



# エアロゾル中のセレン及び湖水中の懸濁物マンガンの酸化状態

勝田長貴，香川雅子

岐阜大学教育学部理科教育講座地学専攻

キーワード：エアロゾル，懸濁物，セレン，マンガン

## 1. 背景と研究目的

セレン（Se）は生体必須元素であり、酸化数によって毒性も異なる。2019 年 3 月、6 月の測定で、環境水中（雨、霧、雲等）の  $\text{Se(IV)}$  は、大気中の重要な酸化剤である過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）による酸化がほとんどないことが明らかになった。しかし、環境水中には、 $\text{Se(VI)}$  も存在していることから、環境水中に取り込まれる前のエアロゾルの状態で、すでに強力な酸化剤によって  $\text{Se(IV)}$  から  $\text{Se(VI)}$  に酸化されている可能性が考えられる。大気中の主な強力な酸化剤（OH ラジカル、 $\text{HOx}$ 、 $\text{O}_3$ ）は、日中濃度が高くなり夜間低くなるという日変化を示す（例えば[1]）。そこで今回の実験では、日中（9:00–18:00）と夜間（0:00–6:00）に採取したエアロゾルサンプルの酸化状態がどのようにになっているか分析を試みた。

富栄養化した湖沼の深層水塊は、夏季の成層期に貧酸素化し、湖底泥に堆積した酸化マンガンは還元され、湖水中に溶出し水質悪化の原因とされている。そこで、湖底からの  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出を把握するために[2]、懸濁物を採取し、XANES 分析を実施した。

## 2. 実験内容

エアロゾルサンプルは、岐阜市郊外においてハイボリウムサンプラー（SHIBATA HV-RW）にカスケードインパクター（TE-236 Tisch Environmental）を取り付け、石英フィルター（TE-230QZ Tisch Environmental）上に 6 ステージで粒径別に採取した（1 段目：10.2– $\infty$   $\mu\text{m}$ ，2 段目：4.2–10.20  $\mu\text{m}$ ，3 段目：2.1–4.2  $\mu\text{m}$ ，4 段目：1.3–2.1  $\mu\text{m}$ ，5 段目：0.69–1.3  $\mu\text{m}$ ，6 段目：0.39–0.69  $\mu\text{m}$ ，バックアップフィルター：0.0–0.39  $\mu\text{m}$ ，）。採取日時・時間は、2020 年 8 月 29 日～9 月 20 日までのうちの 14 日間、流量 566L/min で計 3385.8  $\text{m}^3$ （昼：9:00–18:00）2239.6  $\text{m}^3$ （夜：0:00–6:00）である。石英フィルターの一部をカットし、エアロゾルが濃集している部分にビームを照射した。

湖沼の懸濁物試料は、水深 11 m の湖沼において、深度 2 m 毎に採取したガラスフィルタとマンガンのリファレンス試料（ $\text{MnCO}_3$ ， $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}_2$ ， $\text{Mn}_6\text{O}_7\text{SiO}_4$ ）である。

## 3. 結果および考察

これまで報告されているエアロゾル中の Se は微小粒子側の粒径に集まっており（中央値 0.68  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>）、今回の結果でも、微小粒子側である 5 段目：0.69–1.3  $\mu\text{m}$ ，6 段目：0.39–0.69  $\mu\text{m}$  のみ検出され、1～4 段目及びバックアップフィルターでは検出限界以下だった。

図 1a は固体の  $\text{Se(II)}$ ， $\text{Se(0)}$ ， $\text{Se(IV)}$ ， $\text{Se(VI)}$  の標準試料（それぞれ、セレノ-L-システイン、単体セレン、二酸化セレン、セレン酸ナトリウム）の XANES スペクトルであり、図 1(b) は日中、(c) 夜間のサンプルの 5 段目、6 段目の XANES スペクトルである。図 1b と c を比較すると、日中の方が、夜間より酸化数が低い状態にシフトしていることが確認された。加えて、日中も夜間も、5 段目、6 段目のサンプルの酸化状態の違いはほとんど見られなかった。夜間の Se スペクトルに  $\text{Se(IV)}:\text{Se(VI)}=8:2$ （STD 10 ppm）の比率にしたスペクトルを重ねてみると、同じような形状をしていることから、 $\text{Se(IV)}$  と  $\text{Se(VI)}$  は 8:2 くらいの比率で存在していることが示唆された。これらの結果から、大気中の Se は  $\text{Se(IV)}$  として放出された後、酸化されて一部は  $\text{Se(VI)}$  として存在していることが明らかになった。

図 2 に、夏季に貧酸素化した湖沼の懸濁物中マンガンの XANES 分析結果を示す。水深 0–10 m の懸

濁物は  $\text{Mn}^{4+}$  が主体であるのに対して、深度 11 m の懸濁物は  $\text{Mn}^{2+}$  が主体となることが明らかとなった。これらの結果から、湖水中の懸濁物は  $\text{MnO}_4$  の酸化物として沈降し、その一部は貧酸素深層水塊で  $\text{Mn}^{2+}$  に還元され、炭酸塩として湖底に堆積している可能性が示唆された。

#### 4. 参考文献

1. Kaynaya, Y., et al. 2004. *J. Geophys. Res.*, 112, D21312.
2. Friedl, G., et al. 1997. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 61, 275–290.
3. Milford, J. B. and Davidson, C. 1985. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 35, 1249–1260.

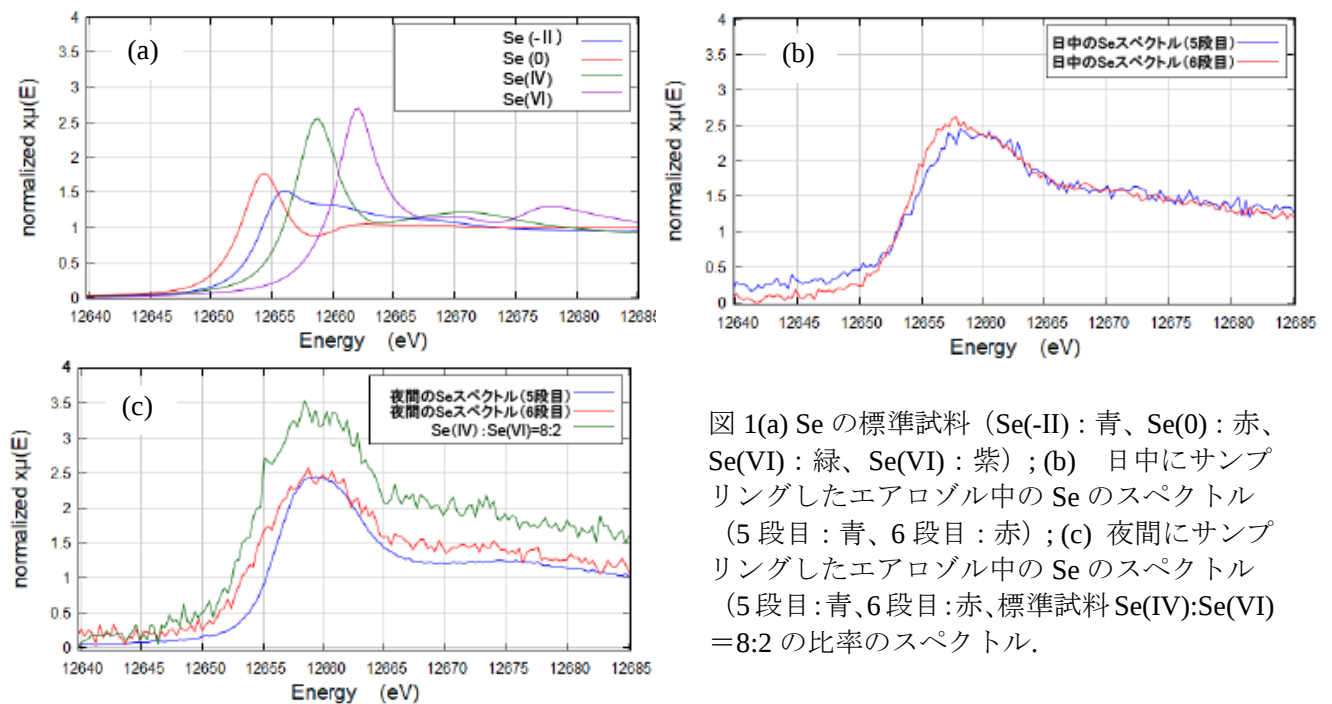


図 1(a) Se の標準試料 (Se(-II) : 青、Se(0) : 赤、Se(IV) : 緑、Se(VI) : 紫) ; (b) 日中にサンプリングしたエアロゾル中の Se のスペクトル (5 段目 : 青、6 段目 : 赤) ; (c) 夜間にサンプリングしたエアロゾル中の Se のスペクトル (5 段目 : 青、6 段目 : 赤、標準試料 Se(IV):Se(VI) = 8:2 の比率のスペクトル。

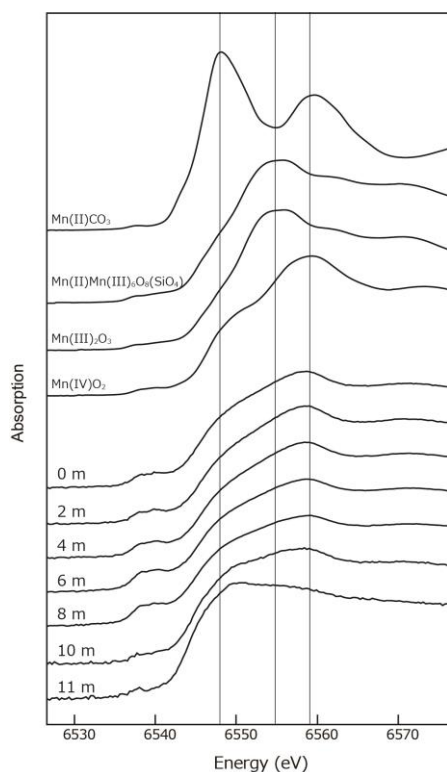


図 2. 夏季の成層化した湖水塊中懸濁物とリファレンス試料の Mn の XANES スペクトル