

植物暴露実験用のPAN濃度自動制御システム

戸部和夫*・高木博夫**・大政謙次*

(* 国立環境研究所生物圏環境部
** 国立公衆衛生院衛生工学部)

Automatic Control System for Exposure of PAN to Plant

Kazuo TOBE*, Hiroo TAKAGI** and Kenji OMASA*

(* Division of Environmental Biology, The National Institute
for Environmental Studies, Tsukuba 305, Japan
** Department of Sanitary Engineering, Institute for Public
Health, Tokyo 108, Japan)

Peroxyacetyl nitrate (PAN) concentration was automatically controlled in a PAN exposure system for plant to enable accurate PAN exposure experiments to be carried out effectively.

Gaseous PAN generated by bubbling nitrogen into a dilute PAN solution was introduced to air stream which blew into an exposure box. The PAN concentration in the exposure box was measured with a chemiluminescent NO_x analyzer continuously and with an electron capture detection gas chromatograph (ECD-GC) at 7-min intervals. The PAN concentration was controlled with a computer as follows: (1) the flow rate of nitrogen introduced into the PAN solution was PID-controlled continuously to maintain a constant NO_x analyzer response between ECD-GC outputs; (2) the NO_x analyzer was recalibrated for PAN concentration at 7-min intervals by ECD-GC.

Using this system, PAN concentration in exposure air was kept within a range of ±5% deviation from a desired set point in the major time course of an experiment.

Key words: Automatic control, Exposure system, PAN, Peroxyacetyl nitrate, Plant.

キーワード: 自動制御, 植物, パーオキシアセチルナイトレイト, 暴露装置, PAN

1. はじめに

PAN (peroxyacetyl nitrate) は、光化学反応過程により大気中で二次的に生成する汚染物質であり、植物に対し強い毒性をもつことが知られている(野内, 1988, Mudd, 1975)。例えば、PANに高い感受性をもつペチュニアなどの植物では、0.009 μl/l (ppm) 程度の低濃度で可視障害が発生する(Nouchi *et al.*, 1984)。

従来、植物暴露実験に用いられた PAN は、主としてエチルナイトライト (C₂H₅ONO) を酸素中で光分解する方法 (Stephens, 1969) により合成されていた。しかし、この方法により合成した PAN の中には、エチルナイト

レイト (C₂H₅ONO₂) やメチルナイトレイト (CH₃ONO₂)、アセトアルデヒド (CH₃CHO) 等の不純物がある程度含まれていた。したがって、PAN の植物暴露実験においては、二酸化窒素 (NO₂) ガスや二酸化硫黄 (SO₂) ガスなどの暴露実験のように、純粋なガスを用いた植物暴露実験を行うことができなかった。このため、PAN の植物に対する影響を他の共存不純物の植物に対する影響から厳密に区別して論ずることはできなかった。

そこで、著者らは、先に、Gaffney *et al.* (1984) の PAN 合成法に基づいた植物 PAN 暴露装置について報告した(高木ら, 1989)。この装置では、不純物をほとんど含まない PAN を植物に暴露することが可能であるが、PAN 濃度の制御が自動制御方式でなかったために、初期設定が困難であるうえ、外乱が大きい場合には十分な

制御精度を得ることができなかった。

PAN の分析に用いる電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(ECD-GC)では、間欠的な測定しかできない。このため、ECD-GCを検出器とした PAN 濃度の自動制御は困難であった。そこで、ECD-GCのこのような欠点を化学発光型 NO_x 計により補償することにより、PAN 濃度の自動制御を行うシステムを開発した。

2. PAN濃度制御システム

2.1 暴露装置の概要

PAN 濃度制御システムの概要を Fig. 1 に示す。PAN の発生と暴露の方法は、先の報告(高木ら, 1989)と原理的には同一の方法によった。すなわち、バブラー(20 ml)(3)内の PAN 溶液中にポンペ(1)からの窒素を通気することにより PAN の窒素希釈ガスを発生させた。これをミキシングセル(6.2 l)(7)内で流量 17 l/min の換気空气中に混入し、0.05~0.5 μl/l (ppm) の PAN を含む換気空気を調製し、この換気空気を暴露ボックス(9)に導入した。この暴露ボックス内の PAN 濃度の制御は、マスフローコントローラ(0~20 ml/min)(2)で PAN 溶液に通気する窒素の流量を変化させることにより行った。また、溶液中での PAN の分解を防ぐため、バブラーを恒温水槽(4)に浸して溶液温度を 0℃に保った。さらに、暴露ボックスを清浄な空気で換気するための流路を設け、同期的に動作する 3 個の三方電磁弁(8)によ

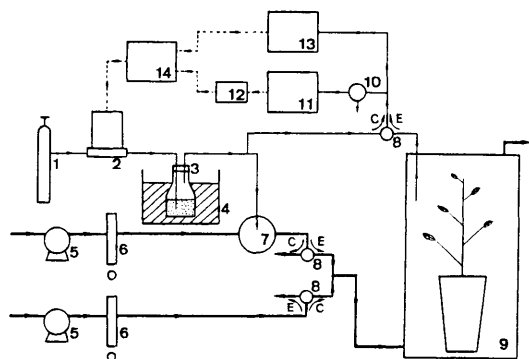


Fig. 1. Schematic diagram of PAN exposure system.

1: N₂-cylinder, 2: mass flow controller, 3: bubbler of PAN solution, 4: thermostatted water bath, 5: pump, 6: flow meter, 7: mixing cell, 8: 3-way solenoid valve, 9: exposure box for plant, 10: auto-sampling valve, 11: ECD-GC, 12: chromatogram processor, 13: NO_x analyzer, 14: computer.
—, — : gas flow line, ---- : electrical signal path.

E represents gas exposure state and C, clean air-ventilating state.

り、ガス暴露状態(E)と清浄空気換気状態(C)の間の切換えを行った。

一方、暴露ボックスは、透明なアクリル製の内容積 67 l (底面 35 cm×35 cm, 高さ 55 cm) のものを用い、内部には空気攪拌用のファンと温湿度計を置いた。この暴露ボックスは、内容積 7.4 m³ の人工光型のグロースキャビネット内に設置した。ボックス内の植物の照明は、このキャビネットに付設されている熱線カットフィルター付きのメタルハライドランプにより行った。また、ボックスの換気空気は、活性炭フィルターを通して精製したのち、温湿度が一定に制御された状態でボックス内に導入した。

2.2 PAN濃度の制御方法

制御系のブロック線図を Fig. 2 に示す。また、計算機による制御手順のフローチャートを Fig. 3 に示す。

この装置では、化学発光型 NO_x 計が PAN を検出する性質(Winer *et al.*, 1974)を利用した。具体的には、NO_x 計(13)の連続測定値 N をもとに PAN 溶液に通気する窒素の流量 f を操作し、暴露 PAN 濃度の NO_x 計測定値を一定値 N₀ に保った。すなわち、NO_x 計の測定値 N を計算機(14)に入力し、この N の値と N₀ 値との差を偏差 e として求めた。そして、この e に速度型の PID-演算をほどこすことにより流量設定値 f の値を決定し、この f をマスフローコントローラに出力した。こうした一連の操作をくりかえし行うことにより N を N₀ に一致させることを目標とした。これら一連の操作の 1 周期に要する時間は 8.2 sec となった。

ここで、NO_x 計は、NO_x や PAN の分解物のメチルナイトレート(CH₃ONO₂)やメチルナイトライト(CH₃ONO)を PAN と同時に検出するため、正確な PAN 濃度を指示しない。そこで、この N₀ 値は ECD-GC の測定値 C を基準として 7 min ごとに補正した。すなわち、ECD-GC から新たな測定値が入力するごとに、 $N_0 \leftarrow C_0 \cdot N_A / C_A$ (C₀ は設定濃度; C_A は直前に入力した ECD-GC の測定値; N_A は C_A の測定がなされた時刻の前後の 1 分間にわたる NO_x 計の測定値の平均値)として再設定をくり返すことにより行った。ただし、初期 N₀ 値は実験に先立って人為的に入力した。

ここで、NO_x 計は、紀本電子製・Model-258 を NO_x モードのみで連続的に測定値が得られるように改造したものをを用いた。また、ここで用いた ECD-GC (日立製 263-30)では、カラムの充填剤としてクロモソープ WAW DMCS 担体(メッシュは 80~100)上に平均重合度 400 のポリエチレングリコールを 5% コーティングしたものを使用し、カラムは内径 2 mm のテフロン管にこの充填剤を長さ 30 cm にわたり充填したものをを用いた。カラム

温度は30℃に設定した。この条件下でECD-GCの一回の測定に要する時間は6 min程度であった。ECD-GCのサンプリングは、タイマー駆動式の弁(10)を7min間隔で駆動することにより行った。

3. PAN濃度制御システムの性能

開発されたPAN濃度制御システムを用いて、はち植えのホウレンソウ(植物体の土壌面からの高さ約30 cm)

1個体にPAN暴露を行った際の、PAN濃度とPAN溶液への通気流量の経時変化をFig.4に示す。ここでは、設定濃度を $0.2 \mu\text{l/l}$ (ppm)とし、バブラーには2.0 ml (通常の実験時の量の十分の一の量)のPAN溶液を入れた。

Fig.4から、時間の経過とともにPAN溶液への通気流量が増加していることがわかる。これは、溶液中のPANの消費により、溶液中のPAN濃度が減少してゆくことによる。この例では、バブラー内の溶液の量をあえて極端に少なくしたため、溶液への通気流量が急激に上昇した。しかし、PAN

溶液の量をこの実験時の量の十倍にすれば、溶液中PAN濃度の減少速度はこの実験時の十分の一に抑えることができるため、同一の条件下で40 hr以上の実験の継続が可能であることがわかる。

この例では、換気空気取入れ口の温度と相対湿度を、それぞれ22℃、50%に保った。その結果、暴露ボックス内の温度は、照明光の熱負荷により、 24 ± 1 ℃となった。一方、ボックス内の相対湿度は、植物の蒸散のため、 71 ± 2 %に上昇した。

また、この実験条件とはほぼ同一の条件で別の実験を行い、暴露ボックス内のPANの濃度分布を調べた。その結果、ボックス内のPAN濃度は、植物による吸収のため、ボックス入口の配管内のPAN濃度の二分の一程度

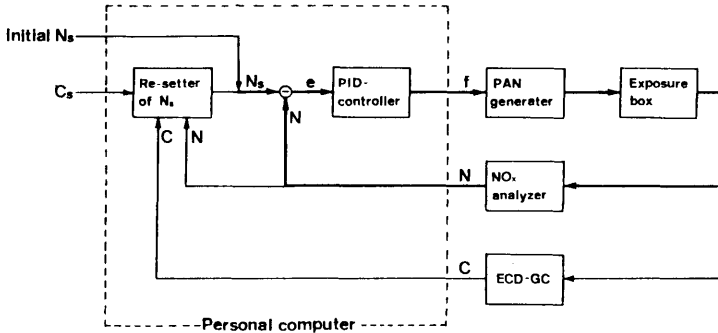


Fig. 2. Block diagram of PAN concentration controller.

— : control signal loop of 8.2-sec cycle,
 - - - : control signal loop of 7-min cycle.

C_s : set point concentration, N_s : desired value of NO_x analyzer response, C: ECD-GC concentration, N: NO_x analyzer response, e: control error, f: flow rate of nitrogen.

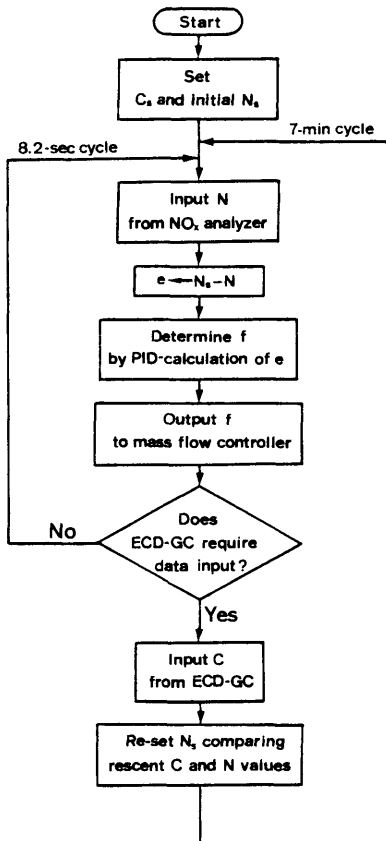


Fig. 3. Procedure of PAN concentration control on a computer.

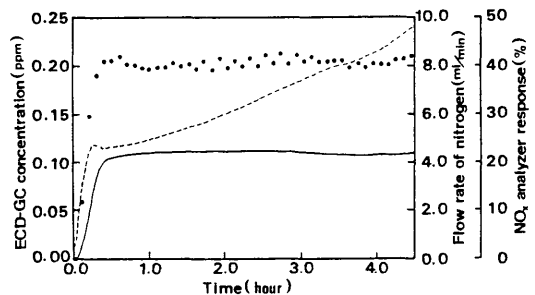


Fig. 4. Changes in detected and controlled values in the time course of an experiment.

● : ECD-GC concentration, — : NO_x analyzer response, ---- : flow rate of nitrogen.

となっていることがわかった。しかし、ファンによる攪拌のため、ボックス内 PAN 濃度は、換気空気吹込み口周辺を除けばほぼ均一となり、設定値にほぼ等しく保たれていることがわかった。

4. おわりに

Gaffney *et al.* (1984)の方法で合成した PAN 溶液からは、ほとんど不純物を含まない気体状 PAN を取り出すことができる。しかし、この気体状 PAN の濃度は、溶液中 PAN 濃度に依存して変り、一定とならない。

このことは、先に報告した手動方式の装置による PAN 暴露実験を困難なものにしていた。すなわち、実験に先立って、溶液から発生する気体状 PAN の濃度を予測することができないため、実験初期に暴露ボックス内の PAN 濃度をすみやかに設定値に安定させることが困難であった。さらに、溶液から発生する気体状 PAN の濃度が時間の経過とともに減少するため、暴露濃度を一定に保つことが難しかった。

このような問題は、装置を自動化することによりほぼ完全に解決することができた。自動制御方式の導入により、精度の高い PAN 暴露実験を、比較的容易な手順で、効率よく行うことができるようになった。

引用文献

- Gaffney, J. S., Fajer, R. and Senum, G. I., 1984: An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate: use of heavy lipid solvents. *Atmos. Environ.*, **18**, 215–218.
- Mudd, J. B., 1975: Peroxyacyl nitrates. In *Responses of plants to air pollution*. (ed. by J. B. Mudd and T. T. Kozlowski), Academic Press, New York, 97–119.
- 高木博夫・戸部和夫・竹下俊二・大政謙次, 1989: 植物実験用 PAN 暴露装置の試作. 農業気象, **45**, 39–42.
- Nouchi, I., Mayumi, H. and Yamazoe, F., 1984: Foliar injury response of petunia and kidney bean to simultaneous and alternative exposures to ozone and PAN. *Atmos. Environ.*, **18**, 453–460.
- 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.
- Stephens, E. R., 1969: The formation, reactions and properties of peroxyacyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **1**, 119–146.
- Winer, A. M., Peters, J. W., Smith, J. P. and Pitts, J. N., Jr., 1974: Response of commercial chemiluminescent NO-NO₂ analyzers to other nitrogen-containing compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1118–1121.