

B26 鉍物とPAHsの相互作用

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/6737

鉱物とPAHsの相互作用

玉村修司¹ 佐藤努¹ 大田由貴恵¹ 唐寧² 早川和一² 米田哲朗¹

1 北海道大学大学院工学研究科環境地質学研究室

2 金沢大学大学院自然科学研究科衛生化学研究室

はじめに

多環芳香族炭化水素 (PAHs)とはベンゼン環が2つ以上縮合した有機化合物の総称で、これらは主に化石燃料やディーゼルエンジン車の不完全燃焼により大気中に放出される。大気中のPAHsは、煤やフライアッシュなどの他、鉱物粒子などのエアロゾルに伴われる。PAHsの中には発癌性および突然変異誘発性を有するものがあり、大気環境におけるこれらの安定性については大きな関心が持たれている。これまで煤やフライアッシュに伴われるPAHsの安定性については多くの研究がなされてきたが、鉱物表面に吸着したPAHsの安定性についての研究はほとんどなされていない。黄砂は人為起源の硫黄酸化物や窒素酸化物をその表面に付着して長距離運搬することが明らかにされてきた。PAHsも同様に黄砂粒子に付着して長距離運搬される可能性がある。本研究では大気中で鉱物粒子に比較的多量に伴われるピレンをPAHsの代表物質とし、様々な鉱物に吸着したピレンの安定性を相対湿度、温度および光照射コントロール下で調べた。黄砂構成鉱物の中でPAHsの運搬媒体となる鉱物を特定した。

実験

実験では黄砂構成鉱物として石英、モンモリロナイト、カオリナイト、アルミナ(アルミノ珪酸塩鉱物のアルミノールを模擬)を用いた。また、天然の土壌やエアロゾルでは、上記の鉱物に有機物質が吸着しているものも認められるため、代表的有機物質であるフミン酸も比較対象に加えた。ピレンの溶解したベンゼン溶液にこれらの物質を浸し、ベンゼンが揮発した後に試料を30℃の恒温機内にセットされたガラス性の試験セルに封入した。光源には太陽光の波長と近い光を発生するキセノンランプを用い、光照射は恒温機に設置した子穴から行った。セルに相対湿度5%および30%に調節した空気を15 ml/minの割合で流入させ、定期的にセル内の試料を回収し、試料中のピレンをアセトニトリルで超音波抽出した。抽出されたピレンを高速液体クロマトグラフィーにより定量し、試料中のピレンの経過時間に伴う減少量を求めた。

ピレンと各鉱物を個別に混合した試料を暗所で静置し、混合直後と27日経過後の試料のFTIR-ATRスペクトルを測定した。両スペクトルを比較し、ピレンの分解反応および分解生成物の有無を調べた。また、各鉱物の固体酸強度を指示薬により測定し、ピレン分解の触媒能との関連性について調べた。

実験結果と考察

図1にピレンとアルミナの混合物の、暗所静置27日後のFTIR-ATRスペクトルを示す。

たまむらしゅうじ さとうつとむ おおたゆきえ とうにん はやかわかずいち よねだてつろう

スペクトルには 1050cm^{-1} 付近に明瞭なピークが認められるが、これは C - O 単結合の存在を示し、ベンゼン環が酸化分解により開裂したことを示す。ピレン単独で静置した試料ではこのようなピークの出現は認められないことから、鉱物粒子にはピレン分解の触媒作用のあることが示唆される。石英粒子や粘土鉱物に混合されたピレンでは、Si - O 結合によるピークの存在により、 1050cm^{-1} 付近に現れると考えられるピークを明確に確認することはできなかった。

石英、アルミナなどの酸化物に伴われるピレンはモンモリロナイトやカオリナイト、フミン酸に伴われるピレンに比べて分解速度が著しく速く、石英の吸着したピレンのほとんどは 3 日後までに分解されていた(図 2)。また、フミン酸に伴われるピレンを除き、相対湿度が増加するとピレンの分解速度は速くなる傾向が認められ(図 2、3)、その分解挙動も鉱物種により異なることが判明した。光照射はピレンの安定性を減少させるが、暗所における石英に伴われるピレンの分解速度は光照射におけるモンモリロナイトに伴われるそれを上回った(図 2、4)。フミン酸は光照射の有無に関わらずピレンを最も安定に保持した(図 2、4)。

鉱物の固体酸強度はモンモリロナイト($-5.6 < H_0 < -3.0$)の方がアルミナと石英($3.3 < H_0 < 6.8$)よりも強く、固体酸強度とピレン分解の触媒能には正の相関が認められなかった。ピレンは固体酸点の発現しにくい粘土鉱物の四面体シートに吸着している可能性がある。

以上の結果から、黄砂構成鉱物の中で PAHs の運搬媒体となり得るのは粘土鉱物であると考えられる。

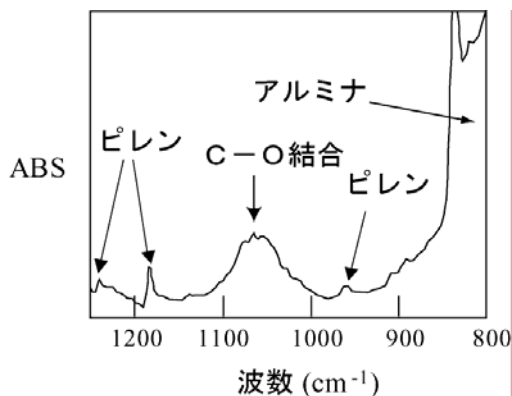


図 1 アルミナとピレンの混合試料の暗所静置 27 日後における FTIR-ATR スペクト

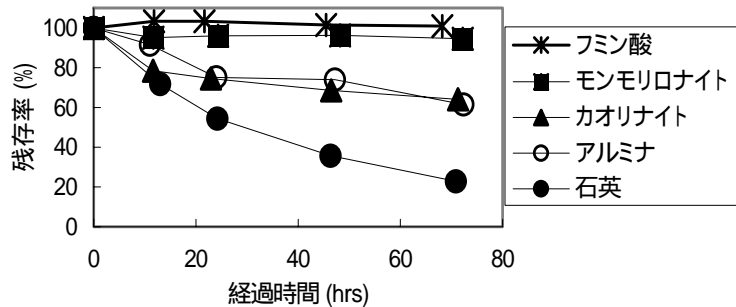


図 2 相対湿度 5% におけるサンプル中のピレン残存割合の時間経過に伴う変化

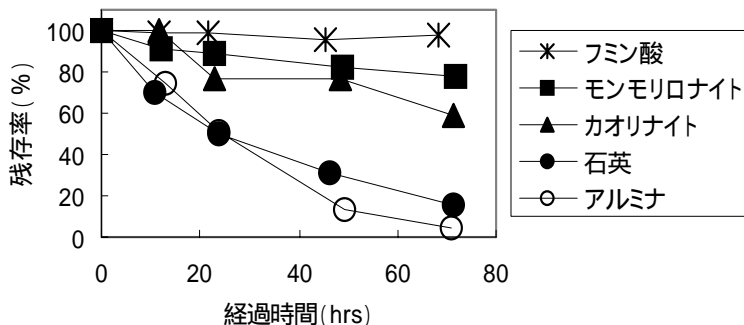


図 3 相対湿度 30% におけるサンプル中のピレン残存割合の時間経過に伴う変化

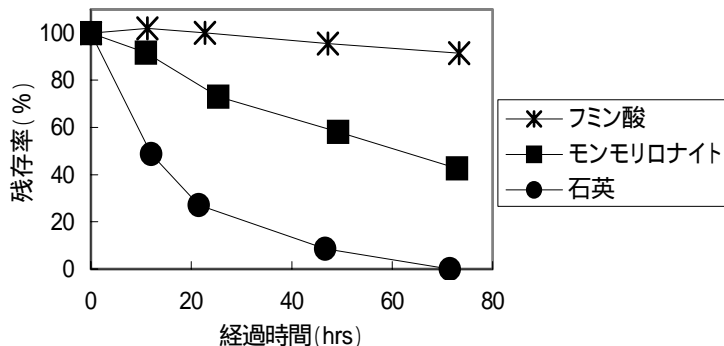


図 4 光照射下におけるサンプル中のピレン残存割合の時間経過に伴う変化