

植物実験用PAN暴露装置の試作

誌名	農業氣象
ISSN	00218588
著者	高木, 博夫 戸部, 和夫 竹下, 俊二
巻/号	45巻1号
掲載ページ	p. 39-42
発行年月	1989年6月

植物実験用PAN暴露装置の試作

高木博夫・戸部和夫・竹下俊二・大政謙次

(国立公害研究所技術部)

Development of PAN Exposure System for Plants

Hiroo TAKAGI, Kazuo TOBE, Shunji TAKESITA and Kenji OMASA

(The National Institute for Environmental Studies,
Tukuba 305, Japan)

Peroxyacetyl nitrate (PAN) exposure system for plants was produced and its efficiency was studied. Gaseous PAN was prepared by bubbling air into dilute PAN solution which was synthesized by the method of Gaffney *et al.* PAN concentration in the exposure air was controlled uniformly for 6-8 hours by changing flow rate of bubbling air, although PAN concentration in the exposure box decayed by the rate of about 0.05%/min. By refrigerating bubbler to 0°C, PAN decomposition in the solution was restrained and vaporization of solvent into the exposure air was also minimized. The effect of temperature and relative humidity on PAN stability in the exposure box was also investigated. PAN concentration in the box was analyzed by electron capture detection gas chromatograph (ECD-GC), of which traceability was established by way of calibration by long path Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR).

Key words: Calibration, Exposure system, PAN, Peroxyacetyl nitrate, Plant.

キーワード: 校正, 植物, PAN, パーオキシアセチルナイトレート, 暴露装置

1. 緒 言

PAN (peroxyacetyl nitrate) は、光化学オキシダントによる植物被害の主要な原因物質の一つであることが Dugger and Ting (1970) や野内 (1988) により報告されている。

従来、植物影響を調べる実験に用いる PAN の合成は Stephens (1969) のエチルナイトライト (C_2H_5ONO) の酸素中での光分解の方法や、アセトアルデヒド (CH_3CHO) と二酸化窒素 (NO_2) にオゾン (O_3) を加え合成する方法など、気相反応において行われてきた。しかし、これらの方法では、アセトアルデヒド、エチルナイトレート ($C_2H_5ONO_2$) やメチルナイトレート (CH_3ONO_2) などの副生成物ができるため、純粋な PAN を得るためにはガスクロマトグラフィーを用いて精製する必要があった。このため PAN の精製には多大な時間と労力を必要とした。一方、純粋な PAN は爆発しやすく取り扱いが困難

でありまた保存ができないため、実際には、ある程度不純物の混じった状態の PAN を用いて植物影響を調べることが多かった。また、PAN の分析には電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ法 (ECD-GC 法) を用いるのが一般的であるが、この校正も同様の理由により困難であった (早福・石黒, 1986)。このため、PAN の植物影響実験では、 NO_2 や二酸化イオウ (SO_2) のガス暴露実験のように、純粋なガスを用いた高い精度での実験を行うことはできなかった。

そこで、Gaffney *et al.* (1984) の純度の高い PAN をトリデカン ($CH_3(CH_2)_{11}CH_3$) 中で合成する方法を用いて、高い精度の暴露実験を目的とした簡易型の植物実験用 PAN 暴露装置を試作し、その特性を調べた。また、暴露ボックス内の PAN 濃度測定に用いる ECD-GC の濃度校正には、国立公害研究所の光化学チャンバーと長光路赤外分光光度計 (FT-IR) (秋元ら, 1978) を用い、これを第一次標準とするトレーサビリティを検討した。

2. PANの合成および暴露装置

2.1 PANの合成

Gaffney *et al.* (1984)の方法は、トリデカン溶液中で過酢酸を硝酸によりニトロ化することでPANを合成している。ここでは、まず過酢酸を合成し、その過酢酸を用いてPANを合成する方法について述べる。

1) 過酢酸の合成

- a. 無水酢酸 55 ml を 10℃ まで冷却し、これに濃硫酸 0.5 ml を加え攪拌する。
- b. 30% 過酸化水素水 10 ml をビュレットなどを用い、30-60 分かけてよく攪拌しながらゆっくり加える。
- c. この溶液を 24 時間程度室温にて放置する(この間に、過酢酸の生成反応が進む)。合成した過酢酸溶液は、4℃ 程度の低温にて保存する。

2) PANの合成

- a. 丸底フラスコにトリデカンを 25 ml とり、salt-ice bath で 5 分間程度おき、0℃ まで冷却する。
- b. この溶液に、濃硫酸 2 ml とすでに合成してある過酢酸溶液 2.5 ml をよく攪拌しながら順次加え、約 5 分間攪拌する。
- c. この溶液を冷却攪拌しながら、マイクロビュレットにとった 0.5 ml の濃硝酸を一滴ずつ十分時間をかけて滴下する。
- d. 分液ロートの中に冷蒸留水 (0-5℃) を 25 ml 入れ、分液ロートごと氷水にて冷却しておく。この分液ロートに合成した PAN 溶液を加え、よく振とうした後、静置し下層の水層を除去する。この操作を再度行い溶液中の不純物を除去する。
- e. 無水硫酸マグネシウムを脱水のため加え、-20℃ 以下の低温で凍結保存する。凍結保存により PAN の分解は、6 カ月の保存の後も 10% 以下の減少に抑えられ、室温での放置では、半減期が 100 時間以上とされている(早福・石黒, 1986)。

2.2 装置

PAN 暴露装置の概要を Fig.1 に示す。

上記の方法で合成された PAN は、トリデカン溶液に溶けた状態で供給される。PAN を含んだトリデカン溶液をバブラー(4) (柴田科学製、作業環境用マイクロインピュージャー)に入れ数 ml/min から数十 ml/min の空気を流し、一方希釈空気を数 l/min から十数 l/min 流すことにより、PAN を約 5×10^{-9} $\mu\text{l/l}$ (ppmv) から約 $1 \mu\text{l/l}$ の濃度範囲で発生させることができた。PAN を含んだ空気の接する部分にはすべてガラスとテフロンを用いた。テフロン製 4 方コック(6)を用い PAN の発生

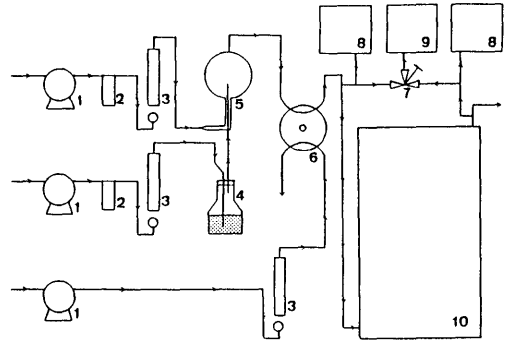


Fig. 1. Diagram of PAN exposure system

1. diaphragm pump 2. filter 3. flow meter
4. bubbler 5. mixing cell 6. PTFE-4way cock
7. 3way cock 8. ECD-GC 9. NO_x analyzer
10. gas exposure box (45l)

が安定するまでは、暴露ボックス(10)にゼロガスを送り、発生が安定したところで流路を切り替え、PANの暴露ができるようにした。また、ボックス内の濃度を一樣にするため PAN の導入部にテフロン製の邪魔板を取り付けた。PANの分析はECD-GC(日立 263-30)により植物暴露ボックスの入口と出口の二カ所で7分のサンプリング間隔で行った。

これらの暴露ボックスは、温度のコントロールされたグロウスキャビネット内に設置した。発生装置に導入する空気には、活性炭フィルターを通し、温度および湿度がコントロールされたものを用いた。植物の暴露実験時には、換気回数や植物の大きさにもよるが、この空気の相対湿度を約 50% にすることで、暴露ボックス内の湿度がおおむね 65-75% になり、ボックス内で結露現象が生じないようにした。

3. 結果および考察

この方法により合成された FT-IR で測定した PAN の赤外線スペクトルを Fig.2 に示す。

図に示されるように、不純物は見られず PAN のみが出てきていることがわかる。FT-IR は、光路長が 221.5 m あり、PAN の吸光係数が $13.9 \times 10^{-4} (\mu\text{l/l})^{-1} \text{m}^{-1}$ (Stephens, 1964) であることから、光化学チャンパー内における PAN の検出限界は 0.01 $\mu\text{l/l}$ 程度となりガス暴露実験の濃度範囲で十分に測定できた。ECD-GC の濃度校正は、FT-IR により光化学チャンパー内の PAN 濃度を直接測定する一方、光化学チャンパー内の PAN を含んだ空気を引出しながら ECD-GC で測定する方法により行った。この方法は、ECD-GC に導入される PAN の濃度を直接測定しているため、濃度を決定した PAN を希釈して校正するときの濃度の不確かさを取り

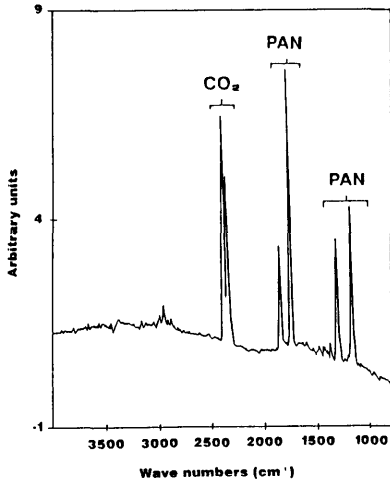


Fig. 2. Infrared spectrum of PAN

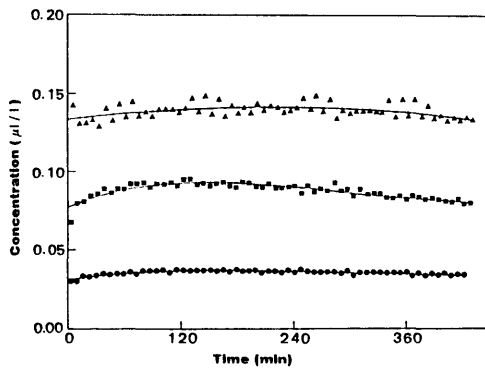


Fig. 3. Change in concentration of PAN generated by bubbler

除くことができ、ECD-GCの濃度校正の精度をあげることができる。

種々の初期濃度におけるPANの発生濃度の時間変化をFig.3に示す。

今回取り付けている45 lのテフロン製植物暴露ボックスでは、PAN濃度0.1 μl/l、全流量15 l/minのとき20分から30分でおおよそその初期設定濃度に達することが確認できた。なお、ボックス内を完全混合と仮定した数値計算でも約20分で設定濃度の99%に達することができたのでボックス内は一様に混合されていると考えることができる。

PAN発生後一時間ぐらいの間は、濃度がわずかに増加している。この現象は、暴露ボックスの入口においても見られることから、バブラーから出た濃い濃度のPANの配管やミキシングセルへの吸着によることが考えられる。その後PANの濃度はわずかに減少して行くが、この原因はPANのトリデカン溶液中の濃度が低いためと考えられる。その減少速度は、おおよそ初期濃度の0.05

%/min程度であった。このためバブリング流量をときどき調整すれば、濃度が一定の条件で6時間から8時間の暴露実験は可能である。また、発生濃度のハンチングは、最大で初期濃度の±4%程度であった。この原因は、希釈空気用のポンプによる脈動など配管系の圧変動の影響を受けてバブリング流量も変化しているためと考えられる。

PANの初期発生濃度とバブリング流量およびバブリング時の溶液温度との関係の一例をFig.4に示す。溶液の温度は、バブラーを恒温槽に入れることで所定の温度に保った。

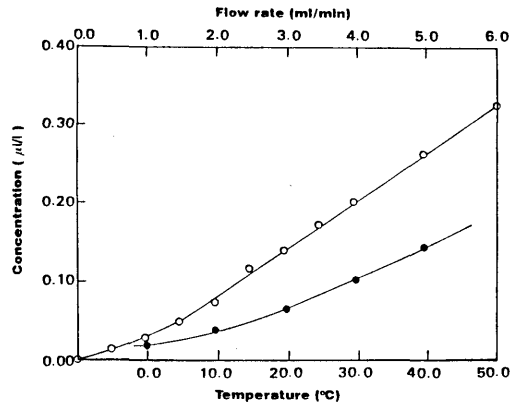


Fig. 4. Dependence of bubbling flow rate and temperature on initial PAN concentration
Flow rate ---- ○
Temperature ---- ●

この図からバブリング流量1.5 ml/min以上では良い相関関係がある。そこで、合成されたPANの試料ごとに得られたこの相関とバブリング流量とからおおまかな初期濃度を容易に設定できる。さらにこの条件で合成されたPANは、バブリング流量が1 ml/minから数ml/minの範囲に対して希釈流量が十数 l/minの条件でPAN濃度が約 5×10^{-3} μl/lから約1 μl/lの範囲で得られることがわかった。さらに、植物暴露用のボックスには、45 lのアクリル製も使用したが、アクリル製においても、この実験濃度および流量範囲ではPANの入口濃度と出口濃度に差がみられず、暴露ボックス表面による分解や吸着は認められなかった。

一方、バブラーの温度とPAN発生濃度との関係では、温度が低下するにつれ、PAN発生濃度も低下するが、バブラーの温度が0°Cにおいても、25°Cの場合のPAN発生濃度の4分の1程度にしか減少していない。そこで、バブラーの温度が0°C付近でもPANの発生濃度は、十分高く、バブリング流量によりPAN濃度を十分コントロールできることがわかった。

バブリング法により PAN を発生させるときに注意しなければならないのは、トリデカンの発生をまったく抑えることができないことである。そこで、25℃におけるトリデカンの発生量を蒸気圧より見積ると、約 0.08 $\mu\text{l/l}$ 程度になる。松本・秋元(1979)によると、本グロースキャビネットに供給されている活性炭フィルターを通した精製空気の場合、非メタン炭化水素は約 0.02 $\mu\text{l/l}$ 含まれており、トリデカンのみで非メタン炭化水素の 2-4 倍を占めることになる。しかし、トリデカンの蒸気圧は 0℃においておよそ 2.05 m Torr と見積られるので、バブラーを 0℃の恒温槽に入れるとトリデカンの発生量を約 $5 \times 10^{-3} \mu\text{l/l}$ 以下におさえることができる。従って、本装置では、バブラーを 0℃に冷却すれば、トリデカン濃度は暴露ボックスに供給されるフィルターにより精製された空気中の非メタン炭化水素濃度より十分に低く保つことが可能と考えられる。さらに、バブラーを冷却することによりトリデカン溶液中での PAN の分解を十分抑えることができた。

また、暴露ボックス内における PAN 安定性に対する湿度および温度の影響についても検討した。Fig.5 に示したように 25℃の温度において相対湿度を 50% から 95% まで変化させたが、暴露ボックス出口における PAN の濃度に変化はみられず、湿度変化が PAN の安定性にまったく影響を与えないことがわかった。同様に相対湿度を 50% と一定にしておき、暴露ボックスの温度を 17℃ から 36℃ の間で変化させ、ボックス内での PAN の安定性を調べたが影響は見られなかった。

ECD-GC は、7分ごとの間欠的な測定であるので、PAN の連続的な測定のために、化学発光型の NO_x 計(紀本電子 Model 258 改)を使用した。この種の NO_x 計は、

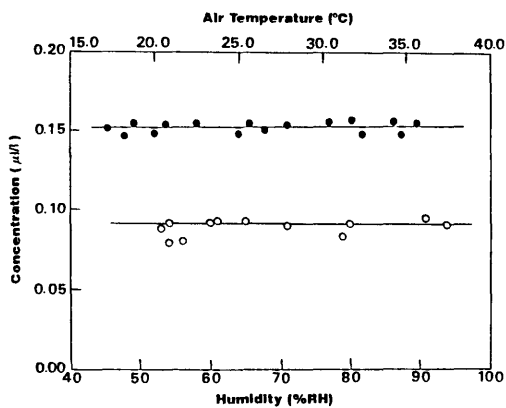


Fig. 5. Dependence of temperature and humidity on PAN concentration
 Temperature (at 50% relative humidity)-●
 Relative humidity (at 25°C) -○

PAN 以外の NO_x も含めた指示値を示すので、絶対濃度を定めることは困難である。しかし、PAN 濃度と NO_x 計の指示値のあいだには、よい相関関係があるので (Winer *et al.*, 1974), ECD-GC による絶対濃度と NO_x 計による連続測定を併用することにより、PAN 濃度の正確な連続測定が可能である。この併用方式の採用により、目標値変化やバブラーの PAN 溶液の交換、その他外乱などによる濃度変化に対して容易に対応でき、より長時間の暴露実験が可能になった。

謝 辞

本装置の試作に当たり、PAN の合成方法に関してご指導頂いた東京都環境科学研究所、早福正孝氏に感謝します。また、実際の測定に際し協力していただいた大阪府立大学、寺岡兄揚氏に感謝します。

引用文献

秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史朗・鷲田伸明・奥田典夫, 1978: 真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性. 国立公害研究所研究報告, **4**, 17-38.

Dugger, W. M. and Ting, I. P., 1970: Air pollution oxidants - Their effects on metabolic processes in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 215-234.

Gaffney, J. S., Fajer, R. and Senum, G. I., 1984: An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production: use of heavy lipid solvents. *Atmos. Environ.*, **18**, 215-218.

松本 茂・秋元 肇, 1979: 人工光ガスキャビネット内の C_2-C_6 鎖状炭化水素の分析. 国立公害研究所研究報告, **10**, 275-282.

野内 勇, 1988: 光化学オキシダント (オゾンおよびパーオキシアセチルナイトレート) による植物葉被害および被害発現機構. 農業環境技術研究所報告, **5**, 1-121.

早福正孝・石黒智彦, 1986: パーオキシアセチルナイトレート (PAN). 光化学反応物質測定法検討調査報告書 (昭和 60 年度), 64-96.

Stephens, E. R., 1969: The formation, reactions and properties of peroxyacyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **1**, 119-146.

Stephens, E. R., 1964: Absorptivities for infrared determination of peroxyacyl nitrates. *Anal. Chem.*, **36**, 928-929.

Winer, A. M., Peters, J. W., Smith, J. P. and Pitts, J. N., Jr., 1974: Response of commercial chemiluminescent $\text{NO}-\text{NO}_2$ analyzers to other nitrogen-containing compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1118-1121.