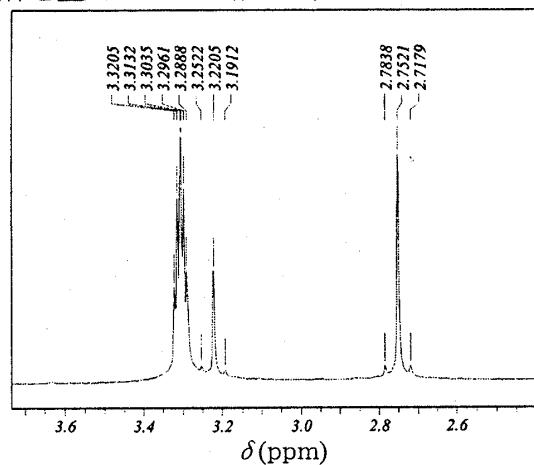


大気中におけるジメチルジセレンニドと NO_3 ラジカルとの反応の生成物大塚 壮一、○永谷 一也、佐野 健太郎、村田 隆、
岩本 一星(埼玉大学工学部)

【目的】 セレンは生物学的栄養上必須かつ毒性発現レベルの低い元素、すなわち許容濃度幅が特別に狭い元素である。一般に、生物はこの種の元素の環境中での濃度変化の影響を非常に受けやすい。セレンは石炭などの化石燃料中に多く含まれているため、近年の化石燃料消費量の増加に伴い、環境中への排出量が増加しており、その結果、ヒトや家畜などの生物のセレン摂取量が増加し、広域にわたってセレン中毒症が発生する恐れも考えられる。揮発性有機セレン化合物であるジメチルジセレンニド ($\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$ 、以下 DMDSe) は、環境中に排出された無機セレン化合物が微生物等によりメチル化されることで生成し、大気中に放出されている。本研究では、ジメチルジセレンニドと NO_3 ラジカル(夜間大気中での代表的反応活性種)との室内反応実験を行って生成物を調べ、我々が既に明らかにした速度論と併せることにより、ジメチルジセレンニドの夜間大気中での反応過程を解明することを目的とした。

【方法】 反応実験はホウケイ酸ガラス製反応容器(容積5.0L)を用い、合成空気を希釈ガスとして $298 \pm 2\text{K}$ 、1atm、暗条件下にて行った。 NO_3 ラジカルは N_2O_5 の解離平衡反応 ($\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{NO}_2$) によって発生させた。反応物濃度は GC-FID によりモニターした。反応時間は約1時間とし、反応終了後、反応容器内部壁面に沈着した粒子状生成物をアセトン、メタノール、超純水で洗い出した。有機溶媒で洗い出して得た溶液には N_2 気流を吹き付け有機溶媒を除去し、得られた固体を $^1\text{H-NMR}$ により分析した。また、超純水で洗い出して得た溶液はイオンクロマトグラフ(IC)法により分析した。

【結果と考察】 有機溶媒による洗い出しで得られた白色の固体を重メタノールに溶かし、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Fig.1) を測定したところ、含セレン化合物に帰属し得るシグナルが、 $\delta = 2.75\text{ppm}$ ($^2J(^{77}\text{Se}-^1\text{H}) = 13\text{Hz}$) と $\delta = 3.22\text{ppm}$ ($^2J(^{77}\text{Se}-^1\text{H}) = 12\text{Hz}$) に見られた。反応生成物として予想される有機セレン化合物を別途合成して得た $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの化学シフトおよびカップリング定数と比較することで、これらの化合物をメタンセレンニ酸 ($\text{CH}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$) およびその硝酸塩 ($[\text{CH}_3\text{Se}(\text{OH})_2]^+\text{NO}_3^-$) と同定した。また、超純水により洗い出した溶液からは SeO_4^{2-} が検出され、生成物にセレン酸 H_2SeO_4 も含まれていることが分かった。収率を反応物の初濃度、反応率と共に Table 1 に示した。有機セレン生成物の収率測定には、定量用内部標準として *p*-ニトロ安息香酸メチルを用い、 $^1\text{H-NMR}$ 測定溶媒として $\text{DMSO}-d_6$ を用いた。このとき、メタンセレンニ酸のみが観測され、その硝酸塩は観測されなかった。これは硝酸塩の HNO_3 が $\text{DMSO}-d_6$ に移ったためと考えられる。つまり、Table 1 の収率はメタンセレンニ酸とその硝酸塩を合わせた収率である。以上のことから、DMDSe は NO_3 との反応により、メタンセレンニ酸とその硝酸塩を 90% 前後の高収率で生成するとともに、わずかの セレン酸を生成することが明らかになった。なお、室内実験ではメタンセレンニ酸とその硝酸塩が主要生成物であるが、 HNO_3 濃度が遙かに低い実大気中ではメタンセレンニ酸のみが高収率で生成すると考えられる。

Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DMDSe + NO_3 reaction products (in CD_3OD)Table 1 Yields of DMDSe + NO_3 reaction products

DMDSe Initial conc. (ppm)	Conversion (%)	$\text{CH}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ Yield (%)	SeO_2 Yield (%)	H_2SeO_4 Yield (%)
116	100	78		
111	100	90		
149	100	85		
78	100	85		
125	93	81		
123	92	88		
148	76	98		
127	64	102		
141	55	97		
118	31	89		
138	100		<0.10	0.14
185	100		<0.10	0.48