— 論 文 —

(日本化学会誌, 1984, (8), p.1324~1329)

© 1984 The Chemical Society of Japan

多環芳香族炭化水素類の過冷却液体状態の蒸気圧
およびそれらの粉じんへの吸着現象

(1984 年 1 月 5 日 受理)

山崎 裕康*・桑田 一弘・久下 芳生

ガスクロマトグラフ法により, 17種類の多環芳香族炭化水素 (PAH) の 25°C における蒸気圧 $\{(P_1)_{25}\}$ および蒸発熱 $\{(\Delta H_1)_{25}\}$ を求めた。充填剤に Aporane C₈₇ を用い, 110~270°C の間で, 10°C ごとにノナデカン (C₁₉) の蒸気圧の対数に対して, C₁₉ の保持時間に対する PAH の保持時間の比の対数をプロットし, 傾き $\{(1-\Delta H_1/\Delta H_2)\}$ および切片 ($-C$) を求めた。ついで, $(1-\Delta H_1/\Delta H_2)$, $-C$ および 25°C における C₁₉ の蒸気圧, 蒸発熱 (ΔH_2) を用いて, 各 PAH の $(P_1)_{25}$ および $(\Delta H_1)_{25}$ を求めた。 $(P_1)_{25}$ および $(\Delta H_1)_{25}$ は, PAH の固体の蒸気圧および蒸発熱から理論的に推定した 25°C における過冷却状態の液体の蒸気圧 $\{(P_{liq})_{25}\}$ および蒸発熱 (ΔH_{liq}) とよく一致した。大気中における PAH 蒸気の粉じんへの吸着熱および気相中に存在する PAH と粉じん中に含まれている PAH の割合は, $(P_1)_{25}$ および $(\Delta H_1)_{25}$ を用いてうまく説明することができた。

1 緒 言

多環芳香族炭化水素 (以下 PAH と略記する) は発がん性をもつ環境汚染物質として古くから注目されており^{1)~3)}, 環境中における PAH の挙動を把握することは, 環境科学において重要な課題である。通常, 環境大気中の PAH の挙動は種々の物性値を用いて考察されている。たとえば, PAH の蒸気圧と蒸発熱は PAH の大気圏, 水圏, 土壌圏, 生物圏などのコンパートメント間の濃度分布^{4)~6)}, および大気中における PAH の粉じんへの吸着現象⁷⁾ を考察する場合の重要な物性値である。Mackay ら⁴⁾⁵⁾ は汚染物の各コンパートメント間の濃度分布についてフガシティーを用いて考察している。この中で, 常温で固体である物質の各コンパートメント間の濃度分布は, 固体の蒸気圧でなく過冷却状態の液体の蒸気圧を用いて考察する必要があると述べている。また, 一般に気体が固体表面に物理吸着する過程は液化に似ていると考えられている⁸⁾。したがって, 環境大気中における PAH の粉じんへ

の吸着現象⁷⁾ を考察する場合には, PAH は常温では固体であるが, 仮想的に液体として取り扱い, 過冷却状態におけるそれらの液体の蒸気圧および蒸発熱を用いることが有力ではないかと考えた。

PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧および蒸発熱は, それらの固体の蒸気圧および蒸発熱から推定値として求めることができる⁹⁾¹⁰⁾。PAH の固体の蒸気圧, 蒸発熱の測定結果についてはいくつかの報告^{11)~14)}があるが, 目的とする PAH の蒸気圧および蒸発熱がすべて測定されているわけではない。また, これまでに過冷却状態の液体の蒸気圧および蒸発熱を直接測定した報告はない。

本報では, 過冷却状態の液体の PAH の蒸気圧および蒸発熱をガスクロマトグラフ法で直接求める方法について検討した。ガスクロマトグラフ法で 25°C における PAH の蒸気圧および蒸発熱を求め, これらの結果を同温度における固体の PAH の蒸気圧および蒸発熱から理論的に求めた過冷却状態の液体の蒸気圧および蒸発熱と比較した。また, PAH の蒸発熱を大気中における PAH の粉じんへの吸着熱と対比し, 熱力学的観点から環境大気中の PAH の粉じんへの吸着現象について考察した。

大阪府公害監視センター, 537 大阪市東成区中道

- 1) R. E. Waller, *Brit. J. Cancer*, **6**, 8(1952).
- 2) 松下秀鶴, 江角凱夫, 山田都夫, *分析化学*, **19**, 951(1970).
- 3) M. Katz, T. Sakuma, A. Ho, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 909(1978).
- 4) D. Mackay, S. Paterson, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1006(1981).
- 5) D. Mackay, S. Paterson, *ibid.*, **16**, 654 A(1982).
- 6) D. Mackay, W. Y. Shiu, R. P. Sutherland, *ibid.*, **13**, 333(1979).
- 7) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto, *ibid.*, **16**, 189(1982).
- 8) S. Brunauer, "The adsorption of Gases and Vapors, Physical Adsorption", Vol. 1, Princeton University Press, N. J. (1945) p. 231.

- 9) S. H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 108(1979).
- 10) C. T. Chiou, D. W. Schmedding, M. Manes, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 4(1982).
- 11) R. S. Bradley, T. G. Cleasby, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1690.
- 12) H. Hoyer, W. Peperle, *Z. Elektrochem.*, **62**, 61(1958).
- 13) N. Wakayama, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2267(1967).
- 14) J. J. Murray, R. F. Pottie, C. Pupp, *Can. J. Chem.*, **52**, 557(1974).

2 理 論

2.1 PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧および蒸発熱の推定

温度 $T(K)$ における PAH の過冷却状態の液体の蒸気圧および蒸発熱は、同温度における PAH の固体の蒸気圧および蒸発熱から、次式によって推定値として求めることができる。すなわち、PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧および蒸発熱は、融解熱が求められている場合は (1), (2) 式から、融解熱が求められていない場合は (3), (4) 式から求められる⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾。

$$\Delta H_{liq} = \Delta H_{sol} - \Delta H_f \quad (1)$$

$$\ln P_{liq} = \ln P_{sol} + \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_m - T}{T T_m} \right) \quad (2)$$

$$\Delta H_{liq} \approx \Delta H_{sol} - 0.0135 T_m \quad (3)$$

$$\ln P_{liq} \approx \ln P_{sol} + 6.784 \left(\frac{T_m - T}{T} \right) \quad (4)$$

ここで、 ΔH_{liq} (kcal¹⁵⁾/mol) は温度 T における過冷却状態の液体の蒸発熱、 ΔH_{sol} (kcal/mol) は温度 T における固体の蒸発熱、 ΔH_f (kcal/mol) は融解熱、 P_{liq} は温度 T における過冷却状態の液体の蒸気圧、 P_{sol} は温度 T における固体の蒸気圧、 R はガス定数、 T_m は融点 (K) である。

2.2 ガスクロマトグラフ法による蒸気圧および蒸発熱の測定
任意の温度における試料物質の蒸気圧は (5) 式で与えられる¹⁶⁾。

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \ln P_2 + C \quad (5)$$

ここで、1 は試料、2 は基準物質であることを示しており、 P は蒸気圧、 ΔH は蒸発熱、 C は定数である。 $\Delta H_1/\Delta H_2$ は広い温度範囲で一定である¹⁶⁾¹⁷⁾ので、 $\Delta H_1/\Delta H_2$ と定数 C は (6) 式を用いて求めることができる¹⁶⁾。

$$\ln \left(\frac{R_{t1}}{R_{t2}} \right) = \left(1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \right) \ln P_2 - C \quad (6)$$

ここで、 R_t はガスクロマトグラム上の保持時間である。 $\ln P_2$ に対して $\ln (R_{t1}/R_{t2})$ をプロットすると、傾き $(1 - \Delta H_1/\Delta H_2)$ および切片 $(-C)$ の直線が得られる¹⁶⁾。

3 実 験

3.1 試 薬

PAH および基準物質であるノナデカン (以下 C_{19} と略記する) は市販の試薬をそのまま用いた。

3.2 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフは FID 付きヒューレットパッカード 5880 A 型、カラムはユニポート HP (60~80 メッシュ) に Aporane C_{87} を 10% 塗布したものを充填した内径 2 mm、長さ 1 m のステンレススチール製カラムを用いた。カラム温度 110~270°C の間で、10°C ごとに等温分析を行なった。各成分 1 mg/ml のベン

ゼン溶液 1~10 μ l をガスクロマトグラフに注入した。各成分の保持時間は見かけの保持時間からメタンの保持時間を差し引いたものとした。試料注入後約 300 分まで測定し、保持時間 0.2 分以上の値を用いた。

3.3 C_{19} の蒸気圧および蒸発熱の求め方

PAH の蒸気圧を測定するための基準物質には C_{19} を用いた。 C_{19} の 110~270°C 間の蒸気圧は Antoine 定数¹⁸⁾を用いて計算した。25°C における C_{19} (液体) の蒸気圧および蒸発熱は、Morecroft¹⁹⁾ の測定結果 (測定温度 33~55°C) から計算した。

3.4 25°C における PAH の蒸気圧および蒸発熱の求め方

110~270°C の間で、 C_{19} の蒸気圧の対数に対して、同温度における C_{19} に対する PAH の保持時間の比の対数をプロットし、(6) 式の傾き $(1 - \Delta H_1/\Delta H_2)$ と切片 $(-C)$ を求めた。25°C における各 PAH の蒸発熱は、傾き $(1 - \Delta H_1/\Delta H_2)$ と 25°C における C_{19} の蒸発熱 (21.8 kcal/mol) から求めた。ついで、 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 、 C および 25°C における C_{19} の蒸気圧 (5.32×10^{-5} mmHg²⁰⁾) の値を (5) 式に代入して、25°C における各 PAH の蒸気圧を求めた。

4 結 果

表 1 に 110~270°C における C_{19} の保持時間および C_{19} に対する各 PAH の保持時間の比を示す。表 1 の結果に基づいて、3.4 の方法で求めた (6) 式の傾き $(1 - \Delta H_1/\Delta H_2)$ 、切片 $(-C)$ および 25°C における各 PAH の蒸気圧、蒸発熱の計算結果を表 2 に示す。

5 考 察

5.1 液相の選定

ガスクロマトグラフに注入された試料成分の保持時間は、無極性の液相では試料成分の蒸気圧に反比例する。したがって、蒸気圧を測定するためには、できるだけ極性の小さい液相を選定する必要がある。本実験では、ガスクロマトグラフのカラム充填剤として、無極性の Aporane C_{87} を 60~80 メッシュのユニポート HP に 10% 塗布したものを使用した。液相の極性を示す指標として McReynolds 定数が用いられ、この値が小さい液相の極性は小さい。Aporane C_{87} は 250°C 以上で使用可能な液相の中では、最小の McReynolds 定数を示し、その値は 71 である²¹⁾。

5.2 熱力学的考察

(2), (4) 式から求めた 25°C における PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧 (以下 $(P_{liq})_{25}$ と略記する) の推定値を表 3 に示す。 $(P_1)_{25}$ は 25°C における PAH の固体の蒸気圧 (以下 $(P_{sol})_{25}$ と略記する) にくらべて大きい値を示し、アントラセン、クリセン、トリフェニレンなどの高融点の PAH では、 $\{(P_1)_{25}/(P_{sol})_{25}\}$ が 100 倍にも達する。一方、 $(P_1)_{25}$ と $(P_{liq})_{25}$ は近

18) F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Carnegie Press, Pittsburgh, Pennsylvania (1953) p. 373.

19) D. W. Morecroft, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 488(1964).

20) 1 mmHg $\approx$ 133.3 Pa.

21) J. W. Westcott, T. F. Bidleman, *J. Chromatogr.*, 210, 331(1981).

15) 1 kcal = 4184 J.

16) D. J. Hamilton, *J. Chromatogr.*, 195, 75(1980).

17) D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 841(1940).

Table 1 Relative retention times of polycyclic aromatic hydrocarbons relative to nonadecane

Temp. (°C)	$R_t^b)$	Compounds ^{a)}																
		Naph	BPhe	Acena	Flre	Ph	An	Fl	Py	BaFlre	BbFlre	BaAn	Ch	TPh	BbFl	BkFl	BePy	BaPy
270	0.380	* ^{c)}	*	*	0.644	1.22	1.27	2.81	3.42	4.17	4.32	8.07	8.32	8.26	18.6	18.8	22.9	23.8
260	0.503	*	*	0.438	0.600	1.13	1.19	2.69	3.29	4.10	4.19	8.06	8.32	8.30	19.1	19.2	23.8	24.6
250	0.650	*	*	0.405	0.567	1.11	1.15	2.70	3.31	4.17	4.29	8.41	8.67	8.67	20.5	20.7	25.7	26.7
240	0.875	*	*	0.373	0.527	1.06	1.10	2.64	3.25	4.16	4.28	8.57	8.87	8.85	21.6	21.9	27.2	28.2
230	1.18	*	0.200	0.338	0.481	1.01	1.06	2.64	3.25	4.24	4.34	8.93	9.29	9.22	23.4	23.5	29.6	30.7
220	1.63	*	0.185	0.315	0.456	0.960	1.00	2.58	3.21	4.24	4.37	9.21	9.54	9.50	24.9	24.8	31.4	32.8
210	2.31	*	0.164	0.286	0.418	0.919	0.967	2.57	3.16	4.24	4.44	9.48	10.0	9.80	27.0	27.2	33.8	35.4
200	3.30	0.0748	0.146	0.255	0.380	0.858	0.895	2.49	3.12	4.25	4.43	9.83	10.2	10.2	28.7	28.9	36.7	38.5
190	4.89	0.0627	0.129	0.228	0.344	0.805	0.843	2.43	3.08	4.28	4.44	10.2	10.6	10.5	31.1	31.3	39.8	41.9
180	7.30	0.0512	0.111	0.200	0.310	0.747	0.784	2.36	3.01	4.32	4.45	10.5	10.9	11.0	33.4	33.8	— ^{d)}	—
170	11.3	0.0425	0.0959	0.176	0.277	0.703	0.734	2.31	2.95	4.32	4.50	10.9	11.3	11.4	—	—	—	—
160	18.1	0.0348	0.0821	0.153	0.245	0.636	0.667	2.19	2.81	4.23	4.42	11.0	11.6	11.5	—	—	—	—
150	29.7	0.0279	0.0690	0.131	0.215	0.578	0.608	2.10	2.70	4.18	4.38	—	—	—	—	—	—	—
140	50.9	0.0221	0.0575	0.112	0.187	0.519	0.547	1.99	2.59	4.11	4.28	—	—	—	—	—	—	—
130	89.7	0.0173	0.0474	0.0937	0.160	0.462	0.490	1.89	2.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	166	0.0133	0.0385	0.0776	0.136	0.410	0.430	1.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
110	308	0.0101	0.0309	0.0635	0.114	0.369	0.386	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a) NaPh : Naphthalene, BPhe : Biphenyl, Acena : Acenaphthene, Flre : Fluorene, Ph : Phenanthrene, An : Anthracene, Fl : Fluoranthene, Py : Pyrene, BaFlre : Benzo[*a*]fluorene, BbFlre : Benzo[*b*]fluorene, BaAn : Benz[*a*]anthracene, Ch : Chrysene, TPh : Triphenylene, BbFl : Benzo[*b*]fluoranthene, BkFl : Benzo[*k*]fluoranthene, BePy : Benzo[*e*]pyrene, BaPy : Benzo[*a*]pyrene.

a) NaPh: Naphthalene, BPhe: Biphenyl, Acena: Acenaphthene, Flre: Fluorene, Ph: Phenanthrene, An: Anthracene, Fl: Fluoranthene, Py: Pyrene, BaFlre: Benzo[*a*]fluorene, BbFlre: Benzo[*b*]fluorene, BaAn: Benzo[*a*]anthracene, Ch: Chrysene, TPh: Triphenylene, BbFl: Benzo[*b*]fluoranthene, BkFl: Benzo[*k*]fluoranthene, BePy: Benzo[*e*]pyrene, BaPy: Benzo[*a*]pyrene.

b) R_t : Retention time of nonadecane in minutes.

c) *: The retention time is less than 0.2 min.

d) —: The retention time is more than 300 min.

Table 2 Vapor pressure and heat of vaporization at 25°C

Compd.	$1-\Delta H_1/\Delta H_2^a$	$-C^a$	P_1 (mmHg)	ΔH_1 (kcal/mol)
Naphthalene	0.409	-3.810	1.34×10^{-1}	12.9
Biphenyl	0.317	-2.858	2.09×10^{-2}	14.9
Acenaphthene	0.280	-2.197	7.57×10^{-3}	15.7
Fluorene	0.241	-1.683	3.06×10^{-3}	16.6
Phenanthrene	0.166	-0.656	5.28×10^{-4}	18.2
Anthracene	0.165	-0.607	4.95×10^{-4}	18.3
Fluoranthene	0.068	0.692	5.21×10^{-5}	20.4
Pyrene	0.051	0.970	3.34×10^{-5}	20.7
Benzo[<i>a</i>]fluorene	-0.002	1.445	1.23×10^{-5}	21.9
Benzo[<i>b</i>]fluorene	-0.006	1.490	1.14×10^{-5}	22.0
Benzo[<i>a</i>]anthracene	-0.084	2.521	1.88×10^{-6}	23.7
Chrysene	-0.087	2.570	1.73×10^{-6}	23.8
Triphenylene	-0.088	2.570	1.71×10^{-6}	23.8
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	-0.193	3.921	1.58×10^{-7}	26.1
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	-0.193	3.929	1.56×10^{-7}	26.1
Benzo[<i>e</i>]pyrene	-0.209	4.214	1.01×10^{-7}	26.4
Benzo[<i>a</i>]pyrene	-0.214	4.275	9.03×10^{-8}	26.5

a) $(1-\Delta H_1/\Delta H_2)$ and $-C$: Constants in equation (6), $\ln(R_{t1}/R_{t2}) = (1-\Delta H_1/\Delta H_2) \ln P_2 - C$.

Table 3 Vapor pressures at 25°C estimated from literatures

Compd.	$(P_{liq})_{25}$ (mmHg) ^{a)}	$(P_{sol})_{25}$ (mmHg)	ΔH_f (kcal/mol)	mp (K)
Naphthalene	2.72×10^{-1} ^{b)} , 1.41×10^{-1} ^{c)} 2.62×10^{-1} ^{d)}	8.10×10^{-2} ^{b)} , 4.19×10^{-2} ^{c)} 7.80×10^{-2} ^{d)}	4.61 ^{f)}	353.2
Biphenyl	2.63×10^{-2} ^{b)}	9.71×10^{-3} ^{b)}	4.43 ^{f)}	344
Acenaphthene	7.67×10^{-3} ^{c)} , 1.04×10^{-2} ^{d)}	1.58×10^{-3} ^{c)} , 2.15×10^{-3} ^{d)}	4.87 ^{g)}	369.2
Fluorene	4.39×10^{-3} ^{b)} , 3.97×10^{-3} ^{d)}	6.64×10^{-4} ^{b)} , 6.00×10^{-4} ^{d)}	4.80 ^{h)}	389
Phenanthrene	7.77×10^{-4} ^{b)} , 5.54×10^{-4} ^{d)}	1.70×10^{-4} ^{b)} , 1.21×10^{-4} ^{d)}	4.45 ^{f)}	374
Anthracene	5.81×10^{-4} ^{b)} , 5.62×10^{-4} ^{d)}	6.23×10^{-5} ^{b)} , 6.03×10^{-5} ^{d)}	6.89 ^{f)}	489.2
Fluoranthene	3.54×10^{-5} ^{c)} , 6.51×10^{-5} ^{d)}	5.04×10^{-6} ^{c)} , 9.23×10^{-6} ^{d)}		384
Pyrene	5.75×10^{-5} ^{b)} , 2.18×10^{-5} ^{c)} 3.90×10^{-5} ^{d)}	6.64×10^{-6} ^{b)} , 2.50×10^{-6} ^{c)} 4.50×10^{-6} ^{d)}	4.20 ^{f)}	429
Benzo[<i>a</i>]anthracene	1.12×10^{-6} ^{c)} , 2.43×10^{-6} ^{e)} 4.52×10^{-6} ^{d)}	5.22×10^{-8} ^{c)} , 1.13×10^{-7} ^{e)} 2.10×10^{-7} ^{d)}		433
Chrysene	1.19×10^{-6} ^{c)}	6.39×10^{-9} ^{c)}		528
Triphenylene	9.30×10^{-7} ^{c)}	1.78×10^{-8} ^{c)}		472
Benzo[<i>e</i>]pyrene	1.83×10^{-7} ^{e)}	5.68×10^{-9} ^{e)}		451
Benzo[<i>a</i>]pyrene	1.70×10^{-7} ^{e)}	5.63×10^{-9} ^{e)}		448

$(P_{liq})_{25}$: Vapor pressure at 25°C in supercooled liquid. $(P_{sol})_{25}$: Vapor pressure at 25°C in solid.
 ΔH_f : Heat of fusion.

a) Calculated by equation (2) or (4). b) Reference 12). c) Reference 11). d) Reference 22).
e) Reference 14). f) Reference 10). g) Reference 23). h) Reference 24).

い値を示すものが多く、とくに縮合環数4以下のPAHでは $(P_1)_{25}$ と $(P_{liq})_{25}$ がほとんど一致している。このことから、本報で求めたPAHの蒸気圧の値は過冷却状態の液体の蒸気圧であると考えられる。また、 $(P_{sol})_{25}$ はフェナントレンおよびアントラセン、あるいはベンゾ[*a*]アントラセン、クリセンおよびトリフェニレンなどの異性体間において大きく異なるが、 $(P_1)_{25}$ はほぼ同じ値を示している。

(1), (3) 式から求めた PAH の過冷却状態における液体の蒸発熱 (以下 (ΔH_{liq}) と略記する) の推定値を表4に示す。 $(\Delta H_1)_{25}$ と (ΔH_{liq}) はベンゾ[*e*]ピレンおよびベンゾ[*a*]ピレン以外の PAH についてはほぼ一致した。

5.3 大気中における PAH の粉じんへの吸着現象の考察

環境大気中において、PAH は気相中および粉じん中に存在しており⁷⁾²⁵⁾²⁶⁾、粉じん中の PAH は粉じんに物理吸着していると考えられている⁷⁾。Mackay ら⁴⁾は、常温で固体である物質の粉じん上における吸着脱離現象は、固体の蒸気圧ではなく過冷却状

22) W. J. Sonnefeld, W. H. Zoller, W. E. May, *Anal. Chem.*, **55**, 275(1983).

23) K. W. Sadowska, G. B. Stepniska, W. M. Recko, *Przem. Chem.*, **48**, 282(1969).

24) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典”, Vol.8 共立出版(1963) p. 31.

25) W. Cautreel, K. V. Cauwenberghe, *Atmos. Environ.*, **12**, 1133(1978).

26) 林 久緒, 島田ひろ子, 石田哲夫, 永田正信, 行方源六, 第21回大気汚染学会講演要旨集, p. 355(1980).

Table 4 Heats of vaporization estimated from literatures

Compd.	ΔH_{liq} (kcal/mol) ^{a)}	ΔH_{sol} (kcal/mol)
Naphthalene	12.7 ^{b)} , 11.9 ^{c)} , 13.5 ^{d)}	17.3 ^{b)} , 16.5 ^{c)} , 18.1 ^{d)}
Biphenyl	15.1 ^{b)}	19.5 ^{b)}
Acenaphthene	14.6 ^{c)} , 12.6 ^{d)}	19.5 ^{c)} , 17.5 ^{d)}
Fluorene	15.0 ^{b)} , 16.4 ^{d)}	19.8 ^{b)} , 21.2 ^{d)}
Phenanthrene	16.2 ^{b)} , 18.3 ^{d)}	20.7 ^{b)} , 22.7 ^{d)}
Anthracene	17.5 ^{b)} , 15.0 ^{d)}	24.3 ^{b)} , 21.9 ^{d)}
Fluoranthene	19.3 ^{c)} , 15.0 ^{d)}	24.5 ^{c)} , 20.2 ^{d)}
Pyrene	18.2 ^{b)} , 19.8 ^{c)} , 17.6 ^{d)}	22.4 ^{b)} , 24.0 ^{c)} , 21.8 ^{d)}
Benz[<i>a</i>]anthracene	22.8 ^{c)} , 21.3 ^{e)}	28.6 ^{c)} , 27.1 ^{e)}
Chrysene	21.9 ^{c)}	29.0 ^{c)}
Triphenylene	21.8 ^{c)}	28.2 ^{c)}
Benzo[<i>e</i>]pyrene	22.4 ^{e)}	28.5 ^{e)}
Benzo[<i>a</i>]pyrene	22.2 ^{e)}	28.3 ^{e)}

ΔH_{liq} : Heat of vaporization in supercooled liquid. ΔH_{sol} : Heat of vaporization in solid.

See Table 3 for the values of heat of fusion and melting point.

a) Calculated by equation (1) or (3). b) Reference 12). c) Reference 11). d) Reference 22). e) Reference 14).

態の液体の蒸気圧を用いて考察する必要があると述べている。また、蒸気が固体表面に物理吸着する過程は液化の過程に似ており、一般に吸着熱は液化熱に近い値を示す。したがって、環境大気中における PAH の粉じんへの吸着現象は、PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧および蒸発熱によって、うまく説明できるのではないかと考えた。

表 5 に実際の大气で測定した気相中および粉じん中の PAH 量から求めた PAH の粉じんへの吸着熱を示す⁷⁾。表 2, 4 および 5 から明らかなように、PAH の粉じんへの吸着熱は $(\Delta H_1)_{25}$ に近い値を示した。また林ら²⁶⁾は大気中におけるベンゾ[*a*]アントラセンとクリセンの気相中濃度に対する粉じん中濃度の比はほぼ等しいと報告している。ベンゾ[*a*]アントラセンの $(P_{sol})_{25}$ はクリセンの $(P_{sol})_{25}$ の約 10 倍であるが、両者の $(P_1)_{25}$ はほぼ等しい。したがって、大気中におけるベンゾ[*a*]アントラセンとクリセンの気相中濃度に対する粉じん中濃度の比がほぼ等しいことは、 $(P_1)_{25}$ を用いてうまく説明し得る。

以上のように、大気中における PAH 蒸気の粉じんへの吸着現象および気相中に存在する PAH と粉じん中に含まれている PAH の割合は、PAH の過冷却状態における液体の蒸気圧、蒸発熱を用いてうまく説明することができると考えられる。

6 結 語

ガスクロマトグラフ法によって、17 種類の PAH の 25°C における蒸気圧および蒸発熱を求めた。これらの値は、固体の蒸気圧および蒸発熱から理論的に推定した 25°C における過冷却状態

Table 5 Heats of adsorption on the suspended particulate matter in the ambient air

Compd.	ΔH_a (kcal/mol) ^{a)}
Phenanthrene	18.8
Anthracene	
Fluoranthene	20.3
Pyrene	19.4
Benzo[<i>a</i>]fluorene	20.8
Benzo[<i>b</i>]fluorene	
Benz[<i>a</i>]anthracene	26.7
Chrysene	
Triphenylene	26.1
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	22.3
Benzo[<i>e</i>]pyrene	
Benzo[<i>a</i>]pyrene	

a) ΔH_a : Heat of adsorption of PAHs on the suspended particulate matter. See reference 7).

の液体の蒸気圧および蒸発熱とよく一致した。大気中における PAH 蒸気の粉じんへの吸着現象および気相中に存在する PAH と粉じん中に含まれている PAH の割合は、本報で求めた PAH の蒸気圧、蒸発熱を用いてうまく説明することができた。

終りに、本研究に対して懇切な御指導をいただいた大阪府立大学工学部窪川 裕教授、貴重な御助言をいただいた大阪府公害監視センター杉前昭好博士、辻野喜夫氏に深く感謝いたします。

Determination of Vapor Pressure of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Supercooled Liquid Phase and Their Adsorption on Airborne Particulate Matter

Hiroyasu YAMASAKI*, Kazuhiro KUWATA and Yoshio KUGE

*Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture ;
Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi 537 Japan*

Relative retentions of 17 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to nonadecane (R_{t1}/R_{t2}) were determined by isothermal gas chromatography on an Aporane C₈₇ column at every 10°C from 110 to 270°C. The relative heat of vaporization of PAHs ($\Delta H_1/\Delta H_2$) was obtained by plotting $\ln(R_{t1}/R_{t2})$ against logarithm of the vapor pressures of nonadecane ($\ln P_2$). Then, the vapor pressure $\{(P_1)_{25}\}$ and the heat of vaporization $\{(\Delta H_1)_{25}\}$ of each PAH at 25°C in the supercooled liquid phase were calculated from these results using the absolute vapor pressure and the heat of vaporization of nonadecane (ΔH_2) at 25°C (equations 5, 6). The $(P_1)_{25}$ and $(\Delta H_1)_{25}$ values thus determined agreed with those calculated from the vapor pressure and the heat of vaporization at 25°C in the solid phase (Tables 3, 4). The behavior of PAHs in the atmospheric environment such as adsorption of PAHs on particulates, and the ratios of PAHs in the vapor phase to those in the particulate phase, were well explained on the basis of $(P_1)_{25}$ and $(\Delta H_1)_{25}$ values in the supercooled liquid phase (Table 5).