

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

Behavior of PCDDs/DFs in the Atmospheric Environment

中村淳一, 小倉勇, 益永茂樹, 中西準子(横浜国立大学環境科学研究センター)

Nakamura, J.<sup>1)</sup>, Ogura, I.<sup>1)</sup>, Masunaga, S.<sup>1)2)</sup>, Nakanishi, J.<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup>Yokohama National University; <sup>2)</sup>CREST, JST

【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中を広く汚染している。そのため、環境中への流入経路を考える上で大気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/粒子吸着態分配などを測定することにより、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 PUF2 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。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、HRGC/HRMS で GC カラム DB-5 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 で吸着したものをガス態とした。

【結果と考察】

1. 総量

PCDDs/DFs の 1998 年 10 月～1999 年 10 月までに於ける計 16 回の大気中濃度の測定結果は、最大 39.7 pg/m<sup>3</sup>、最小 8.8 pg/m<sup>3</sup>、平均 26.3pg/m<sup>3</sup>であった。

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 1 に示す。図 1 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。

3. 蒸気圧と分配係数の検討

PCDDs/DFs の蒸気圧を以下の(1)、(2)<sup>1)</sup>式を用いて推算した。Clausius-Clapeyron 式から(1)式のような関係式が成り立ち、2378 置換体の  $\Delta H_v$ 、A の値が報告<sup>2)</sup>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 2378 置換体の蒸気圧を算出した。次に、算出した 2378 置換体の蒸気圧とリテンションインデックス(I)<sup>3),4)</sup>を用いて(2)式の a、b を決定し、全異性体の I と(2)式から非 2378 置換体の蒸気圧を算出した。また、分配係数 K は(3)式のように定義した。

$$\log P^{\circ}_L = -\frac{\Delta H_v}{2.303 RT} + A \tag{1}$$

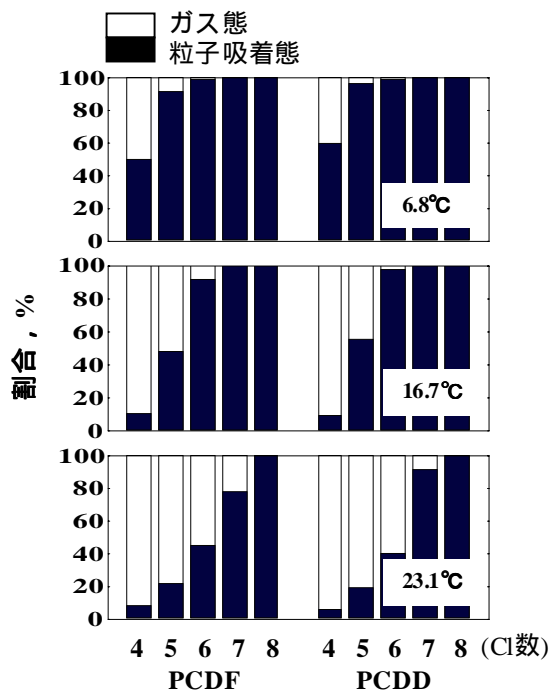


図 1 ガス態/粒子吸着態分配

$P^{\circ}_L$  : 過冷却液体の飽和蒸気圧 (Pa)  
 $\Delta H_v$  : 蒸発熱 (J/mol) , R : 気体定数=8.314 (J/K/mol)  
 T : 試料採取時の平均気温 (K) , A : 定数

$$\log P^{\circ}_L = a + b \times I \quad (2)^1$$

I : リテンションインデックス<sup>3),4)</sup> , a,b : 定数

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

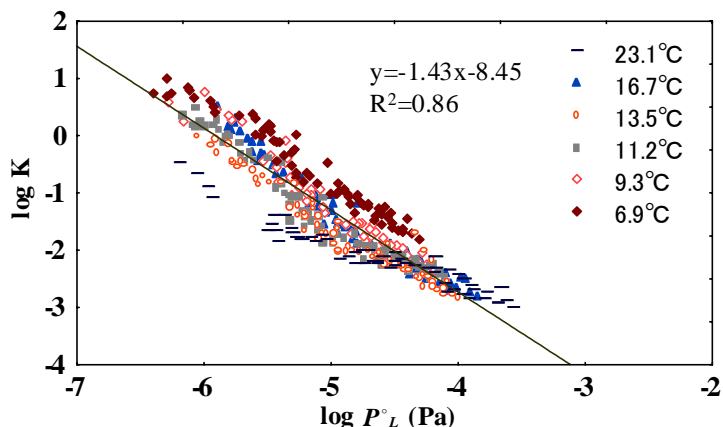
推算した蒸気圧と分配係数の関係を図 2 に示す。図中の気温は試料採取時の平均気温を示している。蒸気圧と分配係数は、決定係数  $R^2$  が 0.86 となり高い相関を示し、図 1 のようなガス態/粒子吸着態分布をとる理由は、各異性体や測定気温による蒸気圧の違いでほぼ説明できた。また、図 2 では、平均気温が高くなるほど各試料の分布が下方に移動する傾向が見られた。これはろ紙で捕集された粒子吸着態が気温の上昇によってガス態となる吹き抜け現象などのためではないかと考えられる。

また、分配係数は平衡定数の一種であり、Van't Hoff 式から(4)式の関係式が成り立つ。

$$\log K = -\frac{\Delta H_d}{2.303 RT} + \text{定数} \quad (4)$$

$\Delta H_d$  : 脱着熱 (J/mol)

(4)式から求めた 4~6Cl の PCDDs/DFs 脱着熱  $\Delta H_d$  の結果を表 1 に示す。表 1 より、塩素数の増加に伴い脱着熱が増加したが、蒸発熱の傾向以上の増加が見られた。また、表 1 に示した塩素化芳香族の脱着熱<sup>5)</sup>は同程度の分子量を持つ 4,5Cl の PCDDs/DFs の脱着熱とほぼ同じ値であった。



注) 回帰直線及び  $R^2$  は他試料を含めて求めたものである

図 2 蒸気圧と分配係数

【謝辞】

本研究は科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業 (CREST) の支援によって推進されました。ここに謝意を表します。

【参考文献】

- 1) R.A.Hites *et al.*: *Environ. Sci. Technol* **22**, 1362-1364(1988)
- 2) J.Paasivirta *et al.*: *Organohalogen Compounds* **36**, 389-392(1998)
- 3) J.R.Donnely *et al.*: *Journal of Chromatography* **392**, 51-63(1987)
- 4) M.D.Hale *et al.*: *Anal. Chem.* **57**, 640-648(1985)
- 5) W.E.Coatham *et al.*: *Environ. Sci. Technol.* **26**, 469-478(1992)

キーワード : PCDDs/DFs , 大気 , 分配 , 環境動態

表 1 PCDDs/DFs と塩素化芳香族の脱着熱

	$\Delta H_d$	$\Delta H_v$
PCDDs 4Cl	118±11	74±0.55
PCDDs 5Cl	196±16	77±0.44
PCDDs 6Cl	217±17	80±0.42
PCDFs 4Cl	99.2±8.5	74±0.64
PCDFs 5Cl	156±28	77±0.60
PCDFs 6Cl	220±21	79±0.53
<i>p,p'</i> -DDE	110±6.2 <sup>5)</sup>	
<i>o,p'</i> -DDT	120±7.9 <sup>5)</sup>	
<i>p,p'</i> -DDT	130±13 <sup>5)</sup>	

AVG. ± S.D.

単位 : kJ/mol

注)  $\Delta H_v$  は(1),(2)式より算出