

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	粒子状物質に担持された多環芳香族炭化水素の二酸化窒素存在下の気-固不均一反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	稲津晃司
Author(English)	KOJI INAZU
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3637号, 授与年月日:1997年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3637号, Conferred date:1997/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

粒子状物質に担持された多環芳香族炭化水素の
二酸化窒素存在下の気-固不均一反応に関する研究

1997年

稲津晃司

東京工業大学

目次

第1章 序論

1-1 環境汚染物質としての多環芳香族炭化水素	1
1-2 汚染物質の大気中での変換過程	4
1-3 実験室内系での粒子状物質に担持された PAH の気 - 固不均一反応	5
1-4 本研究の目的	9
1-5 本論文の構成と概要	12
1-6 引用文献	13

第2章 粒子状物質に担持されたベンゾ[a]ピレン、クリセンの二酸化窒素存在下の気 - 固不均一光反応

2-1 はじめに	28
2-2 実験	
2-2-1 多環芳香族炭化水素担持粒子の調製	30
2-2-2 粒子に担持されたベンゾ[a]ピレンとクリセンの 気 - 固不均一反応	31
2-2-3 多環芳香族炭化水素および反応生成物の分析	32
2-3 結果と考察	
2-3-1 ベンゾ[a]ピレンの気 - 固不均一光反応	33
2-3-2 クリセンの気 - 固不均一光反応	36
2-3-3 ベンゾ[a]ピレンとクリセンの気 - 固不均一反応での担体効果	38
2-4 まとめ	39
2-5 引用文献	40

第3章 金属酸化物粒子に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応に及ぼす担体粒子と光照射の効果

3-1	はじめに	64
3-2	実験	
3-2-1	フルオランテン担持粒子の調製	66
3-2-2	粒子に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応	67
3-2-3	フルオランテンおよび反応生成物の分析	68
3-2-4	種々の Al ₂ O ₃ の電子顕微鏡観察および比表面積測定	69
3-3	結果と考察	
3-3-1	粒子状物質に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応 であることの実証および粒子状物質への担持が反応性に及ぼす 影響	69
3-3-2	粒子状物質に担持したフルオランテンの気-固不均一反応への 光照射の効果	72
3-3-3	粒子状物質に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応の 生成物	72
3-3-4	ニトロフルオランテンの生成経路	74
3-3-5	担体によるフルオランテン減少率の差異	76
3-3-6	担体によるニトロフルオランテン生成の差異	79
3-4	まとめ	80
3-5	引用文献	81

第4章 気-固不均一反応によるフルオランテンの減少とニトロフルオランテンの生成に及ぼす種々の気相成分の効果

4-1	はじめに	101
4-2	実験	
4-2-1	フルオランテン担持粒子および反応雰囲気 の調製	102

4-2-2	種々の雰囲気下での気-固不均一反応	103
4-2-3	フルオランテンおよび反応生成物の分析	104
4-3	結果と考察	
4-3-1	O ₂ の効果	105
4-3-2	O ₃ 共存下での暗反応と光反応	106
4-3-3	SO ₂ の効果	112
4-3-4	NOの効果	118
4-3-5	フルオランテンの担体の効果	120
4-4	まとめ	121
4-5	引用文献	122
第5章 固体環境試料上での多環芳香族炭化水素の二酸化窒素存在下の不均一光反応		
5-1	はじめに	161
5-2	実験	
5-2-1	担体に用いた固体環境試料および多環芳香族炭化水素担持粒子の調製	162
5-2-1-1	大気浮遊粒子	162
5-2-1-2	その他の担体粒子	163
5-2-2	固体環境試料上での気-固不均一反応	164
5-2-3	多環芳香族炭化水素および反応生成物の分析	164
5-3	結果と考察	
5-3-1	固体環境試料上のフルオランテンの気-固不均一反応	165
5-3-2	大気浮遊粒子中のモノニトロフルオランテン	168
5-3-3	固体環境試料上のベンゾ[a]ピレンとクリセンの気-固不均一反応	169
5-4	まとめ	171
5-5	引用文献	173

第6章 総括

6 - 1 本研究で得られた成果の総括 181

6 - 2 今後の検討課題 184

謝辞 185

発表論文リスト

第1章 序論

1-1 環境汚染物質としての多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) は広義には複数の環構造をもつ芳香族炭化水素, 狭義には縮合環を三つ以上をもつ芳香族炭化水素と定義されている¹⁾。PAH は種々の機能性材料の原料や光増感剤として工業においても研究においても広範に用いられているよく知られた化合物である一方, 発ガン性あるいは潜在的発ガン性をもつ有害物質としてもよく知られている。

PAH と発ガンの関連の指摘は 1775 年のロンドンにおいて煙突掃除夫に職業病としての皮膚ガンや陰嚢ガンが多いとの報告が発端となった²⁾。煙突掃除夫の皮膚ガン罹患率と作業した煙突中のスス濃度との間に正の相関が見られること, 石炭燃焼由来のタールからの抽出物の発ガン性を調べた動物実験で陽性を示した画分にベンゾ[a]ピレン(BaP)が多く含まれること, さらに小動物を用いた発ガン実験で BaP 自身が陽性であることなどが明らかにされるに従って BaP が発ガン性物質であるという認識は確固たるものになっていった。それ以来, BaP の類縁体やタールからの抽出物に含まれる種々の炭化水素類についての包括的な発ガン性の調査が行われるようになった。ある物質の発ガン性を調べる際には動物を用いる本格的な発ガン性試験では多大な費用と時間を要してしまうため, 通常は簡便な方法を用いた発ガン性のスクリーニングから行われる。このスクリーニングには発ガン性との相関が高いとされる変異原性に対する試験, 特に Ames らが開発したサルモネラ菌(*Salmonella typhimurium*)を用いる Ames 法³⁾およびこれを改良した方法による変異原性試験が広く行われている。日本においてもこの 2 つの方法は労働省による公定法となっている⁴⁾。この方法を用いて莫大な数の化合物についての発ガン性のスクリーニングが行われた結果, 代謝活性化

されること(S9mixを添加すること, +S9mix)により変異原性を示す間接変異原物質の代表的な化合物群としてPAHが取り上げられるようになった。特にBaPは間接変異原性の試験の際に陽性対照物質として最もよく用いられる程典型的な間接変異原物質とされるに至った。表1-1⁵⁾にAmes法で測定されたいくつかのPAHの間接変異原活性値と動物実験により得られた発ガン性の有無を示す。この変異原性試験においてある物質が陽性物質とされる閾値は復帰突然変異コロニー数で 0.01 nmol^{-1} とされている。ここにあげたPAHは各化合物で強さは異なるが、いずれも陽性間接変異原物質であることが分かる。また、フルオランテン以外では発ガン性の有無と変異原性活性の大小との間に相関があることも分かる。間接変異原性物質であるということは実際の変異原/ガン原物質はPAHそのものではなく、代謝過程での生成物(おもに酸化生成物)であることを示している。このことはPAHが他の物質との反応してより有害な物質へ変わる可能性を示唆している。

PAHはほとんどすべての有機物の不完全燃焼過程で生成し、化石燃料を用いる全ての燃焼機関の排出物、野焼き煤煙、山火事からの煤煙、さらには食品の「焦げ」にも含まれている⁴⁾。すなわち、PAHは人為的発生源、自然発生源の双方をもつ化合物であり、実際1952年にロンドンの大気中で検出されて以来、環境中に遍在することが明らかとなっている⁵⁾。また、PAHは低蒸気圧であるものが多く、発生源から高温のガス状で放出されたのち冷却されるに従い速やかに共存する粒子状物質上に凝縮する。このためPAHは大気浮遊粒子に担持された形で大気中へ拡散していくと考えられている⁶⁾。図1-1に大気浮遊粒子から検出されている代表的なPAHとその略称を、表1-2に環境中のPAH濃度⁶⁾をそれぞれ示す。3~7環をもつ様々な構造のPAHが水、大気、室内(屋内)空気、土壌そして底質土壌とほとんど全ての場所に存在し、かつ同じ環境メディアでも人間活動の程度や燃焼機関等の条件によりPAH濃度は異なることがわかる。なお、表中のいくつかの大気中全PAH濃度が都市およびその近郊での平均的な全PAH濃度数百 ng m^{-3} より小さくなっているのは米国 National

Particulate Network プログラムで行われた調査での BaP 濃度を 10 倍して算出しているためである。このように PAH が環境中で広範かつ多様に分布、特に大気中で広範に存在していることは人々が日常的に PAH へ暴露されていることおよびその程度は生活環境により異なることを意味する。また、その発ガン性(の疑い)は公衆衛生上極めて重要であることから米国など多くの国において PAH は汚染物質(特に大気汚染物質)として最重要物質のひとつとされるに至っている⁹⁾。ちなみに日本ではこれらの諸国に遅れること 10 年以上で 1996 年 5 月公布、1997 年 4 月施行の改正大気汚染防止法でようやく BaP が PAH として初めて優先取組物質に指定されたところである。

以上のようなことから環境汚染物質としての PAH に関する研究はこれまでも数多く行われてきた。これらは(1)医学、薬学あるいは生物学的な観点からの生体内での取り込み、発ガン、代謝のメカニズムの研究、(2)燃焼科学、機械工学的な観点からの燃焼過程、特に内燃機関中での PAH の生成機構の研究、そして(3)化学あるいは環境科学的な観点からの PAH の分布、濃度、起源解析、動態、反応性、物性および分析方法の研究に大別できる²⁾。他にもこれらの各研究から派生した種々の研究が行われてきた。これらの研究により PAH に関連する多くの知見が得られている。その中で大気環境科学的に最も重要であったことの一つは、大気浮遊粒子には PAH 以外にも表 1-3, 4 に挙げたようなニトロ化 PAH, 含酸素 PAH が含まれ、さらにこれらには PAH が大気中に放出されたのちに変換されて生じた二次生成物と考えられるものも含まれていることが明らかとなったことである⁷⁾。これら PAH 誘導体は PAH 自身とは異なり代謝活性化なし(-S9mix)に変異原性を示す直接変異原物質であり、また多くのものは PAH よりも変異原活性が高い(表 1-3,4)⁷⁾。特に 1,8-ジニトロピレンは、1,2,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ダイオキシン(いわゆるダイオキシンの象徴的な異性体)が発見されるまで最強の直接変異原活物質であった。このことは PAH は変換されることによって変異原活性が増大する汚染物質でもあることを示す一つの証拠であり、よって PAH を大気環境汚染物質として取り扱う際、これ自身の濃度、

分布以外にも除去・変換過程を考慮することが重要であることを意味する。このような点からも PAH は大気汚染物質として非常に重要なのである。

1-2 汚染物質の大気中での変換過程

上述の通り PAH はそれ自身が有害であり、かつ大気中での変換を経てより有害な誘導体へと変わる可能性が高い大気汚染物質であるが、他方、低級オレフィンのようにそれ自身は有害でないが変換されることによって有害物質へと変化することあるいは有害物質の生成に寄与するということから汚染物質とされるものもある。このような場合の大気中での変換過程として最もよく知られているのは異論なく光化学オキシダント生成に関連する炭化水素 - NO_x - 空気系の気相均一光反応であろう。1960 年代後半から 1980 年代前半にかけて莫大な費用とマンパワーを費やしてこの反応に関連する膨大な数の研究が行われた。その結果、OH ラジカルが中心的な役割を果たす化学的に非常に興味深い一連の反応が明らかにされたほか、炭化水素と窒素酸化物の共存などのオキシダント生成における key factor の解明、シミュレーション手法の発達による大気中ガス状汚染物質の濃度の室内実験結果を用いた高精度予測がなされるようになった。このような成果は当時の光化学スモッグ対策にも生かされた⁹⁾。そしてこれ以降、同様の手法を用いることでガス状物質の大気中での動態を理解しようとする研究が活発になされた⁹⁾。

しかし、大気中にはガス状物質以外にも大気浮遊粒子が存在するので、気 - 固不均一反応の寄与も考慮しないわけにはいかないにも関わらず、気相均一系の反応に比べて研究数が圧倒的に少ない。この系での検討では気相の物質を基質、固相を反応場とみなしたスス粒子や土壌粒子上での SO₂ の酸化による硫酸イオンの生成¹⁰⁾、NO_x の粒子状物質上での反応¹¹⁾、低級炭化水素¹²⁾や置換ベンゼン⁹⁾とそのハロゲン化物（フロ

ンなど)¹³⁾の粒子状物質上での反応が報告されている。一方、反応基質自身が固相である反応もいくつかはある。大気浮遊粒子の表面に種々の物質、PAH やポリハロゲン化ジベンゾダイオキシン/フラン (いわゆるダイオキシン類) などの蒸気圧の低い有機物が大気浮遊粒子に担持される形で固相として存在する^{5,14,15)}系での反応が代表例で、実験室内系で粒子状物質上の PAH¹⁰⁾やダイオキシン類^{15,16)}などの減少を見出し気-固不均一反応がこれらの除去過程に寄与していると報告している例もある。しかしこれらの反応がどの程度大気中での変換過程に寄与するかということについての評価は様々で、反応が起こるか否かについてさえ研究者間で一致してない^{10,17-20)}。この不一致の原因はおそらく主に実験条件の設定が甘いことにあると思われる。すなわち反応基質が気相のものである反応系では固体触媒の研究に倣って確立された実験手法、条件を用いることができるのに対し、反応基質が固体である反応系では多様な実験条件にどれに注意を払うかにより採用される実験方法は異なり、同じ反応に着目しても結果には深刻な差異が生じるのである。

上述しているように PAH はニトロ化、酸化などを経てより有害な物質へと変化する可能性が高い物質であり、固相の PAH を反応基質とする気-固不均一反応について、どのような場合にどれだけの PAH が減少し、何がどれだけ生成するのかについての確かな知見が強く求められている。しかしそのためには、これまではなされてこなかったよく吟味された実験条件下での注意深い系統的な実験が不可欠なのである。

1-3 実験室内系での粒子状物質に担持された PAH の気-固不均一反応

大気中では PAH の大部分は大気浮遊粒子に担持されているため、その大気中除去・変換過程には固相の PAH を反応基質とする粒子状物質上での気-固不均一反応が重要となる。この気-固不均一反応を実験室内で検討する場合、考慮すべき要因

は反応に影響を及ぼすと考えられる以下の 6 つである：(1) 担持される PAH の種類（単独か複数種の混合かを含む），(2) PAH を担持する粒子の種類，(3) PAH 担持粒子の調製法，(4) 光照射の有無および照射光の波長，(5) 反応雰囲気組成，(6) 反応温度。それぞれについて既往の研究で用いられてきたものを以下に述べる。

(1) 担持する PAH の種類と濃度：1-1 で述べた通り大気中には様々な PAH が存在し，大気浮遊粒子中にそれぞれが数十～数百 ppm の重量濃度で含まれている⁶⁾。これらは種々の有機物と混在しているが，気-固不均一反応による各 PAH の減少速度や生成物の種類・収量（反応性）を知るためにはある PAH を単独で用いた検討が必要である。既往の研究には PAH を単独で用いたものと複数の混合物を用いたものがあり前者ではピレン，ナフタレンが圧倒的に多い^{10,21-25)}。これは大気中 PAH の中で相対存在量（図 1-2）が多いこと，酸化反応生成物が水酸化物，キノン，カルボン酸エステルとよく知られたものであり解析しやすいこと，1-ニトロ体が発生源粒子に含まれるニトロアレーンでは多いことなどによる。ただし，ナフタレンは大気浮遊粒子中での存在比は小さく，ガス状で大気中に存在しているものと考えられており，PAH の大気中の気-固不均一反応を気相反応と比較するものとみなすべきであろう。混合物を用いた例には Kamens ら^{26,27)}の wood stove の排気あるいは排気粒子をそのまま用いた検討のように発生源粒子をそのまま用いているものが多く，この場合 PAH の濃度，種類は制御されない。担持する PAH の濃度の制御は大気浮遊粒子中の濃度を再現するという意味より粒子に担持された状態での気-固不均一反応に特徴的な結果を得る意味で重要となる。しかしながら PAH が担体粒子表面に単分散した状態であれば反応は PAH がバルクで存在している場合と同じになり，担体粒子の相互作用に起因する気-固不均一反応に特徴的な結果を得ることはできない。にもかかわらず多くの場合 PAH の濃度設定は上記重量濃度に基づいており，担体上の PAH の被覆率を考慮しているのは Guillard ら²⁴⁾によるナフタレンの光酸化の研究と Wu と Niki^{21,22)}および Cope ら²³⁾によるシリカゲルやガラスプレート上でのピレンの酸化の

研究のみである。

(2) PAH の担体粒子の種類：PAH は有機物の不完全燃焼過程で生成され、高温排気中のガスとして放出されたのちに冷却されるに従って粒子上に凝縮、担持される。このため担体となるのは同じ過程で排出されるススやフライアッシュが多いと考えられる。これらは主に炭素と種々の金属酸化物から成っている。この他にも PAH が放出された場所に共存する粒子、土壌粒子等も担体となることができる。既往の研究で用いられてきたのは、(a) wood stove^{26,27}やディーゼルエンジン²⁸からのスス、(b) source の異なる種々のフライアッシュ^{17,29,30}および(c) それを分画したもの³¹⁻³³、(d) 疑似ススとしてのカーボンブラック^{18,34}、(e) ガラス繊維フィルター、テフロンコートしたガラス繊維フィルターあるいはガラスプレート^{35,36}、(f) フィルターでない担体としてのシリカゲルやアルミナ^{31-33,37-40}である。(a)、(b)は PAH の排出過程に忠実であることを重視したものだが、混合物であるため担体の種類が反応に及ぼす影響を見ることはできず、また(a)では PAH の選定、濃度の制御が十分にできないため結果の再現性が乏しくなる欠点もある。(c)は分画の目的に沿ったかたちでの担体効果を見ることができるがやはり混合物であるために結果は分画方法に決定的に依存する。(d)は炭素質成分の反応への影響の検討に適している。(e)は固相の PAH の反応を見ることには適しているが、担体の有無が反応に及ぼす影響を見ることはできない。

(3) PAH 担持粒子の調製法：上述のように PAH は高温排気から気体状態で放出されたのちに粒子状物質上に凝縮する。既往の研究ではこの過程との類似性を重視して PAH の担持を高温あるいは減圧下で気相から粒子へ凝縮・吸着することにより行っている研究^{18,19,31-33}と PAH の溶液に担体粒子を懸濁させたのち溶媒を留去する方法を用いている研究^{17,23,30,41}、そして wood stove²⁶やディーゼルエンジン^{28,42}の排出粒子 (real soot)をそのまま用いているものがある。しかし、上述したように反応に用いる PAH の種類、濃度を制御することが PAH 担持粒子調製の際に重要であり、さらにそれぞれの方法の利点、欠点も明らかではないため、どの方法が最良であるかに言及す

ることは未だできない。

(4) 光照射の有無および照射光の波長：大気中での PAH の気 - 固不均一反応において重要な影響をもつ因子のひとつに光の存在がある。対流圏下層大気中の物質は、日中 290 nm より波長の長い光にさらされている。これにより PAH の励起^{21,22)}、それに続く一重項 O₂ の生成⁴³⁻⁴⁵⁾、NO₂ の光分解からの O₃ の生成⁴⁶⁾ など多くの反応が起こることから照射光が系全体の反応の結果に大きく影響をもつことは容易に予想できる。光の存在に積極的な注意を払っている既往の研究においては高圧水銀灯、ブラックライト、キセノンアークランプあるいは野外チャンバーを用いる場合は太陽光が光源に用いられている。しかし太陽光を用いた研究以外では光源、照射光の選定理由には波長が 290 nm 以上であることが記述されているにすぎない。

(5) 反応雰囲気の組成：PAH の気 - 固不均一反応に影響を及ぼすことが予想される気相成分には O₂、NO_x、O₃、SO₂、H₂O が挙げられる。これらの日本での都市大気濃度はそれぞれ、約 21%、0.05~0.25 ppm、0.03~0.2 ppm、0.01~0.02 ppm、0.5~1.5% である。これらのうち窒素化合物生成についての検討には NO_x、特に NO₂ が必須となる。しかし既往の研究ではほとんどのものが PAH の減少量に注目しているため用いられている反応雰囲気は実験室内空気⁴³⁾ または活性炭/シリカゲルによって精製した清浄空気⁴⁷⁾ である。これらの検討では PAH の減少は酸化もしくは直接光分解によるとされている。上記の成分を全て含んだ反応雰囲気を用いている報告には Kamens ら^{26,27)} による wood stove の排気をそのまま用いたものがある。彼らは NO₂、O₃ あるいは H₂O の濃度の PAH 減少速度への正の相関、および NO₂ を含む雰囲気下でのニトロピレン等の生成について報告している。NO_x を用いた検討は Hisamatsu ら⁵⁾、Pitts ら³⁵⁾、Jäger ら⁴¹⁾ によるピレンなどについての報告がある。粒子担体上での反応には Jäger らのピレンの暗反応の報告があるが、1-ニトロピレンのみが分析対象であり、担体効果についても指摘に止まり議論はなされていない。O₃ を用いた反応は Pitts ら^{35,49)} や Grosjean ら³⁶⁾ により O₃ のみへ暴露した場合の結果が報告され

ている。しかし生成物を同定しているのは Pitts ら⁴⁹⁾によるガラス繊維フィルター上での BaP からの 4,5 - エポキシド生成の報告のみである。SO₂ の気 - 固不均一反応への効果については Hisamatsu ら⁵⁰⁾により NO₂ との共存時に反応生成物の変異原性が増すことが報告されているのみで詳細は不明である。反応雰囲気中の水分を制御して行われた気 - 固不均一反応の検討は Kamens ら^{26,27)}による wood stove からの排気、粒子をそのまま用いたものと Hisamatsu ら⁵⁰⁾によるテフロン被覆ガラス繊維フィルター上のピレンの反応があり、PAH の減少速度と反応雰囲気中の湿度との間の正の相関が報告されている。以上の研究で用いられている水以外の気相成分の濃度は 0.05~10 ppm であり、環境大気との濃度の類似性への注意の払い方は研究者により異なっている。しかし、PAH 減少速度、反応生成物収量の濃度依存性は全く報告されておらず、この環境大気との濃度における類似性の重要性は明らかではない。

(6) 反応温度：温度もまた反応の速度、経路に影響を及ぼす因子である。対流圏下層の気温は地域により異なるが、 293 ± 20 K にそのほとんどが含まれると考えることができる。しかし既往の PAH の粒子担体上での気 - 固不均一反応の研究では温度制御を行わなかったものが多い。これは PAH の大気中反応を指向した検討では装置が大型あるいは複雑であることが多いために温度を制御した実験が難しいことによると考えられる。異なる温度での反応を行っているのは Kamens らが行った検討⁵¹⁾が唯一のものである。Kamens らは屋外チャンバー実験で夏と冬の反応を比較したが、発生源粒子、排気をそのまま用いたため、温度の効果は PAH の気相と固相の分配の違いに大きく現れ、反応温度の反応速度や生成物収率への効果は観測されなかった。その他の大部分の既往の検討例では積極的な温度の制御は行わず、反応温度は ambient temperature とされている。

1 - 4 本研究の目的

1-3 までに述べたように既往の研究でも実験条件はそれぞれの根拠に基づく選定が行われてきた。しかしほとんどのものは、粒子状物質に担持された PAH の気-固不均一反応について「どのような場合にどれだけ PAH が減少し、何がどれだけ生成するのか」といった実態を明らかにすることには適しているとはいえない。そのためこの反応の実態について得られている知見はごく限られたものであり、特に PAH よりも重要度の高い汚染物質であるニトロアレーンの生成についてはほとんど不明といつてよい。

本研究ではこの実態を知ることができる条件を設定し、その条件下での検討を実験室内系で行うことにより、重要な汚染物質 PAH の大気中での除去・変換過程に粒子担体上での気-固不均一反応が寄与することを実証し、さらにこの反応によるニトロアレーンの生成を明らかにすることを目的として行われた。

このために用いた系は実際の大気環境との類似性に固執するのではなく、1-3 で挙げた気-固不均一反応に影響する因子の寄与を的確に評価できるための選択を最優先した。このうち(6)反応温度はエアコンディショナーおよびヒーターを備えた室内に装置を設置し 298 ± 2 K あるいは 301 ± 2 K でのほぼ恒温条件とした。これ以外の以下の5つを気-固不均一反応に影響する因子として検討した。

- (1) 担持される PAH の種類
- (2) PAH を担持する粒子の種類
- (3) PAH 担持粒子の調製法
- (4) 光照射の有無および照射光の波長
- (5) 反応雰囲気組成
 - (a) 反応雰囲気中の NO_2 の存在
 - (b) NO_2 以外の反応雰囲気組成

本研究で採用した実験条件とそれぞれを選定した理由を以下に述べる。

(1) 担持する PAH の種類と濃度：PAH としてベンゾ[a]ピレン (BaP) , クリセン (CH) , そしてフルオランテン (FL) (それぞれの構造を図 1-3 に示す) を選定は、大気浮遊粒子中での相対存在比が大きく (図 1-2) , そのニトロ化物も大気浮遊粒子中に多く含まれている⁵²⁾ものでありながら気-固不均一反応についてはほとんど知見が得られていないことによる。粒子状物質への担持はいずれの PAH も担体表面の被覆率が 50%程度となるように調製し、気相 PAH およびバルクの固相 PAH が反応に関与しないよう配慮した。

(2) PAH の担体粒子の種類：反応の担体依存性を解明するためには純物質の担体を用いることが必要と考え、まず疑似スス粒子としてのグラファイトと大気浮遊粒子中によく見られる金属元素の酸化物を用いて担体依存性を検討したのち、エアサンプラーで捕集した大気浮遊粒子などの環境粒子も担体として用い担体依存性について検討した。

(3) PAH 担持粒子の調製法：簡便であり担持する PAH 濃度を制御しやすく、さら含浸法により FL を単分子層で粒子に吸着させることが可能であるとの報告⁵³⁾もあることから溶液からの含浸法により担持粒子を調製した。

(4) 光照射の有無および照射光の波長：光照射を行う実験研究では (2) 想定した条件の波長領域を再現するいわゆるシミュレーション、(1) 着目するプロセスに有効と考えられる波長領域の光の照射のいずれに重きを置くかで選定される光源の種類は異なる。照射光の光源の種類が反応の結果に影響することが予想される。実験室内系で用いられる紫外線領域を含む光源には、各種水銀灯、キセノンアークランプ、ブラックライト、各種レーザーなど種々のものが用いられている。それぞれの光源は特徴があり、研究目的により選定されることが多い。いくつかの光源のスペクトルを図 1-4 に示す。本研究が想定した対流圏に到達する太陽光と最も類似したスペクトルをもつのはキセノンアークランプである。しかし、PAH や NO₂ の吸収スペクトル²⁾を考慮すると気-固不均一反応への関与が大きいと考えられるのは波長 365~436 nm の光

である。本研究ではこの波長領域を効率よく照射することができ、かつキセノンランプに比べ照射装置が安価である超高圧水銀灯からの光をパイレックスを透過させたものを主たる照射光として用いた。いくつかの場合には高圧水銀灯を水 - パイレックスを通して用い、照射光波長の影響をみるために最大発光波長 254 nm のブラックライトと石英製反応管を用いた実験も行った。

(5) 反応雰囲気組成： 実験室内系の検討では着目した反応，現象を明確にみることのできる条件設定が優先されるべきと考え、本研究では反応雰囲気中の各成分の濃度は都市大気の数十倍から数百倍となる 5~50 ppm とした。また、反応雰囲気組成は、対照実験の場合以外には全てニトロ化に必須の NO₂ を含んだものとし、これと他の気相成分、O₃, NO, SO₂, H₂O, の共存が PAH 減少，ニトロ化物生成に及ぼす影響を検討した。

1-5 本論文の構成と概要

本論文は本章を含め、6 章より構成されている。以下にそれぞれの概要を示す。

第 1 章では既往の研究を概観し、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では BaP と CH を用い、PAH の粒子担体上での気 - 固不均一光反応によるニトロ化物および含酸素化合物の生成について述べる。既往の PAH の気 - 固不均一反応についての研究の多くは主に実際の系との類似性とその条件での PAH 自身の減少に注意が払われてきた。ここでは粒子に担持された PAH からの気 - 固不均一反応による生成物の量、反応に及ぼす担体の効果をみることもできる単純化した PAH 担持試薬粒子 - 10 ppm NO₂ - 空気 - 紫外光系を用いて各担体上での PAH 減少および生成物を確かめる。

第 3 章では大気浮遊粒子中 PAH で最も相対存在比の高い FL を用い、その粒子担

体上での気 - 固不均一反応によるニトロ化物生成とそれに及ぼす担体の効果について述べる。大気浮遊粒子中のニトロアレーンで最も多く存在する、大気中で二次生成することが予想されていた 2 - NF の気 - 固不均一反応による生成のはじめての観測を示す。また、他に 1 - , 7 - NF の生成、さらに FL 減少や NF 生成の担体間での差異は担体の化学形が異なることによることも示す。

第 4 章では粒子担体上の FL の気 - 固不均一反応に NO₂ 以外の気相成分が及ぼす効果について述べる。大気中には NO₂ 以外にも濃度の差こそあれ、反応に関与しうるいくつかの気相成分が存在する。しかし、これまでには H₂O 以外に PAH の気 - 固不均一反応及ぼす効果が示されているものはなかった。ここでは O₃ が暗反応を進行させ、ジニトロ体を与えた唯一の成分であること、SO₂ が FL 減少とニトロ化物生成に複数の様式での促進効果をもつこと、さらに NO が NO₂ によるニトロ化を増すことを見出し、これらの効果にも担体による差異があることを明らかにする。

第 5 章では FL, BaP, CH それぞれについて環境中に存在する固体粒子上での気 - 固不均一光反応について述べる。複合酸化物や混合物であるこれらの固体粒子と酸素と単一元素からなる金属酸化物の場合との共通点、相違点を示し、混合物担体上での反応に主に寄与する因子の抽出を試みる。

第 6 章では得られた結果をまとめ、粒子担体上での PAH の気 - 固不均一反応が大気環境中でもつ意義について述べる。

1 - 6 引用文献

- 1) 化学大辞典, 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編, 東京化学同人, 東京, (1989) p. 1339.
- 2) 環境汚染物質の生体への影響 14 粒子状多環式有機物質, Committee on Biologic

- Effects of Atmospheric Pollutants, National Research Council 編 (石西 伸, 児玉 泰訳), 東京化学同人, 東京, (1981) pp. 159–164.
- 3) D. M. Maron and B. N. Ames, Revised methods for the Salmonella mutagenicity test, *Mutat. Res.*, **113**, 173–215 (1983).
 - 4) 新・微生物を用いる変異原性試験ガイドブック, 労働省化学物質調査課編, 中央労働災害防止協会, 東京 (1987).
 - 5) 久松由東, 松下秀鶴, 浮遊粒子状物質中の有害成分とその生成 - 大気中でのニトロアレーンの二次生成を中心に, 公害と対策, **25**, 13–22 (1989).
 - 6) C. A. Menzie, B. B. Potocki, and J. Santodonato, Exposure to carcinogenic PAH in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278–1284 (1992).
 - 7) 常盤 寛, 大気中の変異原物質とその測定法, 大気汚染学会誌, **26**, A111–A123 (1991).
 - 8) 今田長英, 光化学大気汚染対策の課題, 公害と対策, **19**, 814–819 (1983).
 - 9) 指宿堯嗣, 不均一化学反応と大気環境汚染, 大気汚染学会誌, **26**, 120–135 (1991).
 - 10) R. Dlugi and H. Güsten, The Catalytic and Photocatalytic activity of coal fly ashes, *Atmos. Environ.*, **17**, 1765–1771 (1983).
 - 11) K. Takeuchi and T. Ibusuki, Heterogeneous photochemical reactions and processes in the troposphere, in “Encyclopedia of Environmental Control Technology”, Gulf Publishing, Houston, Texas., vol. 2, (1989) pp. 309–317.
 - 12) K. Takeuchi, T. Yazawa, and T. Ibusuki, Heterogeneous photocatalytic effect of zinc oxide on photochemical smog formation reaction of C₄H₈-NO₂-air, *Atmos. Environ.*, **17**, 2253–2258 (1983).
 - 13) S. Kutsuna, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, Adsorption and reaction of trichloromethane on various particles, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 1–10 (1992).
 - 14) 松下秀鶴, 林 久緒, 永田正信, 大塚富士雄, 大気浮遊粒子に含まれる多環芳香族

- 炭化水素と重金属の粒径別組成分布, 大気汚染学会誌, **15**, 45–52 (1980).
- 15) C. C. Lutes, M. J. Charles, J. R. Odum, and R. M. Kamens, Chamber aging studies on the atmospheric stability of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 991–998 (1992).
 - 16) C. J. Koester and R. A. Hites, Photodegradation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 502–507 (1992).
 - 17) T. D. Behymer and R. A. Hites, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric particles, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004–1006 (1985).
 - 18) W. A. Korfmacher, E. L. Wehry, G. Mamantov, and D. F. S. Natusch, Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094–1099 (1980).
 - 19) J. D. Butler and P. Crossley, Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles, *Atmos. Environ.*, **15**, 91–94 (1981).
 - 20) E. Brorstroem, P. Grennfelt, and A. Lindskog, The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **17**, 601–605 (1983).
 - 21) C.-H. 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).
 - 22) C. H. 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).
 - 23) V. W. Cope and D. R. Kalkwarf, Photooxidation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and pyrenequinones coated on glass surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 643–648 (1987).

- 24) C. Guillard, H. Delprat, C. Hoan-Van, and P. Pichat, Laboratory study of the rates and products of the phototransformations of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferris oxide, muscovite, and fly ash, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 47–59 (1993).
- 25) Z. Guo and R. M. Kamens, An experimental technique for studying heterogeneous reactions of polyaromatic hydrocarbons on particle surfaces, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 137–151 (1991).
- 26) R. M. Kamens, Z. Guo, J. N. Fulcher, and D. A. Bell, Influence of humidity, sunlight, and temperature on the decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 103–108 (1988).
- 27) R. M. Kamens, H. Karam, J. Guo, J. M. Perry, and L. Stockburger, The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 801–806 (1989).
- 28) 松下秀鶴, ニトロアレーン類の生成, 分布, 変異原性, トキシコロジーフォーラム, **6**, 356–384 (1983).
- 29) W. A. Korfmacher, D. F. S. Natusch, G. Mamantov, and E. L. Wehry, Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, **207**, 763–765 (1980).
- 30) T. D. Behymer and R. A. Hites, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1311–1319 (1988).
- 31) V. R. Miller, E. L. Wehry, and G. Mamantov, Photochemical transformation of pyrene vapor deposited on eleven subfractions of a high-carbon coal stack ash, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 975–980 (1990).
- 32) T. D. J. Dunstan, R. F. Mauldin, Z. Jinxian, A. D. Hipps, E. L. Wehry, and G. Mamantov, Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfraction of coal stack ash, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 303–308 (1989).

- 33) 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).
- 34) W. A. Korfmacher, G. Mamantov, Earl L. Wehry, D. F. S. Natusch, and T. Mauney, Nonphotochemical decomposition of fluorene vapor-adsorbed on coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1370–1375 (1981).
- 35) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer, and W. P. Harger, Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentaoxide, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1115–1121 (1985).
- 36) D. Grosjean, K. Fung, and J. Harrison, Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 673–679 (1983).
- 37) J. T. Barbas, M. E. Sigman, and R. Dabestani, Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1776–1780 (1996).
- 38) R. Dabestani, M. Nelson, and M. E. Sigman, 1,3-di-2,2-naphthylpropane as a fluorescent probe for silica surfaces, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 201–206 (1995).
- 39) R. Dabestani, K. J. Ellis, and M. E. Sigman, Photodecomposition of anthracene on dry surfaces: products and mechanism, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **86**, 231–239 (1995).
- 40) J. T. Barbas, R. Dabestani, and M. E. Sigman, A mechanistic study of photodecomposition of acenaphthylene on a dry silica surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **80**, 103–111 (1994).
- 41) J. Jäger and V. Hanus, Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, **24**, 1–12 (1980).
- 42) T. E. Kleindienst, David F. Smith, E. E. Hudgens, R. F. Snow, E. Perry, L. D. Claxton, J. J.

- Bufalini, F. M. Black, and L. T. Cupitt, The photo-oxidation of automobile emissions: measurements of the transformation products and their mutagenic activity, *Atmos. Environ.*, **26A**, 3039–3053 (1992).
- 43) M. A. Fox and S. Olive, Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter, *Science*, **205**, 582–583 (1979).
- 44) K. Gohre, R. Scholl, and G. C. Miller, Singlet oxygen reactions on irradiated surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 934–938 (1986).
- 45) E. C. McCoy and H. S. Rosenkranz, Activation of polycyclic aromatic hydrocarbons to mutagens by singlet oxygen: an enhancing effect of atmospheric pollutants?, *Cancer Lett.*, **9**, 35–42 (1980).
- 46) 秋元 肇, 酒巻史郎, チャンバー実験における光化学反応機構の解明, 公害と対策, **19**, 820–826 (1983).
- 47) J. M. Daisey, C. G. Lewandowski, and M. Zorz, A photoreactor for investigations of the degradation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 857–861 (1982).
- 48) J. N. Pitts, Jr., H-R. Paur, B. Zielinska, J. Arey, A. M. Winer, T. Ramdahl, and V. Mejia, Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone, *Chemosphere*, **15**, 675–685 (1986).
- 49) J. N. Pitts, Jr., D. M. Lokensgard, P. S. Ripley, K. A. V. Cauwenberghe, L. V. Vaeck, S. D. Shaffer, A. J. Thill, and W. L. Belser, Jr., "Atmospheric" epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide, *Science*, **210**, 1347 (1980).
- 50) 原 宏, 久松由東, 酸性粒子表面における変異原性物質の生成機構の解明に関する研究, 環境保全研究成果集, **11**, 1–13 (1991).
- 51) R. M. Kamens, J. Fulcher, and G. Zhishi, Effect of temperature on wood soot PAH decay

in atmospheres with sunlight and low NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 1579–1587 (1986).

- 52) J. Lewtas and M. G. Nishioka, Nitroarenes: their detection, mutagenicity and occurrence in the environment, in “Nitroarenes,” P.C. Howard et al. Eds., Plenum Press, New York, (1990) pp. 61–71.
- 53) Y. He, A. Yediler, T. Sun, and A. Kettrup, Adsorption of fluoranthene on soil and lava: effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature, *Chemosphere*, **30**, 141–150 (1995).

Table 1-1. Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* TA98 with S9_{mix} and carcinogenicity of PAH ^a

PAH	Revertant / nmol(+S9 _{mix})	Carcinogenicity ^b
Benzo[<i>a</i>]pyrene	12.1 x 10 ²	+
Benzo[<i>e</i>]pyrene	0.6	±
3-Methylcholanthrene	58	+
Chrysene	38	+
Benzo[<i>a</i>]anthracene	11	+
Fluoranthene	0.18	+
Pyrene	0.02	-
Anthracene	0.01	-
Phenanthrene	0.25	-

^a From reference 5.

^b +, carcinogenic; ±, slightly carcinogenic; -, non carcinogenic.

Table 1-2. Carcinogenic PAH concentrations in environmental media ^a

Media	Number of sites/studies	Median concentration	Range concentration
Water		ng/L	ng/L
Surface water ^b	25	8.0	0.1-830
Ground water	10	1.2	0.2-6.9
Drinking water	10	2.8	0.1-62
Air		ng/m ³	ng/m ³
Outdoor			
Published studies	28	5.7	0.2-65
NPN ^c data based on TSP ^c	85	2.6 ^d	1.0-148.0 ^d
New Jersey data based on TSP ^c	27	4.4 ^d	2-9 ^d
Columbus, OH ^d	12	13.0	2-75
Indoor			
Clean office	1	1.5	
Homes (Ohio)	9	8	0.6-29
Homes (New Jersey)	10	9 ^d	1.0-80 ^d
Homes with tobacco smoke	4	13.0	7-29
Rooms with tobacco smoke			3-23
Rooms with wood stoves	7	3.8	2-13
Room with kerosene heater	1	15.0	
Room without kerosene heater	1	1.6	
Soil		mg/kg(dry wt.)	mg/kg(dry wt.)
Forest	16	0.05	0.01-1.3
Rural	8	0.07	0.01-1.01
Urban	15	1.10	0.06-5.8
Road dust	7	137.0	8-836
Sediment			
Published studies ^b	65	1.4	0.003-232
NOAA ^f status and trends data	148	0.1	0.002-13.21

^a From reference 6.

^b Biased toward locations where sediments or water were contaminated.

^c NPN: US National Particulate Network, TSP: Total Suspended Particulates.

^d Total carcinogenic PAH was estimated by multiplying reported BaP concentration by 10 (see text).

^e Associated with the indoor air monitoring program for Ohio.

^f NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration.

Table 1-3. Mutagenicity of nitroarenes in *Salmonella typhimurium* TA98 and TA100 in the absence of S9_{mix}^a

Nitroarenes	Revertant / nmol(-S9 _{mix})	
	TA98	TA100
1-Nitronaphthalene	0.3	3.2
1,5-Dinitronaphthalene	3.3	9.4
1,8-Dinitronaphthalene	2.4	6.6
2-Nitrofluorene	38.6	12
2,7-Dinitrofluorene	2,282	64
5-Nitroacenaphthene	3.8	not available
2-Nitrophenanthrene	128	62
1-Nitrofluoranthene	74	124
2-Nitrofluoranthene	930	781
3-Nitrofluoranthene	4,668	2,156
7-Nitrofluoranthene	544	989
8-Nitrofluoranthene	16,381	1,501
3,4-Dinitrofluoranthene	4,117	3,270
3,7-Dinitrofluoranthene	123,224	24,820
3,9-Dinitrofluoranthene	103,660	20,790
1-Nitropyrene	467	119
2-Nitropyrene	2,225	742
1,3-Dinitropyrene	85,850	30,048
1,6-Dinitropyrene	126,000	12,159
1,8-Dinitropyrene	265,966	55,420
5-Nitrochrysene	< 0.6	< 2.7
6-Nitrochrysene	118	185
7-Nitrobenzo[<i>a</i>]anthracene	not available	< 0.6
6-Nitrobenzo[<i>a</i>]pyrene	23.3	4
1-Nitrobenzo[<i>e</i>]pyrene	not available	45
3-Nitroperylene	< 30	< 60
4-Nitrobenzo[<i>ghi</i>]perylene	< 0.6	< 1.0

^a From reference 7.

Table 1-4. Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* TA98 in the absence of S9_{mix} and carcinogenicity of oxygenated PAH^a

Oxygenated PAH	Revertant / nmol(-S9 _{mix})	Carcinogenicity ^b
6-Hydroxymethylbenzo[<i>a</i>]pyrene	2.70	+
Benzo[<i>a</i>]pyrene-4,5-oxide	295	+
3-Hydroxybenzo[<i>a</i>]pyrene	111	?
7,8-Dihydrobenzo[<i>a</i>]pyrene	20.0	+
Dibenzo[<i>a,c</i>]anthracene-5,6-oxide	5.30	-
Chrysene-5,6-oxide	2.20	?
Benzo[<i>a</i>]anthracene-5,6-oxide		±
7-Hydroxymethyl-12-methyl-benzo[<i>a</i>]anthracene	30.0	+
1,8,9-Trihydroxyanthracene	16.0	?

^a From reference 7.

^b +, carcinogenic; ±, slightly carcinogenic; -, non carcinogenic; ?, obscure.

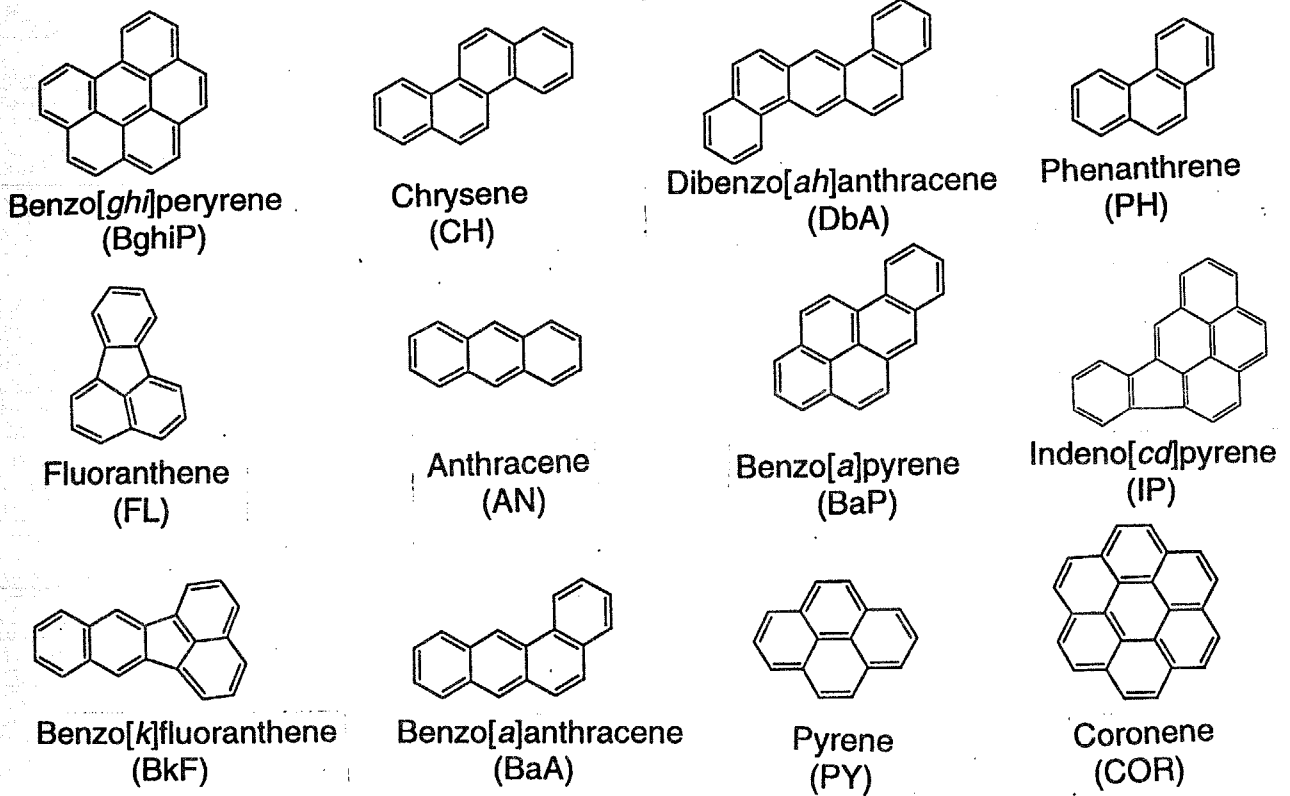


Figure 1-1. Typical polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) found in airborne particles. Abbreviation of each PAH is designated in parentheses.

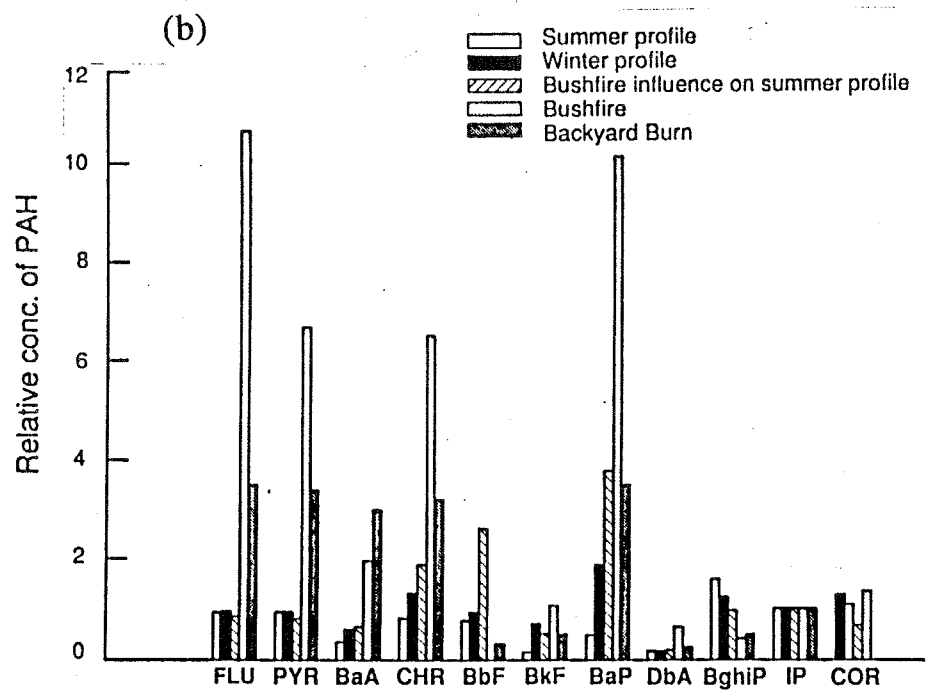
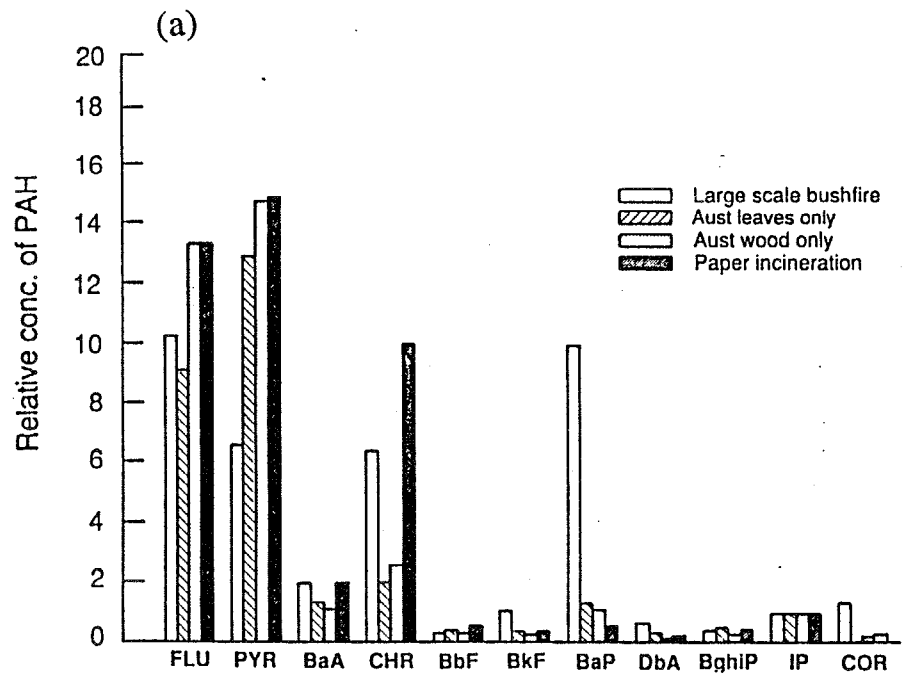
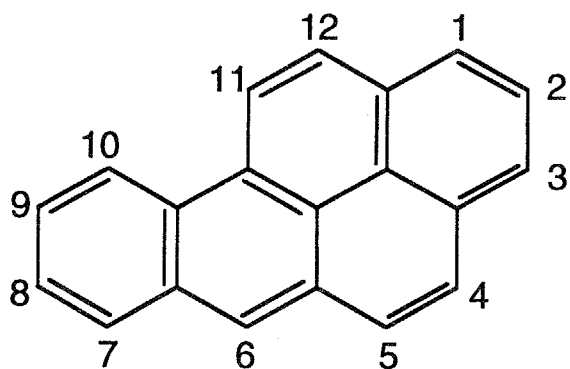
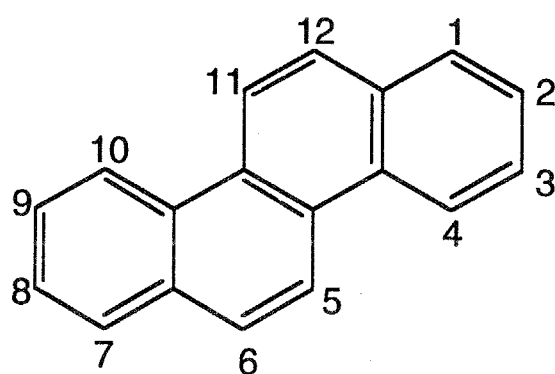


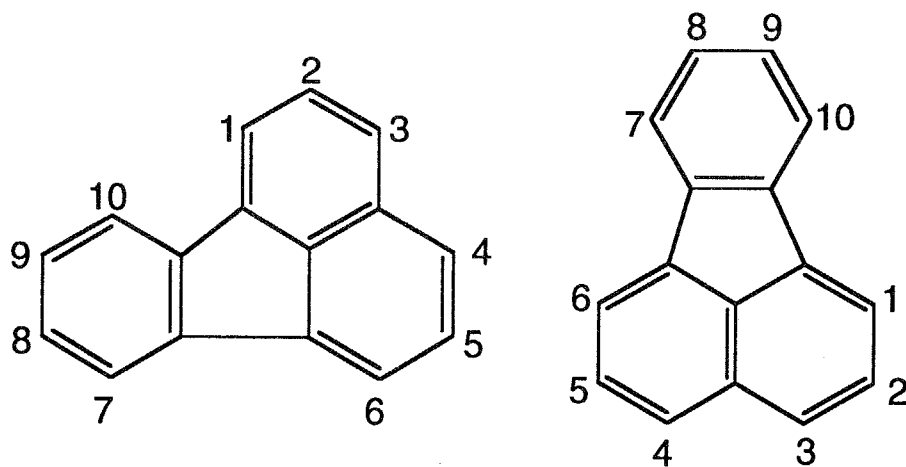
Figure 1-2. Profile of PAHs from the burning of wood and other vegetation (a) and typical profiles of PAHs in ambient air (b) ⁶⁾.



Benzo[a]pyrene : BaP



Chrysene : CH



Fluoranthene : FL

Figure 1-3. Structures of PAH investigated in this study.

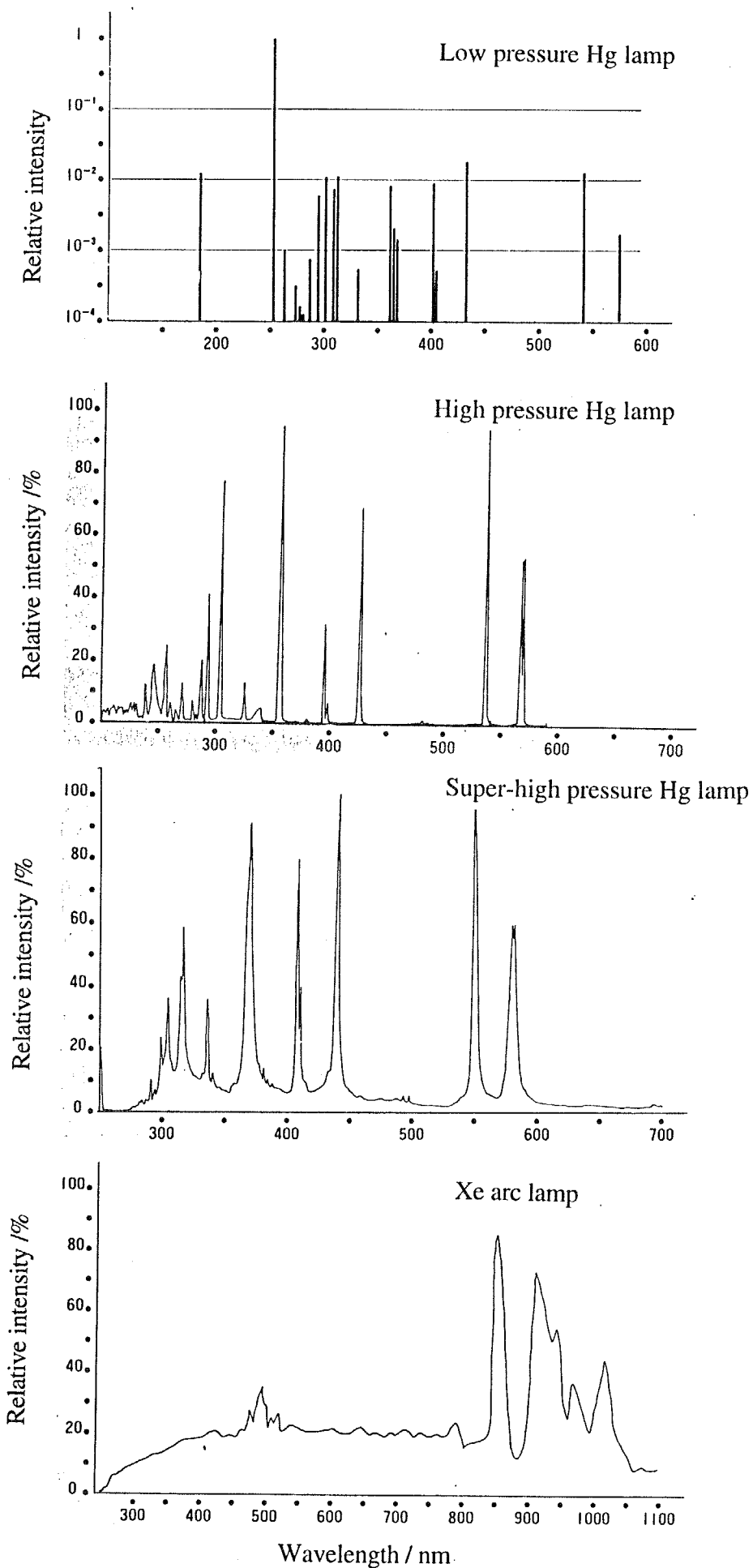


Figure 1-4. Spectra of various UV light sources.

第2章 粒子状物質に担持されたベンゾ[a]ピレン、クリセンの二酸化窒素存在下の気-固不均一光反応

2-1 はじめに

近年、PAHだけでなく、ニトロ化PAH、含酸素PAHも大気浮遊粒子から検出されている¹⁻⁵⁾ことは第1章で述べた。これらの誘導体にはもとのPAHより変異原性の強いものやPAHの大気中反応の生成物と考えられるものも多く⁶⁻⁹⁾、このためPAHの大気中濃度、分布だけでなくその変換過程も重要視されてきている。PAHは大気浮遊粒子上に存在するため、その大気中での変換過程への粒子状物質上での気-固不均一反応の寄与の可能性が指摘されてきた¹⁰⁻¹³⁾。しかし、これまでに行われてきたPAHsの気-固不均一反応についての研究の多くはPAHの減少、分解についての検討であり反応生成物は分析されていない¹⁴⁻³³⁾。また、その中で担体として用いた粒子の違いによる結果の差異について議論しているのはMamantovらのグループ¹⁸⁻²⁰⁾、BehymerとHites²¹⁾、そしてDlugiら²²⁾による空気中での光照射によるフライアッシュ等の上での種々のPAHの半減期についての検討のみである。これらの研究からPAHの光分解速度は担体の色と相関があり、白いほど速く、黒いほど遅いこと、鉄または炭素成分含量と負の相関があること、そしてSiO₂等の金属酸化物上では比較的大きいことが指摘されている。またPAHの種類による半減期の違いは液相中での序列と同様であったとも報告されている。しかし、炭素、鉄以外の担体の成分の影響についての実験結果は研究者間で食い違っているのが現状である。これらの検討例で主に用いられたのが混合物であるフライアッシュであるため、1つの成分の影響だけを抽出できないこと、その供給源が異なることなどが原因であろう。一方、反応生成物に注目した検討例は少ない。含酸素化合物はナフタレン、アントラセンなど3環以下のPAHについて空気中、フィル

ター上に捕集した大気浮遊粒子²³⁾, SiO₂^{18,19,24~26)}, TiO₂²⁷⁾およびフライアッシュ^{14,20,28)}上での光反応で生成することが報告されている。しかし, 生成物の定量および担体粒子の種類・生成物量への影響は, Wehry ら²⁰⁾により PAH 減少量と含酸素 PAH 生成量の担体粒子炭素含有率への依存性が報告されているのみである。ニトロ体の生成はディーゼル排気粒子をそのまま用いて^{29~32)}, 暗条件あるいは光についての考慮していない条件下で NO₂ への暴露により起こるとの報告がなされているが, 担体粒子による違いは, Jäger ら³³⁾と Ramdahl ら³⁴⁾により炭素質粒子上のピレンを NO₂ に暴露した際のニトロ体生成量が SiO₂ 上でのものより少ないことが報告されているのみである。また, PAH の大気中での変換過程に二酸化窒素 (NO₂) と光照射の存在下で進行する粒子担体上での気-固不均一反応が寄与していることは容易に想像されるにもかかわらず, 既往の研究からはその実態についてははっきりしたことは何一つ明らかにされていない。粒子に担持した PAH と気相反応種の気-固不均一反応の解明には, まず大気中では同時に起こりうる気相反応を排除するために粒子上の PAH 被覆率を 1 以下に制御すること, 次に大気中で観測されるのは多種多様な粒子に担持された PAH の反応の結果であることから特定の担体上での反応を比較して担体依存性を調べる必要があるが, これらの条件が既往の研究では考慮されることがほとんどなかった。

本章では PAH にベンゾ[a]ピレン (BaP) とクリセン (CH) を用い, 種々の粒子担体上での気-固不均一反応を光照射, NO₂-空気中で行い, これらの気-固不均一光反応によるニトロ化 PAH, 含酸素 PAH の生成およびそれらへの担体の影響を検討した。BaP と CH は, 大気浮遊粒子中に比較的多く存在すること, 互いに構造が類似するがニトロ化と酸化への反応性は BaP で高く, CH で低いこと^{21,35)}, さらに光照射下での検討例がないことから選定した。

担体粒子には(1)大気中での PAH の代表的な担体中の一つは炭素質粒子のススである³⁶⁾ことからグラファイトを, (2)ススには主成分の炭素以外に種々の金属元素も含まれており, これらの金属元素は大部分が酸化物として含まれていると考えられる³⁷⁾こ

と、別の代表的な担体である石炭フライアッシュでは分画後の炭素質粒子画分でも含有率が30~60%に達する金属酸化物を含む²⁰⁾こと、および燃焼過程由来の粒子ではPAH同様に表層に高濃度で存在する金属元素もある³⁰⁾ことから金属酸化物粒子を選定した。金属酸化物にはフライアッシュ等の発生源粒子、大気浮遊粒子中によく見られる Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , MgO , CaO の6種類を用いた。

2-2 実験

2-2-1 多環芳香族炭化水素担持粒子の調製

BaP (和光純薬製, 和光特級) および CH (Aldrich 製, >95%) はベンゼン-エタノールからの再結晶後に用いた。また、溶媒は蒸留後に使用した。再結晶後の BaP と CH の純度はそれぞれ 99.9%以上 (GC-FID による絶対面積値法による) であることを確認した。担体に用いた粒子は以下の7種類の無機粒子で、いずれもジクロロメタンを用いた24時間以上のソックスレー抽出法による洗浄、電気炉内 393 Kでの乾燥後、ただちに使用した: グラファイト (Fluka 製, 純度 99.9%), 酸化アルミニウム (添川理化学製, 同 99.99%, α 型), 二酸化ケイ素 (和光純薬製, 同 99.9%), 酸化チタン(IV) (和光純薬製, 同 99.9%, アナターゼ型), 酸化亜鉛 (和光純薬製, 同 99.9%), 酸化マグネシウム (和光純薬製, 同 99.9%), 酸化カルシウム (和光純薬製, 同 99.9%) (純度はいずれも供給元の表示値)。担体として使用する時と同じ 393 Kの前処理後の各担体粒子の比表面積を表2-1に示した。比表面積測定は、窒素またはクリプトンを用いて自動表面積測定装置 (ユアサアイオニクス製 Quantasorb QS-18 または日本ベル製 BELSORP 28SA) で行い、比表面積値は BET 法により求めた。

BaP または CH の担体粒子への担持は以下のようにして $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ になるように行った。すなわち BaP または CH のジクロロメタン溶液 (1 mmol L^{-1}) 25 mL と担体粒

子 5000 mg を共栓付き三角フラスコに入れ、超音波洗浄器内で分散・攪拌を 3 分間行ったのちマグネチックスターラーでゆっくり攪拌しながら、N₂気流下、313 K 程度の湯浴中で溶媒を留去して調製した。得られた粒子は乾燥器内 373 K での 1 時間加温し溶媒を完全に取り除いた後、遮光したシリカゲル入りのデシケーター中で室温まで放冷し、反応に用いるまでこのデシケーター中に保存した。調製後の粒子に溶媒が残存していないことは蛍光 X 線分析(セイコー電子製 SEA 2010L, 加速電圧 50 kV, 大気下測定, dead time \approx 20%となるように電流値を設定)で塩素のピークがないことで確認した。また、PAH が均一に担持されていることおよび保存中に PAH が減少しないことを適宜次のようにして確認した。すなわち、調製した粒子を 5 種類の任意の量で取り、それぞれに対しジクロロメタンを用いたソックスレー抽出または超音波抽出、抽出液中の PAH の GC - FID または HPLC - 蛍光分析で定量し、算出される濃度がいずれからのものも 5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (5 つの算出濃度の変動係数は BaP 7%, CH 6%以下) であることで確認し、さらに別途に調製した粒子について同様の分析を 3 回行うことで確認した。(全 15 の算出濃度の変動係数は BaP, CH とも 7%以下)

調製した 5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の担持粒子での BaP, CH の被覆率は Guillard ら³⁹⁾がナフタレンに対して用いた方法により計算した。その結果、いずれの担体でもそれぞれ 60~70% と見積もられたことから BaP, CH はともに単分子層として粒子に担持されているものとみなした。

2-2-2 粒子に担持されたベンゾ[a]ピレン、クリセンの気-固不均一反応

気-固不均一光反応は図 2-1 に示したような光照射装置を用い、エアコンディショナーまたは電気ヒーターで制御することにより 301 \pm 2 K で行った。また、光照射以外の操作は全て遮光下で行った。BaP または CH 担持粒子は 200 mg をテフロンプレートにのせたポリフロンフィルター (アドバンテック東洋製 PF050) 上に均一に分散させ、パイレックス製の反応管に挿入して反応装置内に導入した。PAH 担持粒子導

入後、系内を2時間以上真空排気(>0.05 Pa)し、系内に存在していた雰囲気気を除去した。つづいて10 ppm NO₂に調製した反応雰囲気気を全圧が約101 kPaとなるように導入し、超高圧水銀灯(ウシオ電機製 USH - 250D, $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$, 反応管内強度 120 Wm^{-2})での所定時間の光照射により気-固不均一光反応を行った。反応雰囲気気の調製にはパーミエーションチューブ(ガステック製 NO₂-H型)とシリカゲル管を通して乾燥したボンベ詰め空気またはボンベ詰め標準ガス(高千穂化学工業製または住友精化製 50 ppm NO₂, N₂バランス, >99.9999%)と高純度ガス(N₂, O₂, >99.99%)を用い、ミキシングチャンバーで均一にした。暗反応の場合は遮光したままで、雰囲気気導入時を反応開始とした。NO₂濃度は担体によるPAH減少量、生成物収率の差異が明確に現れるよう、都市大気での平均濃度の50~200倍程度である10 ppmとした。

2-2-3 多環芳香族炭化水素および反応生成物の分析

PAH, 反応生成物は反応後の粒子から50 mLのアセトニトリルで超音波抽出した。超音波抽出後の懸濁液から遠心分離器(日立製作所製 05P - 21)により粒子を分離し、上澄み液40 mLをロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、N₂気流中で乾固した。その後ベンゼン1 mLに溶解したものを分析に供した。PAH, 反応生成物はガスクロマトグラフ(GC) - 質量分析計(MS)(日本電子製 HX - 110A)をEIモードで用いて同定し、GC(日立製作所製 G - 3000, 水素炎イオン化検出器(FID)付および Hewlett - Packard 製 5890 series II plus, 窒素 - リン検出器(NPD)付)を用いて定量した。いずれも溶融シリカキャピラリーカラム(J&W 製 DB - 5 または Hewlett - Packard 製 HP - 5, HP - 5MS または Ultra 2, 0.25 mm × 30 m, $df = 0.25 \mu\text{m}$, いずれのカラムの液相も 5% phenylmethylpolysilicone)を用い、スプリット - スプリットレス注入法による昇温分析(初期温度 343 K, 1分間保持, 573 Kまで昇温速度 7 K min^{-1} で昇温, 15分間保持)で行った。また、カラムの劣化により各成分の保持時間は変化するため、反応生成物由来のピークの同定には、Areyら⁴⁰⁾, Pittsら⁴¹⁾がPAHおよびその誘導

体の同定に対して行ったもとの PAH との相対保持時間を BaP または CH の絶対保持時間を基準にして用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 ベンゾ[a]ピレンの気-固不均一反応

10 ppm の NO₂ を含む乾燥空気 (以下, 10 ppm NO₂ - air) 中での暗条件下の 12 時間の反応により用いたいずれの担体上でもガラス繊維フィルター上での反応³³⁾と同様にニトロ体, キノン体が生成した。例えば, Al₂O₃ 上では 21.1% が減少し, 6-ニトロ BaP, 1,6-BaP キノンがそれぞれ収率 6.2%, 4.1% で生成した。しかし, 光照射による顕著な反応の促進がやはり全ての担体上で見られたことから, 主に光照射下の反応を検討した。

光照射時間に応じて BaP の減少, 6-ニトロ体, 含酸素化合物の生成が見られた。図 2-2 に反応後の粒子からの抽出試料の典型的な GC-FID クロマトグラムを示す。それぞれの化合物の同定は GC-MS を用いて行った。図 2-3 に BaP, BaP キノン, 6-ニトロ BaP のマススペクトルを示す。特徴的なフラグメントイオンは BaP では $m/z = 252$, BaP キノンでは $m/z = 282, 254, 226$, 6-ニトロ BaP では $m/z = 297, 267, 251$ であることがわかる。この他にモノヒドロキシ体またはエポキシ体, ジヒドロキシ体, ジニトロ体の生成の有無の確認をそれぞれの分子イオン $m/z = 268, 284, 342$ についてのマスクロマトグラムにて行った。図 2-4 にこれらと BaP, BaP キノン, ニトロ BaP の分子イオンについてのマスクロマトグラムを示す。いずれのイオンについてもピークは認められたが $m/z = 268$ にみられた 2 本のピークはニトロ体のフラグメントイオンピーク $m/z = 267$ の同位体イオンとキノンのマイナーフラグメント由来のピークであった。また, $m/z = 284$ でのピークはキノン分子イオンピークの同位

体イオンピークであり、さらに $m/z = 342$ での 2 本のピークはスペクトルをみたところバックグラウンド由来であり生成物ではなかった。このようにモノニトロ体、キノン体以外のニトロ化、酸化由来の生成物はなかった。また、この分析ではニトロ体とキノンの左側のピークがかなり接近していたため、これらのフラグメントイオンについてのマスキロマトグラムでの同定を行った。図 2-5 にニトロ体の図 2-6 にキノン体のものを示す。図 2-5 では $m/z = 297, 267, 251$ のイオン全てに重なるピークが 1 本あることが分かる。このことからこのピークは 1 種類のモノニトロ BaP 由来のものであることがわかり、さらにマスマスペクトルからこの成分は 6-ニトロ体であることがわかった。図 2-6 では $m/z = 282, 254, 226$ のイオンに全てが重なるピークが 3 本あることがわかる。このことからこれらのピークはいずれも BaP キノン由来のものであり、3 種類のキノンが生成したことがわかる。この 3 種類のキノンは Pierce ら⁴²⁾により報告されているスペクトルと同様であったことから 1,6-, 3,6-, 6,12-BaP キノンの 3 つであることがわかった。このように光照射下でこれらニトロ体、キノン体が粒子に担持された BaP の NO_2 存在下の気-固不均一反応によって生成することが、本研究によりはじめて明らかとなった。さらにこれらの生成物はいずれも大気浮遊粒子中での存在が報告されているものであり^{13,42)}、この気-固不均一光反応が BaP の大気中変換過程に寄与していることが示唆された。一方、6-ニトロ BaP の生成、6 位にカルボニル基が入った BaP キノンの生成が見られたことは BaP の主置換位置が 6 位であることを示し、気-固不均一反応でのニトロ化、酸化はいずれも溶液系液相中³⁵⁾で見られたものと同じ置換特性であることも明らかとなった。

用いたほとんどの担体上で BaP 減少量、生成物収量は約 12 時間の光照射で最大値に達した。酸化反応が主たる反応であった TiO_2 とニトロ化が主たる反応であった CaO を担体としたときの BaP 残存量および反応生成物量の経時変化をそれぞれ図 2-7, 図 2-8 に示す。 TiO_2 上では半減期は 2~3 時間であるのに対し、 CaO 上では 24 時間以上と BaP 減少速度に大きな差異がみられ、酸化反応はニトロ化よりも速く進行するも

のと考えられた。

用いた各担体上での BaP の減少率, ニトロ体, 酸化生成物の最大収率, 選択率を表 2-2 に示す。担体の種類によって減少率は 14.2~88.8%と大きく異なり, 炭素質粒子のグラファイト上では無担体の場合よりも減少率が小さかった。これは PAH と炭素質粒子との高親和性による PAH の安定化^{20,21)}のためと考えられる。一方, ニトロ体, キノン体の収率の担体による違いはそれぞれ 10.2~36.9%, 2.1~58.4%であり, キノン体の収率での違いの方が大きかった。用いた担体の中では MgO と CaO 上でニトロ体の, TiO₂ と ZnO 上で酸化生成物の収率および選択率が高かった。すなわち MgO と CaO 上ではニトロ化が 80%以上, TiO₂ と ZnO 上では酸化が約 65%以上を占めた。Al₂O₃ と SiO₂ 上ではニトロ化, 酸化ともに同じ程度に起こったが, 活性は Al₂O₃ が高かった。

この系でのニトロ化には 1) NO₂ によるニトロ化, 2) 粒子上に生成する硝酸によるニトロ化, 3) FL やピレンの気相反応で報告されている OH などのラジカルと NO₂ の付加・脱離過程によるニトロ化⁴⁾などが考えられる。また, 含酸素化合物生成に対しては 4) アントラセンなどに見られた光照射下の O₂ による酸化²³⁾, 5) NO₂ の光分解により生成する O₃ による酸化, 6) OH などのラジカルによる酸化などが生成機構として挙げられる。これらのうち 1) と 2) はいずれも 6-ニトロ体を与える。しかし, 粒子上に生成した硝酸は大半が硝酸イオンとして粒子表面に捕捉され, ニトロ化に参与しうるガス状硝酸は生成した硝酸のうち数%程度である⁴⁴⁾こと, 反応後の TiO₂, CaO およびグラファイト上に生成した硝酸イオンのモル量はいずれもこれらの上でのニトロ体のその 20%以下であったことから今回の系では 2) はニトロ化にほとんど参与しないと考えられる。また, NO₂ の光分解により系内に生成する O₃ による反応は BaP と O₃ の反応に特徴的な生成物であるヒドロキシ体および 4,5-エポキシド³³⁾が見られなかったこと, および O₃ には同じく NO₂ の光分解により生成する NO に $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ で捕捉されるものもあることから 5) の反応の参与も小さいと考えられる。さらに今回の系ではいずれの担体上にも亜硝酸の生成が見られず, また乾燥空気を用いているため

に反応に関与できるほどの気相中 OH ラジカルは生成しないものと考えられ、よって 6)の反応の寄与も小さいと考えられる。ただし、3)は NO₃ など他のラジカルから開始されることも考えられ、寄与は否定できない。一方、4)はキノン等のカルボニル化合物を与える反応であり、キノン体が酸化生成物に見られていることから寄与していることは明らかである。これらのことから、光照射下における粒子に担持された BaP の気 - 固不均一反応では主に NO₂ によるニトロ化、ラジカル過程を含む気 - 固不均一反応に特有のニトロ化、および O₂ (おそらくは一重項 O₂) による酸化が起こるものと考えられた。

2-3-2 クリセンの気 - 固不均一反応

BaP と異なり CH は 10 ppm NO₂ - air 中での暗条件下の反応では 12 時間後でも用いた全ての担体の上で減少せず、生成物も検出されなかった。しかし、光照射下ではテフロンプレートを含む全ての担体上で減少が見られた。また、光照射時間に応じて CH の減少とともにグラファイト以外の担体上で 6 - ニトロ体の、グラファイトと MgO 以外の担体上で含酸素化合物の生成が見られた。図 2 - 9 に反応後の粒子からの抽出試料の典型的な GC - FID クロマトグラムを示す。それぞれの化合物の同定は GC - MS を用いて行った。図 2 - 10a に CH, 6 - ニトロ CH のマススペクトルを示す。CH では $m/z = 228, 202, 114$ が、6 - ニトロ CH では $m/z = 273, 243, 226, 215$ が特徴的なフラグメントイオンであることがわかる。また図 2 - 10b に酸化生成物と思われる含酸素生成物 (以下 OxCH) と未同定の炭化水素 (Product a, b) のマススペクトルを示す。これらうち OxCH は CH の酸化により生成することが考えられるため、CH と GC - FID で同じモル感度を示すと仮定して定量した。Product a および b は NIST マススペクトルライブラリーを用いたスペクトル検索からベンゾフルオレンであることが推測され、これは CH から炭素が 1 個取れたものに相当するものである。この化合物は酸化的な反応により CH から生成する可能性は全くないわけではない。しかし、

GC - FID 分析においてこの化合物由来のピーク面積値の変化が必ずしも反応時間に対応しなかったことから、今回は定量対象外とした。もちろん生成したのちすぐに別の反応により消費される生成物もありえるため、これらを反応生成物ではないと断定することはできない。なお、これらは原料である CH 中の不純物ではなかった。ニトロ体、OxCH の異性体を検索したマスクロマトグラムを図 2 - 11 に示す。CH, Product a と b, モノニトロ体および OxCH のそれぞれの分子イオン $m/z = 228, 216, 273, 246$ のマスクロマトグラムのうち、 $m/z = 246$ のイオンクロマトグラムには最大強度をもつピークのすぐ右隣りに小さなピークがあり、これは GC - FID クロマトグラム (図 2 - 9) にも同じ位置にみられた。マススペクトルからこれは OxCH の異性体 (おそらく酸素が 1 位に入ったものと 2 位に入ったもの) であると考えられたため、定量の際にはふたつの和を OxCH の量とした。 $m/z = 273$ のイオンクロマトグラムにも最大ピークの左に小さいピークが見られたため、そのピークのマススペクトルによる確認を行ったが、SN 比が悪く、同定できなかった。そこで、モノニトロ体の各フラグメントイオンに対するマスクロマトグラムにより異性体の検索を行った。図 2 - 12 を見てわかるように 3 つのイオンクロマトグラムで一致するピークは 1 本のみであったことから生成したニトロ化物は 6 - ニトロ体のみであることがわかった。この他、BaP の場合と同様にジニトロ体、キノン体以外酸化由来の生成物の検索を行ったが、確認されなかった。BaP 同様、光照射下で粒子に担持された CH の NO_2 存在下の気 - 固不均一反応によりこれらニトロ体、キノン体が生成することは本研究によりはじめて明らかにされたものである。6 - ニトロ CH は大気浮遊粒子中での存在が報告されており^{13,42)}、粒子担体上での気 - 固不均一光反応が PAH の大気中変換過程に寄与しうることが CH での結果からも示唆された。OxCH については物質同定ができなかっただけでなく、生成経路等も不明であるため CH の反応性との関連付けはできなかったが、6 - ニトロ体が生成したことは CH の主置換位置が 6 位であることを示し、この気 - 固不均一反応でのニトロ化が溶液系液相中でのニトロ化反応³⁵⁾と同じ置換特性であったと考えられる。

光照射下の反応では用いたほとんどの担体上で CH 減少は約 24 時間で鈍化し、生成物収量も約 24 時間後に最大値に達した。図 2-13 に ZnO 上での、図 2-14 に CaO 上での CH および反応生成物量の経時変化を示す。いずれの担体上でも CH の減少は遅く、半減期は 50 時間以上と見積もられた。CaO 上では CH の減少はほとんどニトロ化によるものであった。ZnO 上では酸化、ニトロ化ともに遅かったが、酸化の方がニトロ化よりも速かった。

各担体上での CH の減少率、ニトロ体、OxCH の最大収率、選択率を表 2-3 に示す。減少率の担体による違いは 2.0~27.2%と BaP に比べて小さかったが、炭素質粒子のグラファイトは BaP の場合と同様に無担体時より小さい CH 減少率を与えた。ニトロ体、OxCH の収率の担体による違いはそれぞれ <0.05~21.6%, <0.05~7.3%であり、OxCH ではいずれの担体上での生成量が少なかったこともあり非常に小さかった。MgO と CaO 上ではニトロ体の、TiO₂ と ZnO 上では OxCH の選択率が高かった。すなわち MgO と CaO 上ではニトロ化が 80%以上、TiO₂ と ZnO 上では酸化が約 40%以上を占めた。Al₂O₃ と SiO₂ 上ではニトロ化、酸化ともに同じ程度の選択性で起こったが、いずれも生成物の収率は小さかった。この系でのニトロ化は BaP の場合と同様に NO₂ によるニトロ化またはラジカル過程を含む気-固不均一反応に特有のニトロ化の寄与が大きいと考えられる。含酸素化合物生成に対しても BaP 同様に光照射下の O₂ による酸化であることが予想されるが、得られた生成物の生成経路が不明であることから推測の域は脱しない。

2-3-3 ベンゾ[a]ピレンとクリセンの気-固不均一反応での担体効果

用いた 2 つの PAH, BaP と CH の気-固不均一反応に影響をおよぼす各担体の作用は、グラファイトでは PAH との高親和性による安定化^{20,21)}、TiO₂ と ZnO では光触媒作用による酸化¹¹⁾、塩基性の MgO と CaO ではニトロ化の中間体からの酸の脱離の促進⁴⁴⁾あるいは PAH への電子供与、そして Al₂O₃ では担持されている PAH のカチオン

ラジカルの生成^{45,46)}が主であると考えられる。Al₂O₃と SiO₂上でニトロ化、酸化の選択率の大小が BaP と CH で異なったのはこれら 2 つの PAH の担体上でのニトロ体の安定性が異なるためであろう。さらに、担体の種類による減少速度の差異の程度は BaP では大きく CH では小さかったが、生成物分布では BaP と CH に同様の担体依存性がみられた。このように反応性の異なる PAH で同様の担体依存性が得られたことは、NO₂ 存在下の粒子担体上での気-固不均一光反応による PAH のニトロ化、酸化には PAH 自身の性質だけでなく担体が PAH および中間体へ及ぼす影響も重要であることを示している。

2-4 まとめ

本章で得られた結果から次のことが明らかとなった。

- (1) BaP, CH は金属酸化物粒子に担持された状態で ppm レベルの濃度の NO₂ を含む空気雰囲気中での光照射による気-固不均一反応を受ける。この反応により、いずれの PAH からも 6-ニトロ体と含酸素化合物が生成する。PAH の減少率、生成物の収率は BaP の方が CH よりも大きく、この大小は溶液中でのニトロ化、酸化に対する反応性と対応する。
- (2) BaP, CH とともに減少速度、生成物収率は担体粒子の種類によって異なる。担体の違いによるこれらの変化の大きさ、すなわち担体依存性の程度は BaP が CH よりも顕著である。
- (3) 生成物分布の担体依存性は 2 つの PAH で同様である。すなわち、TiO₂ と ZnO で酸化生成物が多く、CaO と MgO でニトロ体が多く生成し、さらに Al₂O₃ と SiO₂ では酸化とニトロ化が同程度に起こる。グラファイト上ではいずれの PAH でも減少率が小

さい一方でニトロ BaP の収率は金属酸化物と同程度であったことからグラファイト上では特に酸化が起こりにくいと考えられる。

(4) 光照射下での生成物の生成機構にはいくつかの過程が含まれ、その中でニトロ体、含酸素化合物の生成にはそれぞれ NO_2 との反応やラジカル反応、 O_2 (それも $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ などの励起活性酸素)との反応の寄与が大きいものと推定される。

(5) NO_2 存在下での光照射後には担体上には硝酸イオンが生成し、その生成量と担体上での PAH 減少率、生成物収率との間には相関が見られなかった。このことは PAH の気-固不均一反応における担体粒子の影響は、 NO_2 などの気相種との相互作用においてよりも PAH との相互作用において現れることを示唆する。

2-5 引用文献

- 1) 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).
- 2) T. Ramdahl, G. Becher, and A. Bjørseth, Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 861-865 (1982).
- 3) T. Ramdahl, Polycyclic Aromatic ketones in environmental samples, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 666-670 (1983).
- 4) T. Ramdahl, B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A. M. Winer, and J. M. Pitts, Jr., ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air, *Nature*, **321**, 425-427 (1986).
- 5) P. S. Lee, A. Gorski, J. T. Johnson, and S. C. Soderholm, Generation of diesel particles coated with polycyclic aromatic hydrocarbons - evidence suggesting that dinitropyrene formation is a collection artifact, *J. Aerosol Sci.*, **20**, 627-637 (1989).

- 6) J. N. Pitts Jr., Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmosphere, *Environ. Health Perspect.*, **47**, 115–140 (1983).
- 7) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and R. Atkinson, Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601–1608 (1985).
- 8) H. Tokiwa, T. Otofujii, R. Nakagawa, K. Horikawa, T. Maeda, N. Sano, K. Izumi, and H. Otsuka, Dinitro derivatives of pyrene and fluoranthene in diesel emission particulates and their tumorigenicity in mice and rats, in “Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust,” Elsevier Science Publishers B.V., N. Ishinishi, A. Koizumi, R. O. McClellan, and W. Stoeber Eds., (1986) pp. 253–269.
- 9) 常盤 寛, 大気中の変異原物質とその測定法, 大気汚染学会誌, **26**, A111–A123 (1991).
- 10) T. L. Gibson, P. E. Korsog, and G. T. Wolff, Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **20**, 1575–1578 (1986).
- 11) K. Takeuchi and T. Ibusuki, Heterogeneous photochemical reactions and processes in the troposphere, in “Encyclopedia of Environmental Control Technology”, Gulf Publishing, Houston, Texas., vol. 2, (1989) pp. 309–317.
- 12) D. Helmig, J. Lopez-Cancio, J. Arey, W. P. Harger, and R. Atkinson, Quantification of ambient nitrodibenzopyranones: further evidence for atmospheric mutagen formation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2207–2213 (1992).
- 13) W. K. de Raat, J. P. Boers, G. L. Bakker, F. A. de Meijere, A. Hooimeijer, P. H. M. Lohman, and G. R. Mohn, Contribution of PAH and some of their derivatives to the mutagenicity of ambient airborne particles and coal fly ash, *Sci. Total Environ.*, **153**, 7–28 (1994).
- 14) W. A. Korfmacher, D. F. S. Natusch, G. Mamantov, and E. L. Wehry, Oxidative

- transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, **207**, 763–765 (1980).
- 15) J. D. Butler and P. Crossley, Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles, *Atmos. Environ.*, **15**, 91–94 (1981).
 - 16) R. M. Kamens, J. Fulcher, and G. Zhishi, Effect of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 1579–1587 (1986).
 - 17) R. M. Kamens, J. Guo, Z. Guo, and S. R. McDow, Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1161–1173 (1990).
 - 18) T. D. J. Dunstan, R. F. Mauldin, Z. Jinxian, A. D. Hips, E. L. Wehry, and G. Mamantov, Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfraction of coal stack ash, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 303–308 (1989).
 - 19) V. R. Miller, E. L. Wehry, and G. Mamantov, Photochemical transformation of pyrene vapor deposited on eleven subfractions of a high-carbon coal stack ash, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 975–980 (1990).
 - 20) E. L. Wehry and G. Mamantov, Sorption and photochemical transformation of polycyclic aromatic compounds on coal stack ash particles, in “Aquatic and Surface Photochemistry”, G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby eds., CRC Press, London, (1994) pp. 173–180.
 - 21) T. D. Behymer and R. A. Hites, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric particles, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004–1006 (1985).
 - 22) R. Dlugi and H. Güsten, The catalytic and photocatalytic activity of coal fly ashes, *Atmos. Environ.*, **17**, 1765–1771 (1983).
 - 23) M. A. Fox and S. Olive, Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter, *Science*, **205**, 582–583 (1979).
 - 24) J. T. Barbas, M. E. Sigman, and R. Dabestani, Photochemical oxidation of phenanthrene

- sorbed on silica gel, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1776–1780 (1996).
- 25) R. Dabestani, M. Nelson, and M. E. Sigman, 1,3-di-2,2-naphthylpropane as a fluorescent probe for silica surfaces, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 201–206 (1995).
 - 26) J. T. Barbas, R. Dabestani, and M. E. Sigman, A mechanistic study of photo-decomposition of acenaphthylene on a dry silica surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **80**, 103–111 (1994).
 - 27) K. Hasegawa, M. Murase, M. Kuboshita, H. Saida, M. Shinoda, M. Miyamoto, C. Shimasaki, T. Yoshimura, and E. Tsukurimichi, Photooxidation of naphthalenes adsorbed on particles under simulated atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1819–1825 (1993).
 - 28) W. A. Korfmacher, E. L. Wehry, G. Mamantov, and D. F. S. Natusch, Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094–1099 (1980).
 - 29) R. M. Kamens, F. Zhi-Hua, Y. Yao, Danhua Chen, S. Chen, and M. Vartiainen, A Methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere, *Chemosphere*, **28**, 1623–1632 (1994).
 - 30) Z. Fan, D. Chen, P. Birla, and R. M. Kamens, Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **29**, 1171–1181 (1995).
 - 31) R. M. Kamens, G. D. Rives, J. M. Perry, D. A. Bell, R. F. Paylor, Jr., R. G. Goodman, and L. D. Claxton, Mutagenic changes in dilute wood smoke as it ages and reacts with ozone and nitrogen dioxide: an outdoor chamber study, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 523–530 (1984).
 - 32) Z. Fan, R. M. Kamens, J. Zhang and J. Hu, Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, *Environ. Sci.*

- Technol.*, **30**, 2821–2827 (1996).
- 33) J. N. Pitts, Jr., K. A. Van Cauwenberghe, D. Grosjean, J. P. Schmid, D. R. Fitz, W. L. Belser, Jr., G. B. Knudson, and P. M. Hynds, Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science*, **202**, 515–519 (1978).
 - 34) J. Jäger and V. Hanus, Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, **24**, 1–12 (1980).
 - 35) T. Nielsen, Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 157–163 (1984).
 - 36) 松下秀鶴, 林久緒, 永田正信, 大塚富士雄, 大気浮遊粒子に含まれる多環芳香族炭化水素と重金属の粒径別組成分布, *大気汚染学会誌*, **15**, 45–52 (1980).
 - 37) 中島徹, ディーゼル機関より排出される粒子状物質について, *大気汚染学会誌*, **28**, A117–A127 (1993).
 - 38) R. W. Linton, A. Loh, C. A. Evans, and Jr., P. Williams, Surface predominance of trace elements in airborne particle, *Science*, **191**, 852–854 (1975).
 - 39) C. Guillard, H. Delprat, C. Hoan-Van, and P. Pichat, Laboratory study of the rates and products of the phototransformations of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferris oxide, muscovite, and fly ash, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 47–59 (1993).
 - 40) J. Arey, B. Zielinska, W. P. Harger, R. Atkinson, and A. M. Winer, The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California, *Mutat. Res.*, **207**, 45–51 (1988).
 - 41) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and R. Atkinson, Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601–1608 (1985).

- 42) 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).
- 43) J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer, T. Ramdahl, and J. N. Pitts, Jr., The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 2339–2345 (1986).
- 44) 私信, 塩谷岳樹, 鈴木仁美.
- 45) M. Okuda and T. Tachibana, The existence of acid centers of a Lewis type on silica-alumina surface, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 863–864 (1960).
- 46) B. D. Flockhart, J. A. N. Scott, and R. C. Pink, Electron-transfer at alumina surface. I. electron-acceptor property of aluminas, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 730–740 (1966).

Table 2-1 . Specific surface area of inorganic particles used as support^a

Support	Specific surface area / m ² g ⁻¹
Al ₂ O ₃	10.70
SiO ₂	11.25
TiO ₂	12.96
ZnO	13.52
MgO	13.04
CaO	12.82
graphite	8.06

^a Estimated by BET method; pretreated at 398 K.

Table 2-2. Yield and selectivity of products and percentage degradation of BaP on different supports under 10 ppm NO₂ - air^a

Support	Degraded BaP /%	Yield /%		Selectivity ^b /%	
		6-NBP ^c	BPQ ^d	6-NBP ^c	BPQ ^d
Al ₂ O ₃	79.1	27.8	34.7	35.1	34.3
SiO ₂	47.2	10.2	14.2	21.6	30.1
TiO ₂	88.8	11.6	56.3	13.1	63.4
ZnO	86.0	10.3	58.4	12.0	67.9
MgO	42.3	36.9	3.8	87.2	9.0
CaO	44.1	35.7	4.0	81.0	9.1
graphite	14.2	10.6	2.1	74.6	14.8
Teflon ^e)	15.2	10.2	3.3	67.1	21.7

^a Photoirradiation for 12 h; loaded amount of BaP is 1 μmol.

^b [Yield of the product] / [percentage of degraded BaP].

^c 6-Nitrobenzo[*a*]pyrene.

^d Benzo[*a*]pyrenequinones; based on the assumption that all benzo[*a*]pyrenequinones exhibit the same molar sensitivity for GC-FID analysis.

^e Deposited on a Teflon plate.

Table 2-3. Percentage degradation of CH and yield and selectivity of products on different supports under 10 ppm NO₂ - air^a

Support	Degraded CH /%	Yield /%		Selectivity ^b /%	
		6-NCH ^c	OxCH ^d	6-NCH ^c	OxCH ^d
Al ₂ O ₃	14.4	6.6	5.4	55.6	37.6
SiO ₂	12.4	5.3	4.7	42.7	37.9
TiO ₂	15.3	3.3	7.1	21.6	46.4
ZnO	17.5	3.2	7.3	18.3	41.7
MgO	17.4	15.8	nd ^f	90.8	-
CaO	27.2	21.6	2.2	79.4	8.1
graphite	2.0	nd ^f	nd ^f	-	-
Teflon ^e	3.9	1.3	1.3	33.3	33.3

^a Photoirradiation for 24 h; loaded amount of CH is 1 μmol.

^b [Yield of the product] / [percentage of degraded CH].

^c 6-Nitro-chrysene. ^d unidentified oxidation products, based on the assumption that all oxidation products exhibit the same molar sensitivity as CH for GC-FID analysis.

^e Deposited on a Teflon plate.

^f Not detected (< 0.1).

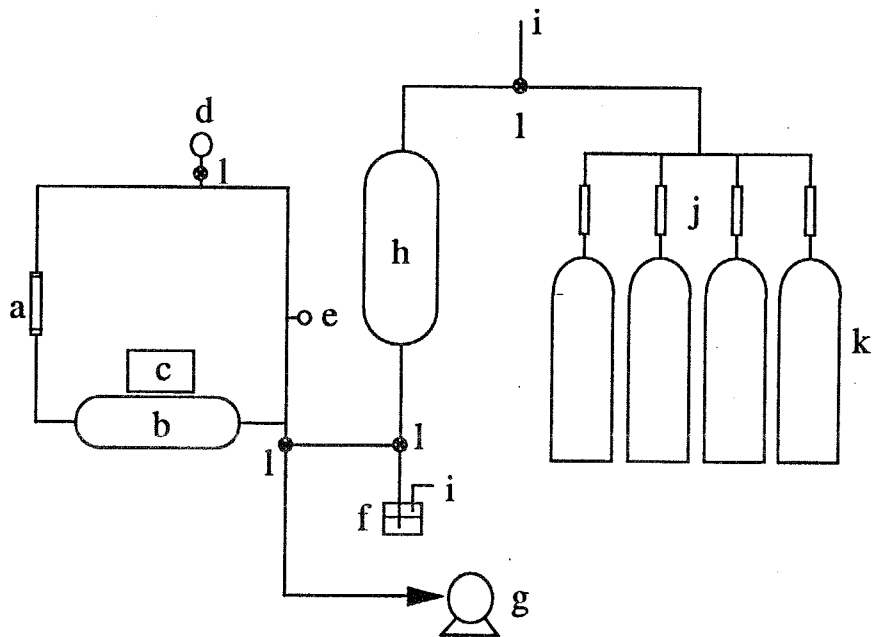


Figure 2-1. Schematic diagram of heterogeneous reaction system.
 a: circulation pump, b: reactor, c: UV lamp, d: pressure gauge, e: gas sampling port, f: KOH aq., g: vacuum pump, h: mixing chamber, i: vent, j: flow meters, k: gas cylinders, l: Teflon valve.

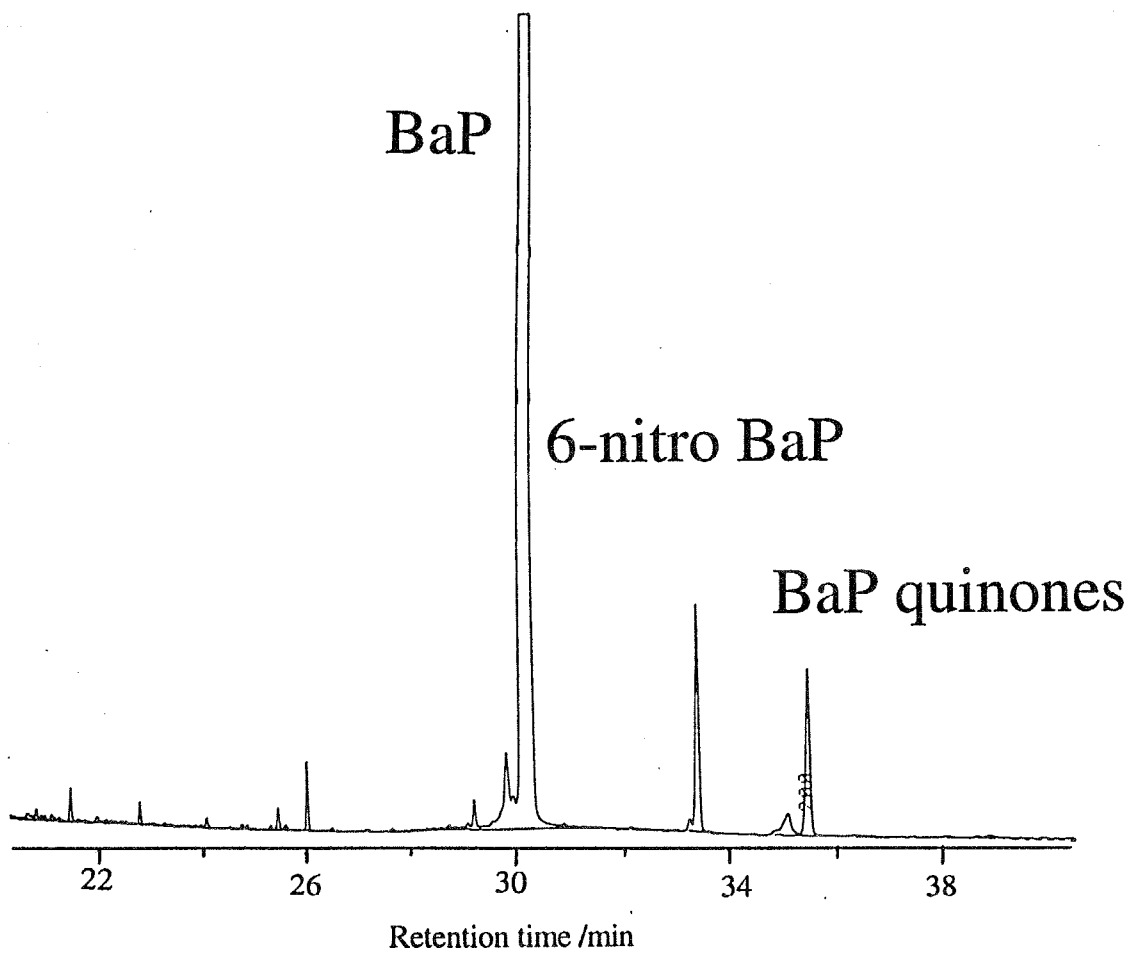


Figure 2-2. GC-FID chromatogram of the extract of BaP-supporting particles after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

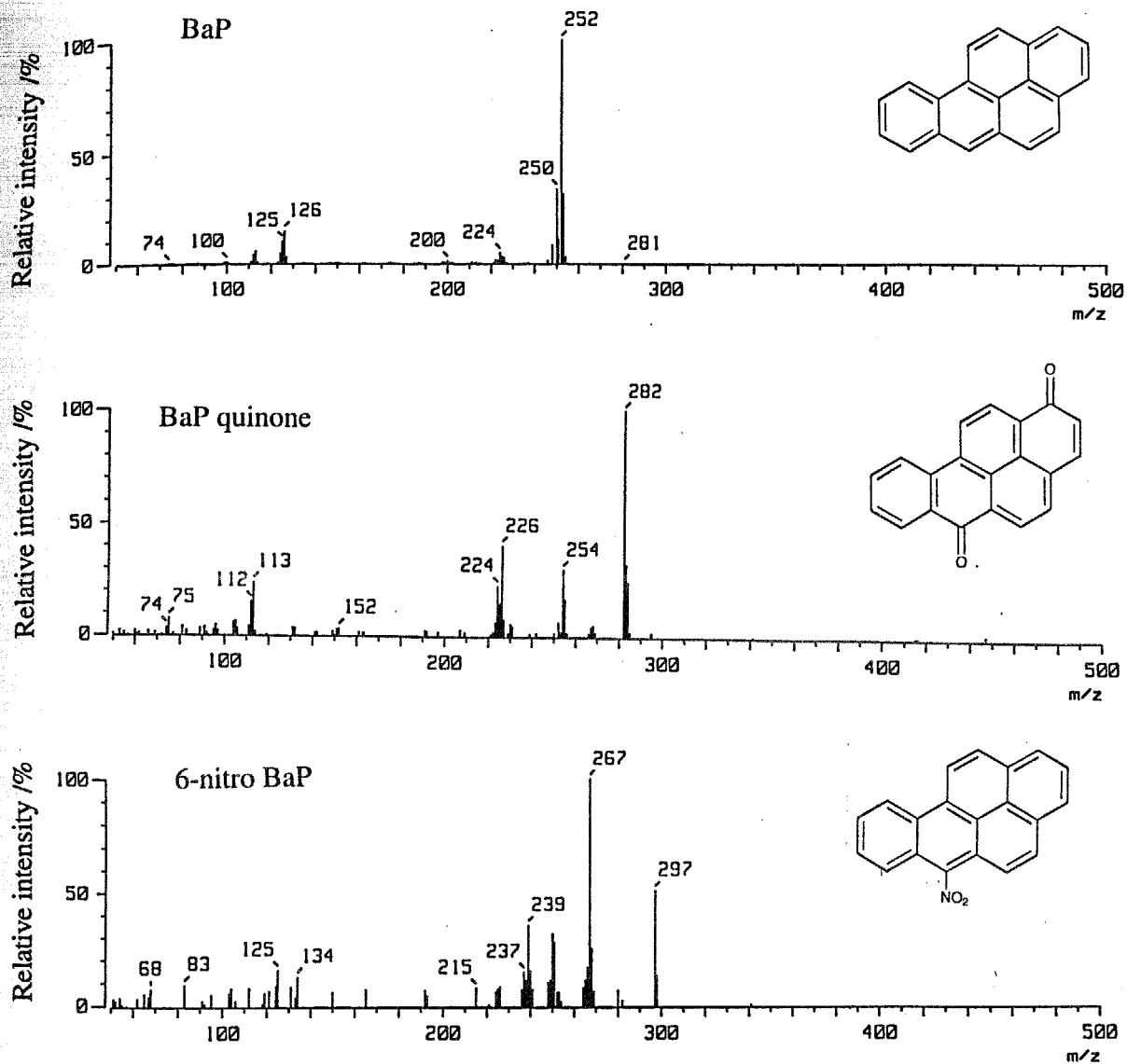


Figure 2-3. Mass spectra of BaP and products formed in the heterogeneous photoreaction of particle-supported BaP under 10 ppm NO_2 -air.

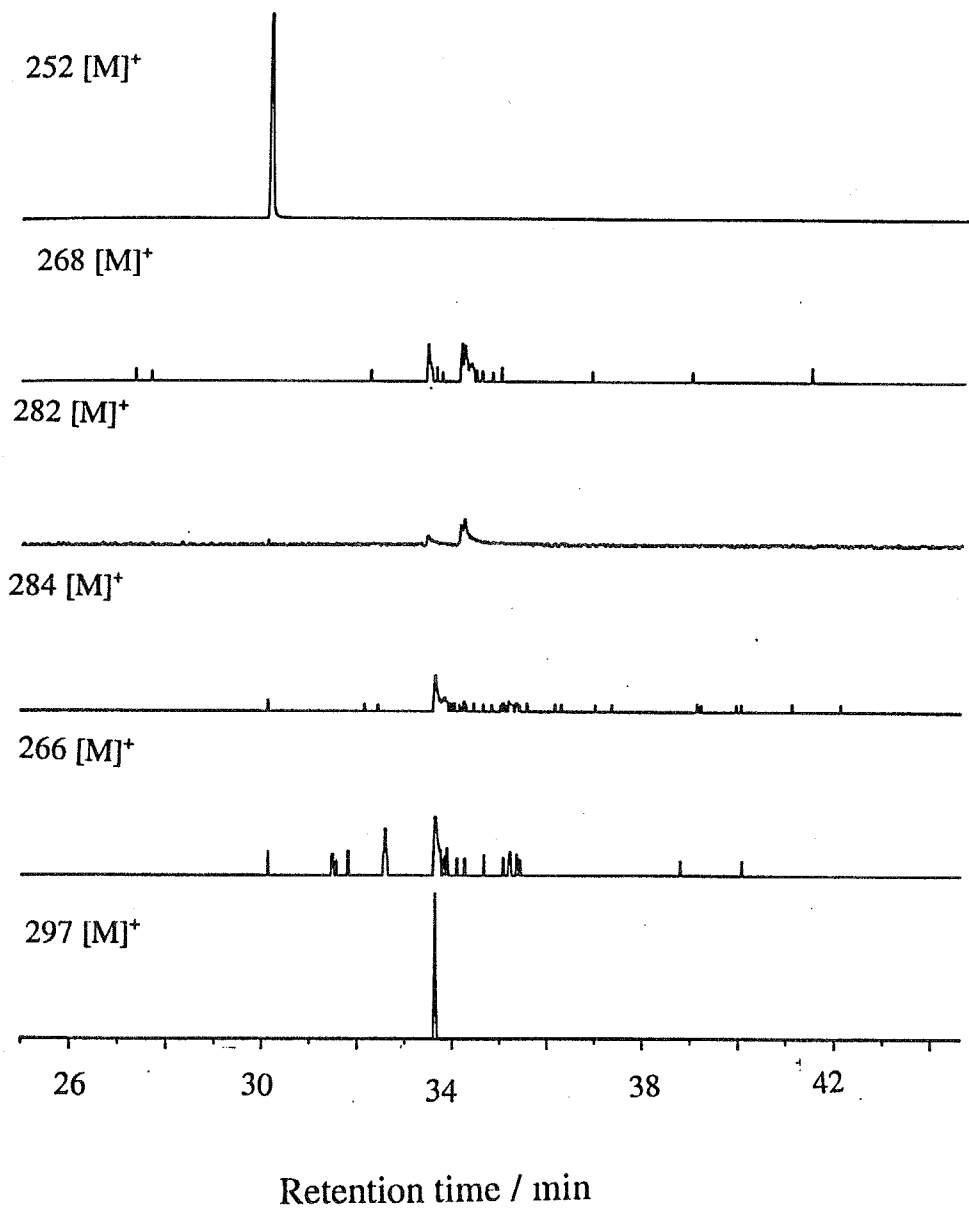


Figure 2-4. Mass chromatograms of the extract from BaP-supporting particles after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

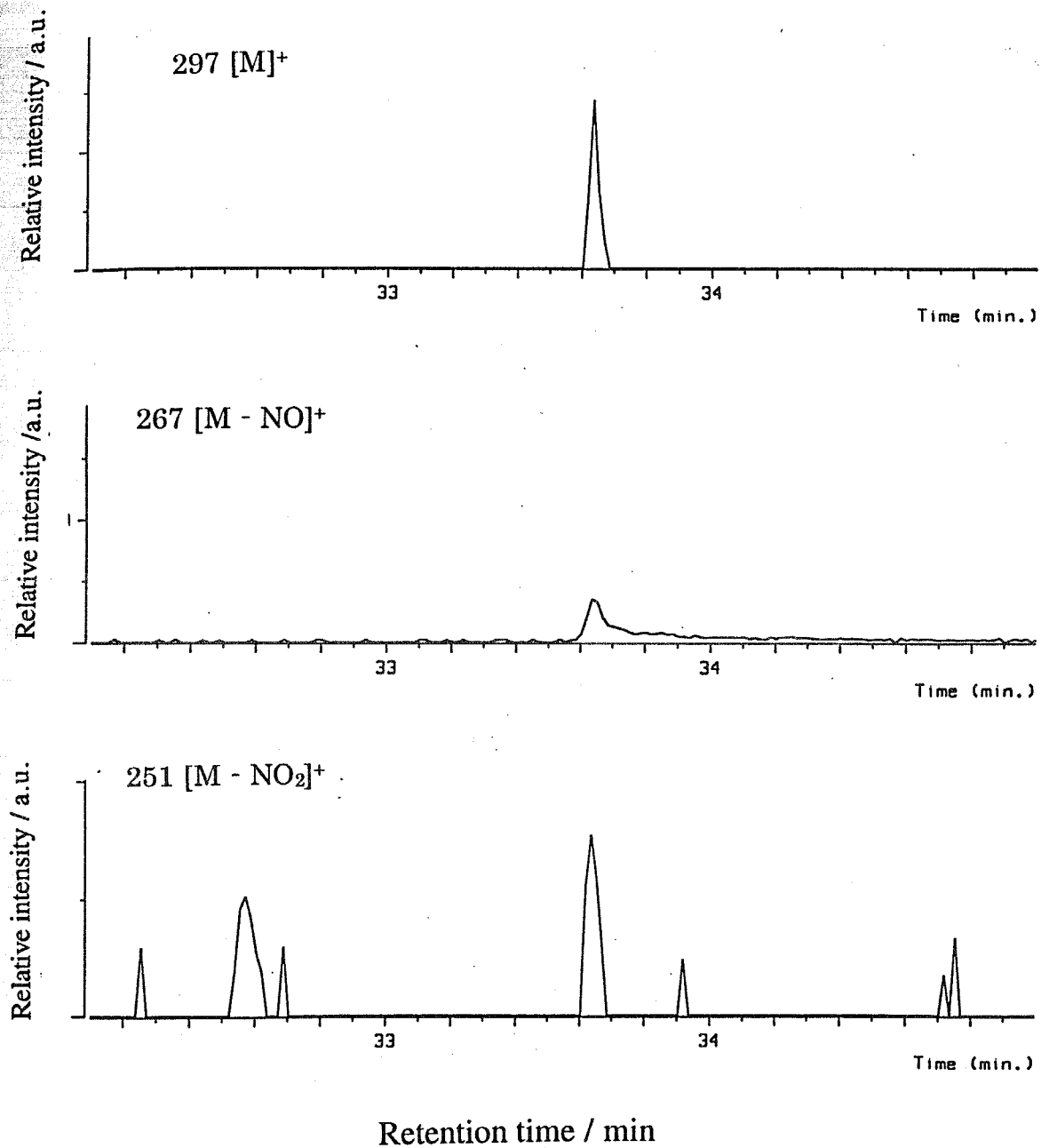


Figure 2-5. Mass chromatograms for nitro-BaP of the extract from BaP-supporting particles after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

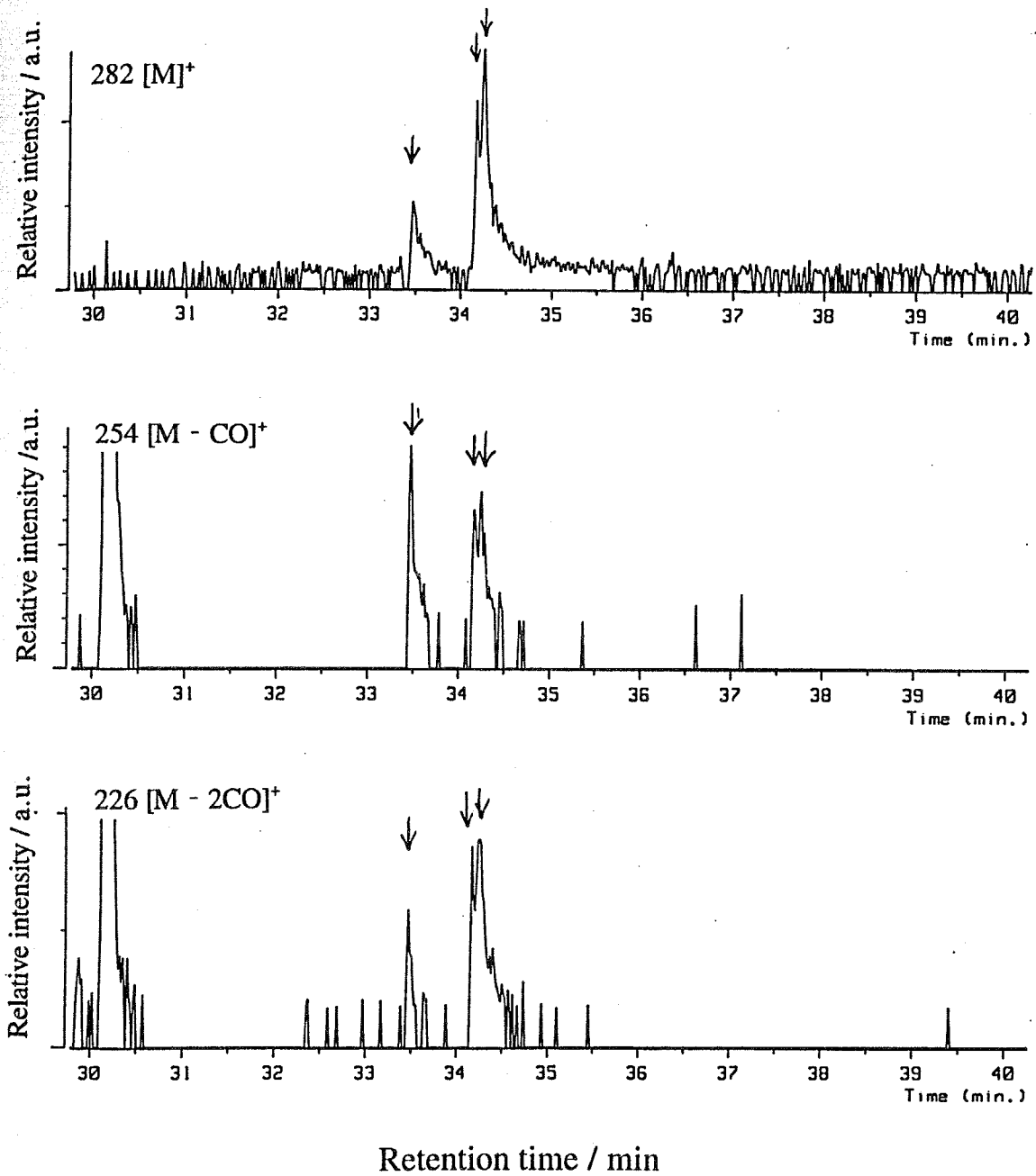


Figure 2-6. Mass chromatograms for BaP quinones of the extract from BaP-supporting particles after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

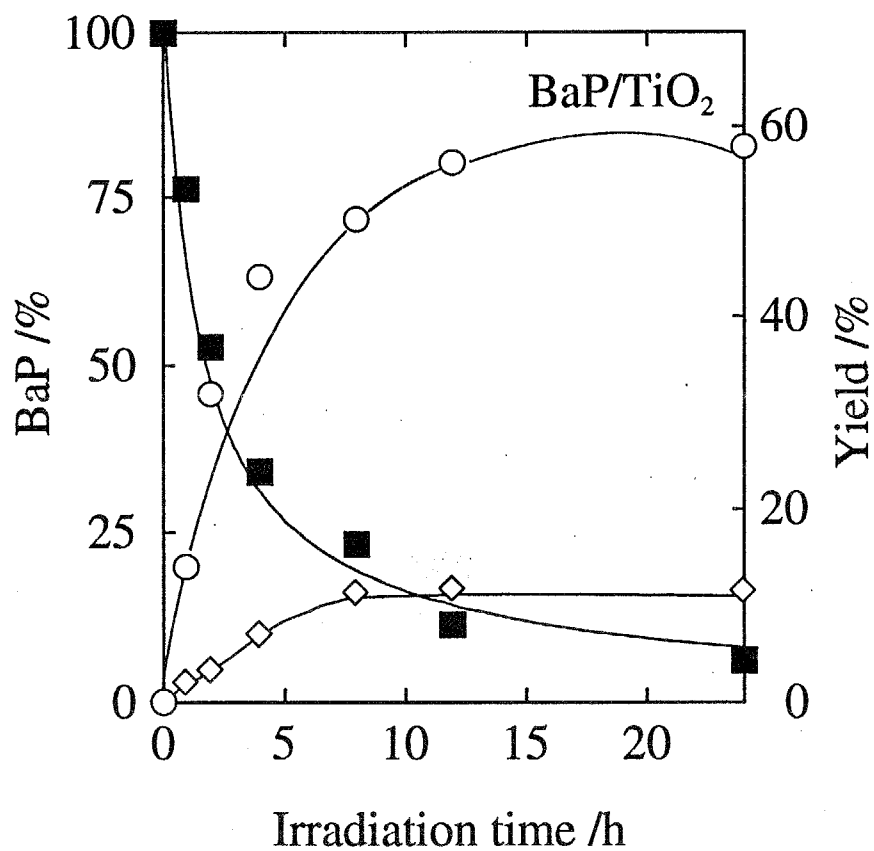


Figure 2-7. Degradation of BaP and formation of products on TiO₂ in the photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

■: BaP, ◇: 6-nitro BaP, ○; BaP quinones.

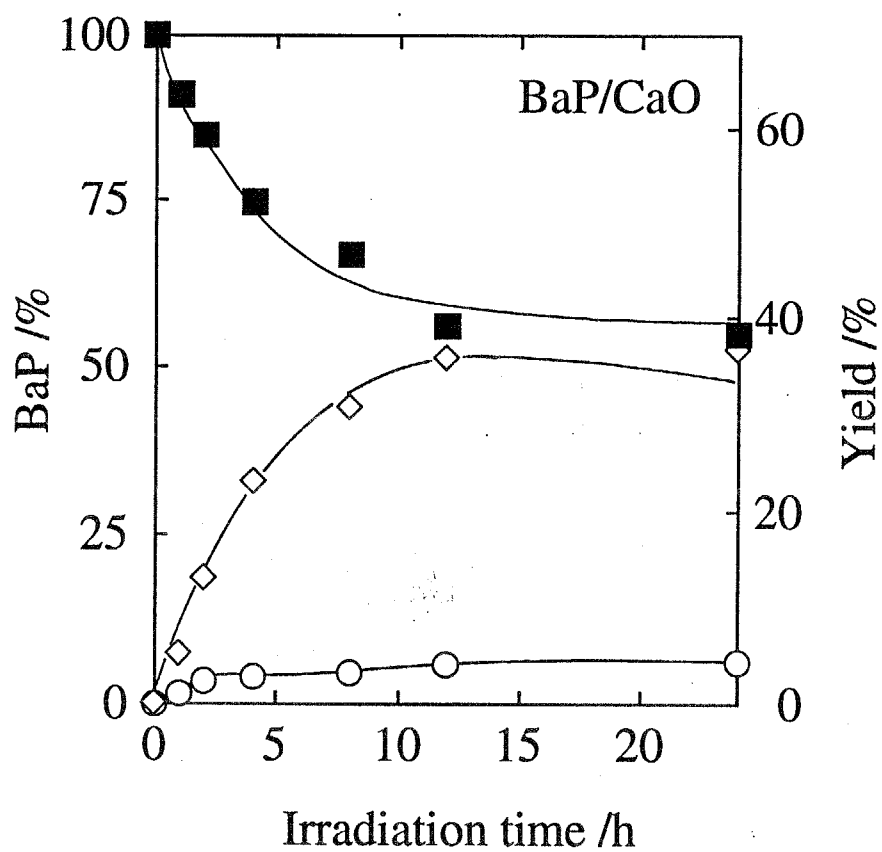


Figure 2-8. Degradation of BaP and formation of products on CaO in the photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

■: BaP, ◇: 6-nitro BaP, ○; BaP quinones.

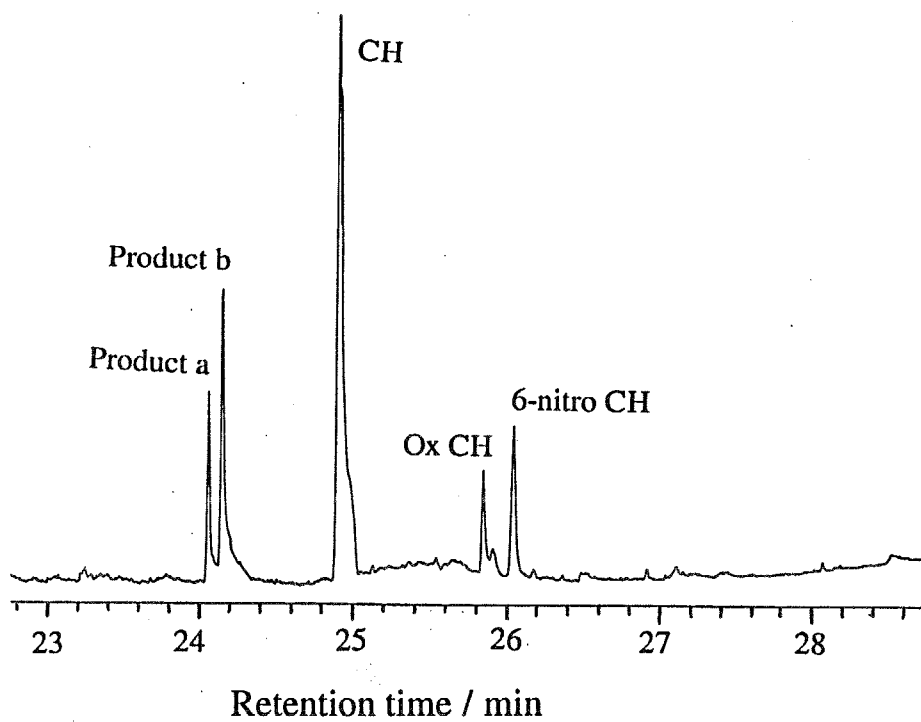


Figure 2-9. GC-FID chromatogram of the extract of the CH-supporting particles after photoirradiation under 10 ppm NO_2 -air.

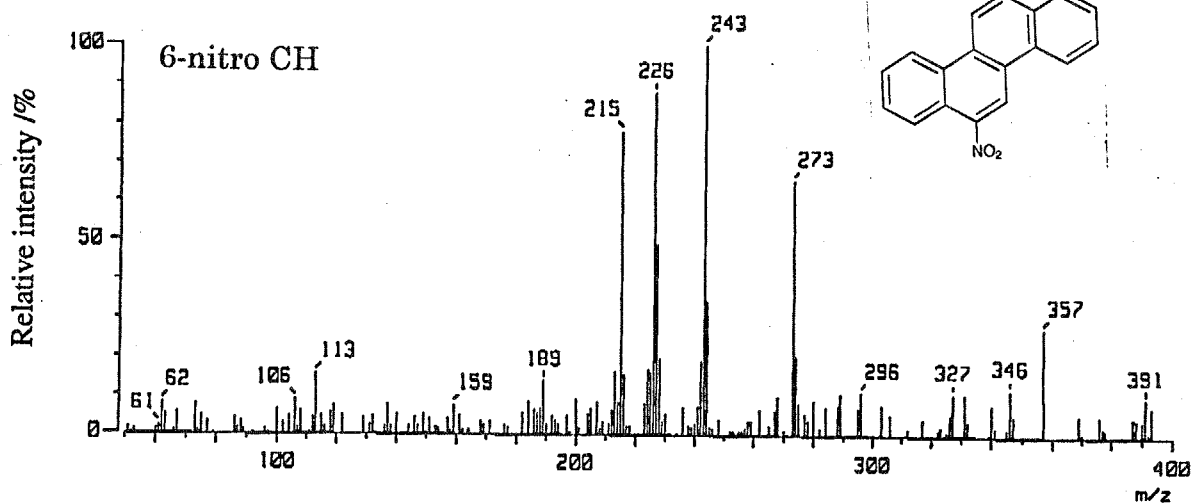
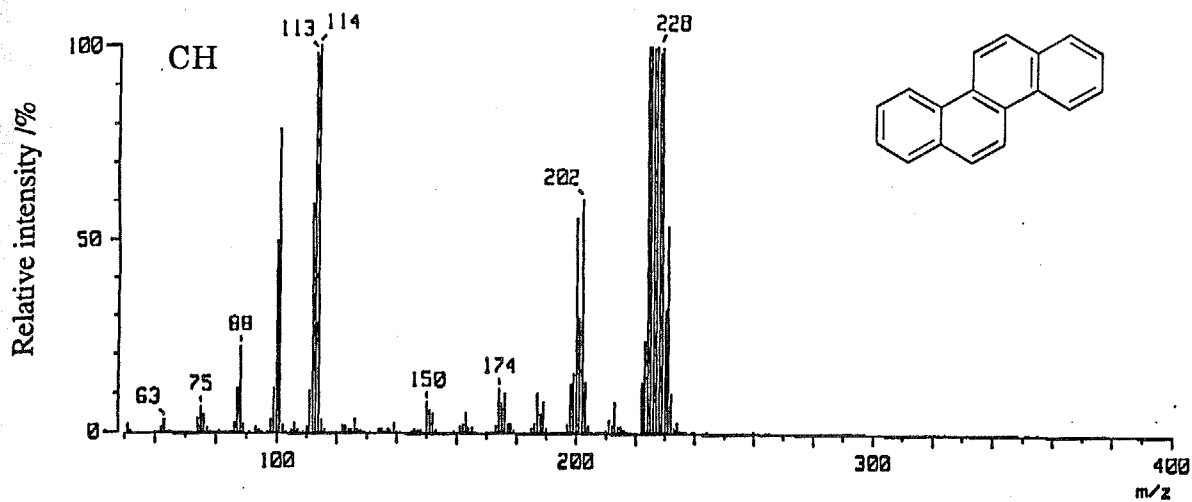


Figure 2-10a. Mass spectra of BaP and a product formed in the heterogeneous photoreaction of particle-supported BaP under 10 ppm NO_2 -air.

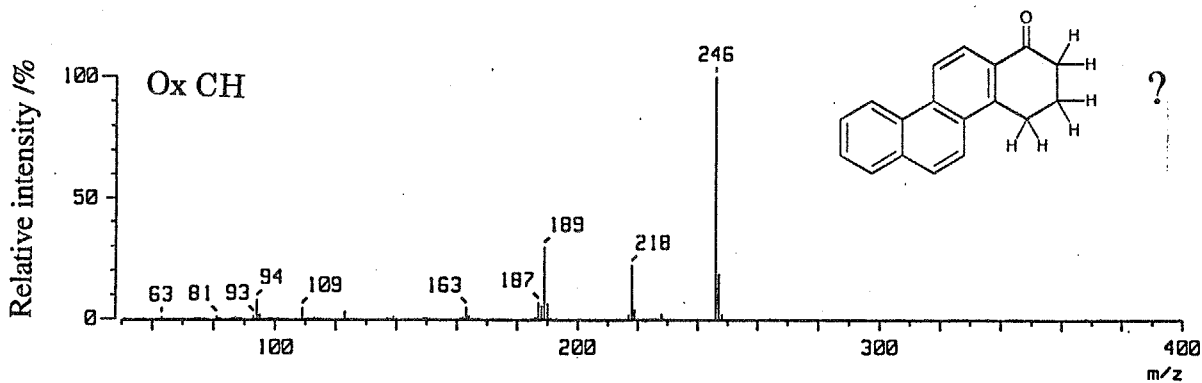
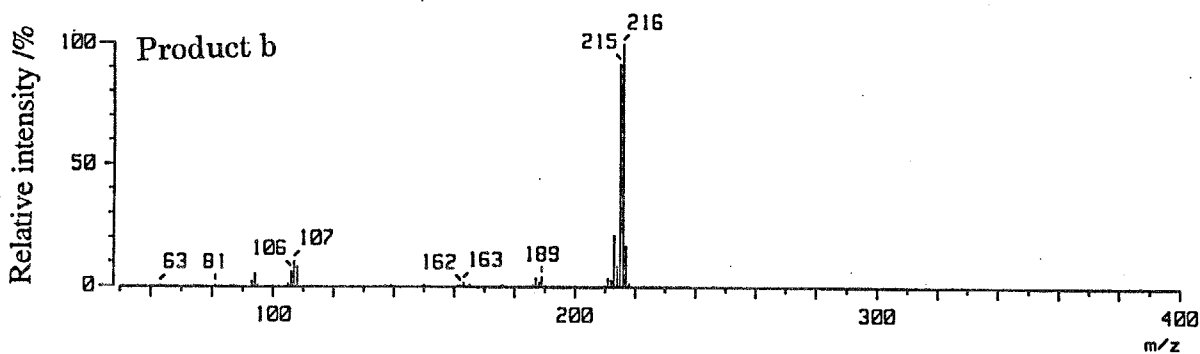
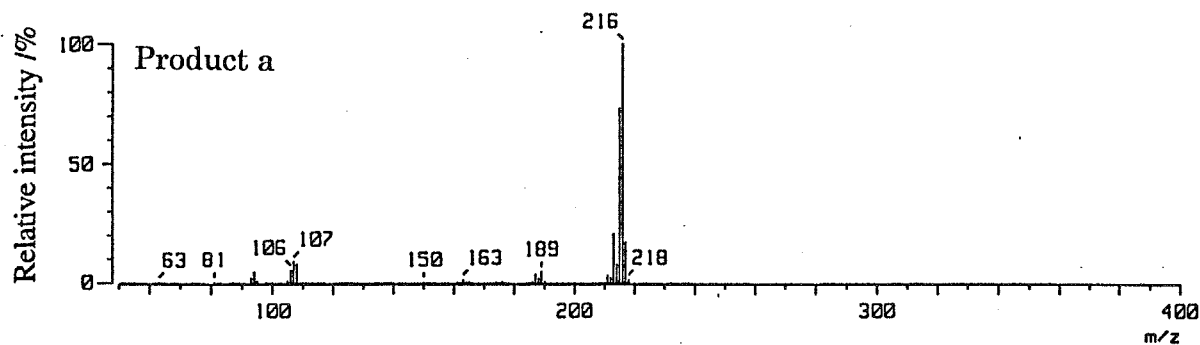


Figure 2-10b. Mass spectra of products formed in the heterogeneous photoreaction of particle-supported BaP under 10 ppm NO₂-air.

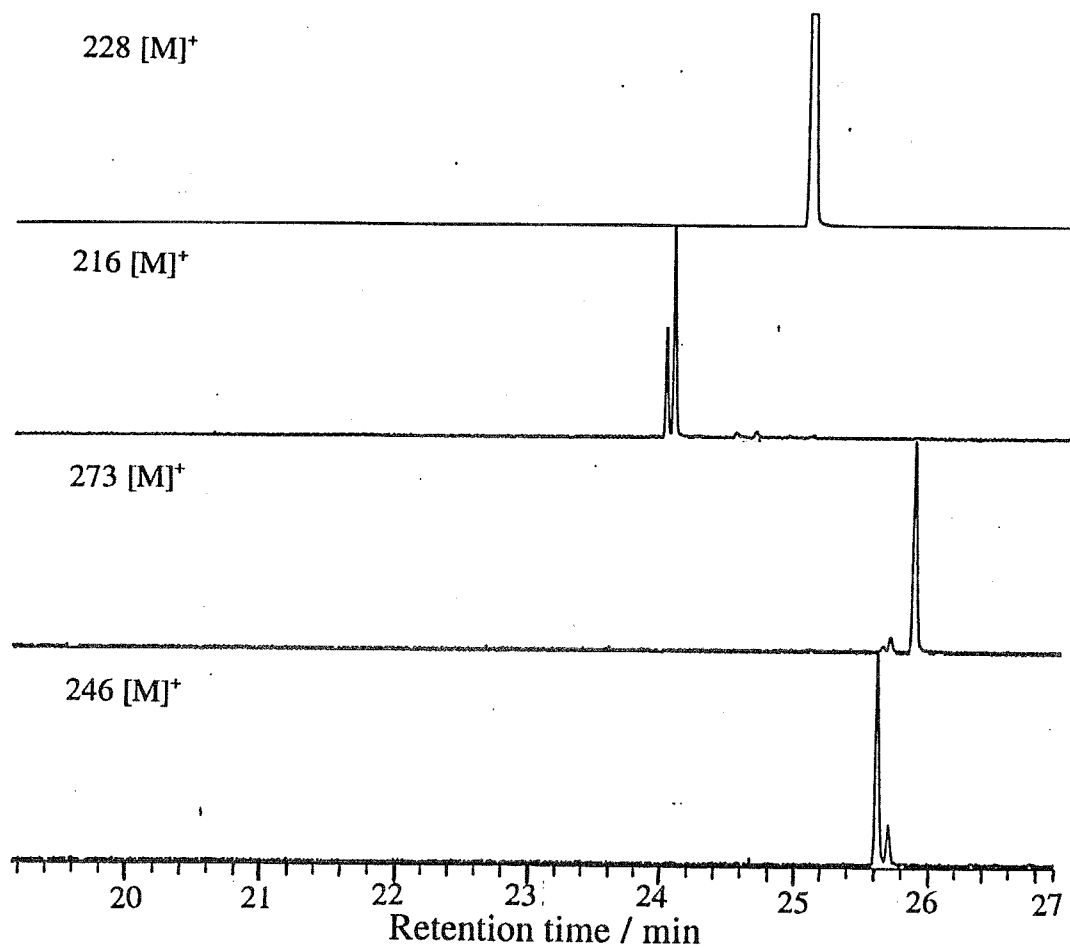


Figure 2-11. Mass chromatograms of the extract from particle-supported CH after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

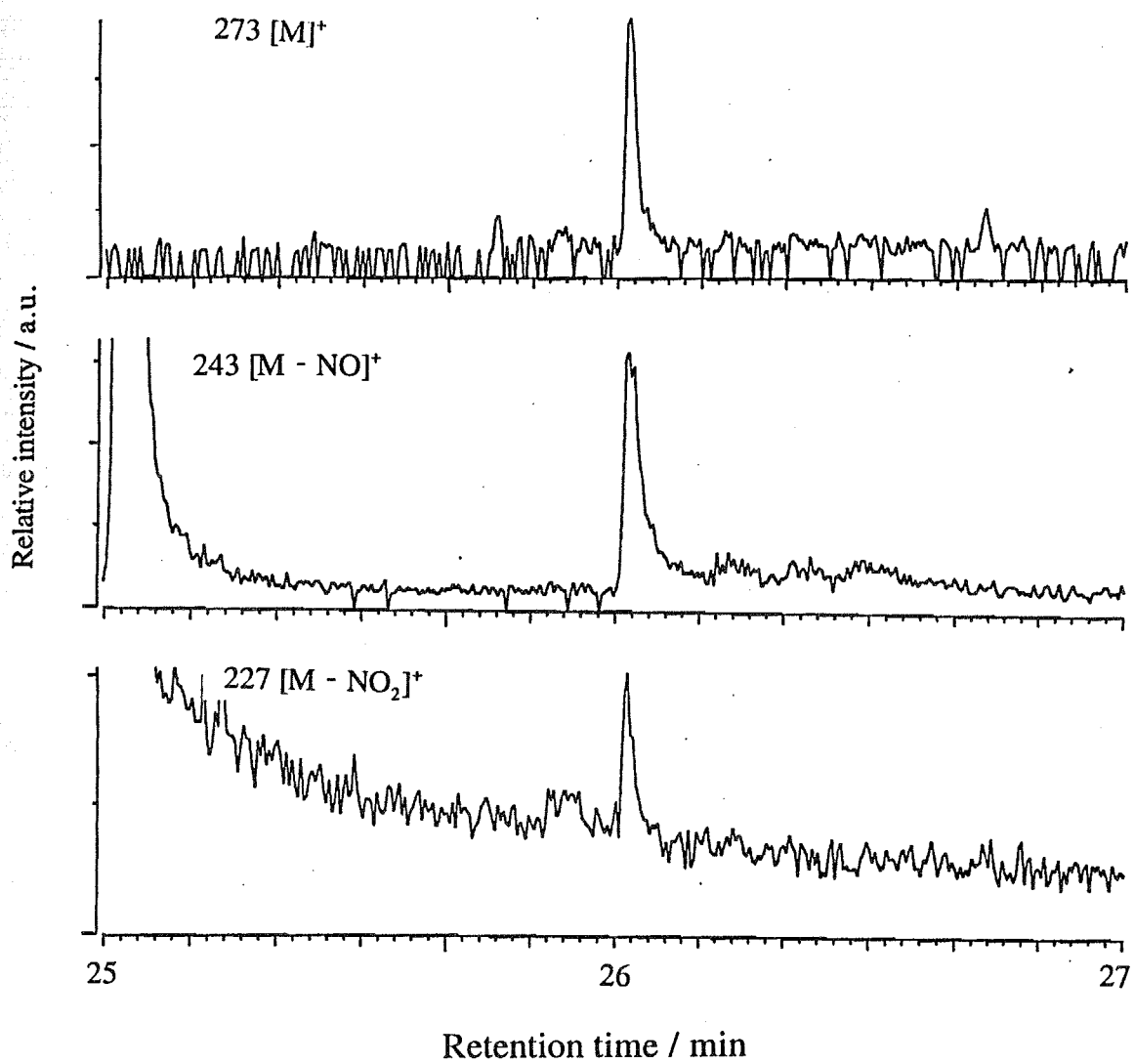


Figure 2-12. Mass chromatograms for nitro-CH of the extract from particle-supported CH after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

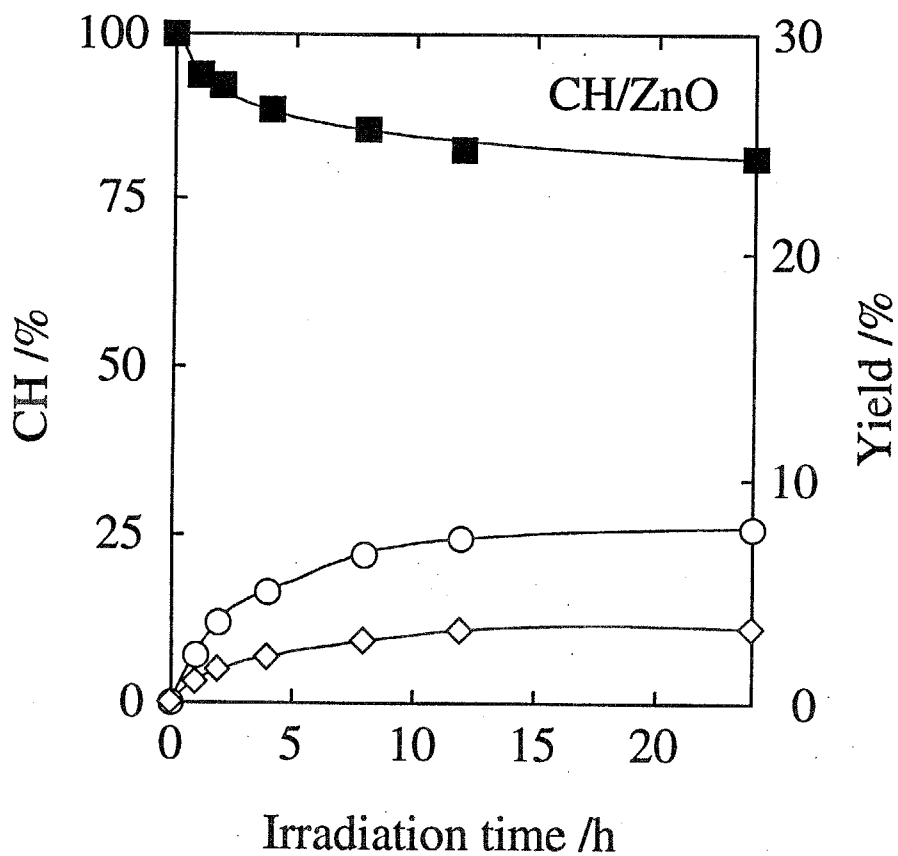


Figure 2-13. Degradation of CH and formation of products on ZnO in the photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

■: CH, ◇: 6-nitroCH, ○: oxidized CH.

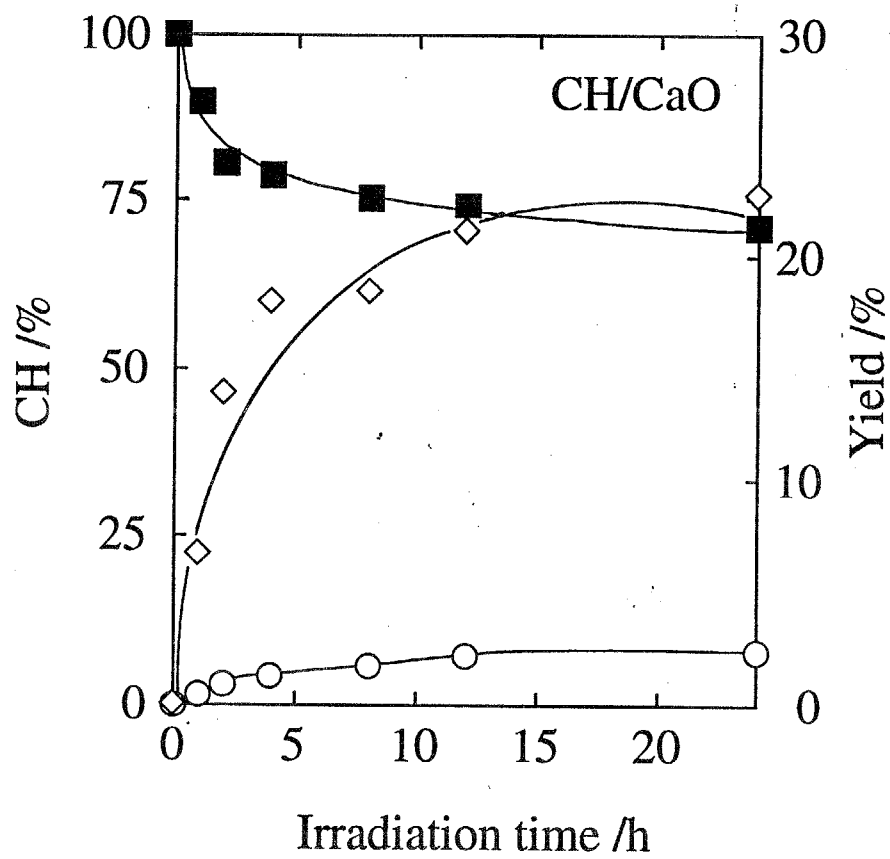


Figure 2-14. Degradation of CH and formation of products on CaO in the photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

■: CH, ◇: 6-nitroCH, ○: oxidized CH.

第3章 金属酸化物粒子に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応 に及ぼす担体粒子と光照射の効果

3-1 はじめに

大気中に存在する種々の PAH の中でフルオランテン (以下 FL と記す) は、木材焼却炉、ディーゼル車などの発生源近くでも特定の発生源から離れたところでも、大気浮遊粒子中に最も多く存在する PAH の 1 つである¹⁻⁶⁾。またそのモノクロ置換体であるニトロフルオランテン (以下 NF と記す) は、大気浮遊粒子中に存在するニトロアレーンの中で最も多いことが Ramdahl らをはじめとする多くの研究者によって報告されている⁷⁻⁹⁾。この NF の中で最も多く存在するのは 2 位がニトロ化された 2-NF であり、大気浮遊粒子中に $1\sim 3\ \mu\text{g g}^{-1}$ の濃度で含まれている。この 2-NF はディーゼル機関排出粒子等の発生源粒子中には存在しないことから FL の大気中変換により生成する二次生成物であると考えられてきた。その生成機構についてはいまだ十分には論じられていないが、大気中での挙動を意識した FL のニトロ化についての実験室系での研究には少なくとも 4 つの報告例がある。すなわち Pitts ら¹⁰⁻¹²⁾によるガス状 FL と N_2O_5 , OH ラジカル, NO_3 ラジカルとの NO_x 共存および非共存時の気相反応, Kamens ら¹³⁾による屋外チャンバーに導入した wood stove 排気中の FL (ガス状と粒子状の区別なし) からの NF 生成の観測, そして有機合成化学的視点からの Zielinska ら¹⁴⁾, Squadrito ら¹⁵⁾による N_2O_5 , $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ をニトロ化試剤とした有機溶媒中での液相反応がある。

いずれの検討においても 2-NF が生成することが確認され、どのニトロ化試剤・反応条件を用いた場合でも 2-NF は付加-脱離過程を含んだラジカル等の(電荷的に)homolytic な種との反応からのみ生成し、求電子種とのイオン反応からは生成しないと結論されている。しかし、このように気相および溶液中で 2-NF の生成が確認さ

れても、FLの大部分および全ての2-NFは大気浮遊粒子上(中)に存在している¹⁻⁶⁾。このため何らかの証明なしにしては大気浮遊粒子中2-NFの生成反応などのFLの大気中変換過程が気相および溶液中での反応と同じように進行すると考えるわけにはいかないが、これに応える実験事実はこれまでに得られていない。それにもかかわらずFLだけでなくPAHの気-固不均一反応によるニトロアレーン生成の検討例は少ない。この検討例にはピレンについてJägerら¹⁶⁾、Ramdahlら¹⁷⁾、Pittsら¹⁸⁾による暗反応、Kamensら^{13,19)}によるガス、粒子双方を含んだwood stoveやディーゼル機関からの排気を用いた屋外チャンバー中での反応、およびHisamatsuら²⁰⁾による光反応の検討があるのみであり、FLの気-固不均一反応によるNF生成についてこれまでに得られている知見はない。また、FLを他のPAHとの混合物としてではなく単独で用いた場合の粒子上での気-固不均一反応を光照射下で検討した例もこれまでになく、この反応によるNFの生成はもとよりFLがどの程度減少するかについても不明である。さらにPAHの気-固不均一反応を実験室内系で検討した既往の研究には観察された反応が「粒子状物質に担持されたPAHの気-固不均一反応」であることを検証しているものは皆無であり、粒子状物質への担持がPAHの気-固不均一反応における反応性に変化をもたらすか否かについて明確な回答は得られない。

本研究は粒子状物質に担持されたPAHと気相反応種との気-固不均一反応がPAHの大気中除去・変換過程に一定の役割を果たすとの予想にもとづいて行ったものであり、まず第2章でベンゾ[a]ピレンおよびクリセンについて無機粒子に担持した状態でのNO₂-空気雰囲気中の気-固不均一光反応を行い、ニトロ化物と酸化生成物が生成することを実証した。本章ではFLにもこの反応が見られることを期待し、以下の3つのことを目的として種々の金属酸化物粒子およびグラファイトを担体としたFLのNO₂存在下での気-固不均一反応を検討した。

- (1) 本研究で実施した反応が「粒子状物質に担持されたPAHの気-固不均一反応」であることおよび粒子状物質への担持がFLの反応性に影響を及ぼすことの実証。

(2) 粒子状物質に担持された FL の光照射下の気 - 固不均一反応によって最も重要な大気中ニトロアレーン NF が生成することの実証。

(3) この反応への光照射および担体粒子の効果を明らかにすること。

なお、担体は 2 - 1 で述べたものと同様の根拠に基づいて選定した。

3 - 2 実験

3 - 2 - 1 フルオランテン担持粒子の調製

FL (和光純薬製, 和光特級) はベンゼン - エタノールからの 2 回の再結晶後に用いた。また、溶媒は全て蒸留後に使用した。再結晶後の FL は GC - FID による絶対面積値法で 99.9% 以上の純度であることを確認したのちに用いた。担体に用いた粒子は以下の 8 種類の無機粒子で、いずれもジクロロメタンを用いた 24 時間以上のソックスレー抽出法による洗浄, 電気炉内 393 K での 2 時間の乾燥, デシケーター中での放冷後, ただちに FL 担持粒子調製に供した: グラファイト (Fluka 製, 純度 99.9% 以上), 酸化アルミニウム (添川理化学製, 同 >99.99% 以上, α 型), 二酸化ケイ素 (和光純薬製, 同 99.9% 以上), 酸化チタン(IV) (和光純薬製, 同 99.9% 以上, アナターゼ型), 酸化亜鉛 (和光純薬製, 同 99.9% 以上), 酸化マグネシウム (和光純薬製, 同 99.9% 以上), 酸化カルシウム (和光純薬製, 同 99.9% 以上), 酸化鉄 (III) (関東化学製, 同 99% 以上, α 型) (純度はいずれも供給元の表示値)。担体として使用する時と同じ 393 K の前処理後の担体粒子の比表面積を表 3 - 1 に示した。比表面積測定は, 窒素またはクリプトンを用いて自動表面積測定装置 (ユアサアイオニクス製 Quantasorb QS - 18 または日本ベル製 BELSORP 28SA) で行い, 比表面積の値は BET 法により求めた。

FL 担持粒子は FL 担持量が $1 \sim 10 \mu\text{mol g}^{-1}$ のもの数種類を以下のようにして調製した。すなわち F, パイレックス製た。得られた粒子は乾燥器内 373 K での 1 時間加温

し溶媒を完全に取り除いた後、シリカゲル入りのデシケーター内で室温まで放冷し、反応に用いるまでデシケーター中で遮光保存した。調製後の粒子にジクロロメタンが残存していないことは蛍光 X 線分析(セイコー電子製 SEA 2010L, 加速電圧 50 kV, 大気下測定, デッドタイムが約 20%となるように電流値を設定)で塩素のピークがないことで確認した。また, FL の担持が均一であることおよび FL 担持粒子の保存中に FL が減少しないことを次のようして適宜確認した。すなわち, 調製した粒子を 5 種類の任意の量で取り, それぞれに対しジクロロメタンを用いたソックスレー抽出または超音波抽出後, 抽出液中の FL を GC - FID で定量し, 算出される濃度がいずれからのものも $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (変動係数は 6%以下) であることで確認し, さらに $1 \mu\text{mol g}^{-1}$, $3 \mu\text{mol g}^{-1}$, そして $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ に調製した粒子について同様の検証を行うことで確認した。(変動係数は 5~8%)

FL を $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ で担持した場合, 調製した担持粒子での FL の被覆率は Guillard ら²¹⁾がナフタレンに対しての用いた方法による算出した。その結果, いずれの担体でも 50%程度と見積もられたことから FL は単分子層として粒子に担持されているものとみなした。

3-2-2 粒子に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応

気-固不均一光反応は図 2-1 に示したような閉鎖循環系光反応装置を用い, エアークンディショナーまたは電気ヒーターで制御することにより $301 \pm 2 \text{ K}$ で行った。また, 光照射以外の操作は全て遮光下で行った。テフロンプレートにのせたポリフロンフィルター (アドバンテック東洋製 PF050) 上に均一に FL 担持粒子 200 mg を分散し, これをパイレックス製の反応管に挿入して反応装置内に導入した。FL 担持粒子導入後, 系内を 2 時間以上真空排気 ($>0.05 \text{ Pa}$) し, 系内に存在していた雰囲気除去した。つづいて NO_2 を所定の濃度に調製した反応雰囲気を全圧が約 101 kPa となるように導入し, 超高压水銀灯 (ウシオ電機製 USH - 250D, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, 反応管内強度 120 W

m⁻²)での所定時間の光照射により気-固不均一光反応を行った。反応雰囲気調製にはパーミエーションチューブ(ガステック製 NO₂-H型)とシリカゲル管への通気により乾燥したボンベ詰め空気またはボンベ詰め標準ガス(高千穂化学工業製または住友精化製 50 ppm NO₂, N₂バランス, >99.9999%)と高純度ガス(N₂, O₂, >99.99%)を用い、ミキシングチャンバーで均一に混合した。暗反応の場合は遮光したままで、雰囲気導入時を反応開始とした。NO₂濃度は5~50 ppmの範囲で変化させたが、特に断らない限りFL減少量、生成物収率の担体による差異が明確に現れるよう、都市大気での平均濃度の50~200倍程度である10 ppmとした。短波長光による光照射を行う際には石英製反応管および20 W短波長ブラックライト(Spectronics製 Spectroline model EF-160 C/J, $\lambda_{\max}=254$ nm)を用いた。

3-2-3 フルオランテンおよび反応生成物の分析

FLおよび反応生成物は反応後の粒子からアセトニトリル(50 mL)での超音波抽出法もしくはジクロロメタン(150 mL)を用いたソックスレー抽出法により抽出したのちに分析した。超音波抽出法によった場合は粒子と溶媒の懸濁液から粒子を遠心分離器(日立製作所製 05P-21)を用いて分離した。ソックスレー抽出液の全量または遠心分離後の上澄み液40 mLをロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、そのうちN₂気流下で溶媒を全て留去した。乾固して得られた固体をベンゼン1 mLに溶解したものを試料溶液としてガスクロマトグラフィー(GC)分析に供した。FLおよび反応生成物の同定はガスクロマトグラフ(GC)-質量分析計(MS)(VG Analytical製 VG-SEQ250または日本電子製 HX-110A, 二重収束型)をEIモードで用いて行い、定量はGC(日立製作所製 G-3000, 水素炎イオン化検出器(FID)付および Hewlett-Packard製 5890Aまたは5890 series II plus, 窒素-リン検出器(NPD)付)を用いて行った。全てのGC分析は溶融シリカキャピラリーカラム(J&W製 DB-5, ジーエルサイエンス製 NB-5, または Hewlett-Packard製(HP-5, HP-5MS, Ultra 2), 0.25 mm×

30 m または 0.32 mm×60m, $df = 0.25 \mu\text{m}$, いずれのカラムの液相も 5% phenyl-methylpolysilicone) を用いたスプリット - スプリットレス注入法による昇温分析(初期温度 343 K, 1 分間保持, 573 K まで昇温速度 7 K min^{-1} で昇温, 15 分間保持)で行った。また, カラムの劣化により各成分の保持時間は経月的に変化していくため, 反応生成物由来のピークの同定には Arey ら²²⁾が PAH およびその誘導体に対して行った相対保持時間を FL の絶対保持時間を基準にして用いた。

3-2-4 種々の Al_2O_3 の電子顕微鏡観察および比表面積測定

粒子に担持された FL の気 - 固不均一反応における担体の形状の影響を見るために表面形態, 粒径(比表面積)が異なる 6 種類の Al_2O_3 粒子を担体として 10 ppm NO_2 - 空気雰囲気中での気 - 固不均一反応を行った。用いた Al_2O_3 の表面形態は走査型電子顕微鏡(明石製作所製 ALPHA - 30, 加速電圧 15 kV)により観察し, 比表面積は自動比表面積測定装置(ユアサイオニクス製 Quantasorb QS - 18)により N_2 または Kr ガスを用いて測定し, BET 法により算出した。

3-3 結果と考察

3-3-1 粒子状物質に担持されたフルオランテンの気 - 固不均一反応であることの実証および粒子状物質への担持が反応性に及ぼす影響

10 ppm の NO_2 を含む空気(以下 10 ppm NO_2 - air) 下, FL 担持粒子に光照射すると用いたいずれの担体上でも FL の減少および NF 等の生成物の生成が見られた。表 3-2 に用いた 8 種類の各担体とテフロンプレート上での FL の減少率および NF の生成収率を示す。FL の減少率および NF の生成収率はともに担体の種類によって異なり, FL の減少は TiO_2 と ZnO 上で最も速く, グラファイト上で最も遅かった。反応は気相

にある反応種が担体表面上に生成する反応種と粒子状物質上の固相 FL との間で起こると考えられる。大気中 FL はその大部分が大気浮遊粒子上に存在すると考えられ、今回も担持した FL は反応前後ともすべて粒子上に固体として存在していると考えられる一方で、ある程度の FL はガス状で存在するとの報告もある⁶⁾。そこで、今回の系においても FL 担持粒子から有意の量の FL が気相に移行するのかどうかを確かめるために暗条件下で FL 担持粒子を 4 時間真空排気し、その前後での粒子上の FL 量を比較した。その結果、いずれ種類の担体を用いた場合でも FL 担持粒子からの FL の有意の減少は見られなかった。このことから粒子に担持された FL の気相への揮散による減少、さらには気相へ移行した FL の反応による NF その他の生成物の生成は無視できるといえる。このように粒子に吸着した PAH がバルク状態の蒸気圧から予想されるよりかなり強く固相にとどまる(吸着する)ことは Al_2O_3 や SiO_2 上のフェナンスレン²³⁾、アントラセン、アセナフチレン²⁴⁾においても観察されており、PAH は金属酸化物粒子と強く相互作用するといえる。

FL 減少率と NF 収率には確かに担体依存性が見られた。しかし、これだけからは起きた反応が「粒子状物質に担持された FL に起きた反応」のみであること、各担体上での反応の結果の差異は担体の種類や物理化学的な性質の違いが影響を及ぼしたためとするわけにはいかない。すなわち FL が単に固体でさえあれば反応の結果が同じになることや粒径の異なった同じ物質から成る担体上での反応の結果における差異が異なる物質から成る同程度の粒径の担体間での差異よりも大きくなることを除外して議論を進めることはできない。そこでまず、今回観測された担体依存性は担体の化学的な性質の違いによってもたらされたのかどうかを検証するために 1 種類の Al_2O_3 を担体にし、担持濃度のみを変えた FL 担持 Al_2O_3 を用いて反応を行い、FL の減少量および NF 収率の FL 担持量への依存性を検討した。FL 担持量は $1\sim 30\ \mu\text{mol g}^{-1}$ の範囲で変えた。この結果、図 3-1 からわかるように見積もられる被覆率が 60%位までは FL 減少率も 2-NF 収率もほぼ一定であり、FL 減少量と 2-NF 生成量は直線的に増加するが、被覆

率が100%を越えるとそれぞれ前者2つは減少し、後者2つは頭打ちとなった。また、この場合のFLの被覆率は調製時と同様の方法²⁴⁾から6~180%と見積もられる。これらのことから同じ固相であってもバルクのFLに比べ、 Al_2O_3 に担持されたFLは気-固不均一反応において高い反応性を持つこと、すなわち粒子状物質への担持がFLの反応性に影響を及ぼしているといえる。さらにFLで覆われていない Al_2O_3 上での気相化学種の活性化や新たな反応種の生成が反応に大きく寄与することはないともいえる。よって、観測される結果は粒子状物質に担持されたFLに特異的な気-固不均一反応の結果である。次に異なる粒径をもつ種々の Al_2O_3 を担体として用い、担体粒子の粒径(比表面積)の違いがFL減少やNF生成に及ぼす効果について検討した。ここで用いた Al_2O_3 は製法が違うものも含む比表面積や表面形態が互いに異なるものである。用いた種々の Al_2O_3 のうち表面形態の差異が大きい3種についての走査電子顕微鏡写真を図3-2に示す。これらの Al_2O_3 は明らかに粒径、表面の形態が互いに異なるものであることがよくわかる(本研究の他の部分で特に断ることなしに用いた Al_2O_3 はSK-15)。これらの数種類の Al_2O_3 にFLを担持する際には比表面積から見積もられるFLの被覆率が1よりも小さくなるように注意して調製した。これは被覆率が1を超えると併発する恐れのある Al_2O_3 に担持されないバルクのFLの反応が起こることを避け、反応の結果に差異が現れたときにはそれが粒径にのみ起因するようにするためである。種々の Al_2O_3 上でのFLの減少率とNFの収率を表3-3に示す。どの Al_2O_3 を用いてもFLの減少率、2-NFの収率に有意の差は見られなかった。したがって石炭フライアッシュ上のピレン等の分解速度は粒径に多少は依存する²⁵⁾との報告があるものの、今回得られたFL減少率、NF収率は被覆率が1未満(FLが粒子に担持されている状態)では粒径や表面形態などに依存せず、主に担体の化学的性質の違いに起因すると考えることができる。

3-3-2 粒子状物質に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応への 光照射の効果

粒子状物質への担持, 担体粒子の種類とともに光照射もまた FL の減少および NF の生成いずれにおいても非常に重要な因子であった。図 3-2 にいくつかの異なる担体に FL を担持した場合の暗条件下と光照射下の FL 減少速度を示す。いずれの担体を用いた場合でも光照射により FL の減少が約 30~80 倍促進された。また, 4 時間の光照射により全ての担体上で NF の生成 (生成収率として 0.05%以上) が確認されたが, 暗条件下では 12 時間後でもいずれの担体上にも NF の生成は有意に認められなかった。これらのことは光照射が NF の生成に決定的に重要な過程を誘起することを示している。このような光照射により起こる反応の進行に寄与する過程には NO₂ の光分解, 粒子に担持された FL が光増感剤として働くことによる基底状態の三重項 O₂ からの一重項 O₂ の生成, および担体上での活性種生成等を挙げることができるが, それぞれの効果は担体の種類により異なると考えられる。これらは 3-3-3 以降に担体が反応に及ぼす効果とともに考察する。

3-3-3 粒子状物質に担持されたフルオランテンの気-固不均一反応の生成物

反応前には無色であった粒子が反応後, 薄い褐色に着色した (Fe₂O₃ とグラファイトでは粒子自身の色が濃く確認できず)。この着色の一部は黄色を呈色する NF に由来すると考えられるが, この着色は 6 種類の有機溶媒 (ジクロロメタン, ベンゼン, ヘキサン, アセトニトリル, アセトン, メタノール) および水のいずれの溶媒による抽出, 洗浄によっても除去されなかった。このことから不溶性着色成分は硝酸塩やニトロ化合物ではなく, フィルターに捕集された大気浮遊粒子上のアントラセンの酸素中での光酸化²⁶⁾の場合に見られたものと同様のタール状高分子となった酸化生成物であると考えられる。このような生成物を与える過程には酸素分子の光励起により生成することが知られている一重項酸素²⁷⁾などの活性酸素種との反応が考えられる。一方, 図 3-3 に示

すように反応後の FL 担持 SiO₂ からの抽出液の GC - FID クロマトグラムには 1 - , 2 - , 7 - NF と考えられる 3 種類 NF, および酸化生成物と考えられるもの (リテンションタイムが早いものから順に Ox1, Ox2, Ox3 とする) のピークが確認された。抽出溶媒に上記いずれの有機溶媒を用いた場合でも得られる抽出液のクロマトグラムに定性的な差異は認められなかった。図 3 - 4, 5 に反応基質である FL および反応生成物の Ox1, Ox2, Ox3 のマススペクトルを示す。Ox1, Ox2, および Ox3 はそれぞれアセナフテン, アセナフテンキノン, およびアルキル基が C3 か C4 のフタル酸エステルであると同定された。いずれも FL のベンゼン環部分あるいはナフタレン環部分の開裂, 酸化により生成しうるものであった。しかし, これらはいずれもその生成量の反応時間依存性に再現性がなく, 信頼しうる収率を得ることができなかった。この原因にはこれらの化合物が紫外光照射下で重合を起こすことが考えられる。上述の不溶性の高分子生成物と考えられるもの一部はこれに由来するものと思われる。

図 3 - 6 に反応後の FL 担持 SiO₂ からの抽出試料中の NF の分子イオン ($m/z = 247$) でのマスクロマトグラムとそこに見られたピーク成分のマススペクトルを示す。図 3 - 3 に見られたように 3 本のピークがマスクロマトグラムに見られた。Ramdahl らによる方法⁸⁾に従いマススペクトルの分子イオンピークと各フラグメントイオンピークの強度比からこれらをリテンションタイムの早いものから順に 1 - , 7 - , 2 - NF と同定した。ジニトロ体等の他のニトロ化 FL は検出されなかった。得られた NF の異性体分布は, ガラス繊維フィルター上に塗布した FL を暗条件下で N₂O₅ に暴露した場合²⁸⁾ に生成した NF の異性体分布, 1 - , 3 - , 7 - , 8 - NF とは全く異なった。さらに気 - 固不均一反応による 2 - NF の生成は本研究により初めて観測されたものである。この 2 - NF の生成機構については次節以降で考察する。図 3 - 7 に Al₂O₃ 上での気 - 固不均一反応による FL の減少と NF の生成の経時変化を示す。照射時間の増加に伴い FL は一次反応様に減少し, これに対応するように NF の生成量は増加していき, 最大値に達したのちに減少した。グラファイトとテフロン以外の担体上では NF の生成量は

照射時間が4時間のときに最大値を示した。このことから特に断らない限り、表3-2に示すようにFL減少量、NF生成量の担体や反応雰囲気の違いを比較する際には照射時間4時間での値を用いた。また、表3-4に示すようにニトロ化の選択率([NF生成量]/[FL減少量])、およびNFの異性体分布も担体の種類によって異なった。NFの中で7-NFはその生成量が全NF生成量に占める割合が担体によって最も大きく異なったものであり、その割合はTiO₂上の4.8%からFe₂O₃上の63.0%まで異なった。1-NFのそれはCaO, MgO, Al₂O₃では高かった。しかし、7-NFの割合が高かったFe₂O₃を除く全ての担体上で2-NFが最もこの割合が高いNFであった。

3-3-4 ニトロフルオランテンの生成経路

粒子状物質に担持されたFLの気-固不均一光反応において1-, 2-, 7-NFの生成が見られたことは大気浮遊粒子中の含有量が最大であるNFの生成経路と起源について示唆を与える。FLは攻撃する化学種により位置選択性が異なる¹⁴⁾ため、ニトロ化の場合もその機構は得られるNFの異性体分布をみることで推察することができる。これまでにFLのニトロ化について大きく分けて2つの反応機構が提案されている^{14,15)}。ひとつは古典的なニトロニウムイオンなどとのイオン反応による求電子ニトロ化、もうひとつはCCl₄などの無極性溶媒中、室温下でのN₂O₅¹⁴⁾、NO₂¹⁵⁾との反応やNO_x共存下でのOH^{11,29,30)}やNO₃との反応で開始される気相中ラジカル反応といった均一反応によるラジカル的ニトロ化である。2つのタイプのニトロ化反応から得られるNFの異性体分布は相異なり、求電子ニトロ化反応からは生成量の多い順に3-, 8-, 7-, 1-NFが生成し、2-NFは全く生成しない。これにはジクロロメタン中のNO₂/N₂O₄との反応、258 KでのCCl₄中のN₂O₅との反応も含まれる。このタイプの反応から得られるNFの異性体分布はFLの各炭素の求電子種に対する位置選択性が、3>8>7>1>2の順である¹⁴⁾ことから説明されている。一方、ラジカル的ニトロ化反応からは主に2-NFが生成し、8-NFなど他の異性体の生成を伴うこともある。この反応には次の

3段階の過程が含まれると考えられている：(1)FLへの最も高活性な攻撃種の付加，(2)付加体への別の反応種（多くの場合 NO_2 ）の付加，(3)硝酸，亜硝酸などの脱離。OHラジカルから開始される場合をスキーム3-1に示す。このタイプの反応から得られるNFの異性体分布はFLの各炭素のラジカル種に対する反応の位置選択性が $3 > 1 > 7 > 8 > 2$ であることから説明されている¹⁴⁾。

本研究で観測された気-固不均一光反応から生成したNF異性体分布に3-, 8-NFが全く含まれなかったことはこの反応によるNF生成に求電子ニトロ化反応が全く含まれないことを示す。ほとんどの担体上で2-NFの生成量が最も多かったことからラジカル的ニトロ化反応が寄与していることが考えられるが，1-, 7-NFもかなりの生成量をもつことおよび8-NFが全く生成していないことからラジカル的ニトロ化反応が間違いなく起きているということもできない。また，暗条件下ではNFがほとんど生成しなかったことはこの気-固不均一ニトロ化反応は NO_2 だけとのラジカル的ニトロ化ではないことを示す。さらに，反応条件が反応に関与しうるだけの量のOHが生成しない程度の乾燥条件であったことからOHとの反応により開始されるラジカル的ニトロ化も今回の気-固不均一ニトロ化反応には寄与しえない。有意量のOHが生成しなかったことは光照射後の粒子担体上での亜硝酸イオン生成が見られなかったことから明らかである。

以上のようなことから今回得られたNFの異性体分布を説明するためには光照射下でFLの3位あるいは2位を攻撃するラジカル様の活性種が表面に生成することやFLの反応性が担体との相互作用により変化する等と仮定しなければならない。光照射下で生成する化学種で矛盾なく異性体分布を説明できるものは特定することができなかった。しかし，上述の通りFLが粒子状物質に担持されることにより担体と相互作用をもち，反応性がバルクのFLとは違ってくると仮定できる。また，今回用いた条件下では Al_2O_3 上で1-NFと2-NFがほぼ等量であることと Fe_2O_3 で7-NFが多かったことを除けば，2-NFを最も多く生成したニトロ化物であり，この系にラジカル的ニトロ

化に類似した担持された FL に特有の反応が存在し、かつその寄与が大きいとすることに根本的な矛盾はない。一方、今回の結果とは対照的にフィルターに塗布した FL の暗条件下での N_2O_5 への暴露²⁸⁾では求電子ニトロ化の場合と同様の 1-, 3-, 7-, 8-NF が生成することが報告されている。この報告では異性体分布のみが示されており、反応機構についての言及はないがこの反応では非常に反応性高くかつ不安定な N_2O_5 がフィルター表面でイオンの(不均一に)解離し、その結果 NO_2^+ をニトロ化試剤とする求電子ニトロ化が起こったものと解釈するべきであろう。

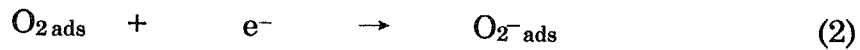
粒子状物質に担持された FL の気-固不均一光反応による NF 生成は NF 生成経路が明らかではなく、また今回の反応系では気-固不均一反応に影響を及ぼす因子とその寄与の実態を明らかにするために 1 種類の金属元素を含む酸化物の試薬粒子に FL を担持しており、反応雰囲気組成等において実際の大気条件とは異なる。しかし、それでもなお大気中で 2-NF が生成する経路として粒子担体上での気-固不均一光反応が寄与している可能性は高いと考えられる。

3-3-5 担体によるフルオランテン減少率の差異

表 3-2 に見られるような担体の種類による FL 減少率の違いは次の 3 種類の担体効果から考察できる：(1)担体の光励起による担体表面上での活性酸素種の生成、(2)担体による FL の非光化学的励起、(3)担体上での FL の光励起。これらのうち(1)は主に FL の酸化、(2)、(3)は酸化とニトロ化の双方に寄与するものと思われる。

(1) 担体の光励起：反応に用いた照射光は 290 nm より長波長の光であるため 4.3 eV より小さいバンドギャップをもつ担体のみが光励起されうる。今回用いた担体では TiO_2 、 ZnO および Fe_2O_3 がこれにあたる。このうち TiO_2 と ZnO はそれぞれ 3.0 eV、3.2 eV のバンドギャップエネルギーをもつ n 型半導体であり、低級炭化水素やトルエンの酸化に対する高い光触媒活性を有する金属酸化物である^{31,32)}。今回見られた TiO_2 と ZnO 上での最も大きい FL 減少率はこれらの炭化水素類の酸化の場合と同様に以下

の(1)~(4)式で生成³³⁾する O₂あるいは NO₂存在下での O₂⁻や O⁻との反応によって説明することができる。すなわち FL もこの過程により生成する O_{2-ads}⁻や O_{-ads}⁻によって速やかに酸化分解を受けるためにこれらの担体上で高い減少率を示したと考えられる。



ここで p⁺, e⁻, 添字 ads はそれぞれ正孔, 電子, 表面吸着種であることを表す。(3)式と(5)式の NO₂の光分解により生成する O₃は(6)式の反応により消失することや 2-3-1 に述べたようなことから今回の系での O₃の FL 減少への寄与は小さいものと思われる。この他, 正孔に捕捉され表面吸着カチオンになった FL と O₂や NO₂との反応によっても FL の減少は起こり得る。今回の気-固不均一反応に以上のような FL の酸化分解が含まれることは生成物に PAH の酸化分解生成物であるフタル酸エステルが見られたことから支持される。一方, Fe₂O₃は TiO₂や ZnO よりも小さいバンドギャップエネルギー (2.0 eV) を持つにも関わらず, 金属酸化物担体中で最も小さい FL 減少率与えたが, この理由は明らかではない。しかし, Fe₂O₃は低級炭化水素の光酸化においても活性が低い³⁴⁾こと, 分画したフライアッシュ上でのピレンの光酸化において鉄含量の高いフラクション上でのピレン分解速度は小さかったこと, および鉄化合物が PAH の光酸化に対する安定化効果をもつ²⁵⁾ことが報告されていることから今回の場合もこれらと同様の現象と考えることができる。

(2) FL の非光化学的励起: ここでの FL の非光化学的励起とは FL の反応性の変化をもたらすような FL と担体粒子との相互作用のことである。このような相互作用の引き起こすと考えられる担体の性質に固体としての酸塩基性がある。今回, 担体に用いた金属

酸化物の酸性度の序列は以下の通りである； $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{MgO} > \text{CaO}$ 。 Al_2O_3 上では FL の減少量，NF の生成収率ともに高かったが，この活性の高さはアントラセンやペリレンの場合に見られたような一電子受容のルイス酸点や表面吸着酸素種による PAH カチオンラジカルの生成³⁵⁾と関連していると考えられる。このような高活性は強酸性の金属酸化物である V_2O_5 などでも得られることが予想できる。この V_2O_5 は自動車排気粒子などの化石燃料の燃焼過程での排出粒子にこれらのトレーサーにできる程度の量が含まれており³⁶⁾，今回用いた金属酸化物に比べると可能性は低い，大気中での PAH の担体となり得る金属酸化物である。 SiO_2 ， MgO ， CaO 上では中程度の FL 減少量が得られた。今回， SiO_2 は中性の担体として， MgO ， CaO は塩基性の担体として用いたが，これらの担体上での FL 減少量の結果を担体の酸塩基性だけでは十分に説明することはできなかった。このことから FL の活性化が担体の酸塩基性以外に起因する他の FL の非光化学的励起によって起こるのかあるいは次に述べるような FL の光化学的励起によって起こるのかを断定することはできないが，FL の減少をもたらす反応経路は担体によって異なる应考虑すべきであろう。しかしながら少なくとも FL の気-固不均一反応に寄与する担体の性質として酸性度をあげることはできる。FL のカチオンラジカルを生成するに足るだけの酸性度をもつ担体上では速やかに反応が進むと考えられる。

グラファイト上で見られた無担体時を含めても最も小さい FL 減少率は，炭素質粒子による FL の光酸化に対する安定化効果²⁵⁾のためであろう。この安定化効果は炭素と PAH の高親和性によってもたらされると考えられる。

(3) 担体上での FL の光励起：図 3-8 に示すように FL の紫外-可視吸収スペクトルには 300 nm 未満での主吸収 (E1 - および E2 - バンド) と 300~380 nm に渡る幅の広い小さい吸収 (B - バンド) がみられる。よって反応に用いた光では FL は弱い励起しか受けない。担体あるいは FL 自身が FL を励起できる光増感剤として働くような光励起はありえるが，今回用いた担体ではこれも起こりえない。実際，次章で示すように

FLの直接光分解のみが減少をもたらすと考えられる純窒素中での気-固不均一光反応では、いずれの担体上でも空気下に比べFLの減少速度は非常に小さくなった。さらにFLの主吸収波長領域を含むブラックライト (Lamp UV - C, 最大発光波長 254 nm) を光源とした気-固不均一光反応を行った結果、いずれの担体上でも超高圧水銀灯 (Lamp UV - AB, 最大発光波長 365 nm) を用いた場合より減少率が大きくなり、また Al_2O_3 , TiO_2 , CaO には減少率の差異はほとんどなくなった(表 3 - 5)。グラファイト上ではこの場合でも上述した安定化効果によると思われる他の 3 つの担体に比べて小さな減少率を示したが、それでも Lamp UV - C を用いた場合は Lamp UV - AB の場合の約 3.5 倍の減少率であった。また、Lamp UV - C を用いた場合、いずれの担体上でも NF がほとんど生成しなかったことから、FL の減少は直接光分解によるものと考えられ、よって Lamp UV - AB を用いた場合には FL の光励起に対する担体の効果は反応の結果にはほとんど影響しなかったものと考えられる。

3 - 3 - 6 担体によるニトロフルオランテン生成の差異

NF の生成収率に見られた担体依存性は FL の減少率において見られたものとは全く異なったものであった (表 3 - 2)。例えば、 TiO_2 と ZnO は最も大きい FL 減少率を与えた担体であったが、NF 生成収率は最も小さかった。しかし、NF 生成における担体効果についての考察も FL の減少に対して行ったものと同様に行うことができる。すなわち担体自身の光励起、担体による担持 FL の非光化学的励起、および担体による担持 FL の光化学的励起から考えることができる。得られた結果と照らし合わせて以下に考察する。

3 - 3 - 3 で述べたように担体自身の光励起はニトロ化よりも酸化に対する活性種の生成に寄与する。実際、これは今回用いた担体のうち TiO_2 と ZnO にだけ見られ、これらを担体とした場合、FL 減少率では半分以下である MgO 上より NF 収率は小さい。また、これらの担体上でのニトロ化の選択率が小さいことは、これらの上での主たる反

応が反応雰囲気中に NO_2 が存在する場合でも酸化であることを意味する (表 3 - 4)。

担持 FL の担体による非光化学的励起は酸塩基性などの担体の性質が関与することをすでに述べた。ニトロ化の選択率は表 3 - 4 に示すようにほぼ酸性の強さと逆の順序となった：すなわち、 $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ の順であった。また、 CaO と MgO は Al_2O_3 について NF 収率が高かった。これはニトロ化の過程での中間体からの酸の脱離が容易になる³⁷⁾ことなどにより担体の塩基性がニトロ化を促進するためと考えられる。 Fe_2O_3 上で得られた最も小さい NF 収率および小さいニトロ化の選択率は、FL 減少についての考察において言及した鉄化合物による FL の安定化²⁵⁾と調和する。しかし、グラファイトは最小の FL 減少率を与えたにも関わらず用いた担体中 4 番目の NF 収率、最高のニトロ化の選択率を与えた。これは炭素質粒子が PAH の酸化を抑制する効果をもつことを示唆するだけでなく、スス粒子を多く含む自動車排気粒子上の PAH は酸化による消費が少なくなるため、ニトロ化により消費される機会が増すことで大気中ニトロアレーンの source となりうることを意味する。

3 - 4 まとめ

本章で得られた結果から粒子状物質に担持された FL の気 - 固不均一反応について以下のことが明らかとなった。

(1) NO_2 等の気相成分と固相の FL との気 - 固不均一反応において、被覆率を 1 未満に制御して粒子状物質に担持された FL はバルクの状態とは異なる高い反応性を示す。本研究で検討した反応はこの単分子層で粒子状物質に担持された FL 特有の気 - 固不均一反応である。

(2) NO_2 を含む反応雰囲気中、光照射 (波長 290 nm 以上) 下の気 - 固不均一反応によ

り金属酸化物粒子に担持された FL は減少し、1 - , 2 - , 7 - NF がそれぞれ最大収率 7.4%, 7.9%, 3.4% で生成する。

(3) 気 - 固不均一反応は光の存在により大きく加速される。NF の生成には光照射は不可欠であるが 290 nm 未満の波長の光では直接光分解が卓越するため全く生成しない。

(4) 2 - NF が生成し 3 - NF が生成しなかったことから気 - 固不均一反応による NF の生成は求電子ニトロ化反応ではなく NO₂ などとのラジカル的ニトロ化反応に類似した担持された FL に特有の過程を含む反応によるものである。

(5) FL が担持される粒子の種類により FL の減少量, NF の生成量および異性体分布が異なる。被覆率が 1 未満のときは、担体の化学形の違いに比べ粒径や表面形態の違いの影響は無視できる程度である。

(6) 粒子状物質に担持された FL の気 - 固不均一光反応に寄与する担体の性質には光半導性, 酸性度や FL との親和性をあげることができる。

3 - 5 引用文献

- 1) K. E. Thrane and A. Mikalsen, High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam, *Atmos. Environ.*, **15**, 909-918 (1981).
- 2) R. Westerholm, U. Stenberg, and T. Alsberg, Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel, and its validity for measurement in ambient air, *Atmos. Environ.*, **22**, 1005-1010 (1988).
- 3) D. J. Freeman and F. C. R. Cattell, Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1581-1585 (1990).

- 4) S. O. Bäk, M. E. Goldstone, P. W. W. Kirk, J. N. Lester, and R. Perry, Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere, *Chemosphere*, **22**, 503–520 (1991).
- 5) V. Librando and S. D. Fazzino, Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in atmospheric particulate matter of Augusta city, *Chemosphere*, **27**, 1649–1656 (1993).
- 6) R. W. Coutant, L. Brown, J. C. Chuang, R. M. Riggin, and R. G. Lewis, Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, **22**, 403–409 (1988).
- 7) T. Ramdahl, G. Becher, and A. Bjørseth, Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 861–865 (1982).
- 8) T. Ramdahl, J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr., Analysis of mononitro-isomers of fluoranthene and pyrene by high resolution capillary gas chromatography/mass spectrometry, *J. High Resol. Chromatogr.*, **8**, 849–852 (1985).
- 9) T. Ramdahl, B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A. M. Winer, and J. M. Pitts, Jr., ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air, *Nature*, **321**, 425–427 (1986).
- 10) J. N. Pitts Jr., Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes, *Atmos. Environ.*, **21**, 2531–2547 (1987).
- 11) J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer, T. Ramdahl, and J. N. Pitts, Jr., The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 2339–2345 (1986).
- 12) J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, and S. M. Aschmann, Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and

- N_2O_5 , *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 775–799 (1989).
- 13) R. M. Kamens, F. Zhi-Hua, Y. Yao, Danhua Chen, S. Chen, and M. Vartiainen, A Methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere, *Chemosphere*, **28**, 1623–1632 (1994).
 - 14) B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, T. Ramdahl, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr., Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4126–4132 (1986).
 - 15) G. L. Squadrito, F. R. Fronczek, D. F. Church, and William A. Pryor, A dichotomy in the nitration of fluoranthene with NO_2/N_2O_4 : mechanistic and toxicological implications, *J. Org. Chem.*, **55**, 2616–2621 (1990).
 - 16) J. Jäger and V. Hanus, Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, **24**, 1–12 (1980).
 - 17) T. Ramdahl, A. Bjorseth, D. M. Lokensgard, and J. N. Pitts, Jr., Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to different carriers in a fluidized bed reactor, *Chemosphere*, **13**, 527–534 (1984).
 - 18) J. N. Pitts, Jr., B. Zielinska, J. A. Sweetman, R. Atkinson, and A. M. Winer, Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N_2O_5 under simulated atmospheric conditions, *Atmos. Environ.*, **19**, 911–915 (1985).
 - 19) 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**, 1161–1173 (1990).
 - 20) Y. Hisamatsu, T. Nishimura, K. Tanabe, and H. Matsushita, Mutagenicity of the photochemical reaction products of pyrene with nitrogen dioxide, *Mutat. Res.*, **172**, 19–28 (1986).

- 21) C. Guillard, H. Delprat, C. Hoan-Van, and P. Pichat, Laboratory study of the rates and products of the phototransformations of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferris oxide, muscovite, and fly ash, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 47–59 (1993).
- 22) J. Arey, B. Zielinska, W. P. Harger, R. Atkinson, and A. M. Winer, The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California, *Mutat. Res.*, **207**, 45–51 (1988).
- 23) J. T. Barbas, M. E. Sigman, and R. Dabestani, Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1776–1780 (1996).
- 24) J. T. Barbas, R. Dabestani, and M. E. Sigman, A mechanistic study of photodecomposition of acenaphthylene on a dry silica surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **80**, 103–111 (1994).
- 25) T. D. J. Dunstan, R. F. Mauldin, Z. Jinxian, A. D. Hipps, E. L. Wehry, and G. Mamantov, Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfraction of coal stack ash, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 303–308 (1989).
- 26) M. A. Fox and S. Olive, Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter, *Science*, **205**, 582–583 (1979).
- 27) K. Gohre, R. Scholl, and G. C. Miller, Singlet oxygen reactions on irradiated surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 934–938 (1986).
- 28) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer, and W. P. Harger, Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentaoxide, 1985, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1115–1121 (1985).
- 29) A. H. Miguel and J. B. de Andrade, Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 35–41 (1989).
- 30) R. Atkinson, J. Arey, B. Zielinska, and S. M. Aschmann, Kinetics and nitro-products of

- the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 999–1014 (1990).
- 31) K. Takeuchi, T. Yazawa, and T. Ibusuki, Heterogeneous photocatalytic effect of zinc oxide on photochemical smog formation reaction of C₄H₈-NO₂-air, *Atmos. Environ.*, **17**, 2253–2258 (1983).
 - 32) K. Takeuchi and T. Ibusuki, Heterogeneous photochemical reactions and processes in the troposphere, in “Encyclopedia of Environmental Control Technology”, Gulf Publishing, Houston, Texas., vol. 2, (1989) pp. 309–317.
 - 33) 指宿堯嗣, 大気環境における不均一系化学反応, 大気汚染学会誌, **22**, 1–23 (1987).
 - 34) 竹内浩二, 呉 景学, 指宿堯嗣, 粒子状物質存在下の大気光化学反応: 金属酸化物 - プロピレン - 二酸化窒素 - 乾燥空気系, 公害, **24**, 17–27 (1989).
 - 35) J. J. Rooney and R. C. Pink, The interaction between aluminum chloride and aromatic hydrocarbons, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 142–143.
 - 36) 溝畑 朗, 松田八束, 坂本和彦, 角脇 怜, 粒子状大気汚染物質の化学組成, 大気汚染学会誌, **21**, 83–103 (1986).
 - 37) H. Suzuki, S. Yonezawa, T. Mori, Aromatic nitration under neutral conditions using nitrogen-dioxide and ozone as the nitrating agent - application to aromatic acetals and acylal, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1535–1544 (1995).

Table 3-1 . Specific surface area of inorganic particles used as support^a

Support	Specific surface area / m ² g ⁻¹
Al ₂ O ₃	10.70
SiO ₂	11.25
TiO ₂	12.96
ZnO	13.52
Fe ₂ O ₃	11.55
MgO	13.04
CaO	12.82
graphite	8.06

^a Estimated by BET method; pretreated at 398 K.

Table 3-2. Percentage of degraded fluoranthene and yield of nitrofluoranthenes on inorganic particles ^a

Support	% degradation		Yield ^b /%		
	air	10 ppm NO ₂ - air	1-NF	2-NF	7-NF
Al ₂ O ₃	36.9	64.7	7.4	7.2	1.6
SiO ₂	24.7	34.9	2.9	5.6	3.1
TiO ₂	40.1	79.5	2.1	3.9	0.3
ZnO	42.3	78.1	2.0	4.2	0.4
Fe ₂ O ₃	22.2	30.8	0.6	1.4	3.4
MgO	26.8	37.6	6.4	7.8	1.2
CaO	25.4	36.6	6.9	7.9	1.6
graphite	8.2	20.9	1.9	6.7	2.6
Teflon ^c	13.8	24.6	1.2	2.6	2.0

^a Amount of supported fluoranthene is 5 μmol/g, amount of loaded particle is 200 mg (1 μmol of FL); photoirradiated for 4 h at 298±2 K.

^b Under 10 ppm NO₂ - air

^c Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 3-3. Degradation rate of supported fluoranthene and 2-NF yield on various Al₂O₃ particles^a

Al ₂ O ₃ ^b	WS	SK	A-12	A-12C	WA60	WA220
Particle size ^c / μ m	< 74	< 1.5	44-74	> 74	53-75	250-300
Degradation rate /% h ⁻¹	31.6	28.4	29.0	27.7	30.2	27.5
2-NF yield /%	2.4	2.6	2.7	2.4	2.6	2.4

^a Under 10 ppm NO₂ - air. Loaded amount of fluoranthene is 1 μ mol, photo irradiated for 2 h.

^b WS and SK were obtained from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. and Soekawa Co., Ltd., respectively. A-12 and A-12C were provided from Showa Denko Co.,Ltd.; WA60, and WA220 were provided from Japan Abrasive Co., Ltd..

^c Values stated by suppliers.

Table 3-4. Selectivity and isomer distribution of nitrofluoranthenes on inorganic particles ^a

Support	Selectivity ^b /%	Isomer distribution ^c /%		
		1-NF	2-NF	7-NF
Al ₂ O ₃	25.0	45.7	44.4	9.9
SiO ₂	33.2	25.0	48.3	26.7
TiO ₂	7.9	33.3	61.9	4.8
ZnO	8.5	30.3	65.6	6.1
Fe ₂ O ₃	17.5	11.1	25.9	63.0
MgO	41.0	41.6	50.6	7.8
CaO	44.8	42.1	48.2	9.7
graphite	53.6	17.0	59.8	23.2
Teflon ^d	23.6	20.7	44.8	34.5

^a Amount of supported fluoranthene is 5 μmol/g, amount of loaded particle is 200 mg (1 μmol of FL); under 10 ppm NO₂ - air, photoirradiated for 4 h at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 3-5. Percentage of degraded FL and yield of NFs on particulate supports under photoirradiation by different light sources ^a

Support	Lamp UV-C ^b			Lamp UV-AB ^c				
	% degradation	Yield of NF ^d /%			% degradation	Yield of NF /%		
		1-NF	2-NF	7-NF		1-NF	2-NF	7-NF
graphite	72.3	nd	0.2	nd	20.9	1.9	6.7	2.6
Al ₂ O ₃	89.7	nd	nd	nd	64.7	7.4	7.2	1.6
TiO ₂	90.8	nd	nd	nd	79.5	3.9	3.9	0.3
CaO	88.5	nd	0.1	nd	36.6	7.9	7.9	1.6

^a Under 10 ppm NO₂-air, photoirradiation for 4 h.

^b $\lambda < 290$ nm, $\lambda_{\max} = 254$ nm, 115 Wm⁻².

^c $\lambda > 290$ nm, $\lambda_{\max} = 365$ nm, 120 Wm⁻².

^d nd: not detected < 0.05%.

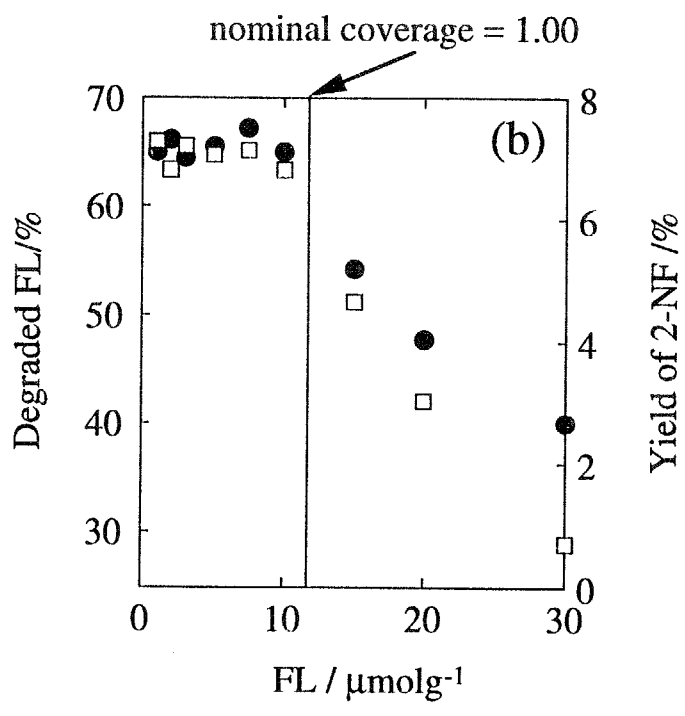
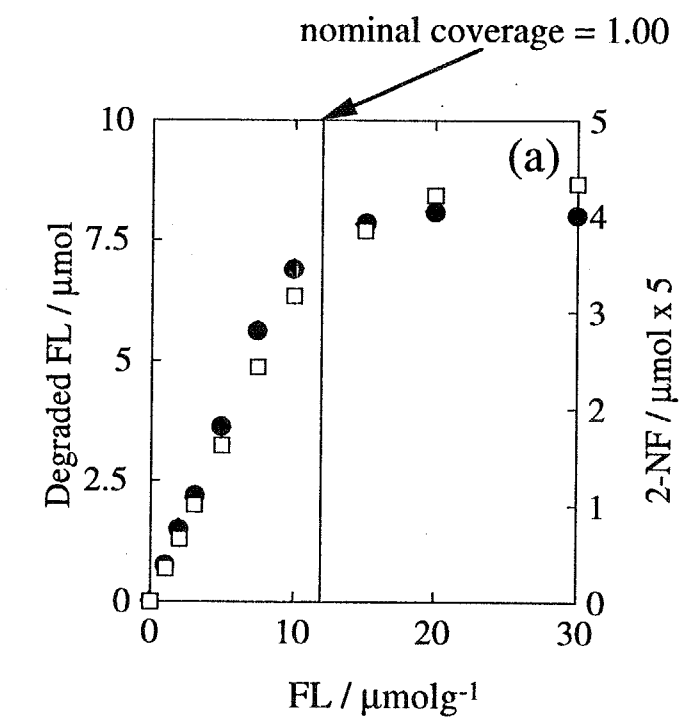


Figure 3-1. FL degradation and 2-NF formation as a function of FL concentration on Al_2O_3 under 10 ppm NO_2 -air after photoirradiation for 4 h. □: degraded FL, ●: 2-NF. (a) degradation in amount (b) percentage degradation.

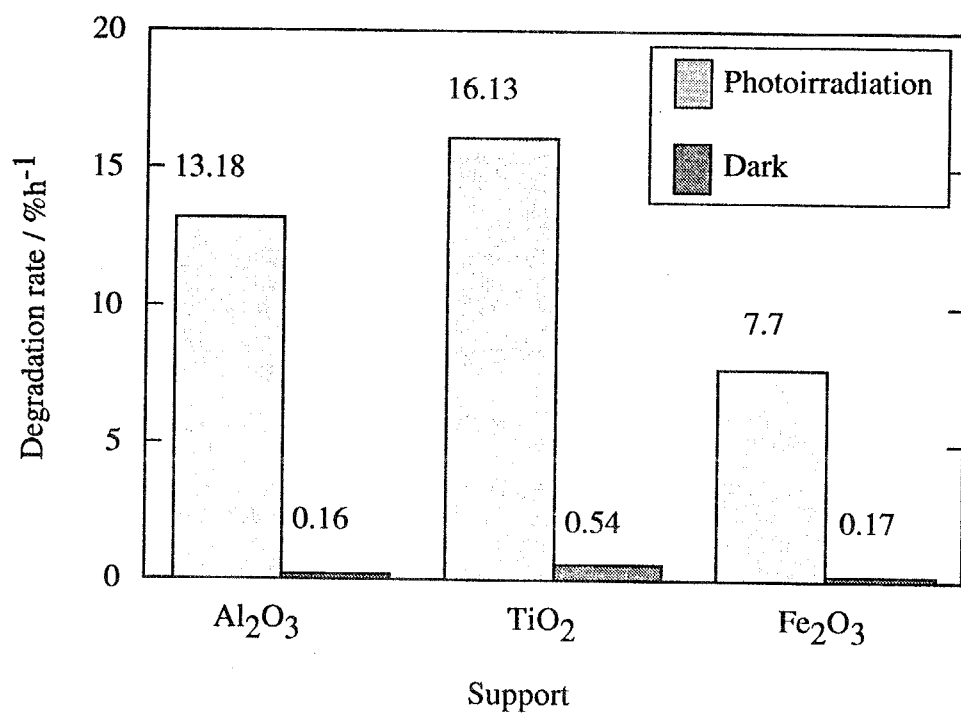


Figure 3-2. Degradation rates of supported FL under photoirradiation for 4 h and in the dark for 24 h under 10 ppm NO₂ - air. Supported FL : 5 μmolg⁻¹.

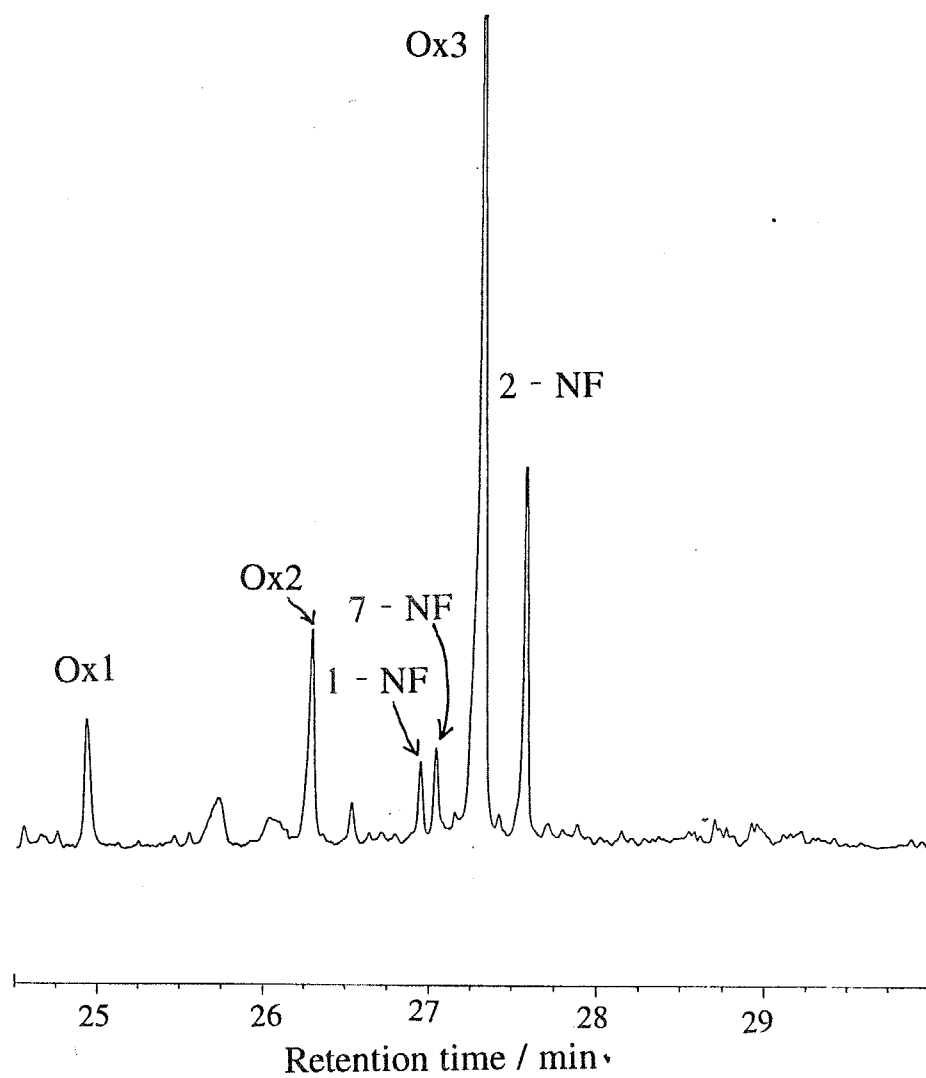


Figure 3-3. GC-FID chromatogram of the extract of FL-supporting SiO_2 after photoirradiation under 10 ppm NO_2 -air.

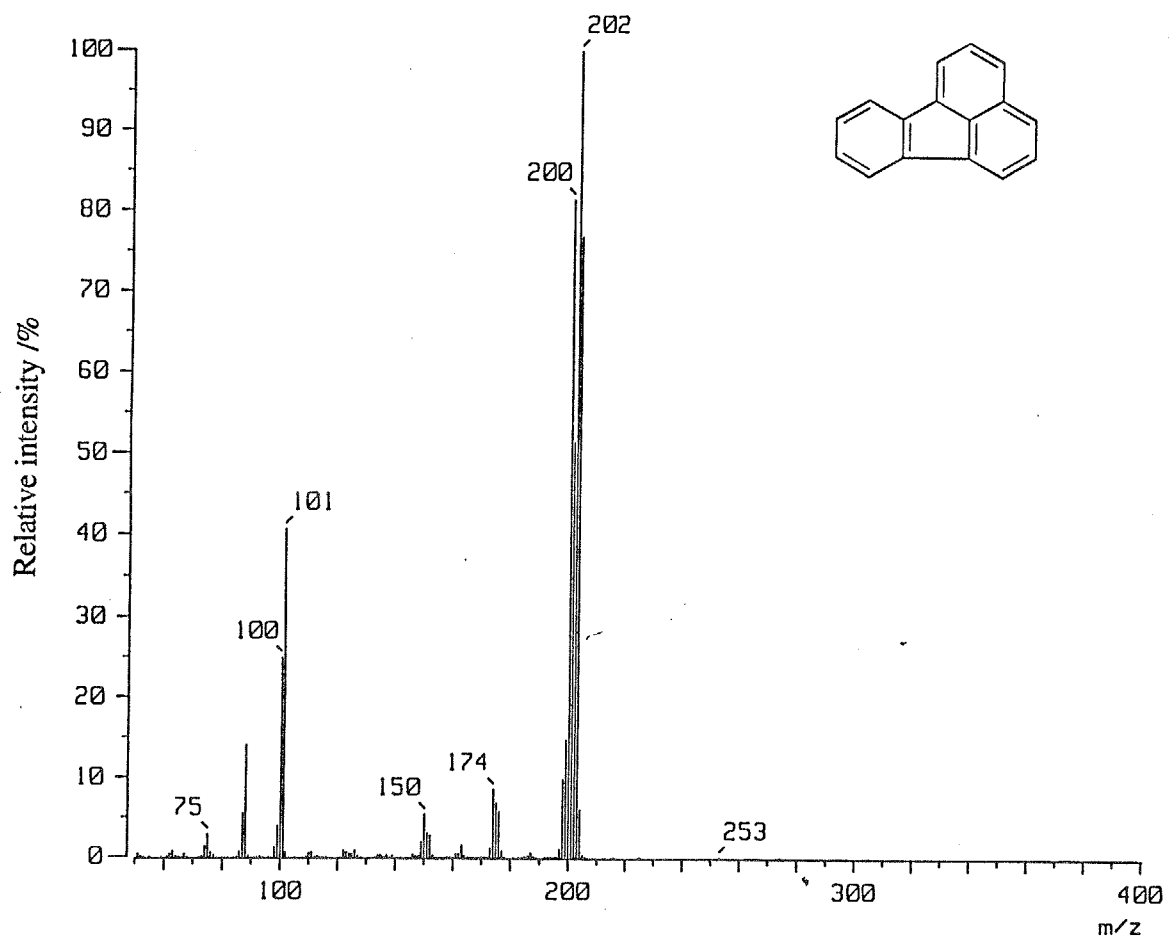


Figure 3-4. Mass spectrum of FL.

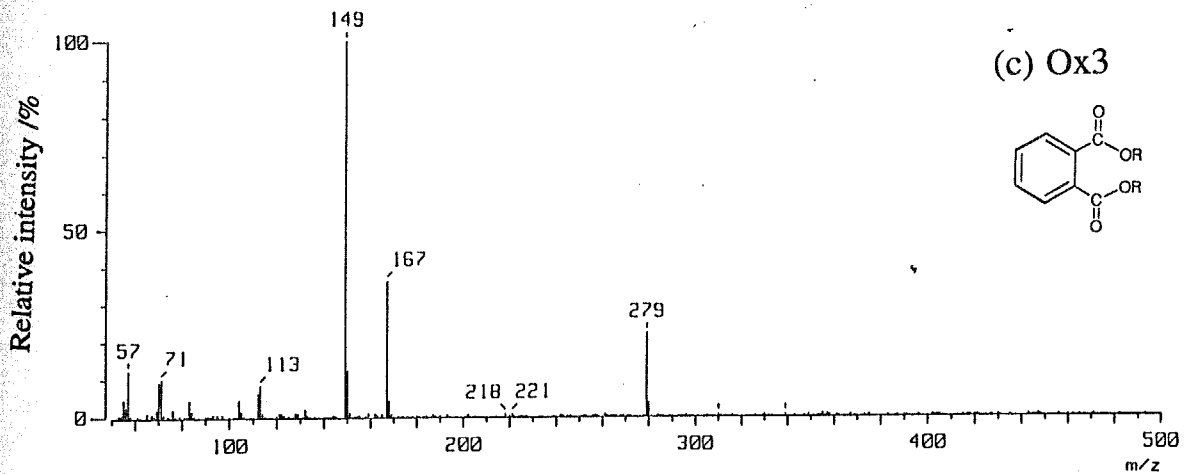
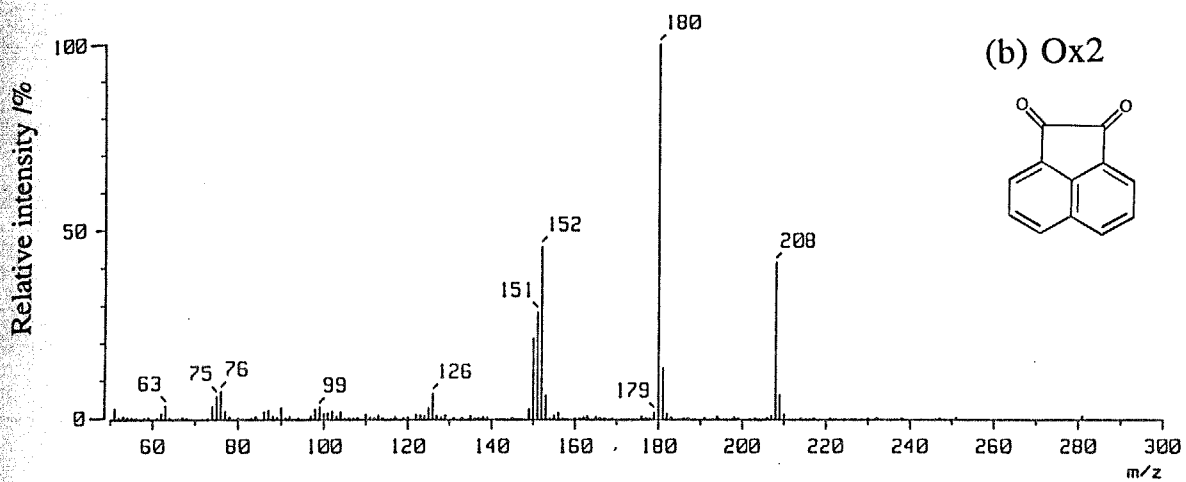
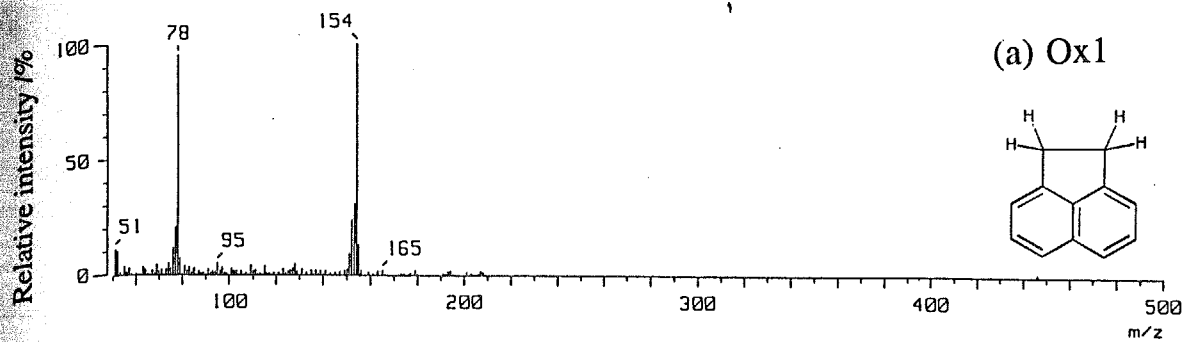


Figure 3-5. Mass spectra of oxidized products formed in the heterogeneous photoreaction of FL supported on graphite under 10 ppm NO_2 -air.

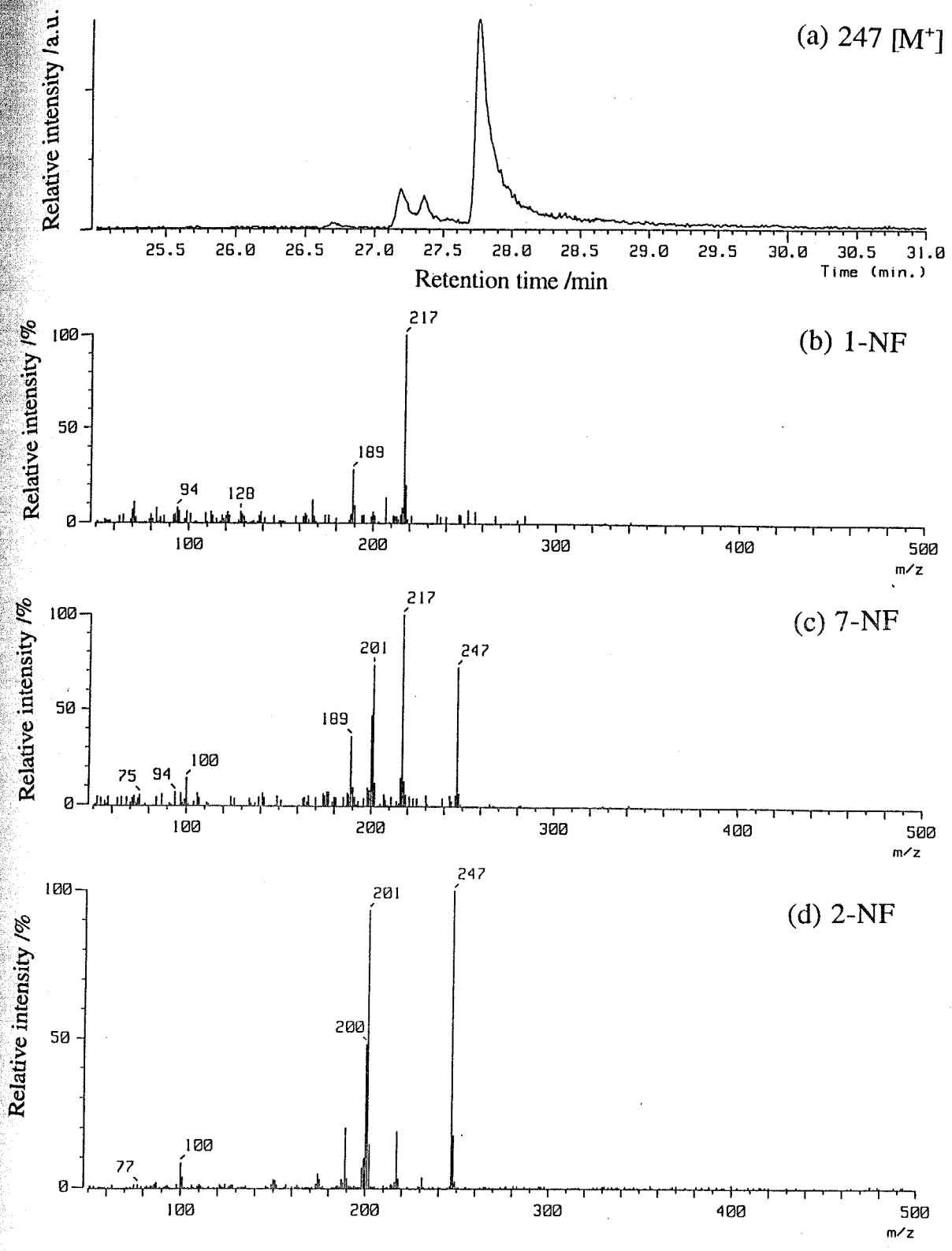


Figure 3-6. Mass chromatogram (a) of the extract from supported FL and mass spectra (b-d) of NFs formed on SiO₂ after photoirradiation under 10 ppm NO₂-air.

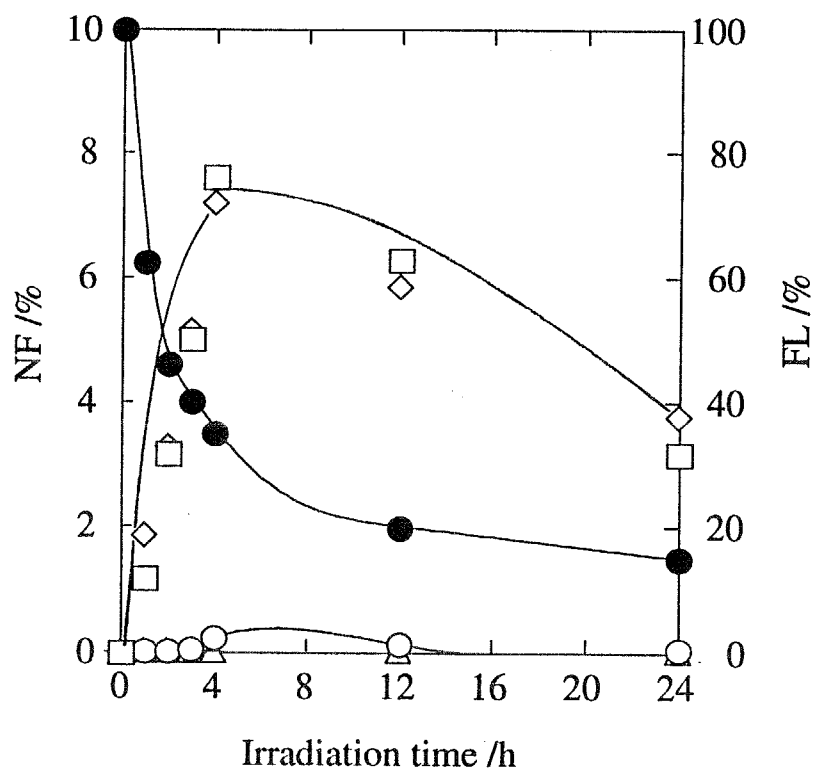


Figure 3-7. Degradation of FL and fomation of NF on Al_2O_3 in the photo irradiation under 10 ppm NO_2 - air : (●) FL; (□)1-NF; (◇)2-NF; (○)7-NF.

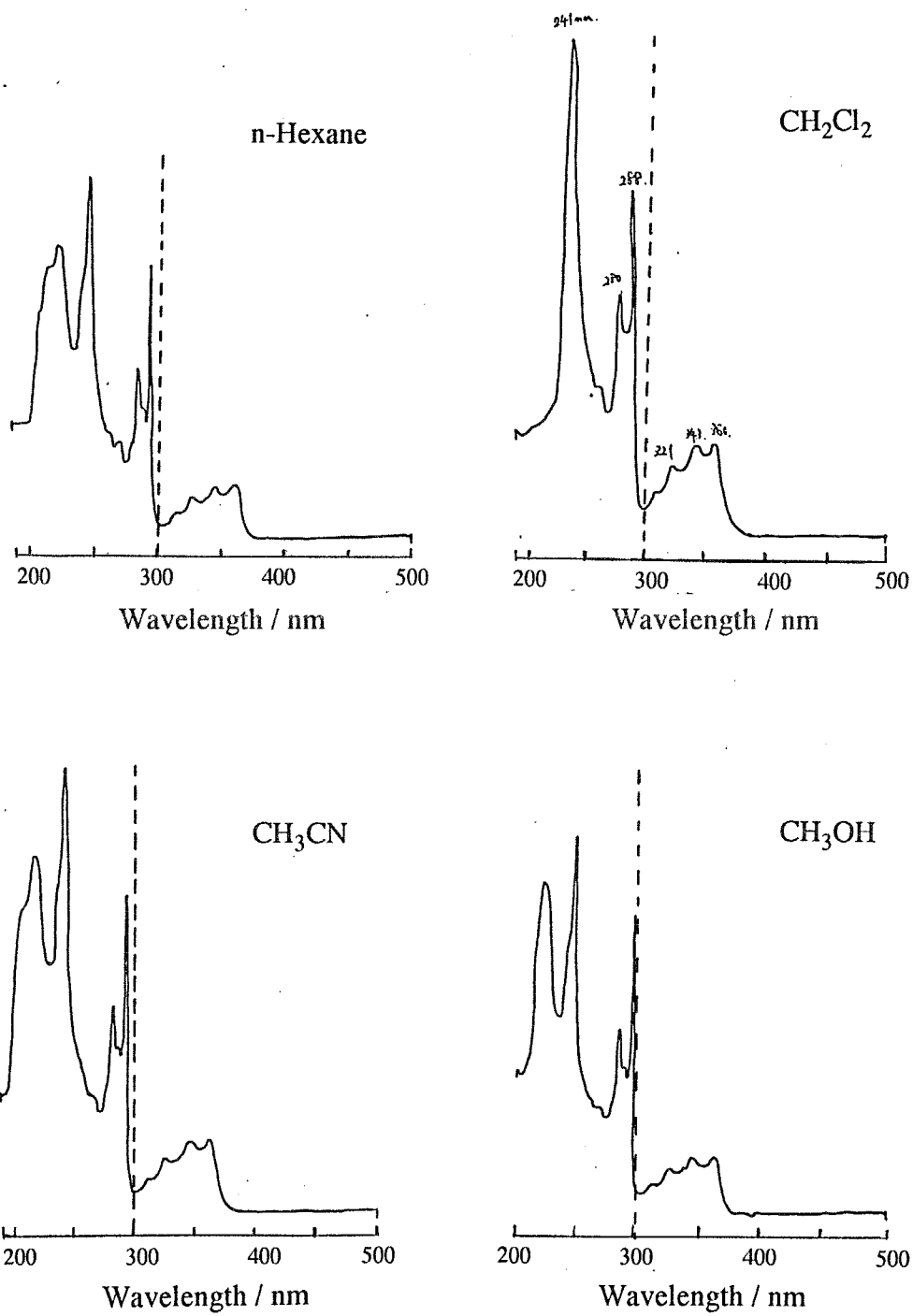
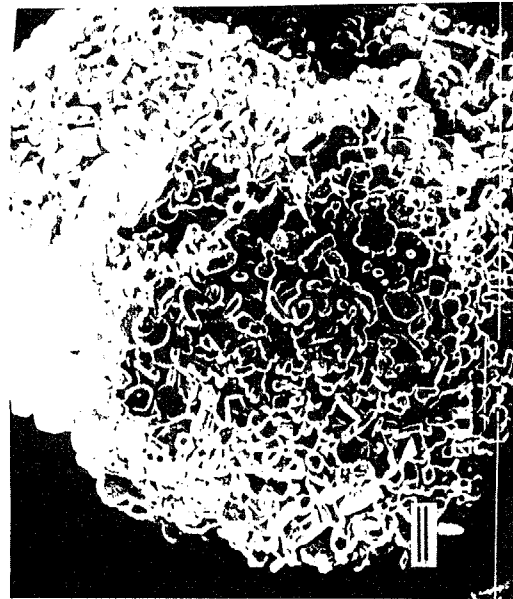
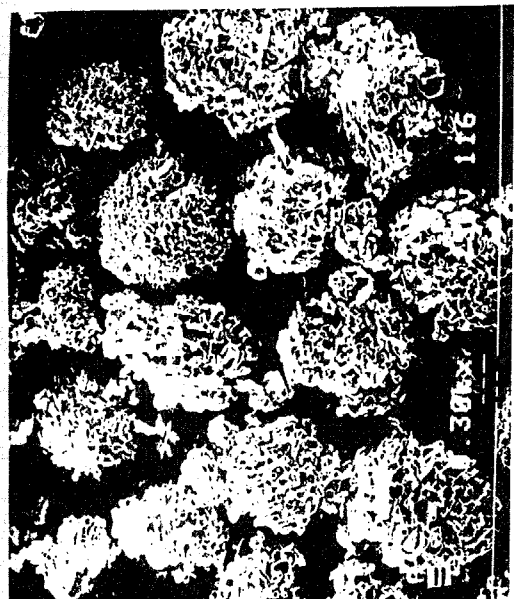


Figure 3-8. Electronic spectra of FL in various solvents.



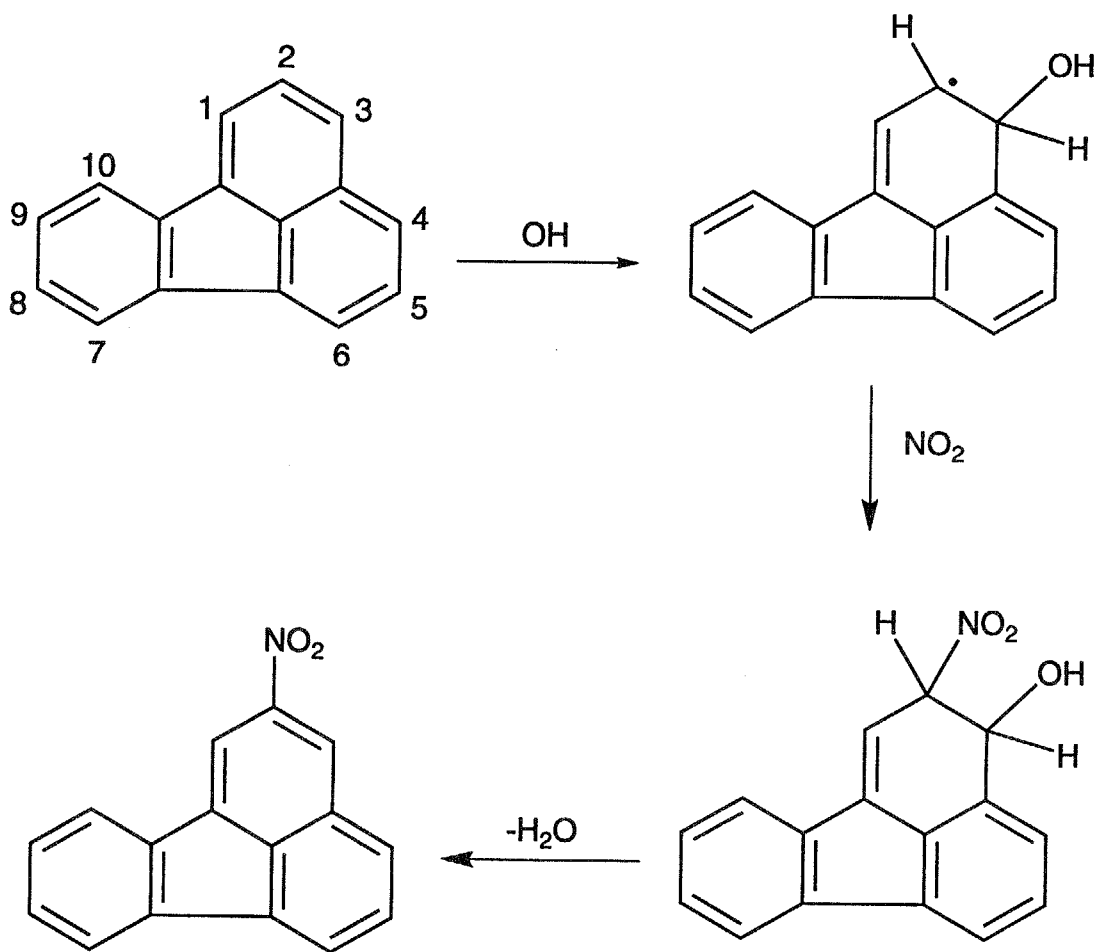
WA220
(0.010 m²·g⁻¹)

A-12C
(0.657 m²·g⁻¹)

SK-15
(1.07 x 10 m²·g⁻¹)

Figure 3-9. SEM photographs of three kinds of Al₂O₃. Upper three are of 300 magnification and lower three are of 1000 magnification. Bar length = 10 μm.

Scheme 3-1



第4章 気-固不均一反応によるフルオランテンの減少とニトロフルオランテンの生成に及ぼす種々の気相成分の効果

4-1 はじめに

NO_2 と同様に SO_2 , NO は主に人間活動により放出される代表的な大気汚染物質である。これらの物質は大気中でそれ自身に変化するだけでなく他の物質の変換過程にも関わっている¹⁾。例えば NO は燃焼過程で同時に排出される非メタン低級炭化水素との光照射下での連鎖反応において自らが NO_2 に酸化される一方で O_3 などの光化学オキシダントの大気中生成に不可欠の役割をはたす。ここで生成する O_3 もこれ自身が二次大気汚染物質の代表的なものであると同時にその反応性の高さから他の物質の大気中変換にも関与している。このように大気、特に都市大気中には NO_2 以外にも多くの種類の反応性気相成分が数 ppt~数百 ppb の濃度で存在している。これらの反応性気相成分が粒子状物質に担持された PAH の気-固不均一反応に何らかの影響をもつことは容易に予想される。しかし、反応雰囲気組成が PAH の気-固不均一反応に及ぼす影響についての報告例は少ない。これまでに Wu と Niki^{2,3)} や Barbas ら⁴⁾ によって O_2 分圧の PAH 減少への効果が、Guillard ら⁵⁾ によってナフタレンの酸化反応における O_2 の反応次数の見積もりが報告されている他には Kamens ら⁶⁾ により木材燃焼粒子やディーゼル排気粒子中の PAH の減少速度が雰囲気中の水分量と正の相関をもつことが報告されているにとどまっている。また、気相反応系についても Atkinson ら⁷⁾ が NO_x を含む反応雰囲気中での OH ラジカルにより開始される反応においてガス状硝酸の共存が生成物収率・分布に影響を及ぼすことを報告しているのみである。このように粒子状物質上での PAH の減少やニトロ化に及ぼす O_2 と NO_2 以外の反応性気相成分の効果について得られている知見は少なく、特に複数の反応性気

相成分が共存した場合は効果についての議論がないばかりでなく実験結果さえ全く得られていない。さらに PAH の気 - 固不均一反応における O_3 や SO_2 等の反応性気相成分の効果は NO_2 と共存する場合には光照射の有無で異なる可能性がある。それにも関わらず、既往の PAH の気 - 固不均一反応の検討例では光照射の有無による効果の変化に注意を払ったものではなく、光照射により気相成分の効果が異なるか否かについては全く不明である。

本章では粒子担体上の FL の NO_2 存在下での気 - 固不均一反応に及ぼす反応雰囲気組成の効果を光照射および暗条件下で検討する。 NO_2 と共存する気相成分には O_3 , SO_2 , あるいは NO を用いた。光照射下では (a) NO_2 と O_3 , (b) NO_2 と SO_2 , (c) NO_2 と NO の各 2 成分系からそれぞれ (a) $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$, (b) $NO_2 \rightarrow NO + O$; $SO_2 + O \rightarrow SO_3$, (c) $NO_2 \rightleftharpoons NO + O$ といった反応により第 3, 第 4 の反応種が生じることおよびいずれも典型的な大気汚染物質であることから選定した。本章での目的はニトロ化反応におけるこれら複数の反応性気相成分の共存効果および雰囲気組成による担体粒子効果の変化をみることである。このためにまずこの系における O_2 の効果を調べ、そののちに NO_2 を含む反応雰囲気に O_3 , SO_2 , あるいは NO を添加した系での反応による FL 減少, NF 生成を検討した。担体には第 3 章で用いた 8 種類の無機粒子を用いた。

4-2 実験

4-2-1 フルオランテン担持粒子および反応雰囲気の調製

FL 担持粒子は 3-2-1 と同様の方法により調製した。担体粒子上には以下のものを用い、FL の担持量は担体 1 g あたり 5 μmol とした。グラファイト (Fluka 製, 純度 99.9%以上), 酸化アルミニウム (添川理化学製, 同>99.99%以上, α 型), 二酸化

ケイ素（和光純薬製，同 99.9%以上），酸化チタン(IV)（和光純薬製，同 99.9%以上，アナターゼ型），酸化亜鉛（和光純薬製，同 99.9%以上），酸化マグネシウム（和光純薬製，同 99.9%以上），酸化カルシウム（和光純薬製，同 99.9%以上），酸化鉄（Ⅲ）（関東化学製，同 99%以上， α 型）（純度はいずれも供給元の表示値）。

反応雰囲気は高純度ガスボンベより供給する N_2 、 O_2 に NO_2 、 O_3 、 SO_2 、 NO 、あるいは H_2O をそれぞれ以下ような方法で所定の濃度になるように適宜添加したのち、それらを混合・均一化することにより調製した。

NO_2 ：シリカゲルカラムへの通気による乾燥をしたボンベ詰め空気とパーミエーションチューブ（ガステック製 NO_2 -H 型）を用いたパーミエーションチューブ法により調製したものあるいは高純度標準ガス（高千穂化学工業製または住友精化製 50 ppm N_2 バランス， $>99.9999\%$ ）から供給。

O_3 ：ボンベ詰め O_2 または空気を用いて O_3 発生器（東京ダイレック製 Model DYA-037，紫外線方式）で発生させたものを供給。

SO_2 ：シリカゲルカラムに通気して乾燥したボンベ詰め空気とパーミエーションチューブ（ガステック製 SO_2 -H 型）を用いたパーミエーションチューブ法により調製したものあるいは高純度標準ガス（高千穂化学工業製または住友精化製 350 ppm N_2 バランス， $>99.9999\%$ ）から供給

NO ：高純度標準ガス（高千穂化学工業製 900 ppm N_2 バランス， $>99.9999\%$ ）から供給。

H_2O ：ボンベ詰め空気を蒸留水にバブリングして湿気を含んだ空気としたものまたは湿度既知の実験室内空気から供給。供給した湿潤空気の相対湿度は温湿度計（佐藤計量器製 SK-90TRH 高分子抵抗変化型）を用いてモニターし、バブリングする空気の流量を変えることで相対湿度を制御した。

4-2-2 種々の雰囲気下での気-固不均一反応

気-固不均一反応は第2章と同様に図2-1に示したような光照射装置を用い、実験室内温度をエアコンディショナーまたは電気ヒーターを用いて制御することにより反応温度 298 ± 2 K を実現した。また、光照射以外の操作は全て遮光下で行った。テフロンプレートにのせたポリフロンフィルター（アドバンテック東洋製 PF050）上に均一に FL 担持粒子 200 mg を分散し、パイレックス製反応管に挿入して反応装置内に導入した。FL 担持粒子導入後、系内を2時間以上真空排気 (>0.05 Pa) し、系内に存在していた雰囲気除去した。つづいて所定の組成に調製した反応雰囲気を全圧が約 101 kPa となるように導入し、超高圧水銀灯（ウシオ電機製 USH-250D, $\lambda_{\max} = 365$ nm, 反応管内強度 120 Wm^{-2} ）での所定時間の光照射により気-固不均一光反応を行った。反応雰囲気の調製は4-2-1で述べた方法により供給したものを、ミキシングチャンバーで均一にして行った。暗反応の場合は遮光した状態で雰囲気を導入した時を反応開始時刻とした。特に断らない限りは各気相成分の濃度は FL 減少量、生成物収率の差異が明確に現れるよう、 NO_2 は 10 ppm（日本の都市大気での平均濃度の 50~200 倍程度）、 O_3 は 5 ppm（同 25~150 倍程度）、そして NO は 10 ppm（同 40~150 倍程度）とした。 SO_2 は安定して供給できる濃度の下限が 20 ppm であったことから他のものに比べて高い濃度（日本の都市大気の 1000~1500 倍程度）で用いた。

4-2-3 フルオランテンおよび反応生成物の分析

FL および反応生成物は反応後の粒子からアセトニトリル (50 mL) による超音波抽出法もしくはジクロロメタン (150 mL) を用いたソックスレー抽出法で抽出したのちに分析した。超音波抽出法によった場合は粒子と溶媒の懸濁液から粒子を遠心分離器（日立製作所製 05P-21）を用いて分離した。ソックスレー抽出液全量または遠心分離後の上澄み液 40 mL をロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、そののち N_2 気流下で溶媒を全て留去した。乾固して得られた固体をベンゼン 1 mL に溶解した

ものを試料溶液としてガスクロマトグラフィー(GC)分析に供した。FL および反応生成物の同定はガスクロマトグラフ (GC) - 質量分析計 (MS) (VG Analytical 製 VG - SEQ250 または日本電子製 HX - 110A) を EI モードで用いて行い、定量は GC (日立製作所製 G - 3000, 水素炎イオン化検出器 (FID) 付および Hewlett - Packard 製 5890A または 5890 series II plus, 窒素 - リン検出器 (NPD) 付) を用いて行った。全ての GC 分析は溶融シリカキャピラリーカラム (J&W 製 DB - 5, ジーエルサイエンス製 NB - 5, または Hewlett - Packard 製(HP - 5, HP - 5MS, Ultra 2), 0.25 mm×30 m または 0.32 mm×60m, df=0.25 μm, いずれのカラムの液相も 5% phenyl-methylpolysilicone) を用いたスプリット - スプリットレス注入法による昇温分析(初期温度 343 K, 1 分間保持, 573 K まで昇温速度 7 K min⁻¹で昇温, 15 分間保持)で行った。また, カラムの劣化により各成分の保持時間は経月的に変化するため, 反応生成物由来のピークの同定には Arey ら⁸⁾と Pitts ら⁹⁾が PAH およびその誘導体の同定に使用した, FL との相対保持時間に基づく方法を FL の絶対保持時間を基準にして用いた。

4 - 3 結果と考察

4 - 3 - 1 O₂の効果

反応雰囲気中の O₂の存在が FL の気 - 固不均一反応に対して及ぼす影響を見るために 10 ppm NO₂ - air と 10 ppm NO₂ - N₂の 2 つの雰囲気を用いて反応を行った。図 4 - 1 に各担体上での FL の減少率と 2 - NF の収率を, 表 4 - 1 に各担体上でのニトロ化の選択率と生成した NF の異性体分布 (相対収率) を示す。O₂の存在によっていずれの担体上でも FL の減少率, 2 - NF と全 NF の収率の増加およびニトロ化の選択率の減少が見られた。増加の程度は担体によって異なったが, FL 減少率では 1.8~3.4

倍の範囲（全担体の平均で 2.3 倍）で増加し、全 NF 収率は 16～86%の範囲（全担体平均で 20%）の増加を示した。O₂が反応雰囲気に加わることによる FL 減少の促進は主として酸化反応によるものとして理解することができる。PAH の気 - 固不均一反応による減少の速度に及ぼす O₂の効果についてはこれまでも報告されているが、相反する 2 つの結論が得られている。すなわち、光照射下での PAH の減少を O₂は促進する⁴⁵⁾という結論と抑制する³⁾という結論が述べられている。これほど大きな食い違いが見られるのは、それぞれの研究で用いられた実験条件が多く異なる点で違っていることによると思われるが、抑制効果が O₂と PAH の安定な電荷移動錯体形成のためとしている点は受け入れ難い。PAH の気 - 固不均一反応に関する報告の多くでは PAH の減少は O₂による酸化とされている。本研究での検討では O₂濃度の効果については考慮していないが、得られた結果が示すように O₂は PAH 減少に対して（おそらくは酸化反応における）促進効果をもつものと結論する。

FL の減少量に比べ、NF 収率の O₂の存在による増加は単純ではなかった。生成した NF の異性体は 1 - , 2 - , 7 - NF と O₂の有無で変わらなかった。しかし、2 - NF は全ての担体上でその生成が O₂の存在により促進される一方で 7 - NF の生成量は減少し、そして 1 - NF の生成量は担体により増減が異なった。これは異性体分布の変化としても見る事ができた(表 4 - 1) 。GC クロマトグラムで見られる NF 生成の変化の例を CaO 上での反応について図 4 - 2 に示した。この各異性体での O₂効果の差異は、それぞれの NF を生成物として与える反応中間体の生成の容易さ、この反応中間体の O₂に対する安定性、あるいは各 NF 異性体で生成反応そのものが異なることによると思われるが、明らかではない。それでもなお、これらの結果が粒子状物質に担持された FL の気 - 固不均一反応に O₂が重要な役割を果たすことを示していることには違いない。

4 - 3 - 2 O₃共存下での暗反応と光反応

暗条件下の反応：NO₂ - air 中の場合と異なり 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ 中では暗条件下での FL の減少，NF の生成が用いた全ての担体上で見られた。反応後の FL 担持 Fe₂O₃ からの抽出液試料の GC - FID クロマトグラムを図 4 - 3 に示す。ニトロ化物以外に図 3 - 4(c) と同様のマススペクトルを示す酸化生成物と考えられるフタル酸エステル Ox の生成も見られたが，NO₂ - air 中での場合と同じく同定・定量には成功しなかった。生成した NF は生成量の多い順に 3 - ， 8 - ， 7 - ， 1 - NF であった。また，この暗条件下，NO₂ - O₃ 共存の系では 3,9 - ジニトロフルオランテンを含む少なくとも 10 種類の DNF も同時に生成した。FL の気 - 固不均一反応による DNF の生成は本研究により初めて確認された。DNF はこれまでに有機溶媒中での FL と種々のニトロ化試剤との反応により 1,2 - ， 1,3 - ， 2,4 - ， 2,5 - ， 3,4 - ， 3,7 - ， 3,9 - DNF の 7 種類が生成する¹⁰⁻¹³ことが確認されているが，本研究の気 - 固不均一反応では最大 12 種類の DNF の生成が確認された。NF，DNF の分析は 3 - 3 - 1 と同様に行った。しかし生成した異性体，化合物は 3 - 3 - 1 の場合と異なるため NF と DNF について分子イオン [M]⁺ および [M - NO]⁺ などのフラグメントイオン 3 種類についてのマスキロマトグラムを Fe₂O₃ 上での反応から得られたものを例としてそれぞれ図 4 - 4 と図 4 - 5 に示す全てのイオンクロマトグラムで一致するピークは NF では 4 種類，DNF では少なくとも 10 種類を確認することができる。DNF では a~j の 10 種類以外に e と f の間に 2 つのピーク 1,2 が見られる。NF は図 4 - 7b に示したマススペクトルからいずれのスペクトルも分子イオンピーク [M]⁺ の 247，フラグメントピークとして [M - NO]⁺ の 217，[M - NO₂]⁺ の 201 をもち，かつ Ramdahl ら¹⁴ が示したマススペクトルと一致したことから 1 - ， 3 - ， 7 - ， 8 - NF であることがわかった。DNF のうちピーク 1,2 はマスキロマトグラムのみでは DNF であることは判断できなかったが，図 4 - 6a に示すようにマススペクトルからピーク a~j と同様にピーク 1 および 2 の成分が DNF であることが確認できた。いずれのスペクトルも分子イオンピーク [M]⁺ の 297，フラグメントピークとして [M - NO]⁺ の 262，[M - NO₂]⁺ の 246，

[M - NO - NO₂]⁺の 216, [M - 2NO₂]⁺の 200 をもつことがわかる。生成した DNF 異性体の数は担体により異なったが、最大 12 種類の DNF が生成した。今回、得られた DNF に対してマススペクトル (図 4 - 6a) からの同定を試みたが、3,9 - DNF 以外のものは同定できなかった。既往の研究で合成、単離されている DNF の同定は主に NMR によって行われており、マススペクトルのデータが得られるのは Zielinska ら¹⁰⁾により合成された 1,2 - DNF のみである。しかし、今回生成した DNF にこの 1,2 - DNF は含まれていなかった。また、今回の生成した DNF そのものの分離・精製は、(1)生成量は 1 回の反応につき混合物として最大 0.1 μmol(30 μg)程度であったこと、(2)各 DNF のキャピラリーGC でのリテンションタイムは非常に接近しており、最も離れている DNF どうしても 3 分以内であるためキャピラリーGC に比べ格段に分離能が劣る分取 LC での分離、精製はかなりの長時間を要する非現実的なものであると判断し、また文献通りに別途で各 DNF を合成することは方法論上可能ではあったが断念した。この結果、今回生成した DNF 中では e が国立公衆衛生院・久松由東博士から提供された 3,9 - DNF とマススペクトルおよび GC でのリテンションタイムで一致したことから同定できたにとどまった。

用いた担体中で FL の減少率が最大であった Fe₂O₃ と最小であったグラファイト上での FL 量および生成物量の経時変化を図 4 - 7 に示す。用いたほとんどの担体上で 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ への暴露 8 時間後に NF の生成量は最大値を示した。また、Fe₂O₃ 上では FL 減少量、NF および DNF 生成量とともに FL の酸化物の生成量もグラファイトに比べ大きく、FL の減少率の差異はニトロ化の進行の程度のみを反映するのではなかった。このような FL 減少率、生成物収率の差異は用いた担体全てにわたって見られた。各担体上での FL 減少率および各生成物収率を表 4 - 2, 3 に示す。FL 減少率はグラファイト上での 30.2%から Fe₂O₃ 上での 81.1%, 全 NF 収率は MgO 上での 8.0%から Fe₂O₃ 上での 12.4%, そして全 DNF 収率はグラファイト上の 2.1%から Fe₂O₃ 上での 8.9%の範囲でそれぞれ変化した。FL の減少量が多かったのは

Fe₂O₃, TiO₂, ZnO, Al₂O₃であり、これらを担体とした場合には75%以上のFLが減少した。MgO, CaO, SiO₂上ではFLの減少率は50%程度と小さかった。DNFの収率はFL減少率やNF収率と必ずしも対応せず、また、各DNF異性体の収率と全NF収率との間には相関がみられなかった。このことからDNF生成にはNF生成とは異なるfactorが寄与していることが考えられる。各担体上でのニトロ化の選択率およびNF, DNFの異性体分布をそれぞれ表4-4, 5に示す。ニトロ化の選択率はFL減少率が小さい担体上で大きかった。このことは今回の気-固不均一反応ではニトロ化と競争する速い過程、おそらくは酸化、がありFL減少率が大きい担体上ではこの過程が起こりやすい傾向があることを示唆している。また各担体上でのNFの異性体分布からグラファイトとテフロン上以外では3-, 8-NFの相対収率が50%未満であることがわかる。この値は混酸による典型的な求電子ニトロ化で見られる異性体分布、3-, 8-NFが70~80%、とはかなり異なる。しかし、暗条件下での気-固不均一反応によるニトロ化が他の求電子ニトロ化と異なるのではなく、3-, 8-NFの収率がDNF収率の低いグラファイトとテフロン上で高く、DNF収率の高いCaOやFe₂O₃では低くなっているといった見方をすべきであろう。すなわち、生成したDNFには3-, 8-NFがニトロ化されたものが多く、DNF収率の高い担体上では、はじめ最も多く生成する3-, 8-NFが逐次的にDNF生成に消費されていくものと考えべきであろう。DNFには3-, 8-NFがさらにニトロ化されたものが多いことはNFとして1-, 2-, 7-NFのみをあたえた10 ppm NO₂-air中での気-固不均一反応でDNFが全く見られなかったことから支持される。ただしDNFはNFよりもモル吸光係数が大きく¹⁰⁾、光照射下では速やかに分解することでも光照射下での反応でDNF生成が観測されないことを説明することはできる。

光照射下の反応：10 ppm NO₂-5 ppm O₃-O₂中の光照射下での気-固不均一反応で用いた担体全ての上でFLの減少、NFの生成が見られたことは暗条件下と同様であった。しかし、FLの減少、NFの生成は速くなり、10 ppm NO₂-air中での光反

応の場合と同様グラファイトを除く全ての担体上で 4 時間の反応で最大値を示した。光照射下の反応における FL と生成物量の経時変化を図 4-7 と同様に Fe_2O_3 とグラファイト上での反応について図 4-8 に示す。酸化生成物として図 3-4(c)と同様のマススペクトルを示すフタル酸エステルの生成も見られた。光照射によって最も大きく異なったのは NF の異性体分布であった。1-, 2-, 7-, 8-NF のみが生成し、DNF および 3-NF の生成はいずれの担体上でも全く観測されなかった。図 4-9 に 4 時間の光照射後に Fe_2O_3 上に生成した NF の分子イオン $[\text{M}]^+$ のマスキロマトグラムを示す。図 4-4 に示した暗反応試料のマスキロマトグラムと明らかに異なることがわかる。また、酸化生成物にはフタル酸エステル以外に暗条件下の反応では見られなかった不溶性の高分子と思われる薄褐色の着色成分が生成した。これは 3-3-1 と同様に光照射による FL あるいは生成物の酸化的重合により生成したものと考えられる。FL の減少率、NF の収率、ニトロ化の選択性、および NF の異性体分布は全て担体の種類により異なった。各担体上での FL 減少率、NF 収率を表 4-6 に、ニトロ化の選択性と NF の異性体分布を表 4-7 にそれぞれ示した。暗反応の場合に比べると Fe_2O_3 以外の担体上で FL の減少率が増加し、全ての担体上でニトロ化の選択率が減少した。光照射下の反応でニトロ化の選択率が低下するのは酸化反応の寄与が大きくなったためと考えられる。NF の異性体分布では 10 ppm NO_2 - air 下の反応に比べ、ほとんどの担体上で 2-NF の増加、1-NF の減少、および Fe_2O_3 の特徴的な 7-NF の高相対収率の他の担体と同程度への減少が見られた。さらに 8-NF の相対収率の増加も見られた。FL 減少率と NF 収率の大きさについての担体の序列は Fe_2O_3 以外では暗反応でのものとほぼ同様であり、いずれの場合も全 NF 収率は Al_2O_3 上で最も高くなった。

10 ppm NO_2 - 5 ppm O_3 - O_2 中でのニトロ化の機構は以下のように考えられる：暗反応ではアセトニトリルなどの極性溶媒中での N_2O_5 による FL のニトロ化¹⁰⁾の場合と同様に(1)および(2)式から生成する N_2O_5 による求電子反応（イオン反応）が起きて

いると考えられる。この反応でのニトロ化試剤は主に N_2O_5 の不均一解離により生じる NO_2^+ であると考えられている。



一方、系中に共存する NO_2 や(1)で生成する NO_3 によるニトロ化も考えられるが、3-3-1で示したように暗条件下では NO_2 による FL のニトロ化が進行しなかったことおよび NO_3 は暗条件下では N_2O_5 の生成反応(2)にすばやく消費されるため系内での実効濃度は小さいと考えられることから暗条件下ではいずれの反応の寄与も十分小さいとできる。すなわち、 NO_2 と NO_3 によるニトロ化の経路は暗条件下の気-固不均一ニトロ化反応には実質的に含まれないと考えられる。DNF の生成経路は上述したように NF, 主に 3-, 8-NF, のニトロ化によって生成すると考えられる。このことは光照射下では DNF が生成しないことから支持される。

光照射下では N_2O_5 は光分解を受け、その濃度は激減する。一方、 NO_3 の濃度は増加する。よって NO_2^+ によるニトロ化は起こり得ず、この経路から生成する 3-, 8-NF は生じなくなる。 CCl_4 のような無極性溶媒中や気相中での N_2O_5 とによる homolytic なニトロ化反応¹⁰⁾ (スキーム 4-1) と同様の機構で NO_3 や NO_2 によるニトロ化が増加して、2-NF が生成していると考えられる。このニトロ化反応は以下の3段階からなる。まず、最も活性が高い3位に NO_3 や NO_4 ラジカルが付加し、2位に奇電子をもつ付加体を形成する。ここで NO_4 は NO_2 と O_2 から生成されうる¹²⁾。次に2位を NO_2 が攻撃し、続いて HNO_3 が脱離して2-NF が生成する。FL上の各炭素のラジカル種に対する位置選択性¹⁰⁾ は $3 > 1 > 7 > 8 > 2$ の序列であることから1-, 7-, 8-NF もこれと同様の経路で生成されることが考えられる。異性体分布を考慮すると系内でのニトロ化をこれのみで説明することはできない。しかし、求電子ニトロ化とは全く異なりかつラジカル的なニトロ化に類似した担持された FL に特有のニトロ化反応が起きているといえる。また、10 ppm NO_2 - air でのニトロ化に比べるとこの経路

での NF 生成の比率は高いと考えられる。

NO₂ と O₃ が共存した系、10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ 中での反応では N₂O₅ という新たな活性種が生成し、暗条件下での反応の進行、DNF 生成、および 2 - NF の生成を含む光照射による異性体分布の変化といったこれまでは PAH の気 - 固不均一反応で全く示唆されていなかった知見を提供した。さらにこの系での反応は以下の 3 点から環境化学的に重要であるものであった：(1) いくつかの DNF は 3 - NF に比べて 20 倍以上の変異原性をもつこと、(2) N₂O₅ は夜間で濃度が高くその夜間の大気反応が注目されている重要な反応性汚染物質である¹⁶⁾こと、(3) 光照射下で生成した 2 - NF は大気浮遊粒子中に最も多く含まれるニトロアレンであること。

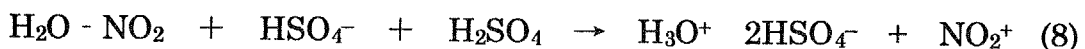
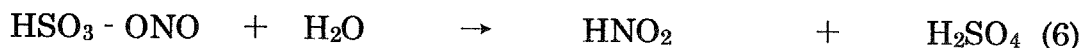
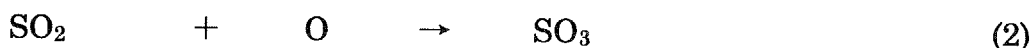
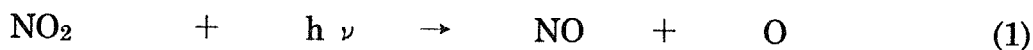
4 - 3 - 3 SO₂ の効果

反応雰囲気への SO₂ の添加効果を検討ではまず O₃ の場合と同様に暗条件下での FL の気 - 固不均一反応を各担体上で行った。10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air 中の暗条件下および光照射下での FL の減少速度を図 4 - 10 に示す。いずれの担体上でも FL の減少速度は暗条件下では非常に小さかったが、光照射により 15 ~ 70 倍に増加した。また、いずれの担体上にも暗条件下での NF の生成は認められなかった。すなわち SO₂ を NO₂ - 空気中に添加することにより暗条件下で FL と反応する活性種の生成は起こらなかった。Al₂O₃, TiO₂, CaO, グラファイトを担体として、NO₂ を含まない 20 ppm SO₂ - air および 20 ppm SO₂ - N₂ 中での光照射を 4 時間行ったところ、それぞれ air および N₂ 中の場合と同程度の FL 減少率が得られた。FL と SO₂ の反応生成物として考えられる FL スルホン酸は水溶性であるために塩化メチレンあるいはアセトニトリルで抽出されなかった可能性¹⁶⁾もあるが、これらの反応で確認された生成物は FL の酸化により生成したと思われるフタル酸エステルのみであった。これらのことから SO₂ は NO₂ とは異なり、光照射による励起では活性種が生成しないか生成しても O₂ の存在の有無にかかわらず気 - 固不均一反応による FL の減少をもたらさない成

分であるといえる。しかし、10 ppm NO₂ - air あるいは 10 ppm NO₂ - N₂ に 20 ppm の SO₂ を添加した雰囲気中での光照射下の気 - 固不均一反応では FL 減少率および 2 - NF 収率は用いた全ての担体上で SO₂ を添加しない場合に比べて増加した (表 4 - 8)。FL 減少率の増加の程度は担体の種類により異なったが、10 ppm NO₂ - air では 10~30%、10 ppm NO₂ - N₂ では 10~60%程度であった。2 - NF は各担体で収率で 1%程度の増加が見られた。しかし、テフロン上でのみこの増加は見られなかった。一方、全 NF 収率は用いた全ての担体上で減少した。反応後の FL 担持粒子からの抽出試料の分析例を SiO₂ を担体とした場合について NF の分子イオン m/z = 247 に対するマスキロマトグラムで図 4 - 11 に示す。10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air 中の反応で生成した NF は 1 - , 2 - , 7 - , および 8 - NF であり、1 - , 2 - , 7 - NF のみが生成した 10 ppm NO₂ - air 中での異性体分布とは異なった。さらに、10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - N₂ 中のテフロン上の反応において 3 - NF が生成した。このことは 2 - NF 生成の増加がみられなかったこととともにテフロン上での反応に特徴的なものであった。NF 以外の検出できた反応生成物は SO₂ - air 中でも見られた酸化生成物と思われるフタル酸エステルのみであった。

SO₂ 共存時の各担体上での NF 生成の選択率と異性体分布を表 4 - 9 に示す。全 NF 収率の減少と対応して全ての担体上で NF 生成の選択率が SO₂ がない場合 (表 4 - 1) に比べて低下した。また、異性体分布でも収率での変化に対応した変化が見られた。例えば 2 - NF の相対収率が NO₂ - SO₂ - air 中では用いた全ての担体上で増加し、最も小さい Fe₂O₃ 上でも約 50%、グラファイト上では 67%にも達した。これに対し、1 - NF の相対収率は 10~20%であり、この値はいくつかの担体では NO₂ - air 中の 1/2 以下に相当する。全 NF 収率の低下にはこの 1 - NF 生成量の減少が大きく寄与していると思われる。NO₂ - SO₂ - air 中での 2 - NF の相対収率の大きな増加と 8 - NF の生成が見られたことは SO₂ 添加により求電子反応ではないラジカル反応様の担持された FL に特有のニトロ化反応の割合が増加したことを示す。NO₂ と SO₂ の共存下の

光照射により起こる反応でニトロ化に関与しうるものとして現在挙げられているのは NO_2 の光分解から始まるニトロシル硫酸の生成を経由する反応のみである(式 1~8)。この反応は次のような素過程からなる： NO_2 の光分解 (式 1) から生成する酸素原子によって SO_2 が SO_3 に酸化され (式 2) , SO_3 と水との反応により H_2SO_4 が生成する (式 3) 。この H_2SO_4 と NO_2 2 分子との反応で NO_2 が不均化してニトロシル硫酸と HNO_3 が生成する (式 4, 5) 。ニトロシル硫酸と水の反応により HONO と H_2SO_4 が生成する (式 6) 。式 1~6 の反応で生成した HNO_3 1 分子と H_2SO_4 2 分子の反応(いわゆる混酸での反応)からニトロニウムイオンが生成する (式 7, 8) 。



しかし、これらの反応には水が必要であり、乾燥条件で行った今回の系で起こることは期待できない。もし担体表面の吸着水や表面水酸基がこの過程での水の役割を果たすことができたとしても結果として生じるのは求電子ニトロ化を起こす典型的な反応種ニトロニウムイオンである。FL の求電子ニトロ化により最も多く生成するの 3-NF, ついで 8-NF である。3-NF はテフロン上, O_2 不在の雰囲気下で生成しているが、他の担体では全く生成していない。また、8-NF は生成しているがこれはラジカル反応によるニトロ化でも 2-NF に次いで多く生成することが期待される異性体である。これらのことからこのニトロシル硫酸生成を経る反応によるニトロ化が今回の NO_2 と SO_2 の共存雰囲気下の気-固不均一反応での NF 生成に寄与している可能性

はない。一方、 NO_2 と SO_2 の共存雰囲気下で起こるラジカル反応によるニトロ化には(2)式で生成する SO_3 がスキーム 3-1 での OH ラジカルと同様の作用を果たすようなラジカル反応によるニトロ化が考えられる。この反応では NO_2 が FL に付加した SO_3 は HSO_3 として脱離しなければならないが、この脱離が起こる可能性についての知見はないため、現時点で SO_3 とのラジカル反応によるニトロ化が NF 生成に主たる寄与をもつとするのは妥当ではない。このように NF 生成の機構の特定は今後の課題であるが、2-NF が生成した NF の中で最も多いということからこの系で求電子反応ではないニトロ化が大きく寄与していることは明らかである。

上記のニトロシル硫酸の生成を経る求電子ニトロ化は今回の系でも雰囲気中に水があれば起こる可能性は充分にある。もしこのニトロ化が今回の気-固不均一反応系で起きたとすれば SO_2 の NO_2 -air への添加効果は雰囲気に水がなければ非求電子過程によるニトロ化に寄与し、水があれば求電子ニトロ化に寄与することとなり興味深い。そこで反応雰囲気に水分を添加した系での FL の気-固不均一反応を検討した。しかし、反応後の FL 担持粒子からの抽出試料から得られたマスキロマトグラムは図 4-11 とほぼ同様のものであり、生成した NF の異性体は水を添加しない場合と同じ 1-, 2-, 7-, 8-NF であった。一方、FL の減少速度および減少率、2-NF 生成速度および収率は系中に水が存在することにより増加した。図 4-12 に TiO_2 上での FL の減少と 2-NF の生成の経時変化を示す。 SO_2 の添加と水分の添加のいずれによっても FL の減少は促進された。しかしここで興味深いのは 2-NF の生成プロファイルが SO_2 添加、水分無添加の雰囲気下でのものは NO_2 -air 雰囲気下とほぼ同様で収率が増加するだけであったのに対し、 SO_2 、水分の両方を添加した雰囲気下では最大収率が増加するだけでなく、それが 4 時間ではなく 2 時間の反応後に現れていることである。系内に水分が存在する場合には NF の生成の促進されるだけでなく、同時に NF の酸化等による減少も促進されているためにこのような速度の変化が見られるのであろう。次に図 4-13 に各担体上での水無添加時および添加時の FL の減少率と 2-NF

の生成収率を示す。先に述べたように水添加時には 2-NF の生成収率の最大値は 2 時間の反応で得られたためこのときの 2-NF の収率のみ 2 時間の反応後の値を用いた。用いた全ての担体で FL の減少率が増加し、TiO₂、Fe₂O₃ 以外の担体では 2-NF の収率が増加していることがわかる。TiO₂ 上で最大収率が増加しなかったのは 2-NF の生成だけでなく減少も速くなったことおよび TiO₂ は光触媒活性をもつため水が存在する場合は FL 酸化への促進効果が大きいことによると思われる。Fe₂O₃ にも光触媒活性は期待できる¹⁹⁾ことから同様の原因を考えることができる。しかし、Fe₂O₃ と TiO₂ はこの他の雰囲気下の反応では互いに大きく異なる結果を与えていることから Fe₂O₃ 上で 2-NF 生成に変化がなかったことの原因は TiO₂ についてのものと異なると考えられ、明らかでない。いずれにせよ反応雰囲気に水分を添加した場合にも求電子ニトロ化が起こらなかったことから 2-NF を生成する過程は式(1)~(7)のニトロシル硫酸生成過程に比べて速いと考えられ、光照射下の気-固不均一反応では雰囲気が異なる場合でも求電子反応ではないニトロ化が排他的に起きて 2-NF 等が生成していると考えられる。

次に SO₂ と水分の両方を添加した場合にも求電子ニトロ化が進行しなかったことから、SO₂ の効果は求電子反応以外の機構によるニトロ化にのみ見られるのかを確かめるために 4-3-2 で気-固不均一求電子ニトロ化が起きることが確かめた NO₂-O₃-O₂ 中での FL の暗反応を SO₂ を添加した雰囲気下で行い、FL の減少率、NF の収率、異性体分布を調べ、求電子ニトロ化における SO₂ の効果をそれ以外のニトロ化におけるものと比較した。10 ppm NO₂-5 ppm O₃-20 ppm SO₂-O₂ 雰囲気下における暗条件下での FL の気-固不均一反応における FL の減少率、各 NF の収率を各担体について表 4-10 に示した。また、各担体上での NF 生成の選択率と異性体分布を表 4-11 に示す。全ての担体上で 10 ppm NO₂-5 ppm O₃-O₂ 雰囲気下での暗反応と同様に 1-, 3-, 7-, 8-NF が生成し、また DNF の生成もみられた。さらに FL の減少率と NF および DNF の生成収率は反応雰囲気への SO₂ の添加により増加し

た。しかし、FL の減少率および NF の生成収率の大きさについての担体の序列は変化しなかった。さらに光照射下の反応では SO_2 を添加した場合にいずれの担体上でも NF 生成の選択率が低下したのに対し、この暗条件下の反応では SO_2 の添加によりいずれの担体上でも NF 生成の選択率は増加した。 SO_2 が N_2O_5 による芳香族化合物のニトロ化を促進・活性化すること¹⁵⁾に類似した現象である可能性もあるが、現時点ではこの気-固不均一反応系での SO_2 による活性化の機構を具体的に提案するに至らず、この機構の解明は今後の検討課題である。しかし、反応雰囲気への SO_2 の添加は求電子ニトロ化反応にも効果があり、この効果と光照射下の反応における SO_2 の効果とは全ての担体に一様に現れることおよび NF の異性体分布に変化をもたらすことでは共通する一方で、NF の収率は求電子ニトロ化の場合にのみ増加することは以上の結果から明らかである。また今回観測された NO_2 -air 雰囲気下の FL の気-固不均一反応に対する SO_2 の効果は、担持 FL に特有の非求電子ニトロ化と求電子ニトロ化の両方に影響を及ぼすことから単一の作用機構によるものではなく、複数の作用機構によることも明らかである。さらに、 SO_2 を単独で空気や窒素へ添加は SO_2 濃度を数十 ppm 程度にしても FL の気-固不均一反応に影響しなかった一方で NO_2 -air, NO_2 - N_2 およびこれらに別の添加成分が含まれている雰囲気へ SO_2 を添加した場合には FL の減少量と NF, おもに 2-NF, の生成量が増加した。このことは、FL の気-固不均一反応に対する SO_2 の効果は NO_2 と共存することではじめて発現する特異的なものであることを示す。これまでも PAH と SO_2 との反応は溶液中および SO_2 -air または N_2 を雰囲気とした気相中で検討されてきた¹⁶⁾。しかし、この反応は SO_2 濃度を数十%にまで高めてはじめて起こる非常に起こりにくいものであったことから、大気環境はもとより ppm レベルの希薄な SO_2 は PAH とは相互作用せず、よって SO_2 は PAH の大気中除去・変換過程には関与しないと考えられてきた。これに対して本研究で得られた結果は NO_2 と共存することにより SO_2 が粒子担体上の PAH の気-固不均一反応、特にニトロ化に影響を及ぼすことを示すものであり、 SO_2 が PAH の大気中

変換過程に寄与する可能性を初めて明らかにしたとして意義深い。

4-3-4 NOの効果

光照射下の NO₂-air 系において NO は NO₂ の光分解により以下のようにして生成し、一方で O₃ または O₂ との反応で NO₂ となる。(式 1~4)



よって NO₂-air に NO を添加することの効果には NO₂ の実効濃度の増加がまず予想される。粒子状物質に担持された FL の気-固不均一反応において反応雰囲気中の NO₂ の実効濃度を増すことは NO₂ と FL との反応の確率を高めることになり、その結果、NF の生成収率が NO₂-air 下の反応の場合より増すと考えられる。また、NO や O₂ を単独でバブリングした場合は酸化されないジクロロメタン中のトルエンが 5~50% NO-O₂ をバブリングした場合には酸化されることが報告されている²⁰⁾。これは高濃度の NO を含む O₂ 中で生成する NO₃ によって開始される酸化であるとされているが、ppm レベルの希薄な NO を含む NO₂-air 下の PAH の気-固不均一反応においてもこのような酸化が進行してニトロ化が抑制される可能性がある。このようなことから PAH の気-固不均一反応において NO₂-air への NO の添加は生成物の収率や異性体分布の変化をもたらすことが期待される。しかし、粒子状物質に担持された PAH の気-固不均一反応において反応雰囲気中の成分としての NO の濃度を考慮あるいは制御して検討された例はこれまでにはなく、PAH の気-固不均一反応に及ぼす NO の効果の実態は有無を含めて全く不明である。そこで NO₂ を含む反応雰囲気中に NO が共存することが PAH の気-固不均一反応に及ぼす影響を見るために 10 ppm NO₂-air または 10 ppm NO₂-N₂ に 10 ppm の NO を添加した雰囲気を用いた FL

の気 - 固不均一反応を光照射下, 各担体上で検討した。

10 ppm NO₂ - 10 ppm NO - air/N₂雰囲気中の FL の気 - 固不均一光反応において全ての担体上で FL は減少し, NF が生成した。このことから NO の共存は NF の生成を大きく阻害するものではないといえる。また 100 ppm NO - air 下, 4 時間の反応ではいずれの担体上の FL の減少率も air 下でのものとほぼ同じであった。このことから FL の NO₃ への反応性が小さいか今回のような希薄な NO を含む雰囲気では NO - O₂ から生成する NO₃ は反応に寄与するだけの量が生成しないと考えられる。

図 4 - 14 に示した反応後の FL 担持 SiO₂ からの抽出試料から得られたクロマトグラムからわかるように 10 ppm NO₂ - 10 ppm NO - air 下の反応で生成した NF は 1 -, 2 -, 3 -, 7 -, 8 - NF の全ての異性体である。このうち 3 - NF は NO₂ - air などの NO を含まない反応雰囲気中では光照射下で全く生成しなかった異性体である。表 4 - 12 に用いた各担体上での FL の減少率と各 NF の収率を, 表 4 - 13 に NF 生成の選択率と NF の異性体分布を示した。Fe₂O₃ 以外の担体上では 7 - NF の収率が NO₂ - air 下での光反応の場合の 3~6 割程度とかなり小さくなった。また, NO₂ - NO - air と NO₂ - NO - N₂ 中での反応に見られる差異は NO₂ - air と NO₂ - N₂ の間に見られた差異と類似しており, このことから O₂ の効果は NO₂ と NO の共存下でも発現することがわかる。すなわち, O₂ を含む雰囲気中では FL の減少率と 2 - NF の収率は大きくなり, NF 生成の選択率と 7 - NF の収率は小さくなることが確認できる。さらに NO₂ と NO の共存系でのみ見られた O₂ の効果として 3 - および 8 - NF の収率の増加があった (図 4 - 15) 。このことからこの系では NO₂ による単純なニトロ化が起こっていないか起こっていてもこの反応だけが起きているのではないことが示されている。一方, 多くの担体上で NO₂ - NO - air/N₂ 下での選択率がそれぞれ NO₂ - air, N₂ の場合に比べて小さかったことの原因には実効濃度が増した NO₂ がニトロ化試剤として以外に酸化剤としても作用すること²¹⁾や NO - NO₂ - air 中では NO - air 中よりも NO₃ の生成量が多くなり, その NO₃ による酸化が増すことなどが考えられるが,

ニトロ化の機構と同様にどの要因が支配的であるかを特定することはできなかった。

このように NO_2 と NO が共存する雰囲気下の反応では異性体分布が NO を含まない雰囲気と異なることおよび NO は NO_2 を含む反応雰囲気下の光照射下の反応で 3-NF を与える唯一の共存気相成分であることが初めて実験的に示された。3-NF の生成は NO_2 の実効濃度が増したことでスキーム 4-2 に示すような反応、すなわち NO_2 自身がラジカルとして作用する機構でのニトロ化反応によって起きたと推測することもできる。しかし NO_2 -air 下の暗反応ではどの NF も全く生成しなかったことから NO_2 - NO -air/ N_2 でのニトロ化をこの機構に、あるいはこの機構だけによって説明することは妥当ではない。担持された FL と NO の光照射下での相互作用などこの系での気-固不均一反応に特異的なニトロ化が寄与していると考えられるべきであるが、その実態を明らかにすることは今後の検討課題である。

4-3-5 フルオランテンの担体の効果

以上のように組成が異なる反応雰囲気下の反応で FL の減少率と NF の生成収率、選択率および異性体分布が異なったことから、共存気相成分が粒子状物質に担持された FL の気-固不均一反応に影響をもつことが明らかとなった。このような気相成分の効果をこれらが共存したときに気相中で起こる変化によって説明することは SO_2 と NO の場合についてはできなかったが、 O_2 と O_3 の場合ではできた。しかし、反応雰囲気組成が異なることによる FL 減少率、NF 収率および NF 生成の選択率での変化は、各担体上で一様であるとは限らなかった。すなわち、第 3 章までに示したようなある一定組成の反応雰囲気下での反応の結果から担体の効果すべてに言及することはできず、組成が異なる反応雰囲気下での反応の結果の差異の程度、様子も担体の種類により異なった。例えば、ほとんどの雰囲気下で FL の減少率および NF の収率がともに金属酸化物担体中で最小であった Fe_2O_3 が O_3 を含む雰囲気下の暗反応では用いた担体中で最大の NF 収率を与えた。このようにある雰囲気中での FL の減少率、生成

物の収率およびこれらに及ぼす気相成分（反応雰囲気）の効果はいずれも FL の担体の種類によって異なる。この担体の種類による差異は PAH と担体間の相互作用の違いに起因するものと考えられる。この相互作用の差異の原因解明のためには、分光学的な方法を用いた PAH の担体に担持された状態での電子状態等の分析が有効であろう。粒子表面に担持された PAH の状態分析の方法には Wu と Niki²³⁾らによる蛍光分光法、Barbas ら⁴²⁾による拡散反射紫外 - 可視分光法が報告されている。また、この他に拡散反射赤外分光法も有効であると考えられる。Barbas ら⁴²⁾による既往の研究では PAH はバルクとして存在する場合と固体表面に分散している場合で PAH の紫外 - 可視反射スペクトルが異なることを報告しているが、その解釈は PAH と担体との相互作用の立場からはなされていない。また、異なる担体上での PAH の状態分析、観察についての報告はない。本研究においても PAH と担体粒子の相互作用についての知見を得るために種々の金属酸化物粒子に担持した FL の拡散反射 FTIR による分析を試みたが、反応に用いたものと同じ担持量では十分なピーク強度を得ることができず、信頼しうるスペクトルは得られなかった。一方、信頼できるスペクトルを与えるピーク強度が得られるまで FL の担持量を増していくと得られたスペクトルはバルクの FL のスペクトルと同一になってしまった。この様なことから現在までのところ PAH と用いた担体粒子との相互作用についての直接的な実験結果に基づく知見を得ることはできていない。

4-4 まとめ

本章で得られた結果から粒子状物質に担持した FL の気 - 固不均一反応における NO₂ 以外の反応雰囲気中の気相成分の効果について以下のようなことが明らかとなった。

- (1) O_2 は光照射下の反応での FL 減少率, NF 収率の増加, さらに酸化反応による FL 減少増加によるニトロ化の選択率の低下をもたらす。また, NF の異性体分布も変化する, 2 - NF 生成量は有意に増加し, 7 - NF 生成量は減少する。
- (2) O_3 は暗条件下で唯一の FL の減少, NF の生成, および 10 種類以上のジニトロ体の生成をもたらす気相成分である。この暗条件下の反応では求電子ニトロ化によって 1 -, 3 -, 7 -, 8 - NF が生成し, 一方光照射下では求電子反応以外のニトロ化により 1 -, 2 -, 7 -, 8 - NF が生成する。さらに光照射下の反応では酸化反応の寄与が増加するためニトロ化の選択率は低下する。
- (3) SO_2 は光照射下の反応での FL の減少率, 2 - NF の収率および相対収率の増加をもたらす。この系では 3 - NF の生成が全く見られず, 光照射下の SO_2 の効果はニトロシル硫酸の生成を経る求電子ニトロ化の促進ではなく, ラジカル的な反応等求電子反応以外による担持された FL 特有のニトロ化の促進である。さらに SO_2 は暗条件下の求電子反応によるニトロ化にも促進効果を示す。
- (4) NO は光照射下の反応で唯一 3 - NF 生成をもたらす, FL 減少率, NF 収率およびニトロ化の選択率の増加に寄与する気相成分である。この系においても NO_2 によるニトロ化は起こっていないか, 起こっていても単独の反応にはなりえないものである。
- (5) NO_2 - air/ N_2 以外の反応雰囲気でも反応の担体依存性は見られる。この担体依存性には暗条件下と光照射下での差異があるだけでなく, 反応雰囲気の組成が異なる場合にもその程度は小さいながら差異がある。

4 - 5 引用文献

- 1) 指宿堯嗣, 不均一化学反応と大気環境汚染, 大気汚染学会誌, **26**, 120-135 (1991).
- 2) C. H. 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).
- 3) C. H. 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).
 - 4) J. T. Barbas, M. E. Sigman, and R. Dabestani, Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1776–1780 (1996).
 - 5) C. Guillard, H. Delprat, C. Hoan-Van, and P. Pichat, Laboratory study of the rates and products of the phototransformations of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferris oxide, muscovite, and fly ash, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 47–59 (1993).
 - 6) S. R. McDow, M. Vartiainen, Q. Sun, Y. Hong, Y. Yao, and R. M. Kamens, Combustion aerosol water content and its effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity, *Atmos. Environ.*, **29**, 791–797 (1995).
 - 7) E. O. Edney, D. J. Driscoll, E. W. Corse, and F. T. Blanchard, Laboratory investigations of interactions of irradiated o-xylene/NO_x/SO₂/air mixtures with aqueous media containing sodium fluoride, sodium trifluoroacetate, ammonium nitrate and hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, **28**, 1189–1196 (1994).
 - 8) J. Arey, B. Zielinska, W. P. Harger, R. Atkinson, and A. M. Winer, The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California, *Mutat. Res.*, **207**, 45–51 (1988).
 - 9) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and R. Atkinson, Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601–1608 (1985).
 - 10) B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, T. Ramdahl, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr., Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4126–4132

- (1986).
- 11) G. L. Squadrito, D. F. Church, and William A. Pryor, Anomalous nitration of fluoranthene with nitrogen dioxide in carbon tetrachloride, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6535–6537 (1987).
 - 12) G. L. Squadrito, F. R. Fronczek, D. F. Church, and W. A. Pryor, A dichotomy in the nitration of fluoranthene with $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$: mechanistic and toxicological implications, *J. Org. Chem.*, **55**, 2616–2621 (1990).
 - 13) R. Nakagawa, K. Horikawa, N. Sera, Y. Kodera, and H. Tokiwa, Dinitrofluoranthene: induction, identification and gene mutation, *Mutat. Res.*, **191**, 85–91 (1987).
 - 14) T. Ramdahl, J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr., Analysis of mononitro-isomers of fluoranthene and pyrene by high resolution capillary gas chromatography/mass spectrometry, *J. High Resol. Chromatogr.*, **8**, 849–852 (1985).
 - 15) T. Mori and H. Suzuki, Ozone-mediated nitration of aromatic compounds with lower oxides of nitrogen (the kyodai-nitration), *Synlett*, **1995**, 383–392.
 - 16) T. Nielsen, T. Ramdahl, and A. Bjøseth, The fate of airborne polycyclic aromatic organic matter, *Environ. Health Perspect.*, **47**, 103–114 (1983).
 - 17) J. W. Fischer, The chemistry of Dinitrogen Pentoxide, in “Nitro Compounds Recent Advances in Synthesis and Chemistry,” Ed. by H. Feuer and A. T. Nielsen, VCH, New York (1986) pp. 276–363.
 - 18) 指宿堯嗣, 大気環境における不均一系化学反応, 大気汚染学会誌, **22**, 1–23 (1987).
 - 19) J. M. Bakke and I. Hegbom, Dinitrogen pentoxide-sulfur dioxide, a new nitration system, *Acta Chim. Scand.*, **48**, 18–182 (1994).
 - 20) H. Suzuki and T. Mori, Nitration of Nonactivated Arenes with a Ternary System $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_2$. Mechanistic Implications of the Kyodai-nitration, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 291–293 (1995).
 - 21) A. I. Titov, Free radical mechanism of nitration, *Tetrahedron*, **19**, 557–580 (1963).

- 22) J. T. Barbas, R. Dabestani, and M. E. Sigman, A mechanistic study of photo-decomposition of acenaphthylene on a dry silica surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **80**, 103–111 (1994).

Table 4-1. Selectivity and isomer distribution of nitrofluoranthenes on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b /%	Isomer distribution ^c /%		
		1-NF	2-NF	7-NF
With O₂				
Al ₂ O ₃	25.0	45.7	44.4	9.9
SiO ₂	33.2	25.0	48.3	26.7
TiO ₂	7.9	33.3	61.9	4.8
ZnO	8.5	30.3	65.6	6.1
Fe ₂ O ₃	17.5	11.1	25.9	63.0
MgO	41.0	41.6	50.6	7.8
CaO	44.8	42.1	48.2	9.7
graphite	53.6	17.0	59.8	23.2
Teflon ^d	23.6	20.7	44.8	34.5
Without O₂				
Al ₂ O ₃	54.5	34.6	46.6	18.8
SiO ₂	57.4	22.6	39.8	37.6
TiO ₂	23.6	50.0	37.5	12.5
ZnO	22.4	39.3	42.9	17.9
Fe ₂ O ₃	35.8	14.5	16.1	69.4
MgO	66.7	42.4	43.9	13.6
CaO	80.2	41.1	45.2	13.7
graphite	81.4	12.0	52.2	35.9
Teflon ^d	32.1	33.3	42.9	23.8

^a Amount of supported FL is 5 μmol/g, amount of loaded particle is 200 mg (1 μmol of FL) under 10 ppm NO₂. After photoirradiation for 4 h at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 4-2. Yield of NFs on different supports in the dark reaction under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂^a

Support	Degraded FL /%	Yield /%				
		ΣDNF ^b	1-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Fe ₂ O ₃	81.1	8.9	1.4	4.5	2.3	4.2
TiO ₂	76.0	5.9	2.0	3.7	2.4	3.5
ZnO	75.8	5.6	1.6	3.6	2.2	2.3
Al ₂ O ₃	75.4	8.1	2.0	4.5	3.1	4.7
MgO	54.1	5.1	1.0	2.6	1.1	3.3
SiO ₂	52.1	4.0	2.1	2.6	1.9	3.5
CaO	50.4	7.4	1.2	2.8	1.4	3.1
graphite	30.2	2.1	1.9	3.5	1.5	3.4
Teflon	37.3	2.7	1.0	2.8	0.8	2.5

^aAfter 8 h.

^bBased on the assumption that all isomers exhibit the same molar sensitivity for GC-NPD analysis.

Table 4-3. Yield of DNFs on different support in the dark reaction under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂^a

Support	Degraded FL / %	ΣDNF	Yield / % ^b					
			DNF					
			a	b	c	(d+e)	(f+g+h+i)	j
Fe ₂ O ₃	81.1	8.9	0.4	0.1	1.0	2.4	4.7	0.3
TiO ₂	76.0	5.9	0.6	0.2	nd	1.8	3.3	nd
ZnO	75.8	5.6	0.2	0.2	0.1	1.0	4.0	0.1
Al ₂ O ₃	75.4	8.1	nd	nd	0.2	2.0	5.8	0.1
MgO	54.1	5.1	0.2	0.2	0.1	1.0	4.0	0.1
SiO ₂	52.1	4.0	0.5	0.3	0.8	0.8	1.4	0.2
CaO	50.4	7.4	0.6	nd	0.9	1.4	3.8	0.7
graphite	30.2	2.1	0.6	nd	nd	0.4	1.1	nd

^a After 8 h.

^b nd: not determined (<0.05%); Based on the assumption that all isomers exhibit the same molar sensitivity for GC-NPD analysis.

Table 4-4. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b / %	Isomer distribution ^c / %				
		Σ DNF	1-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Fe ₂ O ₃	26.3	41.8	6.6	21.1	10.8	19.7
TiO ₂	23.0	33.7	11.4	21.1	13.7	20.0
ZnO	20.2	36.6	10.5	23.5	14.4	15.0
Al ₂ O ₃	29.7	36.2	8.9	20.1	13.8	21.0
MgO	24.2	38.9	7.6	19.8	8.4	25.2
SiO ₂	27.1	28.4	14.9	18.4	13.5	24.8
CaO	31.5	46.5	7.5	17.6	8.8	19.5
graphite	41.1	16.9	15.3	28.2	12.1	27.4
Teflon ^d	26.3	27.6	10.2	28.6	8.2	25.5

^a After 8 h in the dark under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ at 298±2 K.

^b [Formed DNF and NF] / [degraded FL]

^c [DNF or NF] / [Σ DNF + Σ NF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 4-5. Selectivity and isomer distribution of DNF on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b / %	Isomer distribution ^c / %					
		a	b	c	(d+e)	(f+g+h+i)	g
Fe ₂ O ₃	11.0	4.5	1.1	11.2	27.0	52.8	3.4
TiO ₂	7.8	10.2	3.4	nd	30.5	55.9	nd
ZnO	7.4	3.6	3.6	1.8	17.9	71.4	1.8
Al ₂ O ₃	10.7	nd	nd	2.5	24.7	71.6	1.2
MgO	9.4	3.9	3.9	2.0	19.6	78.4	2.0
SiO ₂	7.7	12.5	7.5	20.0	20.0	35.0	5.0
CaO	7.4	8.1	nd	12.2	18.9	51.3	9.5
graphite	7.0	28.6	nd	nd	19.0	52.4	nd

^a After 8 h in the dark under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂.

^b [Formed DNF] / [degraded FL]

^c [DNF] / [ΣDNF]; based on the assumption that all DNF isomers exhibit the same molar sensitivity for GC-NPD analysis.

Table 4-6. Yield of NFs on different supports in the photoreaction under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂^a

Support	Degraded FL /%	Yield /%			
		1-NF	2-NF	7-NF	8-NF
Fe ₂ O ₃	50.4	1.7	5.6	1.4	1.2
TiO ₂	88.8	2.5	5.6	1.8	0.2
ZnO	87.1	2.1	6.1	2.0	0.4
Al ₂ O ₃	79.2	5.4	7.0	2.0	1.0
MgO	54.7	2.1	6.3	1.1	1.2
SiO ₂	62.3	3.8	6.0	0.8	1.1
CaO	51.5	2.0	5.4	2.8	0.9
graphite	41.0	1.9	4.9	1.9	0.7
Teflon ^c	43.8	1.0	3.6	1.0	0.6

^a After 4 h.

Table 4-7. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b /%	Isomer distribution ^c /%			
		1-NF	2-NF	7-NF	8-NF
Fe ₂ O ₃	19.6	17.2	56.6	14.1	12.1
TiO ₂	11.4	24.8	55.4	17.8	2.0
ZnO	12.2	19.8	57.5	18.9	3.8
Al ₂ O ₃	19.4	35.1	45.5	13.0	6.5
MgO	19.6	19.6	58.9	10.3	11.2
SiO ₂	18.8	32.5	51.3	6.8	9.4
CaO	21.6	18.0	48.6	25.2	8.1
graphite	22.9	20.2	52.1	20.2	7.4
Teflon ^d	14.2	16.1	58.1	16.1	9.7

^a Photoirradiated under 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ for 4 h at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 4-8. Percentage of degraded FL and yield of NFs on different supports under NO₂ -air or N₂ with/without SO₂ ^a

Support	Under N ₂ /air	Degraded FL /%	Yield ^b /%				
			1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Without SO₂							
Al ₂ O ₃	N ₂	24.4	4.6	6.2	nd	2.5	nd
	air	64.7	7.4	7.2	nd	1.6	nd
SiO ₂	N ₂	16.2	2.1	3.7	nd	0.7	nd
	air	34.9	2.9	5.6	nd	0.3	nd
TiO ₂	N ₂	23.7	2.8	2.1	nd	0.7	nd
	air	79.5	2.1	3.9	nd	0.3	nd
Fe ₂ O ₃	N ₂	17.3	0.9	1.0	nd	4.3	nd
	air	30.8	0.6	1.4	nd	3.4	nd
CaO	N ₂	18.2	6.0	6.6	nd	2.0	nd
	air	36.6	6.9	7.9	nd	1.6	nd
graphite	N ₂	11.3	1.1	4.8	nd	3.3	nd
	air	20.9	1.9	6.7	nd	2.6	nd
Teflon	N ₂	13.1	1.4	1.8	nd	1.0	nd
	air	24.6	1.2	2.6	nd	2.0	nd
With SO₂							
Al ₂ O ₃	N ₂	26.4	2.0	7.1	nd	0.5	0.4
	air	74.8	3.5	8.6	nd	1.2	1.6
SiO ₂	N ₂	17.4	1.6	4.3	nd	0.4	0.2
	air	63.2	2.0	6.2	nd	1.7	1.8
TiO ₂	N ₂	30.6	3.1	2.7	nd	0.2	0.3
	air	87.0	1.8	4.5	nd	0.2	0.4
Fe ₂ O ₃	N ₂	22.7	1.0	2.0	nd	0.9	0.3
	air	51.2	1.2	2.7	nd	0.7	0.9
CaO	N ₂	20.1	1.2	7.7	nd	0.3	0.4
	air	39.9	1.7	9.5	nd	1.3	1.9
graphite	N ₂	13.5	0.6	5.5	nd	0.3	0.4
	air	32.1	1.9	7.9	nd	1.1	0.9
Teflon	N ₂	17.5	0.4	1.9	0.3	0.2	0.2
	air	37.1	1.0	2.8	nd	0.1	0.3

^a Photoirradiated for 4h under 10 ppm NO₂ - air/N₂ with/without 20 ppm SO₂.

^b nd : not detected (< 0.05%)

Table 4-9. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Under		Isomer distribution ^c /%				
	N ₂ /air	Selectivity ^b /%	1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Al ₂ O ₃	N ₂	37.9	20.0	71.0	0.0	5.0	4.0
	air	19.9	23.5	57.7	0.0	8.1	10.7
SiO ₂	N ₂	37.4	24.6	66.2	0.0	6.2	3.1
	air	18.5	17.1	53.0	0.0	14.5	15.4
TiO ₂	N ₂	20.6	49.2	42.9	0.0	3.2	4.8
	air	7.9	26.1	65.2	0.0	2.9	5.8
Fe ₂ O ₃	N ₂	18.5	23.8	47.6	0.0	21.4	7.1
	air	10.7	21.8	49.1	0.0	12.7	16.4
CaO	N ₂	47.8	12.5	80.2	0.0	3.1	4.2
	air	36.1	11.8	66.0	0.0	9.0	13.2
graphite	N ₂	50.4	8.8	80.9	0.0	4.4	5.9
	air	36.8	16.1	66.9	0.0	9.3	7.6
Teflon ^d	N ₂	17.1	13.3	63.3	10.0	6.7	6.7
	air	11.3	23.8	66.7	0.0	2.4	7.1

^a Photoirradiated under 10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air/N₂ for 4 h at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 4-10. Yield of NFs on different supports in the dark reaction under NO₂ - O₃ - O₂ with/without SO₂^a

Support	Degraded FL /%	Σ DNF ^b	Yield /%				
			1-NF	3-NF	7-NF	8-NF	
With SO₂							
Fe ₂ O ₃	83.0	9.1	2.3	6.9	2.9	6.9	
TiO ₂	78.6	6.1	2.4	4.2	3.0	4.0	
Al ₂ O ₃	78.4	8.4	2.7	6.2	3.1	6.0	
SiO ₂	53.2	4.3	2.8	4.7	2.6	4.1	
CaO	52.0	7.5	2.0	4.3	2.2	4.4	
graphite	30.8	2.7	2.3	4.8	2.6	3.9	
Teflon	39.4	2.9	1.7	3.7	1.5	2.7	
Without SO₂							
Fe ₂ O ₃	81.1	8.9	1.4	4.5	2.3	4.2	
TiO ₂	76.0	5.9	2.0	3.7	2.4	3.5	
Al ₂ O ₃	75.4	8.1	2.0	4.5	3.1	4.7	
SiO ₂	52.1	4.0	2.1	2.6	1.9	3.5	
CaO	50.4	7.4	1.2	2.8	1.4	3.1	
graphite	30.2	2.1	1.9	3.5	1.5	3.4	
Teflon	37.3	2.7	1.0	2.8	0.8	2.5	

^a After 8 h under 10 ppm NO₂ -5 ppm O₃ - 20 ppm SO₂ - O₂

^b Based on the assumption that all DNF isomers exhibit the same molar sensitivity for GC-NPD analysis.

Table 4-11. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b / %		Isomer distribution ^c / %			
		Σ DNF	1-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Fe ₂ O ₃	33.9	32.4	8.2	24.6	10.3	24.6
TiO ₂	25.1	31.0	12.2	21.3	15.2	20.3
ZnO	24.0	32.1	10.2	24.6	12.8	20.3
Al ₂ O ₃	33.7	31.8	10.2	23.5	11.7	22.7
MgO	30.3	35.1	8.9	23.2	9.5	23.2
SiO ₂	34.8	23.2	15.1	25.4	14.1	22.2
CaO	39.2	36.8	9.8	21.1	10.8	21.6
graphite	52.9	16.6	14.1	29.4	16.0	23.9
Teflon ^d	31.7	23.2	13.6	29.6	12.0	21.6

^a After 8 h in the dark under 10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - 5 ppm O₃ - O₂ at 298±2 K.

^b [Formed DNF and NF] / [degraded FL]

^c [DNF or NF] / [Σ DNF + Σ NF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

Table 4-12. Percentage of degraded FL and yield of NFs on different supports under NO₂ - air or N₂ with/ without NO ^a

Support	Under N ₂ / air	Degraded FL /%	Yield ^b /%				
			1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Without NO							
Al ₂ O ₃	N ₂	24.4	4.6	6.2	nd	2.5	nd
	air	64.7	7.4	7.2	nd	1.6	nd
SiO ₂	N ₂	16.2	2.1	3.7	nd	0.7	nd
	air	34.9	2.9	5.6	nd	0.3	nd
TiO ₂	N ₂	23.7	2.8	2.1	nd	0.7	nd
	air	79.5	2.1	3.9	nd	0.3	nd
Fe ₂ O ₃	N ₂	17.3	0.9	1.0	nd	4.3	nd
	air	30.8	0.6	1.4	nd	3.4	nd
CaO	N ₂	18.2	6.0	6.6	nd	2.0	nd
	air	36.6	6.9	7.9	nd	1.6	nd
graphite	N ₂	11.3	1.1	4.8	nd	3.3	nd
	air	20.9	1.9	6.7	nd	2.6	nd
Teflon	N ₂	13.1	1.4	1.8	nd	1.0	nd
	air	24.6	1.2	2.6	nd	2.0	nd
With NO							
Al ₂ O ₃	N ₂	32.0	3.4	6.0	0.7	0.6	0.7
	air	78.1	5.0	9.0	0.9	0.3	1.6
SiO ₂	N ₂	19.1	1.7	3.2	0.4	0.3	0.4
	air	40.6	2.1	4.9	0.6	nd	0.5
TiO ₂	N ₂	39.1	2.2	3.6	0.6	0.1	0.2
	air	84.7	2.7	5.4	0.6	nd	0.3
Fe ₂ O ₃	N ₂	24.2	1.1	3.2	0.4	1.3	0.2
	air	39.8	1.0	4.5	0.5	1.0	0.4
CaO	N ₂	25.1	3.9	7.8	0.8	0.4	0.3
	air	41.1	5.4	9.4	1.1	0.2	0.7
graphite	N ₂	19.0	1.4	6.7	0.7	0.3	0.4
	air	28.0	1.9	8.9	1.2	0.1	0.9
Teflon	N ₂	23.0	1.2	2.7	0.6	0.1	0.2
	air	38.0	1.5	3.9	0.7	nd	0.3

^a Photoirradiated for 4 h under 10 ppm NO₂ -air/N₂ with/without 10 ppm NO.

^b nd: not detected (< 0.05%)

Table 4-13. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Under N ₂ /air	Selectivity ^b / %	Isomer distribution ^c / %				
			1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Al ₂ O ₃	N ₂	35.6	29.8	52.6	6.1	5.3	6.1
	air	21.5	29.8	53.6	5.4	1.8	9.5
SiO ₂	N ₂	31.4	28.3	53.3	6.7	5.0	6.7
	air	20.0	25.9	60.5	7.4	nd	6.2
TiO ₂	N ₂	17.1	32.8	53.7	9.0	1.5	3.0
	air	10.6	30.0	60.0	6.7	nd	3.3
Fe ₂ O ₃	N ₂	25.6	17.7	51.6	6.5	21.0	3.2
	air	18.6	13.5	60.8	6.8	13.5	5.4
CaO	N ₂	52.6	29.5	59.1	6.1	3.0	2.3
	air	40.9	32.1	56.0	6.5	1.2	4.2
graphite	N ₂	50.0	14.7	70.5	7.4	3.2	4.2
	air	46.4	14.6	68.5	9.2	0.8	6.9
Teflon ^d	N ₂	20.9	25.0	56.3	12.5	2.1	4.2
	air	16.8	23.4	60.9	10.9	nd	4.7

^a Photoirradiated under 10 ppm NO - 10 ppm NO₂ - air or N₂ for 4 h at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

^e nd, not detected (< 0.05%)

Table 4-14. percentage of degraded FL and yield of NFs on different supports under 10 ppm NO -10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air^a

Support	Degraded FL /%	Yield /%				
		1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Al ₂ O ₃	82.6	3.4	11.1	2.1	1.3	1.4
SiO ₂	64.1	2.8	6.6	1.3	0.5	0.8
TiO ₂	84.7	2.0	4.7	0.7	1.1	1.2
ZnO	84.9	1.2	4.6	0.8	0.9	1.4
Fe ₂ O ₃	39.8	1.0	5.2	1.6	1.9	2.2
MgO	46.1	3.3	10.0	1.5	1.1	2.0
CaO	57.4	3.0	11.2	2.0	0.8	1.6
graphite	42.4	2.1	9.9	2.0	1.2	2.1
Teflon	38.0	2.0	3.5	0.8	0.5	1.2

^a photoirradiation for 4h.

Table 4-15. Selectivity and isomer distribution of NF on inorganic particles^a

Support	Selectivity ^b / %	Isomer distribution ^c / %				
		1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
Al ₂ O ₃	23.4	17.6	57.5	10.9	6.7	7.3
SiO ₂	18.7	23.3	55.0	10.8	4.2	6.7
TiO ₂	11.5	20.6	48.5	7.2	11.3	12.4
Fe ₂ O ₃	29.9	8.4	43.7	13.4	16.0	18.5
CaO	32.4	16.1	60.2	10.8	4.3	8.6
graphite	40.8	12.1	57.2	11.6	6.9	12.1
Teflon ^d	21.1	25.0	43.8	10.0	6.3	15.0

^a Photoirradiated for 4 h under 10 ppm NO₂ - 10 ppm NO - 20 ppm SO₂ - air at 298±2 K.

^b [Formed NF] / [Degraded FL]

^c [NF] / [ΣNF]

^d Deposited on a Teflon plate as a control.

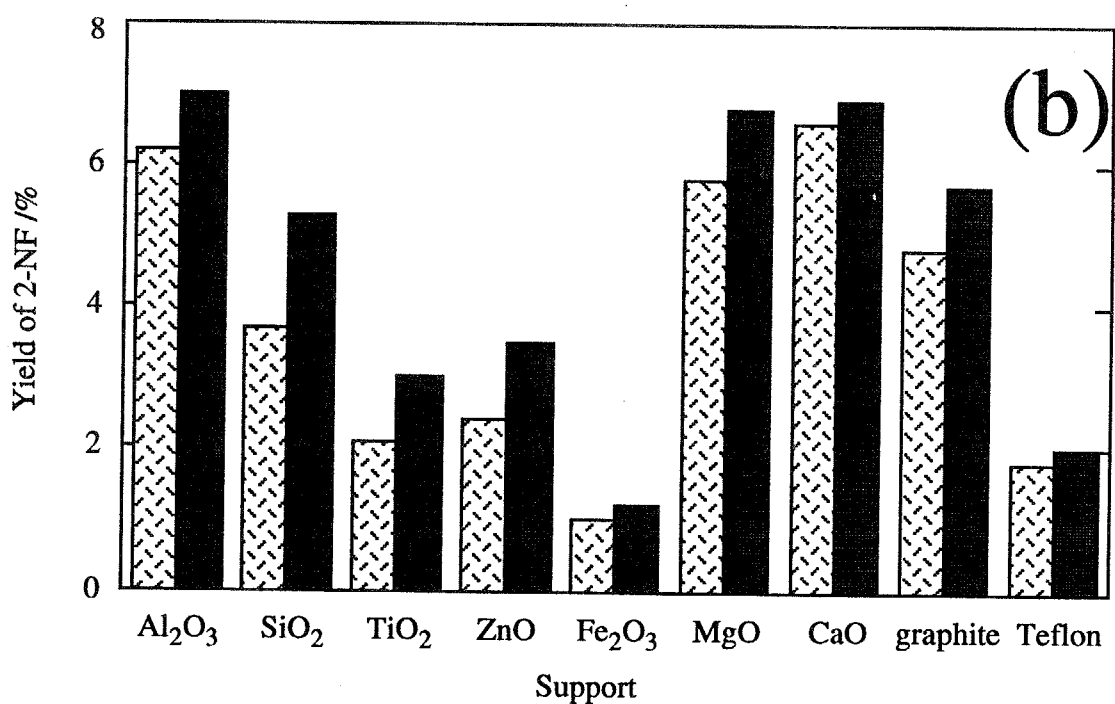
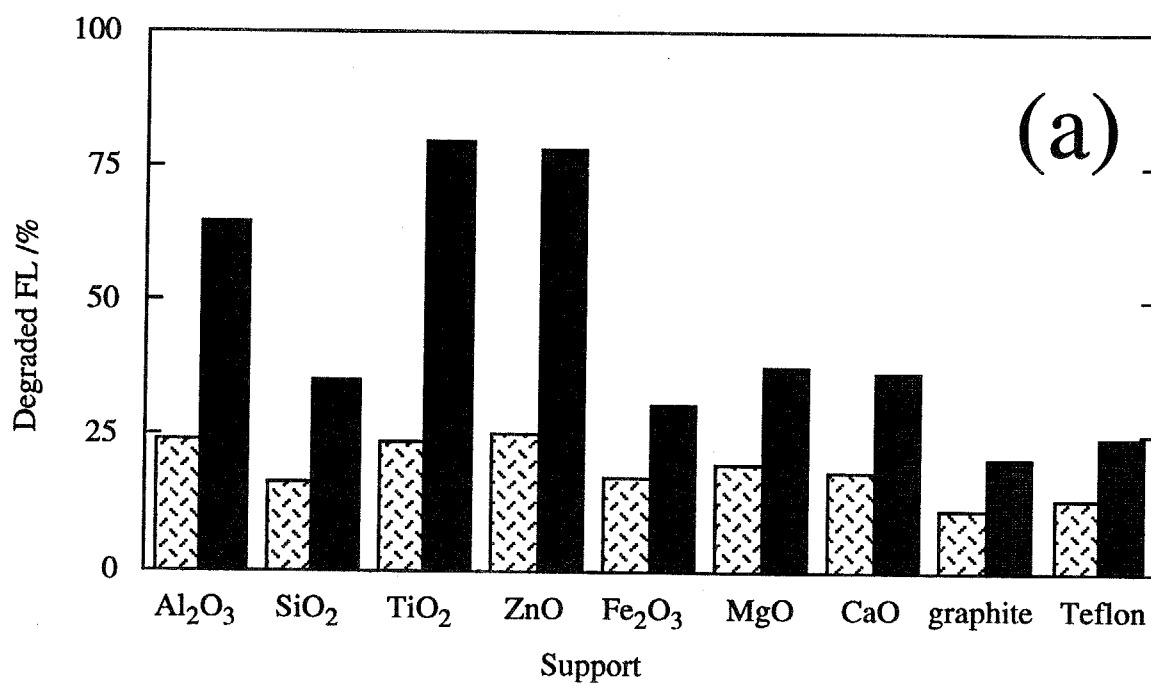


Figure 4-1. Degradation of supported FL (a) and 2-NF formation (b) in the absence (▨) and presence (■) of oxygen. Photoirradiation for 4 h in the presence of 10 ppm NO₂. Supported FL : 5 μmol/g.

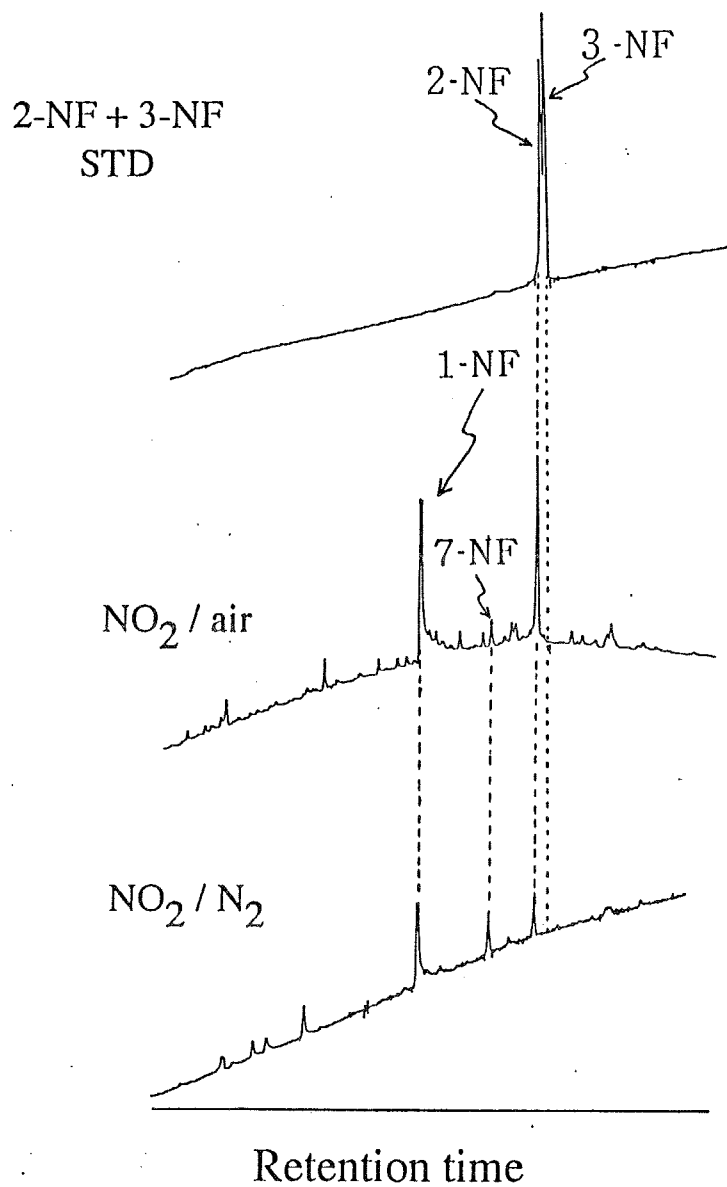


Figure 4-2. GC-NPD chromatogram of the extract of FL-supporting CaO after photoirradiation under NO₂ - air and NO₂ - N₂.

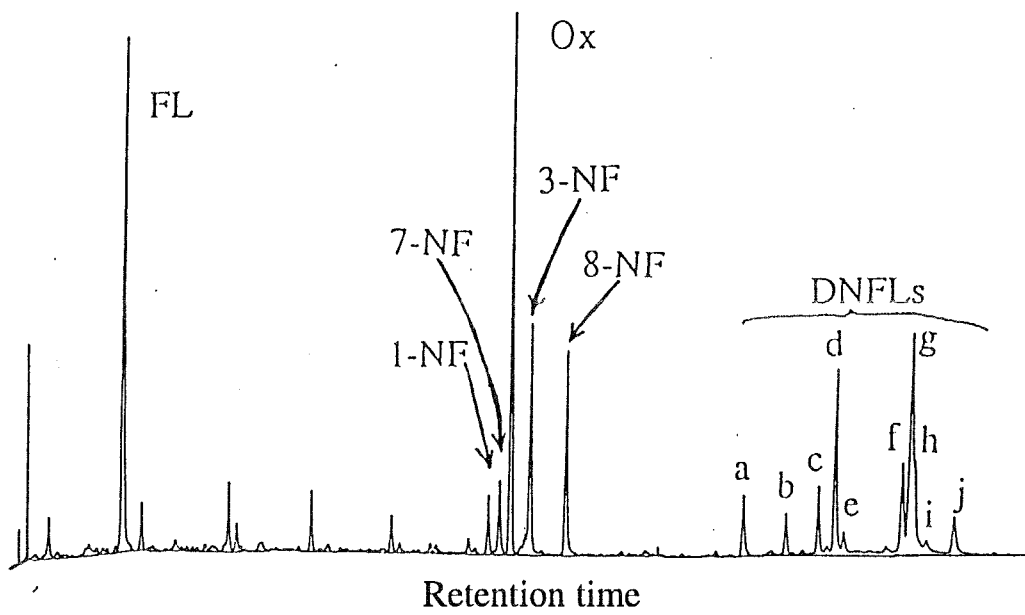


Figure 4-3. Typical GC-FID chromatogram of an extract from the sample supported on Fe_2O_3 after 4 h exposure to 10 ppm NO_2 - 5 ppm O_3 - O_2 in the dark.

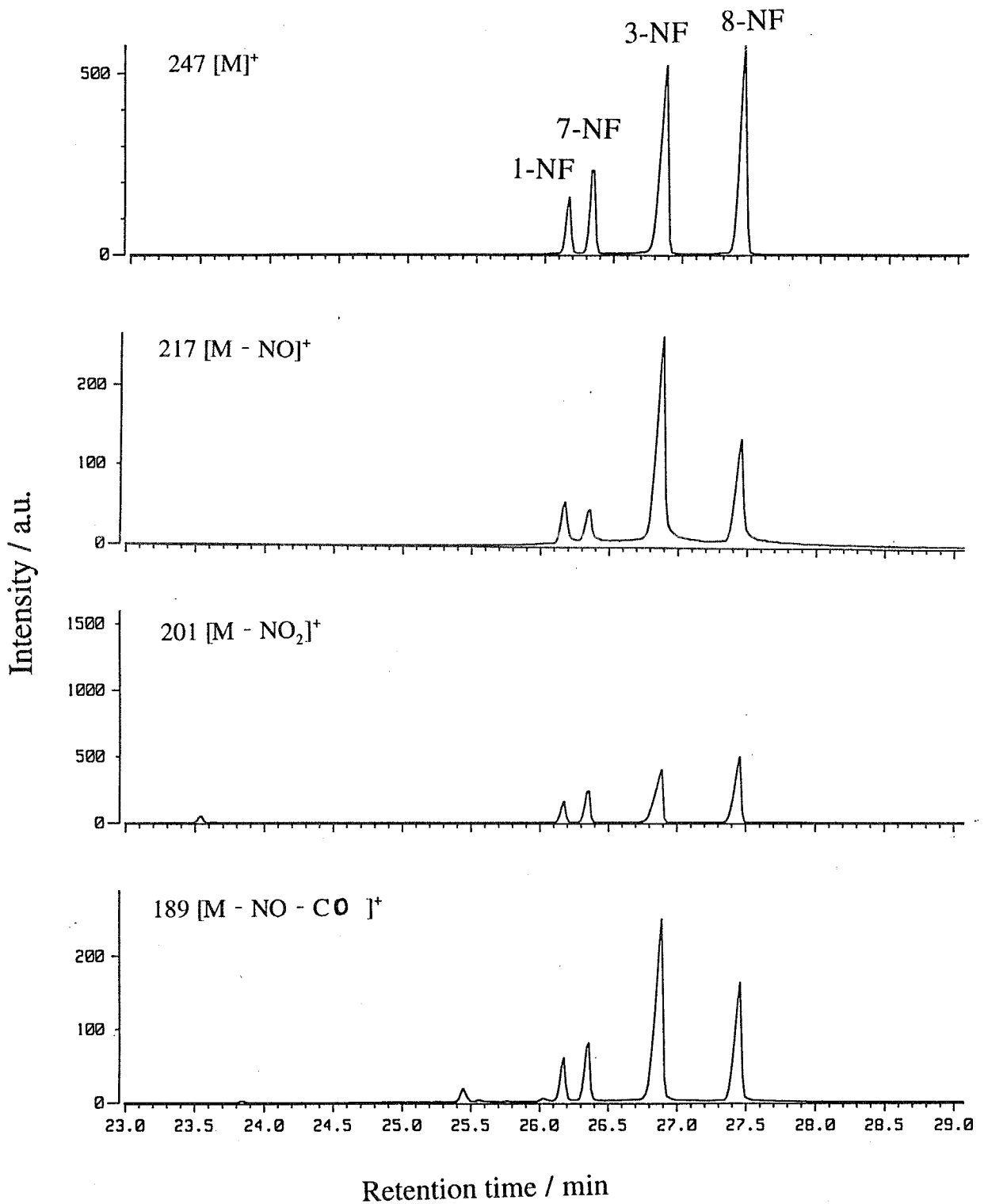


Figure 4-4. Mass chromatograms for NFs of the extract of FL-supporting particles exposed to 10 ppm NO₂- 5 ppm O₃ - O₂.

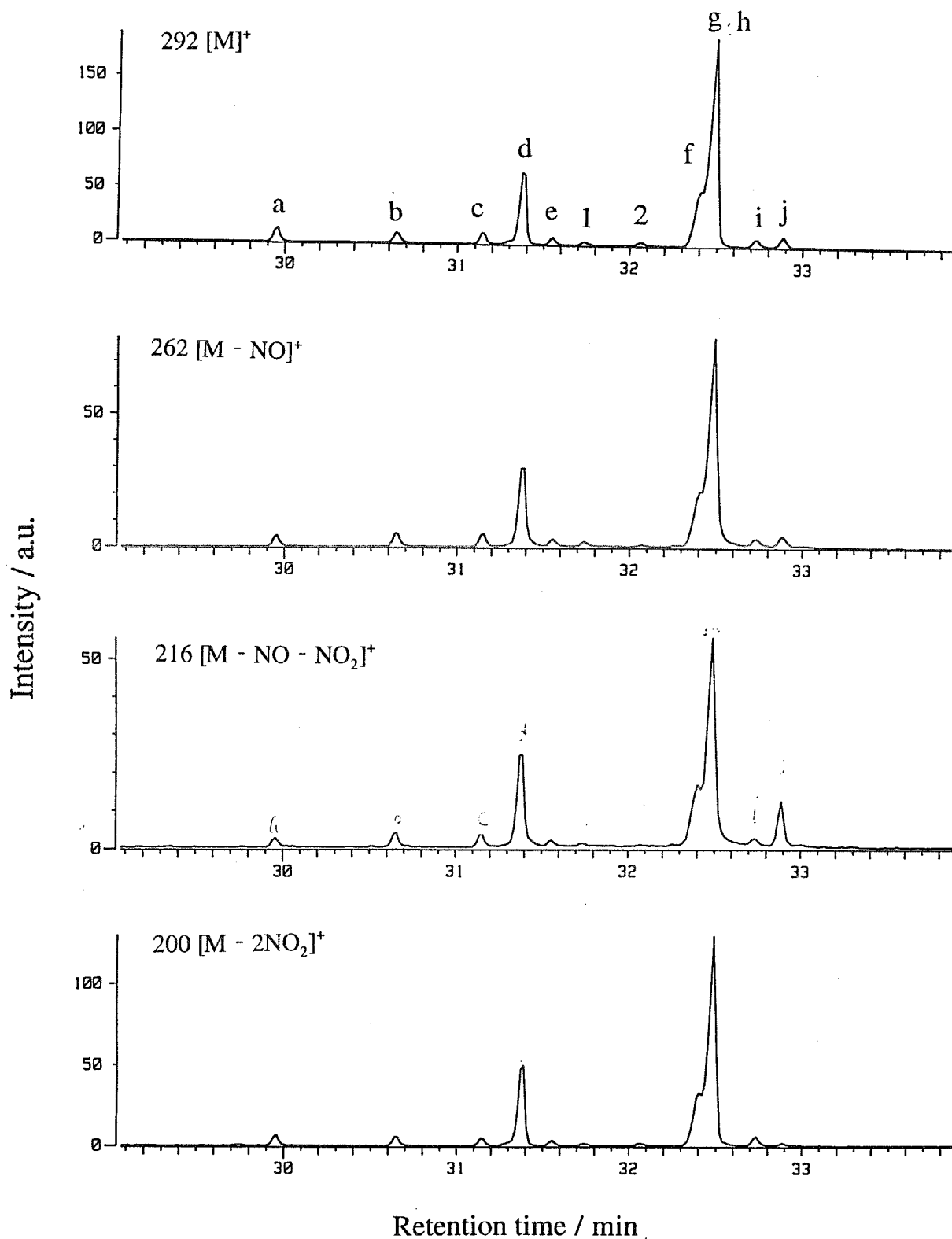


Figure 4-5. Mass chromatograms for DNFs of the extract of FL-supporting particles exposed to 10 ppm NO₂- 5 ppm O₃ - O₂.

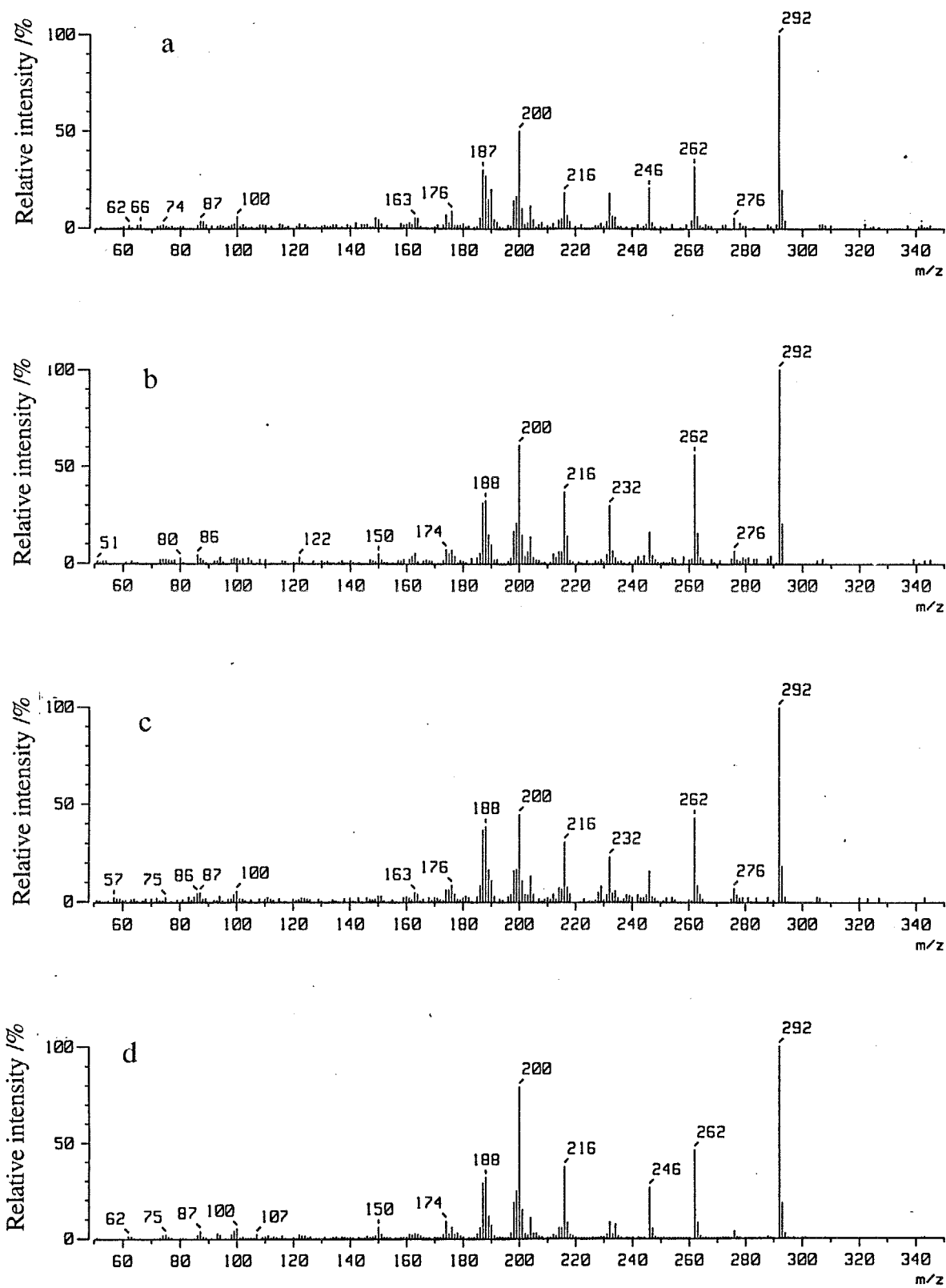


Figure 4-6a. Mass spectra of DNFs formed in the dark reaction of particle-supported FL in 10 ppm NO₂- 5 ppm O₃ - O₂.

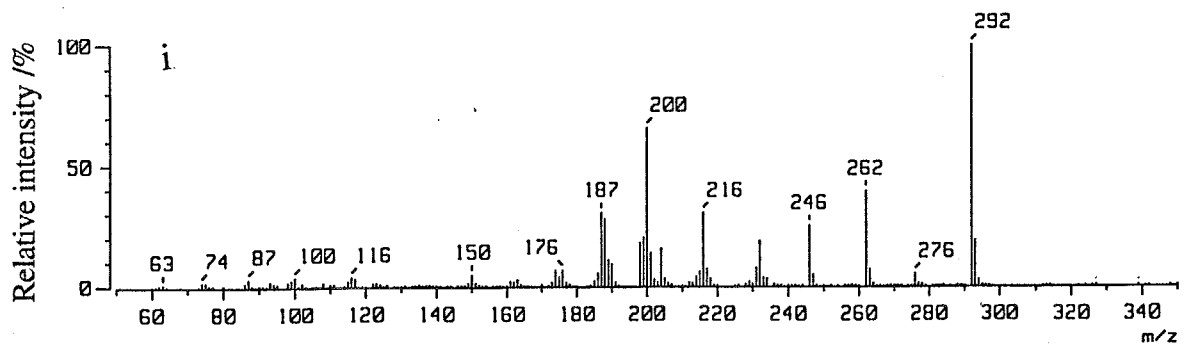
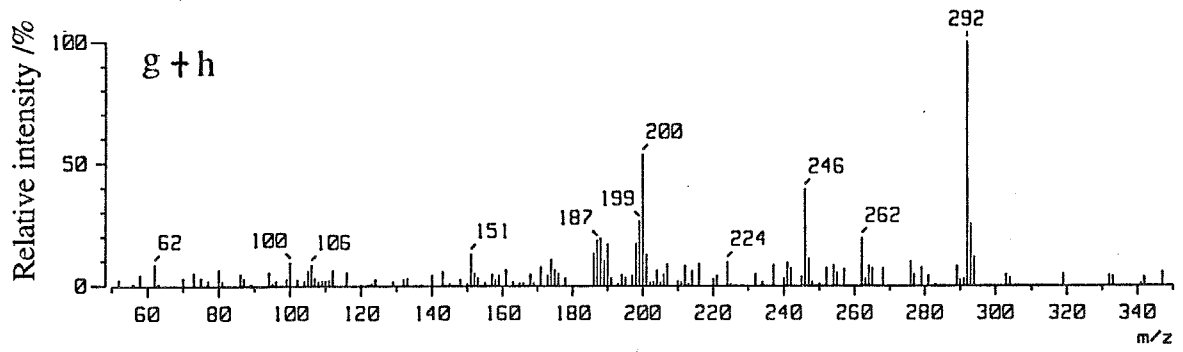
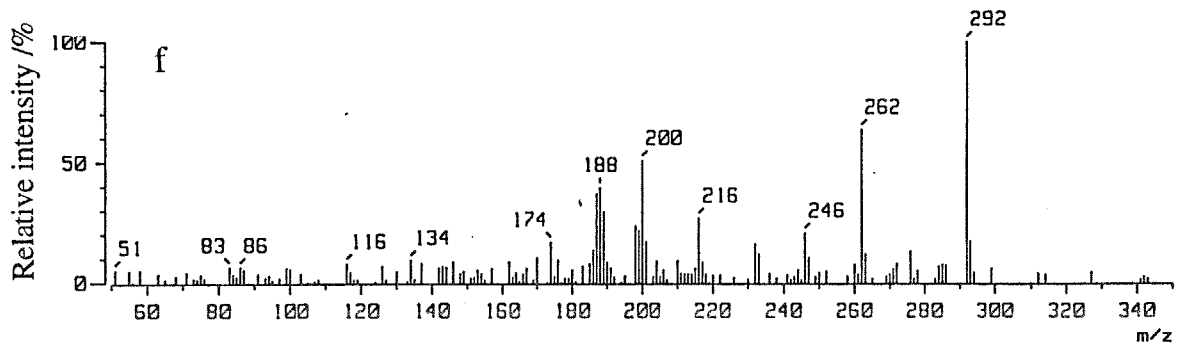
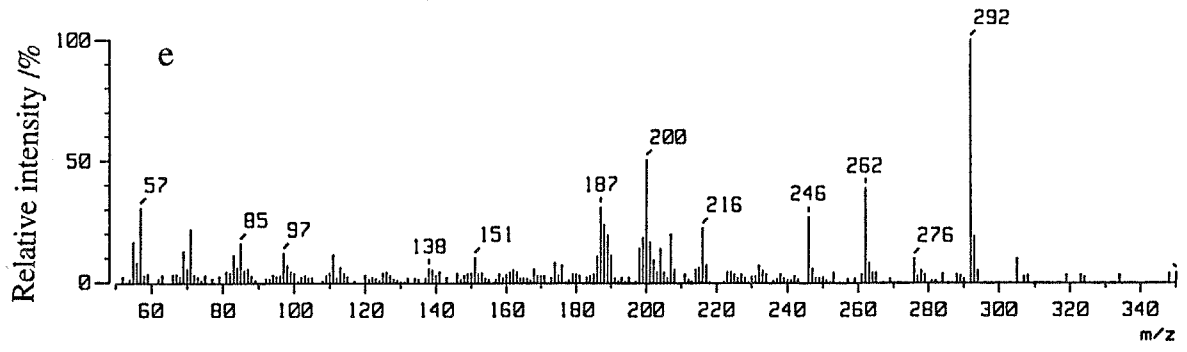


Figure 4-6a. (continued)

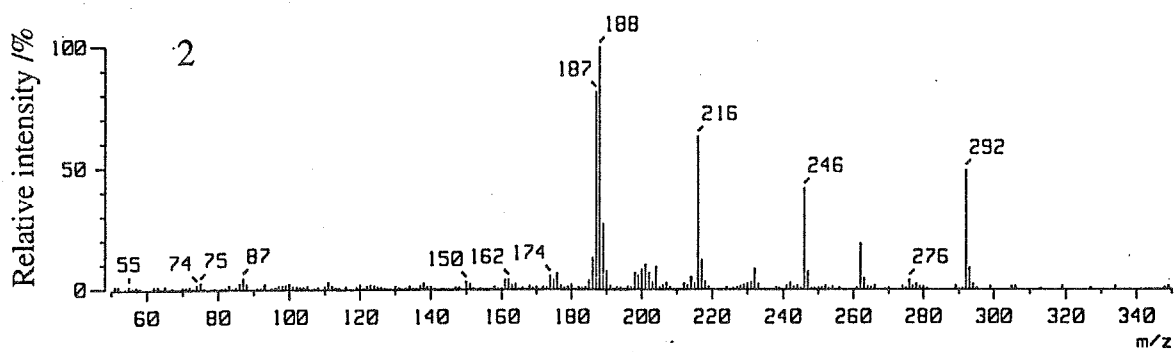
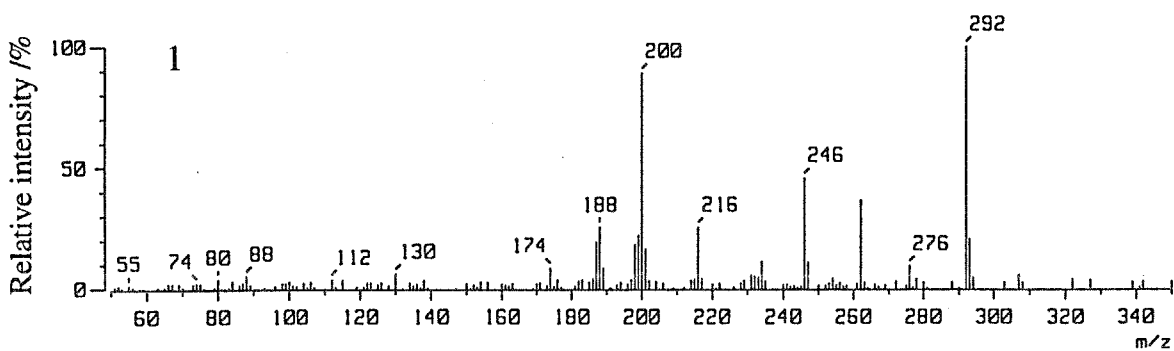
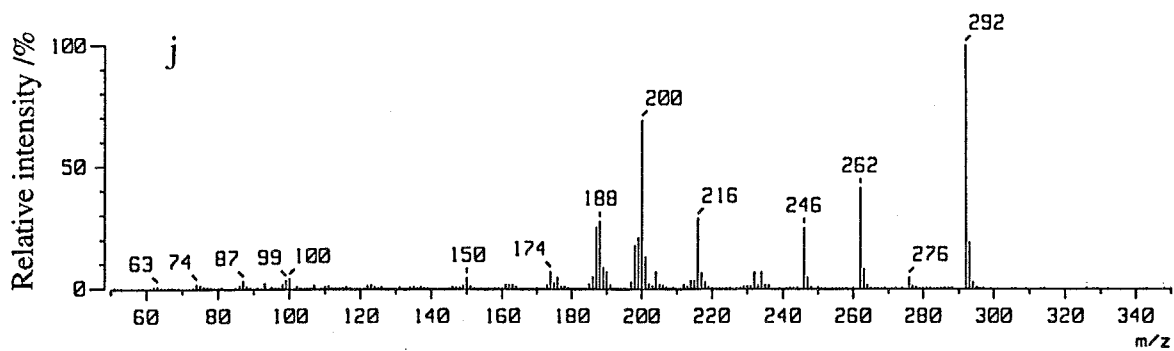


Figure 4-6a. (continued)

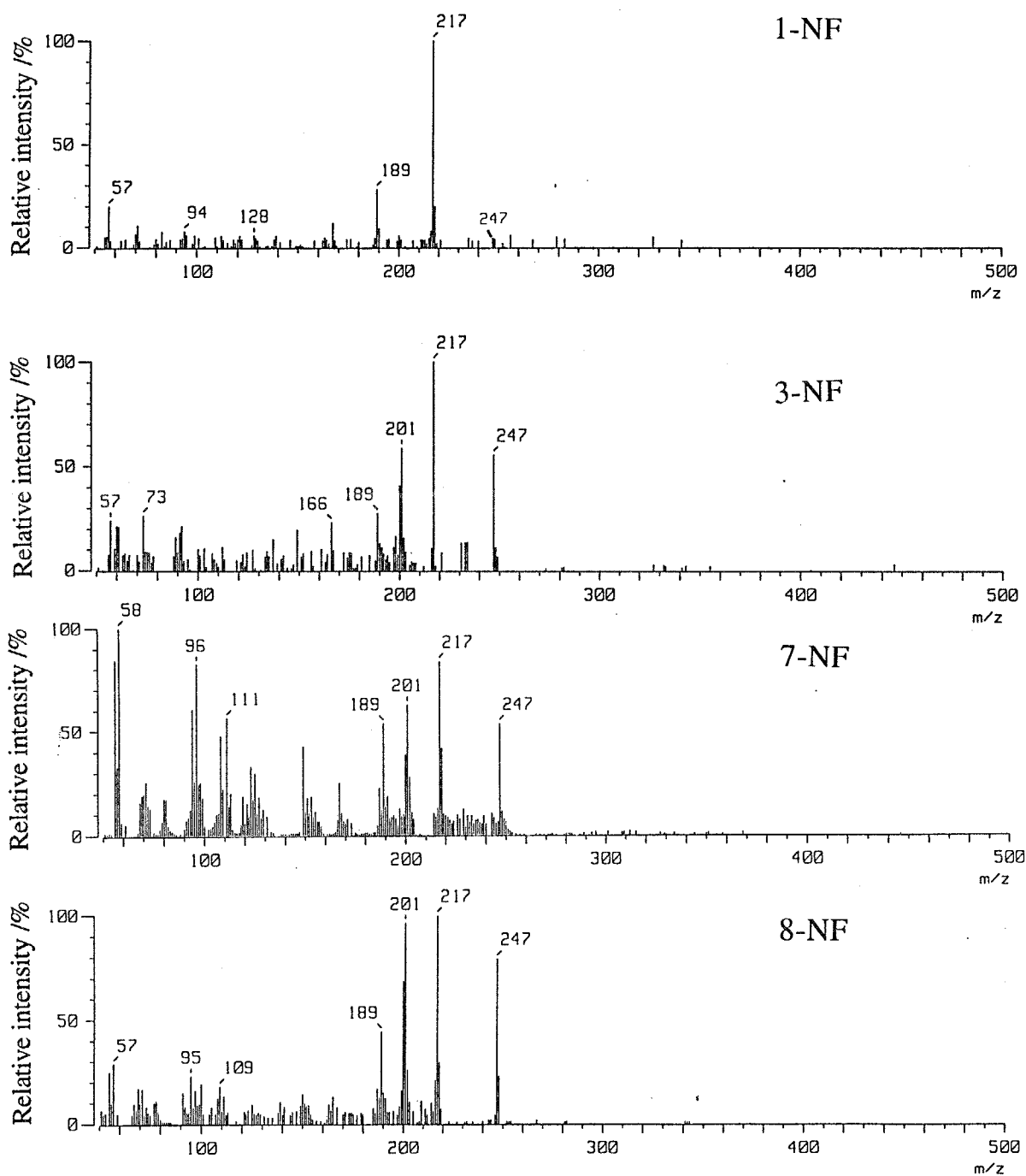


Figure 4-6b. Mass spectra of NFs formed in the dark reaction of particle-supported FL in 10 ppm NO_2 - 5 ppm O_3 - O_2 .

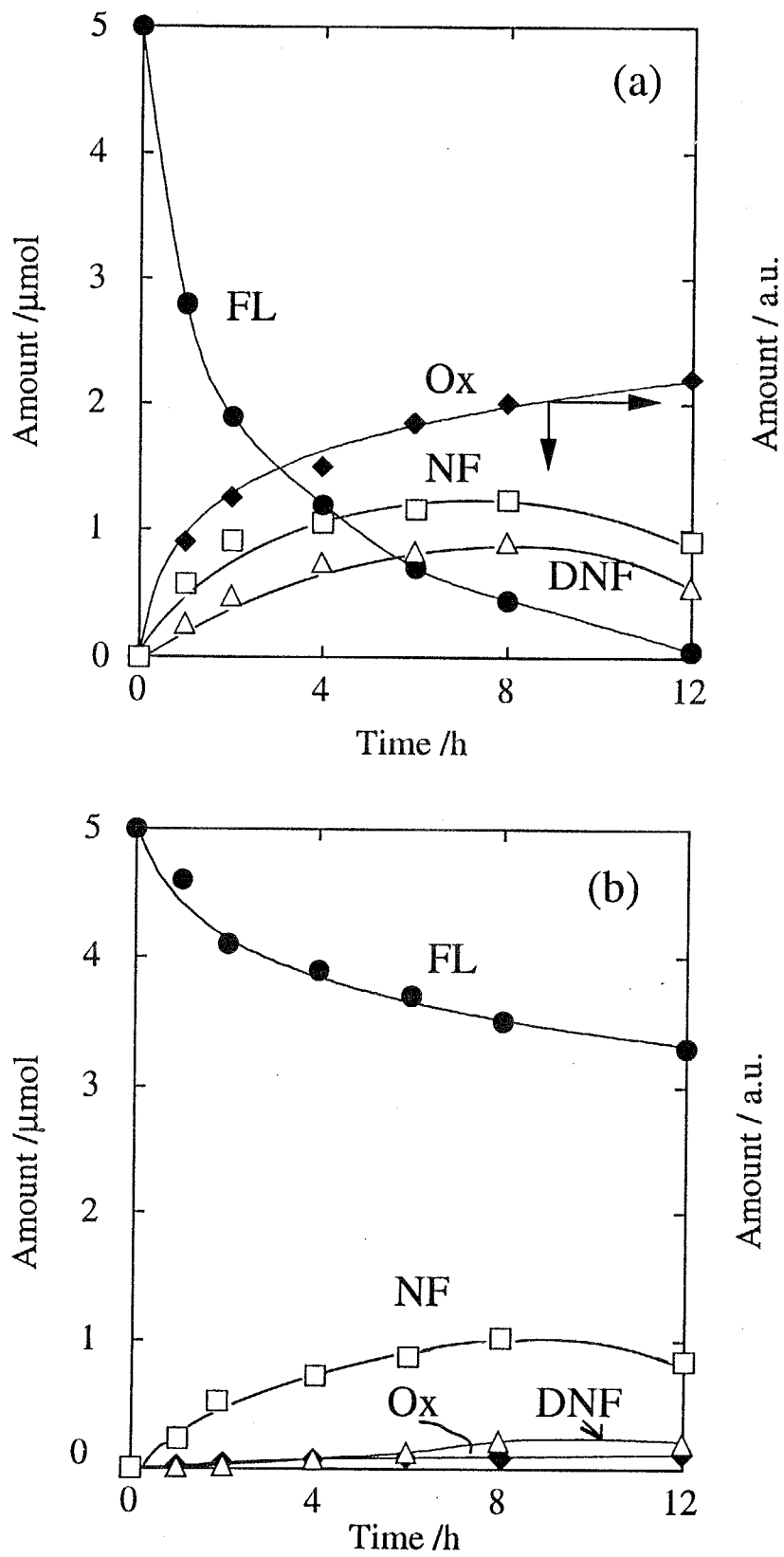


Figure 4-7. Time-course of degradation of FL and formation of products on Fe₂O₃ (a) and graphite (b).

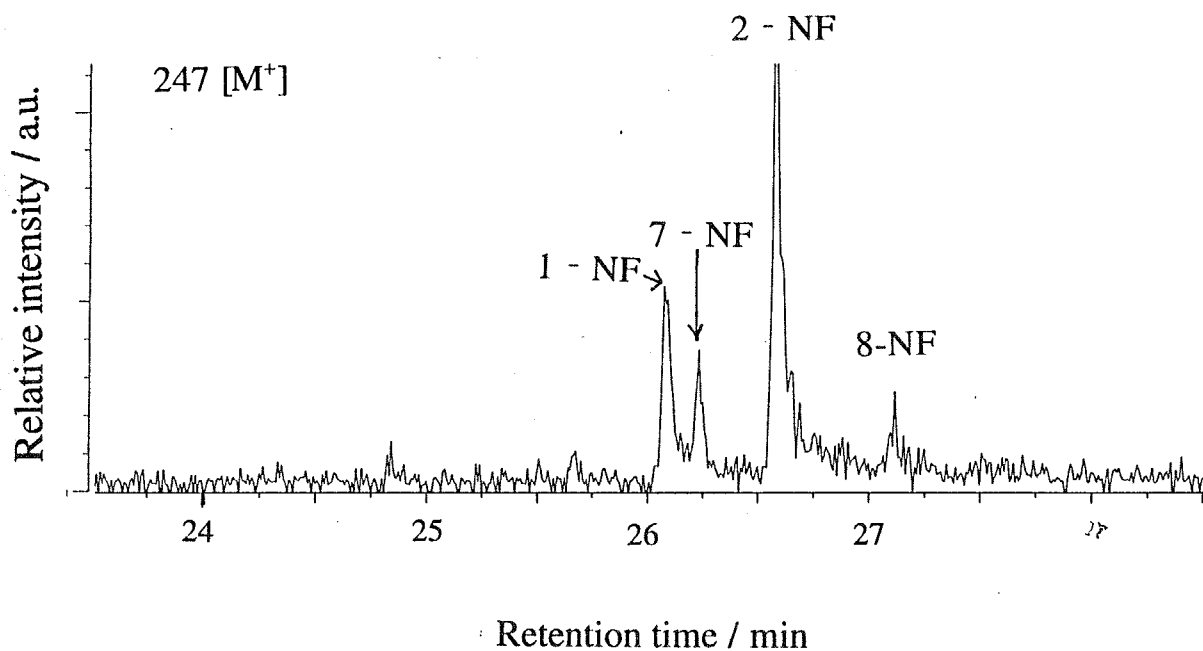


Figure 4-8. Mass chromatogram for NFs in the extract of FL-supporting Fe₂O₃ after photoirradiation in 10 ppm NO₂ - 5 ppm O₃ - O₂.

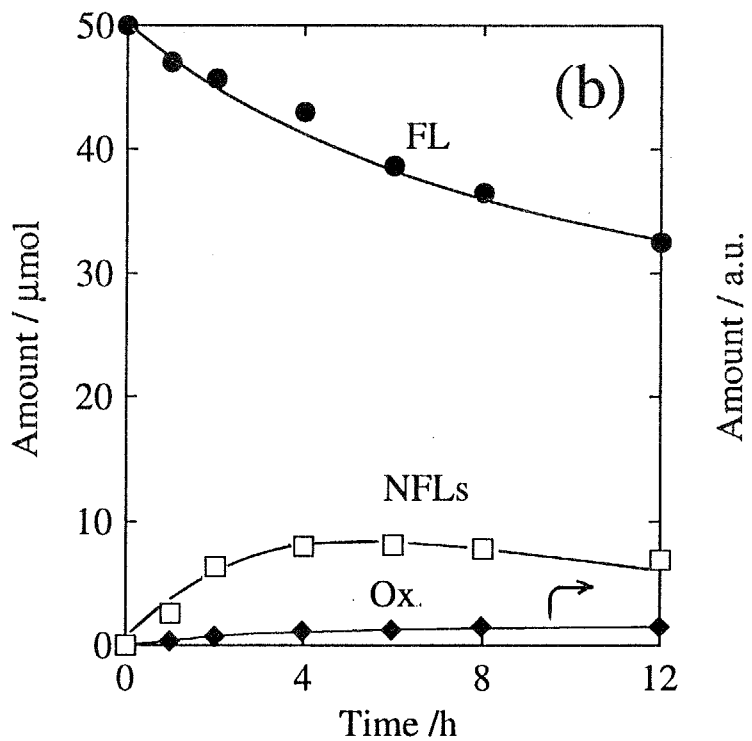
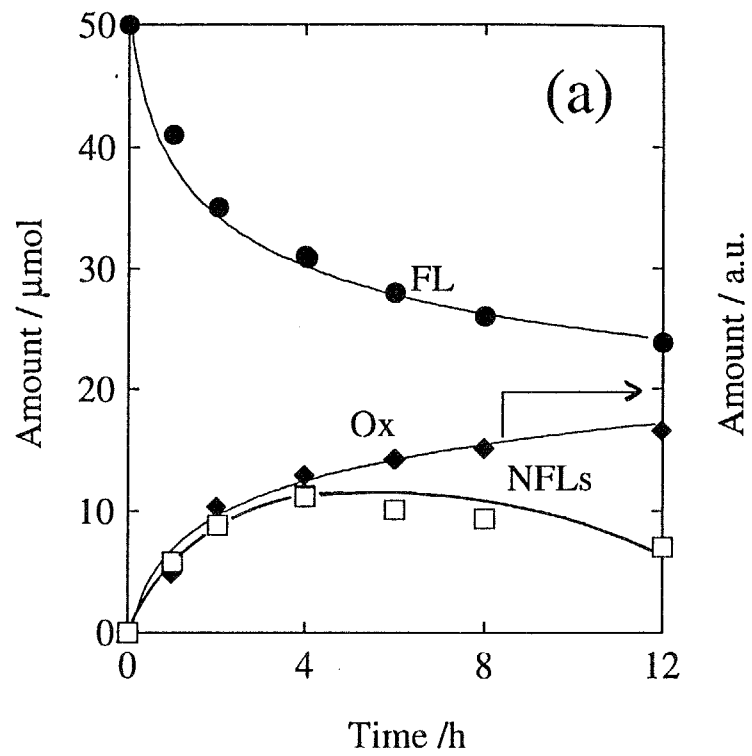


Figure 4-9. Time-course of degradation of FL and product formation in the photoreaction on Fe₂O₃ (a) and graphite (b).

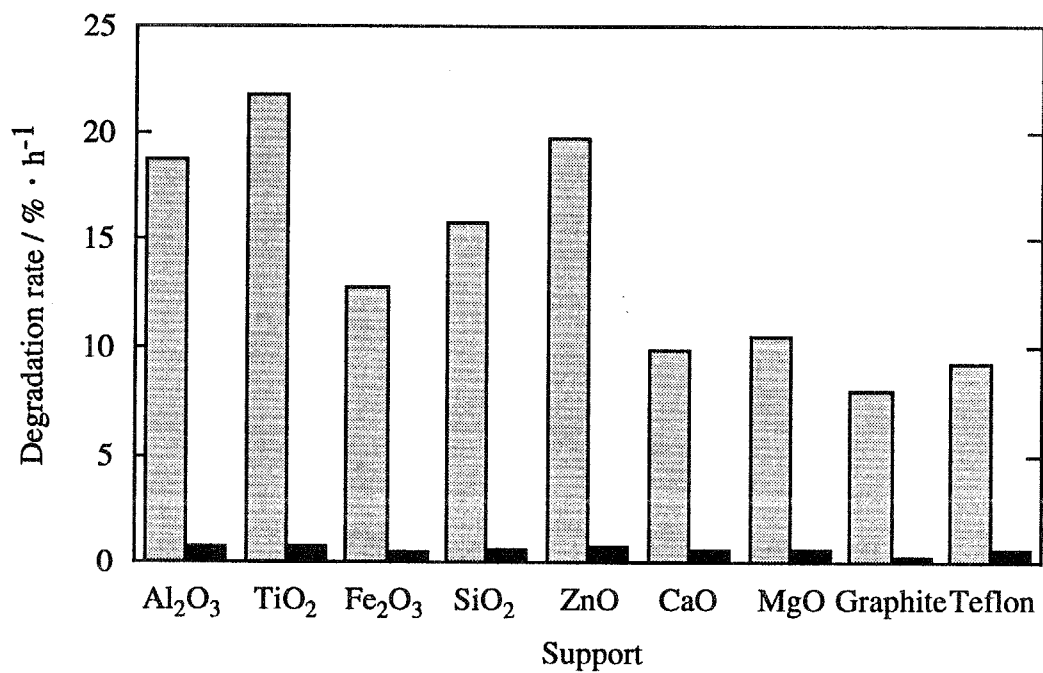




Figure 4-10. Comparison of degradation rate of supported FL in the photoreaction by that in the dark reaction under 10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air. : photoreaction, : dark reaction.

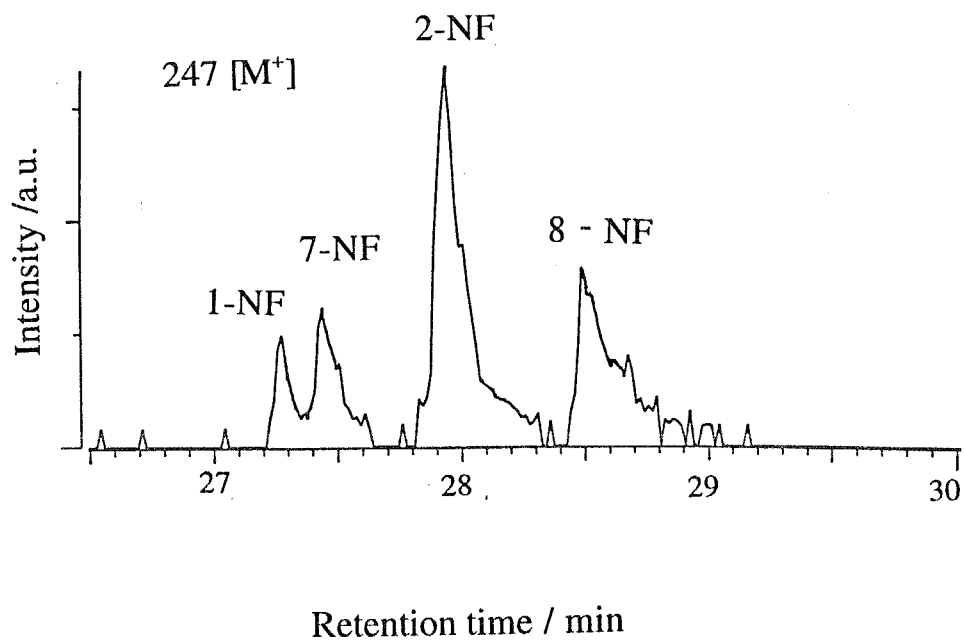


Figure 4-11. Mass chromatograms for NFs of the extract of FL-supporting SiO_2 after photoirradiation in 10 ppm NO_2 - 20 ppm SO_2 - air.

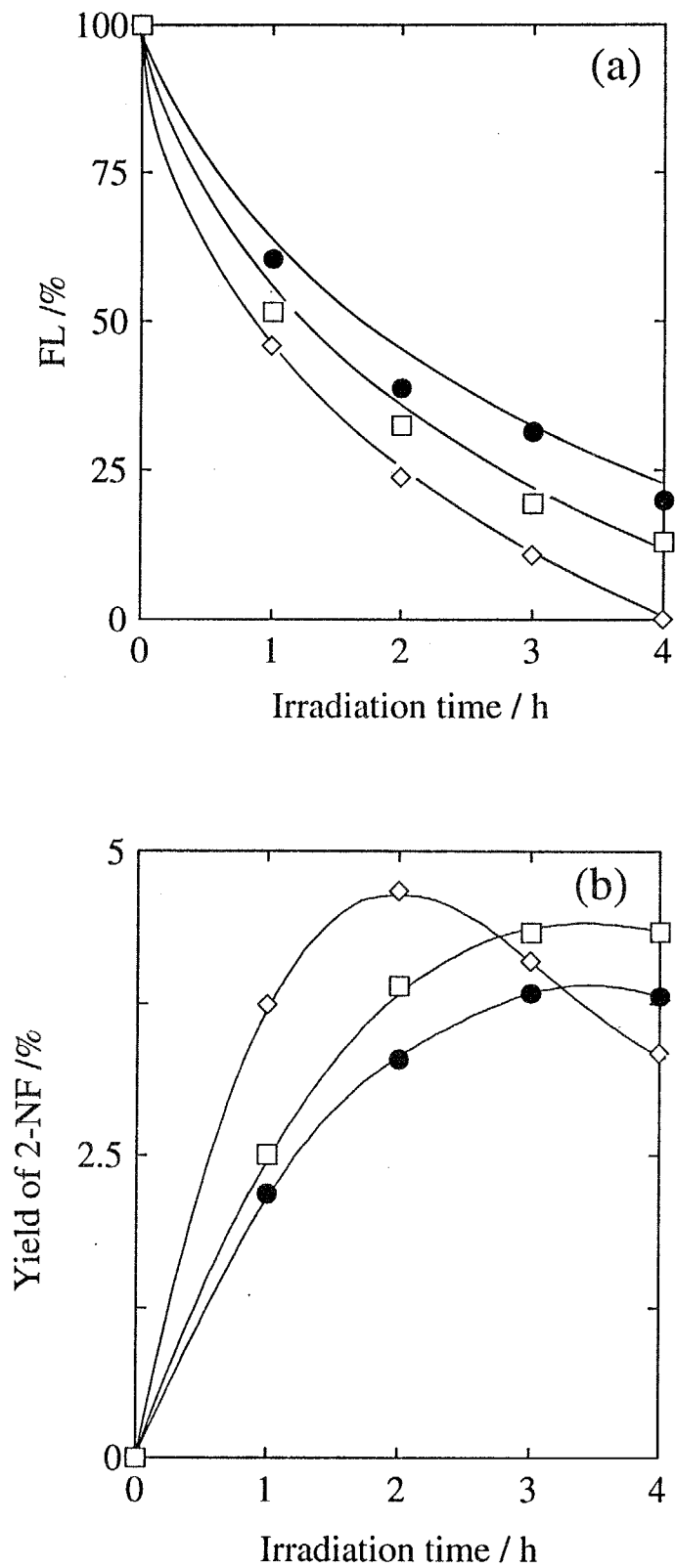


Figure 4-12. Time-course of FL degradation (a) and 2-NF formation (b) on TiO₂ under 10 ppm NO₂ - air with or without additives.
 ●: no additives, □: SO₂, ◇: SO₂ + H₂O.

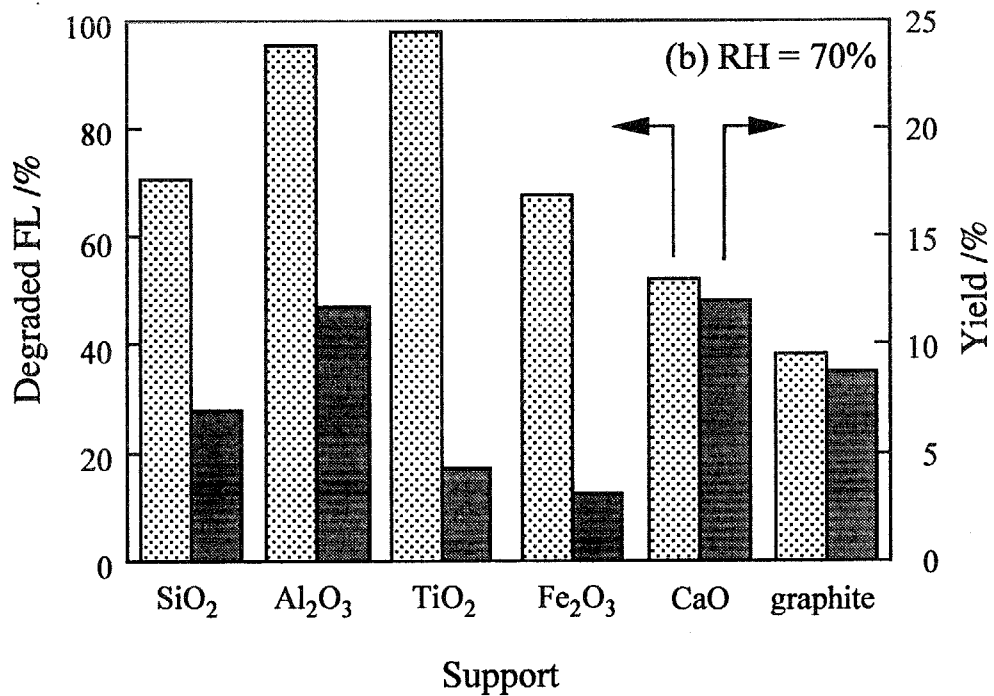
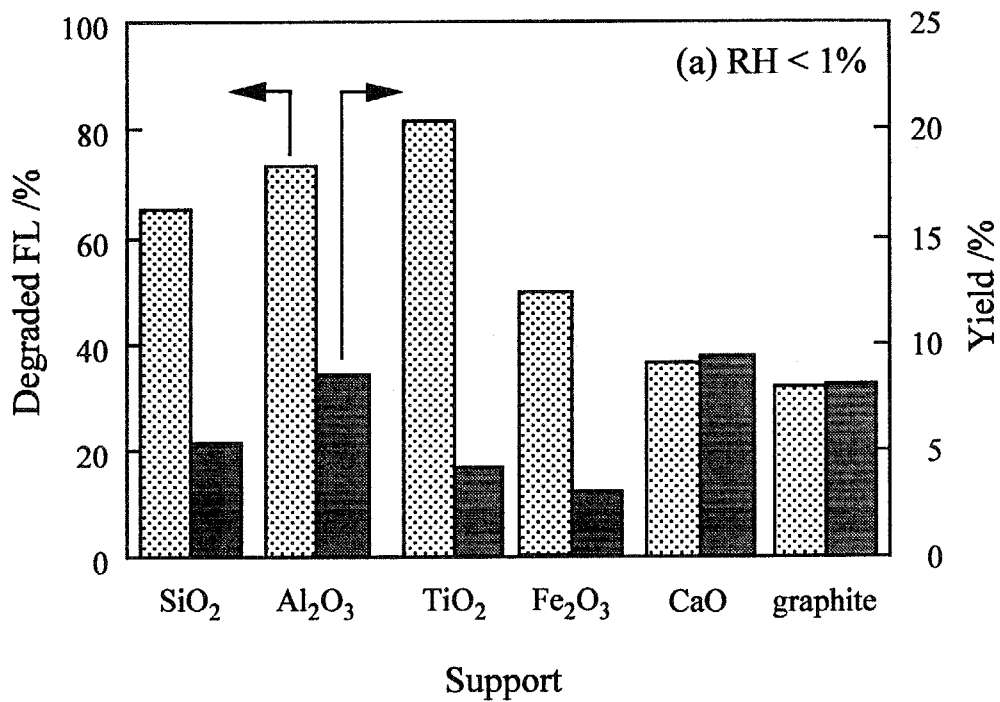


Figure 4-13. Percentages of degraded FL and yields of 2-NF on different supports in the absence (a) and the presence (b) of moisture in 10 ppm NO₂ - 20 ppm SO₂ - air.

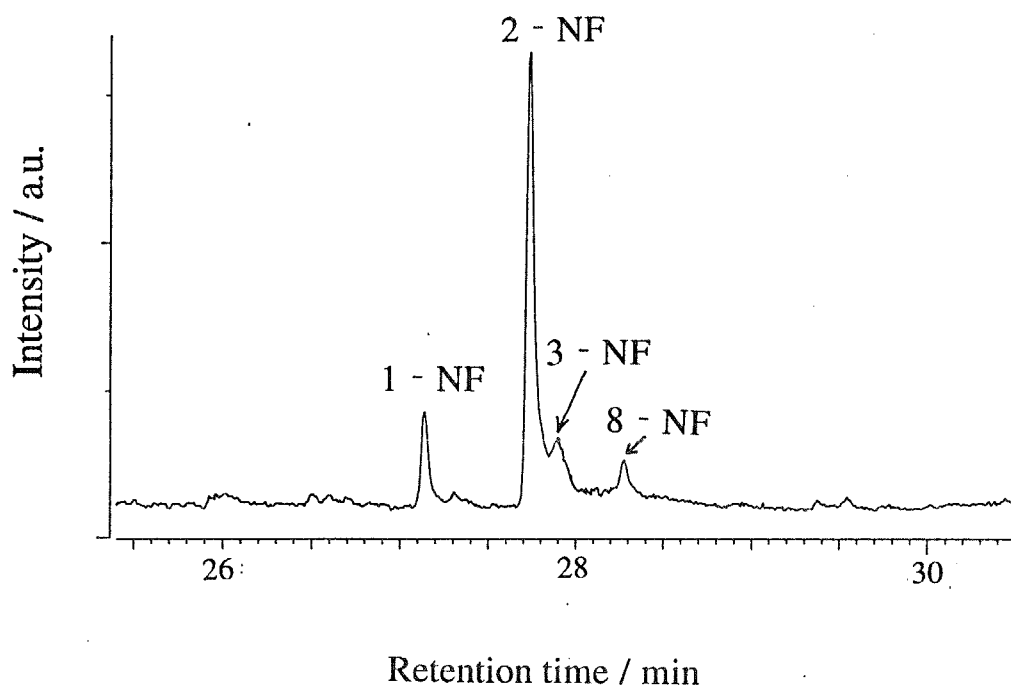


Figure 4-14. GC-NPD chromatogram of the extract of FL-supporting SiO_2 after photoirradiation in 10 ppm NO_2 - 10 ppm NO - air.

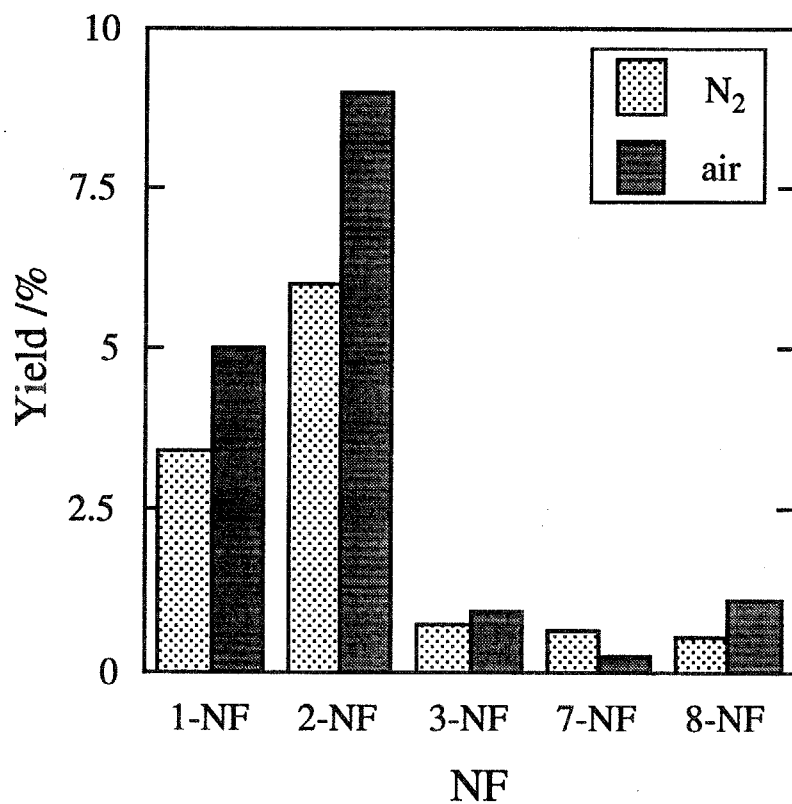
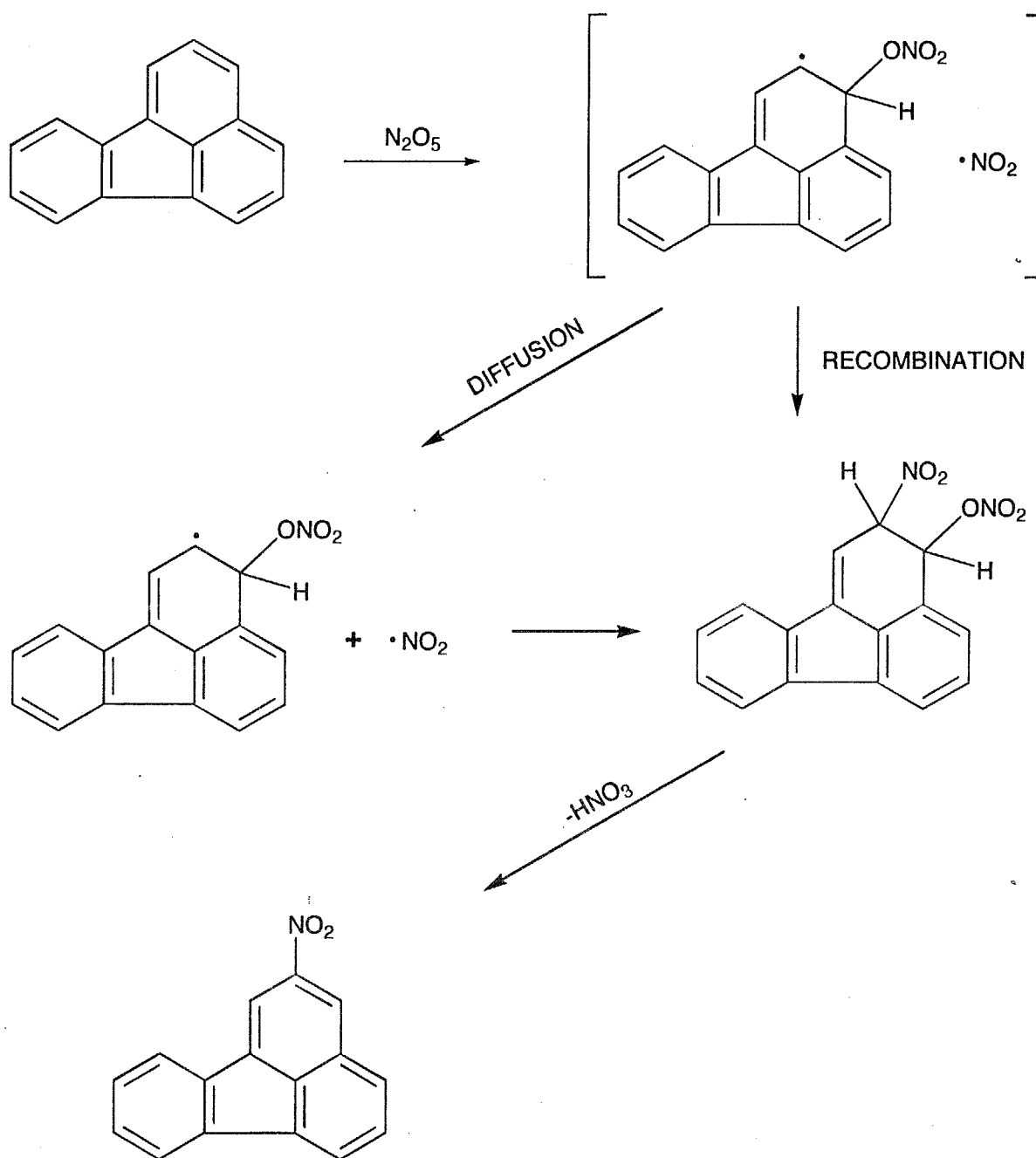
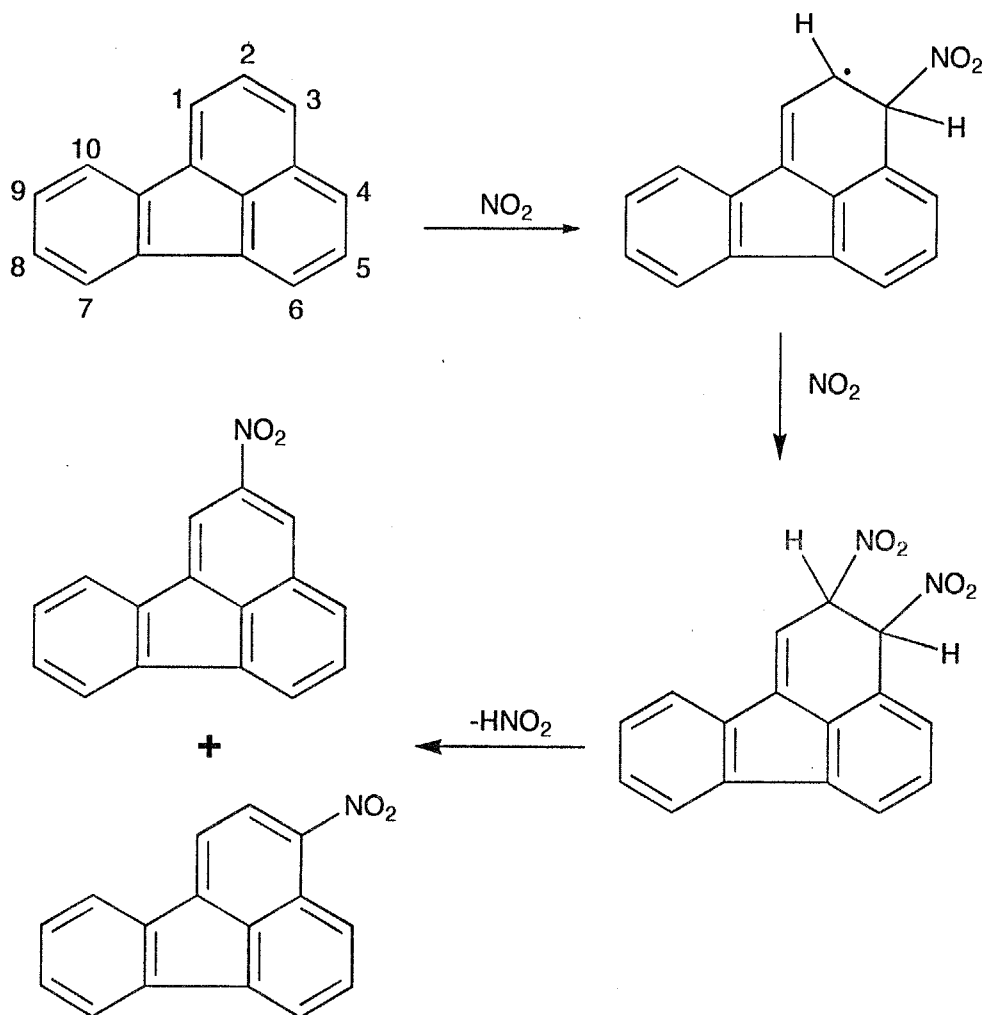


Figure 4-15. Isomer distribution of NF formed on Al₂O₃ under 10 ppm NO₂ - 10 ppm NO - N₂/air after photoirradiation for 4 h.

Scheme 4-1



Scheme 4-2



第5章 固体環境試料上での多環芳香族炭化水素の二酸化窒素存在下の 気 - 固不均一光反応

5-1 はじめに

第4章までに得られた結果によって1種類の金属元素を含む酸化物粒子に担持されたPAHからNO₂を含む種々の雰囲気中での気 - 固不均一光反応によりニトロ化物および含酸素化合物が生成することが明らかになり、またこれらの生成物の分布および収率がPAHを担持する粒子状物質の種類に依存することが示された。しかし大気環境中でのPAHの担体は多くの場合、種々の発生源から排出される組成の異なる複数の成分から成る。その成分には第4章までに用いた1種類の金属元素を含む酸化物粒子とは組成が異なるものがあるのはもちろん、その混合物としても存在しており、さらに無機成分だけでなく有機成分も含まれている。したがって第4章までに得られた単純な組成の担体を用いた場合の結果からだけで大気環境中におけるPAHの挙動を解釈したり予想したりするのは早計である。

発生源粒子等の混合物粒子担体上でのPAHの気 - 固不均一反応についてはこれまでに次のようなものが報告されている。Butlerら¹⁾、Korfmacherら^{2,3)}、そしてBehymerら⁴⁾によるフライアッシュ上でのピレンなどの分解、Kamensら^{5,7)}によるディーゼル排気粒子、木材燃焼粒子およびwood stove排出粒子を直接屋外チャンバーに導入した場合のこれらの粒子に含まれるPAHの減少、あるいはFoxら⁶⁾によるフィルター上に捕集した大気浮遊粒子に塗布したアントラセンの光酸化。これらの検討の結果、PAHの減少速度には粒子の炭素と鉄の含有率、反応温度、雰囲気湿度および光強度が影響することが指摘された。しかし、いずれの検討においても水以外の反応雰囲気成分の濃度の制御は行われておらず、得られた相関等の結果に影響してい

るであろう反応雰囲気組成の違いは考慮されていない。さらに系中でのニトロアレーンの生成には全く注意が払われていないため、系内でニトロアレーンが生成するか否かについてさえも不明である。このように混合物粒子に担持された PAH の気-固不均一反応については PAH の減少速度に関しての限られた知見が得られているのみで、PAH の減少速度の担体依存性は明らかにはなっていない。また反応生成物とその収率・分布およびこれらの担体依存性は全く不明である。

そこで本章では実際に捕集した大気浮遊粒子などの固体環境試料と第 4 章までに用いた 1 種類の金属元素を含む酸化物ではなく複数の金属元素を含む酸化物としていくつかの標準試料を担体に用い、FL, BaP, CH の 3 つの PAH についての気-固不均一反応を主に 10 ppm NO₂ - air 中で行い、PAH の減少速度、反応生成物の収率・分布の担体依存性について検討した。

5-2 実験

5-2-1 担体に用いた固体環境試料および多環芳香族炭化水素担持粒子の調製

PAH には FL, BaP, CH を用いた。担体には表 5-1 に示した 7 種類の固体環境試料を用いた。

5-2-1-1 大気浮遊粒子

大気浮遊粒子の捕集は 1994 年 8 月から 1995 年 3 月に東京工業大学長津田キャンパス・大学院 1 号棟の屋上（地上約 30 m）にてハイボリュームエアサンプラー（島津製作所製，2E214）を用いてポリフロンフィルター（東洋アドバンテック製 PF050；20×25 cm²）上に 1 回の捕集につき晴天時のみで約 4 日間，吸引速度約 550 L min⁻¹で行い，通算で 26 回の捕集を行った。PAH 担持粒子調製時には 7，8 回の捕集によって得られたものを合わせて使用した。この捕集は担体に用いることができる

だけの量の大气浮遊粒子を集めることが目的であったため捕集時間、捕集間隔等の条件は厳密に考慮しなかった。

大气浮遊粒子は有機溶媒可溶性成分を除去して担体とする場合 (AB) には以下の処理後に FL の担体として使用した。

(1) 捕集後のフィルターをセラミック製のはさみで 3 cm × 5 cm 程度に切り、これを
トールビーカーに入れたベンゼン - エタノール (3/1 ; v/v) 200 mL に浸漬し、
20 分間の超音波抽出を行う。

(2) 抽出液を別のトールビーカーに入れ、フィルターから剥離して液相に懸濁している
粒子がおおよそ沈降したように見えるまで放置 (2~3 日間) する。

(3) デカンテーションにより約 100 mL の上澄み液を取り除く。残ったものから粒子
を遠心分離およびデカンテーションによって分離したのち、343 K で乾燥する。

1 つのフィルターに対して (1)~(3) の操作を 5 回繰り返す。PAH の担持は 2 - 2 - 1 や
3 - 2 - 1 と同様にして行った。

捕集したままの大气浮遊粒子を担体に用いる場合 (ABO) は捕集後のフィルターを
3 cm × 9 cm に切りとり、そこに 5 mmol L⁻¹ の各 PAH の塩化メチレン溶液を 200 μL
塗布することで既知濃度の各 PAH を担持とした。

5 - 2 - 1 - 2 その他の担体粒子

自動車排気粒子 (VE) はディーゼルエンジンの排気から直接採取したものをを用いた。
フライアッシュ (FA) には電発フライアッシュ社製の石炭フライアッシュ、標準鉍物
粒子には Bureau of Analyzed Sample 社の British Chemical Standards の No. 278
(ソーダ長石 ; SF) , No. 370 (クロム菱苦土鉍 ; MC) , No. 375 (黒曜石 ; OR)
を用いた。これらはいずれも塩化メチレンを用いた 24 時間以上のソックスレー抽出
法による洗浄を行ったのちに担体として使用した。PAH の担持は 2 - 2 - 1 や 3 - 2 -
1 と同様にして行った。

5-2-2 固体環境試料上での気-固不均一反応

5-2-1 に挙げた固体環境試料を担体とする気-固不均一光反応は図 2-1 に示したような光照射装置を用いて行った。反応温度は実験室内および装置全体をエアコンディショナーまたはヒーターで制御することにより 301 ± 2 K とした。また、光照射以外の操作は全て遮光下で行った。PAH 担持粒子 200 mg をテフロンプレートにのせたポリフロンフィルター（アドバンテック東洋製 PF050）上に均一に分散し、パイレックス製の反応管に挿入して反応装置内に導入した。PAH 担持粒子導入後、系内を 2 時間以上真空排気し、系内に存在していた雰囲気除去した。つづいて NO_2 を所定の濃度に調製した反応雰囲気を全圧が約 101 kPa となるように導入し、超高圧水銀灯（ウシオ電機製 USH-250D, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, 反応管内強度 120 Wm^{-2} ）からの光を照射して所定時間の気-固不均一光反応を行った。反応雰囲気の調製はパーミエーションチューブ（ガステック製 NO_2 -H 型）とシリカゲル管を通して乾燥したボンベ詰め空気の組み合わせかボンベ詰め標準ガス（高千穂化学工業製または住友精化製 50 ppm NO_2 , N_2 バランス, >99.9999%）と高純度ガス（ N_2 , O_2 , >99.99%）の組み合わせで行い、調製後ミキシングチャンバーで均一にしてから系内に供給した。暗反応の場合は遮光したままで、雰囲気導入した時を反応開始時とした。 NO_2 濃度は 5~50 ppm の範囲で変化させたが、担体による FL 減少量、生成物収率の差異が明確に現れるよう、特に断らない限り都市大気での平均濃度の 50~200 倍程度である 10 ppm に設定した。

5-2-3 反応生成物の分析

PAH および反応生成物は反応後の粒子からアセトニトリル（50 mL）での超音波抽出法もしくは塩化メチレン（150 mL）を用いたソックスレー抽出法により抽出した。超音波抽出法によった場合は粒子懸濁液からの粒子を分離を遠心分離器（日立製

作所製 05P - 21) を用いて行った。上澄み液または抽出液 40 mL をロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、N₂気流中で乾固した。その後ベンゼン 1 mL に溶解したものを分析に供した。PAH, 反応生成物はガスクロマトグラフ (GC) - 質量分析計 (MS) (VG Analytical 製 VG - SEQ250 または日本電子製 HX - 110A) を EI モードで用いて同定し, GC (日立製作所製 G - 3000, 水素炎イオン化検出器 (FID) 付および Hewlett - Packard 製 5890 series II plus, 窒素 - リン検出器 (NPD) 付) を用いて定量した。いずれも溶融シリカキャピラリーカラム (J&W 製 DB - 5, ジーエルサイエンス製 NB - 5 または Hewlett - Packard 製 HP - 5, HP - 5MS または Ultra 2, 0.25 mm×30 m または 0.32 mm×60 m, df=0.25 μm, いずれのカラムの液相も 5% phenyl-methylpolysilicone) を用い, スプリット - スプリットレス注入法による昇温分析(初期温度 343 K, 1 分間保持, 573 K まで昇温速度 7 K min⁻¹で昇温, 15 分間保持)で行った。また, カラムの劣化により各成分の保持時間は経月的に変化するため, 反応生成物由来のピークの同定には Arey ら⁹⁾や Pitts ら¹⁰⁾が用いた相対保持時間法を反応基質の PAH の保持時間を基準にして用いた。

5 - 3 結果と考察

5 - 3 - 1 固体環境試料上のフルオランテンの気 - 固不均一反応

固体環境試料を担体に用いて 4 - 3 - 1 と同様に 10 ppm NO₂ - air および N₂ 下における光照射下の気 - 固不均一反応を行った。どちらの反応雰囲気下でも用いた全ての担体粒子上で FL の減少と NF の生成が見られた。用いた各担体上での FL の減少率および各 NF の収率を表 5 - 2 に示す。金属酸化物粒子を担体としたときと同様に反応雰囲気中の O₂ の存在により FL 減少率は増加した。この増加の程度は担体に依存して 2.0 倍~4.2 倍の範囲であり, 1 種類の金属元素の酸化物に担持された場合の増加 (1.8~3.4 倍) よりもやや大きかった。

VE と FA は PAH の大気中での担体として大きな割合を占めると考えられる担体であり、また AB および ABO は大気中での PAH 担持粒子そのものであることからこれらに担持した状態は大気中での状態に最も近いと考えられる。この 4 種類の担体上で最も多く生成したニトロ体が 2 - NF であったことは、大気中に実在する複雑な組成を持つ担体上での反応は 1 種類の金属元素を含む酸化物粒子を担体とした反応とかけ離れたものではないこと、これらの担体上でのニトロ化は求電子反応とは異なる担持された PAH に特有の反応により起こること、そして粒子に担持された FL の気 - 固不均一反応によるニトロ化が大気浮遊粒子中に存在する NF の生成に寄与することを明示するものである。10 ppm NO₂ - air 下、これらの担体上で生成した 2 - NF および全 NF の収率はそれぞれ 5.6~6.8%、8.2~11.4%と SiO₂ やグラファイト上でのものと同程度であった。一方、これらの上でのニトロ化の選択率は AB の 22.1%から FA での 24.2%までほぼ等しかった(表 5 - 3)。これらの値は Al₂O₃ (25.0%) と Fe₂O₃ (17.5%) の間の値で、グラファイト (53.6%) の約半分の値であり、FL がこれらの上で特にニトロ化されやすかったり、グラファイト上でのように酸化されにくかったりはしなかった。NF の異性体分布では AB の 68.3%から FA での 54.4%までの幅はあるが、いずれでも明らかに 2 - NF の相対収率が高かった。また、1 種類の金属元素を含む酸化物担体と比べて 2 - NF の相対収率が高く、1 - NF の相対収率は低いという傾向が 4 種類の担体全てに認められた。

有機物が共存している ABO 上での反応に比べ、AB 上での反応は FL の減少率は大きく、ニトロ化の選択率は小さかった。一方、NF の収率および NF の異性体分布は 2 つの担体上でほぼ同様であった。これらのことは ABO 上の共存有機物は FL の気 - 固不均一反応による減少には負の効果をもたらすが、ニトロ化には影響を及ぼさないことを示す。すなわち有機物の共存により FL の酸化は抑制され、かつ共存有機物と FL のニトロ化は独立に進むと考えられる。このような共存有機物は酸化されやすく、かつ FL に比べてニトロ化を受けにくいものでなければならない。大気浮遊粒子中に

存在する有機物でこのような性質をもつものには不飽和結合を多く持つ高級炭化水素などが考えられる。

3種の標準鉱物粒子 MC, SF, OR を担体として用いた場合には上記の結果とは対照的な NF の異性体分布が得られた。これらの標準鉱物粒子は、燃焼過程から排出される粒子である VE や FA とは異なった大気浮遊粒子中での重量濃度が高い粒子である土壌粒子と同様にアルミノケイ酸塩であることから担体として用いたものである。これらのいずれを担体とした気-固不均一反応でもモノニトロ体には 3-, 7-, 8-NF のみが生成し, AB, ABO, VE, FA および 1 種類の金属元素を含む酸化物粒子を担体とした場合とは大きく異なった。この 2-NF が全く生成しないという NF の異性体分布は, MC, SF, OR 上でのニトロ化が求電子反応によるものであり, 1 種類の金属元素を含む酸化物担体上で起こっていると考えられたラジカル反応様の担持状態に特有なニトロ化は全く関与していないことを示している。FL の減少率は MC が SF, OR よりも小さかったが, いずれも AB, ABO, VE, FA に比べてやや大きく, SiO₂上 (34.9%) と Al₂O₃上 (64.7%) の中間であった。ニトロ化の選択率は MC が最も大きく 27.1%であった。MC はまた, 3-NF の相対収率が 83.3%と高く, また 7-NF を与えなかった唯一の担体でもあった。

FL の減少率とニトロ化の選択率には主に 2-NF を与えた 4 つの担体 AB, ABO, VE, FA と主に 3-NF を与えた 3 つの担体 MC, SF, OR の間に大きな差異はみられなかった。反応した FL の量とニトロ化の選択率には担体依存性が見られなかった一方で異性体分布には担体依存性が明確に現れたという結果は用いた各担体の構成元素の差異にのみ基づいては十分に説明することはできない。4-3-5 で述べたように, 担持された FL の電子状態が担体の種類によってどのように異なるかについての直接的な知見を分光学的な手法などを用いて得る必要がある所以であり, これは今後の検討すべき課題である。

5-3-2 大気浮遊粒子中のモノニトロフルオランテン

大気浮遊粒子中に存在する NF についてはこれまでに Arey らが 2-NF の占める割合が最も大きいと報告している⁹⁾が、この報告以降になされたその他の報告では 2-NF 以外の NF の異性体は分析対象にされていない。これに対して本研究により大気に類似した組成の雰囲気中での気-固不均一反応により粒子状物質に担持された FL から 5 種類すべての NF が生成することが明らかとなった。そこで、大気浮遊粒子中に 2-NF 以外の NF が含まれているか否かを確認するために 1993 年 1 月に東京都港区国立公衆衛生院本館屋上にてハイボリュームエアースンプラーを用いてテフロン被覆ガラス繊維フィルター上に捕集した大気浮遊粒子中に含まれる NF の GC/MS 分析を行った。ここで用いた分析方法は捕集した試料からの抽出液をそのまま分析試料とはしなかった。すなわち抽出液を定量分取型 HPLC での分離、濃縮を繰り返しながらいくつかのフラクションに分ける前処理を行った。これによって大気浮遊粒子に含まれる多種多様な有機物から分析対象とする化合物群を含むフラクションを取り出せ、分析対象外の化合物による妨害や干渉を低減することができる。この方法によって得られた主にニトロアレーンを含むフラクションを分析した結果、これまでの報告と異なり、5 種類すべての NF 異性体、1-, 2-, 3-, 7-, 8-NF が検出された(図 5-1)。しかし、この前処理は煩雑であり、また長時間を要することから行った分析は 1 回のみである。そのため今回と同様の結果が採取の場所と時期によらず普遍的に得られるとは断定できない。また今回調製したニトロアレーンを含むフラクション中の NF の濃度が検出限界以上ではあったが定量限界以下であったことから量的な関係には言及することができず、大気中に存在する NF の異性体分布についてはさらに詳細な検討が必要である。それでもなお、本章で行った固体環境試料上での FL の気-固不均一反応の結果、特に異性体分布の担体依存性は大気中 NF の生成機構を探る上で極めて重要である。なぜならば大気浮遊粒子や自動車排気粒子に担持された FL の気-固不均一光反応からは 1-, 2-, 7-NF が生成し、土壌粒子と同様にアル

ミノケイ酸塩である標準鉍物試料からは 3-, 8-NF が生成したからである。すなわち、実際の環境中での FL の担体成分に見立てた多種類の粒子上での実験室系反応によって、東京の大気浮遊粒子中に検出された全ての NF 異性体が生成したのである。一方、大気中 NF の生成過程への寄与の可能性が報告されている FL の気相反応¹⁰⁾では 2-, 7-, 8-NF のみが生成している。このことは大気中で粒子状物質に担持された FL の気-固不均一反応が NF の生成に実際に寄与し、その際担持されている粒子の種類が重要な鍵を握っていることをうかがわせるものである。

5-3-3 固体環境試料上のベンゾ[a]ピレンとクリセンの気-固不均一反応

7種類の固体環境試料に担持された BaP の 10 ppm NO₂-air 下での光照射下の気-固不均一反応の結果を表 5-4 に示す。1種類の金属元素の酸化物担体上での反応と同様に生成物収率はほとんどの担体上で 12 時間の反応で最大となった。用いたいずれの担体上でも BaP の減少、6-ニトロ BaP および 1,3-, 1,6-, 6,12-BaP キノンの生成が見られた。BaP の減少率、ニトロ体の収率およびキノンの収率は担体の種類によって異なり、それぞれ 44.1% (FA) ~75.4% (MC) , 11.2% (FA) ~24.6% (MC) , 10.2% (FA) ~25.8% (SF) の範囲にわたった。いずれもグラファイトと 6種類の金属酸化物担体との間にみられた差異の幅に比べると小さかった。BaP の減少率、各生成物の収率の大きさについての担体の序列は FL の場合とは異なった。しかし AB に比べ、ABO は減少率とキノン体生成の選択率は小さく、ニトロ化の選択率はあまり変わらなかったことは FL の場合と同じであり、共存する有機物は BaP の減少(酸化)には負の影響をもつがニトロ化にはほとんど影響しないことが示された。また、用いた担体中で Mg の含量が多い MC 上でニトロ化物の収率および選択率が最も高かったこと、Al の含量が多い SF と OR のキノン体の収率および選択率が高かったことはそれぞれ MgO がニトロ化に高活性であったこと、Al₂O₃ が酸化に高活性であったことに関連していると考えられる。

7 種類の固体環境試料に担持された CH の 10 ppm NO₂ - air 下での光照射下の気 - 固不均一反応の結果を表 5 - 5 に示す。1 種類の金属元素の酸化物担体の場合と同様に光照射時間に対応して CH の減少, 6 - ニトロ体, 酸化生成物の生成が見られた。この場合も酸化生成物は同定できなかつたが, これらは 2 - 3 - 2 で述べたような図 2 - 10b の(c)と同じスペクトルを示す化合物であった。生成物収率は 24 時間反応後の値をほとんどの担体で最大値が得られたことから用い, CH の減少率もその時の値を採用した。用いた各担体上での減少率は最も高い値であった AB 上での反応でも 21.2%にとどまり, 反応は遅いものであった。ABO 上での反応は AB 上での反応に比べ, 減少率, 酸化生成物の収率, 選択率では小さく, ニトロ化物の選択率ではほとんど同じ結果を与えた。このことは BaP や FL に見られたのと同様で, 共存有機物は CH の減少(酸化)を抑制し, ニトロ化にはごく小さな影響しかないと示している。反応系内の共存有機物が PAH の反応性に及ぼす影響についての検討例はきわめて少ないが, 最近, McDow ら¹¹⁻¹³⁾が種々のメトキシフェノール類共存下のトルエン中でのベンゾ[a]アントラセンの光分解について検討しており, メトキシフェノール類が共存することでベンゾ[a]アントラセンの光分解は促進されることを報告している。今回の反応系での共存有機物は PAH の減少(酸化)に抑制効果を示したことから, 少なくとも主成分はメトキシフェノール類ではないといえる。PAH の酸化への抑制効果をもち, かつ大気浮遊粒子中に含まれる有機物である不飽和結合を多くもつ高級炭化水素¹⁴⁾などが多く含まれていると思われる。

各担体上での PAH の減少率についての序列は, BaP では MC>VE>AB>ABO>SF>OR>FA, CH では AB>SF>ABO>OR>MC>VE>FA であった。一方, ニトロ化物収率の序列はいずれでも MC>VE>AB>ABO>SF>OR>FA となり, BaP の減少率での序列とほぼ一致した。また, ニトロ化の選択率についての序列は BaP, CH とともに MC>VE>AB, ABO>FA>SF>OR と同じであり, やはり BaP の減少率での序列とほぼ一致した。さらに酸化物の生成に関しては BaP, CH とも生

成収率と選択率両方での序列は CH の減少率についての序列と類似するものであった。これらのことから各担体上でのニトロ化あるいは酸化の程度はそれぞれ BaP および CH の減少率から推測できると考えられる。よって、この気 - 固不均一反応では起こる反応の種類を担体が支配し、それぞれの反応速度はその反応に対する PAH の反応性がおおむね支配すると考えられる。また、ある担体上で起こりやすい反応の予測はその担体上でどの PAH の減少速度が大きいかを調べることにより可能であることも示唆される。

一方、いずれの PAH においても Mg の含量が多い MC や炭素含量が多い VE 上でニトロ化が起こりやすく、Al の含量が多く Mg の含量が少ない OR や SF 上で酸化が起こりやすかったことは MgO やグラファイト上でニトロ化が、Al₂O₃ 上で酸化が起こりやすいという 1 種類の金属元素を含む金属酸化物担体での結果と調和するものであった。今回用いた各担体試料の組成は成分元素については既知あるいは分析を行ったが各元素の化学形の分析は行っていない。しかし、それでもなおこの結果は環境試料のような組成が複雑なものや混合物が担体である場合でも担体の主要成分の性質が PAH の気 - 固不均一反応の速度・経路（生成物分布）を支配することを示唆しているといえる。

5-4 まとめ

本章で得られた結果より以下のことが明らかとなった。

(1) NF 生成については：

(i) 環境大気中での PAH の担体として大きな割合を占める自動車排気粒子とフライアッシュ、および実際に捕集した大気浮遊粒子を担体粒子として用いた気 - 固不均一

反応では3つのPAH, FL, BaP, CH, からそれぞれ2-NF, 6-ニトロ BaP, 6-ニトロ CHが生成した。FLからは2-NFとともに1-, 7-NFも生成したことから求電子反応ではない担持 PAH 特有の反応を含むニトロ化が支配的であることが判明した。

(ii) 標準鉍物粒子試料上でも PAH の減少, ニトロアレーンの生成が見られた。生成した NF の異性体分布が求電子反応でのものと同様であったことから, これらの粒子上での PAH のニトロ化は (少なくとも FL のニトロ化については) 光照射下での機構が自動車排気粒子, フライアッシュ, 大気浮遊粒子および1種類の金属元素の酸化物粒子上での反応と異なる求電子反応 (イオン反応) による。

(iii) 東京都内で捕集した大気浮遊粒子中に存在する NF に 1-, 2-, 3-, 7-, 8-NF の全ての異性体が検出された。このことから大気中で実際に FL を担持している粒子状物質には求電子反応ではない担持された PAH 特有の反応が起こりやすくするタイプのものと求電子反応が起こりやすくするタイプのものの両方があり, ともに FL の気-固不均一光反応が大気中 NF 生成に寄与していることが強く示唆された。

(2) 酸化反応と担体の影響については

(i) 反応基質の PAH 以外の大気浮遊粒子上に共存する有機物は FL, BaP および CH の減少率には負の効果をもったがニトロ化物生成には影響を及ぼさなかった。このような作用をもつ有機物には不飽和結合を多く持つ高級炭化水素が候補として考えられた。

(ii) 反応生成物の担体依存性の傾向は, 1 種類の金属元素の酸化物粒子の場合と混合物や複数の金属元素を含む粒子の場合で同様であった。すなわち, 炭素成分の PAH との高い親和性による安定化効果, Mg と Ca 成分のニトロ化に対する促進効果, Al と Si の酸化物成分の酸化反応に対する促進効果がみられた。

5 - 5 引用文献

- 1) J. D. Butler and P. Crossley, Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles, *Atmos. Environ.*, **15**, 91–94 (1981).
- 2) W. A. Korfmacher, G. Mamantov, Earl L. Wehry, D. F. S. Natusch, and T. Mauney, Nonphotochemical decomposition of fluorene vapor-adsorbed on coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1370–1375 (1981).
- 3) W. A. Korfmacher, E. L. Wehry, G. Mamantov, and D. F. S. Natusch, Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094–1099 (1980).
- 4) T. D. Behymer and R. A. Hites, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric particles, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004–1006 (1985).
- 5) R. M. Kamens, J. Fulcher, and G. Zhishi, Effect of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 1579–1587 (1986).
- 6) R. M. Kamens, J. Fulcher, and G. Zhishi, Effect of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x, *Atmos. Environ.*, **20**, 1579–1587 (1986).
- 7) R. M. Kamens, F. Zhi-Hua, Y. Yao, Danhua Chen, S. Chen, and M. Vartiainen, A Methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere, *Chemosphere*, **28**, 1623–1632 (1994).
- 8) M. A. Fox and S. Olive, Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter, *Science*, **205**, 582–583 (1979).
- 9) J. Arey, B. Zielinska, W. P. Harger, R. Atkinson, and A. M. Winer, The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California, *Mutat. Res.*, **207**, 45–51 (1988).
- 10) J. N. Pitts, Jr., J. A. Sweetman, B. Zielinska, A. M. Winer, and R. Atkinson,

- Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601–1608 (1985).
- 11) S. R. McDow, Q. Sun, M. Vartiainen, Y. Hong, Y. Yao, T. Fister, R. Yao, and R. M. Kamens, Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2147–2153 (1994).
 - 12) J. R. Odum, S. R. McDow, and R. M. Kamens, Mechanistic and kinetic studies of the photodegradation of benzo[*a*]anthracene in the presence of methoxyphenols, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1285–1290 (1994).
 - 13) M. Jang and S. R. McDow, Benz[*a*]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2654–2660 (1995).
 - 14) J. C. Ball, B. Greene, W. C. Young, J. F. O. Richert, and I. T. Salmeen, S9-activated Ames assays of diesel-particle extracts. detecting indirect-acting mutagens in samples that are direct-acting, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 890–894 (1990).

Table 5-1. Environmental particulate matter used as support of PAH

Entry	Particulates	(Abbreviation)	Principal constituent elements ^a
1	Airborne particles ^b	(ABO)	Fe, S, Si, K, Cl, Al, (C) ^d
2	Airborne particles ^c	(AB)	Fe, S, Si, K, Cl, Al, (C) ^d
3	Vehicle exhaust particles ^e	(VE)	Fe, Si, P, S, Cl, (C) ^d
4	Coal fly ash ^f	(FA)	Si, Fe, Al, K, Pb
5	Magnesite-chrome	(MC)	Mg, Cr, Al, Fe, Si ^g
6	Soda feldspar	(SF)	Si, Al, Na ^g
7	Obsidian rock	(OR)	Si, Al, Na, K, Fe ^g

^a Determined by qualitative X-ray fluorescence analysis.

^b As-collected onto polyflon filters by the Hi-volume air sampling performed from Aug. 1994 to Apr. 1995.

^c Equivalent to ABO except for the content of the organic components which were sufficiently removed by Soxhlet extraction with dichloromethane in the case of AB.

^d Presumed although carbon was not detected in X-ray fluorescence analysis.

^e Collected from the exhaust gas of diesel powered vehicle.

^f Supplied by Denpatsu fly ash Co.

^g As indicated in the certificate of analyses.

Table 5-2. Percentage of degraded FL and yield of NFs on different support materials ^a

Support	Under N ₂ /air	Degraded FL /%	Yield / %				
			1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
AB	N ₂	20.0	1.2	2.2	nd	1.0	nd
	air	45.3	2.4	6.8	nd	0.8	nd
ABO	N ₂	19.0	1.6	1.6	nd	0.6	nd
	air	39.1	2.8	5.8	nd	0.4	nd
VE	N ₂	17.0	1.4	4.0	nd	1.6	nd
	air	33.9	2.0	5.6	nd	0.6	nd
FA	N ₂	19.3	0.4	2.2	nd	3.2	nd
	air	49.3	3.4	6.2	nd	1.8	nd
MC	N ₂	12.1	nd	nd	0.8	0.6	0.8
	air	39.9	nd	nd	9.0	nd	1.8
SF	N ₂	21.2	nd	nd	1.6	1.8	2.3
	air	50.6	nd	nd	6.2	0.8	2.5
OR	N ₂	20.7	nd	nd	3.5	1.5	1.3
	air	48.1	nd	nd	4.0	1.4	2.4
Teflon	N ₂	12.1	1.4	1.8	nd	1.0	nd
	air	24.6	1.2	2.6	nd	2.0	nd

^a Amount of supported FL is 5 μ mol/g, amount of loaded particle is 200 mg (1 μ mol of FL).
Photoirradiated for 4 h under 10 ppm NO₂ - air at 298 \pm 2 K.
nd, not detected (<0.05%).

Table 5-3. Selectivity of NF formation and isomer distribution of NF on different support materials ^a

Support	under N ₂ /air	Selectivity ^b /%	Isomer distribution ^c / %				
			1-NF	2-NF	3-NF	7-NF	8-NF
AB	N ₂	22.0	27.3	50.0	0.0	11.6	0.0
	air	22.1	24.0	68.0	0.0	1.0	0.0
ABO	N ₂	20.0	42.1	42.1	0.0	15.8	0.0
	air	23.0	31.1	64.4	0.0	4.5	0.0
VE	N ₂	41.2	20.0	57.1	0.0	22.9	0.0
	air	24.2	24.4	68.3	0.0	7.3	0.0
FA	N ₂	30.0	6.9	37.9	0.0	55.2	0.0
	air	23.1	29.8	54.4	0.0	15.8	0.0
MC	N ₂	18.2	0.0	0.0	36.4	27.2	36.4
	air	27.1	0.0	0.0	83.3	0.0	16.7
SF	N ₂	26.9	0.0	0.0	28.1	31.6	40.3
	air	18.8	0.0	0.0	65.3	8.4	26.3
OR	N ₂	30.4	0.0	0.0	55.4	23.8	20.6
	air	16.2	0.0	0.0	51.3	17.9	30.8
Teflon	N ₂	34.7	33.3	42.9	0.0	23.8	0.0
	air	23.6	20.7	44.8	0.0	34.5	0.0

a amount of supported fluoranthene is 5 $\mu\text{mol/g}$, amount of loaded particle is 200 mg (1 μmol of FL); under 10 ppm NO₂ - air, photoirradiated for 4 h at 298 \pm 2 K.

b [formed NF] / [degraded FL]

c [NF] / [Σ NF]

Table 5-4. Percentage of degraded BaP and product yield on different support materials^a

Support	Degraded BaP /%	Yield /%		Selectivity ^b /%	
		Nitro ^c	Quinone ^d	Nitro ^c	Quinones ^d
AB	66.5	17.8	21.1	26.8	31.7
ABO	60.5	15.6	16.8	25.8	27.8
VE	69.3	19.9	10.8	28.7	15.6
FA	44.1	11.2	10.2	25.4	23.1
MC	75.4	24.6	13.7	32.6	18.2
SF	56.1	13.1	25.8	23.4	46.0
OR	52.8	11.6	22.6	21.9	42.8

^a Photoirradiation for 12 h under 10 ppm NO₂-air; loaded amount of BaP is 1 μmol.

^b [Yield of the product] / [percentage of degraded BaP].

^c 6-Nitrobenzo[*a*]pyrene.

^d Benzo[*a*]pyrenequinones; based on the assumption that all benzo[*a*]pyrene-quinone isomers exhibit the same molar sensitivity for GC-FID analysis.

Table 5-5. Percentage of degraded CH and product yield on different support materials^a

Support	Degraded CH /%	Yield / %		Selectivity ^b / %	
		Nitro ^c	Ox ^d	Nitro ^c	Ox ^d
AB	21.2	3.5	11.4	16.5	53.4
ABO	16.6	2.8	8.1	16.9	48.8
VE	11.9	3.7	3.2	31.1	26.9
FA	10.1	1.5	3.1	14.9	30.7
MC	13.7	5.3	3.7	38.7	31.9
SF	18.4	2.1	9.3	11.4	50.5
OR	16.2	1.6	9.7	9.9	59.9

^a Photoirradiation for 24 h under 10 ppm NO₂ -air, loaded amount of CH is 1 μmol.

^b [Yield of the product] / [percentage of degraded CH].

^c 6-Nitrochrysene.

^d Unidentified oxidation products, based on the assumption that all oxidation products exhibit the same molar sensitivity as CH for GC-FID analysis.

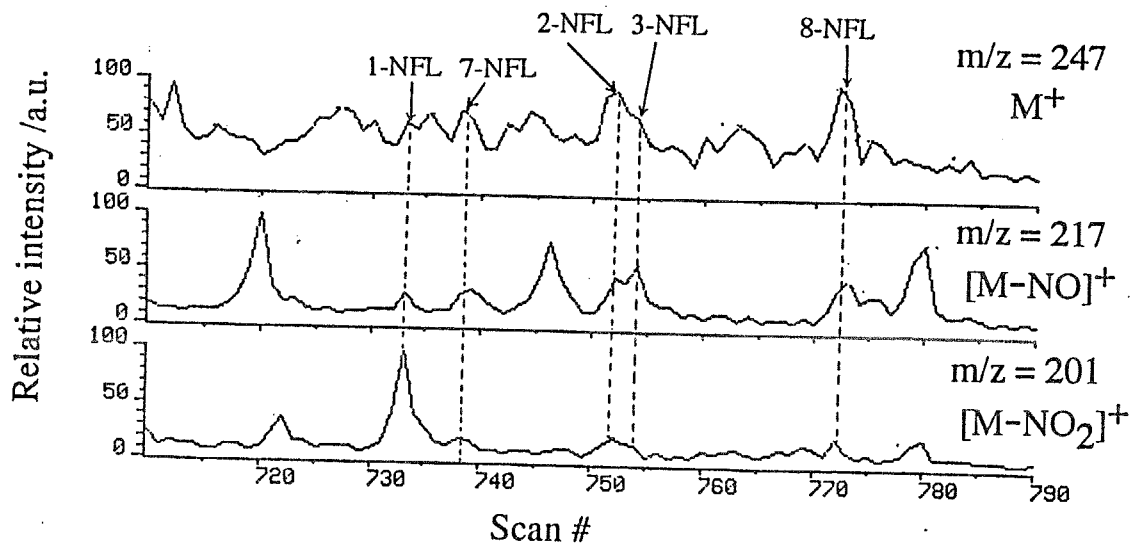


Figure 5-1. Mass chromatograms for NF in a nitroarene-fraction of the extract of airborne particles collected on a Teflon-impregnated glass fiber filter at Tokyo.

第6章 総括

6-1 本研究で得られた成果の総括

本研究は発ガン性・変異原性をもつものが多い大気浮遊粒子中の代表的な有害物質である PAH について、二酸化窒素存在下の粒子担体上での気 - 固不均一光反応が大気中での除去・変換過程として寄与しうることを実験室内系での検討により実証しようとしたものである。このために反応に影響する因子を抽出しやすい単純化した系、PAH 担持試薬粒子 - ppm レベルの反応性気相成分を含む空気 - 超高圧水銀灯からの紫外光、を主に用いて担体粒子の種類、雰囲気組成が PAH の減少、生成物の収率・異性体分布に及ぼす影響を検討した。その結果は PAH の気 - 固不均一反応について以下のようにまとめることができる。

第2章では大気浮遊粒子中に存在する PAH のうち均一系反応での反応性が既知であり、かつ、互いに反応性が異なるベンゾ[a]ピレン(BaP)とクリセン(CH)を取り上げ、これらの NO₂ - 空気下、粒子担体上での気 - 固不均一光反応について述べた。いずれの PAH にも減少、反応生成物の生成が見られた。主たる反応は酸化とニトロ化であり、いずれからも 6 - ニトロ体とキノン体が生成した。これらの生成物が BaP, CH の気 - 固不均一光反応から生成することは本研究によりはじめて明らかになった。異なる PAH の減少速度には均一系での反応性に依存した差異があり、生成物分布には担体依存性が見られ、それは両 PAH 間で類似していたことから、粒子担体上での気 - 固不均一光反応による PAH のニトロ化、酸化には PAH 自身の性質だけでなく担体が PAH 自身および中間体に及ぼす影響も重要であると考えられた。

第3章では NO₂ 存在下での粒子上物質に担持されたフルオランテン(FL)の気 - 固不均一光反応について述べた。粒子担体上の FL の被覆率が 1 を超えると FL の反応減少率が小さくなることから担持された状態では FL がバルクの状態よりも高い反応性を有することが明らかとなった。大気浮遊粒子中に最も多く存在するニトロアレーン

である 2 - ニトロフルオランテン(2 - NF)は大気中での二次生成物と考えられているが、これまでは溶液中での合成および気相反応での生成が確認されているのみであった。本研究では大気中での反応に近い系である NO₂ 存在下、粒子担体上での気 - 固不均一光反応により、1 - , 7 - NF とともに 2 - NF が最大 8% の収率で生成することを始めて見いだした。この反応でのニトロ化は NF の異性体分布から NO₂⁺ などとの求電子反応ではなく、またラジカル反応だけでもない担持状態に特有の反応であることが示唆された。さらに、この反応による NF の生成には光照射が不可欠であること、担体粒子の種類により FL の減少量、NF の収率および異性体分布が異なることを見いだした。10 ppm NO₂ - 空気下、4 時間の光反応において、グラファイト以外の担体粒子上で FL の減少量は無担体とみなしたテフロン上での反応に比べ 1.3~3.2 倍に増加し、2 - NF および全 NF の生成収率は Fe₂O₃ 以外の担体上で無担体時のそれぞれ 1.5~3.0 倍、1.1~3.0 倍となった。8 種類の担体間に見られる FL 減少率、NF 収率の差異から担体粒子の作用が考察がなされた。

第 4 章では NO₂ 以外の気相成分が FL の気 - 固不均一反応に及ぼす効果について述べた。O₂ の存在によりすべての担体上で FL の減少は、1.8~3.4 倍促進され、2 - NF の生成量も 16~86% 増加したが、1 - , 7 - NF の生成量は担体により増減が異なった。O₃ は暗下でも FL のニトロ化が進行した唯一の共存気相成分であった。この暗反応では強力な変異原性物質であるジニトロフルオランテンの気 - 固不均一反応による生成が初めて観測され、その最大収率は 8.9% であった。また、モノニトロ体では 2 - ニトロ体は生成せず、求電子ニトロ化の場合と同様に 1 - , 3 - , 7 - , 8 - NF が生成した。一方、光反応では 1 - , 2 - , 7 - , 8 - NF が生成し、3 - NF が生成しなかったことから、光照射により生成する反応活性種が 2 - NF の生成に不可欠であることが明らかとなった。SO₂ は FL の減少、2 - NF の生成への促進効果をすべての担体上で示したが、1 - , 7 - NF の生成量の減少、8 - NF の生成も見られた。このことから、SO₂ の共存によって求電子反応ではないラジカル反応様の担持状態に特有の反応によるニトロ化が増したと考えられたが、O₃ 存在下の暗反応（求電子反応）においても促進効果がみられ、SO₂ は複数の様式で FL のニトロ化に関与すると考えられた。NO

の共存効果は生成物分布の変化から NO_2 がニトロ化剤となるラジカル的ニトロ化の促進を含むものと考えられた。この反応では 3-NF を含むすべてのモノニトロ体が生成した。種々の気相組成の反応雰囲気下でも気-固不均一反応に対する担体効果が見られ、特にニトロ化を促進する CaO などの担体上での反応には鋭敏に気相組成の変化が反映された。

第 5 章では実際に捕集した大気浮遊粒子や自動車排気粒子を PAH の担体粒子として用いた気-固不均一反応について述べた。大気浮遊粒子、自動車排気粒子およびフライアッシュ上では 1 種類の金属元素を含む酸化物上と同様に 2-NF, 6-ニトロ BaP, 6-ニトロ CH が生成したが、標準鉍物粒子試料上では 2-NF が生成せず、NF の異性体分布が求電子的なニトロ化の場合と類似したことから鉍物粒子表面でのニトロ化は 1 種類の金属元素を含む酸化物粒子やグラファイト上で起こる反応とは異なり、求電子反応であると考えられた。BaP, CH での反応生成物の担体依存性の傾向は、第 4 章までに得られた金属酸化物粒子の場合と混合物や複数の金属元素を含む粒子の場合で同様であった。すなわち、炭素成分の PAH との高い親和性による安定化効果、 MgO と CaO のニトロ化への促進効果、Al や Si の酸化反応促進効果がみられた。また東京都内で捕集した大気浮遊粒子からは 5 種類の NF がすべて検出されたことから大気中で日中と夜間に進行する異なる気-固不均一反応の総体が得られたものと考えられた。

このように、本研究により初めて行われた PAH の粒子担体上での気-固不均一反応についての系統的な実験的検討により、既往の研究では可能性の指摘に止まり実態が不明であったこの反応が光照射および暗下でそれぞれ担体物質の種類に応じた特有の過程を経て PAH の大気中での除去・変換過程、特にニトロアレン生成過程となりうるということが具体的に示された。さらに本研究で得られた結果からニトロアレンの大気中生成等の PAH の大気中での変換過程を考える場合には担体が決まる過程の考慮が重要であることが示唆された。すなわち PAH が粒子に吸着したのちに大気中へ放出される場合はその発生源に存在する固体粒子の種類が、また放出直後はガス状であった PAH がそののちに粒子に吸着する場合はその大気環境中に存在する浮遊粒子

の種類が PAH の大気中動態に重要な役割を果たすことが示唆された。

6-2 今後の検討課題

(1) PAH が担持されたときの電子状態

ある雰囲気中での FL 減少率や生成物収率およびこれらに及ぼす気相成分（反応雰囲気）の効果が FL の担体物質の種類によって異なることが本研究によって明らかとなった。この担体の種類による差異は PAH と担体間の相互作用の違いに起因するものと考えられるが、具体的にどのような違いかは本研究では明示することはできなかった。この相互作用の担体物質の種類による差異の原因解明のためには、分光学的な方法を用いた担持された状態の PAH 分析が有効と考えられる。粒子表面に担持された PAH の状態分析の実施例が報告されているのは蛍光分光法および拡散反射紫外 - 可視分光法である。また、このほかには拡散反射式のフーリエ変換赤外分光法も有効であろう。

(2) 大気浮遊粒子中の NF の異性体分布の普遍性の検証

東京都内で捕集した大気浮遊粒子からはこれまでの報告と異なり、5 種類すべての NF 異性体（1-, 2-, 3-, 7-, 8-NF）が検出された。この現象が普遍的なものかどうかを捕集場所と捕集時期を変えて確認する必要がある。担体のどんな性質によってラジカル反応か求電子反応かが決めまるのかが明確になっていない現段階では、たとえば蛍光 X 線分析によって大気浮遊粒子の主要金属元素の相対濃度を求めておき、異性体分布との関連を探ることも異性体分布を支配する因子を探るのに役立つかもしれない。

謝辞

本研究を行うことに承諾して下さり、本論文の作成に際しご指導下さいました小林孝彰先生に感謝致します。

本研究は久松由東先生の終始一貫した御指導と全面的かつ寛大な御支援なくしては成り立ち得ませんでした。心より深く感謝致します。

前田泰昭先生には環境化学の研究の様々な魅力を、永田良雄先生と堂丸隆祥先生には実験化学のおもしろさや研究のための基本事項を教えて頂きました。これらの先生方との出会いなしには化学、研究への思いが深まることはありませんでした。これらの先生方に深く感謝致します。

秋鹿研一先生には常に暖かく建設的な御助言と激励を頂きました。三坂摩希子さんには諸般にわたりお世話になりました。修了生を含む小林研究室、秋鹿研究室のみなさまにも大変お世話になりました。ここに謝意を表します。

父 邦平，母 はるみには経済的な支援は勿論のこと，あらゆる支援，理解を長期間にわたり続けて頂きました。妻 直美には日々支援していただきました。心より深く感謝致します。

発表論文リスト

[本論文に関する発表論文]

第2章

- 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およぼす担体の影響, 日本化学会誌, **1997**, 385-388.

第3章

- 2) K. Inazu, T. Kobayashi, and Y. Hisamatsu, Formation of 2-nitrofluoranthene in gas-solid heterogeneous photoreaction of fluoranthene supported on oxide particles in the presence of nitrogen dioxide, *Chemosphere*, **35**, 607-622(1997).

第4章

- 3) K. Inazu, T. Kobayashi, and Y. Hisamatsu, Formation of mutagenic nitrofluoranthenes in the gas-solid heterogeneous reaction of particle-associated fluoranthene in NO₂-O₃-O₂ system, *Chem. Lett.*, **1996**, 1105-1106.
- 4) K. Inazu, T. Kobayashi, and Y. Hisamatsu, Influence of sulfur dioxide and nitric oxide on heterogeneous photonitration of particle-supported fluoranthene in the presence of nitrogen dioxide, submitted for the publication in *Chem. Commun.*

第5章

- 5) K. Inazu, T. Kobayashi, and Y. Hisamatsu, Formation of nitro-PAH and oxygenated-PAH in the heterogeneous reaction of solid polycyclic aromatic hydrocarbons supported on environmental particulates, *Environ. Toxicol. Chem.*, to be submitted.

[その他の発表論文]

- 1) M. Tomura, O. Mori, K. Inazu, A. Ito, N. Matsumura, and H. Inoue, Synthesis of Novel Tetraazapentalenes with Fused Cyclic System: Reaction of Tetraazapentalene Derivatives with 2-Bromoethyl and 3-Bromopropyl Isothiocyanates; *Synthesis*, **1991**, 457-459.

- 2) N. Matsumura, M. Tomura, K. Inazu, H. Inoue, N. Yamazaki, and F. Iwasaki, Synthesis and Characterization of 10-Se-3 Type Selenatetraazapentalene Derivatives with a Hypervalent Selenium, *Phosphorus, Sulfer and Silicon*, **67**, 135-140 (1992).
- 3) K. Inazu, Y. Nagata, and Y. Maeda, Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation; *Chem. Lett.*, **1993**, 57-60.
- 4) Y. Nagata, K. Inazu, M. Nakagawa, Y. Kurosaki, and Y. Maeda, Sonochemical Decomposition of Harmful Substances; *Proc. Int. Sympo. Univ. Osaka Pref. on Gobal Amenity*, 521-524 (1993).
- 5) Y. Hisamatsu, M. Masano, K. Inazu, M. Kadoi, and T. Kobayashi, Mutagenicity and formation of dinitropyrenes on airborne particles, *Chemosphere*, submitted.