

	なかじょう	かつひこ	
氏名	中	条	克彦
授与学位	博士	(学術)	
学位記番号	学術(環)	博第76号	
学位授与年月日	平成19年	9月7日	
学位授与の根拠法規	学位規則	第4条第1項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科	(博士課程) 環境科学専攻	
学位論文題目	ポリ塩化ビフェニルの環境評価のための平衡蒸気圧測定と	その理論推算	
指導教員	東北大学教授	中村 崇	
論文審査委員	主査 東北大学教授	中村 崇	東北大学教授 彼谷 邦光
	東北大学教授	吉岡 敏明	

論文内容要旨

国主導によるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の拠点的処理が本格化している中で、本研究では簡易的で、且つ信頼性の高いPCBsの平衡蒸気圧測定手法(クヌッセンセル精密蒸気圧測定装置による測定手法)を確立し、常温領域におけるPCB製品(PCB異性体の混合融体物)および主要PCB異性体の蒸気圧データ(結晶状固相状態および過冷却液体状態)を取得した。ここでは、PCB異性体の平衡蒸気圧は異性体毎に大きく異なり、特にPCBs分子全体の置換塩素数よりもオルト位における置換塩素数と強い関連性が存在することが明らかになった。また、PCB製品の気液平衡データを実測することで、PCB異性体毎の蒸気圧データから常温域におけるPCB製品中主要異性体のラウール基準の活量係数を求めた。298 KにおけるPCB製品中の主要異性体の活量係数はおよそ1~2程度であり、ラウールの法則よりわずかながら正への偏倚が認められた。

本研究において、直接法の一つであるクヌッセン真空流出法により実測されたPCB製品およびPCB異性体の平衡蒸気圧や、Modulated DSCにより測定されたPCB異性体の融解データ、PCB製品中における異性体の活量係数に関するデータはこれまで報告された例がほとんど無く、環境科学分野において大変貴重な物理化学的データを取得することができた。また、いずれの物理化学的データもPCBsの効率的で安全かつ確実な処理のためには必要不可欠であるため、今後のPCBs処理施設及び設備の設計や操業条件の最適化、環境影響評価などPCBs処理に係わる多くの分野における標準的データとしての利用が期待される。

さらに、本研究ではクヌッセン真空流出法により取得した信頼性の高い蒸気圧データを基に、量子化学計算から得られる分子表面の電荷分布から熱力学物性値を推算するConductor like Screening Model-Real Solvents (COSMO-RS)法によるPCBsの蒸気圧推算手法の検討および推算性能評価を行った。PCBsの置換塩素位置や塩素数により、推算精度が低下する傾向が認められたが、従来の物性推算手法と比較して、経験的パラメータを設定することなく、高精度なPCBsの平衡蒸気圧推算を実現できることが明らかとなった。ここでは、より高精度な蒸気圧推算を実現するための改善施策を明示することができた。

本研究成果の工学的応用として、本研究で得られたPCBsの蒸気圧データ、PCB製品中の活量係数に加え、信頼性の高い推算手法により求めた空気に対する2成分気相拡散係数および溶剤中の活量係数データを用いてPCBsの環境影響評価のためのPCBs気相拡散シミュレーションを実施した。ここでは「PCBs汚染トランス解体工程」を解析条件と想定し、時間的・位置的な気相中のPCBsおよびダイオキシン類濃度を推定した。

ここで得られた解析結果を基に PCBs 処理施設内の作業環境基準達成・維持のための予防対策を具体的に示すことができた。

次に本論文の研究成果を各章ごとにまとめる。

第二章では難揮発性有機化合物の蒸気圧測定用に開発されたクヌッセンセル精密蒸気圧測定装置を用いて、我が国における主要 PCB 製品である Kanechlor 300 および Kanechlor 500 の常温領域における平衡蒸気圧の測定、ならびに PCB 製品からの主要異性体の揮発挙動に関する研究成果をまとめた。

本章において、クヌッセンセル精密蒸気圧測定装置により常温領域での PCB 製品の蒸気圧を初めて実測することに成功した。その蒸気圧に対する温度依存性は、PCB 製品が 100 種以上の異性体の混合融体物であるにも係らず、高い直線関係が認められた。このことと、PCB 製品の気液平衡組成の分析結果より、常温領域での PCB 製品の揮発は Kanechlor 300 で 2~3 塩素化異性体 (11 異性体)、Kanechlor 500 で 3~4 塩素化異性体 (12 異性体) が支配的であることが明らかになった。ここでは、PCB 製品からの異性体の揮発率の比較より、異性体の揮発性は同族体内においてオルト位における置換塩素数が多いほど揮発性が高い傾向 “*ortho effect*” が認められ、PCBs の揮発性は置換塩素数のみならず、置換位置の影響が大きいことが確認された。今回、PCB 製品に関する常温領域での蒸気圧や主要異性体の揮発特性などが初めて明らかになった。

本章ではさらに PCB 製品の主要異性体の揮発挙動をより定量的に把握するため、2~4 塩素化の主要異性体 (10 異性体) について、異性体毎の結晶状固体の蒸気圧を測定した。その結果、結晶状固体状態における蒸気圧測定結果からも、上述の “*ortho-effect*” が確認され、蒸気圧に及ぼすオルト位塩素の影響を実験的に示すことができた。

第三章では PCB 異性体の平衡蒸気圧について、第二章で求めた結晶状固体状態の蒸気圧よりも実態に近い蒸気圧データを把握することを目的に過冷却液体状態における蒸気圧測定を行い、これに関する成果をまとめた。PCB 異性体の多くは常温域において結晶状固体として存在するが、環境中における PCBs はその他の化合物との混合融体として存在しているケースがほとんどであるため、一般に過冷却状態に関するデータの方が環境中の状態を再現するためには有効である。なお、結晶状固体の蒸気圧から過冷却液体状態の蒸気圧を求めるためには各異性体の融点、融解エンタルピー、融解エントロピーなどの融解データが必要となる。そのため、本章では Modulated DSC を用いて PCBs の融解データを測定した。

蒸気圧測定には第二章で用いたクヌッセンセル精密蒸気圧測定装置を用い、測定対象としては PCB 製品 (Kanechlor 300 および Kanechlor 500) の主要異性体と毒性の高いコプラナー PCBs の一部を含めた 26 異性体とした。

結果として、クヌッセン真空流出法による結晶状固体状態での蒸気圧データおよび Modulated DSC による融解データより過冷却液体状態における蒸気圧データを取得し、各 PCB 異性体に関する固相-液相-気相状態における相変化エネルギーの相互関係を体系的にまとめることに成功した。ここでは、第二章および本章にて実験的に取得した蒸気圧データおよび融解データが熱力学的に健全であることが明らかになり、いずれの物性データも信頼性が極めて高いことが検証された。また、過冷却液体状態における蒸気圧データからも “*ortho-effect*” を確認し、オルト位塩素数が蒸気圧に与える影響を定量的に示すことができた。

第四章では第二章および第三章で取得した PCB 製品の蒸気圧データ、気液平衡データ、および主要異性体毎の蒸気圧データから PCB 製品中異性体のラウール基準の活量係数に関する成果をまとめた。298 K における主要な PCB 製品である Kanechlor 300 および Kanechlor 500 中の主要異性体の活量係数は 1~2 程度であり、ラウールの法則から僅かながら正への偏倚が認められた。ここでは、PCBs の置換塩素数の増加に伴い、活量

係数が大きくなる傾向がみられた。PCB 製品の非理想性（ラウールの法則からの正への偏倚）は、PCBs の置換塩素数や置換位置により、分子容や分子の電荷密度分布が顕著に異なることが起因していると考えられる。本研究成果により、PCB 製品の非理想性を実験的に明らかにすることができた。

第五章では既往の文献によるトリクロロベンゼン類の蒸気圧データおよび第二、三章で取得した PCB 異性体の蒸気圧データを基に新規物性推算手法である COSMO-RS 法の蒸気圧推算精度を評価し、残留性汚染物質の蒸気圧推算への適用可能性や推算性能の高精度化のための施策についてまとめた。

COSMO-RS 法によるクロロベンゼン類の蒸気圧推算精度は常温領域での蒸気圧を含む範囲 ($0 < \log p_L < 5$) において文献値に対する平均 2 乗平方根誤差 (Root Mean Square Error, RMSE) が 0.6 以下であり、推算値と実測値との間に良い一致が認められた。また、UNIFAC パラメータや経験的なフィッティングパラメータに基づく既往の推算手法との比較でも、COSMO-RS 法のクロロベンゼン類に関する蒸気圧推算精度は高く、既往の推算手法に対する優位性も確認された。PCBs の蒸気圧推算性能に関してはオルト位塩素数の増加に伴い、推算精度が低下する傾向が認められた。常温領域を含む蒸気圧範囲 ($-4 < \log p_L < 4$) において、クヌッセン真空流出法による実測値に対する RMSE は non-ortho-PCBs で 0.21 以下と非常に良い一致が確認されたが、一方で、mono-ortho-PCBs では 0.28~0.58, di-ortho-PCBs では 0.47~0.74, tri-ortho-PCBs では 0.77~0.87 であった。ここで確認されたオイト位塩素の存在による COSMO-RS 法の推算精度の低下はオルト位塩素が関与する van der Waals 相互作用に係わる量子化学計算精度の限界によるものと推察される。ハロゲン原子を含む van der Waals 相互作用などの関与が大きな化合物に対する蒸気圧推算では、より高度な量子化学計算手法の適用（もしくはより大きな基底関数の適用）や van der Waals 相互作用に係わる COSMO-RS 調整パラメータの改善が必要であると考察した。

第六章では主に PCBs の平衡蒸気圧の工学的応用として、第二章~第四章で測定した PCBs の蒸気圧データ、気液平衡データ、活量係数に関するデータを基に実施した PCBs の環境影響評価のための気相拡散シミュレーションに関する結果をまとめた。ここではより実態に即した解析を行うため、所定温度における PCBs-空気 2 成分気相拡散係数や PCBs-洗浄溶剤系での活量係数を信頼性の高い推算手法により取得した。本解析では PCBs 処理施設内の「PCBs 汚染トランス解体」作業環境場における PCBs の基本的拡散挙動を推定・把握するため、PCBs 処理施設の基本設計思想に基づき、一般化した解析環境条件での PCBs およびダイオキシン類濃度分布の経時変化を流体解析手法により実施した。今回の PCBs 拡散シミュレーションの結果より、PCBs 処理施設内の作業環境場における PCBs 暴露濃度を推定することが可能となった。また、作業環境中 PCBs およびダイオキシン類の環境基準値 (PCBs : 0.1 mg/m^3 , ダイオキシン類 : 2.5 pg-TEQ/m^3) を達成するための施策 (PCBs 除染条件や作業環境の排気・空調処理条件) を科学的根拠に基づいた形で示すことができた。本章では信頼性の高い物理化学的データに基づいた PCBs 気相拡散シミュレーションの実現に成功し、PCBs 処理施設的设计や操業条件の決定に有用な PCBs 気相拡散挙動に関する知見を示すことができた。

本研究により PCBs の気相拡散のための物理化学的データを体系的に取得し、その工学的な応用例として、PCBs 処理施設内の作業環境エリアを想定した PCBs 気相拡散シミュレーションを実現した。本研究にて実施した PCBs の気相拡散シミュレーションは PCBs の安全かつ確実な処理のためには極めて有効かつ重要な評価手法であり、今後、PCBs の全廃に向けて、PCBs 処理施設の建設・稼動が本格化してゆく中で、本研究により得られた物理化学的データや PCBs 気相拡散シミュレーション結果が PCBs 処理に係わる様々な分野で活用・応用されることが期待される。

論文審査結果の要旨

国内においては PCBs 廃棄物の処理計画が進んでいる一方で、PCBs の保管・収集・運搬などの移動過程や処理過程における PCBs の漏洩・揮発が懸念されており、PCBs 処理施設・プロセスの安全設計、作業従事者の安全衛生管理、処理施設周辺地域への環境アセスメント等の観点から、正確な PCBs の環境への拡散評価の実施が求められている。PCBs の環境への拡散予測には蒸気圧、水溶解度、オクタノール水分配係数など種々の物性データが必要不可欠であるが、PCB の毒性などから生じる取扱いに関する制約や経済的・時間的な制限から、これまで PCBs の物理化学パラメータに関しては十分な研究がなされていないのが現状である。

本論文は全7章で構成されている。第1章は総論であり、本研究の背景および目的を述べている。第2章では、クヌッセン拡散法を適用し、正確な PCB 混合物の蒸気圧を測定し、揮発実験後の分析データから PCBs の揮発挙動を明らかにした。第3章では、26種の純 PCBs 異性体の蒸気圧の測定を行い、蒸気圧にオルト効果があることを明らかにした。さらに高精度 DSC による比熱や融解熱の測定により混合加冷却液体の蒸気圧を求めた。第4章は、PCB 混合物の非理想性（理想溶液からの偏倚の度合い）について評価を行うため、主要異性体について混合物中の活量係数を測定導出している。これにより、PCBs 異性体の混合系において、より実態に即した PCBs の気相拡散評価を可能としている。さらに、第5章では、実測で得られた蒸気圧データを用いて、新規物性推算法である COSMO-RS 法による PCBs の平衡蒸気圧の推算精度について検討を行い、PCBs ならびにダイオキシン類などの POPs の物性推算への COSMO-RS 法の適用可能性を明らかにした。

第6章は、これまで測定、もしくは理論的に推定した熱力学データならびに拡散係数等の物理化学データを用い、PCBs 処理施設内外における PCBs 拡散シミュレーションを行い、実際の施設に設計や改良に大きな貢献をしている。

以上本論文は、PCBs の蒸気圧の測定ならびに理論的推定手法を確立し、またそのデータが環境動態調査、PCBs 処理施設・プロセスの安全設計などに非常に有用であることを示した。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。