

ダイオキシン類の大気中動態

小倉 勇^{*}、中村 淳一^{*}、益永 茂樹^{*†}、中西 準子^{*†}
 (*横浜国大 環境科学研究センター、†科学技術振興事業団 CREST)

【目的】

様々な燃焼・焼却過程で生成するダイオキシン類は、大気を媒体として環境を広く汚染するため、大気におけるダイオキシン類の動態を把握することは重要である。本研究では、大気中動態を考える上で重要なパラメータを得ることを目的とし、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、吸着粒子の粒径分布などを測定、解析した。

【試料および分析】

大気試料は横浜国立大学屋上で、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GC/MS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1.5～40(平均18) pg/m³、TEQ(WHO, 1997)換算値0.016～0.60(平均0.26) pg-TEQ/m³であった。また、non-ortho Co-PCBsのTEQ換算値は0.08～15 fg-TEQ/m³であり、総TEQへの寄与は0.5～7.4(平均3.3)%であった。大気濃度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($r = -0.69$)、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

大気中ダイオキシン類の形態は、低塩素のものほどガス態で存在する割合が高く、また、気温の上昇にともなってガス態の割合が増加する傾向が見られた。ガス態-粒子吸着態分配は、コンジェナーの蒸気圧に強く依存すると考えられる。そこで、PCDD/Fsの蒸気圧を以下のClausius-Clapeyron式である(1)式、既報¹⁾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²⁾。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

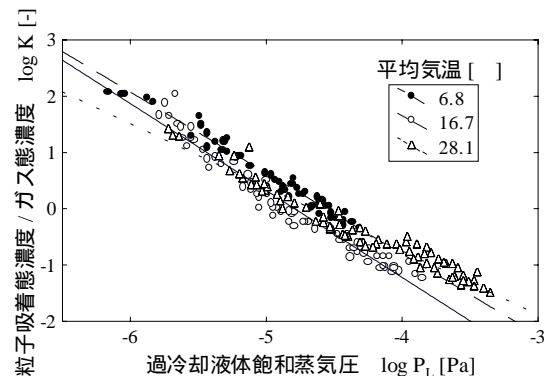


図1 蒸気圧とガス態-粒子吸着態分配比との関係

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)^{3),4)}を用いて(2)式のa', b'を決定し、全コンジェナーのRIと(2)式から非2,3,7,8置換体の蒸気圧を算出

Atmospheric behavior of dioxins

Isamu Ogura^{*}, Jun-ich Nakamura^{*}, Shigeki Masunaga^{*†} and Junko Nakanishi^{*†}

^{*} Institute of Environment Science and Technology, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, TEL 045-339-4371, FAX 045-339-4373,

[†] CREST, Japan Science and Technology Corporation.

した。分配係数 K は、吸着粒子の重量濃度を考慮せず簡単に(3)式のように定義した。

$$\log P_L = -a/T + b \quad (1)$$

P_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]

$$\log P_L = a' + b' \times RI \quad (2)$$

RI : リテンションインデックス^{3),4)}, a', b' : 定数

$$K = \text{粒子吸着態ダイオキシン濃度}[\text{pg}/\text{m}^3] / \text{ガス態ダイオキシン濃度}[\text{pg}/\text{m}^3] \quad (3)$$

推算した蒸気圧と分配係数の関係の一例を図1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。各サンプルにおいて蒸気圧と分配係数は高い相関を示し、各コンジェナー間の分配の違いがその蒸気圧の違いによってほぼ説明された。しかし、サンプルによって図1の回帰直線にばらつきが見られた。その違いはサンプル間の吸着粒子の量や質の違いや、サンプリング中の気温変動、蒸気圧以外の温度依存性パラメータの影響などに依ると考えられる。

図2に、いくつかの塩素数の異なるコンジェナーについて、気温の逆数と $\log K$ の関係を示した。サンプルによって定量限界以下であったコンジェナーについては、図1の関係よりそのときの分配を推測した。図2のように気温の逆数と $\log K$ の間には高い相関が見られ、高塩素化のものほど傾き(吸着に関するエネルギー)は高かった。分配を各回帰式で近似すると、各気温における粒子吸着態の割合は図3のように表される。図3のように4,5塩素化のコンジェナーは夏と冬の気温変動によってその形態が大きく変化するが、7,8塩素化のコンジェナーは年間通してほとんど粒子に吸着した状態で存在することが分かる。大気中での挙動はこの形態によって大きく異なるため、特に低塩素化のコンジェナーの挙動を考える上で、図3のような気温変動による形態の変化を考慮する必要があると考えられる。

3. 粒子吸着態の粒径別吸着割合

粒径分布試料は、3回(1999年5,8,11月)採取を行った。ダイオキシン類の粒子吸着態は $<1.1\mu\text{m}$ の粒子に多く存在していた。異性体組成は、粒径によらず良い一致を示し、季節的な変動もみられなかった。しかし、同族体組成は低塩素化のものほど大きな粒径の粒子に存在する割合が高い傾向が見られた(図4:3回の平均)。焼却によって発生するダイオキシン

類は $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の割合が高いと考えられるが、低塩素化物のものはガス化しやすいために自然起源の比較的大きな粒径の粒子にも吸脱着しやすく、高塩素化物は微小粒子からほとんど脱着しないことがその原因の一つとして推測される。粒子の乾性および湿性沈着の効率はその粒径に依存するため、沈着挙動を考える上で、各同族体ごとの吸着粒径分布を考慮することが重要だと考えられる。

【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)の支援のもとに推進されました。

【参考文献】

- 1) Eitzer and Hites: *Environ. Sci. Technol* **22**, 1362-1364 (1988)
- 2) Paasivirta et al.: *Organohalogen Compounds* **36**, 389-392 (1998)
- 3) Donnelly et al.: *Journal of Chromatography* **392**, 51-63 (1987)
- 4) Hale et al.: *Anal. Chem.* **57**, 640-648 (1985)

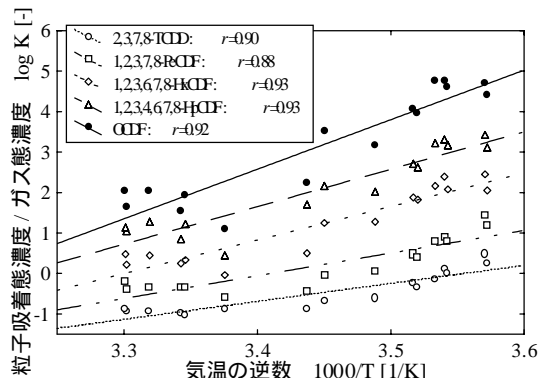


図2 気温とガス態-粒子吸着態分配比との関係

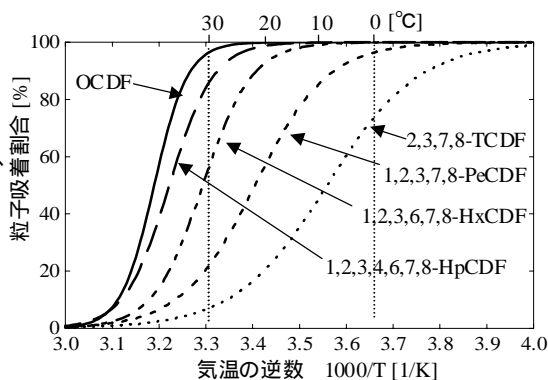


図3 気温による粒子吸着割合の変化の推定

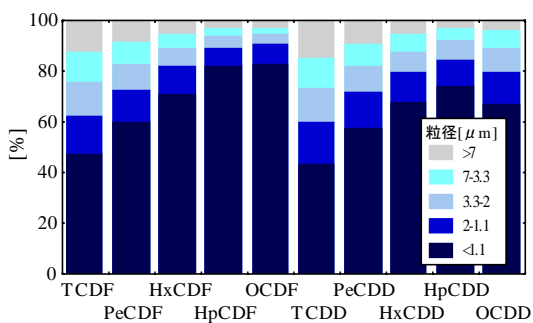


図4 各同族体の粒径別吸着割合