

オゾンスクラバーとしての性質をもつ

トリエタノールアミン(NO₂捕集剤)

環境科学研究所 ○浦垣 充朗、福崎 有希子、福田 亜佐子

1 はじめに

当研究所では、PM_{2.5}（大気中に浮遊する粒径 2.5 μm 以下の粒子状物質のこと）の実態解明に向けて、神奈川県公害防止推進協議会浮遊粒子状物質対策検討部会を通じて、神奈川県及び川崎市と共同調査を行ってきた。平成 20 年度から平成 22 年度に行った、PM_{2.5} 標準測定法とデニューダ管を用いたガス-粒子分離捕集法（以下デニューダ法）の併行調査の概要及び有機炭素（OC）成分の調査結果を図 1 及び図 2 に示す。

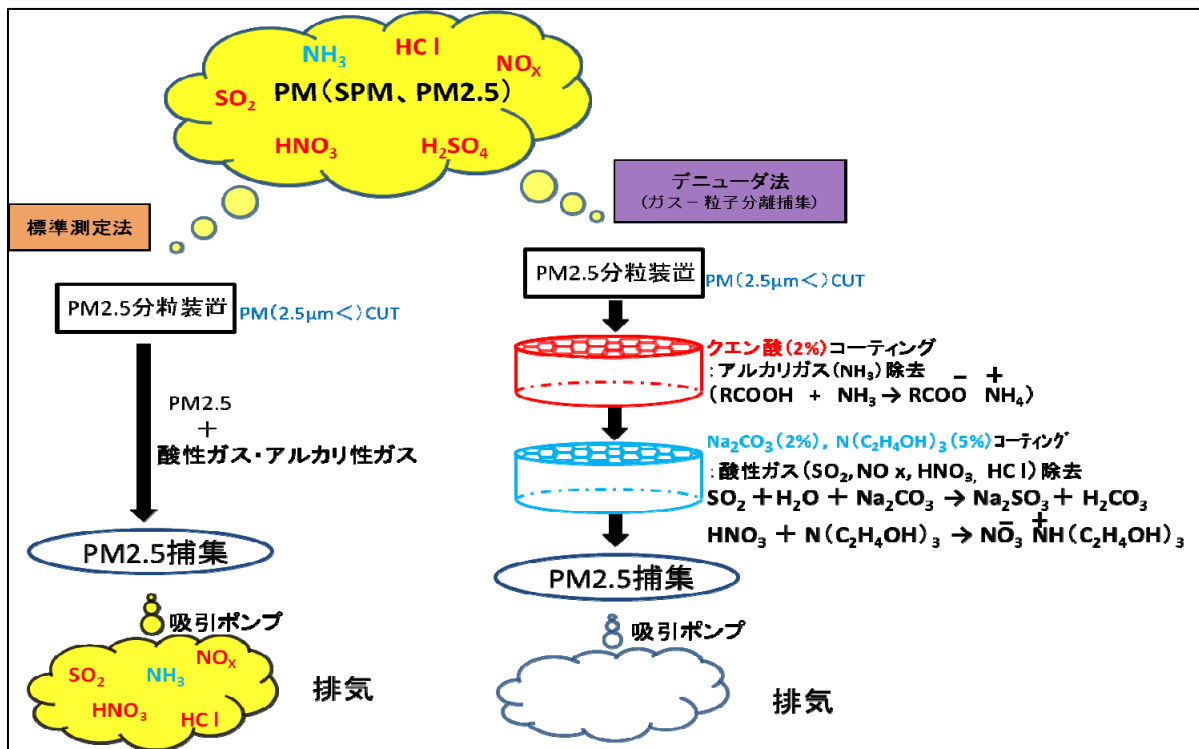


図 1 デニューダ法と標準測定法のサンプリング概要図

PM_{2.5} 標準測定法においては、フィルター上に捕集された粒子状物質は、常に大気中のガス成分にさらされている状態である。一方、デニューダ法は、フィルターの前段で酸性ガス及びアルカリ性ガスを分離除去することで、フィルター上の粒子状物質の変質を防ぐことができる特徴を持っている。

2010 年夏季調査の結果から、OC 濃度は全調査期間にわたって、標準測定法よりもデニューダ法の方が高濃度であることが確認できた。また、標準測定法及びデニューダ法の濃度差とオキシダント濃度との間には相関が見られたが、その原因については、解明できなかった。

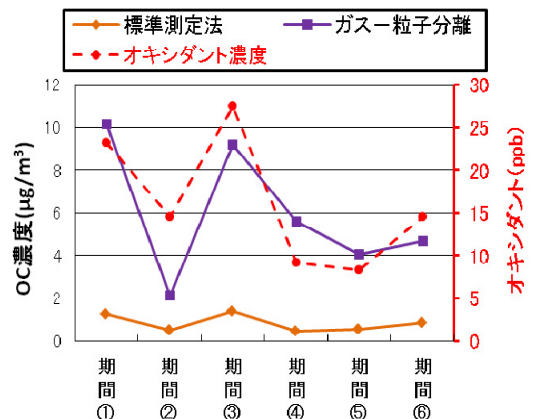


図 2 OC 濃度とオキシダント濃度

2 本調査の目的

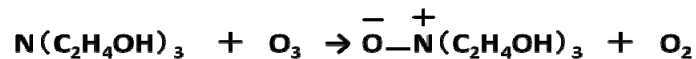
2010年夏季調査の結果に対する、次の2つの仮説を検証するため、トリエタノールアミンとオゾンの反応性を調べることを目的とした。

(1) 二次生成と酸化分解のトレードオフ

光化学オキシダントの主要成分であるオゾンは、大気中においてはVOCと反応して二次生成有機粒子の生成を促進する。一方で、オゾンは有機物を酸化分解する性質も併せ持っているため、殺菌、脱臭及び水処理等に利用されている。これら2つの事実から、標準測定法においては、大気中のオゾンはフィルターを通過する際に、有機化合物を分解していると考えられる。ここで仮に、デニューダ管にオゾン除去能力が存在すると考えると、図2の結果が説明できる。すなわち、標準測定法においては、オキシダント濃度上昇に伴って、大気中の二次生成有機粒子の生成だけでなく、フィルター上での分解反応もまた促進されているため、デニューダ法に比べてOC濃度が低くなると考えた。

(2) デニューダ内部における反応（三級アミンのオゾン酸化）

酸性ガス（特にNO₂）を除去する目的でデニューダ管内部に塗布したトリエタノールアミンは、オゾンによって酸化され、アミンオキシドを生成することが考えられる。その場合、オゾンは酸素分子に変化してフィルターを通過するため、デニューダ法では有機物の酸化分解は起こらない。



3 調査方法

オゾン濃度の測定には、BPE-DNPHカートリッジ（Supelco社製）を用いた。このカートリッジは、まず大気中のオゾンをアルデヒドに変換し、さらにDNPHとの反応を経て、安定な誘導体を生成する特徴を有する。この生成物（誘導体）を定量することで、化学反応式の量論係数からオゾン濃度を間接的に求めることができる。また、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド等カルボニル化合物も、DNPHとの反応により類似の誘導体に変化するので、大気中のオゾンとカルボニル化合物の同時分析が可能である。

2012年7月30日から7月31日まで、横浜市内の常時監視測定局（中区本牧）において、図3に示すように並行サンプリングを行い、それぞれのピリジンアルデヒド誘導体の生成量を比較した。

分析については、DMSO/アセトニトリル=25/75（リン酸0.1%添加）混合溶媒で生成物（ピリジンアルデヒド誘導体）を溶出し、5mLに定容した後、HPLCで分析した。

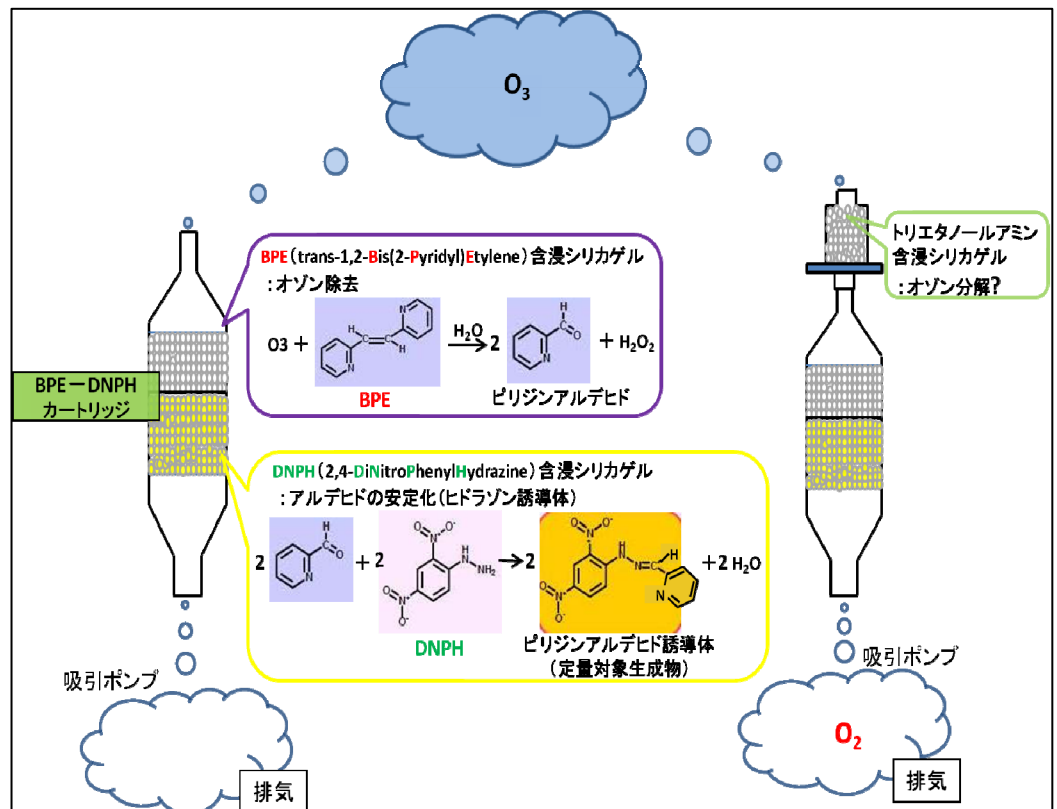


図3 通常サンプリング(左)とトリエタノールアミン装着サンプリング(右) 概要図

4 結果と考察

(1) 結果

通常サンプリング及びトリエタノールアミン装着サンプリングの HPLC クロマトグラムを図 4 に示す。通常サンプリングにおいては、大気中のアルデヒド誘導体(ホルムアルデヒド誘導体:FA、アセトアルデヒド誘導体:(Z)AA 及び(E)AA 異性体 2 種)に加えて、オゾン由来のピリジンアルデヒド誘導体:PA が確認された。この調査法によって求めたオゾン濃度は、 $7.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.96ppb)であった。一方、トリエタノールアミンを装着した並行サンプリングについては、オゾン由来の PA は全く生成されていなかった。このことは、トリエタノールアミン含浸シリカゲルを通過して、後段の BPE-DNPH カートリッジまで到達したオゾンは存在しないということを意味しており、トリエタノールアミンにオゾンスクラバーとしての性質があることを示唆している。

また、トリエタノールアミン装着サンプリングについては、普段アルデヒド分析において使用している検量線の最高濃度を超えるほどのアセトアルデヒド誘導体、しかも(Z)AA のみが生成されているなどの特徴が確認された。

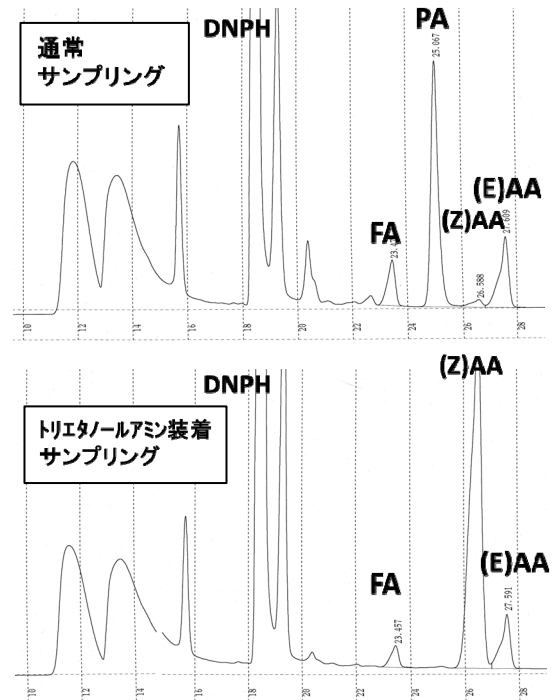


図 4 BPE-DNPH を用いた通常サンプリング(上)及び トリエタノールアミン装着サンプリング(下)

(2) 考察

トリエタノールアミンオキシドの類似化合物であるトリアルキルアミンオキシドが、熱分解 (Cope 脱離) により、オレフィンを脱離させることが報告されていることから、今回検討したトリエタノールアミンオキシドについても、分解反応が進行していると考えた。

トリアルキルアミンオキシドの Cope 脱離が、5 員環遷移状態を経由して進行することを参考にすると、トリエタノールアミンオキシドは 6 員環遷移状態を経て酸化エチレンを脱離させたと考えることができる。

酸化エチレンは、アセトアルデヒドと同じ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の組成式であり、DNPH(アミン化合物)に対しては、アセトアルデヒド同様、求電子試薬として反応するため、同じ生成物を与えられと考えられる。すなわち、図 4 の下図において、生成した(Z)AA は、その濃度が通常では考えられないほど高い(アセトアルデヒドに換算すると $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度)ことから、オゾンとトリエタノールアミンの反応生成物であるアミンオキシドから、酸化エチレンが脱離したと考えなければ説明がつかないと考えられる。

以上を踏まえると、2010 年夏季の PM_{2.5} 調査において、デニューダ法が標準測定法よりも OC 高濃度となった現象についても、デニューダ管内部のトリエタノールアミンがオゾンを分解することで、フィルター上の有機物の酸化分解を抑制できていたことが原因であることが示唆された。

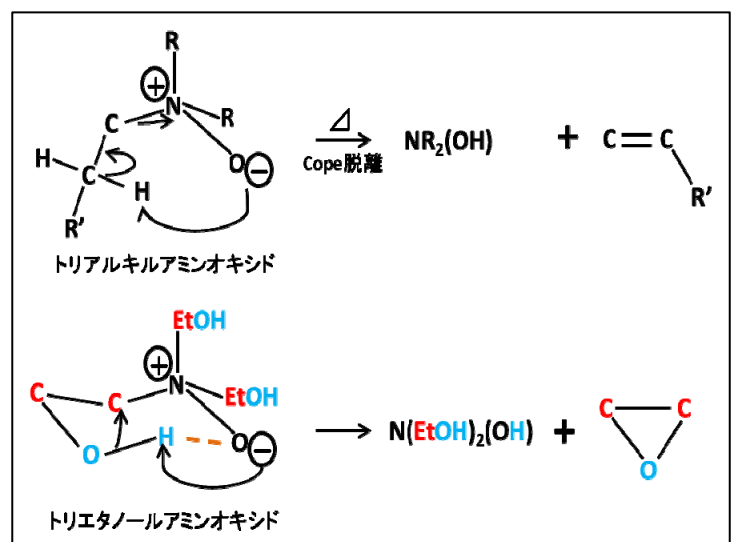


図 5 NR_3 オキシド及び $\text{N}(\text{EtOH})_3$ オキシドの遷移状態