NO₂)-一炭化水素系の光化学反応は、その機構のみならず反応生成物などもまだ十分研究しつくされておらない。

Leighton は次のような反応などがなんらかの関係があるのではないかと述べている。



また酸化窒素-オレフィン-光分解からの遊離基または Zwitterion と SO₂ の光酸化による硫酸根との凝縮機構なども一つの可能性ある機構としてあげられる。

(VII) 気体-塵霧質の相互作用の問題

大気中には多数の気体と同時に、多数の液体、固体的

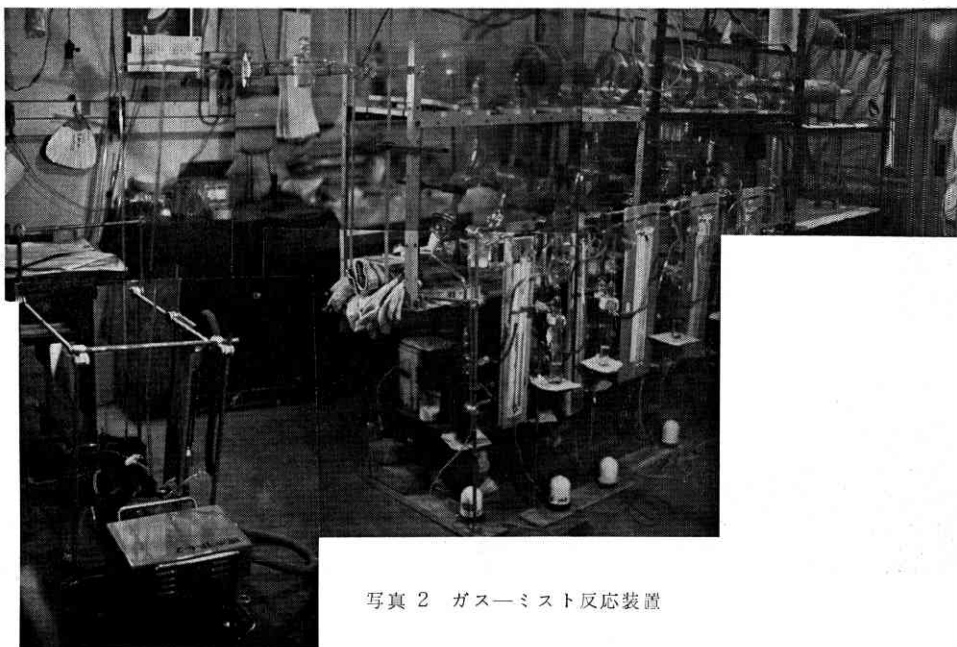


写真 2 ガス-ミスト反応装置

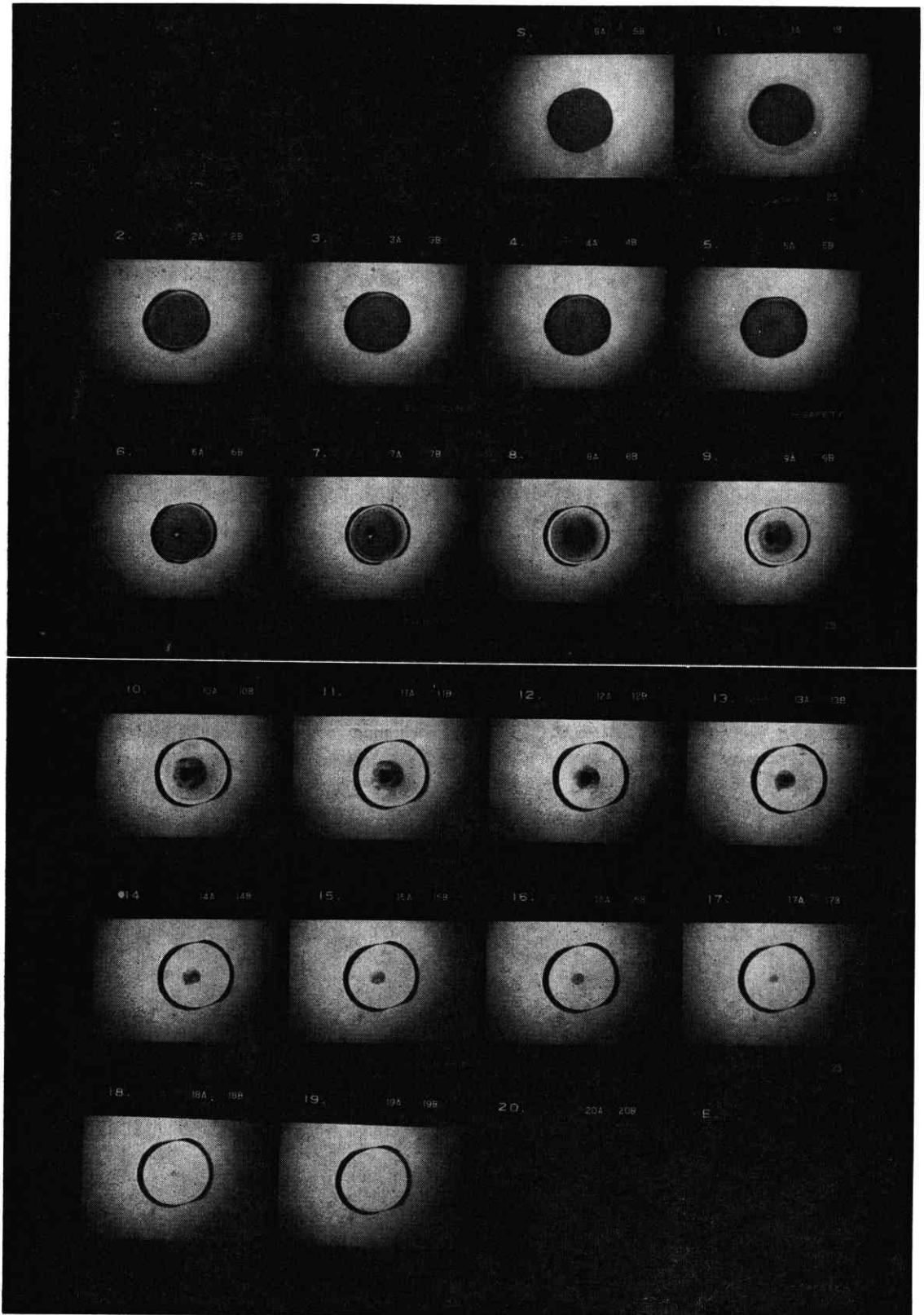


写真 3 KMnO_4 ミスト中で SO_2 の溶解
 (時間とともに KMnO_4 の色が消滅し、内部に沈でんを生じその沈でんも消える 進行方向: 左から右へ, 上から下へ)

の微粒子が浮遊している。(液体状の粒子をミスト、固体状の微粒子をダスト、フューム、これらを総括して煙霧質という。) ところで、このような液体、固体微粒子はそれらの化学的特性に応じ、各種の気体を溶解したり、吸着したりして、ある種の気体を濃縮状態においたり、化学反応をおこして他の物質に変えたりする可能性が考えられる。したがって、このような煙霧質粒子の濃厚な場合には、これらの点について注意を払う必要がある。

しかし、この種の問題では原子力問題における安全問題に関し、数年前筆者²⁶⁾²⁷⁾は写真2のような装置を組み、 I_2 とミストとの相互作用を研究し、動的实验により I_2 が浮遊中のミスト中に、かなり溶解することなどを明らかにした。この問題はさらに特殊装置を用いることによって1個の静止ミストに対する I_2 の溶解過程を写真的に追跡することができたが、この結果、ガスの中への拡散現象に対して、ミスト粒子の大きさ、 I_2 濃度、温度などが、どのように影響するかが明らかになった。その結果では温度の影響がかなり大きいという結果であった。(この種の問題としては海外でも I_2 の外に有機ヨウ素の問題が原子力安全問題に関して重要になってきている)

しかし、大気汚染問題としてはかようなガス-ミスト系反応については、ほとんど手がつけられぬままになっている。一般に London その他の大気汚染地区で SO_2 によるスモッグが湿度の高い時におこりやすい傾向にあることなどから押して、 SO_2 と水滴(あるいは塩類を溶解した雨滴)などとの相互作用の問題が当然予想される。 SO_2 が水滴に溶け変化して H_2SO_4 になれば、これがさらに水分を吸って大きくなることも考えられる。筆者らはこの点に関して最近前と同様な装置により SO_2 とミストとの反応を静的に観察し、 I_2 の場合と同様な拡散溶解の現象を可視的につかむことに成功した¹⁷⁾。1個のミストが SO_2 と接触して反応してゆく過程の1例を $KMnO_4$ を含む微滴について観測した結果を写真3に示す。なお、ごく最近入手した文献によると、湿度の高い時硫酸ミストの粒径や濃度の高まることを示したものとして、図7、図8、図9のような結果があるので参考までに示す²⁸⁾。

ダストと気体の相互作用、たとえば SO_2 のほかにも NO_2 、 CO などのダストとの反応もほとんど大気汚染の観点からは手がつけられていない。ただ、医学的見地からダストを含む SO_2 ガスを人体に吸入せしめると、その影響がおのおの単独の場合に比較して著しくなる事実などが指摘されているが、化学的見地から実証した研究はほとんどないといってよいであろう。ただ、 ZnO が気体の光化学反応に増感作用をもつことなどを指摘した例はある⁸⁾。

また、カルフォルニアでは海岸では霧がかかりやすい

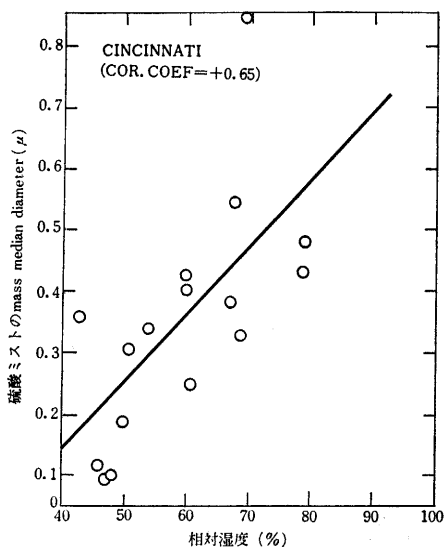


図7 相対湿度と硫酸ミストの粒径(8時間捕集)

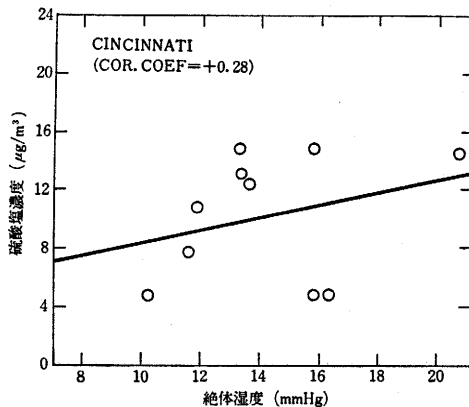


図8 絶対湿度と硫酸塩の濃度 (0.3 ppm で8時間捕集)

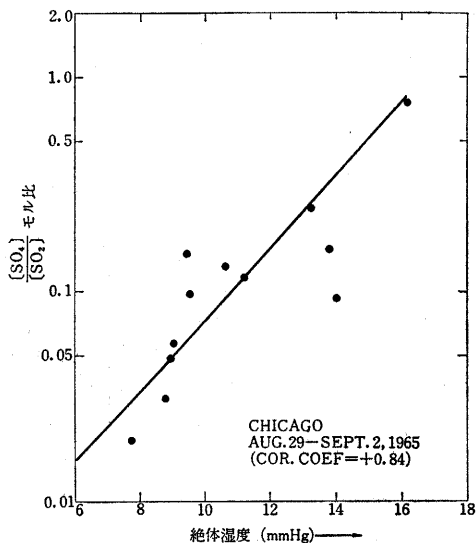


図9 絶対湿度と $[SO_4]/[SO_2]$ モル比

事実を究明し、NaCl 粒子が水蒸気を吸収し、ミストの発生と成長を増大せしめるとかいった報告はみることができる²⁷⁾。こういった問題は単なる溶解、吸着などといった問題だけでなく、さらに、化学的な反応—光化学反応、触媒反応なども含めて—化学的問題として取扱ってゆくことは、今後にまかされた課題であろう。

このような問題をどのように扱ってゆくかということは、理論的のみならず実験的にもまだようやく手がつけられるようになったといった段階にあるように思う。

(VIII) SO₂ とスモッグ

最近、Thomas²⁹⁾の報告によると SO₂ の酸化反応は光化学スモッグ(太陽光線によって発生したスモッグ)の著しい場合に著しくなるという。

1961 年彼は Los Angeles 市の大気汚染を分析し、大気中に見いだされる SO₂ の約半分は発電所および精油所からの燃料油の燃焼に基づくものとし、これらの煙突から排出されるイオウ分の中の約 2~3% は H₂SO₄ ミストと考えている。この仮定に基づく大気中の H₂SO₄ ミストの浮遊量が推算できることになる。ところで、分析機器によると H₂SO₄ の測定結果は、スモッグのない日には特にこの値からふえている様子はみられなかったが、スモッグの生じた日には理論値より 20% 近くの増大が認められる。

この現象の典型的な 1 例は SO₂ 10~14 pphm、酸 1.0~1.4 pphm である。このようなことからスモッグの発生は SO₂ の酸化を高めるものと考えられている。しかし、スモッグの存在は酸の生成を増加せしめるが、スモッグ特有の眼の刺激は SO₂ の存在によってかえってやわらげられることがある。このことは実験によって確かめられた。そしてこれは SO₂ が PAN(後述)生成反応に干渉するからだと推定されている。

スモッグ中の SO₂ は各種のエアロゾルを生成する。この中には単に H₂SO₄ のほか、各種の有機ミストを含んでいる。

Thomas はさらに、London スモッグ時の SO₂ と煙の平均寿命を汚染物の日あたりの発生量と大気分析の結果から推算し、煙は 13 時間、SO₂ は 6 時間と結果を出しているが、一方スモッグ時の大気の流れ速度(0.5 mile/hr)と London 市の大きさ(450 平方 mile)からスモッグを追いはらうには、40 時間と推算した。しかも上のごとく実測された煙や SO₂ の寿命はこの値よりずっと小さいので、彼は汚染物は大気中でベンチュレーション作用をおこすことによって除かれてゆくものと判断した。すなわち SO₂ は固体表面か、霧液、すすなどの表面

に捕獲されるというのである。このことは前述の筆者の実験結果からも十分考えられることである。Thomas は、SO₂ はダストに捕獲されると SO₃ に転換されやすくなると考えている。

(3) 亜硫酸ガスの分析^{27,29)}

SO₂ の分析法に関し現在問題になっているのは、微量の SO₂ をいかに鋭敏に、かつ連続的に記録するかという問題のほか、現用されている SO₂ の分析法のいずれもが SO₂ を SO₃ もしくは H₂SO₄ と選別定量することの困難なことである。また、SO₃ や H₂SO₄ 以外の汚染物の共存する場合、その分析法のいかんによってはこれらの汚染物によって干渉作用をうけるということである。たとえば、ヨードメトリー法による SO₂ 分析では NO₂、O₃ などの共存は低い SO₂ 値を与えやすい。また、West-Gecke 法を用いる場合にも NO₂、O₃ がいずれも干渉作用を持つ。これらに比し電導法は高い値を与えやすい。これらが解決しないと大気中の SO₂ の真の実態がつかめず、分析法の違いによってデータがまちまちになるということになる。

測定者によって、あるいは測定法によって SO₂ 値にははなはだしい喰違いのあることは実際にタッチするものにはめずらしいことではない。現在、ppm 程度の微量 SO₂ を測定用の鋭敏な測定器が開発されておらぬため環境測定では実際には 10 分~1 時間気体を捕集して、ある程度濃縮してから分析にかけるといった方法をとっている。しかし、大気中の濃度はたえず変動しているため、この捕集時間をどの位にとるかによって結果は大幅変わってくる。図 10 はその 1 例である^{29,30)}。このようなことは SO₂ の環境基準をきめ、行政的な面に反映しようとする場合、しばしば考え方の不一致をきたし、困難を生ぜしめている点である。

分析法の詳細は他に述べられると思うので、ここでは詳しくはふれないが、筆者らは現在 SO₂ の SO₃ への酸化反応を研究しているが、この場合でもこの問題につきあたり困難を感じている。ただ、SO₂ の濃度を 10~3000 ppm 範囲に行なう場合、アルゼナゾⅢ法を用いることによって、この点のある程度すりぬげることができる。

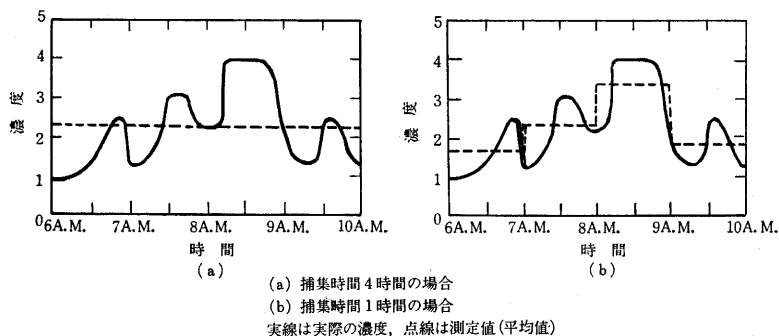


図 10 濃度の変動する汚染物の測定濃度値に及ぼす捕集時間の影響

要するに微量の SO_2 と SO_3 や H_2SO_4 の分別定量法の解決は当面だれも困っている問題点であろう。最近では蒸留法で分別する方法について述べたものもある³¹⁾。

3. 一酸化炭素に関する問題

SO_2 に次いで問題化しているのは CO である。これは都市の公害として、特に自動車のひんぱんに走る道路やトンネルで問題となってきた。最近の調査結果によれば、トンネル内の CO は交通量に比例し、かなり多いことがわかってきている。

風上と風下では、風の流通の悪い風下付近で著しく濃度が高まっている。このため最近トンネルには種々の換気対策が行なわれているのを聞く³²⁾。

CO の大気化学反応、ことに光化学反応は現在あまり重要視されない。 CO の測定法としては赤外吸収法がよく使われている。 CO を CO_2 に酸化してこれを分析する試みや CO と各種の試薬などの反応を利用し、これを鋭敏に連続記録する試みなども行なわれている。 CO との反応について筆者が調べたところ、いずれも変色反応は目標とされる 10 ppm には感度が悪い。これを避けるため筆者らは最近 PdCl_2 と CO との反応により生成する HCl に注目して、これを測定パラメータとする方法を検討したが、10 ppm 程度まで自動測定しうることを確認しその装置化を検討した。しかしこの反応には、 Pd が触媒反応をするらしいのでこれをコントロールすることに一つの問題がある。

一方、 CO 汚染を防止する対策としては、これは燃焼過程の不完全燃焼の結果排出されるものとすれば、これを完全燃焼化することが最も根本的対策法である。このため、触媒燃焼法その他の方法が研究されている²⁾。

CO 対策としては燃焼のほか、洗浄吸収あるいは吸着などの諸法も考えられる。しかし、筆者らの研究では CO の水に対する溶解度は著しく低く、また、各種の試薬との反応も考えられるが、その反応速度もおそいのに問題点があるようにも考えられる。

もし、 CO を光や熱で C と O_2 に分解できれば、これも一つの除染性であろうが、光化学的にみた場合、これはそう簡単にゆきそうもない。逆に CO を O_3 などで酸化して CO_2 などにかえる方法も考えられよう。

4. 酸化窒素、オキシダント、炭化水素に関する問題

(1) 酸化窒素—炭化水素系およびオキシダント—炭化水素系の大気化学反応

最近の都会中には NO 、 NO_2 、オキシダント、炭化水素が年々ふえてきている。オキシダント、炭化水素は別として一般に濃度は NO_2 より NO の方が高い。図 11 はその一例である³³⁾。

NO と NO_2 、オキシダント、炭化水素の人体その他

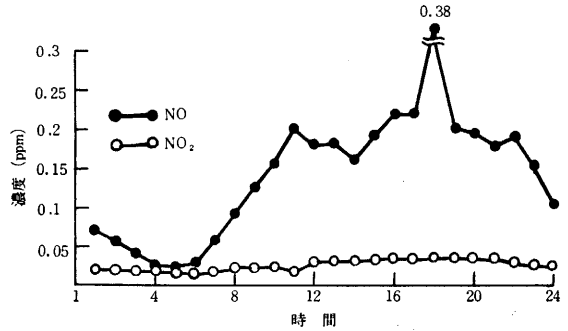


図 11 窒素酸化物濃度日変化 (都庁前 1955. 11)

への影響はまだ十分研究しつくされていない。しかし、 NO 、 NO_2 、オキシダントおよび炭化水素が著しく問題化されだしたのは Los Angeles スモッグ以来である。

これは NO_2 と炭化水素とが太陽光線下で光化学反応をおこし、さらに 2 次反応できわめて多種類の化合物を生成するからである。この件については前にも本紙その他で紹介した²⁾³⁴⁾。 NO 、 NO_2 、炭化水素などはいずれも自動車排ガス中などから排出されるものが注目されこれらからオキシダントがつくられる (図 12)。この反応生成物中にて注目されるものにはアルデヒド、ケトン、過酸化、過酸、オゾンなど(オキシダントの生成は NO_2 と炭化水素の適量があってこれは図 13 のような関係にあ

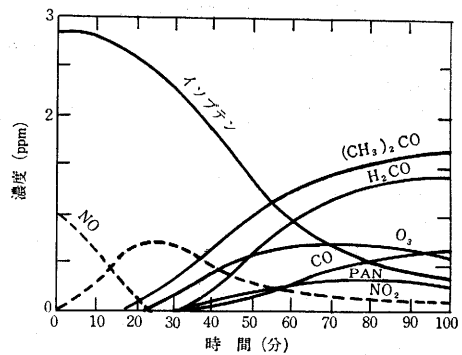


図 12 イソペンテンと NO (少量の NO_2 を含む) および空気系の光照射による反応ガスと生成ガスの濃度の時間的变化

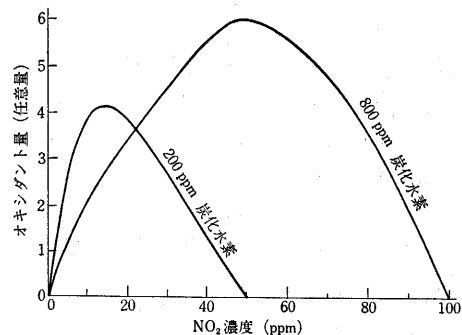
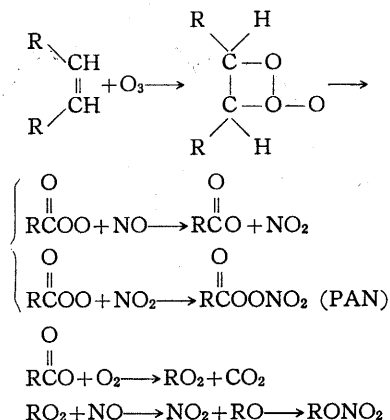


図 13 NO_2 -炭化水素混合物のオキシダントの生成領域

る³⁵⁾が従来考えられたが最近にわかにクローズアップしてきたのは PAN (Peroxyacetyl Nitrate) という化合物である。この生成過程は次のように考えられている。



米国のカリフォルニア大学ではこれを光化学的に合成して最近この化合物の光合成³⁷⁾、酵素反応³⁸⁾、細胞³⁹⁾、蛋白質⁴⁰⁾その他各種のもの^{41)~46)}に対する影響を活発にかつ広範囲にわたって調べている。

カリフォルニア地区ではスモッグの発生に伴って植物の被害、眼の刺激、ゴムの老化、アルミニウム金属の腐蝕、繊維の汚損、染料の退色などの現象がおり、これらが問題化したのは 1950 年頃、以来これらの原因が何かという研究が活発に行なわれ 10 年余の今日まで数多くの大気化学反応ならびにその生成物になる影響に関する基礎研究が積まれた。

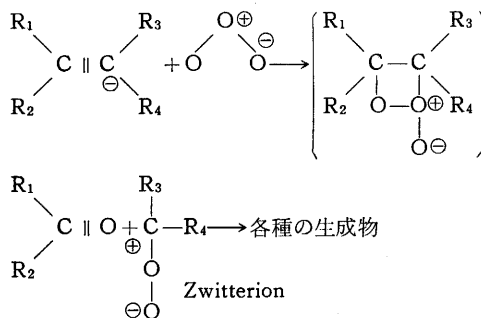
それらの研究結果によると植物被害に関係する物質は主として O₃-オレフィン系反応によるもの、眼刺激感に影響を与えているものは NO₂-オレフィン系反応によるものと考えられている。

まず植物被害をおよぼすものを phytoxicant⁴⁷⁾ というがこの本質はいったい何であろうか。NO₂-オレフィン系反応から O₃ の生ずることは前から Haagen-Smit ら²⁾により知られており、これが phytoxicant であることも知られている。(phytoxicant としては SO₂, 弗化物, ハロゲンその他もあるがこれらは Los Angeles では問題でない) しかしながら実際 Los Angeles 地区の大気汚染による“オキシダント”といわれるものによる植物被害の徴候は、O₃ による被害徴候とはいささか趣きが異なっていることがだんだんわかってきた。“オキシダント”による植物被害の特徴は葉の裏面 (under surface) に glazing をおこしたり青銅色になったりすることである。これに対し O₃ は葉の表面 (upper surface) に縮葉 (mottling) を生じたりはん点 (etippling) を生じたりあるいは漂白 (bleaching) を生じたりするのである。

O₃ による被害は樹木の葉よりむしろおとうや煙草に見出されている。そこでオゾン以外のオキシダントも存在するものと考えられその根源として、O₃-オレフィン

系反応と NO₂-オレフィン系反応とが注目されている研究されたわけである。

O₃-オレフィンからは有機過酸化物やアルデヒド、ケトン、有機酸などを生ずるが、前者は photoxicant としてもアルデヒド、有機酸などは photoxicant ではないといわれる。Darley ら³⁵⁾によればこの反応過程に生成する Zwitterion もしくは O₃-オレフィン付加化合物が有害な作用をもつと推定している²⁷⁾。これらの寿命は短い。



Arnold によると、2ペンタンや3ヘプタンと O₃ の反応によって生じた phytoxicant の寿命は、はなはだ短く 3~15 分という。植物は phytoxicant の寿命は短くても被害はおこる。

Taylor は最近次の四つの toxicant による pinto bean と petunice foliage の傷害を比較した。

- i) O₃
- ii) O₃+オレフィン
- iii) NO₂+オレフィン
- iv) 大気中のオキシダント

その結果 (iv) は (i)~(iii) のいずれによる被害も含むが、なかでも NO₂-オレフィン系の光化学反応生成物によるものが顕著であるといっている。

一方眼に刺激を与える物質は何かという問題であるが、これは上に述べた phytoxicant とは一応別の物質であると考えられている。なぜならば phytoxicant に比べると眼に刺激を与える期間が長いからその重要物質はその寿命が長いものと考えられるからである。

Darley などの研究によれば O₃-オレフィン反応生成物は短時間で植物被害はおこしたが眼刺激感とは与えなかったという。そして Schuck らの研究では眼に傷害を与えたのに、むしろ NO₂-オレフィン系の光化学生成物であった。

このようにして最近 PAN が見出された。PAN は植物被害も与える。眼刺激性物質としては、このほかフォルムアルデヒド、アクロレインなども考えられている。しかし実際に単独でこれらが眼に刺激を与える量に比して大気中に存在するこれらの量は少ないのである。

こうして PAN の研究は最近この種の分野ではにわかには脚光をあびてきたのである。しかし大気中には多様な複雑な化合物が存在する可能性があるから、今後どのよ

うな物質が見出されてくるかもしれない。PAN と類似の化合物で PBM(Peroxybutyryl Nitrate), PPN(Peroxypropionyl Nitrate) なども発見されておりこれらを Peroxyacyl Nitrate と呼んでいる。

NO と有機物の反応としてオレフィンのほか、アルデヒド、あるいはケトン類との反応も検討されている。しかし一般にこれらの反応速度はおそいので、これらが他の生成物の生成中間物になっているとは考えられない。ただし NO₂ はアルデヒドと反応して PAN をつくる性質はある。

このように酸化窒素、オキシダント、炭化水素はそのままでも大気中では重要な反応物質であるが、さらに各々は光にも敏感なものが多く、これらの光化学反応の研究は今後の研究としても重要である。紙面の関係でどうしてこれらについて記述する余裕はないが代表的物質の太陽光吸収速度の一例を図 14 に示す⁸⁾。

これらの物質または混合系の光化学反応の研究は現在米国のカリフォルニアやシンシナチーで活発に行なわれているが、わが国でも最近ようやくこの問題に着手する傾向がみられてきた。

(2) オキシダントの分析

以上のように酸化窒素—炭化水素系などの光化学反応による大気汚染問題ではオキシダント、PAN などが重

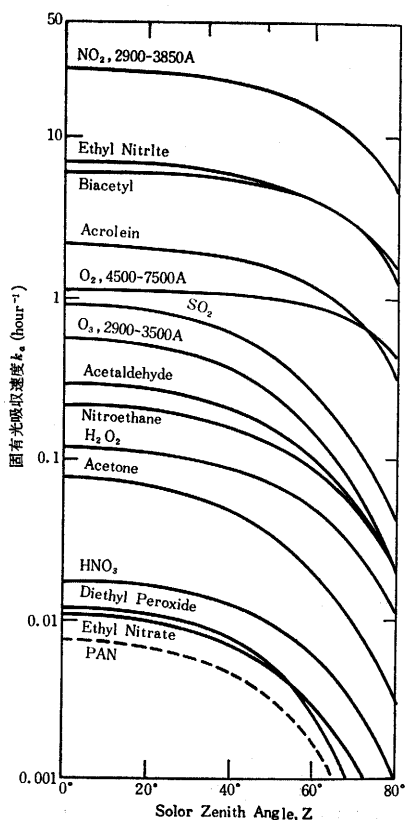


図 14 固有光吸収速度

要視さたているがこの問題に関連して NO₂, 炭化水素、オキシダント、PAN などの分析法の開発が今後必要である。

図 15 および図 16 は前に筆者⁵⁰⁾によって考案されたオキシダント分析装置の概略を示したものである。図 15 の方はヨウ化カリウム溶液をロ紙にしませ、これを連続的に走らせこれに大気をふきつけてオキシダントによって生成する I₂ の色を、光電氣的に測定し自動記録化したもの、図 16 は反応ソウに入れた還元性試薬にオキシダントを含む汚染空気を吸引せしめ、これによって生成する酸化生成物による電位変化を自動記録化し、反応液

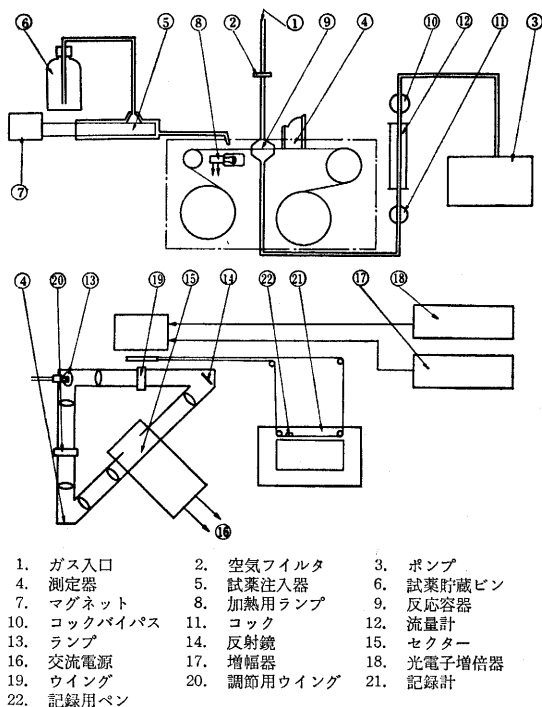
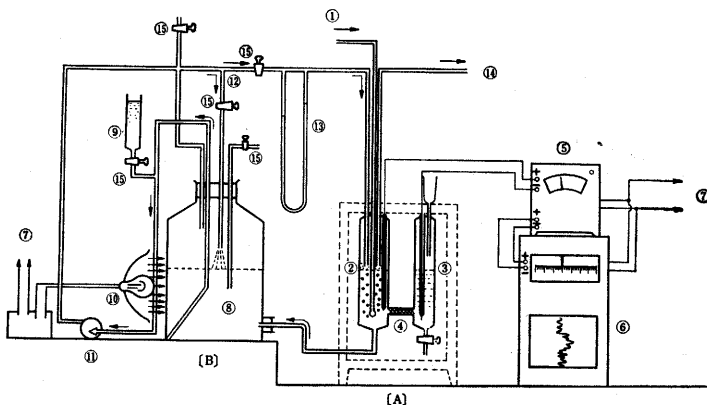


図 15 光反射式オキシダント自動分析記録装置



- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1. ガス入口 | 2. 指示電極 | 3. 参照電極 | 4. 塩橋 |
| 5. 増幅器 | 6. 記録計 | 7. 交流電源 | 8. 再生容器 |
| 9. 試薬貯蔵ビン | 10. ランプ | 11. 循環ポンプ | 12. バイパス |
| 13. 流量計 | 14. ガス排出孔 | 15. コック | |

図 16 電位方式による光還元型オキシダント自動分析記録装置

は再び再生系に移し光化学的またはその他の方法で還元しもとの液にもどす方式のものである。両者とも一応オキシダントの記録化は可能であるが、細かい点においてなお検討すべき問題点を残している。

(3) その他の問題

酸化窒素、オキシダント、炭化水素との問題としては以上のほか、その対策問題などがあるが、これは自動車排ガス対策の問題に帰することが多い。これらの問題は今後わが国でも都市汚染問題として非常に重要であるが、紙面も限られているのでここでは省略する。

本稿を終わるに際し本研究に種々協力された小柳宏一、堀内宣利、水田真比呂らの諸君に謝意を表す。

(1967年12月20日受理)

文 献

- 1) F. S. Huget: International Clean Clean Air Congress (London) Proceedings Part 1 p. 15 (October 1966) その他.
- 2) 石橋多聞, 西協仁一編: “公害衛生工学大系Ⅲ(鈴木伸 大気汚染) p. 1” 日本評論社 1966.
- 3) 中央電力協議会: “海外における公害問題について”
- 4) U. S. Department of Health, Education and Welfare; Public Health Service Publication No. 1555 “Today and Tomorrow in Air pollution”.
- 5) E. R. Gerhard, H. F. Johnstone: “The photochemical oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide and its Effect on Smog Formation” University of Illinois (1953).
- 6) E. R. Gerhard, H. F. Johnstone: Ind. Eng. Chem. **47**, 972 (1955)
- 7) C. Ellis, A. A. Wells: “The Chemical Action of Ultraviolet Rays” p. 330 Reinhold Publishing Co., (1941).
- 8) P. A. Leighton: “Photochemistry of Air Pollution” p. 61 Academic press (1961).
- 9) J. G. Calvert, J. N. Pitts: “Photochemistry” p. 209 John Wiley & Sons, Inc. (1966).
- 10) A. D. Walsh: J. Chem. Soc., 2266 (1953)
- 11) R. S. Mulliken: Can. J. Chem., **36**, 10 (1958).
- 12) R. A. Hill: Trans. Faraday Soc., **20**, 107 (1924)
- 13) T. C. Hall, Jr.: “Photochemical Studies of NO₂ and SO₂” University of California, Los Angeles (1953).
- 14) F. E. Blacet: Ind. & Engr. Chem. **44**, 1339 (1952).
- 15) M. Treutz, F. Helfrich: Z. Wiss. Phot **33**, 72, 111, 117 (1934), Brit Chem. Abs. **12**, 975, 1183 (1934).
- 16) A. Coehn, H. Becker: Z. Physik. Chem. **70**, 88 (1910).
- 17) 鈴木伸, 水田真比呂, 菊池眞一, 小柳宏一, 堀内宣利: 第8回大気汚染研究全国協議会大会講演 (1967).
- 18) G. Kornfeld, E. Wiegman: Z. Electrochem. **36**, 789 (1930).
- 19) F. S. Dainton, K. J. Ivin: Trans. Faraday Soc., **46**, 374, 382 (1950).
- 20) M. D. Thomas: APSE Journal **14**, No. 12, 517(1964).
- 21) 足立宜良, 木村允, 橋本清隆: 第8回大気汚染研究全国協議会大会講演 (1967).
- 22) F. S. Dainton, K. J. Ivin: Science **131**, 1523(1960).
- 23) E. A. Schuck, H. W. Ford, E. R. Stephens: “Air Pollution Effects of Irradiated Automobile Exhaust as Related to Fuel Composition” Rept No. 26 Air Pollution, Foundation, San Marino, California (1958).
- 24) E. A. Schuck, G. J. Doyle: “Photooxidation of Hydrocarbon in Mixtures containing Oxides of Nitrogen and Sulfur Dioxide” Rept. No. 29 Air Pollution, San Marino, California (1959).
- 25) N. A. Renzetti, G. J. Doyle: J. Air Pollution Control Assoc. **8**, 293 (1959); Intern. J. Air Pollution **2**, 237 (1960).
- 26) 鈴木伸, 阿部史朗, 小口雄康, 小口節子: 空気清浄 **5**, No. 4, 1 (1967).
- 27) 鈴木伸, 阿部史朗, 高橋寿朗: 空気清浄 (印刷中)
- 28) R. E. Lee, Jr. C. J. Axt, J. Wagman: “Sulfate in Urban Aerosols, Some Factors Affecting Concentration and Particle Size Distribution” Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, San Francisco, California (June 20—24 1966).
- 29) 大気汚染研究 全国協議会 第2小委員会: “大気汚染の測定” コロナ社 (1962).
- 30) A. C. Stern: “Air Pollution” vol 1 Chap 11 p. 339 Academic press (1962).
- 31) U. S. Department of Health, Education and Welfare の資料による. (J. Sieth; “Development of a New Sulfur Removal Process Based on Iron Oxide”)
- 32) 早川友郎, 森下有輝, 加藤邦夫, 井上裕三, 鶴飼春夫: 第8回大気汚染研究全国協議会大会講演 (1967).
- 33) 大平俊男: 公害と対策 **2**, No. 2 33 (1966).
- 34) 菊池眞一, 鈴木伸: 生産研究 **17**, No. 11 307 (1965).
- 35) E. F. Darley, E. R. Stephens, J. T. Middleton, P. L. Hanst: Inst. J. Air Pollution (Pergamon Press) **1**, 155 (1959).
- 36) E. R. Stephens, E. F. Darley, O. C. Taylor, W. E. Scott: “Photochemical Reaction Products in Air Pollution” 25th Midyear Meeting of the American Petroleum Institute (May 1960).
- 37) W. M. Dugger, Jr. J. B. Mudd, J. Kounol: Arch. Env. Health **10**, 195 (1965).
- 38) J. B. Mudd: Arch. Biochem. & Biophysics, **102**, 59 (1963).
- 39) W. W. Thomson, W. M. Dugger, R. L. Palmer: Botan. Ga **2**, 126 (1), 66 (1965).
- 40) J. B. Mudd., R. Leavitt, W. H. Kersey: J. Biolog. Chem. **241**, 4081 (1966).
- 41) J. B. Mudd.: J. Biolog. Chem. **241**, 4077 (1966).
- 42) J. B. Mudd, W. M. Dugger: Arch. Biochem. & Biophysics **102**, 52 (1963).
- 43) W. M. Dugger, Jr, O. C. Tcylor, E. Cardiff, C. R. Thompson: Plant Physiology, **37**, 487 (1962).
- 44) O. C. Taylor, F. M. Eaton: Plant Physiology **41**, 132 (1966).
- 45) E. F. Parley, J. T. Middleton: Annual Rev. Phytopathology **4**, 103 (1966).
- 46) W. M. Dugger, Jr, J. Koukal, P. L. Palmer: APCA Journal **16**, 467 (1966).
- 47) O. C. Taylor: “Oxidant air pollutants as phytotoxicants” (印刷物) (1966).
- 48) B. L. Richards, O. C. Taylor: APCA Journal **15**, 191 (1965).
- 49) E. A. Schuck, J. N. Pitts, Jr, J. K. S. Want: “Relationships between Certain Meteorological Factors and Photochemical Smog” Photochemistry Symposium, Robert O Taft Sanitary Eng. Center, Cincinnati, Ohio (April 1964).
- 50) Shin Suzuki: International Clean Air Congress (London) proceedings part 1, p. 233(October 1966).