

紫外線照射による硫黄化合物の光化学 反応について¹⁾

Photochemical reactions of sulfuric compounds by the
irradiation of ultra-violet rays

清水 伸夫²⁾ 石黒 智彦²⁾ 重田 芳廣²⁾
Nobuo Shimizu, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

1 はじめに

昭和47年に悪臭防止法施行規則によって、気体排出口における悪臭物質の排出規制基準が定められた。しかし、メチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルなどが除かれている。この理由として、大気中での反応の関与が考えられ、大気中に排出された悪臭物質の安定性の研究が必要とされた。

硫黄化合物の光化学反応に関しては^{2, 3}の報告¹⁻⁴⁾があるが、本研究では硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルについて光照射による減衰を調べた。また、光化学反応に関与すると思われる二酸化窒素の影響についても研究を行った。

2 実験方法

2-1 実験装置

400W 高圧水銀灯を内蔵した30l のパイレックス製反応容器(図1)を用いて実験した。容器内を常に均一にするため2台の可変モーターで攪拌羽根を回転させ、冷却管に水道水を流すことによって高圧水銀灯からの熱を除去できる構造になっている。なお、ここで使用した400W 高圧水銀灯の紫外線量は NO₂ の変化をケミルミ法で測定し、その光解離速度定数(kd)は 0.33min⁻¹であった。

2-2 試料ガスの調製

2-2-1 硫化水素、メチルメルカプタン

製鉄化学製 1 m³ ボンベからテドラーバックにガスを取り、窒素ガスで希釈して約3,000ppmにした。

1) 本研究は昭和52年度環境庁委託業務「悪臭物質の測定等に関する研究」によって実施された

2) 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

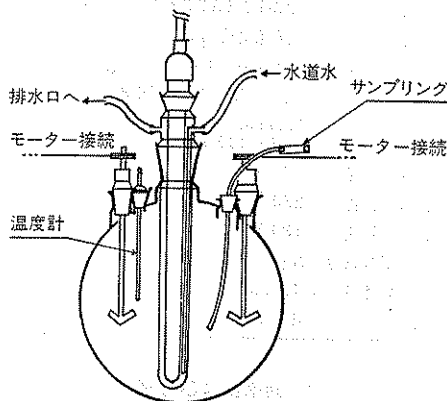


図1 実験装置

試料の注入は温度計を取りのぞき、テフロン管つきシリコン栓を取りつけ、注射器で注入する

2-2-2 硫化メチル、二硫化メチル

和光純薬製・特級試薬をマイクロシリンジに取り、窒素ガスを満たした1lの真空ビンに気化させ約3,000ppmの試料を作製した。

2-2-3 二酸化窒素

日本酸素製1.5m³の629ppm NO₂/N₂のボンベから6lのポリエステル系バッグにとったガスを用いた。

2-3 実験操作

反応容器を洗浄、乾燥後、十分に脱気し屋外の大気を導入し約3,000ppm程度の試料ガス100mlを注入して約10ppmにした。大気の代わりに希釈ガスとして窒素ガスを用いる場合、反応容器内を窒素ガスで十分置換した後、試料ガスを注入した。反応容器内に試料を調製した後1時間、被検成分の安定性を調べ、その後紫外線を照射し約2時間の間、被検成分の変化を測定した。

二酸化窒素の影響を調べる実験では反応容器内に大気

を導入した後、試料ガスを注入して約10 ppm 程度にした。調製後、1時間被検成分の安定性を調べ、バッグに採取した二酸化窒素約50mlを注入して約1 ppm とした。再び、試料の安定性を1時間調べ紫外線を照射して約2時間の間、被検成分の変化を測定した。以上の操作を4物質の硫黄化合物について、それぞれ別々に行った。なお、変化の割合はガスタイトシリンジで反応容器から試料を採取し、分析に供した。

2-4 分析方法

硫黄化合物の分析は炎光光度検出器を用いるガスクロマトグラフ法を採用した。表1に分析条件を示す。

表1 ガスクロマトグラフ測定条件

型	島津GC-5APFPT
検出器	炎光光度検出器
カラム	ガラス製 3mmφ×3m
液相担体	25% 1.2.3. TCEP Shimalite AW DMDS 80~100 mesh
カラム温度	70°C
検出器温度	230°C
導入口温度	130°C
キャリアーガス流量	N ₂ 50 ml/min
水素ガス流量	40 ml/min
空気流量	40 ml/min

3 結果および考察

窒素希釈、空気希釈における硫黄化合物の減衰状態を図2、3に示した。これによると硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルは照射時間の増大とともに徐々に減衰し、その割合は空気希釈の方が大きく2時間の照射で約20%減少している。二硫化メチルは光照射開始後、急激

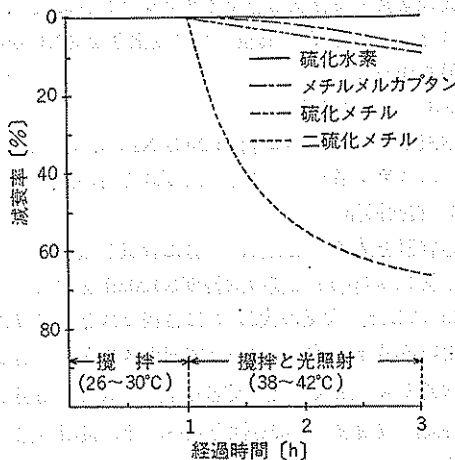
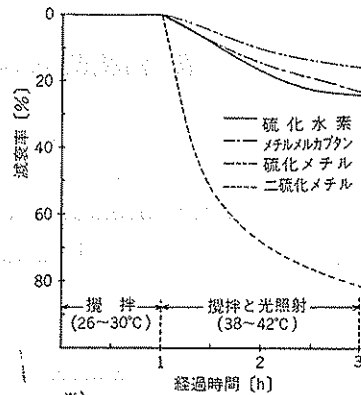


図2 光照射による硫黄化合物の減衰 (窒素希釈の場合)

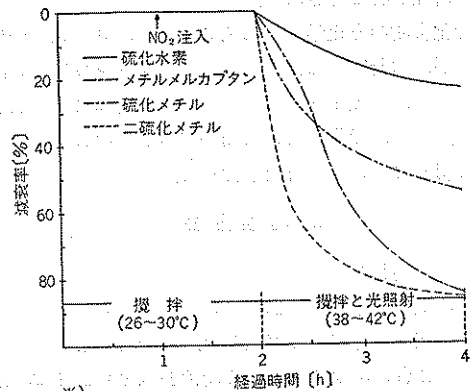


※)

	温度	湿度
硫化水素	27.5°C	62%
メチルメルカプタン	27.0	58
硫化メチル	27.0	59
二硫化メチル	27.0	76

図3 光照射による硫黄化合物の減衰 (空気希釈の場合)

※この表は、反応容器中に採取した希釈空気の温度、湿度を表わす



※)

	温度	湿度
硫化水素	16.0°C	41%
メチルメルカプタン	7.0	90
硫化メチル	25.0	76
二硫化メチル	24.0	83

図4 光照射による硫黄化合物の減衰 (NO₂ 1 ppm を含む空気希釈の場合)

※この表は、反応容器中に採取した、希釈空気の温度、湿度をあらわす

に減衰し約30分で半減した。このような二硫化メチルとその他3物質の減少割合の違いは、吸収スペクトルが一つの原因であると考えられる。ここで用いた高圧水銀灯は理工科学産業 K・K 製であり、その放電スペクトルは220nm 以上にあるという。一方、著者らが実測した吸収スペクトルによれば、高圧水銀灯のスペクトルに一致した吸収スペクトルをもつ物質は約240nm から270nm

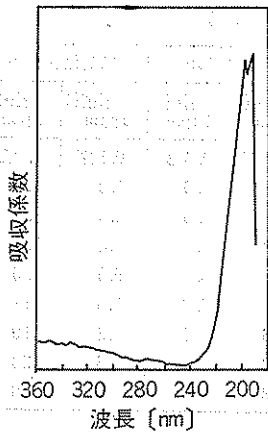


図5 硫化水素の吸収スペクトル

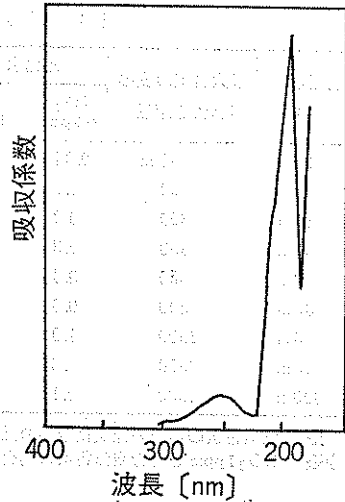


図8 二硫化メチルのスペクトル

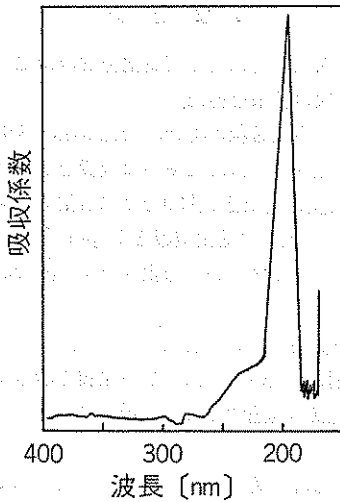


図6 メチルメルカプタンの吸収スペクトル

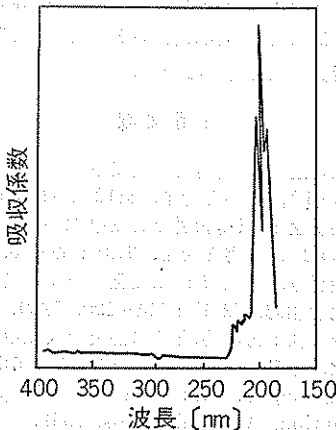


図7 硫化メチルの吸収スペクトル

に小さな吸収帯をもつ二硫化メチルだけであった(図5, 6, 7, 8). また, 太陽光線のスペクトル (Leighton, 1961⁹) と高圧水銀灯のスペクトルは紫外部がよく一致しており, 硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチルの太陽光による減衰は小さいものと思われる.

表2 二硫化メチルの確認分解物質

希釈ガス	試料	二硫化メチル
空 気	N ₂	メチルメルカプタン 硫化メチル 二酸化硫黄
NO ₂ , 1ppm	空気	二酸化硫黄

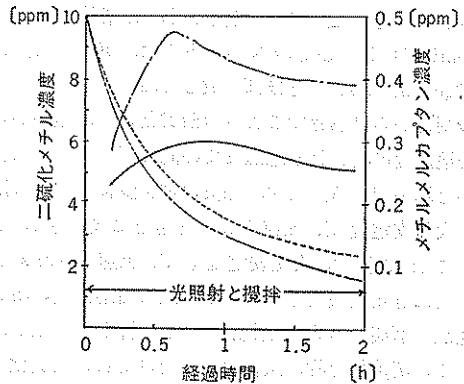


図9 二硫化メチルの減衰とメチルメルカプタンの生成

———— メチルメルカプタン濃度 } 空気希釈
 - - - - - 二硫化メチル濃度 }
 ———— メチルメルカプタン濃度 } 窒素希釈
 - - - - - 二硫化メチル濃度 }

表 3 大気拡散中における硫黄化合物の減少 (計算値)

有効煙突 高さ	最大着地濃度の 現われる距離	硫化水素		メチルメルカプタン		硫化メチル		二硫化メチル	
		NO ₂ ※ =0ppm	※※ 1ppm	※ 0ppm	※※ 1ppm	※ 0ppm	※※ 1ppm	※※ 0ppm	※※ 1ppm
10m	90m	0.04%	0.08%	0.07%	0.2%	0.03%	0.4%	0.6%	0.9%
20m	200	0.1	0.2	0.1	0.4	0.06	1.0	1.2	1.9
30m	300	0.2	0.3	0.2	0.7	0.1	1.5	1.9	2.8
50m	550	0.3	0.5	0.4	1.2	0.2	2.7	3.4	5.2
70m	800	0.4	0.7	0.6	1.8	0.3	3.9	5.0	7.6
100m	1200	0.6	1.0	0.9	2.6	0.4	5.8	7.5	11
150m	2000	1.0	1.7	1.5	4.4	0.6	10	12	19
200m	2500	1.3	2.1	1.9	5.5	0.8	12	16	24
300m	4000	2.1	3.3	3.0	8.8	1.3	20	25	38

※) 空気希釈の場合の硫黄化合物の減衰 (図3) に基づく計算値

※※) NO₂1ppmを含む空気希釈の場合の硫黄化合物の減衰 (図4) に基づく計算値

空気希釈に二酸化窒素を注入した場合の硫黄化合物の減衰状態を図4に示した。二酸化窒素が存在した場合、メチルメルカプタン、硫化メチルの減少割合が著しく大きくなり、この2物質については二酸化窒素が光化学反応に何らかの作用を与えていることがわかる。

硫黄化合物の分解生成物のなかでガスクロマトグラフのピークとして確認できた物質は二硫化メチルの分解生成物 (表2) だけであった。そのうちの定量可能なメチルメルカプタンについて図9にその挙動を示した。これによると二硫化メチルの減衰は空気希釈も窒素希釈も激しく同じ程度であるが、メチルメルカプタンの生成量は後者の方が多かった。二酸化窒素が存在した場合のメチルメルカプタンの生成はみられなかった。

以上の結果をもとに実際に煙突から排出されたこれらの物量が、大気中で拡散する間にどの程度の減衰が起こるかを推定した。この実験で用いた紫外線量 ($kd=0.33\text{min}^{-1}$) およびそのスペクトルは、実際の太陽光線 (Leighton, 1961⁵⁾) とほぼ一致しており、図3, 4の減少の割合から自然界でこれらの硫黄化合物が煙突から最大着地濃度の現われる地点までの間にどのくらい減衰するかを算出できる。まず、悪臭の排出量に関する規制式は、大気安定度 C, 風速 6m/s をもとに式化されており、これに準じて大気安定度を C, 風速を 6m/s とした。次に有効煙突高さを設定して最大着地濃度の現われる地点と煙突との間の距離から拡散時間を算出し、図3, 4の硫黄化合物の減衰率からそれぞれの硫黄化合物の減少の割合を求めた。その結果、表3に示すように有効煙突高さ100m以下では拡散時間が約3分以内であるため、硫黄化合物の減少の割合はほぼ10%以下であり、大気拡散中における光化学反応による減衰は少ないと思われた。

4 ま と め

紫外線の人工照射による硫黄化合物の光化学反応の実験を行い、次の結果を得た。

窒素希釈、空気希釈の場合、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルはおだやかな減衰を示したが、二硫化メチルは急激に減衰し約30分で二硫化メチルの濃度が半減した。また、二酸化窒素を1ppm含む空気希釈では、メチルメルカプタン、硫化メチルの減衰が急激であった。

これらの結果から、煙突から排出された硫黄化合物は、拡散時間が短いためにはげしい減衰を示さずに最大着地濃度の地点へ到達することが推定された。

本研究は環境庁委託業務の「悪臭物質の測定等に関する研究」の一部であり、研究の便宜を与えられたことに感謝する。また、実験の一部に御協力いただいた日本環境衛生センター・渋谷勝雄氏ならびに御指導御助言をいただいた愛知工業大学佐野悞教授、三重県公害センター村田元秀所長に深く感謝したい。

引用文献

- 1) 星加安之: 悪臭物質の大気中における諸反応 (その1), 公害と対策, 8(12): 33~35, 1972.
- 2) 星加安之: 悪臭物質の大気中における諸反応 (その2), 公害と対策, 9(3): 69~75, 1973.
- 3) 稲葉哲雄, 尾頭肇: 二硫化メチルの光分解, 工業化学雑誌, 72(1): 114~120, 1969.
- 4) 佐野悞: 汚染物, とくに悪臭の大気中における変化, 悪臭の研究, 4(19): 3~7, 1975.
- 5) Leighton, P. A.: Photochemistry of air pollution, Academic Press, 1961.

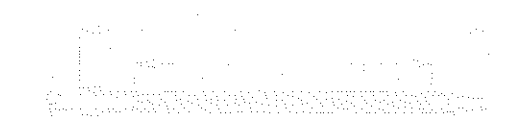
Summary

Photochemical reactions of sulfuric compounds such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide were investigated using ultra-violet rays, from the view point of odor control. When sulfuric compounds were diluted by air or nitrogen gas, hydrogen sulfide, methyl mercaptan and dimethyl sulfide decreased gradually as a result of photochemical

reactions. However, dimethyl disulfide rapidly decreased, showing a reduction rate of about 50 percent after 30 minutes. However, when the compounds were diluted by air containing 1ppm of nitrogen dioxide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide decreased vigorously. From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.

Photochemical reactions of sulfuric compounds such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide were investigated using ultra-violet rays, from the view point of odor control. When sulfuric compounds were diluted by air or nitrogen gas, hydrogen sulfide, methyl mercaptan and dimethyl sulfide decreased gradually as a result of photochemical

reactions. However, dimethyl disulfide rapidly decreased, showing a reduction rate of about 50 percent after 30 minutes. However, when the compounds were diluted by air containing 1ppm of nitrogen dioxide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide decreased vigorously. From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.



From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.

From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.

From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.

From these results, the reduction of sulfuric compounds emitted from the stack was not so remarkable, since it dose not take much to reach the surface of the ground from the top of the stack.