

# 大気中におけるダイオキシン類の環境動態に関する研究

中西・益永・中井研究室 中村淳一

## 【目的】

毒性の高いダイオキシン類は、様々な燃焼・焼却過程で非意図的に生成することが明らかとなり、大気を媒体として環境を広く汚染している。そのため、環境への流入経路を考える上で大気中におけるダイオキシン類の動態を把握することが重要となる。本研究では、大気中におけるダイオキシン類のガス態-粒子吸着態の分配や粒子吸着態の粒径分布などを測定し、環境動態を把握することを目的とする。

## 【試料及び分析】

大気試料は横浜国立大学環境科学センター屋上で、ガラス繊維ろ紙1枚とポリウレタンフォーム(PUF)2個を装着したハイボリュームエアサンプラーを用いて1測定につき48時間連続採取した。また、粒径分布試料はアンダーセンサンプラーを用いて1測定につき72時間連続採取した。ガラス繊維ろ紙はトルエン、PUFはアセトンでそれぞれソックスレー抽出し、別々に硫酸処理、シリカゲルカラム、活性炭カラムで精製後、高分解能GCMSを用いて定性・定量した。ガラス繊維ろ紙で捕集したものを粒子吸着態、PUFで捕集したものをガス態とした。

## 【結果と考察】

### 1. 大気中総濃度及びTEQ(毒性等量)換算値

PCDD/Fsの1998年10月～1999年11月までにおける計19回の測定結果は、総濃度1.52～40.1 pg/m<sup>3</sup>、TEQ換算値16.4～597 fg-TEQ/m<sup>3</sup>であった。また、Co-PCBsのTEQ換算値は0.08～14.9 fg-TEQ/m<sup>3</sup>であり、総TEQ換算値への寄与率は0.5～7.4%となった。総TEQ換算値と試料採取時における平均気温について図1に示す。TEQ換算値は気温の高い夏期に低く、気温の低い冬期に高くなる傾向がみられ、相関係数 $r = -0.69$ となった。他の気象条件(風速: $r = -0.53$ , 風向: $r = 0.55$ )よりも高い相関がみられた。

### 2. ガス態-粒子吸着態分配の検討

各同族体中のガス態-粒子吸着態の分配を図2に示す。図2に示した気温は試料採取時の平均気温である。低塩素のものほどガス態で存在している割合が高くなっており、また気温が高い時ほど各同族体に占めるガス態の割合が高くなる傾向が見られた。これより、大気中における分配は季節によって大きく変化するが、低塩素体は主にガス態で存在し、高塩素体は主に粒子吸着態で存在することが明らかとなった。また、分配挙動は、気温が同等であれば季節による差はみられず、気温に強く依存していた。

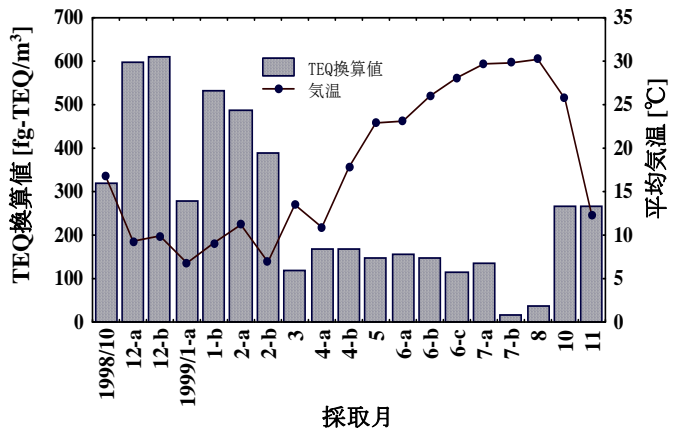


図1 TEQ換算値と平均気温

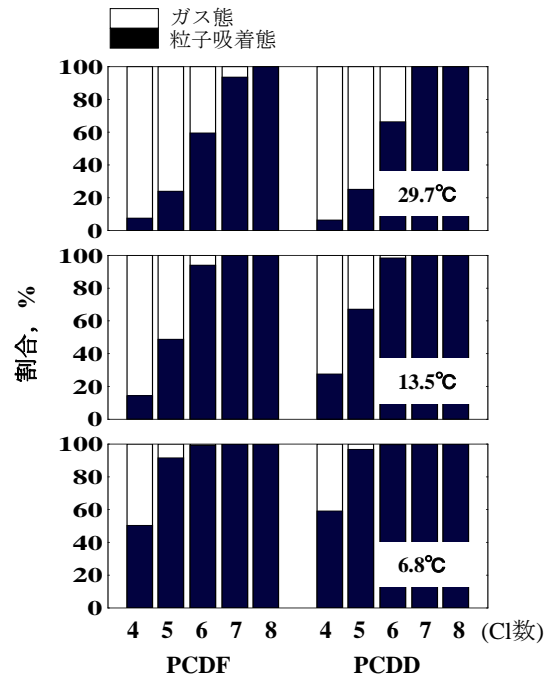


図2 ガス態-粒子吸着態分配

### 3. 蒸気圧と分配係数の検討

PCDD/Fs の蒸気圧を以下の Clausius-Clapeyron 式である(1)式、既報の(2)式を用いて推算した。(1)式の  $a, b$  は、2,3,7,8 置換体の値について報告されている。これを基に試料採取時の各平均気温における 2,3,7,8 置換体の蒸気圧を算出した。次に、算出した 2,3,7,8 置換体の蒸気圧とガスクロの溶出時間を基準化したリテンションインデックス(RI)を用いて(2)式の  $a', b'$  を決定し、全異性体の RI と(2)式から非2,3,7,8 置換体の蒸気圧を算出した。また、分配係数  $K_p$  は(3)式のように定義した。

$$\log P^{\circ}_L = -\frac{a}{T} + b \quad (1)$$

$P^{\circ}_L$  : 過冷却液体状態の蒸気圧 (Pa)  
 $a, b$  : 定数,  $T$  : 試料採取時の平均気温 (K)

$$\log P^{\circ}_L = a' + b' \times RI \quad (2)$$

RI : リテンションインデックス,  $a', b'$  : 定数

$$K_p = \frac{\text{粒子吸着態 (pg/m}^3\text{)} / \text{浮遊粒子濃度 (}\mu\text{g/m}^3\text{)}}{\text{ガス態 (pg/m}^3\text{)}} \quad (3)$$

推算した蒸気圧と分配係数の関係を図3に示す。図中の気温は試料採取時の平均気温を示している。蒸気圧と分配係数は高い相関を示し( $r = -0.87$ )、図2のようなガス態-粒子吸着態の分配挙動をとる理由は、各異性体間の蒸気圧の違いと、気温による各異性体の蒸気圧の変化でほぼ説明できた。また、この回帰式より、任意の気温における PCDD/Fs の分配係数を推測することが可能である。

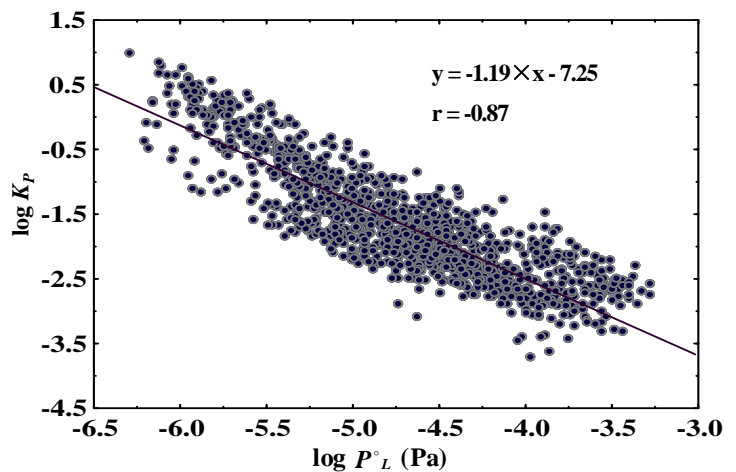


図3 蒸気圧と分配係数

### 4. 粒子吸着態の粒径分布の検討

粒径分布試料は、3回(1999年5, 8, 11月)採取を行った。PCDD/Fs の粒子吸着態は  $<1.1 \mu\text{m}$  の粒子に多く存在し(図4: 3試料の平均)、その割合は平均値で総濃度の 69.2%、TEQ 換算値の 69.5%であった。この結果、PCDD/Fs の多くが人為由来である微小粒子に存在していることが明らかとなった。図5に各粒径及び PUF(ガス態)における異性体分布を示す。縦軸は各同族体に占める各異性体の割合を示す。図5は 99-5 の異性体分布である。異性体分布は、粒径によらず良い一致を示した。他の試料や PUF の異性体分布とも一致し、季節的な変動もみられなかった。このことより各同族体を構成する異性体は、大気中において同様に分配挙動を示すことが示唆された。

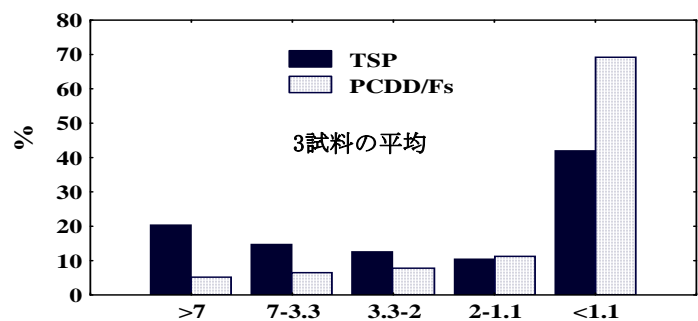


図4 各粒径における TSP 濃度と PCDD/Fs の割合

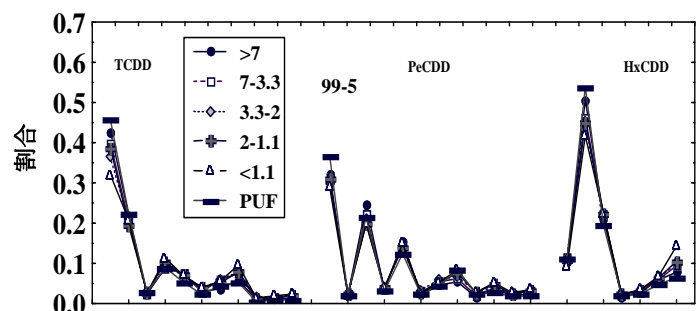


図5 各粒径における異性体分布