

令和元年6月14日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02988

研究課題名(和文) 大気放出される数百種の未規制有害物質の一斉分析手法開発と継続モニタリング

研究課題名(英文) Simltaneous analysis method and contiuous monitoring of hundreds of toxic chemicals released into atomosphere

研究代表者

亀屋 隆志 (KAMEYA, Takashi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：70262467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気汚染が懸念される約500種類の化学物質について、第1に、半・難揮発性物質の高感度化捕集方法の開発と回収率の向上策の検討を行った。第2に、カルボニル化合物の一斉分析条件を検討した。第3に、半・難揮発性物質とカルボニル化合物の大気中濃度継続モニタリングや自動車・バイク等の排気ガス測定を行った。これによって得られるデータをもとに、第4に、半・揮発性物質およびカルボニル化合物による大気汚染の状況を調べた。検出頻度や検出濃度をはじめ、物質間での検出状況の相関性や、時間的変動や気象条件等による検出濃度への影響、PRTR大気排出量との比較を行い、観測地点での汚染の特徴や発生源の考察を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有害化学物質の環境排出量の90%以上の排出先となっている大気環境に着目し、約500種類に及ぶ半・難揮発性物質に加え、環境中でも生成するアルデヒド類やケトン類などのカルボニル化合物を対象に、大気環境中での包括的な一斉分析を実施したものであり、希少なデータを提示することができた。また、道路近傍や自動車・バイクなどの移動体、工場等発生源近傍、一般住宅地域など、発生源の把握に参考となる希少なデータを提示することができた。これらのデータ収集手法に目途が立ったことで、大気環境中の未規制化学物質の科学的なばくろ評価が進み、環境リスク最小化に向けた化学物質管理の効率的な施策展開が可能になると考えられた。

研究成果の概要(英文)：First of all, we investigated the development of a highly sensitive collection method and a recovery improvement method for about 500 kinds of semi- and non-volatile chemicals concerned about air pollution. Second, we investigated a conditions of simultaneous analysis for carbonyl compounds. Third, we investigated the continuous monitoring of atmospheric concentrations and measurement of exhaust gases from automobiles and motorcycles, etc. for semi- and low volatile chemicals and carbonyl compounds. Fourth, based on the data obtained by these approaches, the situation of air pollution by semi-volatiles and carbonyl compounds was analyzed. The detection frequency and concentration were discussed their time variability, the relation between weather conditions, PRTR atmospheric release amounts and the emmission source and so on.

研究分野：環境保全のための化学物質管理

キーワード：化学物質管理 未規制有害物質 一斉分析 環境モニタリング 大気環境 PRTR

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 化学物質は、使用、排出によって環境中への悪影響が懸念される物質も多く存在するため、環境中における化学物質の存在状況をモニタリングによって把握していくことが求められているが、多種多様であるため、より多くの物質を一斉に測定できる技術が必要とされている。事業所等からの化学物質の環境中への排出量等に関する PRTR 情報をみても、大気中には未規制の有害化学物質が多数存在すると考えられるが、多数の物質を効率的に測定する方法は確立されておらず、大気中での存在状況が把握されている有害化学物質は一部に限られている。

(2) 近年、半揮発性物質 (SVOC) を①性能評価された GC-MS と②保持時間 DB、③質量スペクトル DB および④検量線 DB を用いて一斉分析し、自動同定・定量する手法 (GC-MS AIQD-DB 法) が開発されており、約 1000 物質の一斉把握が技術的に可能になっている。しかし、環境リスクの懸念から PRTR 対象物質や有害大気汚染のおそれがある物質などとしてリストアップされている未規制物質については、その応用が進んでいない。特に、半揮発性物質 (SVOC) を高感度に検出しようとする場合、一定期間にわたる捕集時間が必要となるが、捕集時におけるロスが生じ、回収率が低下することが示唆されている<sup>①②</sup>。特に、実大気サンプリングを行った際には環境中のオゾンによって目的物質の分解が起こる<sup>③④</sup>ことが示されており、回収率低下が懸念される。SVOC 以外にも、大気中には光化学反応によって二次生成するアルデヒド類やケトン類などのカルボニル化合物もたくさんの種類が検出され、その環境リスクが懸念されている。

### 2. 研究の目的

本研究では化管法対象物質と有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質を対象として、環境中での存在状況を効率的に把握できるようにすべく、下記の内容を目的とした。

- (1) 半揮発性物質の高感度化捕集方法の開発と回収率の向上策の検討
- (2) カルボニル化合物の一斉分析条件の検討
- (3) 未規制物質の大気中濃度の継続モニタリングデータの蓄積と解析
- (4) 未規制物質の自動車・バイク等の排気ガス測定データの蓄積と解析

### 3. 研究の方法

#### (1) 大気中半揮発性有機化合物 (SVOC) の捕集分析方法の高感度化

SVOC を吸着樹脂カートリッジと活性炭カートリッジによって捕集する方法を採用した。コンディショニングしたカートリッジをミニポンプに連結接続し、大気を捕集した。サンプリング後、窒素ガスを通気して水分を除去した。脱離方向に上向流でアセトンを通液し、脱離液に 35°C の湯浴下で窒素ガスを吹き付けて濃縮し、最終液量を 1mL として分析に供した。大気中の SVOC は 1 ng/m<sup>3</sup>~0.1 µg/m<sup>3</sup> の範囲で定量されている事例が数多くある。本研究では、目標定量下限を 0.02µg/m<sup>3</sup> に設定した。この 0.02 µg/m<sup>3</sup> という値は、大気汚染に関連する法律の環境基準値の最小値 (ノルマル吉草酸:0.0009 ppm=3.8 µg/m<sup>3</sup>:悪臭防止法) よりも約 1/100 低い濃度レベルまで測定可能とするために設定した値である。各物質の最小検量点での定量限界が大気中換算で 0.02 µg/m<sup>3</sup> となるように必要捕集量を定めた。これにより、瞬時流量を従来法の 0.69 L/min から 1.0 L/min へ (1.5 倍)、捕集期間を 1 日から 7 日間へ (7 倍)、サンプル濃縮時の最終液量を 1.0 mL から 0.4 mL へ (2.5 倍) に変更し、分析感度を 25 倍に高感度化することを検討した。

#### (2) 大気中半揮発性有機化合物の回収率の向上策

捕集された物質のロスの原因となる大気中オゾン除去するため、前段にオゾンスクラバー、中段に吸着樹脂、後段に活性炭のカートリッジを連結して通気した。また、高湿度時には水分が凝縮して捕集を妨害し、オゾンスクラバー内のヨウ化カリウムの潮解も懸念されたため、加温装置を用いて周囲温度 +10~15°C に加熱しながら、対象物質の添加回収率実験を行った。

#### (3) カルボニル化合物の一斉分析条件の検討

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは、年平均値で 2 µg/m<sup>3</sup> 程度で検出された事例<sup>⑤</sup>がある。本研究では、1 µg/m<sup>3</sup> の濃度で大気中に存在した場合に LC-MS/MS で十分な感度で測定できるように大気吸引量を 1m<sup>3</sup> と設定した。前段にオゾンスクラバーを、後段に DNPH 反応捕集カートリッジを直列連結し、24 時間で 1m<sup>3</sup> の大気を捕集した。高湿度時に水分が凝縮して捕集を妨害し、オゾンスクラバー内のヨウ化カリウムの潮解も懸念されたため、加温装置で周囲温度 +10~15°C に加熱しながら対象物質の添加回収率実験を行った。また、強い変異原性やオゾンより分解されやすく誘導体の安定性が低い DNPH の代替候補として、近年開発された 0-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン (CNET) による誘導体化捕集を比較検討した。

#### (4) 半揮発性物質とカルボニル化合物の大気中濃度継続モニタリング

対象物質は、半揮発性物質については、化管法対象物質および大気汚染防止法の有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質のうち GC-MS で一斉分析可能な計 319 物質 (BSTFA 試薬を用いた誘導体化により分析可能な 14 物質を含む) とした。カルボニル化合物については、DNPH 誘導体化法の対象物質のうち、入手可能な試薬に含まれる 12 種とした。サンプリングは、秋田県 (由利本荘市)、茨城県 (つくば市)、東京都 (世田谷区、江東区、北区)、神奈川県 (横浜市、

大磯町)、静岡県(静岡市)、滋賀県(草津市)、岡山県(岡山市)、鳥取県(米子市)、福岡県(久留米市)、長崎県(長崎市)、鹿児島県(鹿児島市)の計14地点でご協力をいただいた。

#### (5) 自動車・バイク等の排気ガス測定

調査対象車種は二輪車が15台(50ccが8台、125ccが2台、250ccが3台、400ccが1台、1600ccが1台)、軽自動車(660cc)が1台、小型トラック(2000cc)が1台とした。

エンジンを1~2分程度暖気後、コンディショニング済みの吸着樹脂、後段に活性炭のカートリッジを連結してアイドリング時の排気ガスを捕集した。捕集の際はカートリッジに接続したテフロンチューブを車体のマフラー内に挿入し、外気を混入させないようにした。また、走行時についても、高負荷の登り坂と低負荷の平坦な道を走行時の排気ガスを捕集した。

### 4. 研究成果

#### (1) 大気中半揮発性有機化合物(SVOC)の捕集分析方法の高感度化

本研究では、大気中SVOCを0.02 µg/m<sup>3</sup>以下の極低濃度のレベルで分析を可能とするために、大気捕集流量を0.69 L/minから1.0 L/min(1.5倍)へ、捕集期間を1日から7日間(7倍)へ、サンプル濃縮時の最終液量を1.0 mLから0.4 mL(2.5倍)へ変更し、従来法に比較へ25倍に高感度化を図った。本研究の捕集装置および方法は、捕集カートリッジが市販品であり、ミニポンプも操作が容易で低流量では騒音も小さい。この高感度化法により、測定対象のSVOCの定量下限値(LOQ)が大幅に低減できた。従来法におけるLOQと高感度化法におけるLOQの変化を図1に示す。従来法ではLOQが0.01 µg/m<sup>3</sup>~0.1 µg/m<sup>3</sup>の範囲にある物質が全物質中約50%を占めていたが、高感度化法では、LOQが~0.001 µg/m<sup>3</sup>と低濃度まで測定できる物質が新たに加わり、対象物質のうち約90%の物質のLOQが0.01 µg/m<sup>3</sup>以下とすることができた。

#### (2) 大気中半揮発性有機化合物(SVOC)の回収率の向上策

大気中共存オゾンを経過スクラバーを用いて除去しながら大気を通気した系列と、オゾンスクラバーを用いずに大気を通気した系列で回収率を比較した。環境省の「化学物質環境実態調査実施の手引き<sup>6)</sup>」において毎回の回収率試験を必要としないとする回収率70%~120%を目途とした。図2の結果から、オゾンスクラバーを付けたところ回収率が70%以下であった23物質の回収率が10%以上増加した。一方、オゾンスクラバーで大気中の20ppb程度のオゾン除去しても、回収率が変化しない物質も存在し、物質による差が大きいことがわかった。

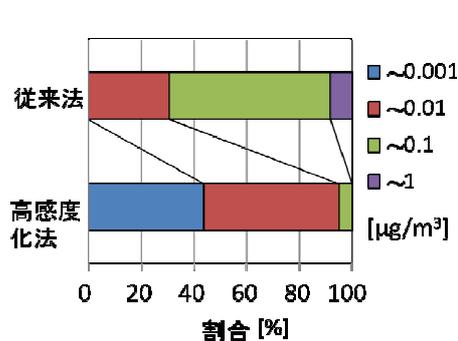


図1 従来法と高感度化法のLOQ比較

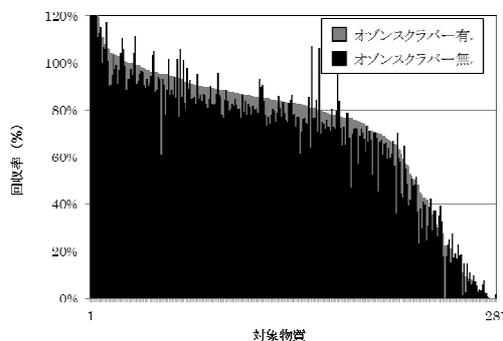


図2 オゾンスクラバーの有無による回収率比較

#### (3) カルボニル化合物の一斉分析条件の検討とモニタリングデータの蓄積および解析

CNET誘導体法とDNPH誘導体法による回収率の比較を行った結果を表1に示す。検量線が得られなかったホルムアルデヒドを除く11物質で回収率が改善された。このCNET誘導体法による2地点でのサンプリング結果を表1に示す。アクロレインは両地点でエコケミストリー研究会の大気管理参考濃度<sup>8)</sup>および米国環境保護庁(USEPA)の参考暴露濃度(RfC値)<sup>9)</sup>を超過し、2-ブタノンも両地点でRfC値を超過した。アクロレインは2001~2016年度にPRTR排出量の届出があり、2016年度は大気排出量114 kg/年と移動体PRTR届出外排出量372,162 kg/年があり、環境省調査でも21地点63サンプルで0.02~0.5 µg/m<sup>3</sup>で検出され、大阪市のCNET誘導体法による調査でも0.04~0.49 µg/m<sup>3</sup>の濃度で検出されている<sup>7)</sup>。2-ブタノンは環境省調査でも1995年13地点で0.5~16 µg/m<sup>3</sup>で検出されている。なお、ホルムアルデヒドやプロピオンアルデヒドには、サンプリングごとに検出濃度にやや大きなばらつきがみられたが、その他の物質は1オーダー程度のばらつき範囲内にあり、月ごとや季節ごとの大きな濃度変動は見られなかった。

#### (4) 半揮発性物質(SVOC)の大気中濃度継続モニタリングデータの蓄積と解析

各地点3~6回サンプリングを行い、計43回のサンプリングで検出された物質数を表2に示す。315物質中で検出物質数は19~89物質と大きくばらついた。全地点で検出された累計物質数をみると、196物質(62%)がいずれかの地点あるいはいずれかのサンプリングで検出されたことから、本研究の一斉分析法を活用すれば化管法対象や有害大気汚染物質となる可能性があるSVOCのかなりの割合を網羅的に分析できることが明らかになった。

全地点の全サンプリングにおいて検出された高頻度検出物質は3物質（エチルベンゼン、ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)ペルオキシド、ベンズアルデヒド）であり、平均検出濃度は0.45, 0.62, 0.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの物質を環境省のエコ調査と比較すると、ベンズアルデヒドは2016年度に12点中6地点で0.25~0.57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で検出されたが、エチルベンゼンとビス(1-メチル-1-フェニルエチル)ペルオキシドは大気調査事例が存在しないことがわかった。また、各地点ごとに毎回のサンプリングで検出された高頻度検出物質は13~34物質であった。

また、大気管理参考濃度<sup>⑧</sup>を超過した事例のある物質は4物質（2,6-ジニトロトルエン、3,4-ジニトロトルエン、2,6-ジ-ターシャリブチル-4-クレゾール、ヘキサメチレン=ジイソシアネート）であったが、一度超過しても他のサンプリングでは懸念のないレベルであった。これらの物質は環境省の調査結果においてもほぼ懸念のないレベルであったが、ヘキサメチレン=ジイソシアネートについては、若干超過している事例もあった。なお、高濃度・高頻度検出されるSVOCについては、エチルベンゼン以外は検出濃度に1オーダー程度のばらつきがみられたが、月ごとや季節ごとによる大きな濃度変動は見られなかった。

表1 CNET 誘導体法とDNPH 誘導体法による回収率およびCNET 誘導体法による検出濃度

化合物名	DNPH 回収率[%]	CNET 回収率[%]	横浜市 保土ヶ谷区 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	東京都 北区 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	大気管理 参考濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	USEPA RFC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
ホルムアルデヒド	55	-	-	-	0.40	-
アセトアルデヒド	34	104	6.15	2.77	19.0	9
アクロレイン	2	49	0.32	0.23	0.02	0.02
プロピオンアルデヒド	69	91	0.85	0.50	-	8
クロトンアルデヒド	20	43	0.19	0.074	-	-
メタクロレイン	62	86	0.11	0.032	-	-
2-ブタノン	52	99	6.59	7.13	-	5
ブチルアルデヒド	42	81	1.20	-	-	-
ベンズアルデヒド	73	88	0.27	0.21	-	-
バレールアルデヒド	67	92	0.31	0.099	-	-
m-トルアルデヒド	153	76	0.042	0.031	-	-
ヘキアルデヒド	170	94	0.84	0.34	-	-

※大気管理参考濃度はエコケミストリー研究会<sup>⑧</sup>、RFCはUSEPA<sup>⑨</sup>による値。

表2 地点ごとの各サンプリングでの検出物質数

地点	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
由利本荘市	63	69	47	-	-	-
つくば市	73	48	57	-	-	-
長崎市	67	35	24	-	-	-
世田谷区	71	51	25	-	-	-
江東区	49	58	79	-	-	-
北区	58	75	82	-	-	-
大磯町	89	63	60	67	66	68
静岡市	61	61	19	-	-	-
草津市	64	53	25	-	-	-
岡山市	48	58	71	-	-	-
米子市	76	59	55	-	-	-
久留米市	75	62	54	-	-	-
鹿児島市	52	69	61	56	-	-

#### (5) 自動車・バイク等の排気ガス測定データの蓄積と解析

各車種で検出された物質の総濃度は、2ストロークエンジン車種が高濃度を示した（図3）。次に、二輪車の製造年度による違いを図4に示した。二輪車の排気ガス規制は2006~2007年に98年規制と比較して、炭化水素類は2.00g/km→0.30g/kmと大幅強化された。しかし、4ストローク車は規制適用前後でも排気ガス濃度に大差なく、エンジンタイプが排気ガス中濃度に大きな影響を与えていることが明らかになった。また、酸化触媒の有無や種類による違いを図5に、排気量による違いを図6に示した。いずれも排気ガス濃度に差は見られず、二輪車排気ガス中の対象物質の濃度に影響を与える大きな要因はエンジンタイプであることが明らかとなった。

物質ごとの検出濃度の違いを図7に示す。アイドリング時の二輪車から半数試料以上でLOQより高い濃度で検出された物質を中央値順に示した。検出濃度レベルは2014年製の軽自動車と比べて1~3オーダー程度高く、二輪車の排気ガス濃度が高いことが明らかとなった。一方で、2007年製の小型トラックは二輪車と同等の濃度レベルであった。

また、検出濃度とPRTR届出外推計量(年間, 全国)を比較して図8に示す。二輪車排気ガス中で高濃度検出されたキシレンや1,2,4-トリメチルベンゼンエチルベンゼン等はいずれも自動車・二輪車からのPRTR届出外推計対象物質であった。一方で、PRTR推計対象のクメンの中央値より高濃度で検出されたPRTR推計対象外の物質が8物質あり、プロピオンアルデヒドは自動車・二輪車から年間数百トン排出されるアクロレインやベンズアルデヒドと同レベルで検出され、ナフタレンは年間数千トンのスチレンや1,3,5-トリメチルベンゼンと同レベルで検出されたことから、ナフタレンは、現在のPRTR届出・届出外排出量456トンに対し、現在推計されていない移動体からの排出量が無視できない大きさであることが明らかになった。

アイドリング時と走行時の検出有無や検出濃度レベルを比較して図9に示した。走行時(=高負荷時)には検出濃度が増加傾向であったが、ホルムアルデヒドやアクロレインなどアイドリング時にも走行時と同等の濃度レベルである物質も存在した。また、冬季に外気に8時間程度触れて冷えた二輪車のエンジン始動直後の排気ガスと、3分間アイドリングしてエンジンを暖気した排気ガスで検出物質を比較して図10に示した。暖気の効果は物質により異なったが、先述したアイドリング時と走行時との比較に比べれば検出濃度に大差は生じなかった。

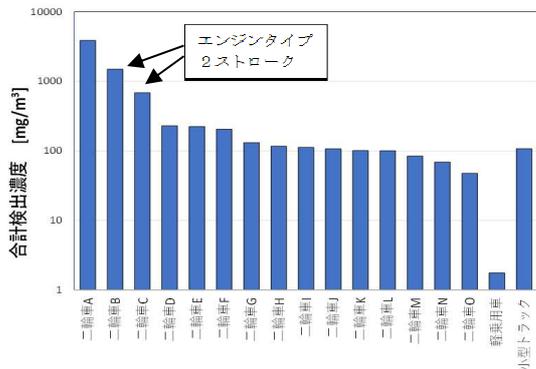


図3 調査対象車種による検出濃度の違い

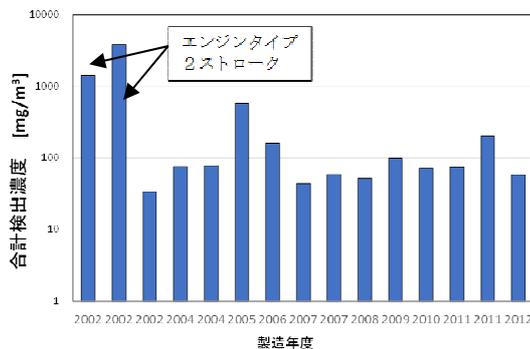


図4 製造年度による検出濃度の違い(二輪車)

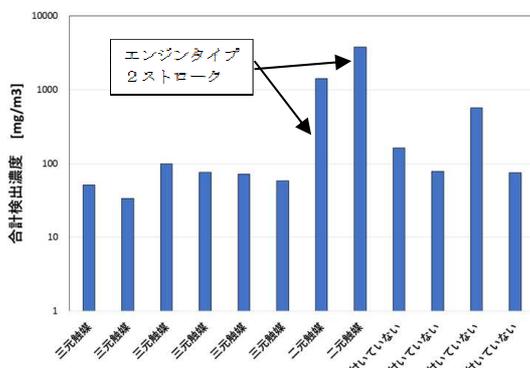


図5 触媒による検出濃度の違い(二輪車)

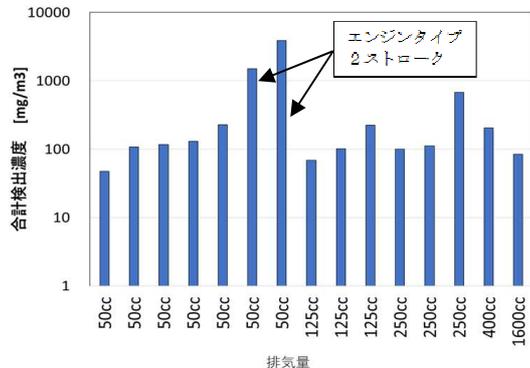


図6 排気量による検出濃度の違い(二輪車)

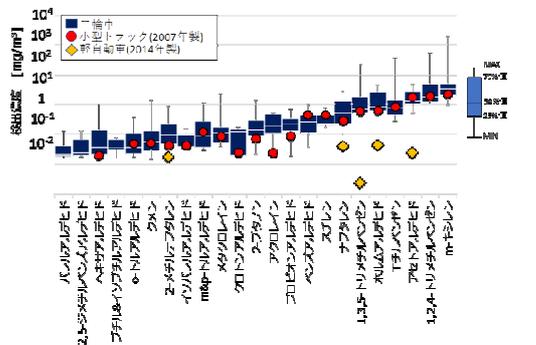


図7 各物質の検出濃度レベル(二輪車中央値昇順)

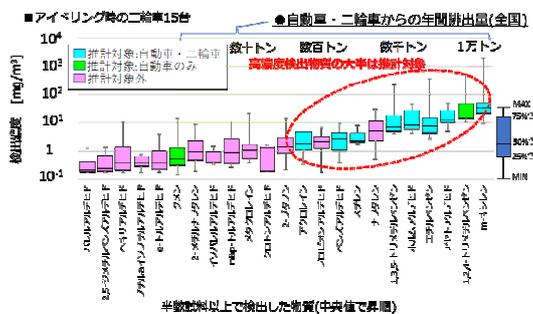


図8 二輪車の濃度レベルとPRTR排出量

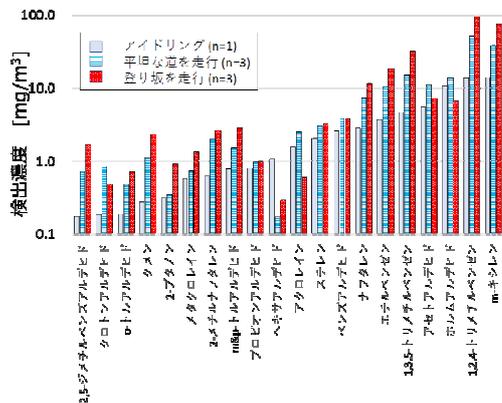


図9 アイドリング時と走行時の検出濃度

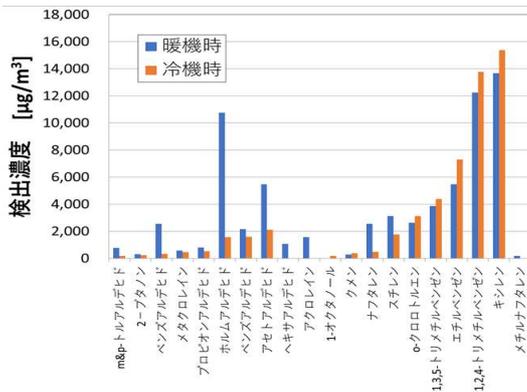


図10 エンジンの暖気状態による検出濃度

<引用文献>

- ① Lisa Melymuk, Pernilla Bohlin-Nizzetto, Roman Prokeš, Petr Kukučka, Jana Klánová, Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks, Environmental pollution, 217 (2016), p97-p106.
- ② J.N. Pitts Jr., H.R. Paur, B. Zielinska, Z. Arey, A.M. Winer, T. Ramdahl, V. Mejia, Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and POM with ozone, Chemosphere, 15 (1986), pp. 675-685
- ③ Manolis Tsapakis et al, Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling, Atmospheric Environment, Volume 37, Issue 35, November 2003, Pages 4935-4944
- ④ Y. Liu et al, Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact, Chemosphere, Volume 62, Issue 11, March 2006, Pages 1889-1898
- ⑤ 神奈川県環境科学センター、神奈川の大气汚染 有害大气汚染物質等、<http://www.pref.kanagawa.jp/docs/b4f/taikiosen/index.html>
- ⑥ 環境省、化学物質環境実態調査実施の手引き、3.4 添加回収試験、pp.85、<https://www.env.go.jp/chemi/anzen/chosa/tebiki-h20.pdf>
- ⑦ 上堀美知子、今村清、服部幸和、坂東博、大阪市内大気環境におけるアクロレイン等アルデヒド類の挙動、Journal of Environmental Chemistry Vol.18, No.2, pp.197-204, 2008
- ⑧ エコケミストリー研究会、大気管理参考濃度、<http://www.ecochemi.jp/>
- ⑨ United States Environmental Protection Agency、Integrated Risk Information System (IRIS) "IRIS Assessment"、[https://cfpub.epa.gov/ncea/iris\\_drafts/AtoZ.cfm](https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/AtoZ.cfm)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① 亀屋隆志、大橋拓未、小林剛、移動体排ガス中に含まれる有機汚染物質の一斉分析、環境科学会、2018
- ② 大橋拓未、石原怜、亀屋隆志、未規制有害物質の大気モニタリングにおける異なる調査地点と時間帯での検出事例、環境科学会、2017
- ③ 佐藤龍寛、石原怜、亀屋隆志、大気中未規制有機化合物の長時間サンプリングにおける共存オゾン影響、環境化学討論会、2017
- ④ 石原怜、三保紗織、飯東敏泰、亀屋隆志、大気中の半・難揮発性物質の捕集時における共存オゾンの影響、環境科学会、2016
- ⑤ 亀屋隆志、川田久美子、飯東敏泰、大気中及び降雨中における未規制物質の検出、環境科学会、2016

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 なし

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。