

第 5 章 B(a)P の光分解挙動に関する実験的検討

5.1 緒言

本研究で提案しているツツジの葉およびマイクロ繊維シートに捕集された粒子状物質量は、影響因子を考慮した定期モニタリング結果から環境基準値の定められている SPM 濃度の指標としての有効性が評価できるものとなった。しかしながら、大気中の常時観測が必要となるであろう B(a)P に関しては、気象因子による影響を考慮しても年間を通した定期モニタリングによる一様の傾向が見られず、大気中 B(a)P 濃度の指標としての信頼性に欠けている。これは、物理的な因子の影響のみで評価できる粒子状物質とは異なり、B(a)P は化学反応によりその形態を長時間保持できないことによるものと推測される。第 4 章では、多点モニタリングによる B(a)P 含有量の結果より『全天日射量』、つまりは紫外線量がそれぞれのモニタリング法に影響を及ぼすことを統計的側面から明らかにした。それぞれのモニタリング法は、大気粒子状物質の捕集に数日間を要するため、モニタリング材表面に捕集される粒子状物質中の B(a)P 含有量は、捕集期間の蓄積量と紫外線による分解量の収支で表される。もし、モニタリング期間ごとで B(a)P 分解率に大きな差異が生じた場合、モニタリング材から測定される B(a)P 含有量を用いて大気中 B(a)P の時系列変遷をモニターしても信頼性に疑念が残る評価となる。そのため、モニタリング結果に何らかの形で光分解結果を考慮することで、それらのモニタリング法による精度評価の向上が図られ、大気中 B(a)P 濃度の指標として有効になるものと考えられる。

B(a)P は、紫外線により分解することが報告されており¹⁻⁴⁾、紫外線量の違い、さらには気温や湿度条件などが関与することによって大気中 B(a)P 濃度が経時的に変化することが予想され、太陽光に曝されたモニタリング材表面では同様の分解が起こっていると推察される。紫外線量の違いや気温、湿度などの関与によって B(a)P の光分解率および光分解速度に差異が生じるかどうかを検討するため、溶液中および結晶状 B(a)P の光分解モデル実験を試みることにした。

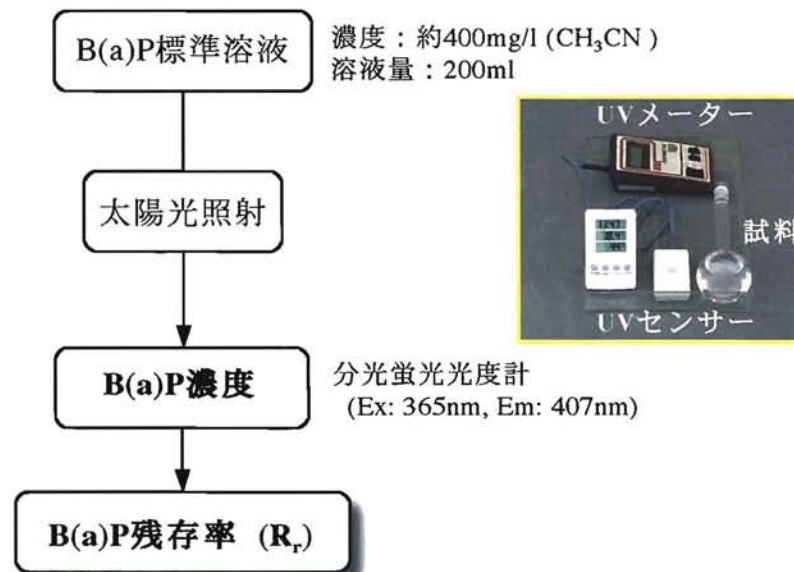
本章では、B(a)P の光分解に影響を及ぼす因子の抽出、光分解反応速度の算出、さらには光分解率を考慮したマイクロ繊維シート捕集材による捕集 B(a)P 含有量の推定について検討した。

5.2 溶液中での太陽光照射による B(a)P 光分解実験

5.2.1 実験方法

大気浮遊粒子に吸着した B(a)P の光分解は、様々な化合物が混在した条件下で進行するため反応が複雑化することが予想され、B(a)P 光分解に関与する太陽光の影響度合いを評価することが困難となる。そこで、反応系を単純化して、反応機構を解明する目的で、溶液中での太陽光照射による B(a)P 光分解実験を試みた。

図 5.1 に実験のフローチャートを示す。B(a)P (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) をアセトニトリル (Kanto Chemical Co., Best Grade) に溶解させ約 400mg/l に濃度調整したものを反応試料に用いた。反応試料を透明な 200ml メスフラスコ (IWAKI, PYREX ガラス製) の標線まで加えて溶媒が蒸発しないように密栓し、太陽光を照射させた。実験は、B(a)P 光分解の進行する時間帯を検討する目的で、2000 年 9 月 6~7 日に日中および夜間を通して行った。また、各月ごとの B(a)P 光分解速度を検討する目的で、2002 年 5 月~2003 年 1 月の毎月 1 回、晴れた日の日の出から日の入りの時間帯に太陽光照射の妨げのない岩手大学工学部 6 号棟の屋上で行った。ただし、2002 年 8 月は記録的な日照不足に見舞われたため、2002 年 9 月 3 日に行った実験データを 8 月のデータとして採用した。B(a)P 濃度測定は、日の出以後毎正時に試料を採取し、分光蛍光光度計 (JASCO, FP-750) の励起波長 365nm、蛍光波長 407nm により定量測定を行った。また、試料の採取時に、気温・湿度・溶液温度・紫外線強度を測定した。



$$R_r = (\text{回収試料} / \text{ブランク試料}) \times 100$$

図5.1 太陽光照射によるB(a)P光分解実験のフローチャート

5.2.2 結果および考察

図 5.2 に連続 2 日間の B(a)P 残存率の経時変化を示す。B(a)P 残存率は、調整した B(a)P 初期濃度に対する測定 B(a)P 濃度を比率で示したものである。日中の紫外線強度 (256nm) は $12\sim 234\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、夜間は $0\sim 13\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。日中の天候が曇りであったため決して高い紫外線強度でなかったが、B(a)P 光分解は日中に進行し、夜間は停止することが確認された。すなわち、B(a)P 光分解反応は、紫外線照射により生じた活性種が反応開始剤となり次々に反応が進行する連鎖的な反応ではないことが示唆される。

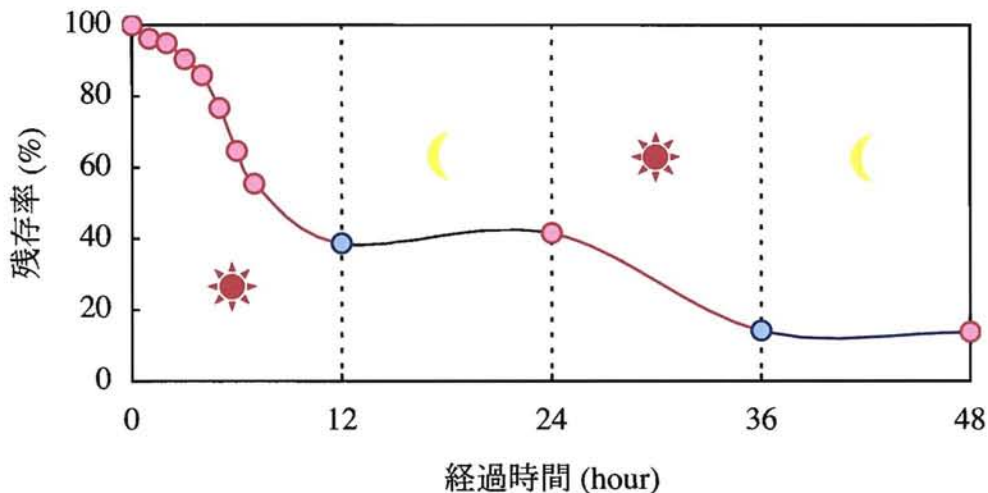


図 5.2 連続 2 日間の B(a)P 残存率の経時変化 (2000.9.6-7)

図 5.3 に各月ごとの B(a)P 残存率と紫外線 (365nm) 強度の経時変化を示す。経過時間は、日の出後の正時を開始時刻として 1 時間ごとに表している。太陽光照射による B(a)P の分解挙動は季節ごとに分類される結果であった。紫外線強度の強い 5~7 月は、365nm の紫外線強度が $1000\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を越え始める実験開始 2 時間後から日中にかけて急速に分解が進行し、6 時間後では残存率が 20% 以下となり、終了時には約 95% 以上が分解する結果であった。8、9 月は、365nm の紫外線強度が $500\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度であった実験開始 1 時間後から B(a)P の分解が進行しており、それ以降は 5~7 月と同様の分解挙動を示す結果となった。10 月は、実験後半における紫外線強度の低下により、実験終了時の B(a)P 残存率は約 13% であった。また、日中でも 365nm の紫外線強度が $1000\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 未満となる 11~1 月においては、紫外線強度の上昇が小さいため実験開始後から一様の B(a)P 分解が進行したものの、実験終了時でも B(a)P 残存率が約 20% となる結果であった。11、12 月の日照時間が約 9 時間、1 月では約 8 時間と短くなったことが 1 つの要因であると考えられる。また、実験開始 9 時間後における B(a)P 残存率が、

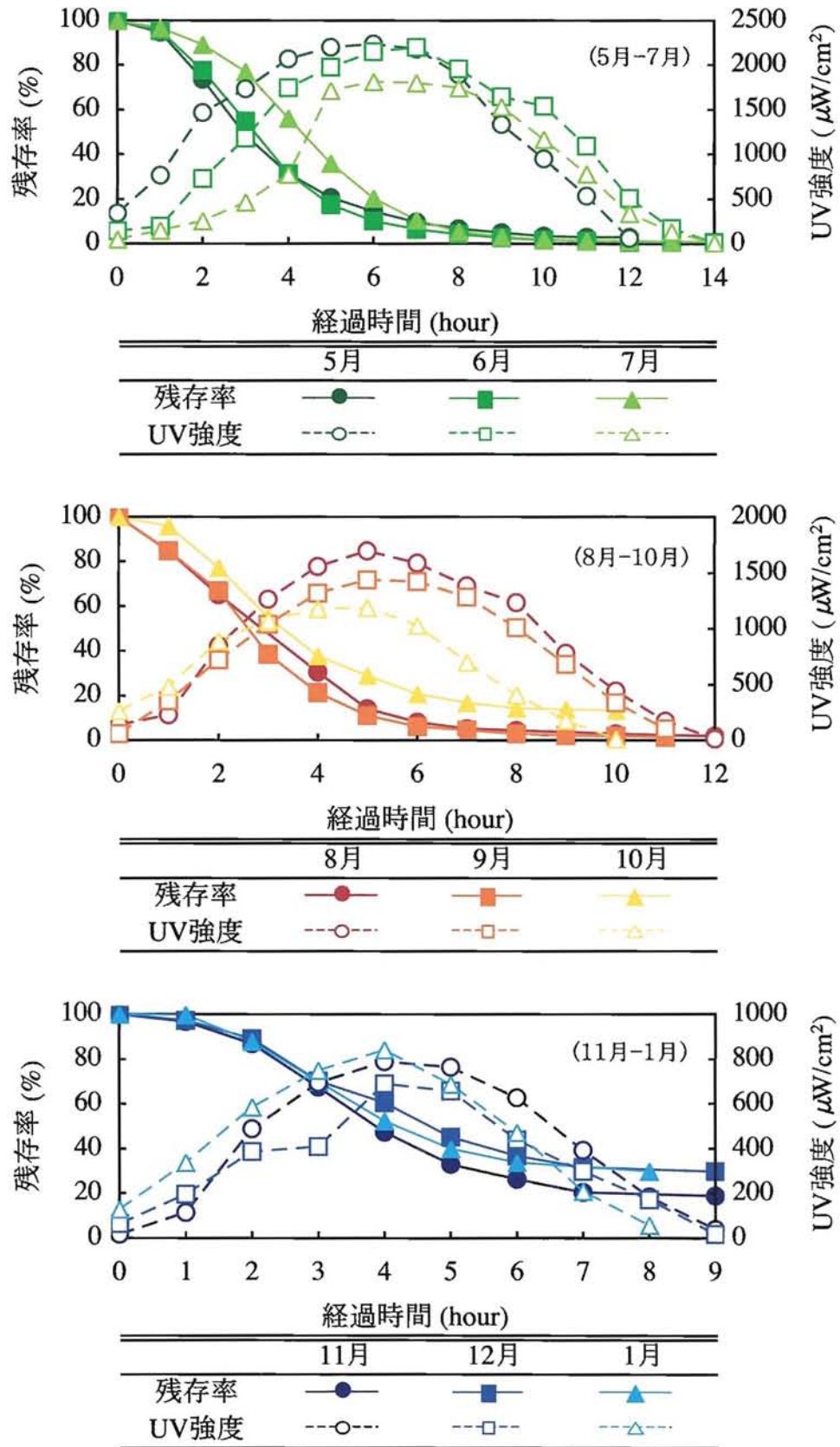
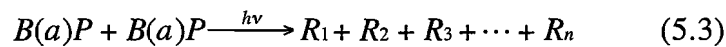
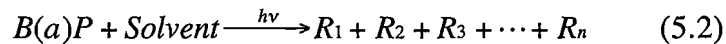
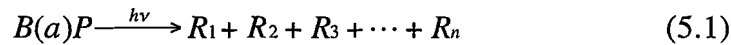


図 5.3 B(a)P 残存率と紫外線 (365nm) 強度の経時変化

5~9月で5%以下であることを考えると、紫外線強度の違いがB(a)Pの分解率に影響していると考えられる。一般に、大気中B(a)P濃度は、夏季に低く冬期になるにつれて高くなるが^{5,6)}、これは冬期にはB(a)Pの大気中への排出量が増加するばかりでなく、大気中での光分解率が低下することもその要因の1つであることが今回の実験から推察される。

5.2.3 B(a)P 分解速度式

化学反応速度は、反応生成物の濃度の時間微分で表される。そこで、太陽光を照射した経過時間ごとのB(a)P濃度から分解速度式の導出を行った。試料中のB(a)P光分解反応は、光の持つエネルギーが直接B(a)Pに作用し反応が進行する1成分分解の反応((5.1)式)、溶媒がB(a)P分解に関与する反応((5.2)式)、2分子のB(a)P間での分解反応((5.3)式)のいずれかであると考えられる。



1成分分解による反応速度式は(5.4)式で表すことができる。また、溶媒が分解反応に関与する場合、溶媒濃度はB(a)P濃度に比べると十分に高く、反応期間に減少する溶媒濃度が無視できるため擬1次反応速度式で表される。擬1次反応速度式は、1次反応速度式と同様に(5.4)式で表すことができる。実験条件に関する積分の境界条件を時刻 $t=0$ で濃度 $c=a$ と定義して(5.5)式を展開すると(5.6)式となり、濃度の自然対数と経過時間が直線関係となる⁵⁾。

$$- \frac{dc}{dt} = kc \quad (5.4)$$

$$- \int_a^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt \quad (5.5)$$

$$\ln c = -kt + \ln a \quad (5.6)$$

また、2次反応速度式は(5.7)式で表すことができ、同様に積分の境界条件を定義すると(5.7)式は(5.8)式で表すことができる。時刻 $t=0$ で濃度 $c=a$ として(5.8)式を展開すると(5.9)式となり、濃度の逆数と経過時間が直線関係となる⁷⁾。

$$- \frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (5.7)$$

$$- \int_a^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt \quad (5.8)$$

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{a} \quad (5.9)$$

図 5.4 に B(a)P 濃度の自然対数および逆数と経過時間との関係を月別に示す。いずれの月においても、濃度の自然対数と経過時間の間には相関係数が 0.975 以上の高い直線関係が認められた。一方、濃度の逆数と経過時間との相関係数は 0.900 以上ではあるが、いずれの月においても自然対数との相関係数よりも低い値であった。太陽光による紫外線強度は、時々刻々と強度が変化するにも関わらず、紫外線が照射されている間の B(a)P 光分解反応は 1 次式で近似できることが示唆された。

表 5.1 に各月の 1 次分解反応速度定数を示す。速度定数は 0.161~0.425 hour⁻¹ と 2 倍以上も各月ごとの数値に差が認められる。紫外線強度が強い 6~9 月において分解速度定数は大きな値を示し、10 月以降は紫外線強度が弱く、日照時間が短くなるため分解速度定数が小さくなっていると考えられる。ばい煙中 PAH の光分解反応は 1 次式で^{8,9)}、また、オキシダント存在下での気-固不均一光分解反応は 2 次式で近似される¹⁰⁾との報告がなされており、実大気中では単一の反応経路のみではなく、条件によって複数の反応が混在して起こっていると予想されるが、溶液中のように単純な反応系における B(a)P の太陽光分解反応は、1 次式で近似されることが明らかとなった。

表5.1 各月の1次分解反応速度定数 (hour⁻¹)

5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月
0.337	0.413	0.404	0.356	0.425	0.234	0.223	0.161	0.179

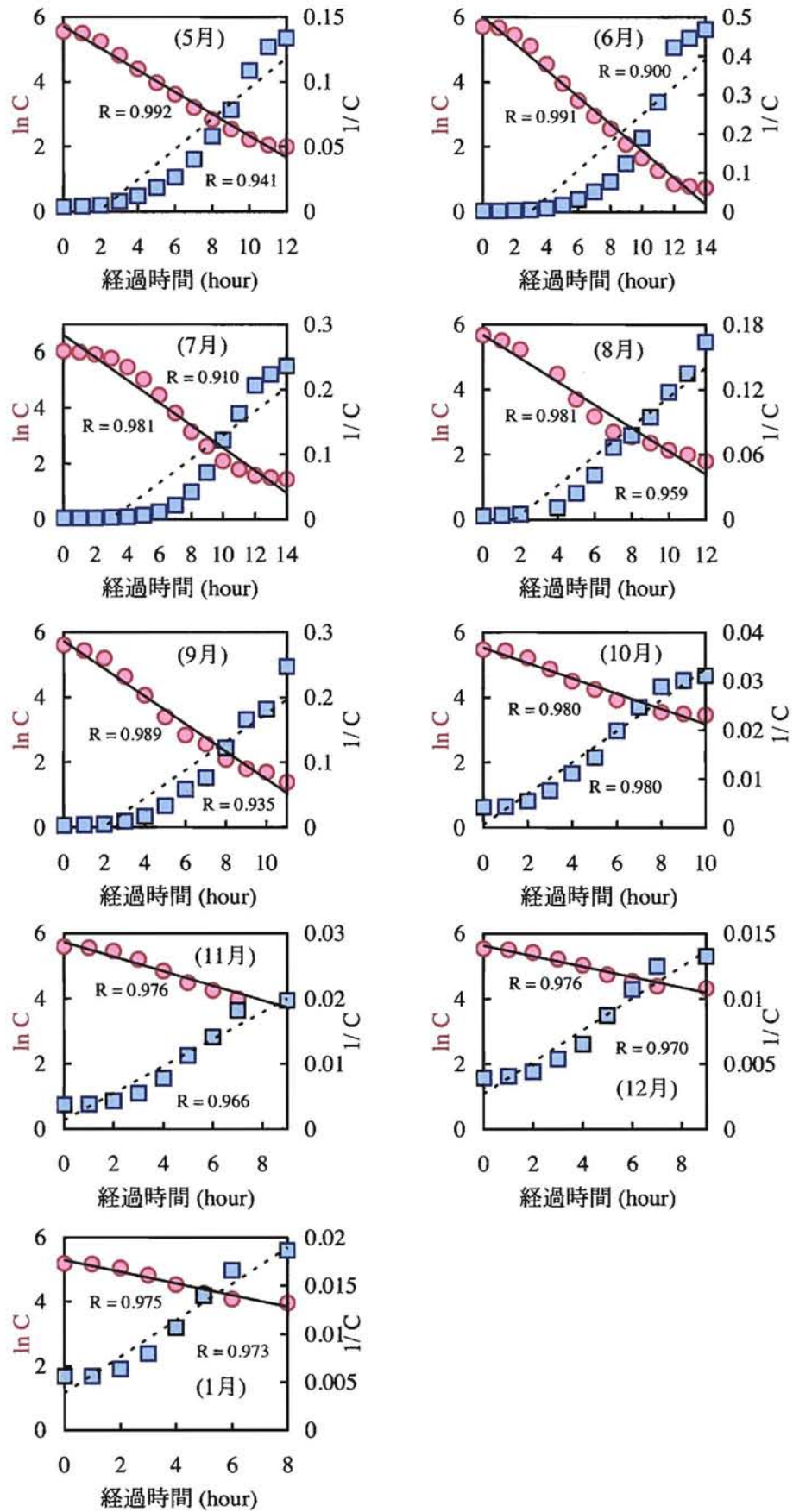


図 5.4 B(a)P 濃度の自然対数および逆数と経過時間との関係

5.3 溶液中での水銀ランプ照射による B(a)P 光分解実験

5.3.1 実験方法

溶液中における B(a)P 光分解に影響を及ぼす因子の抽出および反応機構を検証するため、水銀ランプを用いて溶媒中の B(a)P 光分解実験を行った。

表 5.2 に光分解に影響を及ぼすと想定した因子および実験条件を示す。各因子の条件を変化させた B(a)P 光分解実験は、影響度合いを評価する対象因子のみを変数とし、他の因子は一定の条件下に固定して行った。

表5.2 想定した影響因子と実験条件

	紫外線強度 (μ W/cm ²)		温度 (°C)	湿度 (%)	液相変化
	(256nm)	(365nm)			
Run 1	1100	99.7	23	50	CH ₃ CN
Run 2	11.0	101	18	30	CH ₃ CN
Run 3	1150	8520	52	63	CH ₃ CN
Run 4	1150	59.4	51	48	CH ₃ CN
Run 5	1150	59.4	51	25	CH ₃ CN
Run 6	1100	99.7	23	49	CH ₃ CN
Run 7	1170	80.1	5	48	CH ₃ CN
Run 8	1040	95.7	24	98	CH ₃ CN
Run 9	1160	88.3	24	50	CH ₃ CN
Run 10	1060	84.2	24	25	CH ₃ CN
Run 11	1370	88.1	21	26	CH ₃ CN
Run 12	1310	84.0	21	33	CH ₃ CN:H ₂ O= 100:1
Run 13	1300	89.2	23	25	CH ₃ CN:H ₂ O= 1:1
Run 14	1920	99.1	18	54	C ₆ H ₆

図 5.5 に実験装置を示す。B(a)P (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) をアセトニトリル (Kanto Chemical Co., Best Grade) に溶解させ約 250mg/l に濃度調整したものを反応試料に用いた。実験は、恒温恒湿器内で行い、反応試料を加えた光化学反応容器 (USHIO Inc., 400ml, 石英ガラスまたは PYREX ガラス製) に、高圧水銀ランプ (USHIO Inc., UM-102) および低圧水銀ランプ (USHIO Inc., UL0-6DQ) を用いて光照射した。水銀ランプの紫外線照射波長の測定は、短波長領域 (UV-C) である 256nm、長波長領域 (UV-A) である 365nm で行った。なお、紫外線照射強度は、紫外線出力の温度特性や維持特性、寿命などにより水銀ランプの主電源のみの操作では各実験ごとの強度が必ずしも一定とはならないため、紫外線照射強度が一定となるように、反応容器の使い分けや電圧調整器 (TOSHIBA, 110-A)、着色冷却液の濃度調整により各実験条件ごとに適宜調節した。**表 5.3** に調整した

紫外線強度を示す。



図5.5 水銀ランプ照射によるB(a)P光分解実験の様子

表5.3 紫外線強度 (256nm) の設定例

紫外線強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	水銀ランプ	反応容器ガラス	水:冷却液 (v/v)	電圧 (V)
1100	高圧	PYREX	2:1	70~80
	低圧	石英	1:49	100
800	低圧	石英	1:49	80
500	低圧	石英	1:29	90~100
100	低圧	石英	1:14	90~100
10	低圧	PYREX	0:100	100

B(a)P 濃度測定は、照射開始 30 分後、1 時間後、それ以降は 1 時間ごとに 6 時間まで試料を採取し、分光蛍光光度計の励起波長 365nm、蛍光波長 407nm により定量測定を行った。

5.3.2 結果および考察

5.3.2.1 紫外線強度変化実験

図 5.6 に 256nm の紫外線照射強度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化を示す。B(a)P 残存率は、調整した B(a)P 初期濃度に対する測定 B(a)P 濃度の比率で表される。256nm の紫外線強度の強い Run 1 ($1100\mu\text{W}/\text{cm}^2$) では 6 時間の照射時間で 85% の B(a)P が分解したが、紫外線強度の弱い Run 2 ($11\mu\text{W}/\text{cm}^2$) ではほとんど分解されない結果であった。

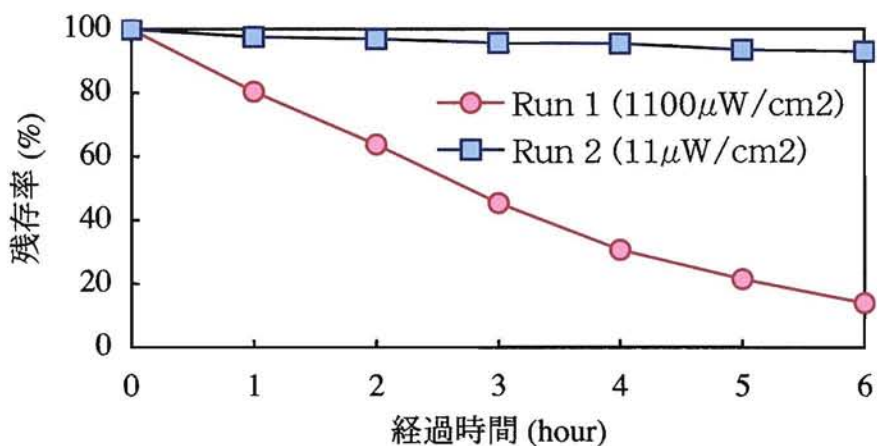


図 5.6 256nm の紫外線照射強度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化

図 5.7 に 365nm の紫外線照射強度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化を示す。Run 3 ($8520\mu\text{W}/\text{cm}^2$) と Run 4 ($59.4\mu\text{W}/\text{cm}^2$) の 365nm の紫外線強度に約 150 倍の違いがあったが、分解速度にほとんど差異は見られず、6 時間の照射時間で両者とも約 80% の分解が確認された。

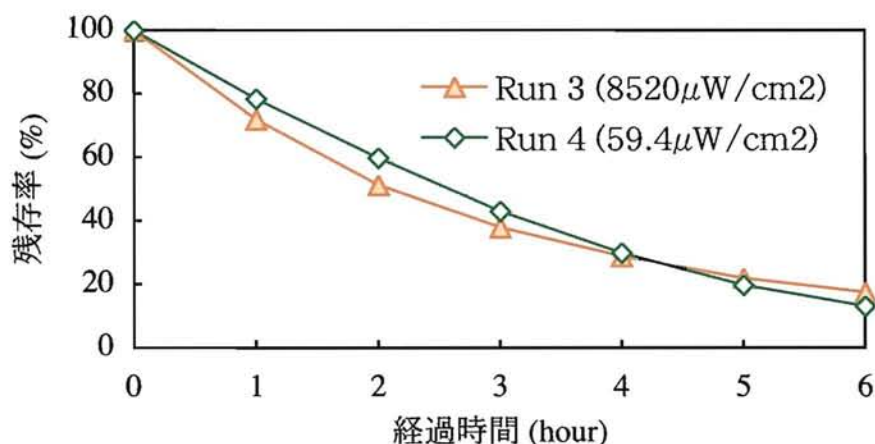


図 5.7 365nm の紫外線照射強度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化

図 5.8 にそれぞれの紫外線照射強度変化による光分解速度式を示す。いずれも 1 次反応式で表され、分解速度定数は、256nm の紫外線照射強度変化を比較した Run 1 ($1100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) で 0.332 hour^{-1} 、Run 2 ($11 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) で 0.0115 hour^{-1} と約 29 倍の速度比であった。一方、365nm の紫外線照射強度変化を比較した Run 3 ($8520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)、Run 4 ($59.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) では、それぞれ 0.292 hour^{-1} 、 0.340 hour^{-1} であり、365nm の照射強度の高い Run 3 で分解が遅い結果であった。この結果から判断すると、可視光に近い紫外線領域の照射強度は B(a)P の分解速度に影響を与えないことが示唆される。

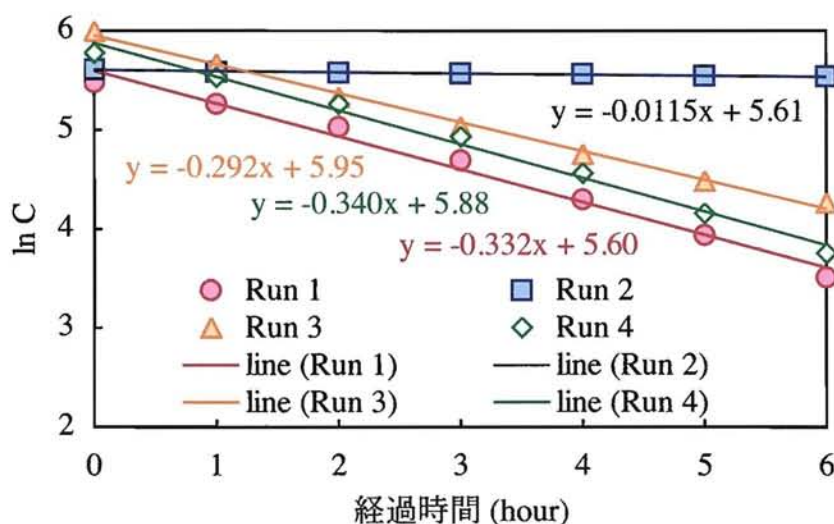


図 5.8 紫外線照射強度の違いによる B(a)P 分解速度

一般に、光を粒子と考えると光子 1 個のエネルギー (ϵ) は、プランク定数 (h) と振動数 (ν) の積(5.10)式で表され、アボガドロ定数 (N) 当たりの光量子エネルギー (E) (kJ/mol) は(5.11)式となる¹¹⁾

$$\varepsilon = h\nu \quad (5.10)$$

$$E = N\varepsilon = Nh\nu \quad (5.11)$$

つまり、短波長である 256nm の紫外線の光エネルギーは約 470kJ/mol、長波長である 365nm では約 330kJ/mol となる。

表 5.4 に共有結合の代表的な結合エネルギーを示す^{12, 13)}。紫外線が直接 B(a)P に作用して原子間の開裂を引き起こすと仮定すると、256nm の光量子エネルギーは、B(a)P を構成している C—C 結合や C—H 結合を解離させるだけの充分高いエネルギーであるのに対し、365nm の光量子エネルギーでは解離させるだけの充分なエネルギーは得られない。また、溶媒であるアセトニトリルが B(a)P の光分解に関与した場合においても、365nm の照射強度変化による分解速度に差が見られないため、365nm の紫外線照射下では溶媒のエネルギー変化が起こらず、理論的にも可視光に近い 365nm の紫外線による影響は小さいものと考察された。

表5.4 結合エネルギー (kJ/mol)

二原子分子							
H—H	436	O=O	499	N≡N	945	C=O	1071
多原子分子の結合							
C—H	414	N—H	389	O—H	465	N—N	163
N=N	419	O—O	147	N—O	222	N=O	607
C—C	347	C=C	611	C≡C	837	C—N	306
C=N	615	C≡N	892	C—O	360	C=O [#]	804

CO₂

5.3.2.2 温度変化実験

必要な光量子エネルギーの他に熱エネルギーが加わることによって、B(a)P 分解が促進されるかどうかを検討するため、実環境で起こるような 3 パターンの温度条件に設定して温度変化による比較実験を行った。高温条件としては夏季のアスファルト付近の温度である 51℃、春・秋季の気温である 23℃、盛岡市における冬季の気温である 5℃とした。なお、分解速度に影響を及ぼす 256nm の紫外線強度は、約 1100 μW/cm² に固定した。

図 5.9 に各温度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化を示す。ほとんど残存率に差が見られず、実際の環境下で起こり得る温度変化による影響はあまりないものと考察された。

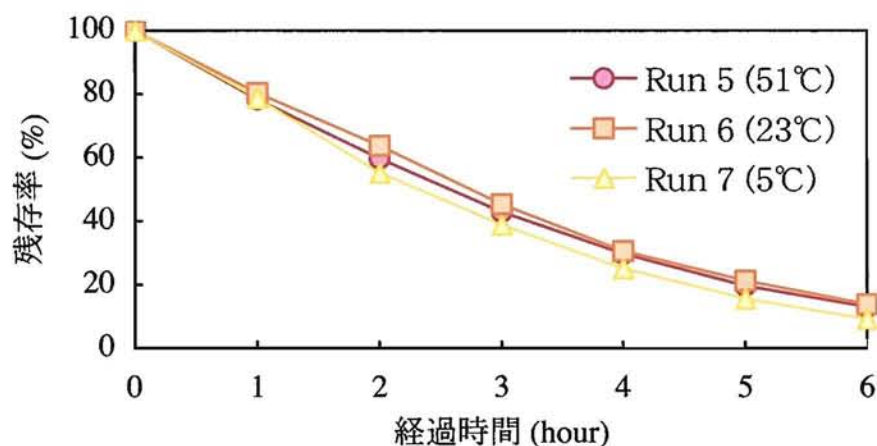


図 5.9 温度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化

図 5.10 にそれぞれの光分解速度式を示す。それぞれの分解速度定数は、Run 5 (51°C) で 0.340 hour^{-1} 、Run 6 (23°C) で 0.332 hour^{-1} 、Run 7 (5°C) で 0.396 hour^{-1} であった。低温条件下でわずかに分解が速く進行した結果となったが、これは、256nm の紫外線強度が Run 7 でやや高かったことによるものと思われる。一般に、有機溶媒の持つ定圧モル熱容量は、25°C で約 $0.1 \sim 0.2 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ であるため^{14, 15}、50°C の温度上昇に伴う熱エネルギー変化は、わずかに $5 \sim 10 \text{ kJ/mol}$ 程度でしかない。つまり、B(a)P の結合エネルギーを解離させるほどのエネルギーの増加は見込めないことから、温度変化による影響はないと考察された。

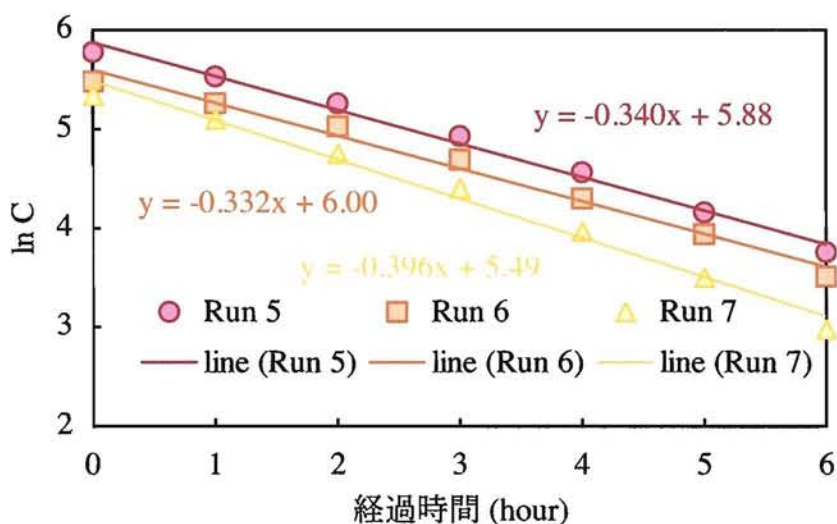


図 5.10 温度の違いによる B(a)P 分解速度

5.3.2.3 気相中の湿度変化実験

気相中に存在する水分子や水酸化物イオンから光エネルギーにより OH ラジカルが発生し、液相中の B(a)P 分子の分解に関与するかを確認するため、気相中の湿度変化による光分解実験を行った。気相中の湿度は、反応容器を開放した状態で恒温恒湿器内に設置して、器内を自然条件下で起こる 3 パターンの湿度条件に設定した。実験条件は降雨時の湿度である 98%、中間である 50%、冬季の乾燥した大気状態である 25%とした。なお、256nm の紫外線強度は、約 $1100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ に固定した。

図 5.11 に各湿度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化を示す。温度変化と同様にほとんど残存率に差が見られず、気相中の湿度の影響はあまりないものと考えられた。

図 5.12 にそれぞれの光分解速度式を示す。それぞれの分解速度定数は、Run 8

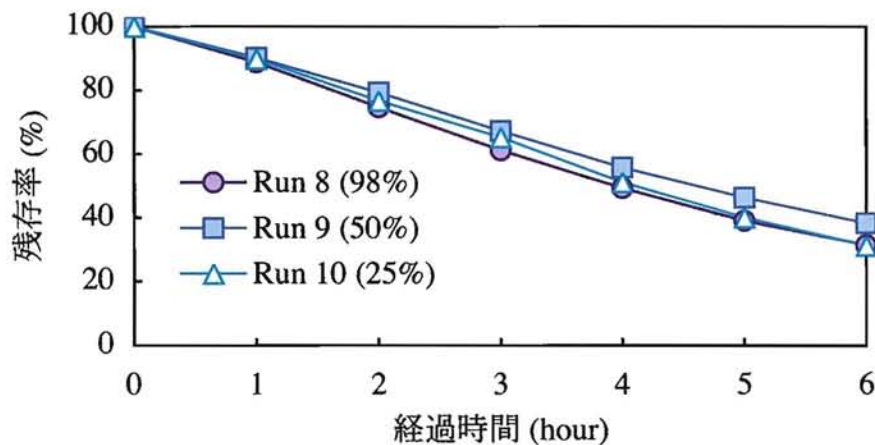


図 5.11 湿度の違いによる B(a)P 残存率の経時変化

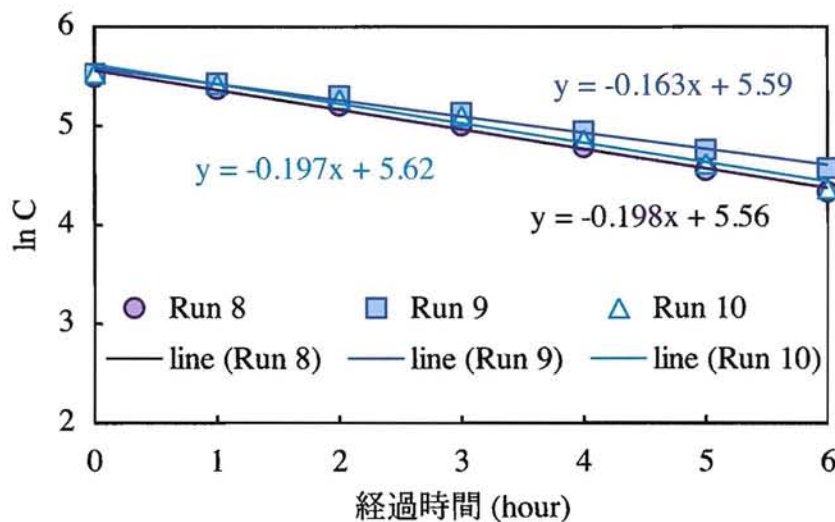


図 5.12 湿度の違いによる B(a)P 分解速度

(98%) で 0.198 hour^{-1} 、Run 9 (50%) で 0.163 hour^{-1} 、Run 10 (25%) で 0.197 hour^{-1} であった。O—H 結合エネルギーが 256 nm の光量子エネルギーより若干低い 465 kJ/mol であるため、気相中で OH ラジカルが発生する可能性は十分に考えられる。しかしながら、気相中の OH ラジカルは液相中 B(a)P と反応するよりも、溶媒であるベンゼンとの接触確率が極めて高く、気—液界面を介した B(a)P 分解反応には影響しにくいものと考察された。

5.3.2.4 液相変化実験

B(a)P 光分解反応が 1 次反応式で近似できることは 5.2.3 項で前述したとおりである。しかし、B(a)P に直接光エネルギーが作用するのか、それとも大量に存在する溶媒が関与して進行しているのかを検討するため、異なった溶液中での光分解実験を試みた。また、大気中あるいはモニタリング材表面の B(a)P に直接降雨が接触した状態での分解反応を想定して、蒸留水を混入した溶液中での B(a)P 光分解実験も行った。使用溶媒は、極性溶媒であるアセトニトリル (Kanto Chemical Co., Best Grade) と非極性溶媒であるベンゼン (Kanto Chemical Co., Best Grade) とした。また、蒸留水との混合溶液は、蒸留水と任意の割合で均一に溶解するアセトニトリルを使用し、アセトニトリル:蒸留水=100:1(v/v)と 1:1(v/v)の 2 パターンで行った。なお、256nm の紫外線強度は、約 $1400 \mu \text{ W/cm}^2$ に固定した。

図 5.13 に各液相の違いによる B(a)P 残存率の経時変化を示す。分解速度は、アセトニトリル:蒸留水(1:1)混合溶液 > 同(100:1)混合溶液 > アセトニトリル > ベンゼンの順に速くなる結果であった。水銀ランプの紫外線照射強度や波長域が太

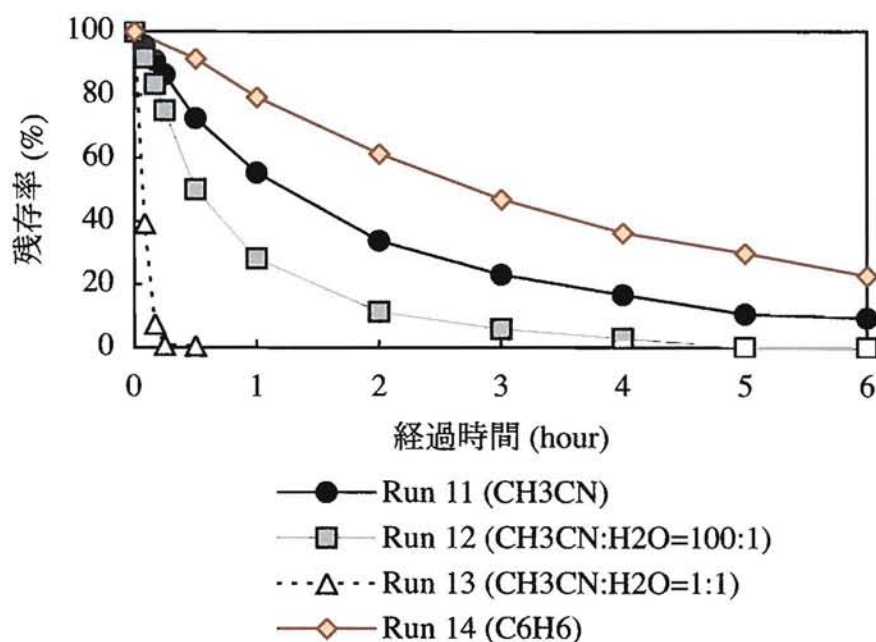


図 5.13 液相の違いによる B(a)P 残存率の経時変化

陽光照射と同条件ではないが、水の混入や溶媒の違いにより B(a)P 分解速度が異なる結果が得られた。アセトニトリル：蒸留水(1:1)混合溶液中では、紫外線照射 15 分後には完全に B(a)P が分解する結果であった。溶媒中の水分量が増加することで B(a)P 分解反応が急激に進行する結果が得られた。水分量の増加により B(a)P の光分解速度が促進されることは過去にも報告例があり⁹⁾、液相中で発生した OH ラジカルによる酸化反応が進行したため B(a)P の分解反応が促進されたものと予想される。しかし、詳細な反応機構および反応生成物の確認はできなかった。

図 5.14 にそれぞれの光分解速度式を示す。それぞれの分解速度定数は、Run 11 (CH₃CN) で 0.430 hour⁻¹、Run 12 (CH₃CN:H₂O=100:1) で 0.250 hour⁻¹、Run 13 (CH₃CN:H₂O=1:1) で 0.786 hour⁻¹、Run 14 (C₆H₆) で 10.7 hour⁻¹ であった。溶液中における B(a)P 光分解反応は、溶媒が反応に関与する擬 1 次反応で進行することが示唆された。

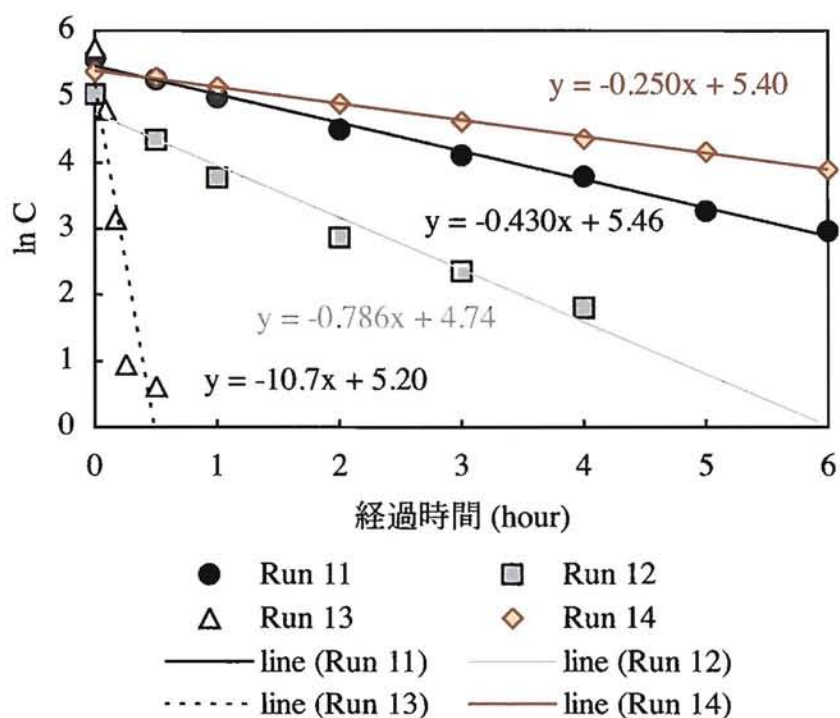


図 5.14 液相の違いによる B(a)P 分解速度

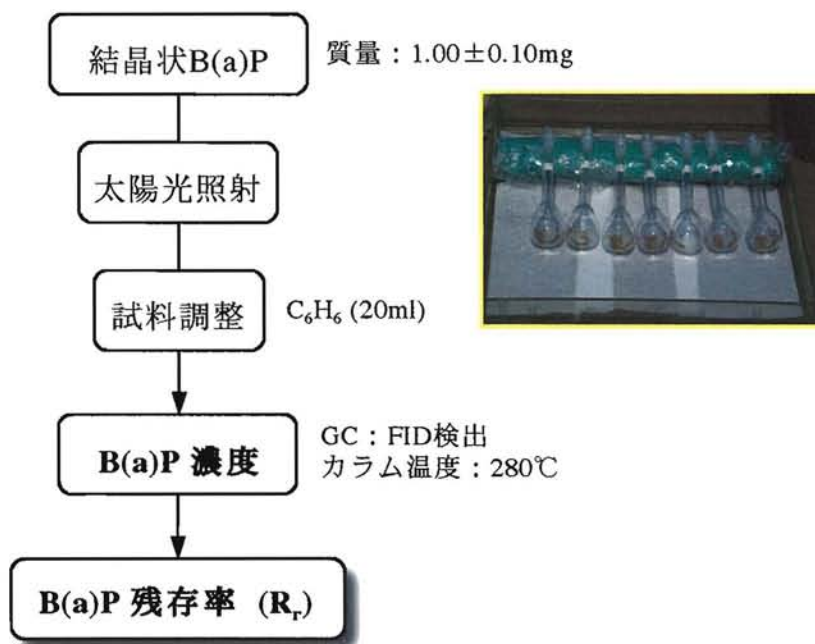
5.4 結晶状 B(a)P 光分解実験

5.4.1 太陽光照射による B(a)P 光分解実験

5.4.1.1 実験方法

大気中における B(a)P は粒子に吸着した固体状態で存在し、B(a)P 光分解は気一固相間で反応が進行するため¹⁶⁻¹⁸⁾、気相中における反応機構や反応速度を検討する必要がある。溶液中での分解実験と同様に反応系を単純化する目的で、粒子に吸着しない状態での結晶状 B(a)P の太陽光照射による分解実験を試みた。

図 5.15 に実験のフローチャートを示す。B(a)P (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を $1.00 \pm 0.10 \text{ mg}$ 秤量し、透明な 20ml メスフラスコ (IWAKI, PYREX ガラス製) に入れて密栓した後、太陽光に照射した。実験は、2003 年 6~12 月に 5 回 (Run 1: 6 月 5 日~7 月 30 日、Run 2: 8 月 2~29 日、Run 3: 9 月 10 日~11 月 4 日、Run 4: 9 月 15 日~10 月 21 日、Run 5: 11 月 5 日~12 月 16 日)、溶液実験と同様に日の出から日の入りの時間帯に太陽光照射の妨げのない岩手大学工学部 6 号棟の屋上で行った。反応試料は、1 回の実験につき 5~7 試料用意し、実験開始後 56 日目までに 1 試料ずつ回収した。回収した試料容器の標線 (20ml) までベンゼン (Kanto Chemical Co., Best Grade) を加えて B(a)P 溶液とし、ガスクロマトグラフィー (GC) (HITACHI, 163 形) により B(a)P 濃度測定を行った。GC の諸条件は、キャリアーガス (He) の流速が 40 ml/min 、カラム (GL Sciences, Chemipak PH: mesh 80/100, $3.0 \text{ mm i.d.} \times 2 \text{ m}$) 内温度は 280°C の定温条件とし、定量は FID 検出器で行



$$R_r = (\text{回収試料} / \text{ブランク試料}) \times 100$$

図5.15 太陽光照射による結晶状B(a)P光分解実験のフローチャート

った。また、実験中の日照時間および全天日射量データは、気象庁月報（2003年6～11月）を参照した¹⁹⁾。

5.4.1.2 結果および考察

図 5.16 に B(a)P 残存率の経日変化を示す。B(a)P 残存率は、それぞれ回収した試料が太陽光照射により分解しないとした理論上の B(a)P 濃度に対する測定 B(a)P 濃度の比率で表している。B(a)P 残存率の変化は、いずれの期間においても日数が経つにつれて徐々に減少傾向を示したが、Run 2、Run 5 の残存率が他に比べて高い傾向であった。Run 2 は実験期間が太陽光照射の少ない梅雨時期であったこと、Run 5 は冬期間で太陽光照射強度が低下したことがその要因の一つであると考えられる。

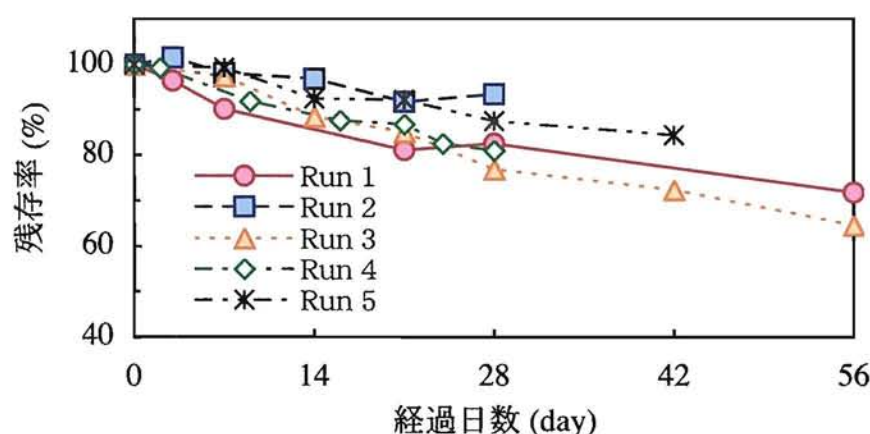


図 5.16 B(a)P 残存率の経日変化

結晶状 B(a)P の分解は溶液実験の結果と比べて穏やかに反応が進行するため、毎正時における瞬間的な太陽光照射強度の違いによる影響は小さいものと考えられる。そこで、時間ごとの太陽放射の総量で表される全天日射量と、太陽光が照射されている時間の目安となる日照時間により B(a)P 分解の影響度合いを判断することとした。

表 5.5 に試料回収日数までの積算日照時間および積算日射量を示す。積算日射量は、実験期間中の全天日射量の総量で表される。分解反応の進行が最も穏やかであった Run 2 の期間は、積算日照時間が他の期間よりも少ないことが確認された。一方、Run 2 の積算日射量は Run 3、4 とほぼ同程度であり、Run 5 よりも高い値であることから、ある一定の日射量以上の照射があれば分解反応は進行し、日射量の強弱は反応速度にあまり影響しないと推察される。

図 5.17 に B(a)P 残存率と積算日照時間との関係を示す。いずれの期間においてもほぼ同程度の B(a)P 残存率の減少傾向を示すことが確認された。このことから、結晶状 B(a)P の光分解反応は日射量の強弱、つまり太陽光照射強度の強弱にはあまり影響されず、日照時間の長短により分解率が決定されると考察された。

日照時間は B(a)P 分解率を推測する際に重要な意味を持つ因子であることが示唆された。

表5.5 試料回収日数までの積算日照時間(H_s)および積算日射量(A_s)

回収日数 (days)		2	3	7	9	14	16	21	24	28	42	56
Run 1 (6.5 - 7.30)	H_s (hour)	—	31.3	57.2	—	73.3	—	123	—	130	—	202
	A_s (MJ/m ²)	—	77.7	191	—	278	—	403	—	473	—	846
Run 2 (8.2 - 8.29)	H_s (hour)	—	2.0	20.0	—	38.5	—	62.8	—	74.5	—	—
	A_s (MJ/m ²)	—	31.8	94.7	—	181	—	279	—	347	—	—
Run 3 (9.10 - 11.4)	H_s (hour)	—	—	29.5	—	47.6	—	71.5	—	117	205	273
	A_s (MJ/m ²)	—	—	86.8	—	152	—	231	—	326	504	629
Run 4 (9.15 - 10.21)	H_s (hour)	21.6	—	—	39.7	—	63.6	92.7	121	150	—	—
	A_s (MJ/m ²)	42.3	—	—	107	—	187	254	317	358	—	—
Run 5 (11.5 - 12.16)	H_s (hour)	—	—	20.4	—	59.9	—	84.9	—	100	131	—
	A_s (MJ/m ²)	—	—	43.8	—	108	—	150	—	184	254	—

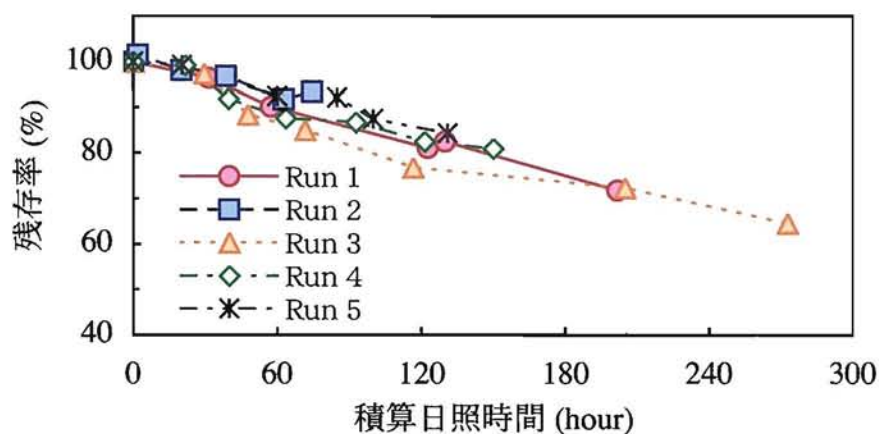


図 5.17 B(a)P 残存率と積算日照時間の関係

5.4.2 B(a)P 分解速度式

分解生成物の同定および定量が不完全であるため、結晶状 B(a)P の光分解反応機構の詳細を考察することはできないが、B(a)P 残存濃度から分解速度式を導出することは可能である。本実験で使用した各試料の B(a)P 量は $1.00 \pm 0.10 \text{ mg}$ である。各試料が太陽光照射により光分解しない場合、20ml のベンゼンで調整した理論上の B(a)P 濃度は $50.0 \pm 5.0 \text{ mg/l}$ で表される。質量誤差 10% での結晶状 B(a)P の光分解率に差がないと仮定し、各試料の測定濃度を 50.0 mg/l に規準化した値を用

いて分解反応速度式の導出を行った。

図 5.18 に B(a)P 濃度の自然対数と積算日照時間との関係を示す。いずれの期間においても相関係数 0.949 以上の高い直線関係が認められ、結晶状 B(a)P の太陽光照射による分解反応は、溶液中における B(a)P 光分解反応と同様に 1 次式で近似できることが確認された。分解速度定数は、0.00118~0.00163 hour⁻¹ と溶液中に比べて 2 オーダー小さい値であり、特に Run 1、3、4 ではほぼ一定の値を示す結果となった。実験時期による B(a)P 濃度の自然対数と日照時間との関係に差が見られないことから、結晶状 B(a)P の光分解速度は季節に関わらず一定の値で近似可能となる。

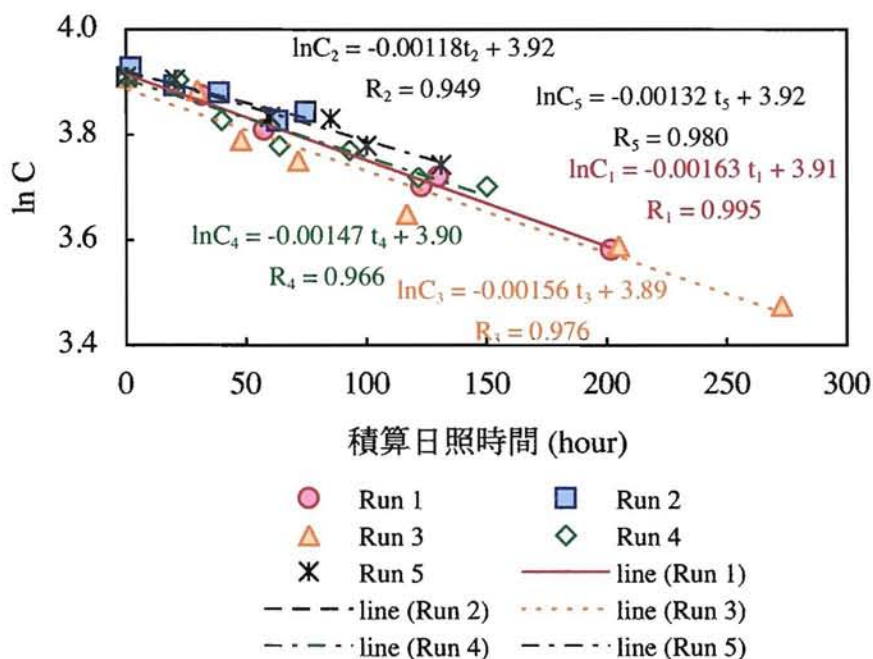


図 5.18 B(a)P 濃度の自然対数と積算日照時間との関係

図 5.19 に全実験データによる B(a)P 濃度の自然対数と積算日照時間との関係を示す。相関係数は 0.961 と高い値を示し、分解速度定数は 0.00157 hour⁻¹ で表された。結晶状 B(a)P の光分解は、季節に関わらずある一定の太陽光照射強度があれば、積算日照時間の増加とともに一定の分解速度で進行することが示唆された。

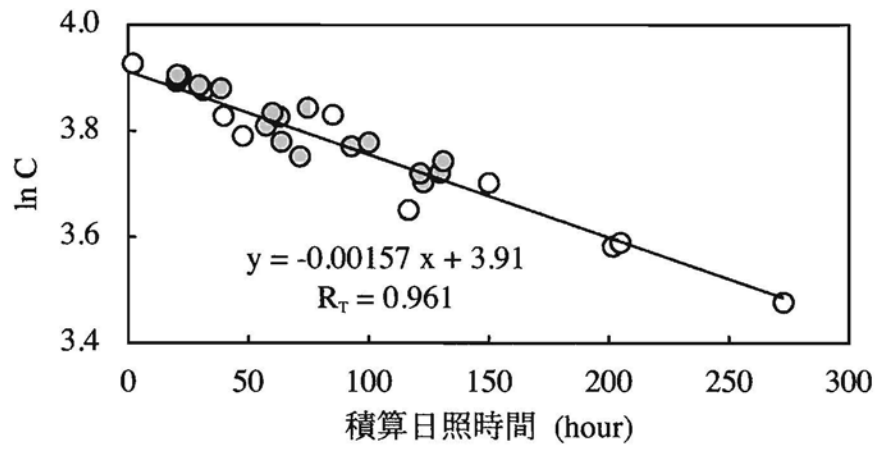


図 5.19 全実験データによる B(a)P 濃度の自然対数と積算日照時間との関係

5.5 光分解率を考慮したマイクロ繊維シート捕集材による大気中 B(a)P 濃度の推定

5.5.1 B(a)P 含有量の推定に用いるモニタリングデータ

大規模な燃焼系発生源のない地域では、B(a)P の主たる発生源は自動車排ガスであるため、大都市に限らず道路沿道を中心とした定期モニタリングを多地点で行うことが、B(a)P による大気汚染問題を未然に防ぐ最も有効な手段といえる。そこで、自動車から排出される B(a)P を測定対象として、モニタリング材に捕集された B(a)P 含有量に光分解を考慮した評価方法について検討した。第 4 章 4.4.2 項で詳述したとおり、ツツジの葉表面での B(a)P 光分解反応は、植物そのものの生育状態に影響されることが示唆されたため、多点モニタリングの B(a)P 含有量に一律の光分解を考慮して評価することができない。そのため、モニタリング材そのものの質が変化しないマイクロ繊維シート捕集材についてのみ、光分解を考慮した捕集 B(a)P 量の推定を試みた。推定に用いたモニタリングデータは、第 3 章 3.4 節で詳説した国道 46 号線交差点付近の岩手大学工学部敷地内で行った 2000 年 11 月～2002 年 11 月の計 21 回分とした。

5.5.2 ミクロ繊維シート表面での光分解速度の算出

マイクロ繊維シート表面での B(a)P は、粒子に吸着した固体状態で存在している。5.4 項の結晶状 B(a)P 光分解実験の結果、太陽光照射による B(a)P 光分解反応は一定の太陽光照射強度があれば、積算日照時間の増加とともに一定の分解速度で進行することが明らかとなった。また、4 章 4.4.2 項のマイクロ繊維シート表面での光分解実験からは、積算日照時間に対して対数関数的な B(a)P の減少パターン（図 4.19 参照）が確認された。4 章 4.4.2 項の実験結果から、マイクロ繊維シート表面での積算日照時間を時間軸とした光分解速度の算出を試みた。

図 5.20 にマイクロ繊維シートに捕集された B(a)P を一定量の溶媒で溶解させた B(a)P 濃度 (C) の自然対数と積算日照時間との関係を示す。相関係数 0.968 の高い直線関係が認められ、マイクロ繊維シート表面での B(a)P の太陽光照射による光分解反応は、結晶状 B(a)P と同様に 1 次式で近似できることが確認された。分解速度定数は 0.0585 hour^{-1} であり、溶液中 B(a)P 光分解速度より 1 オーダー遅く（5.3 節参照）、結晶状 B(a)P より 1 オーダー速い（5.4 節参照）光分解速度であった。B(a)P の光分解反応は、アルミナやシリカゲル²⁰⁾、フライアッシュ^{21, 22)}等の吸着媒体に接触した状態で促進されることが報告されており、結晶状 B(a)P に比べて分解速度が速くなった理由の 1 つとして、マイクロ繊維シート表面に塗布された流動パラフィンとの接触が、B(a)P 光分解速度に何らかの影響を及ぼしたものと推察される。

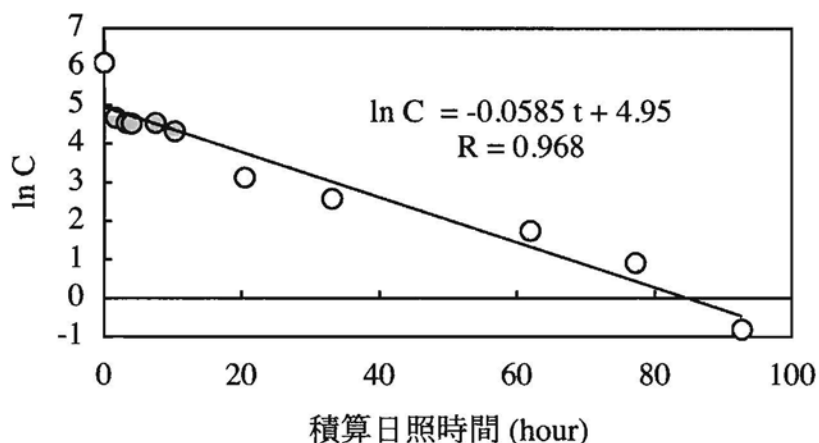


図 5.20 B(a)P 濃度の自然対数と積算日照時間との関係 (マイクロ繊維シート)

図 5.21 にそれぞれの測定試料中に含まれる B(a)P 量を面積で除した値、すなわちマイクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量 (C_m) の自然対数と積算日照時間との関係を示す。図 5.20 と同様に 1 次式で近似され、1 次回帰式の傾きが同じ値を示したことから、マイクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量を用いて B(a)P 光分解反応を評価しても、分解速度定数は 0.0585 hour^{-1} で表される結果となった。

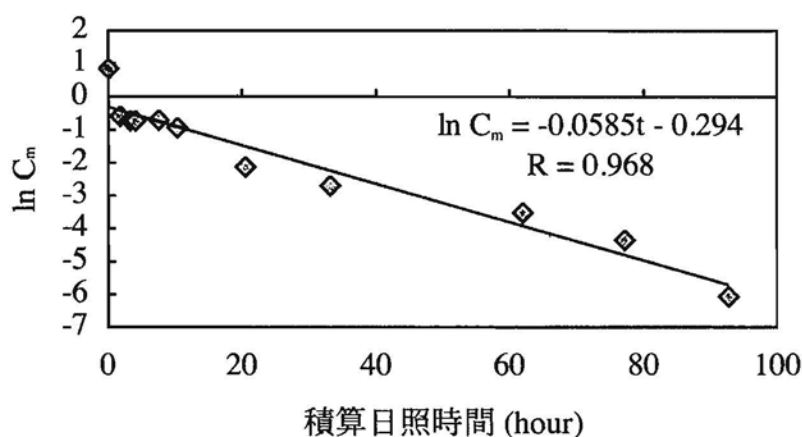


図 5.21 ミクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量の自然対数と積算日照時間との関係

大気中に存在する B(a)P が単体結晶として存在しているとは考えにくいから、マイクロ繊維シートに捕集された B(a)P の光分解速度が 1 次式で近似できることから、マイクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量 (C_m)、その表面での分解速度定数 (k)、モニタリング期間中の積算日照時間 (t) から(5.12)式により光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量 (C_e) の算出を行った。

$$\text{Ln}C_e = \text{Ln}C_m + kt \quad (5.12)$$

C_e : 光分解率を考慮した推定 B(a)P 含有量 (ng/cm²)

C_m : 実測 B(a)P 含有量 (ng/cm²)

k : 分解速度定数 (hour⁻¹)

t : 積算日照時間 (hour)

分解速度定数は、モニタリング時期に関わらず一定の値 ($k=0.0585$) を用いることとし、モニタリング期間中の日照時間は、気象庁月報 CD-ROM (2000 年 11 月～2002 年 11 月) を参照した²³⁾。

図 5.22 にマイクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量 (C_m) と光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量 (C_e) の関係を示す。光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量は、マイクロ繊維シートに捕集された B(a)P がシート表面で光分解しなかったと仮定した場合の B(a)P 含有量を示しており、実測 B(a)P 含有量の約 4.04 倍と推定された。

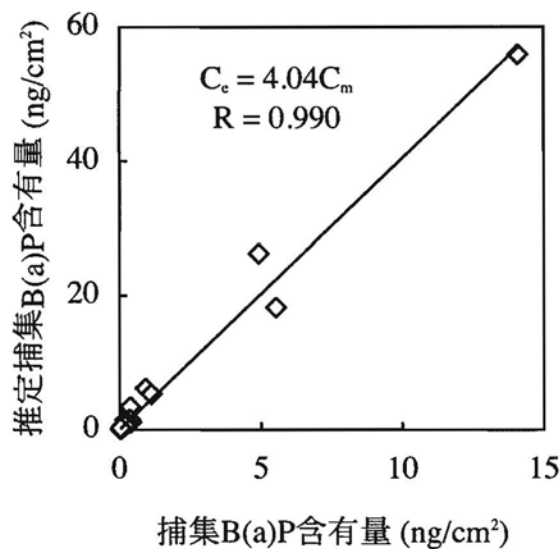


図 5.22 ミクロ繊維シートによる捕集 B(a)P 含有量と光分解を考慮した推定捕集 B(a)P 含有量の関係

図 5.23 にマイクロ繊維シートによる光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量 (C_e) とエアサンプラーによる大気中 B(a)P 濃度の比較を示す。捕集面での B(a)P の光分解を考慮した結果、両者の相関係数は 0.923 の高い相関係数を示した。

マイクロ繊維シートによる光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量は、大気中や吸着粒子上の他の化合物による影響を無視した最も単純な反応系で評価した値であり、粒子状物質に吸着した B(a)P 分解率を完全に再現しているとは断定できない。しかし、エアサンプラーによる大気中 B(a)P 濃度との相関係数が高い値を示す結果

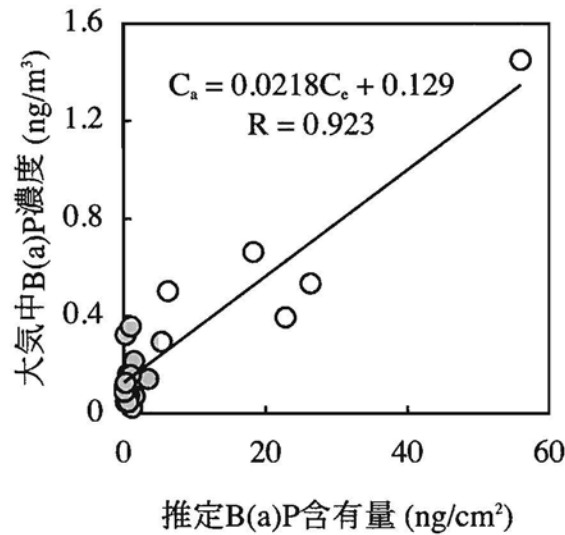


図 5.23 ミクロ繊維シートによる光分解を考慮した推定 B(a)P 含有量とエアサンプラーによる大気中 B(a)P 濃度の比較

となったことから、新たな多点モニタリング法としての信頼性の向上が図られたものと判断できる。(5.13)式に回帰式を示す。

$$C_a = 0.0218C_e + 0.129 \quad (5.13)$$

C_a : 大気中 B(a)P 濃度推定値 (ng/m³)

C_e : 光分解を考慮したミクロ繊維シートの推定 B(a)P 含有量 (ng/cm²)

サンプリング方法や期間が異なるため、算出したミクロ繊維シートに捕集される推定 B(a)P 含有量が、大気中 B(a)P 濃度の絶対量とはならないが、相対的な大気中 B(a)P 濃度指標として有効であるといえる。すなわち、ミクロ繊維シートに捕集される B(a)P 含有量を測定し、気象庁が web 上で公開している『気象観測(電子閲覧室)』²⁴⁾からモニタリング地点近在の日照時間データを検索することにより、(5.12)および(5.13)式を用いることでスポット的な多点での大気中 B(a)P 濃度の定期モニタリングが可能になるものと考えられる。また、本研究のモニタリング地点では、7 日間の捕集期間を要したが、首都圏の道路沿道や燃焼機関近傍など高濃度の B(a)P 汚染が懸念される地点においては、1 日間の捕集期間でモニタリングすることにより、環境基準値を設定する際の参考データとして蓄積することが可能となる。

5.6 結言

本章では、液相および気-固相中での B(a)P 光照射実験を行い、B(a)P 光分解反応に影響を及ぼす因子の抽出、光分解反応速度式の導出、さらには光分解率を考慮したマイクロ繊維シート捕集材による捕集 B(a)P 含有量の推定について検討した。本章で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 太陽光照射による溶液中 B(a)P の分解反応は、擬 1 次反応で進行することが示唆され、日照時間や紫外線強度の影響が確認された。
- (2) 太陽光照射による結晶状 B(a)P の分解反応は、1 次反応式で近似されることが明らかとなった。また、季節に関わらずある一定の太陽光照射強度があれば、積算日照時間の増加とともに一定の分解速度で進行することが明らかとなった。
- (3) 太陽光照射によるマイクロ繊維シート表面での B(a)P の分解反応は、結晶状 B(a)P の光分解反応と同様に 1 次式で近似できることが明らかとなった。
- (4) 太陽光照射によるマイクロ繊維シート表面での B(a)P 光分解速度は、溶液中 B(a)P 光分解速度より 1 オーダー遅く、結晶状 B(a)P 光分解速度より 1 オーダー速い結果が得られた。
- (5) 光分解を考慮したマイクロ繊維シートに捕集される推定 B(a)P 含有量が、相対的な大気中 B(a)P 濃度指標として有効であることが示唆された。

参考文献

- 1) H. L. Falk, I. Markul, P. Kotin and A. Miller: Aromatic Hydrocarbons IV. Their Fate Following Emission into the Atmosphere and Experimental Exposure to Washed Air and Synthetic Smog, *A.M.A. Arch. Ind. Health.*, **13**, 13-17 (1956)
- 2) Y. Matsuda and M. Kuratsune: Photochemical Oxidation of Benzo[a]pyrene, *Air & Wat. Pollut. Int. J.*, **10**, 805-811 (1966)
- 3) B. D. Tebbens, J. F. Thomas and M. Mukai: Fate of Arenes Incorporated with Airborne Soot, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **27**, 415-422 (1966)
- 4) J. F. Thomas, M. Mukai and B. D. Tebbens: Fate of Airborne Benzo[a]pyrene, *Environ. Sci. Tech.*, **2**, 33-39 (1968)
- 5) 後藤純雄・加藤幸彦・折井章子・田中一幸・久松由東・松下秀鶴：大気浮遊粉じんの変異原性の経日変動，*大気汚染学会誌*，**17(4)**，295-303 (1982)
- 6) 児玉 泰：環境大気中のベンゾ(a)ピレン濃度—北九州市における推移—，*大気汚染学会誌*，**26(3)**，105-119 (1991)
- 7) E. L. King 著・川口信一訳：化学反応はいかに進むか—反応の速度と機構—，*化学同人*，23-38 (1990)
- 8) R. M. Kamens, J. M. Perry, D. A. Saucy and D. A. Bell: Factors which Influence Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Decomposition on Wood Smoke Particles, *Environ. Int.*, **11**, 131-136 (1985)
- 9) R. M. Kamens, Z. Guo, J. N. Fulcher and D. A. Bell: Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 103-108 (1988)
- 10) R. M. Kamens, J. Guo, Z. Guo and S. R. McDow: Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Degradation by Heterogeneous Reactions with N_2O_5 on Atmospheric Particles, *Atmos. Environ.*, **24A(5)**, 1161-1173 (1990)
- 11) 井上晴夫・高木克彦・佐々木政子・朴 鐘震：光化学 I，丸善，11-15 (1999)
- 12) J. D. Roberts, R. Stewart and M. C. Caserio 著・大木道則訳：有機化学概論—上—，*東京化学同人*，20-23 (1989)
- 13) J. March: *Advanced Organic Chemistry—Third Edition—*, Wiley Interscience, 21-23 (1985)
- 14) 国立天文台編：理科年表，丸善，560 (1998)
- 15) 江口 彌：化学工学量論（第2版），*化学同人*，227-236 (1989)
- 16) 稲津晃司・小林孝彰・久松由東：粒子担体上のベンゾ(a)ピレンとクリセンの二酸化窒素-空気雰囲気下における気-固不均一光反応速度と生成物分布に及ぼす担体の影響，*日本化学会誌*，**5**，385-388 (1997)

- 17) Ching-Hsong Wu, I. Salmeen and H. Niki: Fluorescence Spectroscopic Study of Reactions between Gaseous Ozone and Surface-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 603-607 (1984)
- 18) Ching-Hsong Wu, and H. Niki: Fluorescence Spectroscopic Study of Kinetics of Gas-Surface Reactions between Nitrogen Dioxide and Adsorbed Pyrene, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1089-1094 (1985)
- 19) 気象庁月報 CD-ROM (2003 年 6～12 月), (財) 気象業務支援センター
- 20) R. A. Yokley, A. A. Garrison, E. L. Wehry and G. Mamantov: Photochemical Transformation of Pyrene and Benzo(a)pyrene Vapor-Deposited on Eight Coal Stack Ashes, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 86-90 (1986)
- 21) W. A. Korfmacher, E. L. Wehry, G. Mamantov and D. F. S. Natusch: Residence to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094-1099 (1980)
- 22) T. D. Behymer and R. A. Hites: Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1311-1319 (1988)
- 23) 気象庁月報 CD-ROM (2000 年 11 月～2002 年 12 月), (財) 気象業務支援センター
- 24) 気象庁ホームページ：気象観測（電子閲覧室）,
<http://www.data.kishou.go.jp/etrn/index.html> (2005).

第 6 章 B(a)P の光分解生成物の同定と光分解反応の モデルシミュレーション

6.1 緒言

本研究で提案しているモニタリング法で得られた B(a)P 含有量が、『全天日射量』に影響されるという第 4 章の統計的な結果を踏まえて、第 5 章では、B(a)P の光分解挙動を実験的な観点から検討した。短波長域の紫外線強度や水分子の存在により B(a)P の分解率は大きく左右され、B(a)P の光分解反応は、物質の形態によらず、なおマイクロ繊維シート表面においても 1 次反応で近似されることが明らかとなった。これまでも述べたように、B(a)P は反応性に富んだ化合物であるため、発生源から排出されたままの状態で大気中に存在し続けることは考え難い。B(a)P 構造を維持している間であれば精度の高いモニタリングが可能であるが、本研究で提案しているモニタリング法は、太陽光に数日間曝されるため B(a)P の光分解が起こることを前提として評価せざるをえない。そのため、モニタリングの精度を向上させるためには、第 5 章で算出した B(a)P 光分解速度定数を考慮するのはもちろんのこと、光分解生成物や反応過程に関する情報も考慮することが大事になる。例えば、マイクロ繊維シート表面に捕捉された熱力学的に安定な B(a)P 光分解生成物のモニタリング結果から、大気中 B(a)P 濃度を推定する等が考えられる。

一方で、有害大気汚染物質である B(a)P が、光分解反応により他の有害物質へと変換されるとすれば、別の大気汚染問題に繋がる恐れがある。そのためにも、B(a)P の光分解過程を解明し、光分解生成物を同定して、その有害性を評価することは、2 次的人体影響の程度を知る上でも重要なことである。

本章では、B(a)P 光分解速度に影響を与える紫外線強度や波長域の異なる光源を用いて光照射を行い、B(a)P 光分解生成物の同定と分解生成物の時間的挙動の検討、さらには B(a)P の光分解過程をコンピュータシミュレーションにより理論的に検討した。

6.2 光分解生成物の同定

6.2.1 実験方法

大気中での B(a)P の光分解生成物は、大気中に存在する他の化合物や反応条件により多種となることが予想され、大気中 B(a)P 濃度が ng オーダーであることを考えると、反応生成物を全て同定することは分析機器を駆使してもなかなか容易なことではない。これまで NO_x や O₃ などの存在下において、ニトロ化合物^{1,2)}やケトン類³⁻⁶⁾、キノン類⁵⁻⁹⁾などの分解生成物の確認がなされている。これらの化合物は、NO_x や O₃ への紫外線照射により生成したラジカルと B(a)P が反応することにより生成すると考えられている。本実験では、複合反応をできる限り抑制するために、実環境のように多種の反応活性種と接触することのない条件で、異なる光源下における B(a)P 光分解生成物の同定を試みた。

図 6.1 に実験のフローチャートと実験の様子を示す。B(a)P 光分解実験は、光照射時間ごとに微量の分解生成物の確認が行える高濃度の溶液条件で行った。反応溶媒は、B(a)P と同様の分子骨格ユニットを持ち、常温での光照射では生成物を与えないベンゼン (Kanto Chemical Co., Best Grade) を用いた。B(a)P (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を溶解させ約 1000ppm に濃度調整したものを反応試料とした。反応試料は、透明な 10ml メスフラスコ (IWAKI, PYREX ガラス製) に入れ、溶媒が蒸発しないように密栓した。照射光の強度や波長、あるいは照射時間の違いによる光分解生成物の差異を検討するため、太陽光と、照射強度が太陽光の約 10 倍で短波長領域の照射強度が強い高圧水銀ランプ、そして太陽光と同様の波長分布を示し照射強度が約 3 倍のブラックライト (SANKYO DENKI CO. LTD., FPL27BLB) の 3 種を光源として用いて、光照射をそれぞれ任意の時間行った。

太陽光照射実験は、日の出から日の入りの時間帯に太陽光の妨げのない岩手大学工学部 6 号棟の屋上で行った。高圧水銀ランプ照射実験は、庫内温度を 20℃ に保った恒温器内で行った。ブラックライト照射実験は、2 灯のブラックライトを前後に取り付けたポリプロピレン製ボックス内で、電動ファンによりボックス内温度は 20~25℃ に保った条件下で行った。

図 6.2 にそれぞれの光源から照射される波長の分布を示す¹⁰⁾。

実験は、2003 年 5~9 月の期間に実施した。**表 6.1** に実験期間中におけるそれぞれの光源の紫外線強度を示す。試料採取は、太陽光照射実験では 4 週目 (184 時間) から 20 週目 (534 時間) までに 7 回、高圧水銀ランプ照射実験では 2 週目 (336 時間) から 13 週目 (2184 時間) までに 9 回、そして、ブラックライト照射実験では 1 日目 (24 時間) から 10 日目 (240 時間) までに 8 回行った。B(a)P 光分解生成物の測定は、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) (SHIMAZU,

GCMS-QP5000) により測定した。GC-MS の GC 諸条件は、炭化水素などの無極性成分の分離に優れたキャピラリーカラム (J&W, DB-1 0.25mm i.d.×30m) を使用し、キャリアーガス (He) の流速は 50ml/min、温度は 120℃ (1min hold) から 10℃/min で昇温し、280℃の条件で行った。MS の検出器電圧は 1.30kV に設定した。化合物の推定は、スペクトルデータライブラリ (NIST-12, NIST-62) を参考にし、標準物質の保持時間と質量スペクトルを照合して行った。

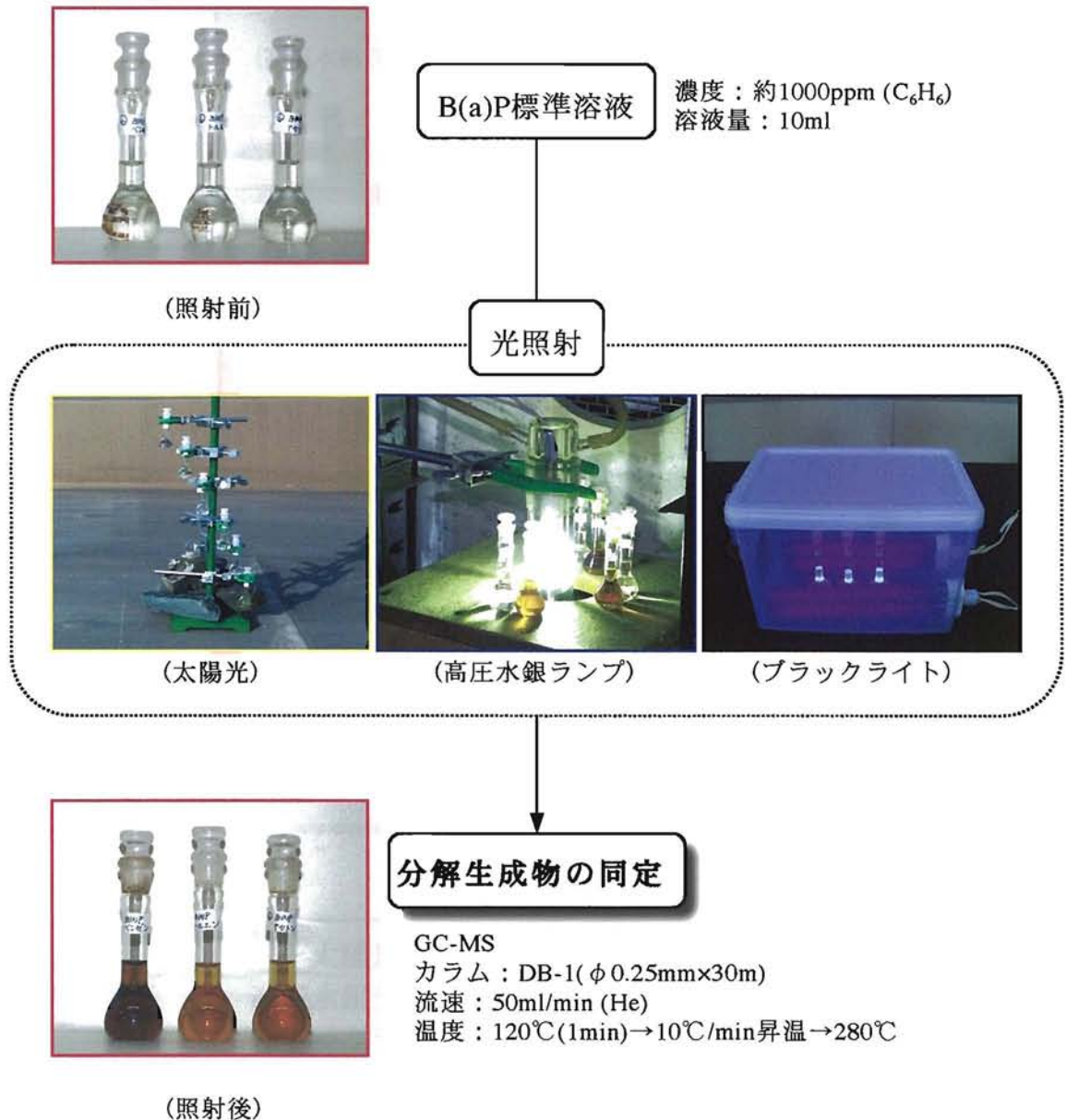


図6.1 異なる光源下でのB(a)P光分解実験のフローチャートと実験の様子

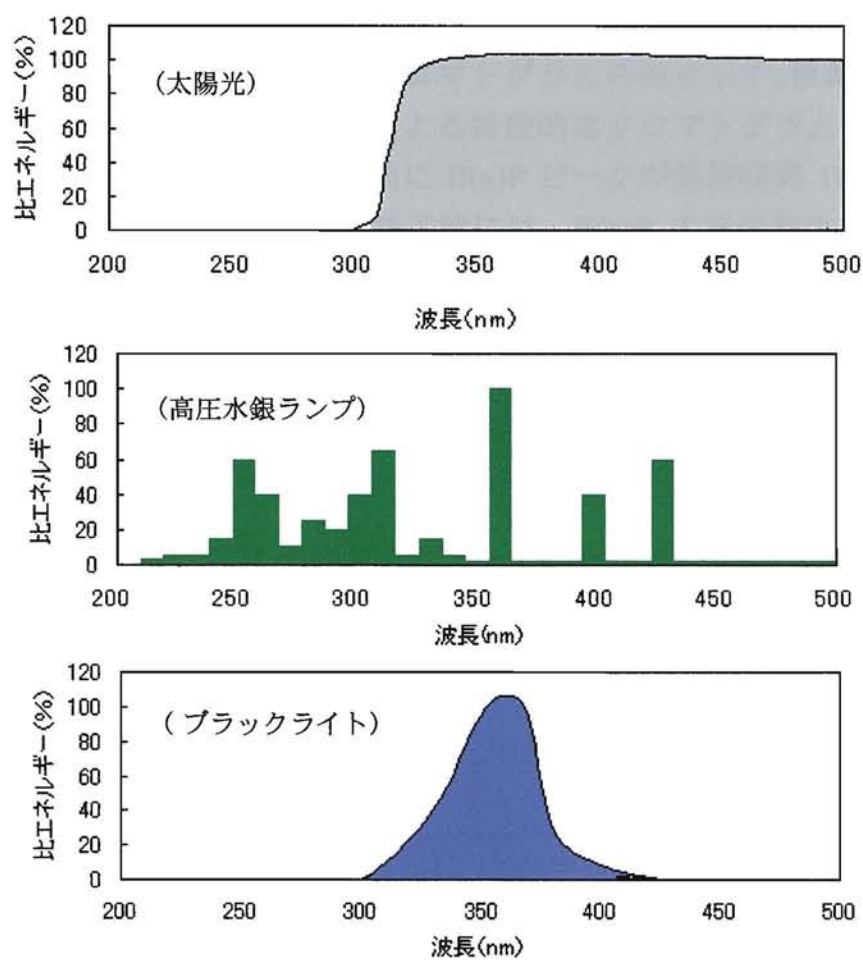


図6.2 各光源から照射される波長の分布¹⁰⁾

表6.1 実験期間中における紫外線強度

	UV強度 (mW/cm ²)	
	256 nm	365 nm
太陽光	0 - 0.400	0 - 1.93
高圧水銀ランプ	5.70 - 12.3	6.00 - 12.6
ブラックライト	0.830 - 1.10	4.80 - 5.90

6.2.2 結果および考察

6.2.2.1 B(a)P 光分解生成物の同定

図 6.3 に各光源による照射後のクロマトグラムを示す。横軸は保持時間、縦軸は測定強度を表す。光源の違いによる特徴的なクロマトグラムは見られなかった。本測定条件では、紫外線照射前に B(a)P ピークが保持時間 19.8min に現れたのみであったが、それぞれの実験終了時には、B(a)P の光分解生成物と考えられる 20 種類を越える化合物ピークが確認された。

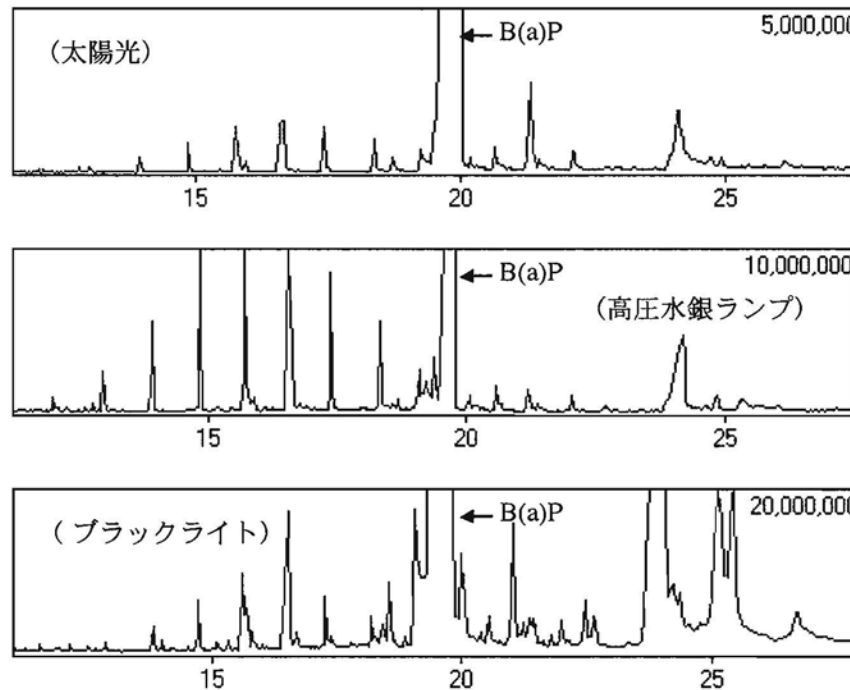


図6.3 各光源による照射後のクロマトグラム

それぞれのピークの質量スペクトルを検討した結果、いくつかのフラグメントパターンに分類されることが確認された。

図 6.4 に同定および推測される質量スペクトルの例を示す。

Group I は、 m/z 200 以上に分子イオンと思われる基準ピークが見られることから、B(a)P 構造の開裂によって生成した多環式炭化水素化合物であると推測される。

Group II は、 m/z 200 以上に分子イオンと思われる基準ピークがあり、かつ CO に相当する 28 質量単位あるいは CO_2 に相当する 44 質量単位が複数個減少したピークが高強度で見られることから、多環式ケトン、キノンおよび無水ジカルボン酸などの含酸素化合物であると推測される^{3,4)}。

Group III は、約 1 分ごとの規則的な保持時間を示し、それらの質量スペクトルは、いずれも CH_2 に相当する 14 質量単位の間隔となっている特徴が見られることか

ら、直鎖状アルカン類であると推測される。直鎖状アルカン類の質量スペクトルは、分解パターンがピーク群からなっており、フラグメント強度は $M-C_2H_5$ まで滑らかな曲線を描いて減少する特徴を持っている¹¹⁾。

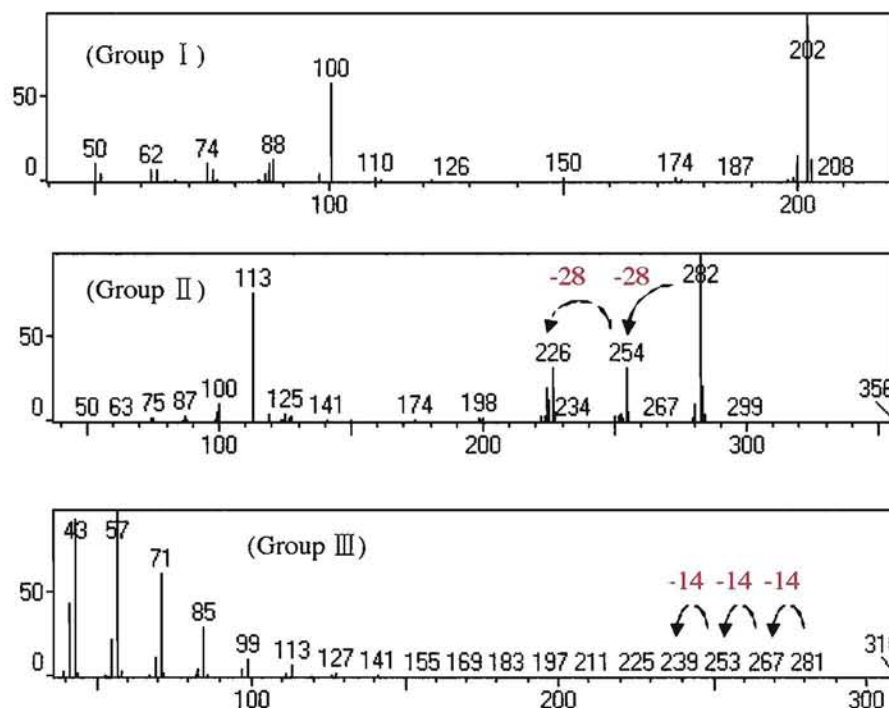


図6.4 B(a)P光分解生成物の質量スペクトルの一例

表 6.2 に同定および推測された化合物の質量フラグメントデータを示す。環境省がリストアップした有害大気汚染物質 234 種に含まれるピレンの生成は確認されたが、これまでに報告されている毒性評価において、原物質の B(a)P を越えるような人体に影響を及ぼす化合物の生成は確認されなかった。分解生成物濃度は未定量であるがクロマトグラムの測定強度から判断すると、Group II の B(a)P キノンと Group III のテトラコサン、ペンタコサンの生成が主であることが確認された。

6.2.2.2 B(a)P 光分解生成物の時間的挙動

B(a)P 光分解生成物の測定強度から光照射時間における生成割合を検討した。

図 6.5 にそれぞれの光源における光照射時間ごとの B(a)P 光分解生成物の測定強度を示す。

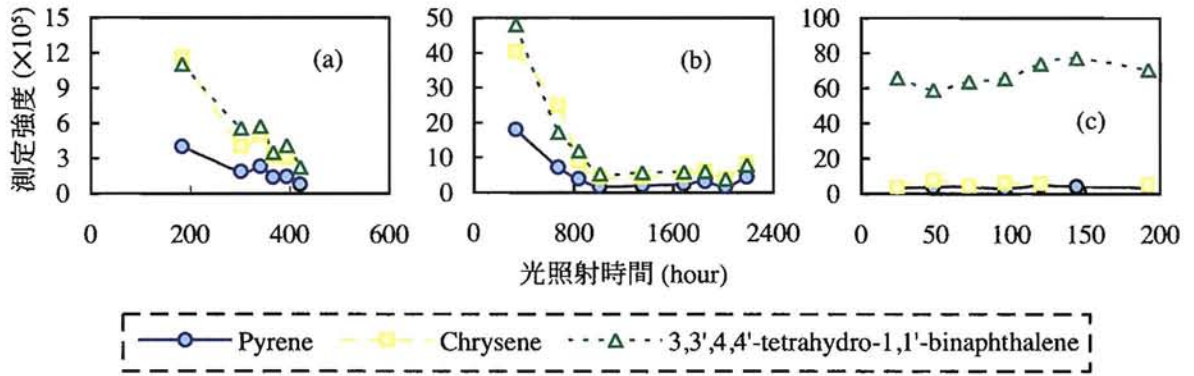
Group I は、太陽光および高圧水銀ランプ照射下では、時間の経過とともに測定強度が減少し、その後一定となる傾向が確認された。一方、ブラックライト照射下では、ほぼ一定の測定強度で推移していることが確認された。Group I に属するピレン等の化合物群は、光照射初期段階で生成され、長時間の光照射を受けて更に他の化合物へと光分解することが示唆された。

表6.2 同定および推測されたB(a)P光分解生物の質量フラグメントデータ

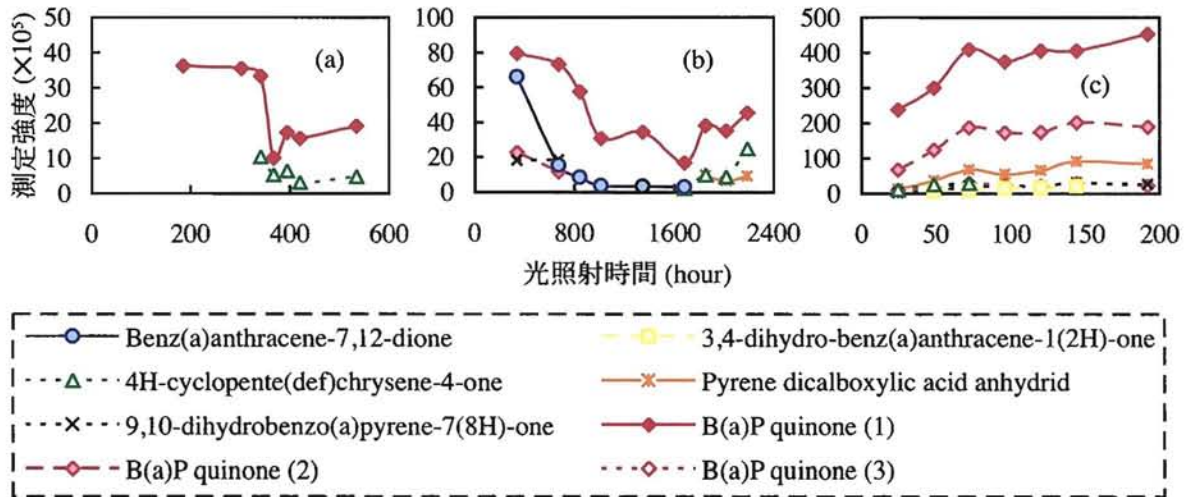
同定および推定化合物	保持時間 (min)	分子量	質量フラグメント (基準ピーク強度に対する相対比)
Group I			
Pyrene	12.9	202	202(100), 101(26)
Chrysene	16.1	228	229(21), 228(100), 226(24)
3,3',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthalene	19.3	258	259(26), 258(100), 257(30), 229(22), 215(20), 129(40), 128(36)
Group II			
Benz(a)anthracene-7,12-dione *	17.0	258	259(20), 258(100), 230(36), 202(48), 201(29), 200(32), 129(20), 101(55), 100(40), 88(27)
3,4-dihydrobenz(a)anthracene-1(2H)-one	17.1	246	246(100), 191(21), 189(46), 188(30), 94(42)
4H-cyclopente(def)chrysene-4-one	18.7	254	254(100), 253(76), 252(73), 250(22), 126(25)
Pyrene dicarboxylic acid anhydride *	20.2	272	272(55), 200(100), 100(65)
9,10-dihydrobenzo(a)pyrene-7(8H)-one	21.5	270	271(20), 270(100), 214(73), 213(45), 107(52)
Benzo(a)pyrene quinone (1) *	23.9	282	283(23), 282(100), 255(23), 254(100), 226(36), 225(23), 224(34), 113(48), 112(46)
" (2) *	25.1	282	283(21), 282(100), 254(48), 226(39), 224(23), 113(44), 112(38)
" (3) *	25.4	282	283(23), 282(100), 254(35), 226(35), 224(22), 113(42), 112(34)
Group III			
Heneicosane	13.0	296	85(21), 71(38), 57(69), 43(100), 41(54)
Docosane	14.0	310	85(24), 71(37), 57(71), 43(100), 41(53)
Tricosane	14.9	324	85(24), 71(39), 57(76), 43(100), 41(52)
Tetracosane	15.7	338	85(20), 71(42), 57(69), 55(21), 43(100), 41(52)
Pentacosane	16.6	352	85(22), 71(47), 57(74), 43(100), 41(52)
Hexacosane	17.4	366	85(20), 71(42), 57(75), 43(100), 41(42)
Heptacosane	18.3	380	85(26), 71(40), 57(81), 55(24), 43(100), 41(48)
Octacosane	19.4	394	85(21), 71(40), 57(74), 43(100), 41(40)
Nonacosane	20.6	408	85(26), 71(43), 57(71), 55(23), 43(100), 41(41)
Triacontane	22.3	422	85(25), 71(40), 57(82), 55(23), 44(21), 43(100), 41(45)

* 参考文献³⁾

Group I



Group II



Group III

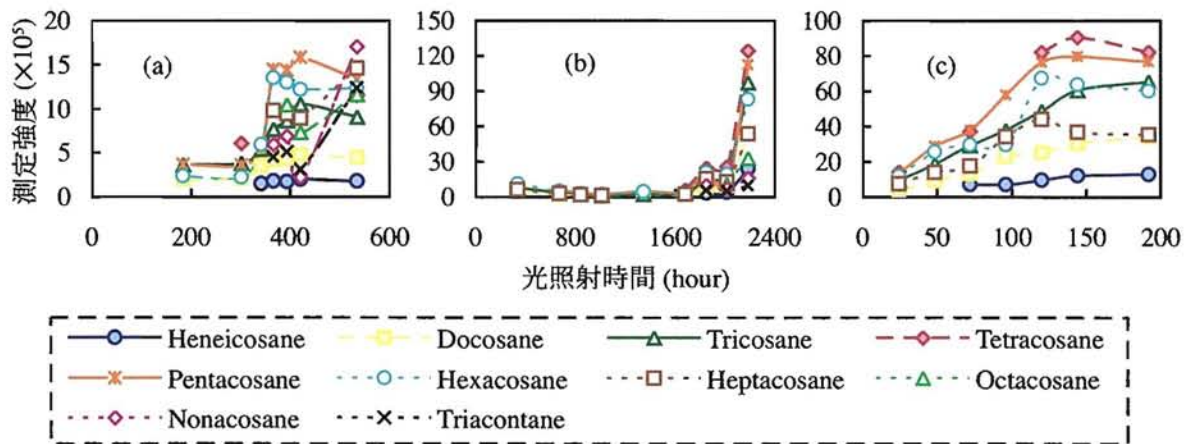


図 6.5 光照射時間ごとの B(a)P 光分解生成物の測定強度
 : (a)太陽光, (b)高圧水銀ランプ, (c)ブラックライト

Group II は、太陽光および高圧水銀ランプ照射下では、一時的な測定強度の減少が見られ、その後に増加する傾向が確認された。また、ブラックライト照射下では、測定強度が単調に増加する傾向が確認された。いずれの光源においても一種類の B(a)P キノン（保持時間：23.9min）が、他の生成物に比べて非常に強い測定強度を示した。また、ケトン類や無水ジカルボン酸化合物は、B(a)P キノンほど強い強度は示さず、ほぼ一定の測定強度で推移していることが確認された。Group II に属する化合物群の多くが B(a)P の減少に相反して増加傾向を示すことから、光化学的に安定であることが示唆された。

Group III は、それぞれの光源により異なった傾向が確認された。太陽光照射下では、保持時間の近い化合物群ごとにそれぞれ特徴的な測定強度の傾向が確認された。保持時間の短いヘンエイコサンとドコサンは、ほぼ一定の測定強度で推移し、トリコサンからヘキサコサンまでは、急激な測定強度の増加の後に一定で推移する傾向を示した。保持時間の長いヘプタコサンからトリアコンタンまでは、光照射約 370 時間以降に生成が確認され、測定強度が増加する傾向を示した。また、高圧水銀ランプ照射下では、ほぼ全ての生成物において光照射約 2000 時間以降から急激に測定強度が増加する傾向が確認され、ブラックライト照射下では、時間とともに測定強度が単調増加する傾向が確認された。Group III に属する化合物群の生成過程は、光照射時間の経過とともに保持時間の長い化合物のピーク強度が増加する傾向が認められたことから、B(a)P 環開裂生成物の光照射により生じたアルキルラジカルの再結合により長鎖状となることが示唆された。

いずれの分解生成物も太陽光照射下において弱い測定強度を示し、他の光源に比べて低濃度であることが示唆された。また、照射時間の経過に伴い単調増加傾向を示す分解生成物においても、それらの測定強度が B(a)P の 10^{-1} ~ 10^{-4} オーダーであることから、大気環境中に実際に存在する場合も極めて微量であると推察される。

6.3 B(a)P 光分解反応のモデルシミュレーション

6.3.1 シミュレーション方法

GC-MS の解析結果から、B(a)P キノン類のように同じ質量スペクトルを有する構造異性体の生成が確認された。そのうちの一種類は非常に測定強度が強く、B(a)P 光分解生成物の主成分の一つといえる。その異性体構造を同定するためには B(a)P の光化学反応による反応部位を特定することが必要であり、また、主生成物を同定するとともに生成過程を検討することで、B(a)P の光分解過程の解明に繋がるものと考えられる。

一般に光化学反応は、次の 3 つの過程に大別される。

- ① 光励起分子を生成する光吸収過程
- ② 反応中間体の生成と消失過程
- ③ 最終生成物の生成過程

反応系を検討するためには、②の過程における反応中間体や遷移状態を調べる必要があるが、これらの存在時間は非常に短く、反応系内で直接確認することが困難である¹²⁾。

そこで、B(a)P 光分解生成物の主成分と考えられる B(a)P キノンの生成過程をモデルとして、半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC2002 (FUJITSU, WinMOPAC3.5)によりモデルシミュレーションを行った。半経験的分子軌道法は、実験に基づいてパラメータを作成し、実験結果を再現する値を効率的に計算できるように理論式を変更しているため、パラメータを用いることによって非経験的 (*ab initio*) 手法よりも計算を簡略化でき、大規模な分子の計算を可能としている¹³⁾。また、MOPAC2002 では、分子構造の情報と計算キーワードの入力によって結果をグラフィック表示することが可能である。

表 6.3 に MOPAC2002 により得られるデータ項目を示す¹⁴⁾。

計算方法は、MOPAC に含まれるハミルトニアンのうち比較的精度が高く、使用例の多い PM3 (Parametric Method 3) 法を用いた¹⁵⁾。

表6.3 MOPAC2002 のデータ項目

-
1. 最適化構造（結合距離・結合角・二面体角）、エネルギー、電子密度（基底・励起）
 2. 遷移状態の構造、エネルギー、電子密度
 3. 励起状態の構造、エネルギー、電子密度（吸収スペクトル）
 4. 反応性の予測（HOMO-LUMO相互作用・エネルギー分割（弱い結合））
 5. ポテンシャル超曲面、反応座標の追跡（固有反応座標・動的反応座標）、反応速度定数
 6. 超分極率（非線型光学材料）
 7. 基準振動（赤外スペクトル）、熱力学的量（エントロピー・エンタルピー等）
 8. 双極子モーメント、分極率、光学的性質、分配係数、ヤング率
 9. 固有値、固有スペクトル（イオン化ポテンシャル・電子親和力・フロンティア電子密度・電荷）
 10. 分子間相互作用（水素結合・疎水相互作用・芳香環・錯体）
 11. エネルギー評価（安定異性体間・各種安定構造・結合・分割）
 12. 項間交差構造の探索
-

6.3.2 生成熱の計算

生成熱は、物質の熱力学的安定性を評価する一つの指標である。一般に反応は、生成熱が最も高く不安定な遷移状態を経て、原系より生成熱が低く安定した生成系へと変化する。そのため、分解生成物は B(a)P より生成熱が低く、熱力学的に安定している化合物であると考えられる。

図 6.6 に原系である B(a)P と B(a)P キノン類の最適化構造と生成熱を示す。生成熱は、それぞれの最適化構造状態で計算した。B(a)P の生成熱は 81.4kcal/mol と計算され、B(a)P キノン類はいずれの異性体とも 20kcal/mol 以下の低い生成熱を示し、非常に安定性の高い化合物であることが示唆された。

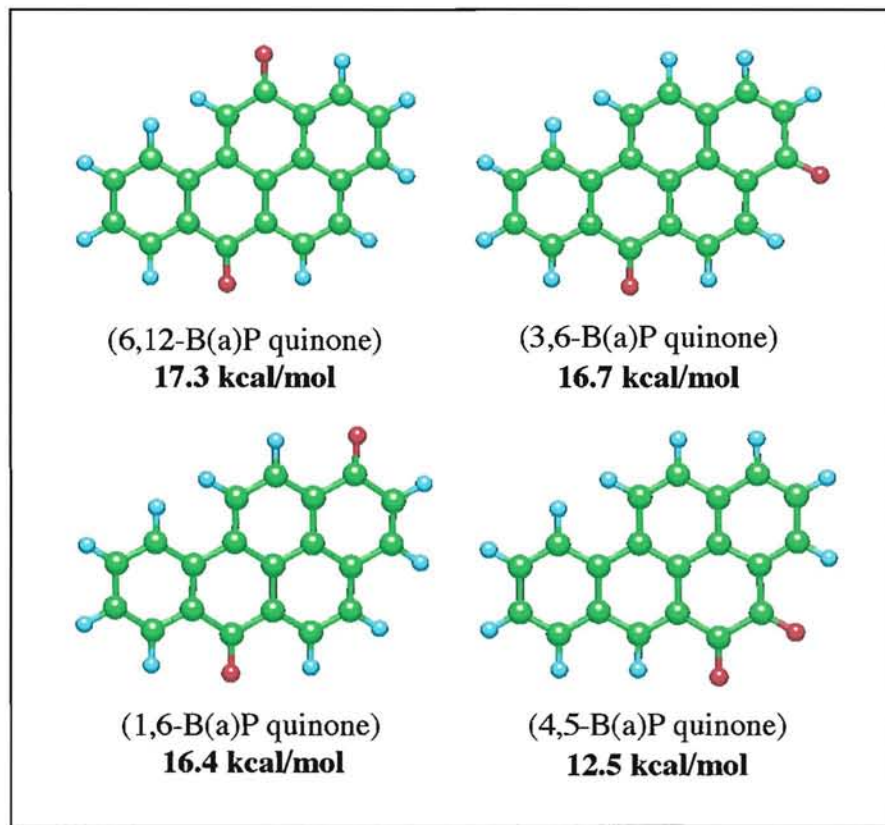
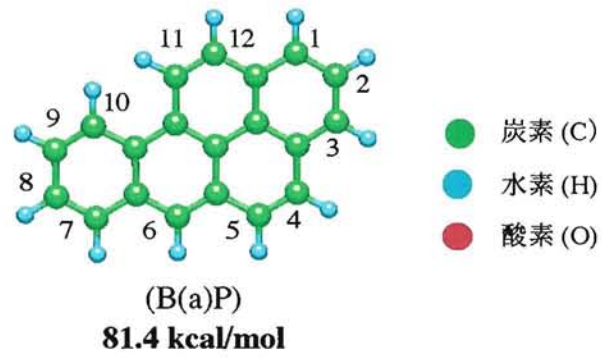


図6.6 B(a)PおよびB(a)Pキノン類の最適化構造及び生成熱

6.3.3 フロンティア電子密度の計算

分子が反応する際に関与するのは、特定の原子あるいは官能基周辺にのみ大きな広がりをもつ軌道である。したがって、分子の反応性を検討する上で最も重要なことは、反応点あるいは反応中心の化学的および物理的性質を評価することである¹⁶⁾。反応性を比較する反応性指数の一つにフロンティア電子密度がある。フロンティア電子密度は、反応の際に重要な役割を果たすとされるフロンティア電子軌道の固有ベクトルから算出したものである。B(a)P 光分解生成物の主成分である B(a)P キノンの酸素原子結合部位は、B(a)P 光化学反応が最も起こり易い原子上であると推定される。そこで、B(a)P を構成する原子のフロンティア電子密度から各原子の反応性指数を算出した。フロンティア軌道理論において1つの分子内で反応が起こる位置は、各反応ごとに次の(6.1)、(6.2)、(6.3)式のように定義されている¹⁷⁾。

- ①「求電子的反応の場合、基底状態における最高被占軌道 (HOMO) に属する2個の電子密度 $2(C_{\text{HOMO},r})^2$ が最も大きい位置」

$$f_r^{(E)} = 2(C_{\text{HOMO},r})^2 \quad (6.1)$$

- ②「求核的反応の場合、基底状態における最低空軌道 (LUMO) に求核種からもらうはずの2個の電子を配置したときの仮想的なその電子密度 $2(C_{\text{LUMO},r})^2$ が最も大きい位置」

$$f_r^{(N)} = 2(C_{\text{LUMO},r})^2 \quad (6.2)$$

- ③「ラジカル的反応の場合、①および②の2つの軌道のそれぞれに電子が1つずつ配置されたとき、その2個の電子密度の和が最も大きい位置」

$$f_r^{(R)} = (C_{\text{HOMO},r})^2 + (C_{\text{LUMO},r})^2 \quad (6.3)$$

図 6.7 に B(a)P の分子軌道計算結果の一部を示す。Root NO.は、エネルギー準位の低い順から数えた分子軌道の通し番号である。固有値 (EIGENVALUE) は、各分子軌道のエネルギー準位であり eV 単位で示されている。固有値の下欄の固有ベクトルは、各分子軌道の LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 係数であり、分子軌道に対する原子軌道の寄与を表している^{16,17)}。

図 6.8 に B(a)P の HOMO と LUMO の分子軌道を示す。B(a)P の HOMO と LUMO において水素の固有ベクトルはすべて 0 であり、電子は炭素上に分布していることがわかる。

表 6.4 に B(a)P のフロンティア電子密度を示す。求電子的、求核的、ラジカル的反応のいずれの場合を想定しても、B(a)P のフロンティア電子密度は IUPAC による 6 位の炭素上が最も大きい値として計算された。つまり、B(a)P とイオン種およびラジカル種との反応は、6 位の炭素上で起こり易いことが推測された。

B(a)P'.out - メモ帳

ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)

EIGENVECTORS

Root No.	38	39	40	41	42	43	44	45
	35a'	4a''	36a'	5a''	6a''	7a''	8a''	9a''
固有値→	-12.312	-12.185	-11.765	-10.831	-10.401	-9.925	-9.636	-8.901
							↓固有ベクトル	
S C 1	0.0173	0.0000	0.0022	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 1	-0.1718	0.0000	-0.1991	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 1	-0.1674	0.0000	0.1566	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 1	0.0000	-0.3388	0.0000	0.1841	-0.2542	-0.0257	0.1094	-0.2650
S C 2	0.0100	0.0000	-0.0011	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 2	0.1613	0.0000	0.2038	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 2	0.2186	0.0000	-0.1346	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 2	0.0000	-0.2710	0.0000	0.0753	-0.1033	0.3956	-0.0642	-0.2938
S C 3	0.0025	0.0000	-0.0049	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 3	0.0000	0.0000	0.1717	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

HOMO LUMO

Root No.	46	47	48	49	50	51	52	53
	10a''	11a''	12a''	13a''	14a''	15a''	16a''	17a''
	-8.042	-1.221	-0.482	0.147	0.422	0.761	1.087	2.047
S C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 1	0.2794	0.2802	0.2649	-0.1206	0.0399	0.2483	-0.1811	-0.3393
S C 2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 2	0.1480	0.1496	-0.2966	-0.0719	0.3892	-0.1318	0.0706	0.2756
S C 3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 3	-0.0186	0.0181	-0.2629	-0.0719	-0.4938	-0.0537	-0.1026	-0.0088
S C 4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 4	0.0897	0.0883	0.3397	-0.1852	0.1290	0.2677	-0.1681	0.0240
S C 5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Px C 5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Py C 5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pz C 5	-0.2874	0.2884	-0.0441	-0.0861	0.2887	-0.3506	0.0167	-0.2360

図6.7 B(a)Pの分子軌道計算結果の一部

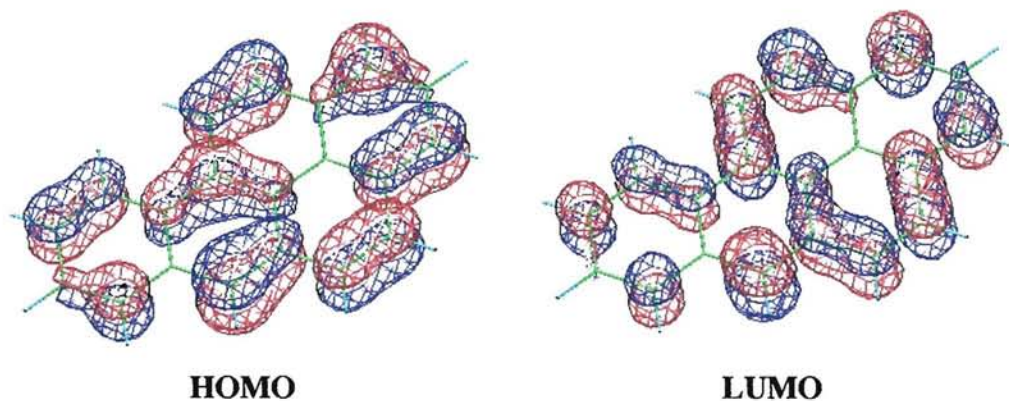


図6.8 B(a)PのHOMOとLUMOの分子軌道

表6.4 B(a)P炭素原子のフロンティア電子密度

炭素No.	求電子反応	求核反応	ラジカル反応
1C	0.191	0.193	0.192
2C	0.013	0.014	0.013
3C	0.165	0.166	0.165
4C	0.134	0.132	0.133
5C	0.143	0.139	0.141
6C	0.329	0.331	0.330
7C	0.103	0.102	0.102
8C	0.015	0.014	0.014
9C	0.097	0.099	0.098
10C	0.070	0.068	0.069
11C	0.078	0.078	0.078
12C	0.165	0.166	0.166

6.3.4 遷移状態の計算

化学反応がいかなる反応系で進行しようとも、系はエネルギー的に不安定な遷移状態を経由する。つまり、遷移状態の構造が確認できれば、生成物の構造を推定することが可能となる。フロンティア電子密度の結果から B(a)P の 6 位の炭素上を第一反応点と定めて、B(a)P キノンが生成する反応系の遷移状態を計算した。

図 6.9 に MOPAC による遷移状態構造を推定する一般的な計算方法のフローチャートを示す¹⁸⁾。B(a)P キノンは、結晶構造上 B(a)P の 2 つの水素原子が酸素原子に置換された化合物で表される。B(a)P への酸素供給物質は酸素分子 (O_2) と想定して計算を行った。

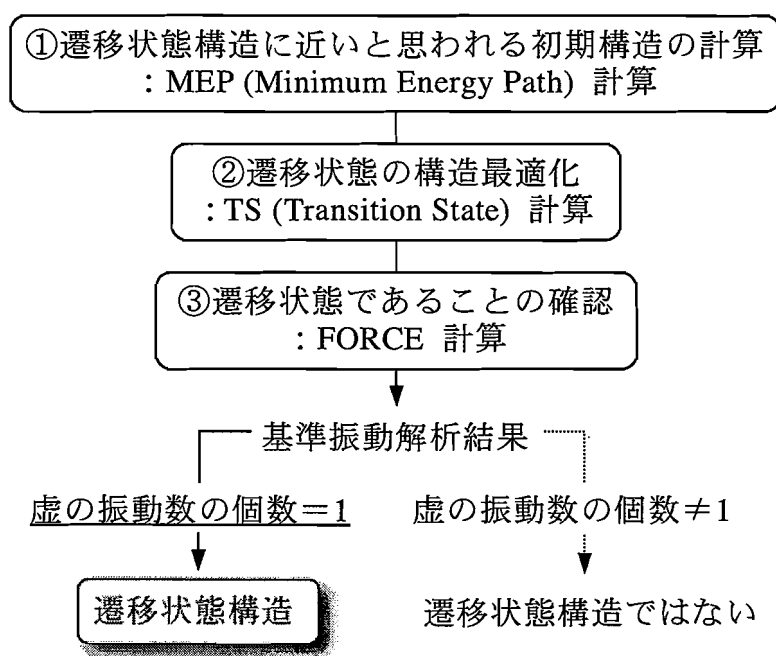


図 6.9 MOPACによる遷移状態構造を推定する一般的な計算方法のフローチャート

B(a)P と O_2 の分子間距離を 1.5 \AA から 1.0 \AA まで 0.1 \AA ずつ接近させ、MEP (Minimum Energy Path) 計算により各分子間距離でのエネルギー変化を追跡した。

図 6.10 に B(a)P と O_2 の近接状態における構造変化を示す。遷移状態は、反応系の中で最もエネルギーの高い不安定な状態であるため、MEP 計算で最大エネルギーを示した分子間の状態、すなわち 1.0 \AA の距離に位置した状態が遷移状態構造と予想された。MEP 計算により得られた構造を基に TS (Transition State) 計算で構造最適化を行い、FORCE 計算による振動解析結果から遷移状態の確認を行った。力の定数は、ヘシアン行列で表され、振動数は力の定数の平方根に比例して計算されるため、負の力の定数の個数は虚の振動数の個数に一致する。虚の振動とは、伸びる方向に力がかかる振動をいう。

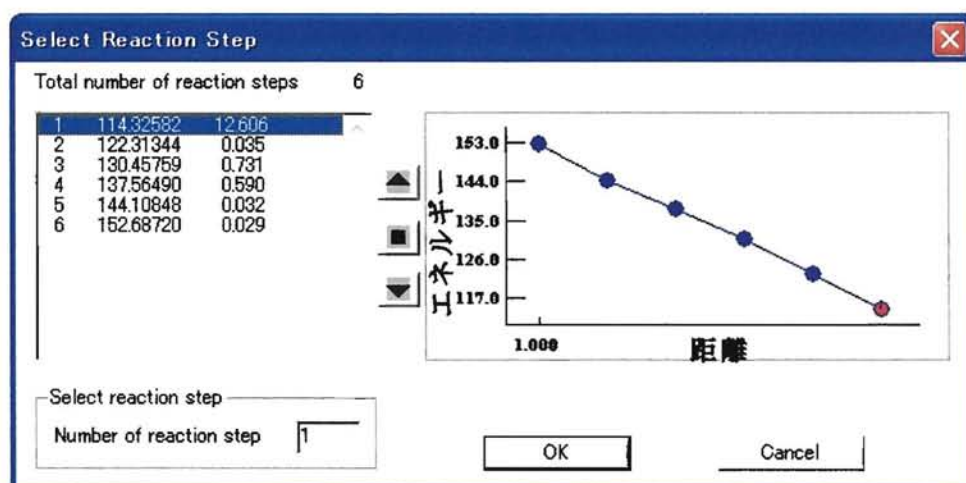
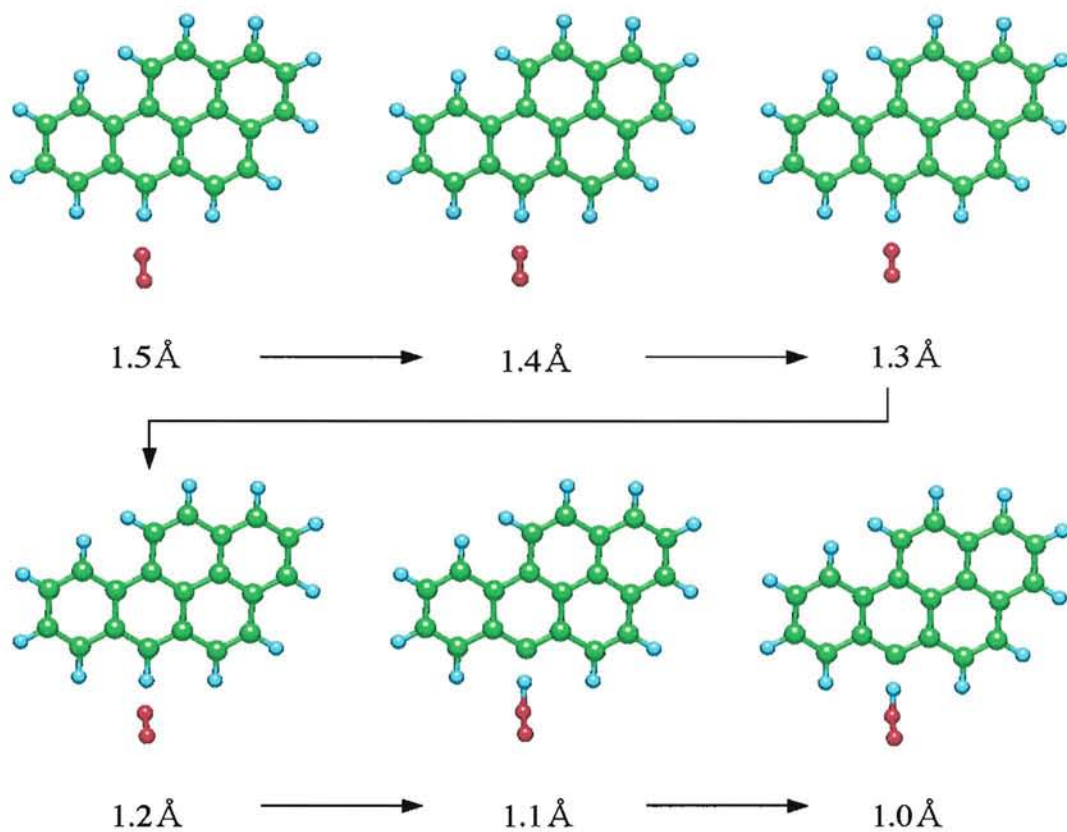


図6.10 B(a)PとO₂の近接状態における構造およびエネルギー変化

図 6.11 に反応座標とエネルギーの関係を示す。遷移状態の振動は、反応座標方向にただ一つだけ虚の振動（鞍点）を持つため、基準振動解析を行い、虚の振動数がただ一つだけ確認されれば、その構造は虚の振動方向への構造変化の遷移状態ということになる^{18, 19)}。

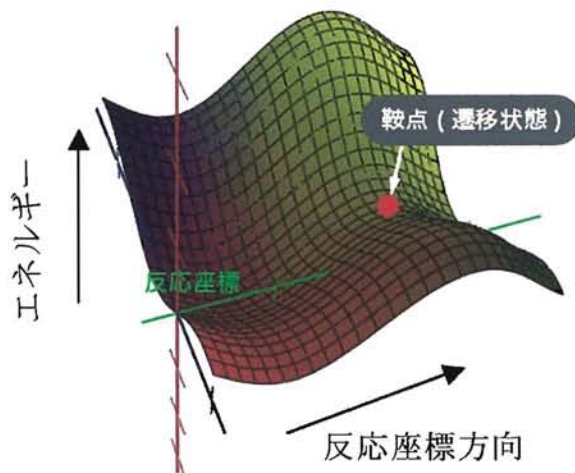
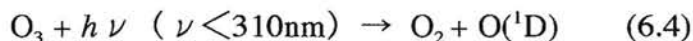


図 6.11 反応座標とエネルギーの関係¹⁹⁾

B(a)P と O₂ の近接状態における基準振動解析の結果、基準振動はすべて正の値であり、B(a)P 構造に変化が見られないことから、想定した反応系は進行しないことが推測された。

B(a)P と O₂ の接近のみでは未反応という計算結果が得られたため、光照射による B(a)P ラジカルの発現、引き続く O₂ との反応という二段階の反応過程を想定して計算を試みた。

大気環境下では、オゾン (O₃) の光分解 ((6.4)式) によってできた励起状態の一重項酸素原子 (O(¹D)) と水蒸気との反応 ((6.5)式) によって、OH ラジカルが生成することが知られている²⁰⁾。



第一段階目の反応として、大気中での生成が確認されている OH ラジカルと B(a)P との反応により B(a)P ラジカルが生成するかどうか検討した。前述の方法と同様に B(a)P ラジカルの 6 位の炭素上を第一反応点と定め、OH ラジカルを 0.1 Å ずつ接近させて MEP 計算を行い、最大エネルギーとなった分子構造を基に TS 計算で構造最適化を行った。

図 6.12 に TS 計算で求められた最適化構造を示す。炭素 (6 位) - 水素間距離は 2.94 Å と計算され、B(a)P の 6 位の水素が引き抜かれたラジカル構造が示された。FORCE 計算による振動解析の結果、4 つの虚の振動数が確認された。複数の

虚の振動数が確認されたということは、この構造は遷移状態ではない。ただし、反応系と生成系を繋ぐエネルギーの低い鞍点が複数存在する結果であることから、この構造は反応過程の中間状態である可能性が示唆され¹⁸⁾、B(a)P ラジカルの生成は十分に起こり得ると推察された。

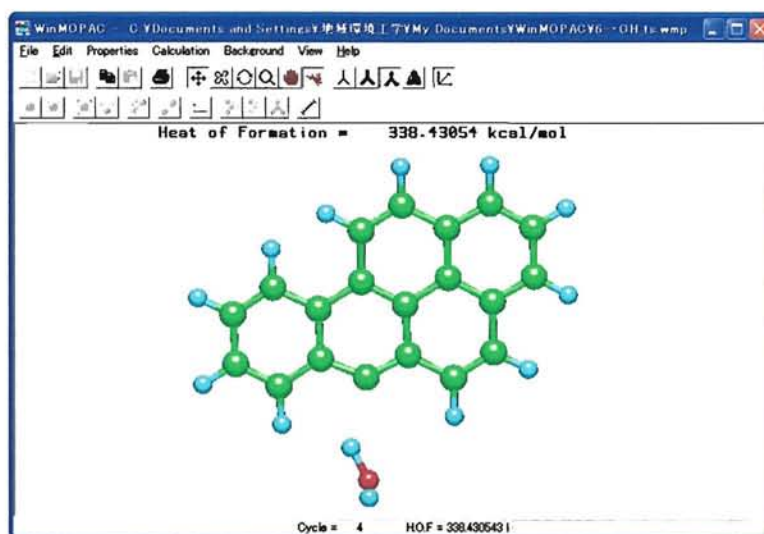


図6.12 TS計算で求められた最適化構造

第二段階目の反応として、B(a)P ラジカルと O_2 との反応について計算を行った。前述の方法と同様に B(a)P ラジカルの 6 位の炭素上を第一反応点と定め、B(a)P ラジカルと O_2 との分子間距離を 1.8\AA から 0.5\AA まで 0.1\AA ずつ接近させて MEP 計算を行った。

図 6.13 に B(a)P ラジカルと O_2 の近接状態における構造変化を示す。B(a)P ラジカルと O_2 の分子間距離が 1.5\AA まで接近した時点で、B(a)P ラジカルの 6 位の炭素と酸素原子との結合が確認された。さらに、 1.0\AA まで接近すると、他方の酸素原子が 1 位の炭素と結合し、 $O-O$ 結合の切断が確認された。また、 0.7\AA まで接近すると $C-C$ 結合が切断され、B(a)P 骨格の開裂が起こる計算結果が得られた。

図 6.14 に TS 計算で求められた最適化構造、図 6.15 に FORCE 計算による基準振動解析結果を示す。B(a)P 骨格における 1、6 位の炭素と酸素原子が結合した構造が示された。炭素 (6 位) - 酸素間距離は 1.19\AA 、炭素 (1 位) - 酸素間距離は 8.35\AA と計算された。基準振動解析の結果、ただ一つの虚の振動数 (-93.5cm^{-1}) が得られ、遷移状態であることが確認された。

GC-MS による分析結果と MOPAC による分子軌道計算結果によると、クロマトグラムにおいて最も強い測定強度が確認された B(a)P キノンは、1,6-B(a)P キノンと推測される。

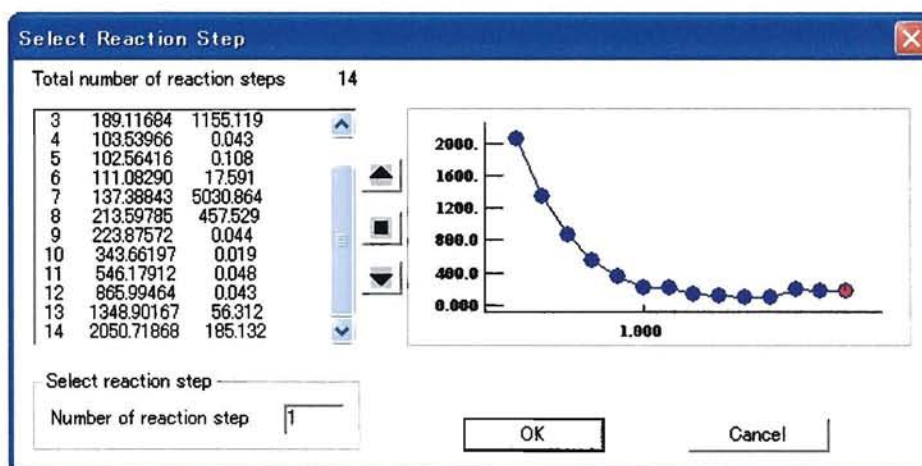
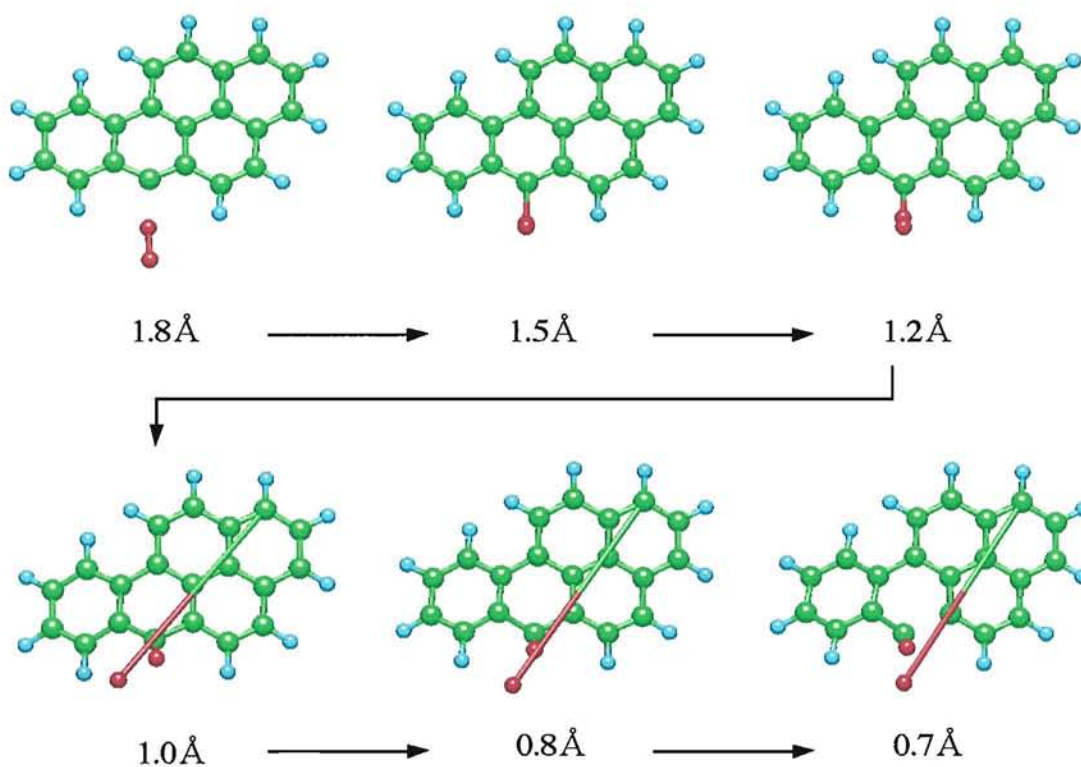


図6.13 B(a)PラジカルとO₂の近接状態における構造およびエネルギー変化

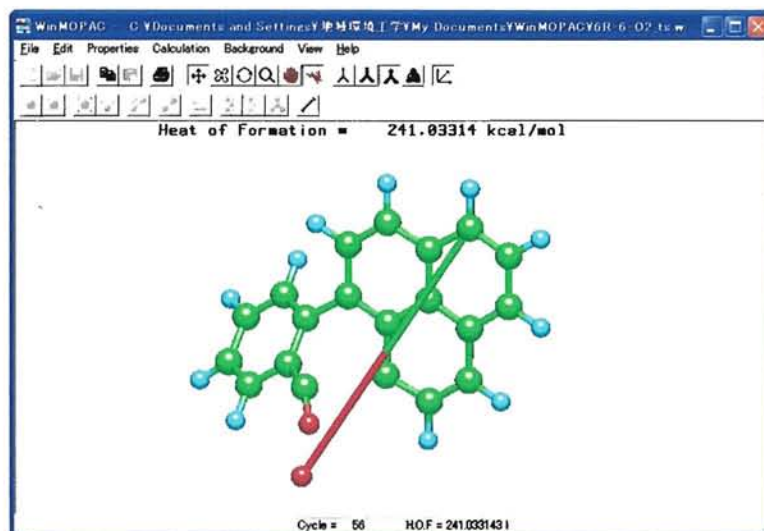


図6.14 TS計算で求められた最適化構造

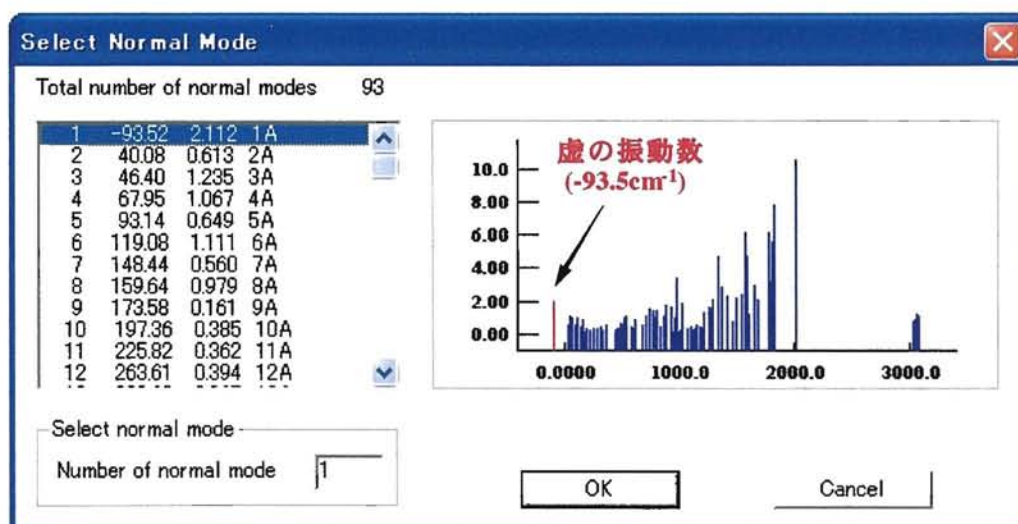


図6.15 FORCE計算による基準振動解析結果

図 6.16 に 1,6-B(a)P キノン生成過程における生成熱の推移を示す。光照射により発生したラジカル種と B(a)P との反応による B(a)P ラジカルの生成、引き続く O₂ との反応により、1,6-B(a)P キノンが生成する反応過程が推定された。

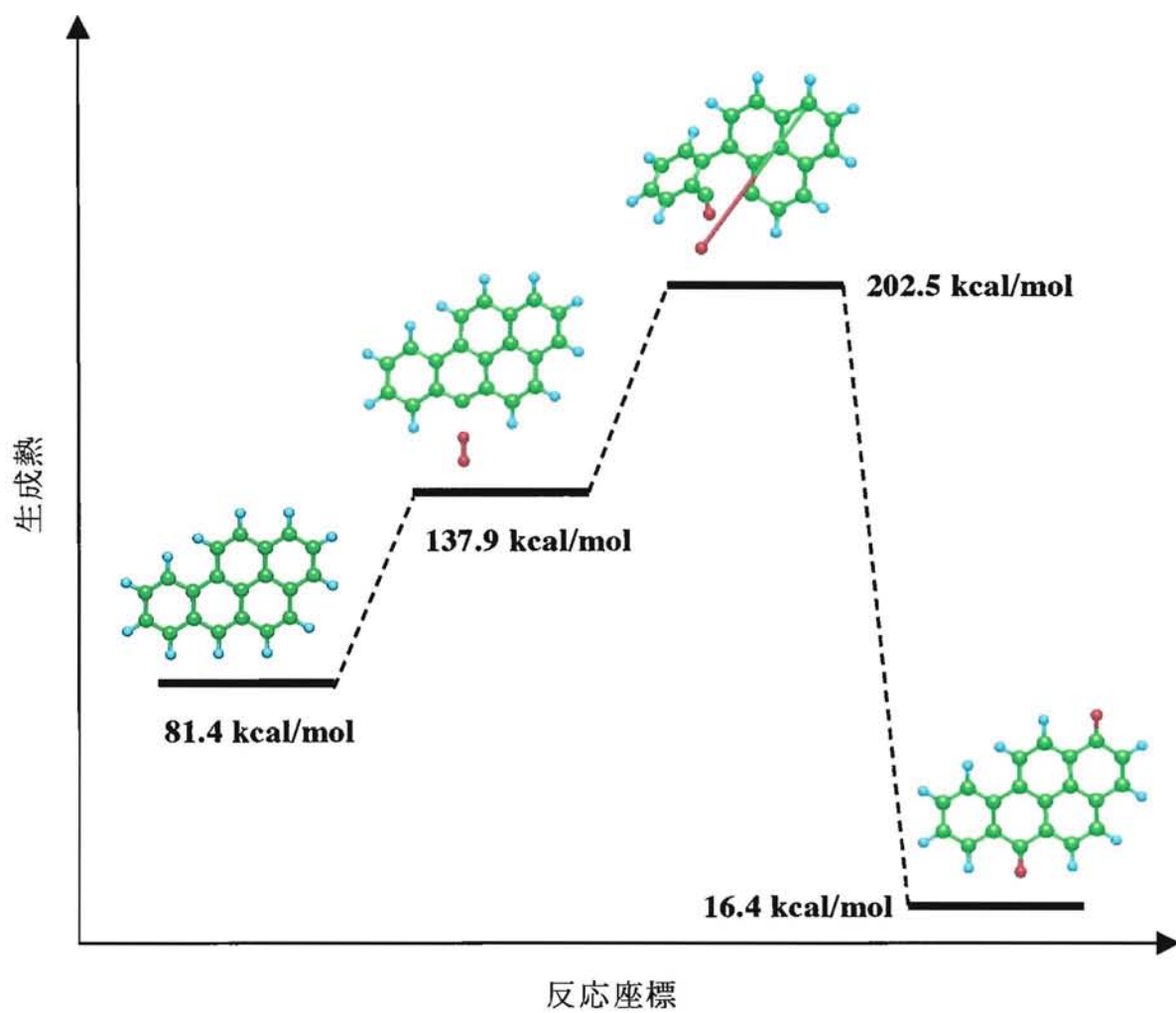


図6.16 1,6-B(a)Pキノン生成過程における生成熱の推移

6.4 結言

本章では、紫外線強度や波長域の異なる様々な光源を用いて光照射を行い、B(a)P 光分解生成物の同定と時間的挙動の検討、さらには B(a)P の光分解過程をコンピュータシミュレーションにより理論的に検討した。本章で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 太陽光照射下における B(a)P 光分解生成物は、人工光源下に比べて化合物数が少なく、かつ低濃度であることが明らかとなった。
- (2) B(a)P 光分解生成物として、ピレン・クリセンなどの多環式炭化水素化合物、キノン類・ケトン類・無水ジカルボン酸と推測される含酸素化合物、ドコサン・ヘキサコサンなどの直鎖状アルカン類が確認された。
- (3) B(a)P 光分解生成物である多環式炭化水素化合物は、照射時間の経過とともに減少するか一定で推移する傾向が確認され、生成物の更なる光分解が示唆された。また、含酸素化合物は、ほとんどの生成物で増加する傾向が示された。直鎖状アルカン類は、構成炭素数の多い化合物ほど増加する傾向が認められ、光照射により生じたアルキルラジカルが再結合し、長鎖状となることが推測された。
- (4) フロンティア電子密度から、B(a)P の反応は 6 位の炭素上で起こりやすいという計算結果が得られた。
- (5) 半経験的分子軌道計算において、B(a)P ラジカルと酸素分子の反応により、1,6-B(a)P キノンの生成過程が推測され、GC-MS により最も強い測定強度を示した B(a)P キノンは、1,6-B(a)P キノンと確認された。

参考文献

- 1) 稲津晃司・小林孝彰・久松由東：粒子担体上のベンゾ(a)ピレンとクリセンの二酸化窒素-空気雰囲気下における気-固不均一光反応速度と生成物分布に及ぼす担体の影響, *日本化学会誌*, **5**, 385-388 (1997)
- 2) T. Nielsen: Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons toward Nitrating Species, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 157-163 (1984)
- 3) J. Konig, E Balfanz, W. Funcke and T. Romanowski: Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particle Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 599-603 (1983)
- 4) T. Ramdahl: Polycyclic Aromatic Ketones in Environmental Samples, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 666-670 (1983)
- 5) B. D. Tebbens, M. Mukai and J. F. Thomas: Fate of Arenes Incorporated with Airborne Soot: Effect of Irradiation, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **32**, 332-334 (1973)
- 6) C. R. Raha, L. K. Keefer and J. Loo: Spectral and Other Properties of Some Oxygenated Derivatives of Benzo(a)pyrene, *J. Chem. Eng. Data.*, **18**, 365-372 (1971)
- 7) H. L. Falk, I. Markul, P. Kotin and A. Miller: Aromatic Hydrocarbons IV. Their Fate Following Emission into the Atmosphere and Experimental Exposure to Washed Air and Synthetic Smog, *A.M.A. Arch. Ind. Health.*, **13**, 13-17 (1956)
- 8) J. Jager: Identification and Determination of Benzo(a)pyrene Quinones by Means of Fluorescence Spectrography at -197°C . Application to Air Pollution Analysis, *Z Anal. Chem.*, **255**, 281-284 (1971)
- 9) R. C. Pierce and M. Katz: Chromatographic Isolation and Spectral Analysis of Polycyclic Quinones Application to Air Pollution Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 45-51 (1976)
- 10) 三共電気株式会社ホームページ : <http://www.sankyo-denki.co.jp/bunpu.htm> (2004)
- 11) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木 峻・益子洋一郎・山本修 訳 : 有機化合物のスペクトルによる同定法 (第4版), 5-19, 東京化学同人 (1983)
- 12) 日本化学会 : 第4版実験化学講座 11—反応と速度—, 201-228, 丸善 (1993).
- 13) MOPAC 2002 FAQ ホームページ : http://venus.netlaboratory.com/material/messe/winmopac/mopac_mosf_faq/mopac/index.html (2002)

- 14) Win MOPAC3.0 ユーザーズガイド, 111, FUJITSU (2000)
- 15) 平野恒夫・田辺和俊 編：分子軌道法 MOPAC ガイドブックス3 訂版一, 14-34, 海文堂 (1998)
- 16) 藤本 博：有機反応軌道入門—フロンティア軌道の新展開—, 15-129, 講談社 (1998)
- 17) CCS 研究会：よくわかるコンピュータケミストリー—基礎と応用—, 30-42, 化学工業日報社 (1993)
- 18) 同 15), 187-193, 海文堂 (1998)
- 19) port:3016 ホームページ：<http://3016.net/index.htm> (2004)
- 20) 秋本 肇・河村公隆・中澤高清・鷺田伸明編：対流圏大気の化学と地球環境, 63-73, 学会出版センター (2002)

第7章 結論および今後の展開

7.1 結論

2005年2月に京都議定書が発効され、先進国を中心とした世界各国により温室効果ガスの削減が本格的に行われることとなった。我が国では、2002年6月に京都議定書に締結したものの、1997年に京都議定書が採択されてから今日まで温室効果ガスの排出量は増加しており、自国の削減努力のみでは1990年台のレベル（2003年度では8.0%増¹⁾を達成することが現実問題として厳しい状況となっている。このように、我々が生活する大気環境は、何も取り組みを行わなければどんどん悪化する方向へ進むことは明白であり、大気環境を保全し、健康が保護されるレベルを維持し続けるためには、国策や企業の努力のみならず、国民一人一人が環境問題を自覚することが改善への第一歩になることは間違いない。そのためにも、発生源対策を強化するのはもちろんのこと、現状の大気環境状態を一人一人が把握していくことが必要不可欠である。

本研究は、第1章で述べたとおり、住民一人一人が自分の住んでいる場所の大気環境をいかにして把握するかを念頭に置きながら、住民サイドに立った“簡易的な多点での大気中粒子状物質およびB(a)Pの大気モニタリング法”を提案し、測定値が“大気環境指標”として信頼できるものかどうかを検証することで、様々な生活空間における大気環境評価の基礎的データの提供を終局的な目的として研究を進めてきた。各章は、その目的を達成するために順を追った構成となっており、それぞれ「簡易モニタリング法の提案（第2、3章）」、「モニタリングに影響を及ぼす因子の検討（第4章）」、「B(a)Pの光分解挙動の実験的検討（第5章）」、「B(a)Pの光分解生成物の同定と光分解反応のモデルシミュレーション（第6章）」について詳述してきた。以下に、本研究で得られた結論を各章ごとに要約する。

第2章では、“簡易的な多点での大気モニタリング材”として道路沿道に植栽されている“街路樹の葉”を提案し、大気環境指標としての有効性について検討した。大気中粒子状物質やB(a)Pの吸着能力には、葉の形状や性質が大きく関与することが明らかとなり、寄与度合いを定量的に評価する重回帰分析の結果、葉の『粘着性』の寄与が最大となることが明らかとなった。『粘着性』を有し、多点でのモニタリングを可能とするための植栽分布を持つ街路樹として“リュウキュウツツジ”が最適である結論に達した。また、多点モニタリングを行う際の採取方法や対象となるモニタリング期間などの諸条件を検討した結果、「6mm/day以上の降雨が確認されてから3日後に採取した測定値が、採取日を含む月の相対的な代表値と見なすことができる。」という結論が得られた。

第3章では、“街路樹の葉”以上にモニタリング地点やモニタリング時期の自

由度が大きい“簡易型モニタリング材”を提案し、大気環境指標としての有効性について検討した。安価で入手の容易な素材によるモニタリング材としての適正（捕集能力・耐久性・扱い易さ）を検討した結果、総合的に“マイクロ繊維シート”が最適である結論に達した。また、多点モニタリングを行う際の設置や採取方法、対象となるモニタリング期間などの諸条件を検討した結果、「発生源方向あるいは卓越風方向に対面して7日間設置した測定値が、その期間の大気中SPM濃度およびB(a)P濃度の相対的な指標値と見なすことができる。」という結論が得られた。

第4章では、第2、3章で得られた両モニタリング法を比較し、それぞれのモニタリング法に影響を及ぼす因子について検討した。両モニタリング法による大気環境状態の反映の程度を統計的に評価し、両モニタリング法が大気環境指標としての信頼性を高めるために考慮すべき因子の抽出、モニタリング法としての補足や修正点について考察した。それぞれの方法による定期モニタリングの結果、粒子状物質については、簡易的な大気環境指標として概ね評価できると判断された。しかしながらB(a)Pについては、大気環境指標として評価するのは早計であり、大気中および各モニタリング材捕集面でのB(a)Pの動態を解明する必要があると結論づけられた。また、両モニタリング法に影響を与える因子は、『交通因子』はもちろんのこと、『降雨』、『日射』、『距離』であることが重回帰分析の結果から明らかとなり、これらの補正を行うことがモニタリング法としての信頼性を高めることに繋がると考察された。

第5章では、提案したモニタリング法の大気環境指標としての信頼性を高めるために、B(a)Pの反応性、特に光分解反応性について標準物質を用いた実験を行い、モニタリング法への適用について検討した。液相および気-固相におけるいずれのB(a)P光分解反応ともに1次反応速度式で近似されることが明らかとなった。B(a)Pの光分解速度には、エネルギーの大きな短波長域の太陽光照射強度や水分が大きく関与することが示され、第4章の重回帰分析結果により得られた『日射』や『降雨』が、B(a)Pのモニタリング結果に影響を与えることが裏付けられた。日照時間を時間軸に用いた光分解速度式を、モニタリング実測データに考慮したB(a)P量は、大気中B(a)P濃度の絶対量とはならないが、相対的な大気中B(a)P濃度指標として有効であるという結論が得られた。

第6章では、B(a)Pの光分解生成物を同定し、分解生成物の生成過程について検討した。同定および推定されたものだけでも、「多環式炭化水素化合物」、「多環式含酸素化合物」、「直鎖状アルカン」の3種の化合物群に分類されることが明らかとなり、1,6-B(a)Pキノンが主分解生成物であることが実験および分子軌道計算により結論づけられた。

各章ごとの結論を総括した『大気中粒子状物質およびベンゾ(a)ピレンの簡易多点モニタリング法の開発に関する研究』の成果として、複雑な装置や電源を必要

とせず、“誰”でも“どこ”でもサンプリングが可能な、大気環境状況の指標となる簡易多点モニタリング法を確立した。

図 7.1 に簡易多点モニタリング法のフローチャートを示す。

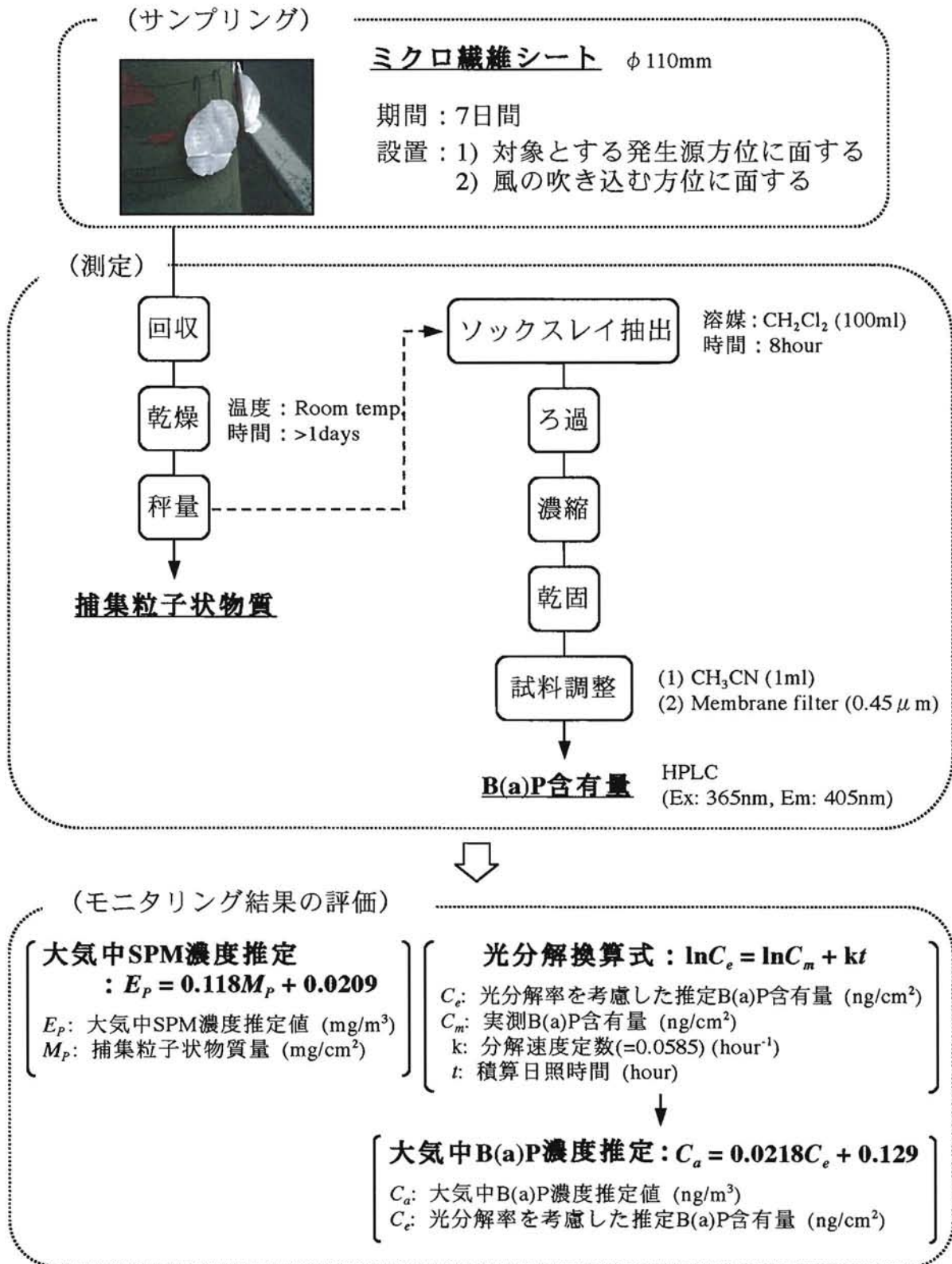


図7.1 簡易多点モニタリング法の測定フローチャート

7.2 今後の展開

7.1 節でも触れたが、本研究のベースとなっているテーマは、“住民サイドに立った簡易的な多点での大気モニタリング法の開発による、様々な生活空間における大気環境評価の基礎的データの提供”である。本研究の成果として、第 2、3 章で提案した「住民サイドに立った簡易的な多点での大気モニタリング法」は、B(a)P の測定に関しては専用の測定機器に頼らざるを得ないため誰しものが判断できる状態にはないが、“モニタリング”という観点でいえば、サンプリングを依頼して、測定結果を提供することが可能な住民参加型のモニタリング方法として、方向性が確立されたといつてよい。しかしながら、モニタリングの精度や信頼性の点では絶対量による評価が行えないために、住民参加による多点モニタリングを開始し、モニタリングデータ数を増やして統計的な評価による信頼性の向上を図る必要がある。特に B(a)P に関するデータは、全国的にもごく一部に限られているため、本研究で言及した道路沿道や交差点などの局所的な数多くのデータを構築することが必要となってくる。また、大気中 B(a)P 濃度のモニタリング精度の向上には、B(a)P の化学的性質はもちろんのこと反応生成物に関する多くの情報を認知する必要がある。反応生成物の測定結果を基に反応性の高い B(a)P の大気中濃度を推測することや、本研究の第 5、6 章で得られた B(a)P の光分解反応の基礎的結果を基に、大気中での B(a)P の移動や反応性を“数値化”させてモニタリング結果に適用することが、精度向上に繋がるものと考えられる。

「様々な生活空間における大気環境評価の基礎的データの提供」という観点では、測定データを情報提供するようなシステムの開発に着手する必要がある。現在、情報提供システムとして稼動しているものに、環境省大気汚染物質広域監視システム『そらまめ君』²⁾や、東京都環境局『大気汚染地図情報』³⁾等がある。いずれも大気汚染常時監視測定局のデータを集約して地図上に表記したものをインターネットにより配信しているシステムである。“新しい情報を、必要なときに、誰でも入手できる”という点、そして“地図を使用してビジュアル化している”点を生かしながら、実際に住民が接しているミクروسケールでの大気環境情報が入手できるシステムを構築していくことが望まれる。近年、様々な分野で地理情報の管理に用いられている地理情報システム (GIS) を利用し、本研究で提案したモニタリング法による測定データを地図化することで、“今、自分が住んでいる場所”の大気環境情報を提供するための基礎作りが可能になるはずである。

本研究は、終局的な目的としたテーマの方向付け (計画論) までをまとめた格好となるが、今後は上述した「住民参加による多点での大気モニタリングの実施」、「多点でのモニタリングデータの集約」、「ミクロスケールでの大気環境情報の提供」といった実働部分の展開を図ることにより、一人一人が大気環境問題を身近

に感じ、環境保全に対する気運の高まりへ発展できれば幸いである。

参考文献

- 1) 片桐 誠 他多数：AERA Mook「新版 環境学がわかる。」，朝日新聞社，22-23 (2005)
- 2) 環境省ホームページ：大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」，
<http://w-aeros.nies.go.jp/soramame/html/> (2005)
- 3) 東京都環境局ホームページ：大気汚染地図情報，
<http://202.215.250.162/bunpu1/air/mapmenu.asp> (2005)

謝辞

本研究を遂行するに当たり、研究の方向付けや論文および学会発表における原稿等の推敲、さらには研究活動に支障のない環境づくりに至るまで、多大な御指導、御鞭撻を賜りました 岩手大学工学部教授 大塚尚寛 博士 に心より深甚なる感謝の意を表します。

本論文をまとめるに当たり、有益な御教示と不備な点の適切な御助言を戴きました 岩手大学工学部教授 海田輝之 博士、岩手大学工学部教授 中澤 廣 博士、岩手医科大学医学部助教授 板井一好 博士 に厚く御礼申し上げます。また、実験および測定装置を拝借しましたことを併せて御礼申し上げます。

本研究で使用した実験装置の作製や整備に御尽力を戴いた 岩手大学技術部工学部技術室技術職員 志田 寛 氏 に深く感謝いたします。

本研究に御協力戴いた 黒澤光明 氏（現埼玉県玉川村役場）、佐藤朋且 氏（現(株)テクノ菱和）、宮地 亨 氏（現(株)テクノ菱和）、佐々木友美 氏（現(株)環境建設エンジニアリング）、桑村美也子 氏（現(株)システムサービス）、村上勝博 氏（現東洋熱工業(株)）を始めとする地域環境工学研究室（旧環境保全工学研究室）の卒業生各位に感謝します。

最後に、今後の研究活動および学位論文として本研究テーマを遂行する機会と環境を御恵与くださいました 岩手大学名誉教授 関本善則 博士 に厚く御礼申し上げます。

2005 年 9 月

齊藤 貢