

## 軟X線の大気中浮遊粒子成分の分解特性と有害汚染物質分解・除去への応用

著者	白 雲鶴
著者別名	Bay, Yunhe
雑誌名	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
巻	平成19年9月
ページ	379-382
発行年	2007-09-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/26738">http://hdl.handle.net/2297/26738</a>

氏名	白雲鶴
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第900号
学位授与の日付	平成19年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	軟X線の大気中浮遊粒子成分の分解特性と有害汚染物質分解・除去への応用
論文審査委員(主査)	古内 正美(自然科学研究科・助教授)
論文審査委員(副主査)	関 平和(自然科学研究科・教授), 岩坂 泰信(自然計測応用研究センター・教授), 大谷 吉生(自然科学研究科・教授), 汲田 幹夫(自然科学研究科・助教授)

## 軟X線の大気中浮遊粒子成分の分解特性と有害汚染物質分解・除去への応用

氏名：白雲鶴

In this study Soft X-rays with a wave length of  $1.3 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-4}$   $\mu\text{m}$  were tested for use in studying the decomposition of poly-cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), typical hazardous and carcinogenic pollutants that are emitted during biomass burning. Both size fractionated and unfractionated smoke particles, after irradiation by the soft X-rays, were collected on quartz fiber filters using two different residence times through the irradiating zone to determine the effect of the soft X-ray irradiation on particle bound PAH concentration.

Smoke particles produced by rubberwood burning had a single modal size distribution consisting of fine particles less than  $2 \mu\text{m}$  and a large mass fraction of PAHs in particles that were about 5 times higher than the urban ambient particles. The PAHs in the rubberwood smoke were decomposed by soft X-ray irradiation up to about 30%, essentially independent of the duration of the irradiation (0.022 ~ 0.067 sec) and with a slight dependence on the boiling temperature of each PAH composition. From the irradiation test for the size fractionated particles, PAHs in finer fraction particles were found to be decomposed more effectively. Soft X-rays have the potential for use as an effective device for pollution control.

(本文)

X線は1895年レントゲンによって発見されてから今まで、X線は工業から医療まで幅広く利用されてきている。X線と紫外線との光子エネルギー領域は軟X線、真空紫外線と呼ばれ、近年のシンクロトロン放射、レーザープラズマX線源など野光源の発達により先端的研究開発が盛んになっている。従来はあまり多くなかった軟X線分光器或は、それらに関連する光学素子が、物性物理、微細加工技術、微量分析技術、材料評価技術などのしばしば用いられるようになってきている。そして、環境分野でのエアロゾル分析、高性能材料の不純物分析でも、蛍光軟X線測定が有力である。軟X線は光と異なった性質としては、

①蛍光作用、②イオン化作用、③屈折率が1に等しい、④回折現象を示す、⑤透過力が大きいなどある。軟 X 線照射技術を有効に活用するためには、これらの特徴を十分に理解した上で、適用を考えなければならない。

PAHs (多環芳香族炭化水素) は人間活動を起源として、主に石油、石油化学物質、石炭などの有機物の不完全燃焼によって生じ、主に粉塵に付着する形で大気へと拡散する。PAHs にはベンゾ(a)ピレンをはじめとする発がん性を持つものや、それ自体は発がん性のないものでも環境中での反応によって発がん性を持つ誘導体を生じるのもあり、その対策が重要視されつつある。現在は人為発生源との関係で広く検討が行われているが、排出抑制や環境浄化の観点から、排ガスや大気環境中からの分解除去が今後重要になると考えられる。

現在、有機汚染物質の除去に使われている方法としては UV 分解法、光触媒法、UV/光触媒法、マイクロ波法、マイクロ波/光触媒法などが報告されている。現在、軟 X 線は粒子荷電除去、静電気除去などに使われている。しかし、PAHs を分解・除去する手法について検討された例はない。まだ、分解・除去の観点ではなく、軟 X 線で粒子荷電・除去、成分分析する際の粒子の化学成分 (PAHs) への影響を知ることは、軟 X 線応用を考える上で有益と考えられる。

本研究では、軟 X 線を利用して大気中のガス・粒子状の PAHs の分解の可能性を検討することを目的として、フィルター上の粒子、PAHs 標準単物質、天然ゴムの木燃焼排ガスなどに軟 X 線の照射を行い PAHs の分解特性に基礎的な検討を加える。また、大気エアロゾルと PAHs 排ガスに軟 X 線を照射するとき、粒子の成分への影響の大きさで定量化と汚染物質分解手法としての可能性を示すために研究を行った。

以下に本論文を構成する各章について、その内容を要約する。

緒論 本研究の背景と目的をまとめた。

第 1 章 「既往の研究」では、軟 X 線の応用、PAHs の環境中の存在状態、PAHs の光分解機構に関する既往の研究、PAHs の光化学反応の特性を応用して PAHs 分解・除去する方法などについて概説した。さらに今後、PAHs 光分解の研究方向、PAHs 分解・除去方法などに対して提言した。

第2章 「軟X線照射による大気エアロゾル粒子PAHsの分解特性」では、軟X線照射の反応装置を試作し、①フィルタ上に捕集された固体状および粒子とフィルタに吸着されるガス状PAHs分解を試した。その結果は、一定の照射時間、温度、湿度の条件で3環以下の低沸点成分は60-70%分解し、4環以上の高沸点成分は20-30%減少する効果が得られた。その分解率はPAHs物性値である沸点、軌道エネルギーの差 $\Delta E$ など一定の相関関係があることがわかった。また、PAHsの分解特性に影響を及ぼすX線強度、照射距離など操作因子について調べた。X線の強度が大きくなると、照射距離が小さくなる両方ともPAHs分解率が上昇した。

第3章 「軟X線によるPAHs標準単物質の分解」では、PAHsを分解・除去する機構の既往の研究をまとめた、軟X線による分解に影響を及び因子を検討するため①湿度調整によるOHラジカルの影響、担持量の影響を考察した。②軟X線による直接分解の可能性を検討するためN<sub>2</sub>雰囲気条件で照射実験を行った。標準単成分ピレン(Pyr)を分解する場合、フィルタにピレンの担持量が増加するにつれて軟X線による分解率は低下した。さらに、N<sub>2</sub>雰囲気の条件で乾燥と加湿した場合、加湿するによるOHのラジカルの生成量が増加でピレンの分解率の上昇が見られた。また、相対湿度を調整した空気の雰囲気で照射した場合、湿度の増加による影響ピレンの分解率は低下した。これは、OHラジカル生成量は多くなるけどイオンの再結合される効果が大きく成って最終的には分解率の低下につながったと考えられる。

第4章 「ゴム燃焼排ガスへの軟X線照射でPAHsの分解特性」では、軟X線がエアロゾル粒子中成分の分解特性と発生源における有害物質分解への応用(バイオマス燃焼起源粒子中のPAHs分解特性)の可能性について考察した。その結果、バイオマス起源粒子中PAHsに軟X線の照射によりその分解率は30%で、装置軟X線照射範囲で滞留時間は約0.022-0.067Secである。相対温度、湿度が一定の場合、流量の変化が及ぼすPAHs分解率への影響はほとんど見られない。PAHsの分解率はPAHsの物性値沸点と相関関係が見られた。また、粒径別に捕集したサンプルに照射した結果、粒子径が大きくなるにつれてPAHs分解率は低下する。これは、粒子径が小さいとその表面に吸着されたPAHsが活性酸素種、

OH ラジカルなどと接触する機会が向上された原因と考えられる。

第5章「結論」では、本論文の研究成果をまとめ、今後の課題について整理している。

以上、本論文では、軟 X 線でエアロゾル粒子を荷電する際に予想される化学成分の分解について着目して、粒子中の多環芳香族炭化水素の照射による分解特性を明らかにすると共に、効率的な有害物質分解手法としての軟 X 線の可能性を示したものである。軟 X 線のみでは十分な性能有する空気浄化装置を実現することは困難と考えられる。なので、分解・除去の効率を上げるためには、軟 X 線に照射される滞留時間を増やす、軟 X 線強度（エネルギー）を上げるなどの対策を取る必要がある。そして現在、行われているように、光触媒などほかの処理方法と同時に使用すると効果的と考えられる。

### 学位論文審査結果の要旨

平成 19 年 1 月 31 日に口頭発表と質疑応答を行い、その後開催した学位論文審査会において以下のように決定した。

本論文は、高い荷電効率と物質内部への透過性など種々の特徴を持つ軟 X 線をエアロゾル粒子に照射する際に予想される化学成分の分解に着目し、粒子中の多環芳香族化合物の分解特性に関する基礎的な検討を行うとともに、効率的な大気中有害物質の分解手法への応用を検討したものである。本論文では、まず、フィルタに捕集された大気エアロゾル粒子への軟 X 線照射実験から、分解率の限界値の存在とその照射エネルギーへの依存性、分解しにくい化合物の存在などを明らかにしている。そして、純物質を用いた実験を行い、相対湿度、雰囲気ガスの影響の基礎的なデータを示している。さらに、バイオマス燃焼排ガス中の高濃度の微小粒子に軟 X 線を照射する実験から、サブミクロン域の微小粒子中の多環化合物の分解が短時間で効率的に行われることなどを明らかにしている。

以上のとおり、本論文は、エアロゾル粒子へ軟 X 線を照射する際の粒子成分の分解特性を明らかにし、健康影響評価などを目的とした大気中浮遊粒子の荷電・分級時の成分変質の問題点を明らかにするだけでなく、新しい汚染物質分解技術としての可能性を示す重要な知見を与えており、博士（工学）の学位を授与するに値すると判断する。