ベンゾ [*a*] ピレンのカーボンブラックへの吸着について

Adsorption of benzo [*a*] pyrene by carbon black

九州大学医学部公衆衛生学講座

吉 柳 節 夫 ・ 倉 恒 匡 徳

Setsuo Kiryu and Masanori Kuratsune

Department of Public Health, Faculty of Medicine, Kyushu University

One of the interesting characteristics of soots from the point of view of environmental carcinogenesis is strong adsorption of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by soots. It has been reported that soots of smaller particle size have stronger adsorptive property and this is a possible explanation for the low carcinogenic potency pertaining to those smaller soots.

The present study was undertaken in order to surface-chemically examine the adsorption of benzo [*a*] pyrene by carbon black because such study has scarcely been reported. A commercial brand of thermal black and two brands of furnace black were examined. A known amount of a carbon black was thoroughly shaken with a measured volume of various concentrations of cyclohexane solution of benzo [*a*] pyrene in a tube at 25° or 40°. The resultant equilibrium concentration was estimated spectrophotometrically obtaining adsorption isotherms of the carbon black and cyclohexane system.

The results obtained were as follows:

- 1) Adsorption isotherms fitted the Freundlich equation except at very low concentrations.
- 2) Differential heat of adsorption calculated from the isotherms was 5-6 kcal/mol.
- 3) Neither hysteresis loop nor irreversible adsorption was recognized.

It was concluded therefore that adsorption of benzo [*a*] pyrene by carbon black was essentially physical and not so strong as chemisorption.

大気汚染と肺ガンの問題に関して、ススおよびその表面に吸着されている発ガン物質については、従来多くの化学分析や動物実験が行なわれており、その間、いくつかの興味ある事実が見出されている。たとえば Falk らによれば、粒子の小さいススほど、それに吸着されている Benzo [*a*] pyrene (以下 Bp) を抽出し難く、このことが、吸着量が大であるにもかかわらず小粒子のススの発ガン性が低く現われる事の原因であろうと推定している^{7,8)}。

カーボンブラックに対する吸着の研究は、従来極めて多くの物質について行なわれ、芳香族炭化水素についても、気相や液相よりの吸着実験が界面化学的な立場から行なわれている。しかし、それらは比較的小さい分子であるベンゼン、ナフタリン、アントラセン等⁴⁻⁶⁾に限られ、Bp で代表される発ガン性炭化水素程度の大きさのものについての研究は報告されていない。

ススの中の Bp が発ガン作用を発揮するには、生体内でススから溶離することが必要であるから、吸着状態は

発ガン性を左右する重要な因子である。又より小さな炭化水素に比して Bp が異なる吸着特徴をもつか否かということは興味ある問題である。このような観点から Bp の吸着について若干の基礎的な実験を試みた。

実 験

試 料:

1. カーボンブラック

A: 熱分解ブラック

B: フェーンブラック GPF

C: フェーンブラック ISAF

ヨウ素着着法⁹⁾より求めた比表面積は、A 7.6, B 16.3, C 76.0 m²/g であった。

2. ベンゾ [*a*] ピレン、アントラセンは、ベンゼン-メタノールより再結晶。

3. シクロヘキサン、ベンゼンは蒸溜により精製。

吸 着:

L 字型試験管にカーボンブラック約 0.1g を精秤し、

種々の濃度の Bp シクロヘキサン溶液 10ml を添加し、密栓して恒温槽中で所定の温度で1時間振盪して吸着平衡に達せしめた後、溶液をろ取、分光光度計により平衡濃度を測定し、さらに最初の添加量との差から、吸着された Bp 量を算出した。

脱着:

共栓つき遠沈管中、カーボンブラック約 0.1g、溶液 7ml を用い、上記に準じて吸着平衡に達せしめた後、遠心分離し、溶液 5ml をとり、定量、吸着量を算出する。次いで溶媒を 5ml 加え、所定の温度で1時間振盪して抽出を行ない、遠心分離後その 5ml をとり定量をおこなう。以下、各回 5ml の溶媒を用いて抽出を反復し、抽出量を求めた。

結果と考察

Bp のススへの吸着力の強いことは、しばしば経験するところであり、Falk らの小粒子ほど Bp が溶出し難いという報告も、小粒子ほど同一重量当りで大きな表面積を持つことを考慮すれば、Bp 分子とカーボンブラック表面に化学結合に近い強い引力があると仮定すれば容易に解釈できる。

一般に化学吸着は単分子層で形成されるから、吸着等温線はラングミュア式に従うことが多いと云われているが^{1,2)}、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の種々の溶液からのカーボンブラックへの吸着は、吸着熱の小さいこと、脱着の容易なこと等から、物理吸着であるとされ、その吸着等温線はフロイントリッヒ式によく適合するとされている⁴⁾。

Bp のカーボンブラック A, B, C への吸着等温線は Fig. 1, 2 の如くであった。

フロイントリッヒ式への適合を見るために、両軸を対数目盛にプロットすると、Fig. 3 の如く、かなりよく直線にのるが、カーボンブラック B, C では低濃度でややはずれる傾向が見られた。またラングミュア式へはいずれも低濃度でしか適合しなかった。

Fig. 1 の吸着量を、ヨウ素吸着量より求めた比表面積を用いて、単位表面積当りに換算すると Fig. 4 の如くなるが、この図からは表面積当りの吸着量には著しい差はないように思われる。

吸着の強さに関連する量として吸着熱の大小があり、一般に物理吸着では 10kcal/mol 以下であるといわれている¹⁾。同一吸着量に対応する温度各 $T_1, T_2^{\circ}\text{K}$ での平衡濃度 C_1, C_2 から算出される微分吸着熱 Q は次式より算出される。

$$Q = 4.576 (\log p_2 - \log p_1) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

Fig. 2 において、約半飽和吸着量に対応する 25°, 40° の平衡濃度より A, B, C おおの 5, 6, 6kcal/mol が得られ、この吸着が物理的であることがうかがわれる。

Fig. 1. Adsorption isotherms of benzo [a] pyrene in cyclohexane on carbon blacks at 25°.
a, b, c: Carbon black A, B, C.

Fig. 2. Adsorption isotherms of benzo [a] pyrene in cyclohexane on carbon blacks at 25 and 40°.

Fig. 3. Adsorption isotherms plotted according to the Freundlich equation.
d: isotherm of anthracene on carbon black C.

Fig. 4. Adsorption isotherms per unit surface area.

カーボンブラックに対するヨウ素の吸着では、一部不可逆的な強い吸着が存在することがあるといわれている⁹⁾。また吸着媒表面で毛管凝縮が起こる場合等では、吸着を行なわせてつくった吸着曲線と、一度吸着を行なわせた後、溶液を薄め、脱着を行なわせて平衡に達せしめた曲線とは一致しないことがあり、履歴現象、ヒステレシスといわれる。Bp の吸着においては、実験の濃度範囲でヒステレシスは認められなかった (Fig. 5)。

以上の事実から Bp の吸着がより小さい分子の吸着に比して特異的に強い、または不可逆的なものとは考えら

Fig. 5. Adsorption isotherm on carbon black C. White circles were obtained by desorption process in which twice amount of pure cyclohexane was added to each system at equilibrium.

Fig. 6. Elution of benzo [a] pyrene from carbon black C by cyclohexane (a) and benzen (b, c). 0.1g of black was extracted by every 5 ml of solvent.

れない。しかし、吸着曲線から示されるように、低濃度では平衡は著しくカーボンブラックの方に寄るので、Bp が微量の場合では実際上抽出されないとも云える。シクロヘキサン 5ml でカーボンブラック 0.1g の抽出をくり返した脱着実験 (Fig. 6, a) では抽出は殆んど行なわれていない。

しかし、この吸着は不可逆的なものではなく、より良溶媒であるベンゼンを用いると脱着が起こるが (b)、やがて同様な状態が生じて、実際上抽出不可能となってくる (c)。この実験では、カーボンブラック C 1g に

Bp 0.4 mg 吸着されている場合には, ベンゼン 50 ml/で数回くり返し抽出しても, ほとんど抽出されないことになる。

すなわち吸着質が微量の場合, 吸着平衡は大きくカーボンブラック側へ寄り, 抽出は困難となり, その困難さは等温吸着線の形に依存する。

結 語

1. Bp のカーボンブラックへの吸着は, ごく低濃度を除けばフロイントリッヒ式で近似される。
2. 吸着熱は 5~6 kcal/mol であった。
3. ヒステレシス, または不可逆的な吸着は認められなかった。

以上から, Bp のカーボンブラックへの吸着は物理吸着であり, 既に知られているベンゼン, ナフタレン等の吸着に比して特に相違は認められなかった。しかしこのような吸着でも, 吸着質が微量であれば, 實際上抽出不可能な場合も起こり得ると思われる。

本研究は文部省科学研究特定研究「大気汚染の生体に及ぼす影響」(主任研究者 北 博正)の研究費によって行なわれたものである。

文 献

- 1) 広田鋼蔵: 反応速度, 160~167, 共立出版, 東京, 昭 32.
- 2) 慶伊富長: 吸着, 58~59, 共立出版, 東京, 昭 40.
- 3) 玉木国夫: 日化, 78, 1151~4, 昭 32.
- 4) 船久保英一, 他: 工化, 66, 237~41, 昭 38.
- 5) van der Waarden, M.: J. Colloid Sci., 6, 443-9, 1951.
- 6) Isirikyan, A. A. et al.: J Phys. Chem., 65, 601-7, 1961.
- 7) Falk, H. L. et al.: Cancer Research, 12, 30-9, 1952.
- 8) Falk, H.L. et al.: ibid., 12, 40-3, 1952.
- 9) Watson, I.W. et al.: Ind. Eng. Chem., 47, 1053-62, 1955.

(受付 1966 年 8 月 16 日)