

環境大気における PCB のガス/粒子分配

応用化学部 ○鈴木 敦 内藤宏孝

1. はじめに

PCBs のような半揮発性有機化合物は大気中ではガス態及び粒子結合態として存在しており、その分配は大気中での動態を考える上では重要な因子となる。粒子とガス相との分配は気温やエアロゾルの性質及び化学物質とエアロゾルとの相互作用に依存し、化学物質のガス/粒子分配を推定するモデルとして、浮遊粒子表面への吸着モデル (Junge-Pankow 吸着モデル) と粒子上の有機物への吸収モデル (K_{0A} 吸収モデル) の2つが提唱されている。当センターにおいて試料を採取しダイオキシンのガス/粒子分配について検討したところ、 K_{0A} 吸収モデルの方がより実測値に近い結果が得られている。今回、PCBs についても知見を得るために、PCBs のガス/粒子分配について検討を行ったので報告する。

2. 測定方法

当センター敷地内 (名古屋市北区) において 2009 年 8 月から 2010 年 5 月の期間で各季に 2 回、計 8 回試料採取を実施した。石英繊維ろ紙の後段に、ポリウレタンフォーム (PUF) 及び活性炭繊維フェルトを装着し、流量 700L/min で 24 時間吸引し、環境大気を約 1,000m³ 採取した。

石英繊維ろ紙、PUF および活性炭繊維フェルトを別々に抽出し、石英繊維ろ紙の抽出液は粒子結合態分析用、PUF 及び活性炭繊維フェルトの抽出液は混合してガス態分析用とした。抽出液はヘキサン転溶後に分取し、クリーンアップスパイクを添加した。多層シリカゲルカラム及びアルミナカラムで精製後、濃縮してシリンジスパイクを添加し測定試料とした。

測定は表 1 に示す条件で高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計 (Agilent7890A/JMS-800D) を用いて行った。

表 1 測定条件

カラム：関東化学 HT8-PCB, 0.25 μ m I.D. \times 60m
昇温：120°C (0min) $-$ 20°C/min $-$ 180°C $-$ 2°C/min $-$ 260°C $-$ 5°C/min $-$ 300°C (4min)
注入法：スプリットレス法
注入口温度：280°C
注入量：1 μ L
キャリアーガス：He, 1.0mL/min (定流量モード)
インターフェース温度：280°C
イオン源温度：280°C
イオン化電圧, 電流：38eV, 600 μ A
加速電圧：10kV
分解能：10,000以上
検出方式：ロックマス方式によるSIM法

3. Junge-Pankow 吸着モデルと K_{0A} 吸収モデル

化学物質のガス/粒子分配を推定するモデルとして、浮遊粒子への吸着を推測する場合のモデル (Junge-Pankow 吸着モデル：(1)式)、および粒子上の有機物へ吸収されるとするモデル (K_{0A} 吸収モデル：(2)式) を以下に示した。

$$\phi = c\theta / (p_L + c\theta) \quad (1)$$

$$\log K_p = \log K_{0A} + \log f_{om} - 11.91 \quad (2)$$

ϕ : 化学物質の粒子結合態の割合 p_L : 過冷却液体状態の蒸気圧

c : 化学物質の気化熱等をもとにしたパラメーター (一般的に $17.2\text{Pa}\cdot\text{cm}$ が用いられる)

θ : 大気中における単位体積あたりの浮遊粒子の全表面積 (cm^2/cm^3)

K_p : ガス/粒子分配係数 K_{0A} : オクタノール/空気分配係数

f_{om} : 浮遊粒子上の有機物の重量比

4. 結果と考察

大気中 PCBs 濃度は気温の上昇とともに濃度も増加する傾向が見られたが、1 塩化物についてはその傾向が見られなかった。これは、1 塩化物の蒸気圧の高さや、気温の高い状況における PUF 及び活性炭繊維フェルトの破過によるものと思われた。

粒子結合態の割合は気温が低くなるほど増加する傾向が見られた。分子構造による違いでは、塩素数が少ないほど、またオルト位への塩素置換数が多いほどガス態の割合が増加する傾向が見られた。

2つのモデルからの推定値と実測値との比較を図1および図2に示した。Junge-Pankow 吸着モデルは実測値に比べて粒子結合態の割合が高めに推定された。一方、 K_{0A} 吸収モデルは $\log K_p$ が低めに推定される傾向がみられものの、より実測値に近い結果となった。29°Cにおいては、どちらのモデルの推定値に対しても実測値が高くなっており、気温の高い状況では試料採取中のろ紙上での粒子結合態のガス化がより多く起こっているものと思われた。

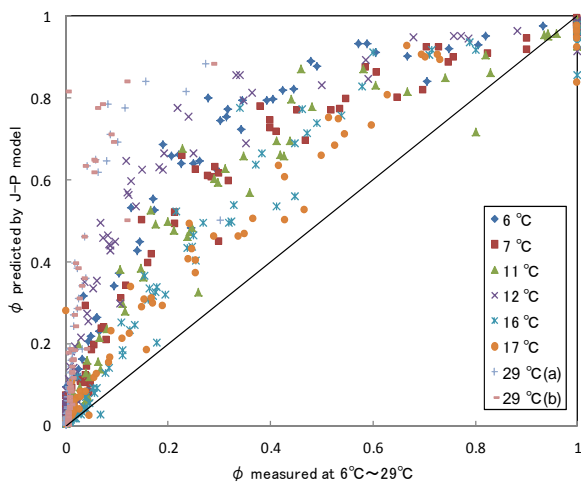


図1 Junge-Pankow 吸着モデルと実測値の比較

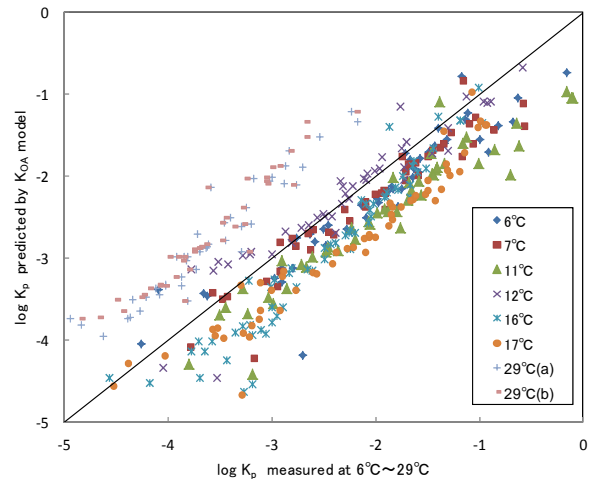


図2 K_{0A} 吸収モデルと実測値の比較