



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 Se(IV)は、大気中の重要な酸化剤である過酸化水素（ H_2O_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、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 Se(IV)から 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、 HOx 、 O_3 ）は、日中濃度が高く夜間低くなるという日変化を示す（例えば[1]）。前回（2020 年 11 月 26 日）の分析では夏季 8–9 月に採取したエアロゾルサンプルについて分析を行った。今回の実験では、秋季 11 月に日中（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 Mn^{2+} の溶出を把握するために^[2]、懸濁物を採取し、XAFS 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 μm ，3 段目：2.1–4.2 μm ，4 段目：1.3–2.1 μm ，5 段目：0.69–1.3 μm ，6 段目：0.39–0.69 μm ，バックアップフィルター：0.0–0.39 μm ，）。採取日時・時間は、2020 年 11 月 9 日～11 月 17 日までの 7～8 日間、流量 566L/min で計 2060.3 m^3 （昼：9:00–18:00）1425.2 m^3 （夜：0:00–6:00）である。前回と同様、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 と深度 11 m に採取したガラスフィルタである。

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 μm ^[3]）、前回分析した 8–9 月のサンプルと同様に今回の結果でも、微小粒子側である 0.69–1.3 μm ，6 段目：0.39–0.69 μm 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。

エアロゾル中の Se の価数の割合の LCF（Linier Combination Fitting）解析を行った。図 1(a)は固体の Se(-II)，Se(0)，Se(IV)，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),(c)は日中の 5 段目と 6 段目のスペクトルとフィッティングカーブ、図 1(d), (e)は夜間のサンプルの 5 段目、6 段目の XANES スペクトルとフィッティングカーブである。表 1 に Athena の LCF 解析によるエアロゾル中の価数の割合の結果を示す。いずれのサンプルも、40–50%程度 Se(IV)が占めていることが分かった。Se(-II)、Se(0)、Se(VI)の比率はそれぞれ、5–40%、8–20%、5–10%となった。前回の結果と同様に、昼の 6 段目の VI 価の割合が低い傾

向がみられた (4~5%)。

図2と3に、夏季に貧酸素化した湖沼の水深2 m と11 m で採取した懸濁物のマンガンの XAFS 分析結果を示す。水深2 m の懸濁物マンガンは MnO_2 から構成される。一方で、水深11 m の懸濁物マンガンは、 Mn^{2+} を主体とし、その化学形態は MnO (24.7%)、 $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ (46.1%)、 MnCO_3 (29.2%) から成ると考えられる。

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.

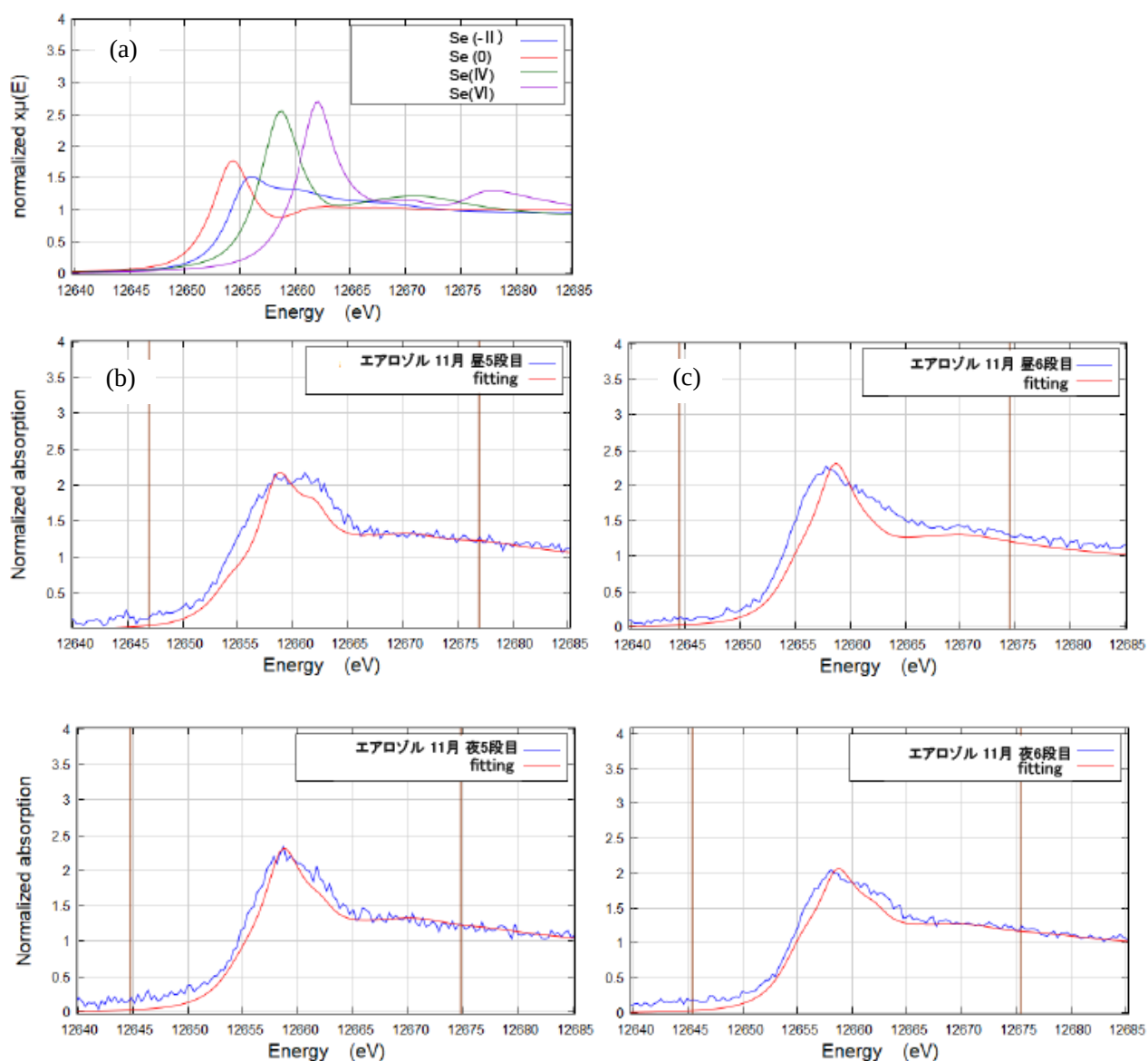


図1(a) Se の標準試料 (Se(-II) : 青、Se(0) : 赤、Se(IV) : 緑、Se(VI) : 紫) ; (b),(c) 日中にサンプリングしたエアロゾル中の Se のスペクトル (青) とフィッティングカーブ (赤) ((b)5 段目, (c)6 段目) ; (d), (e) 夜間にサンプリングしたエアロゾル中の Se のスペクトル (青) とフィッティングカーブ (赤) ((d)5 段目, (e)6 段目)

表 1. Athena の LCF 解析によるエアロゾル中の価数の割合

2020年8月					2020年11月				
	昼 5段目 [%]	昼 6段目 [%]	夜 5段目 [%]	夜 6段目 [%]		昼 5段目 [%]	昼 6段目 [%]	夜 5段目 [%]	夜 6段目 [%]
- II	47.3	45.1	15.1	19.2	- II	4.5	32.7	20.8	39.2
0	2.1	9.4	15.2	14.8	0	20.8	8.2	10.1	8.2
IV	37.7	41.8	55.3	53.2	IV	53.6	54.2	56.4	41.9
VI	12.8	3.6	15.4	12.8	VI	21.2	4.8	12.8	10.7

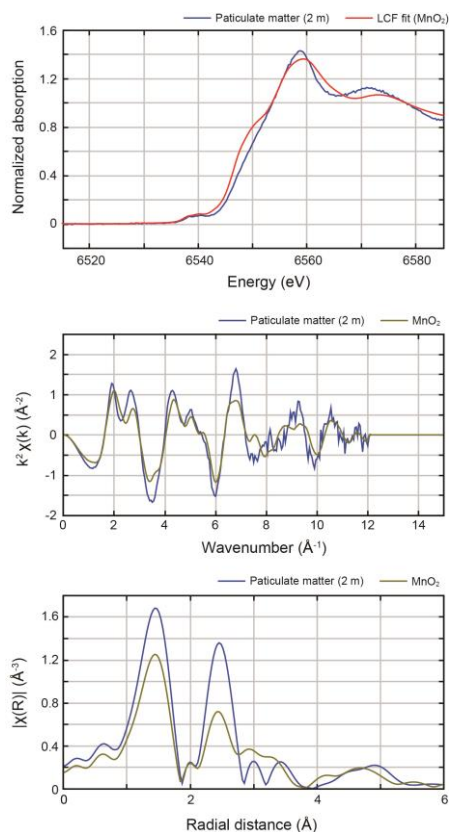


図 2. 夏季の成層化した湖水塊中懸濁物（水深 2 m）とリファレンス試料の Mn の XAFS 解析結果

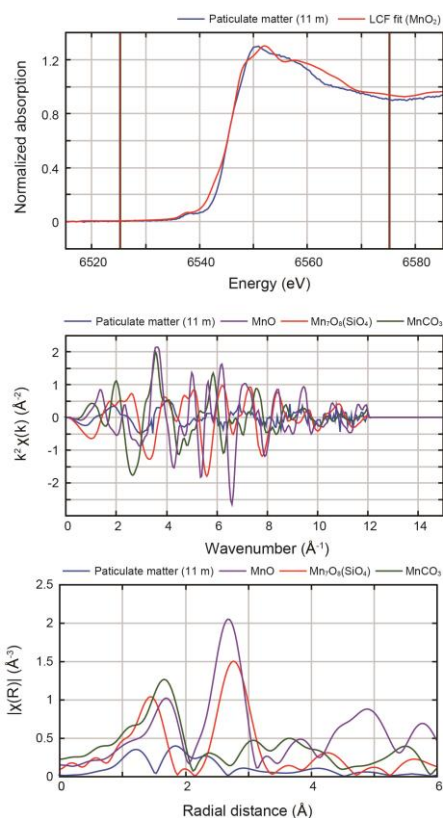


図 3. 夏季の成層化した湖水塊中懸濁物（水深 12 m）とリファレンス試料の Mn の XAFS 解析結果