



大気中揮発性有機化合物（VOC）の挙動と評価に関する研究

岡田, 泰史

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-09-25

(Date of Publication)

2014-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第5970号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005970>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

大気中揮発性有機化合物（VOC）の
挙動と評価に関する研究

平成25年9月

神戸大学大学院海事科学研究科

岡田 泰史

目 次

第 1 章 序論	1
第 1 節 はじめに	1
第 2 節 大気モニタリング手法	2
第 3 節 本研究の目的及び概要	3
第 2 章 パッシブサンプリング-GC/MS による大気中クロロベンゼン類 分析法の開発	7
第 1 節 はじめに	7
第 2 節 パッシブサンプリング-GC/MS による大気モニタリング	8
2.1 実験材料及び方法	8
2.1.1 装置	8
2.1.2 標準試料	8
2.1.3 標準試料の測定	9
2.1.4 大気試料の測定	9
2.1.5 UPTAKE RATE の測定	10
第 3 節 結果と考察	12
3.1 クロロベンゼンの UPTAKE RATE	12
3.2 今後の課題	15
第 4 節 まとめ	16
第 3 章 固体吸着-加熱脱着-GC/MS による大気中ジニトロトルエン 分析法の開発	17
第 1 節 はじめに	17
第 2 節 方法	18
2.1 試薬及び標準試料の調製	18
2.2 装置及び器具	18
2.3 標準試料の測定方法	19
2.4 大気試料の測定方法	19
第 3 節 結果と考察	19
3.1 標準試料の測定	19
3.2 吸着剤の検討	20
3.3 大気試料採取時の破過容量の検討	24
3.4 装置検出下限値(IDL)	25
3.5 添加回収率及び保存安定性	29

3.6 大気中濃度の測定	29
第4節 まとめ	30
第4章 固定発生源における大気中 VOC 成分の光化学反応性・有害性の解析	32
第1節 はじめに	32
第2節 方法	32
2.1 測定方法	32
2.2 VOCs の評価方法	33
第3節 結果と考察	33
第4節 まとめ	36
第5章 兵庫県における大気中 VOC の環境リスク評価と濃度トレンド	37
第1節 はじめに	37
第2節 方法	38
2.1 環境濃度の測定方法	38
2.2 VOCs の有害性に関する評価方法	38
2.3 VOCs の光化学反応性に関する評価方法	40
第3節 結果と考察	42
3.1 VOCs の評価結果	42
3.2 リストアップした物質の濃度トレンド	43
第4節 まとめ	47
第6章 固相抽出-GC/MS による大気中酢酸 2-エトキシエチル分析法の開発	48
第1節 はじめに	48
第2節 方法	48
2.1 試薬及び試料	48
2.1.1 試薬・器具	48
2.1.2 試料の採取及び保存	49
2.1.3 試料の前処理及び試験液の調製	50
2.1.4 空試験液の調製	50
2.1.5 標準液の調製	51
2.1.6 測定	51
2.1.7 濃度の算出	51
2.1.8 装置検出下限 (IDL)	52

2.1.9 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)	52
2.2 装置	53
第3節 結果と考察	54
3.1 カートリッジの選択及びアセトン溶出量	54
3.2 添加回収試験	54
3.3 高温時における添加回収試験	54
3.4 カートリッジの破過の検討	55
3.5 保存性試験	55
3.6 環境試料の分析	55
第4節 まとめ	60
第7章 結論	61
参考文献	65
研究業績	71
謝辞	74

第1章 序論

第1節 はじめに

大気中 VOC については、有害大気汚染物質対策や PRTR 制度の導入などの行政施策が進められたことに伴い、VOC の有害性に着目した研究を実施しており、発生源、動態、曝露量などの情報を蓄積してきた。

しかし、2004 年に大気汚染防止法が改正され、2006 年 4 月から光化学汚染対策としての VOC 排出規制が開始されたことにより、VOC は従来からの特徴である有害性に加えて、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の原因物質としても注目されるようになってきた。

このことから、VOC による環境リスクを評価していくためには、これまでに実施した研究を発展させ、VOC のそれぞれの特徴に沿った成分別挙動を把握する必要がある。

そこで本研究では、有害性、光化学反応性という 2 つの大きな特徴に着目して VOC を評価し、VOC によるリスク低減対策を提案することを目的として以下の検討を行った。

- (1) 大気環境中の機器分析法、及び簡易分析法がこれまでに確立されていない物質を対象とした、分析法の確立、及び実試料への適用
- (2) 大気中 VOC の測定
- (3) VOC の有害性、及び光化学反応性に関する影響評価

第 2 節 大気モニタリング手法

浮遊粒子状物質や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はいまだ深刻であり、現在でも、浮遊粒子状物質による人の健康への影響が懸念され、光化学オキシダントによる健康被害が数多く届出されており、これに緊急に対処することが必要となっている。浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの原因のひとつに、揮発性有機化合物（VOC（volatile organic compounds））がある。

この VOC の排出を抑制するため、環境省では、自動車などの移動発生源、工場等の固定発生源からの VOC の排出低減、排出規制、自主的取組の促進、に取り組んでいる。

本研究では、環境大気中の VOC モニタリング手法を開発し、VOC の環境挙動を把握した。有害性、光化学反応性という 2 つの大きな特徴に着目して VOC を評価し、VOC によるリスク低減対策を提案することを目的とした。本研究で測定対象とした環境汚染物質は、発がん性などの有害性が確認されている物質（ベンゼン、ホルムアルデヒドなど）、オゾン生成能が高く、光化学オキシダントによる環境影響への寄与が考えられる物質（トルエン、キシレンなど）、に加えて、クロロベンゼン類、ジニトロトルエン類、酢酸 2-エトキシエチルなどである。

パッシブサンプリング法、固体吸着-加熱脱着法、固相吸着溶媒抽出法などの大気モニタリング手法の開発と実試料への適用を目的とした。さらに、固定発生源及びその周辺における VOC 成分の測定結果を、光化学反応性、及び有害性に即して解析し、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて評価し、大気への排出を削減すべき物質を明らかにし、削減対策について提案することを目的とした。

第3節 本研究の目的及び概要

本研究では、有害性、光化学反応性という2つの大きな特徴に着目してVOCを評価し、VOCによるリスク低減対策を提案することを目的とした。本研究で測定対象とした環境汚染物質は、発がん性などの有害性が確認されている物質（ベンゼン、ホルムアルデヒドなど）、オゾン生成能が高く、光化学オキシダントによる環境影響への寄与が考えられる物質（トルエン、キシレンなど）である。以下に本論文の研究概要を示す。

第2章 パッシブサンプリング-GC/MSによる大気中クロロベンゼン類分析法の開発

第2章では、大気中クロロベンゼン類について、簡易分析法であるパッシブサンプリング-GC/MSによる分析法の開発と実試料への適用を目的とした。

第3章 固体吸着-加熱脱着-GC/MSによる大気中ジニトロトルエン分析法の開発

第3章では、大気中2,4-ジニトロトルエン（2,4-DNT）、2,6-ジニトロトルエン（2,6-DNT）について固体吸着-加熱脱着-GC/MSによる分析法の開発と実試料への適用を目的とした。

第4章 固定発生源における大気中VOC成分の光化学反応性・有害性の解析

第4章では、固定発生源及びその周辺におけるVOC成分の測定結果を、光化学反応性、及び有害性に即して解析することを目的とした。

第5章 兵庫県における大気中VOCの環境リスク評価と濃度トレンド

第 5 章では、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて評価し、大気への排出を削減すべき物質を明らかにし、削減対策について提案することを目的とした。

第 6 章 固相抽出-GC/MS による大気中酢酸 2-エトキシエチル分析法の開発

第 6 章では、大気中酢酸 2-エトキシエチルについて固相抽出-GC/MS による分析法の開発と実試料への適用を目的とした。

第 7 章 結論

第 7 章では、総合結論として本論文から得られた結論を章ごとにまとめた。

本研究では有害性、光化学反応性という 2 つの大きな特徴に着目して VOC を評価し、VOC によるリスク低減対策を提案することを目的とした。モニタリング対象環境汚染物質として有害性、光化学反応性が確認されている 100 物質を超える VOC を選定した。まず、選定した VOC の内、分析法が確立されていない物質について分析法を開発し、実試料への適用可能性について検討した。次に、大気環境への影響が大きいと考えられる固定発生源及びその周辺に着目し、VOC の有害性、及び光化学反応性に関する影響評価を行った。さらに、兵庫県内 6 地点において VOC101 成分の環境大気濃度を測定し、大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて評価し、大気への排出を削減すべき物質、及び削減対策について検討した。

その結果、以下の研究成果が得られた。

第 2 章では、大気中クロロベンゼン類のパッシブサンプリング法（パッシブ法）による測定について検討した。パッシブ法とアクティブサンプリング法（ア

クティブ法)との並行測定を行ったところ、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、及び *p*-ジクロロベンゼンで高い相関が見られた。アップテークレート (ng/ppb/h)はそれぞれ 19.8、14.9、17.7 であった。再現性の検討結果、及び実試料の測定結果から、これら 3 物質のパッシブ法による測定が環境大気において適用可能であることが明らかになった。

第 3 章では、大気環境中 2,4-ジニトロトルエン (2,4-DNT), 2,6-ジニトロトルエン (2,6-DNT) の分析法を開発した。吸着剤として Tenax TA を充填した捕集管に大気試料を吸着採取し、加熱脱着装置を用いて GC/MS に導入し、分析した。各物質の破過容量の検討を行い、捕集管への試料採取量を 300L 程度とした。添加回収率は 2,4-DNT で 112% (変動係数 11%), 2,6-DNT で 103% (変動係数 6.2%) であった。また、装置検出下限値 (IDL) を本法で採取を行った場合の試料濃度に換算すると、2,4-DNT が 1.0ng/m³, 2,6-DNT が 0.9ng/m³ であった。本法を用いて大気中濃度の測定を行った結果、2,6-DNT が 24ng/m³ 検出された。本法により ng/m³ レベルの大気環境中 2,4-DNT, 2,6-DNT の定量が可能である

第 4 章では、固定発生源及びその周辺における VOC 成分の測定結果を、光化学反応性、及び有害性に即して解析した。排出ガス測定を行った 17 施設の内、トータル VOC が比較的高濃度で検出された 4 施設では、トルエン、酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレンが高濃度で検出されており、溶剤からの排出影響が大きいことが推測された。測定結果をオゾン生成能に関する指標である最大増加反応性(MIR)を用いて解析したところ、トルエン、キシレン、エチルベンゼンといった芳香族炭化水素のオゾン生成への寄与が高かった。また、1 事業所について敷地境界濃度を測定した結果、事業所内施設から排出される代表的な物質のトルエン、酢酸エチルが周辺環境でも高濃度で検出されており、排出影響が

周辺環境に及んでいることが明らかになった。環境省において設定されている無毒性量等を用いて、周辺環境の最大濃度から暴露マージン(MOE)を求めたところ、トルエン、酢酸エチルの健康影響への寄与が高かった。

第 5 章では、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて、兵庫県内 6 地点（都市地域 4 地点、道路沿道 1 地点、固定発生源周辺 1 地点）において VOC101 成分の環境大気濃度を測定した。健康影響、及びオゾン生成能に関する指標と測定結果から、VOC の有害性、及び光化学反応性に関する影響評価を行った。その結果、ホルムアルデヒドの過剰発がん率はすべての地点で判定基準である 10^{-5} を超過した。また、オゾン生成量に対するトルエンの寄与はすべての地点で高かった。そこで、排出削減が必要な物質として、ホルムアルデヒドとトルエンをリストアップし、これらの物質の濃度トレンドから、地域毎の汚染状況とその特徴について考察した。本研究の結果、工場や自動車からの排出に加えて、2 次生成の観点からも排出削減対策を進めていく必要があることが明らかになった。

第 6 章では、大気中酢酸 2-エトキシエチルの分析法について検討した。固相抽出用カートリッジを用いて大気試料を採取し、アセトンで抽出後、内部標準物質を加えたものを GC/MS に導入することにより分析した。添加回収率は 93%、変動係数は 2.3%と良好であった。本分析法により、大気中の酢酸 2-エトキシエチルを定量下限 7.6 ng/m^3 で定量することが可能となった。

第 2 章 パッシブサンプリング-GC/MS による大気中クロロベンゼン類分析法の開発

第 1 節 はじめに

本研究の目的は大気中クロロベンゼンの環境影響を評価することである。そのためには、広範囲における採取地点の環境汚染状態を総合的に把握する必要がある。そこで、passive sampling 法による大気中クロロベンゼン類の測定方法を開発した。

passivesampling 法とポンプによる active samling 法で同時に大気採取を行い、uptake rate を計算した。その結果、passivesampling 法とポンプによる active samling 法に高い相関があることが明らかになった。また、p-ジクロロベンゼンの uptake rate は 17.7ng/ppb/h であり、クロロベンゼン類の各異性体の変動係数は 7.7%-12%の範囲内であった。

ペンタクロロベンゼン(クロロベンゼン類の 1 つ)は、2009 年 5 月に残留性有機汚染物質(POP 条約)に関するストックホルム条約の規制化学物質リストに加えられたことから今後、直ちにペンタクロロベンゼンの低減措置を取る必要がある。しかし、現在環境汚染状況はそれほど明らかになっていない。したがって、ペンタクロロベンゼンの挙動を解明し、ペンタクロロベンゼンとクロロベンゼン類の関連性を評価するためクロロベンゼン類濃度を総合的に測定する必要がある。

これまでに開発されている大気中クロロベンゼン類測定のモニタリング法は、active sampling 法で、電動ポンプをサンプリングに使用するものである。しかし、active sampling 法では、ポンプ、流量計や他の装置が必要なため、多くのサイトの同時サンプリングには不向きである。さらに、工業地帯および事故現

場周辺では、たいていの場合、電源がない。したがって、**active sampling** 法で広範囲における大気試料を捕集することは困難である。

電源を必要としない大気採取方法としては、例えば、キャニスター法と **passive sampling** 法がある。キャニスター法は、大気採取量に限界(数リットル)があり、微量成分(テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼンおよびヘキサクロロベンゼン)を捕集するのは難しい。一方、**passive sampling** 法は化学物質の分子拡散現象に基づくことから、サンプリング時間を長くして大気採取量を増加させることができる。

本研究では、多地点の環境汚染状況を把握し環境影響を評価することを目的として、**passive sampling** 法による大気中クロロベンゼン類の測定について検討した。

第 2 節 パッシブサンプリング-GC/MS による大気モニタリング

2.1. 実験材料及び方法

2.1.1 装置

passive sampling 法の拡散サンプラーとして、VOC-TD(シグマ・アルドリッチ社)を使用した。**active sampling** 法では、流量コントローラー、ポンプ、流量計からなる装置を使用した。パーキン・エルマー社の中空吸着管(外径 6.3mm、長さ 89mm)に、シグマ・アルドリッチ社の吸着剤(60-80 メッシュの Carbo-pack B)、石英ウールを詰めた試料採取吸着管を用いた。吸着管は、ヘリウムガス流下、320°Cで 30 分以上エージングした後、大気捕集するまで、両端をキャップで密閉し、デシケーター内で保管した。

2.1.2 標準試料

混合標準試料溶液わ(0.1mg/mL)は、メタノールでトリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼンおよびヘキサクロロベンゼン(ジーエルサイエンス社)を希釈して調製した。キャリブレーション溶液はメタノールで保管原液を任意に薄めることにより作製した。モノクロロベンゼンとジクロロベンゼンの混合標準ガスは、住友精化製の HAPs-J52(0.1ppm/N₂)を使用した。

2.1.3 標準試料の測定

マイクロシリンジで標準溶液、1 μ L をエージングした吸着管に添加し、超高純度窒素ガスを流速毎分 200mL で 5 分間吸着管に流した。その後、吸着管を、パーキン・エルマー社の熱脱離システム(ATD-400)に取り付けた。このシステムでは、分析対象化合物は、キャリアガス(ヘリウム・ガス)を流し吸着管を加熱し脱離させる。脱着した化学物質は、フォーカッシングチューブに再吸着し、再加熱により脱着させた。それらは、島津製作所製ガス・クロマトグラフィー質量分析計(QP5000)へ導入された。熱脱離システムおよび GC/MS の操作条件を、それぞれ Table 1, 2 に示した。

2.1.4 大気試料の測定

passive sampling 法の拡散サンプラーは、active sampling 法の大気捕集口と同じ高さ(地上約 1m)に置いた。分子拡散現象を利用して、大気試料を 24 時間捕集した。大気捕集後に、拡散サンプラー中吸着剤を空の吸着管へ移し、吸着管の両端に石英ウールを詰め、分析に供した。active sampling 法では、試料採取管を装置に取り付け、大気試料をポンプで流速毎分 100mL で、24 時間捕集した。passive sampling 法と active sampling 法の両方の吸着管を熱脱離システムに取付けられた。分析対象物質の測定操作は、前項に示した。

2.1.5 UPTAKE RATE の測定

passive sampling 法では、濃度計算のため UPTAKE RATE を事前に決定する必要がある。UPTAKE RATE は、単位時間、単位濃度当りの拡散サンプラーへの吸着物質量として定義される。本研究では、passive sampling 法、active sampling 法の同時サンプリングを実施した。UPTAKE RATE は次式から計算した。

$$UR = W / CT$$

UR: uptake rate (ng / ppb / h)

W: collection amount in passive method (ng)

C: ambient air concentration in active method (ppb)

T: sampling time (h)

Table 1 Operating conditions for thermal desorption system

Tube desorption temperature	300°C
Tube desorption time	5min
Trap retention temperature	20°C
Trap desorption temperature	350°C
Trap desorption time	15min
In split	OFF
Out split	OFF
Carrier gas	He (120kPa)

Table 2 Operating conditions for GC/MS

Column	VOCOL (Sigma-Aldrich Co.) 105m × 0.53mm i.d. × 3μm thickness
Column temperature	40°C(5min) → 5°C/min → 130°C → 10°C/min → 220°C(8min)
Interface temperature	230°C
Ionization voltage	70eV
Measurement mode	SCAN
Monitoring ion	m/z 47-196

第3節 結果と考察

3.1 クロロベンゼンの UPTAKE RATE

Fig.1に、active sampling法による環境大気濃度とpassive sampling法での大気捕集量の関係を例示する。p-ジクロロベンゼンでは、回帰式の傾斜は424.04、相関係数は0.8783であり、passive sampling法とactive sampling法との間に高い相関を有することが見出された。p-ジクロロベンゼンを含むクロロベンゼンの各UPTAKE RATEを線形近似の傾きから算出した。Table 3に、クロロベンゼン異性体のUPTAKE RATEと相関係数を示す。

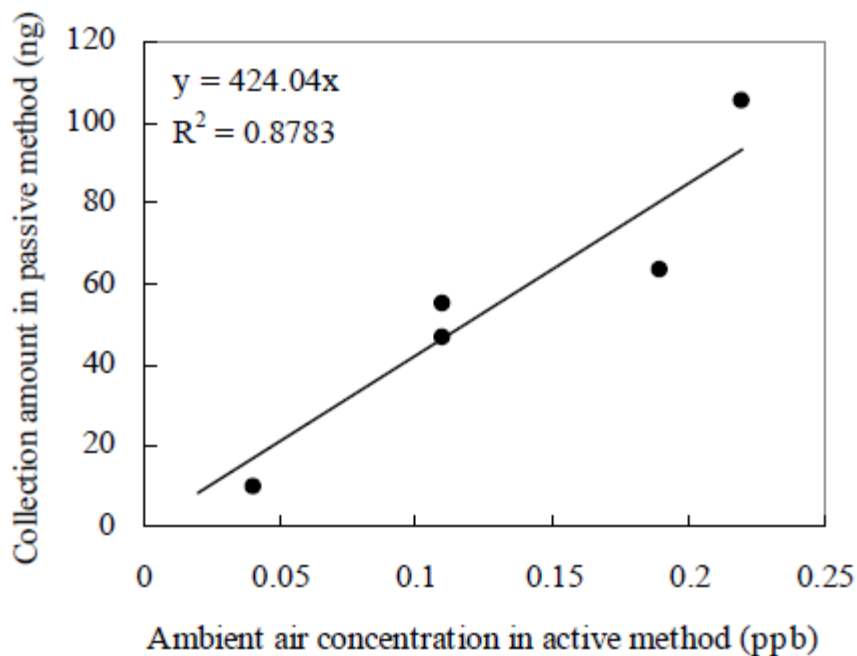


Fig.1 The relationship between collection amount in passive method and ambient air concentration in active method (*p*-dichlorobenzene)

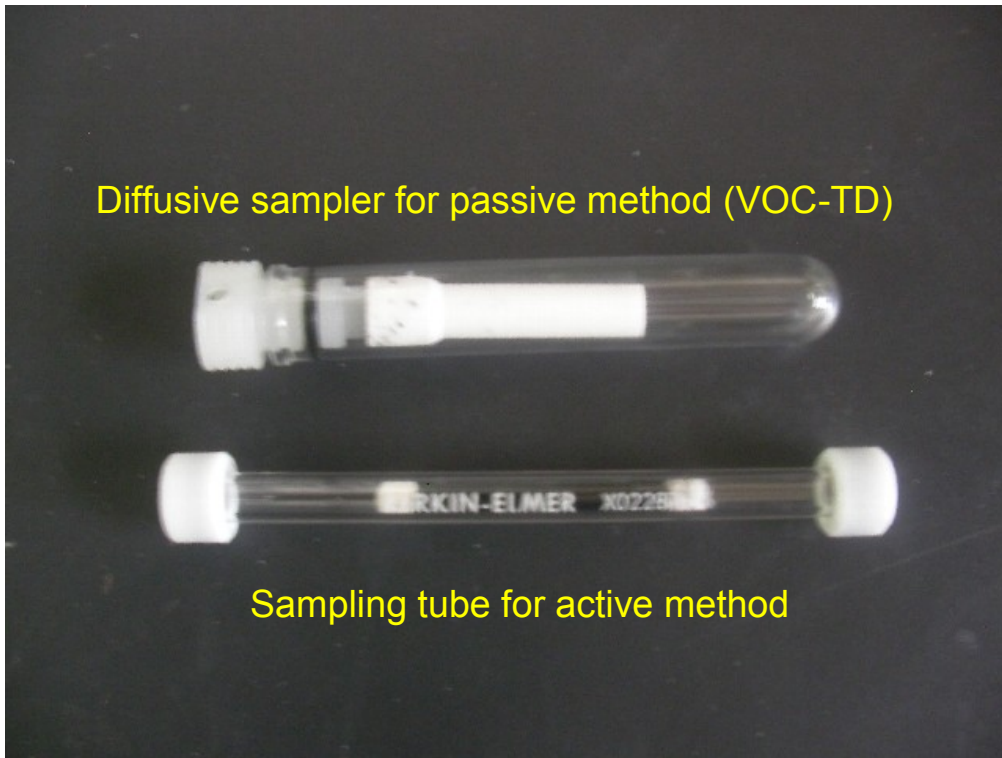
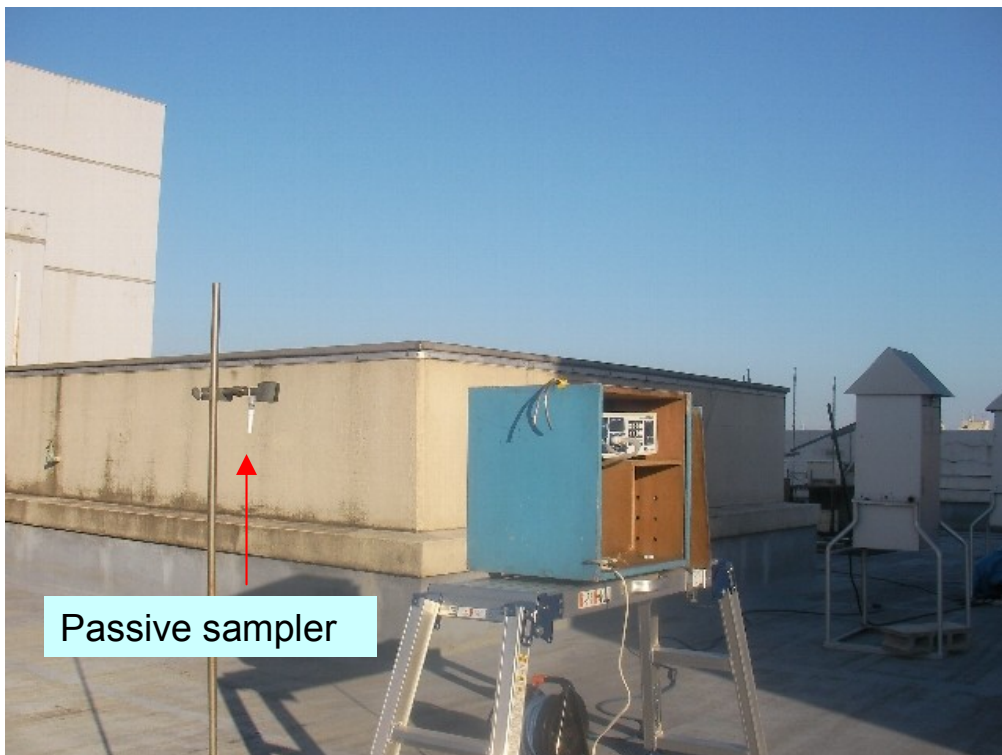


Fig.2 Sampling tube for active method



Passive sampler

Fig.3 Passive sampler



Fig.4 Passive sampler

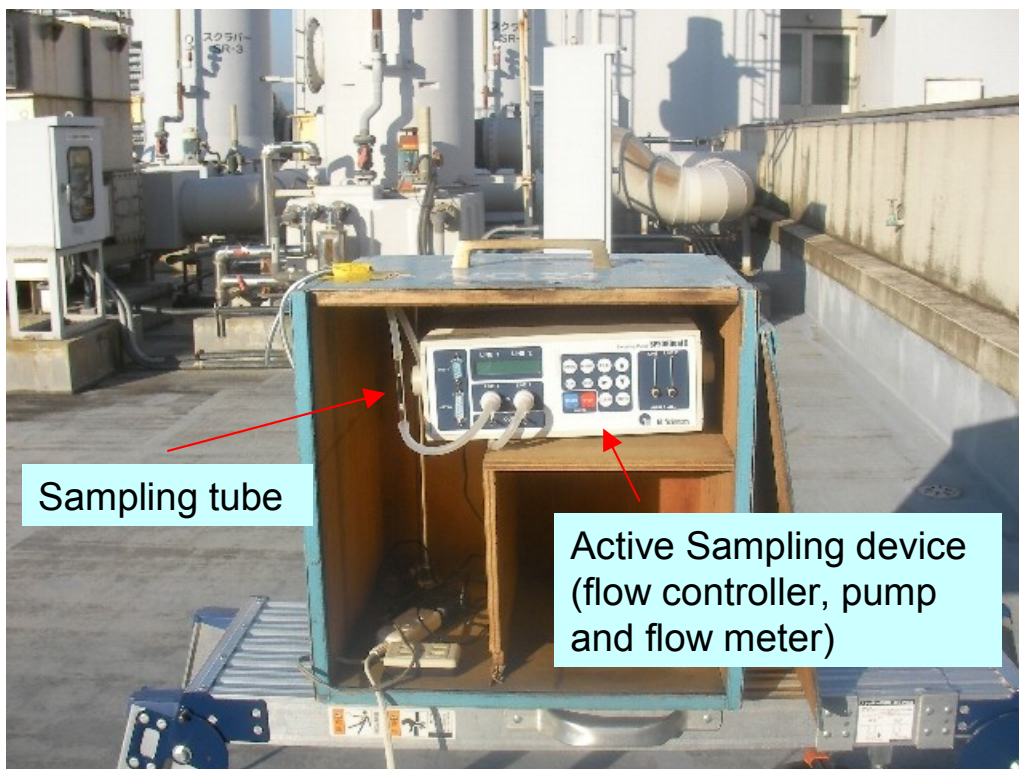


Fig.5 Active Sampling device (flow controller, pump and flow meter)

Table 3 Uptake rate and correlation coefficient

	UR (ng/ppb/h)	R ²
monochlorobenzene	19.8	0.740
<i>o</i> -dichlorobenzene	14.9	0.776
<i>p</i> -dichlorobenzene	17.7	0.878

3.2 今後の課題：

市販のパッシブサンプラー（VOC-TD）には吸着剤として Carbotrap B が充填されていることから、アクティブ用捕集管は Carbotrap B を充填したものをを用いて、並行採取を実施した。標準試料、及び採取検体を加熱脱着 GC/MS で分析したところ、テトラ～ヘキサの回収率が極端に悪くなった。これは、Carbotrap B の表面積が大きい(100m²/g)ことから、テトラ～ヘキサでは吸着力が強く、完全に脱着できなかつたことが原因と推測される。

現状の加熱脱着 GC/MS を用いた検討ではトリクロロベンゼンの検出下限は、1,2,3-TCB 1.2ng/m³、1,2,4-TCB 1.0ng/m³、1,3,5-TCB 1.2ng/m³ で、トリクロロベンゼンは全く検出されず、サンプリングレートの算出が不可能となった。

一方、高感度加熱脱着 GC/MS における検出下限は、1,2,3-TCB 0.011ng/m³、1,2,4-TCB 0.010ng/m³、1,3,5-TCB 0.0063ng/m³ である。このことからモノ～ヘキサの全異性体のサンプリングレートについて算出するためには、高感度加熱脱着 GC/MS で分析を実施することが必要である。今後の課題として、Tenax TA（表面積 35m²/g）を吸着剤に使用したパッシブ、アクティブの並行採取の検討が挙げられる。この場合、（1）市販のパッシブサンプラーで吸着剤を入れ換

えたもの(Carbotrap B→Tenax TA)、もしくは、(2)アクティブ用捕集管(Tenax TA 充填)の両端に拡散キャップを付けたものを用いて検討する予定である。

第4節 まとめ

大気中クロロベンゼン類のパッシブサンプリング法(パッシブ法)による測定について検討した。パッシブ法とアクティブサンプリング法(アクティブ法)との並行測定を行ったところ、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、及び*p*-ジクロロベンゼンで高い相関が見られた。アップテークレート(ng/ppb/h)はそれぞれ19.8、14.9、17.7であった。再現性の検討結果、及び実試料の測定結果から、これら3物質のパッシブ法による測定が環境大気において適用可能であることが明らかになった。

今後は、モノ～ヘキサの全異性体のサンプリングレートについて算出する予定である。

第3章 固体吸着-加熱脱着-GC/MSによる大気中ジニトロトルエン分析法の開発

発

第1節 はじめに

ジニトロトルエン(DNT)はトルエンを混酸でジニトロ化することにより合成される。有機合成原料、染料・火薬・ポリウレタンフォームの中間体として用いられ年間約 20,000t 製造及び輸入されている。DNT には 2,3-DNT、2,4-DNT、2,5-DNT、2,6-DNT、3,4-DNT、3,5-DNT の 6 異性体が存在するが、トルエンのジニトロ化によりこれらのうち 3 異性体が生成される。主生成物は 2,4-DNT で 75%、次いで 2,6-DNT が 20%、3,5-DNT が 4%であり、DNT 製品はほぼ 2,4-DNT、2,6-DNT で占められている。

DNT は化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)では指定化学物質、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR 法)では第 1 種指定化学物質に指定されており、また大気汚染防止法に規定する有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質としてリストアップされていることから、一般大気環境における DNT の濃度を把握することが重要となっている。

DNT 標準試料の分析方法は、ガスクロマトグラフ(GC)を用いる分析法が報告されている。また、医学・生理学分野においては、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いる尿中の 2,4-DNT 及び 2,6-DNT 分析法が報告されている。

一方、一般環境中の 2,4-DNT、2,6-DNT の分析方法は、水質、底質、生物試料を対象とした分析方法が報告されており、環境調査が実施されているが、大気試料については測定されていない。

これまでに大気中 2,4-DNT の分析方法として、吸着剤(Tenax GC)を充填した

捕集管を用いてポンプで採取し、アセトンで溶出した後、GCを用いて分析を行う方法が報告されているが、労働環境濃度(mg/m³ レベル)を測定することを目的とした方法であり、一般環境への適用は困難である。

そこで、大気環境中の ng/m³ レベルの 2,4-DNT、2,6-DNT を測定することを目的として、吸着剤を充填した捕集管を用いて大気試料を採取し、加熱脱着装置(ATD400)で脱着後、GC/MS で測定する方法について検討したので報告する。

第 2 節 方法

2.1 試薬及び標準試料の調製

2,3-DNT、2,6-DNT はアルドリッチ製、2,4-DNT、3,4-DNT は東京化成工業製を用いた。これらをメタノールで希釈して 1000µg/ml としたものを標準原液とし、密栓して冷暗所に保存した。試料測定においては、標準原液をメタノールで適宜希釈して使用した。メタノールは和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

2.2 装置及び器具

試料採取はマスフローコントローラー、ポンプ、流量表示部で構成される装置を用いた。また加熱脱着装置はパーキンエルマー製 ATD400、GC/MS は島津製作所製 QP5000 を用いた。捕集管は、ATD400 用空チューブ(ガラス製、外径 1/4"、長さ 3.5")に吸着剤を Tenax TA(60-80mesh)の場合は 120mg、Carbotrap(20-40mesh)の場合は 150mg、Carbotrap C(20-40mesh)の場合は 300mg 充填し、その両側に石英ウールを詰めたものを用いた。なお、空チューブ及び吸着剤はいずれもスペルコ製を用いた。調製した捕集管は窒素ガス(100ml/min 程度)を流しながら Tenax TA の場合は 300℃、Carbotrap、Carbotrap C の場合は 320℃で 3 時間以上エージングを行った後、両端をキャ

ップで密栓し、活性炭入りデシケーターに入れ使用時まで保管した。

2.3 標準試料の測定方法

調製した標準試料をマイクロシリンジを用いて捕集管に 1.0 μ l 添加し、窒素ゼロガスを 200ml/min の流速で 5 分間展開した後、捕集管を加熱脱着装置に取り付けた。加熱脱着装置においてキャリアガスを流しながら捕集管を加熱することにより、脱着された物質をコールドトラップ(2次トラップ)に再濃縮し、加熱脱着後 GC/MS に導入した。加熱脱着装置及び GC/MS の測定条件を Table1 に示す。

2.4 大気試料の測定方法

捕集管を試料採取装置に接続し、装置内のポンプにより大気試料を 200ml/min の流量で 24 時間採取した。採取した捕集管を加熱脱着装置に取り付け、2.3 と同様の操作により測定した。

第 3 節 結果と考察

3.1 標準試料の測定

ジニトロトルエン全 6 異性体のうち、標準試薬が市販されている 4 異性体(2,3-DNT、2,4-DNT、2,6-DNT、3,4-DNT)について、4 種混合溶液(各 100 μ g/ml)を調製し、2.3 の方法で測定した。ジニトロトルエン 4 異性体の SIM クロマトグラムを Fig.1 に、マススペクトルを Fig.2 に示す。

2,6-DNT、3,4-DNT は良好に分離したが、2,3-DNT、2,4-DNT は保持時間が接近しており、m/z 165、m/z 89、及び m/z 182 では 2,3-DNT、2,4-DNT のピークの重なりが見られた。従って、これらのイオンを選択した場合、2,3-DNT、2,4-DNT の合計量として定量されることになる。

ここで、2,3-DNT、2,4-DNT のマススペクトル(Fig.2)より、2,3-DNT には m/z

135 のフラグメントイオンはあるが、 m/z 119 のフラグメントイオンはない。逆に、2,4-DNT には m/z 119 のフラグメントイオンはあるが、 m/z 135 のフラグメントイオンはない。このことから、 m/z 135 を選択することにより 2,3-DNT が、また m/z 119 を選択することにより 2,4-DNT が定量できると考えられる。

ただ、トルエンのジニトロ化により 2,4-DNT、2,6-DNT が合わせて 95% 生成され、生産されている DNT の大部分を占めていることから、他の 4 異性体 (2,3-DNT、2,5-DNT、3,4-DNT、3,5-DNT) については環境中において検出される可能性は低いと考えられる。従って、以下の検討では 2,4-DNT、2,6-DNT を測定対象物質とし、モニターイオンを m/z 165、 m/z 89 とした。

3.2 吸着剤の検討

捕集管に充填する吸着剤について Tenax TA、Carbotrap、Carbotrap C の 3 種類の吸着剤を用いて検討した。2,4-DNT、2,6-DNT 混合溶液 (各 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を調製し、2.3 の方法で測定した。なお、捕集管脱着温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ 及び 300 $^{\circ}\text{C}$ で検討した。各吸着剤における 2,4-DNT、2,6-DNT の回収率を Table2 に示す。2,4-DNT、2,6-DNT とも Tenax TA を充填した捕集管が最も回収率が高く、Carbotrap を充填した捕集管はほとんど回収されなかった。これは、吸着剤の種類や表面積の違い、及び対象物質の極性によるものと推測される。また、Tenax TA、Carbotrap C については 2,4-DNT、2,6-DNT とも捕集管脱着温度が 200 $^{\circ}\text{C}$ の方が 300 $^{\circ}\text{C}$ よりも回収率が良好であった。

以上より 2,4-DNT、2,6-DNT 測定用の吸着剤として Tenax TA を用いることにした。また、捕集管脱着温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ とした。

Table 1 加熱脱着装置及び GC/MS の測定条件

(1)加熱脱着条件

加熱脱着装置	: パーキンエルマー ATD400
捕集管脱着温度	: 200°C
捕集管脱着時間	: 10 分
2 次トラップ	: ATD400 用コールドトラップ(石英ガラスチューブ、長さ 165mm、内径 3mm)に Tenax TA(60-80mesh)を約 20mm 充填し、その両側に石英ウールを詰めたもの
2 次トラップ保持温度	: 25°C
2 次トラップ脱着温度	: 250°C
2 次トラップ脱着時間	: 15 分
インスプリット	: OFF
アウトスプリット	: OFF
キャリアガス	: He 80mℓ/min

(2)GC/MS 測定条件

GC/MS	: 島津製作所 QP5000
使用カラム	: Agilent Ultra2(長さ 25m、内径 0.20mm、膜厚 0.33μm)
カラム温度	: 50°C(5min)-10°C/min-250°C(5min)
インターフェース温度	: 230°C
イオン化電圧	: 70eV

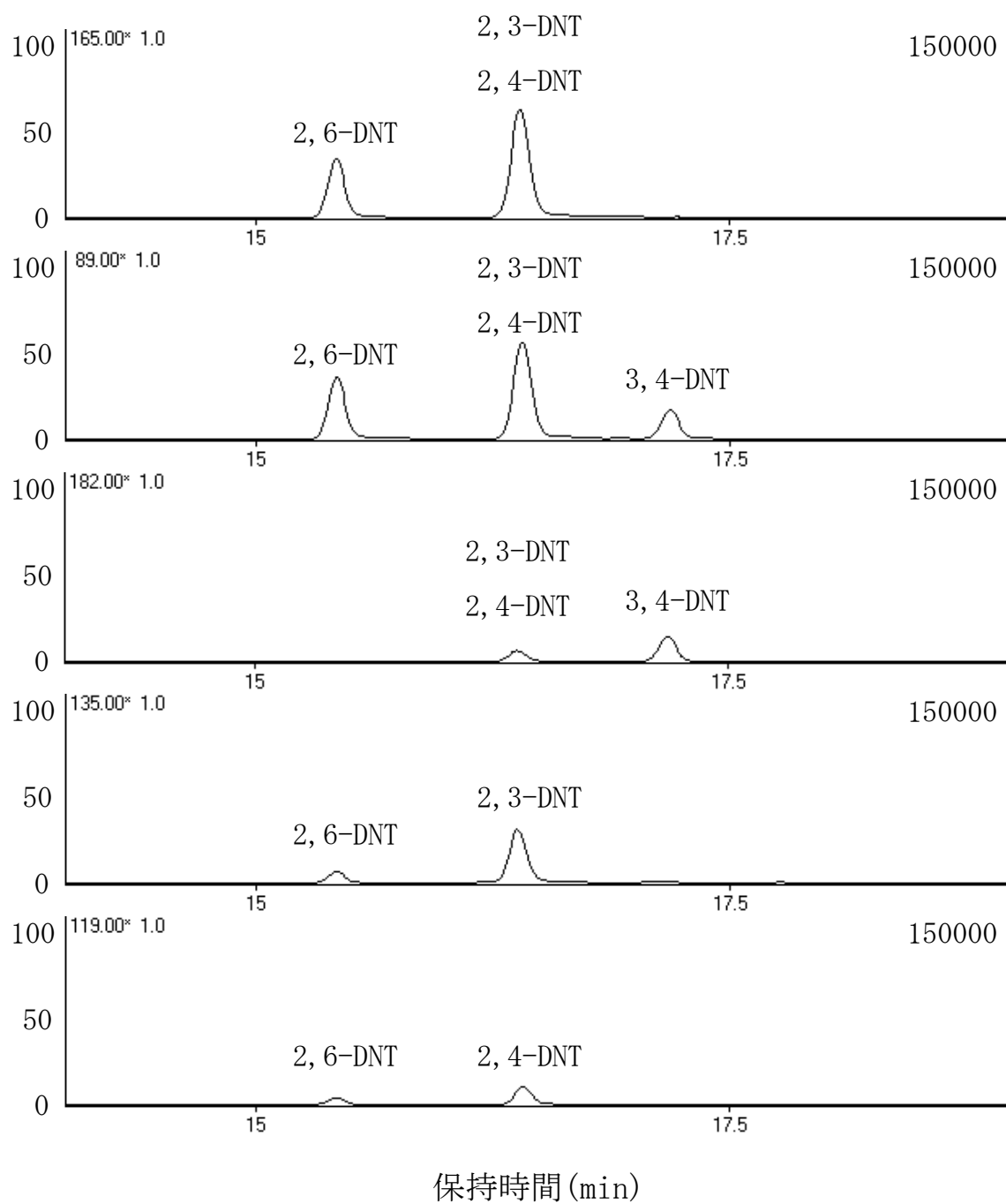


Fig.1 ジニトロトルエン 4 異性体の SIM クロマトグラム (各異性体 100ng)

	保持時間 (min)
2, 6-DNT	15.51
2, 3-DNT	16.38
2, 4-DNT	16.40
3, 4-DNT	17.25

Table 2 各吸着剤における 2,4-DNT、2,6-DNT の回収率 (n=3)

	回収率 A(%)		回収率 B(%)	
	2,4-DNT	2,6-DNT	2,4-DNT	2,6-DNT
Tenax TA	96.5	102	84.4	87.8
Carbotrap C	72.4	80.1	57.9	65.5
Carbotrap	1.7	1.1	1.7	1.2

2,4-DNT、2,6-DNT 各 100ng

回収率 A : 捕集管脱着温度 200°C 回収率 B : 捕集管脱着温度 300°C

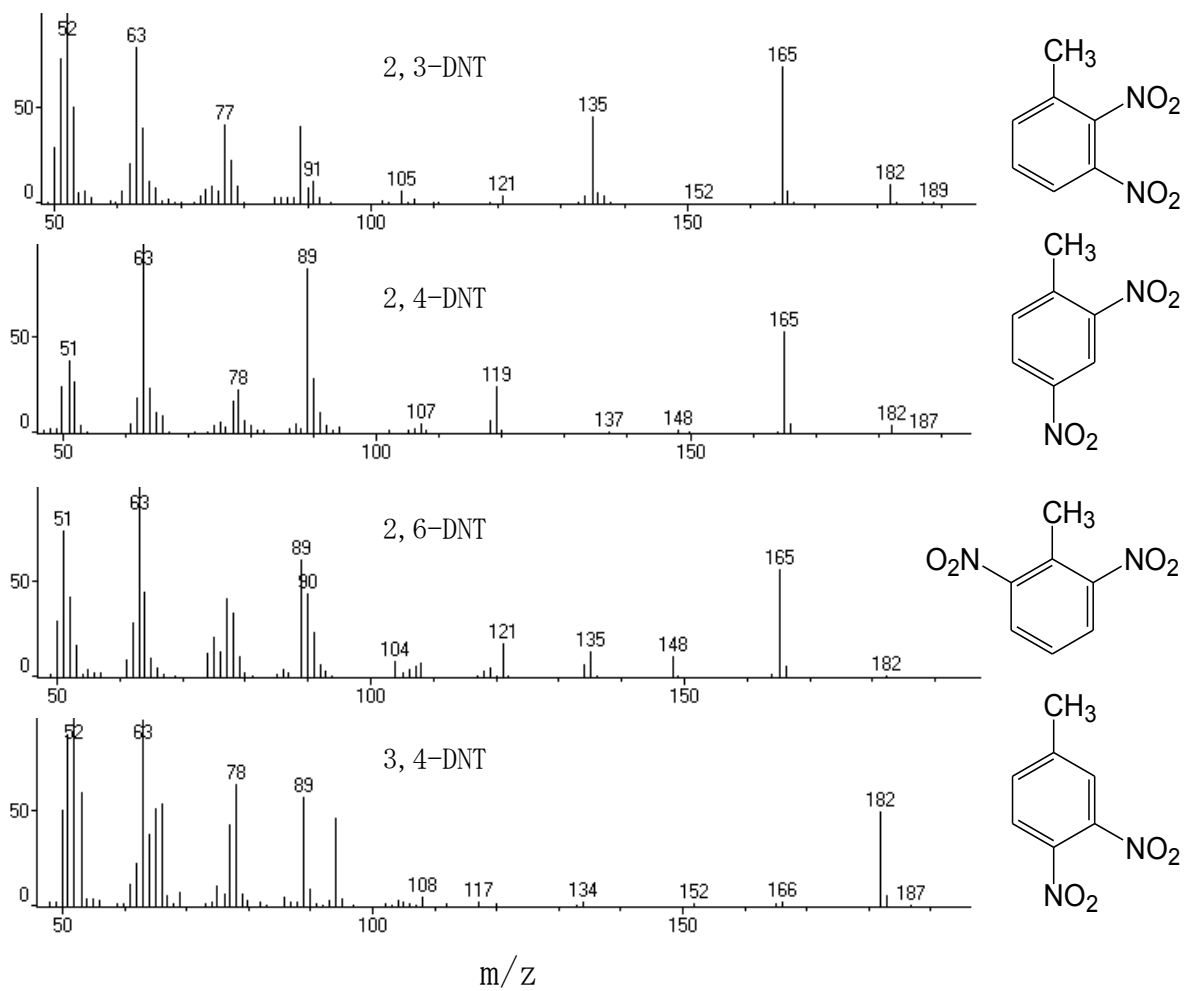


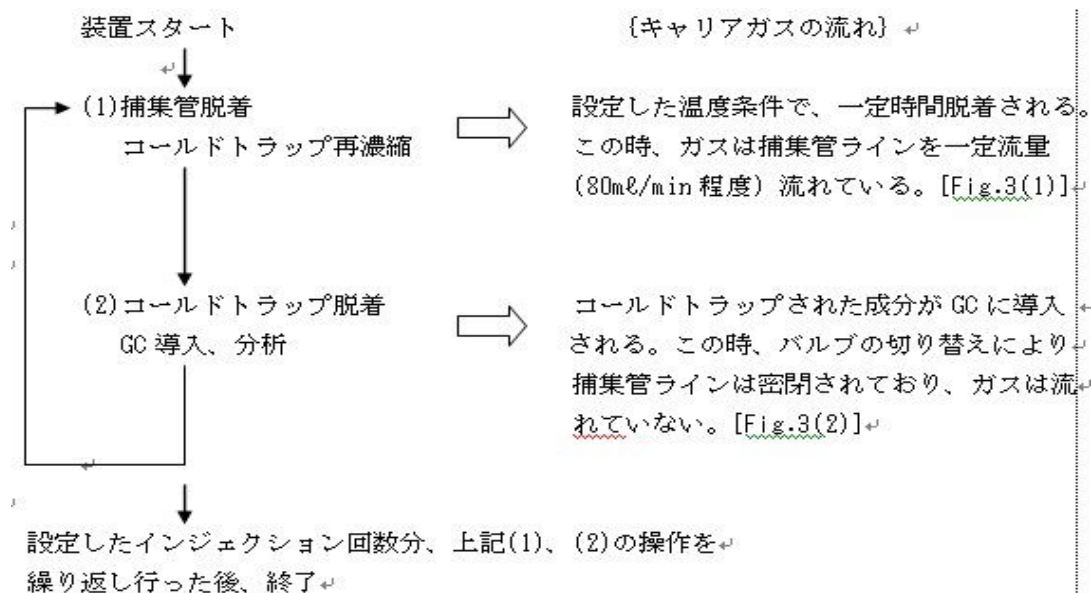
Fig.2 ジニトロトルエン 4 異性体のマススペクトル

3.3 大気試料採取時の破過容量の検討

大気試料採取時の破過容量の算出方法には、保持容量(破過容量)の対数と捕集管温度(絶対温度)の逆数の比例関係を用いる方法がある。これは、充填カラムを装着した GC を用いて、実際に使用する温度より高い温度で保持容量を測定し、これを外挿して室温における保持容量を大気試料採取量として算出する方法である。

ここでは、加熱脱着装置(ATD400)を用いた破過容量の測定方法について検討し、各物質の大気試料採取時の破過容量を算出した。

Tenax TA 120mg を充填した捕集管に 2,4-DNT、2,6-DNT を各 100ng 添加し、これを加熱脱着装置に取り付けた後、捕集管温度、脱着時間及びインジェクション回数を設定し、装置をスタートすることにより次に示す操作が自動的に行われる。



この一連の操作で、最初に対象物質のピークが出現するまでに要した脱着時間とキャリアガス流速からキャリアガス量(保持容量)を求めた。

本検討では、捕集管温度が 100℃、150℃、200℃、250℃、300℃の場合の保

持容量を上述の方法で測定した。結果を Fig.4 に示す。さらに、得られた直線を外挿することにより 10℃、20℃、30℃における破過容量を求めた。結果を Table3 に示す。

捕集管温度が 10℃及び 20℃の場合の破過容量は 2,4-DNT、2,6-DNT とも 1000ℓ 以上であり、30℃の場合は 2,4-DNT が 870ℓ、2,6-DNT が 540ℓ であった。ただ、本測定方法は捕集管を室温で取り付け、これを加熱しながら脱着する方法であることから、捕集管内の吸着剤の温度が設定温度に達するまでの時間が脱着時間、すなわち保持容量に影響を及ぼす可能性がある。従って、本測定方法で算出した破過容量は、実際の破過容量よりも多く見積もられる可能性があることに留意する必要がある。そこで、試料採取量はこれら破過容量測定時の誤差要因を考慮し、捕集管温度が 30℃の場合の 2,6-DNT 破過容量の約 1/2 に相当する 300ℓ 程度に設定した。

3.4 装置検出下限値(IDL)

2,4-DNT、2,6-DNT 混合溶液(各 1µg/ml)を捕集管に 1µℓ 添加し、2.3 の方法で測定した。7 回繰り返し測定による各測定結果より標準偏差(s)を算出し、次式により装置検出下限値(IDL)を算定した。

$$IDL=t(n-1,0.01)\times s$$

t(n-1,0.01) : 危険率 1%、自由度 n-1 の t 値(片側) [t(7-1,0.01)=3.143]

IDL は 2,4-DNT が 0.29ng、2,6-DNT が 0.27ng であった。これを大気採取量 288ℓ(200ml/min の流速で 24 時間採取した場合の採取量)の試料濃度に換算するとそれぞれ 1.0ng/m³、0.9ng/m³ となる。

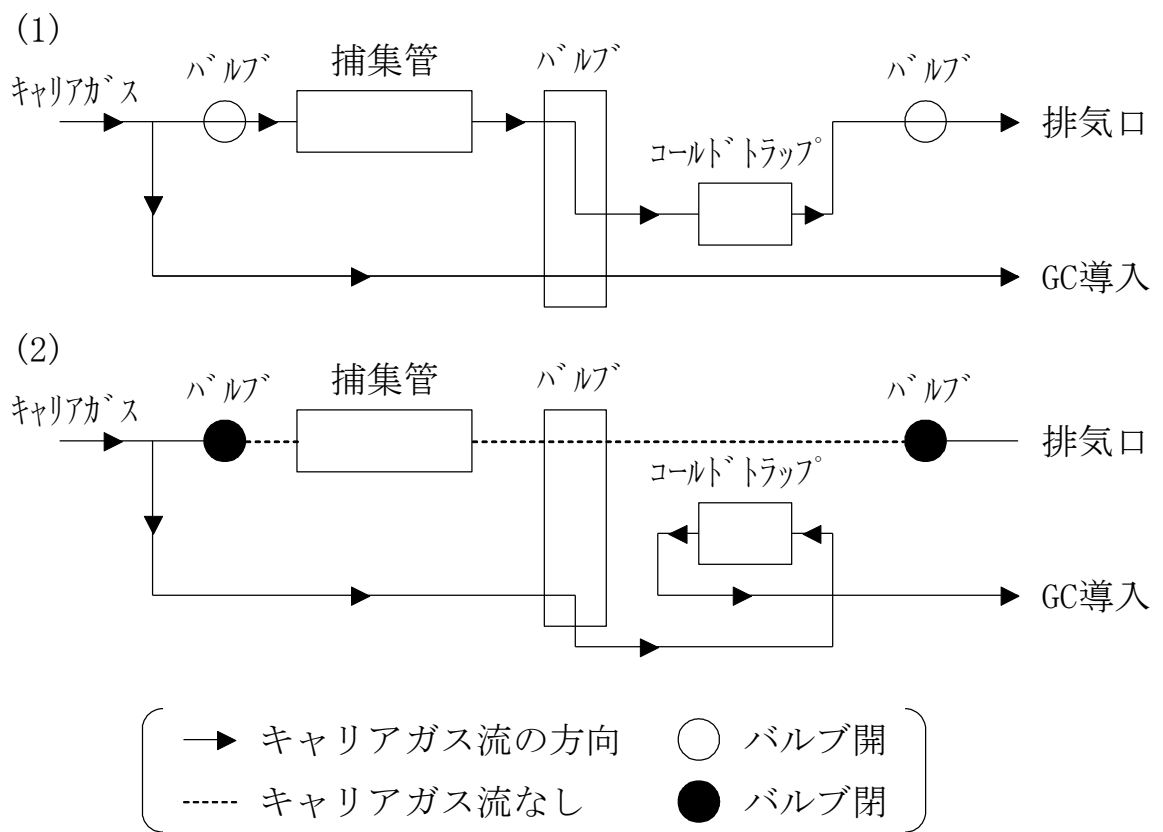


Fig.3 破過試験実施時のキャリアガスの流れ

(1) 捕集管脱着、コールドトラップ再濃縮時

(2) コールドトラップ脱着、GC導入、分析時

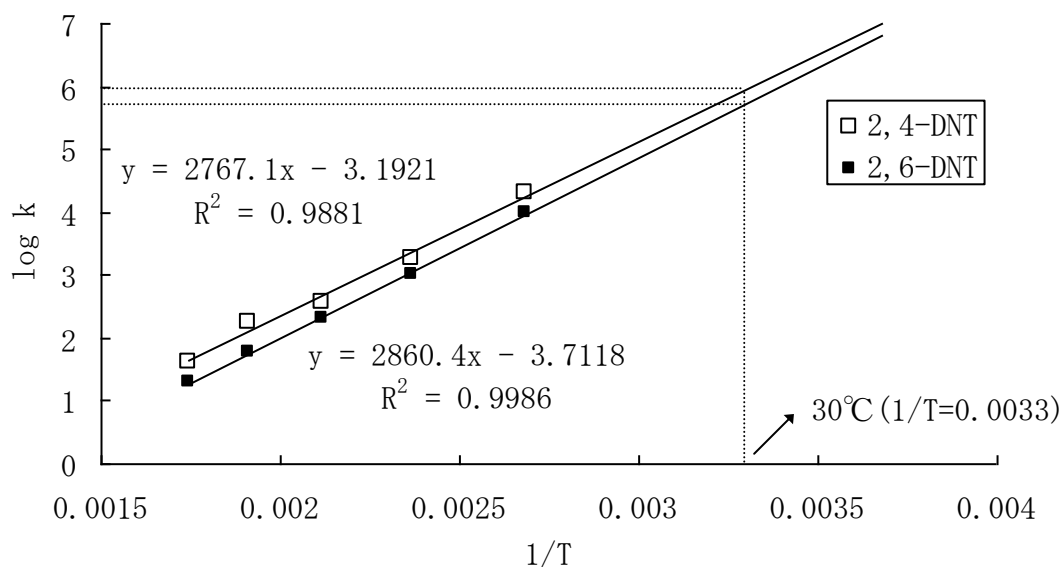


Fig.4 破過容量の測定 {捕集管温度 (絶対温度) の逆数と保持容量の対数の関係}

T : 捕集管温度 (K) k : 保持容量 (ml)

Table 3 2,4-DNT、2,6-DNT の破過容量

捕集管温度 (°C)	破過容量 (ℓ)		
	10	20	30
2,4-DNT	3.9×10^3	1.8×10^3	8.7×10^2
2,6-DNT	2.5×10^3	1.1×10^3	5.4×10^2

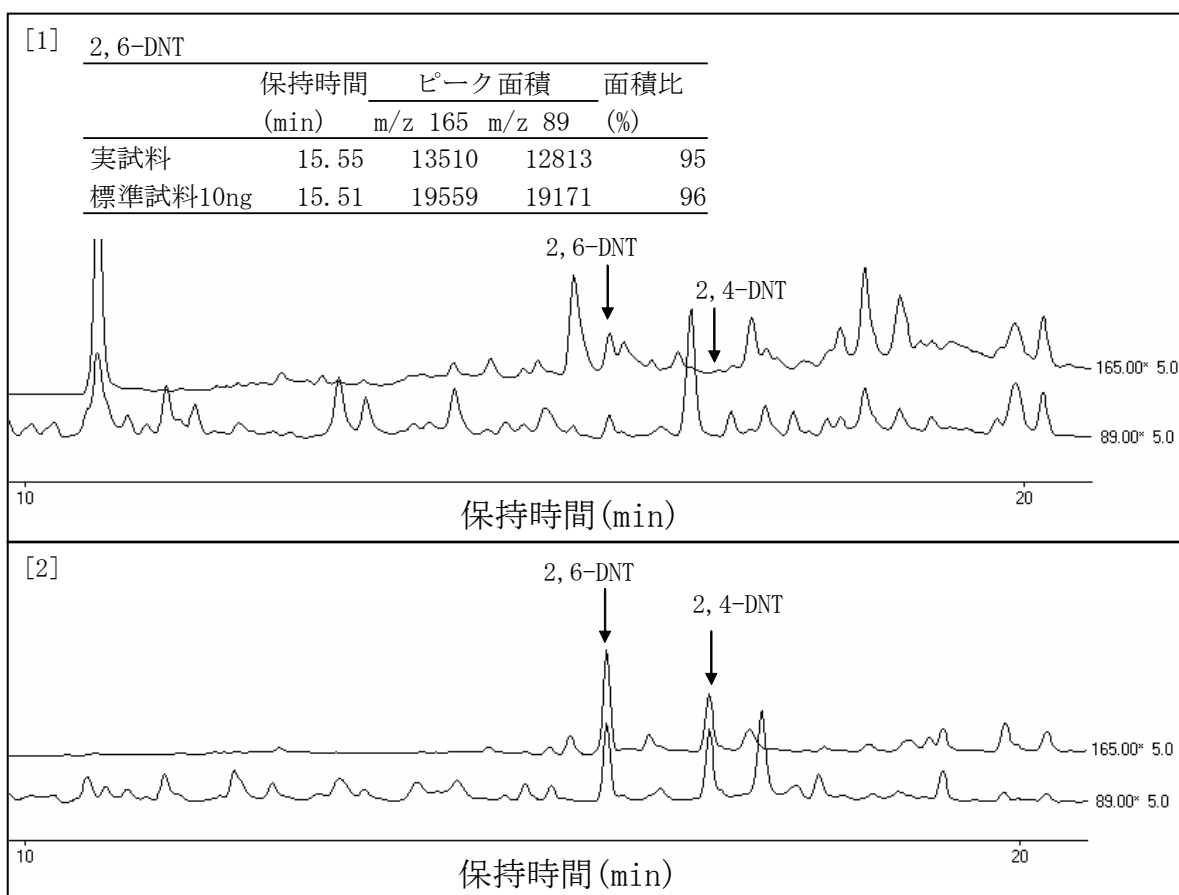


Fig.5 大気中濃度の測定結果(SIM クロマトグラム)

[1] 事業場周辺地点で採取した試料

[2] 2,4-DNT、2,6-DNT 各々20ngを添加後、採取した試料

Table 4 2,4-DNT、2,6-DNT の添加回収率 (n=4)

	平均添加回収率(%)	変動係数(%)
2,4-DNT	112	11
2,6-DNT	103	6.2

2,4-DNT、2,6-DNT 各 5.0ng 添加

Table 5 2,4-DNT、2,6-DNTの保存安定性(n=3)

	回収率(%)		
	1日後	4日後	7日後
2,4-DNT	92.8	104	106
2,6-DNT	98.1	114	94.7

2,4-DNT、2,6-DNT各5.0ng添加

デシケーター内(室温)で保存

3.5 添加回収率及び保存安定性

2,4-DNT、2,6-DNT各々5.0ngを添加した捕集管と無添加の捕集管に同地点で同時に大気を200ml/minの流速で24時間採取した。添加回収率は、標準物質を添加した捕集管の測定結果から無添加の捕集管の測定結果を差し引いて算出した。4回繰り返し測定による平均添加回収率及び変動係数をTable4に示す。平均添加回収率は2,4-DNTが112%、2,6-DNTが103%、変動係数は2,4-DNTが11%、2,6-DNTが6.2%であった。

また、添加回収率と同様の方法で採取した捕集管をデシケーター内(室温)で保存し、1日後、4日後、7日後の各物質の回収率を算出することにより、保存安定性の検討を行った。結果をTable5に示す。回収率は2,4-DNTが92.8~106%、2,6-DNTが94.7~114%であり、各物質とも試料採取後少なくとも7日間は安定であると思われる。

3.6 大気中濃度の測定

本分析法を用いて大気中濃度の測定を行った。測定場所は、ウレタンフォー

ム製造事業場の敷地境界から南西約 100m の地点である。また、2,4-DNT、2,6-DNT 各々20ng を添加して大気を採取し、測定を行うことにより、共存物質の影響について検討した。測定結果(SIM クロマトグラム)をそれぞれ Fig.5[1]、[2]に示す。

その結果、2,6-DNT について実試料と標準試料の保持時間及び面積比が一致したことから、実試料中に 2,6-DNT が検出されていることを確認した。なお、2,4-DNT は検出されなかった。実試料における 2,6-DNT の定量値は 24ng/m³ であった。また、共存物質による妨害は確認されなかった。当該事業場では、ウレタンフォームの原料としてトリレンジイソシアナートを使用していることから、本地点での検出はトリレンジイソシアナートに含まれる不純物である DNT が原因の一つと推測される。

第4節 まとめ

第3章では、大気環境中 2,4-ジニトロトルエン (2,4-DNT)、2,6-ジニトロトルエン(2,6-DNT)の分析法を開発した。大気環境中の ng/m³レベルの 2,4-DNT、2,6-DNT を測定することを目的として、吸着剤を用いて大気試料を採取し、加熱脱着装置で脱着後、GC/MS で測定する方法について検討した。その結果、以下のことがわかった。

(1) 保持容量の対数と捕集管温度(絶対温度)の逆数の比例関係を用いて、各物質の破過容量の検討を行ったところ、捕集管温度が 30℃の場合の破過容量は 2,4-DNT が 870ℓ、2,6-DNT が 540ℓ と推定された。試料採取量は破過容量測定時の誤差要因を考慮し、30℃の場合の 2,6-DNT 破過容量の約 1/2 に相当する 300ℓ 程度とした。

(2) 4回繰り返しによる平均添加回収率は 2,4-DNT が 112%、2,6-DNT が 103%、

変動係数は 2,4-DNT が 11%、2,6-DNT が 6.2%であった。また、装置検出下限値(IDL)を大気採取量 288ℓ(200ml/min の流速で 24 時間採取した場合の採取量)の試料濃度に換算すると 2,4-DNT が 1.0ng/m³、2,6-DNT が 0.9ng/m³であった。

(3) 本法を用いて大気中濃度の測定を行った結果、2,6-DNT が 24ng/m³ 検出され、2,4-DNT は検出されなかった。本法により ng/m³ レベルの大気環境中 2,4-DNT、2,6-DNT の定量が可能である。

第4章 固定発生源における大気中 VOC 成分の光化学反応性・有害性の解析

第1節 はじめに

VOCs の排出規制が 2006 年に開始されたことに伴い、VOC 排出施設を対象としてトータル VOC の測定が実施されている。しかし、発生源毎の VOC 削減対策を考える場合には、どのような成分がどれだけ含まれているかを把握する必要がある。そこで我々は、トータル VOC と個々の VOC 成分の並行測定を実施した。

ここでは、VOCs 排出施設及び事業場近傍地域における VOCs 成分の測定結果を、VOCs の特徴である光化学反応性、及び有害性に即して解析した。

第2節 方法

2.1 測定方法

排出ガス中の VOCs 成分の測定は、兵庫県内の VOC 規制対象である全 44 事業場（128 施設）の内、13 事業場（17 施設）において、2007～2008 年度にかけて実施した。この内、1 事業所については周辺環境(敷地境界)濃度の測定を合わせて実施した。

排出ガスは捕集バッグを用いて 1L/min の流量で 15 分採取した。採取試料はまず、ガスクロマトグラフ-光イオン化検出器 (GC/PID) に導入し、最大ピークの濃度オーダーから希釈倍率を決定した。希釈が必要な試料については、超高純度窒素ガスを用いて適宜希釈した。これらの試料は吸着剤(グラファイトカーボン及びカーボンモレキュラーシーブ)を充填した捕集管に通気し、内標準ガスを添加後、加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) に導入することにより分析した。

また周辺環境大気は、事業所の敷地境界 4 箇所にキャニスターを設置し、3mL/min の流量で 24 時間採取した。採取試料は超高純度窒素ガスで加圧後、先述の排出ガスの場合と同様の操作により分析した。測定対象物質は VOCs80 成分とした。

2.2 VOCs の評価方法

VOCs の光化学反応性については、オゾン生成量を算出することにより評価した。VOCs 各成分のオゾン生成能は、Cal EPA で示されている MIR 値を用いた。

オゾン生成量は、各成分の濃度に MIR を乗じることにより算出した。

また、VOCs の非発がん性の有害影響については、暴露マージン (MOE) を算出することにより評価した。VOCs 各成分の無毒性量等は、環境省において設定されたものを用いた。MOE は、無毒性量等を周辺環境の最大濃度で除することにより算出した。

第 3 節 結果と考察

排出ガス測定を行った 17 施設の内、トータル VOC が比較的高濃度で検出された 4 施設(A~D)における成分別濃度(高濃度順 10 物質)を Table 1 に示す。これらの施設では、トルエン、酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレンが高濃度で検出されており、溶剤からの排出影響が大きいことが推測された。測定結果と MIR から VOCs の光化学反応性について評価したところ、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素のオゾン生成への寄与が高かった (Fig. 1)。

次に、施設 B を有する事業所における周辺環境濃度の測定結果を Table 2 に示す。この施設から排出される代表的な物質のトルエン、酢酸エチルが周辺環境でも高濃度で検出されており、排出影響が周辺環境に及んでいることが明ら

かになった。無毒性量等と周辺環境の最大濃度から VOCs の非発がん性の有害影響について評価したところ、トルエン、酢酸エチルの MOE はそれぞれ 22、16 であった。この結果について、環境省における健康リスクの判定基準を適用した場合、「情報収集に努める必要があると考えられる(10≦MOE<100)」と判定された。

Table 1 排出ガス中の VOC 成分別濃度

(トータル VOC が比較的高濃度で検出された 4 施設 {A~D})

施設A		施設B		施設C		施設D	
包装材料製造に係る接着用乾燥施設		印刷用乾燥施設(グラビア印刷)		塗装施設		粘着テープ製造に係る接着用乾燥施設	
業種名		業種名		業種名		業種名	
バルブ・紙・紙加工品製造業		出版・印刷・関連産業		一般機械器具製造業		その他製造業	
物質名	濃度[mg/m ³]	物質名	濃度[mg/m ³]	物質名	濃度[mg/m ³]	物質名	濃度[mg/m ³]
トルエン	550	トルエン	320	エチルベンゼン	120	トルエン	53
酢酸エチル	460	酢酸エチル	9.1	m,p-キシレン	110	ヘキサン	15
ヘプタン	1.6	イソプロパノール	1.5	o-キシレン	31	酢酸エチル	14
m,p-キシレン	1.3	酢酸プロピル	1.2	デカン	2.9	3-メチルペンタン	4.0
エチルベンゼン	1.3	メチルエチルケトン	0.87	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.7	エチルベンゼン	2.2
p-ジクロロベンゼン	0.76	アセトン	0.62	3-4-エチルトルエン	2.3	スチレン	1.7
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.69	スチレン	0.52	ナフ	2.2	m,p-キシレン	1.4
o-キシレン	0.69	クロロエタン	0.21	トルエン	1.4	メチルシクロペンタン	1.2
ジクロロメタン	0.66	メチルシクロヘキサン	0.19	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.88	2-メチルペンタン	1.0
ベンゼン	0.62	エチルベンゼン	0.14	2-エチルトルエン	0.62	ベンゼン	0.40

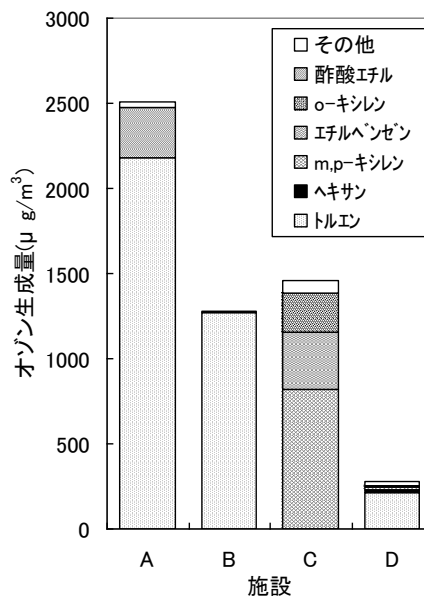


Fig. 1 オゾン生成量の算出結果 (施設 A~D)

以上の結果から、VOCs 排出施設及び事業場近傍地域における環境大気中 VOCs について次のとおり評価した。

(1) 光化学オキシダント生成への寄与の観点からトルエン、キシレンの排出削減対策が必要と考えられる。

(2) 非発がん性影響リスクの観点からトルエン、酢酸エチルの排出削減対策が必要と考えられる。

Table 2 周辺環境濃度の測定結果と暴露マージン (MOE)

(施設 B を有する事業場)

	濃度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	無毒性量等[mg/m^3]	MOE
トルエン	88-360	7.9	22
酢酸エチル	17-140	23	16
イソプロパノール	1.2-2.6	220	8500
酢酸プロピル	3.9-13	-	-
メチルエチルケトン	8.9-29	870	3000
スチレン	1.3-1.6	2.6	1600
ジクロロメタン	0.58-1.5	-	-
ベンゼン	0.60-0.84	-	-
トリクロロエチレン	0.05-0.07	-	-
テトラクロロエチレン	<0.03-0.06	-	-
塩化ビニルモノマー	0.018-0.059	0.56	960
1,3-ブタジエン	<0.013-0.047	0.25	540
アクリロニトリル	0.030-0.056	0.77	1400
クロロホルム	0.091-0.12	4.3	3600
1,2-ジクロロエタン	<0.013-0.026	8.3	33000

第4節 まとめ

本章では、固定発生源及びその周辺における VOC 成分の測定結果を、光化学反応性、及び有害性に即して解析した。排出ガス測定を行った 17 施設の内、トータル VOC が比較的高濃度で検出された 4 施設では、トルエン、酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレンが高濃度で検出されており、溶剤からの排出影響が大きいことが推測された。測定結果をオゾン生成能に関する指標である最大増加反応性(MIR)を用いて解析したところ、トルエン、キシレン、エチルベンゼンといった芳香族炭化水素のオゾン生成への寄与が高かった。また、1 事業所について敷地境界濃度を測定した結果、事業所内施設から排出される代表的な物質のトルエン、酢酸エチルが周辺環境でも高濃度で検出されており、排出影響が周辺環境に及んでいることが明らかになった。環境省において設定されている無毒性量等を用いて、周辺環境の最大濃度から暴露マージン(MOE)を求めたところ、トルエン、酢酸エチルの健康影響への寄与が高かった。

今回実施した評価により、数多くの VOCs のうち、どの物質について、どのような影響の観点から、どの発生源の排出を削減すべきなのかが、ある程度明確になった。測定データを有害性、及び光化学反応性に関する指標値を用いて評価を行うことにより、削減対策を行うに当たっての方向性が確立されること、また化学物質による環境影響に関するわかりやすい情報を住民に対して提供できることが期待される。その意味で、このような評価を行う意義は大きいと考えられる。

第 5 章 兵庫県における大気中 VOC の環境リスク評価と濃度トレンド

第 1 節 はじめに

大気中揮発性有機化合物 (VOCs) については、有害大気汚染物質対策や PRTR 制度の導入など VOCs の有害性に着目した行政施策が従来から進められてきていることに加え、2006 年より光化学大気汚染対策としての VOCs 排出規制が開始されている。このことから、VOCs は従来からの特徴である有害性に加えて、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の原因物質としても注目されるようになってきた。そのため、VOCs の排出によってこれらの影響がどの程度生じるのかということについて把握することが重要である。

ここでは、有害性、光化学反応性という 2 つの大きな特徴に着目して VOCs を評価し、VOCs によるリスク低減対策を提案することを目的として、兵庫県において実施した取組事例について報告する。

VOCs は、大気汚染防止法で「大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物」と定義されており、(1) 大気排出量が多い (2) 発生源が多岐に渡っている (3) 光化学オキシダント生成の原因となる (4) 有害性がある、といった特徴を有する成分が多く含まれている。そのため、VOCs の人への暴露量や VOCs 暴露による影響を把握することが重要である。地域毎の長期的な環境濃度測定により、暴露量の推定が可能となるが、VOCs の成分により有害性、及び光化学反応性の強弱は大きく異なるため、環境濃度の把握のみでは人への影響の度合は不明である。そこで、有害性、及び光化学反応性を加味した評価が必要となる。

ここでは、最近 5 年間の環境濃度測定結果と有害性、及び光化学反応性に関する既存の評価情報を用いることにより、地域における VOCs 暴露による影響

について評価を行った。その結果、健康影響、もしくは光化学オキシダント生成の観点から排出削減対策が必要と考えられる物質をリストアップし、その濃度トレンドから地域毎の汚染状況とその特徴について考察した。

第2節 方法

2.1 環境濃度の測定方法

測定地点は一般環境地域4地点（三田・西脇・豊岡・洲本）、道路沿道地域1地点（芦屋）、固定発生源周辺地域1地点（高砂）の計6地点である（Fig. 1）。調査期間は2005年4月から2010年3月までであり、この期間中、毎月1回の頻度で採取を行った。測定対象物質は未規制物質を含むVOCs101成分とした。これらの物質の採取及び分析は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じて行った。なお、アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドは固定発生源周辺地域を除く5地点で、また酸化エチレンは一般環境地域4地点で採取した。

2.2 VOCsの有害性に関する評価方法

VOCsの有害性のうち、発がん影響の場合はがんの過剰発生率（ ΔR ）を、また非発がん性の有害影響の場合はハザード比（HQ）を以下に示す式により算出した。

$$\Delta R = UR \times AC$$

$$HQ = AC / RfC$$

UR：ユニットリスク（per $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

AC：平均濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

RfC：吸入参照濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

ここで、ユニットリスクとは吸入の場合、ある物質 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の大気濃度で一生涯暴露された時の過剰発がん率のことである。また、吸入参照濃度とは一生涯吸入暴露されても有害影響が生じない濃度のことである。ユニットリスク及び吸入参照濃度は、米国環境保護庁（U.S. EPA）で評価されたものを使用した。なお、国内で基準値等（大気環境基準値、大気指針値、室内濃度指針値）が設定されている物質については、基準値等を吸入参照濃度として適用した。ただし、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタン、ベンゼンは、発がん影響から基準値等が設定されているため、U.S. EPA の吸入参照濃度を使用した。各物質のユニットリスク及び参照濃度を Table 1 に示す。ここで、ベンゼンのユニットリスクは範囲として設定されているため、リスク値の算出には中央値である 5.0×10^{-6} を用いた。

発がんリスクの判定基準は 10^{-5} 、また非発がん性有害影響リスクの判定基準は 1 とした。この基準による判定結果は、排出削減対策が必要と考えられる物質をリストアップする際の目安とした。

Table 1 Health assessment information on measured substances

	Reference concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Unit risk ^{e)} (per $\mu\text{g m}^{-3}$)		Reference concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Unit risk ^{e)} (per $\mu\text{g m}^{-3}$)
Vinyl chloride monomer	100 ^{a)}	4.4×10^{-6}	Dichloromethane	150 ^{c)}	4.7×10^{-7}
1,3-Butadiene	2 ^{a)}	3.0×10^{-5}	Chloroform	18 ^{b)}	2.3×10^{-5}
Carbon tetrachloride	100 ^{a)}	6.0×10^{-6}	1,2-Dichloroethane	NA	2.6×10^{-5}
Bromomethane	5 ^{a)}	NA	Benzene	30 ^{a)}	$2.2\text{--}7.8 \times 10^{-6}$
Isopropylbenzene	400 ^{a)}	NA	Trichloroethylene	200 ^{c)}	NA
Cyclohexane	6000 ^{a)}	NA	Tetrachloroethylene	200 ^{c)}	NA
1,1-Dichloroethylene	200 ^{a)}	NA	Acetaldehyde	48 ^{d)}	2.2×10^{-6}
Ethyl chloride	10000 ^{a)}	NA	Formaldehyde	100 ^{d)}	1.3×10^{-5}
n-Hexane	700 ^{a)}	NA	Toluene	260 ^{d)}	NA
Methyl chloride	90 ^{a)}	NA	Xylene	870 ^{d)}	NA
Methyl ethyl ketone	5000 ^{a)}	NA	Ethylbenzene	3800 ^{d)}	NA
Methyl isobutyl ketone	3000 ^{a)}	NA	Styrene	220 ^{d)}	NA
1,1,1-Trichloroethane	5000 ^{a)}	NA	p-Dichlorobenzene	240 ^{d)}	NA
Acrylonitrile	2 ^{b)}	6.8×10^{-5}			

NA: Not Assessed

a) Reference concentration for chronic inhalation exposure, Environmental Protection Agency, U.S.A.

b) Guideline value for hazardous air pollutant to reduce health risks, Ministry of the Environment, Japan

c) Environmental quality standard (Air quality), Ministry of the Environment, Japan

d) Guideline value for indoor air concentration, Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan

e) Quantitative estimate of carcinogenic risk from inhalation exposure, Environmental Protection Agency, U.S.A.

2.3 VOCs の光化学反応性に関する評価方法

VOCs の光化学反応性については、オゾン生成量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を以下に示す式により算出した。

$$\text{ozone production} = \text{MIR} \times \text{AC}$$

MIR : 最大増加反応性

AC : 平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ここで、MIR とはある特定の成分が大気中に放出された場合に増加するオゾン生成量を種々の条件下で求めた際の最大値のことである。MIR 値は、カリフォルニア州環境保護庁 (Cal EPA) で評価されたものを使用した。各物質の MIR

値を Table 2 に示す。

Table 2 Maximum incremental reactivity of measured substances

	MIR		MIR		MIR		MIR
trans-2-Butene	15.16	Toluene	4.00	Cyclohexane	1.25	Acetone	0.36
cis-2-Butene	14.24	Methyl isobutyl ketone	3.88	2,3-Dimethylbutane + 2-Methylpentane ^{a)}	1.24	Chlorobenzene	0.32
1,3-Butadiene	12.61	cis-1,3-Dichloropropene	3.70	n-Hexane	1.24	Ethyl chloride	0.29
3-Chloro-1-propene	12.22	β-Pinene	3.52	3-Methylheptane	1.24	1,2-Dichloropropane	0.29
1,2,3-Trimethylbenzene	11.87	Ethylbenzene	3.04	Isobutane	1.23	1,2-Dichloroethane	0.21
1,3,5-Trimethylbenzene	11.76	1-Butanol	2.88	2-Methylhexane	1.19	p-Dichlorobenzene	0.18
2-Methyl-1,3-butadiene	10.61	Vinyl chloride monomer	2.83	2,2-Dimethylbutane	1.17	o-Dichlorobenzene	0.18
trans-2-Pentene	10.56	Isopropylbenzene	2.52	n-Butane	1.15	1,2-Dibromoethane	0.10
cis-2-Pentene	10.38	1-Propanol	2.50	n-Heptane	1.07	1,1,2-Trichloroethane	0.09
1-Butene	9.73	Cyclopentane	2.39	2-Methylheptane	1.07	1,1-Dichloroethane	0.07
Formaldehyde	9.48	Acrylonitrile	2.24	2,3,4-Trimethylpentane	1.03	Methyl chloride	0.04
1,2,4,5-Tetraethylbenzene	9.26	Methylcyclopentane	2.19	n-Octane	0.90	Dichloromethane	0.04
1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	n-Propylbenzene	2.03	Butyl acetate	0.83	Ethylene oxide	0.04
m,p-Xylene ^{a)}	7.80	3-Methylpentane	1.80	n-Nonane	0.78	Tetrachloroethylene	0.03
o-Xylene	7.64	1,1-Dichloroethylene	1.79	Benzene	0.72	Bromomethane	0.02
1-Pentene	7.21	Styrene	1.73	n-Decane	0.68	Chloroform	0.02
m-Diethylbenzene	7.10	cis-1,2-Dichloroethylene	1.70	Trichloroethylene	0.64	1,1,1-Trichloroethane	0.01
Acetaldehyde	6.54	Methylcyclohexane	1.70	Ethyl acetate	0.63	Carbon tetrachloride	NA
3,4-Ethyltoluene ^{a)}	5.92	3-Methylhexane	1.61	n-Undecane	0.61	1,1,2,2-Tetrachloroethane	NA
2-Ethyltoluene	5.59	2,4-Dimethylpentane	1.55	2-Propanol	0.61	m-Dichlorobenzene	NA
2-Methyl-1-pentene	5.26	Methyl ethyl ketone	1.48	n-Dodecane	0.55	Benzyl chloride	NA
trans-1,3-Dichloropropene	5.03	Isopentane	1.45	n-Tridecane	0.53	1,2,4-Trichlorobenzene	NA
Limonene	4.55	2,3-Dimethylpentane	1.34	n-Tetradecane	0.51	Hexachloro-1,3-butadiene	NA
α-Pinene	4.51	n-Pentane	1.31	n-Pentadecane	0.50		
p-Diethylbenzene	4.43	2,2,4-Trimethylpentane	1.26	n-Hexadecane	0.45		

NA : Not Assessed

a) The average amount of MIR values for two substances was indicated.

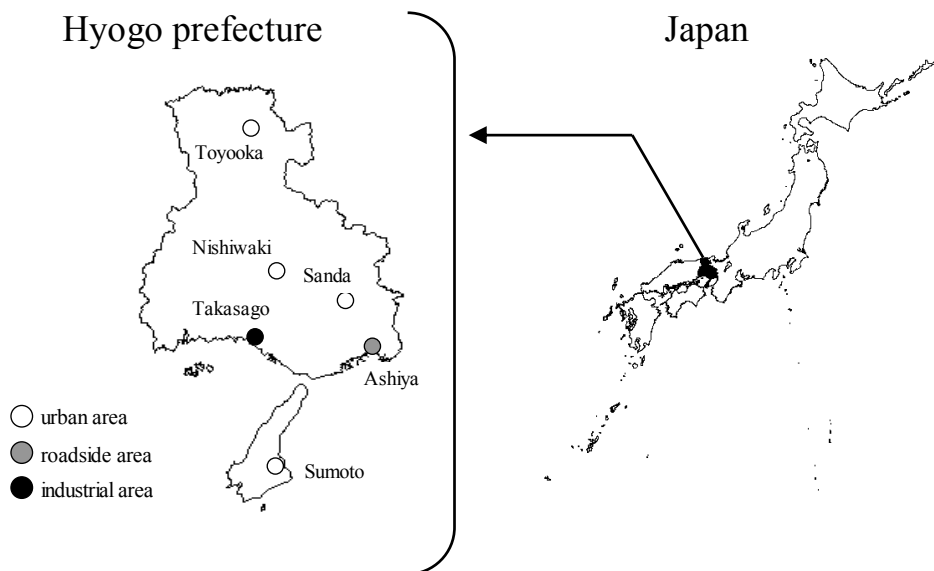


Fig.1 Location of sampling sites

第3節 結果と考察

3.1 VOCs の評価結果

最初に、発がん影響を評価するため、各物質のがん過剰発生率を地点別に算出した。結果を Fig. 2 に示す。判定基準として設定した 10^{-5} を少なくとも 1 地点で超過した物質は、ホルムアルデヒド、アクリロニトリル、アセトアルデヒドであった。特に、ホルムアルデヒドは全地点で判定基準を大きく超過していた。

次に、非発がん性の有害影響を評価するため、各物質のハザード比を地点別に算出した。結果を Fig. 3 に示す。ハザード比が比較的高かった物質は、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、アセトアルデヒド、トルエンであり、少なくとも 1 地点で 10^{-1} を超過していた。しかし、評価を実施した 26 物質の全地点で、判定基準として設定した 1 を大きく下回っていた。

最後に、光化学オキシダント生成への寄与を評価するため、各物質のオゾン生成量を地点別に算出した。結果を Fig. 4 に示す。評価対象とした 95 物質のうち、全地点でトルエン、1-ブテン、*m*-,*p*-キシレンのオゾン生成量が多く、この 3 物質で全オゾン生成量の 30%以上を占めていた。特に、トルエンの寄与割合はいずれの地点においても最も高かった。

以上の結果から、地域における環境大気中 VOCs について次のとおり評価した。

- (1) 発がんリスクの観点からホルムアルデヒドの排出削減対策が必要と考えられる。
- (2) 現時点で非発がん性影響リスクの低減対策の必要はないと考えられる。
- (3) 光化学オキシダント生成への寄与の観点からトルエンの排出削減対策が必要と考えられる。

3.2 リストアップした物質の濃度トレンド

上述の評価結果から、排出削減対策が必要と考えられる物質としてホルムアルデヒド、トルエンをリストアップした。ここでは、リストアップした物質の濃度トレンドから地域毎の汚染状況とその特徴について考察した。

最初に、トルエンの濃度トレンドを Fig. 5 に示す。年平均濃度は各地点とも増加もしくは横ばい傾向であった。また、季節変動では全体的に夏季及び冬季に濃度が高くなる傾向があるものの、地域による特徴は見られなかった。

次に、ホルムアルデヒドの濃度トレンドを Fig. 6 に示す。年平均濃度は各地点とも横ばい傾向であり、道路沿道地域である芦屋が他の地点と比較して高濃度で推移していた。また、季節変動では一般環境地域の 4 地点についていずれも春季から夏季にかけて濃度が増加し、そこから減少に転じて冬季に最も低い濃度という傾向を示した。

以上の結果から、トルエン、ホルムアルデヒドとも削減対策があまり進んでいないこと、またトルエン濃度では多くの発生源が影響を及ぼしていること、さらにホルムアルデヒド濃度では自動車排ガスに加えて光化学反応による二次生成の寄与が比較的大きいことが示唆された。

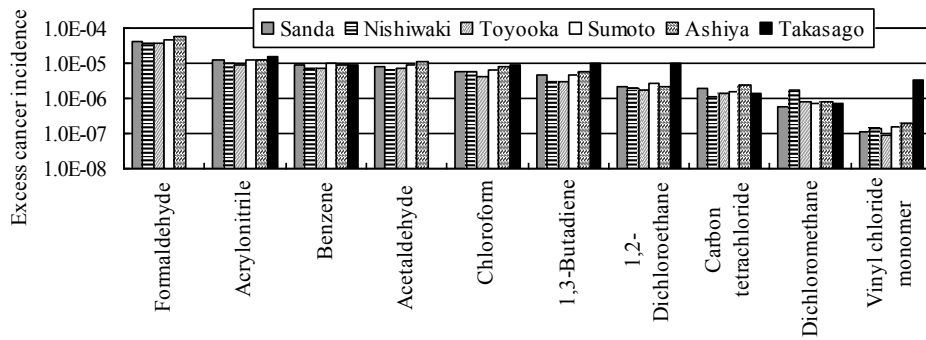


Fig. 2 Health risk estimation for VOCs by excess cancer incidence

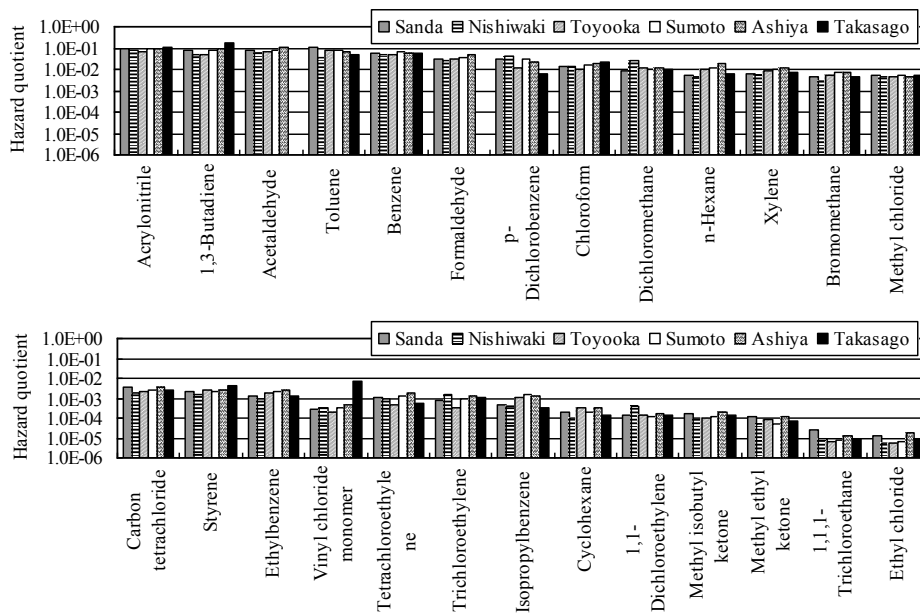


Fig. 3 Health risk estimation for VOCs by hazard quotient

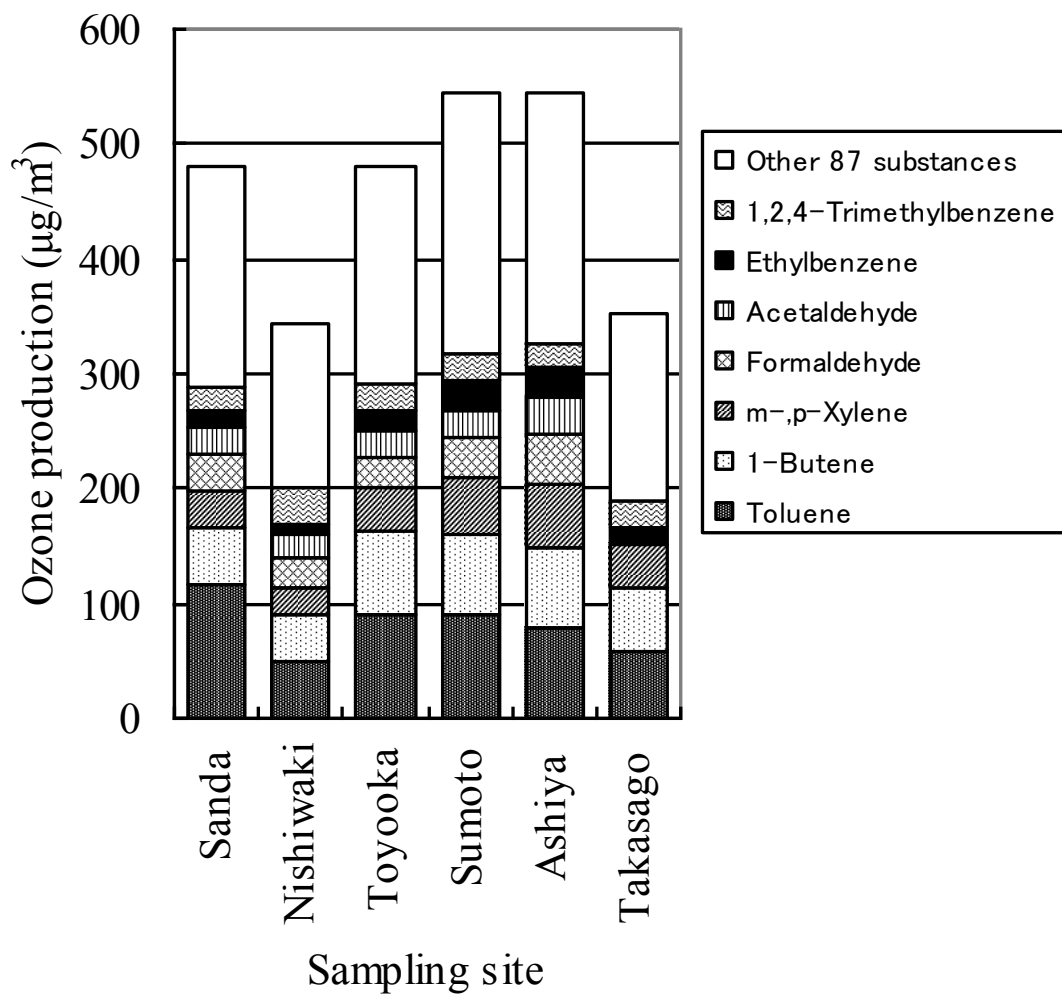


Fig. 4 Ozone production for VOCs at sampling sites

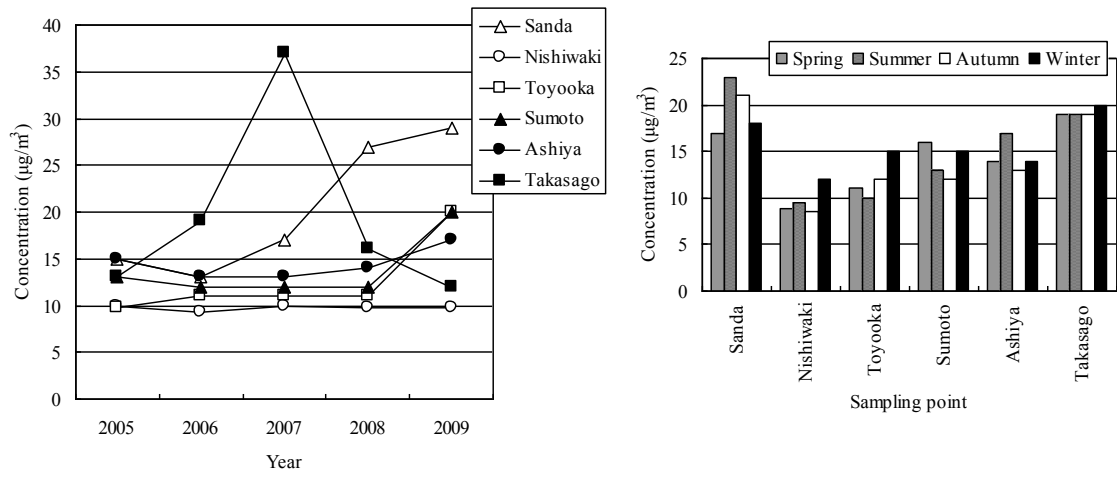


Fig. 5 Toluene concentration trend at sampling sites

The left image shows the transition of annual average concentration, and the right image shows seasonal average concentration.

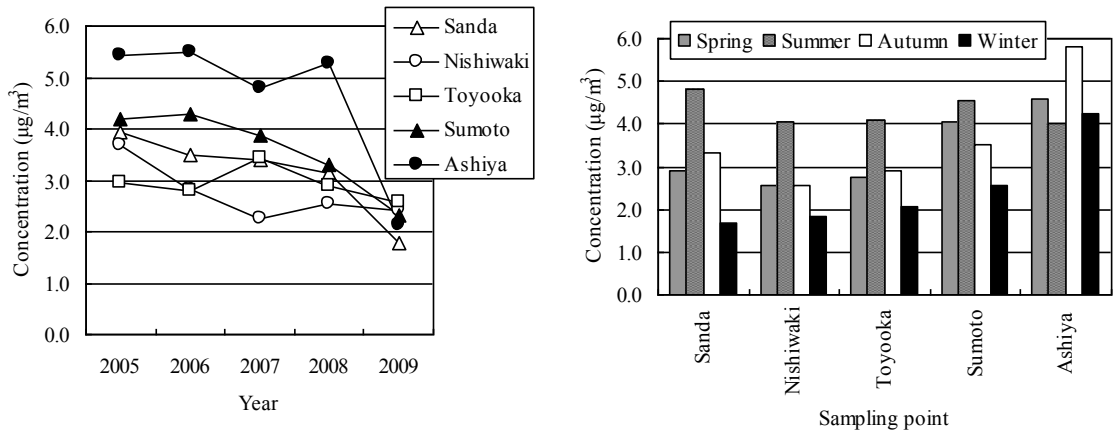


Fig. 6 Formaldehyde concentration trend at sampling sites

The left image shows the transition of annual average concentration, and the right image shows seasonal average concentration.

第4節 まとめ

本章では、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて、兵庫県内6地点（都市地域4地点、道路沿道1地点、固定発生源周辺1地点）においてVOC101成分の環境大気濃度を測定した。健康影響、及びオゾン生成能に関する指標と測定結果から、VOCの有害性、及び光化学反応性に関する影響評価を行った。その結果、ホルムアルデヒドの過剰発がん率はすべての地点で判定基準である 10^{-5} を超過した。また、オゾン生成量に対するトルエンの寄与はすべての地点で高かった。そこで、排出削減が必要な物質として、ホルムアルデヒドとトルエンをリストアップし、これらの物質の濃度トレンドから、地域毎の汚染状況とその特徴について考察した。本研究の結果、工場や自動車からの排出に加えて、2次生成の観点からも排出削減対策を進めていく必要があることが明らかになった。

第6章 固相抽出-GC/MSによる大気中酢酸2-エトキシエチル分析法の開発

第1節 はじめに

酢酸2-エトキシエチルは、主に金属製品や家具用の塗料、印刷インキの溶剤、電子部品用インキの溶剤などに使われているほか、一部のマニキュアに含まれている。本物質は化学物質排出把握管理促進法(PRTR法)では第一種指定化学物質として指定されているほか、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質としてリストアップされていることから、環境大気における濃度を把握することが重要となっている。そこで、環境大気中の極微量成分に対応した分析を行うことを目的として、固相カートリッジを用いて大気試料を採取し、溶媒で抽出後、GC/MSで測定する方法について検討したので報告する。

第2節 方法

2.1 試薬及び試料

2.1.1 試薬・器具

【試薬】

酢酸2-エトキシエチル：和光純薬工業株式会社製 特級試薬

アセトン：関東化学株式会社製 ダイオキシン分析用

ナフタレン-d₈：シグマアルドリッチ社製

【物理化学的性状】酢酸2-エトキシエチル

[分子量] 132.16

[沸点] 156 °C

[比重] 0.975 (20°C/20°C)

[蒸気圧] 0.16 kPa (20°C)

[溶解性] 水 : 247 g/L (20°C)

メタノール、アセトン、ベンゼンなどの有機溶媒 : 可溶

[log Pow] 0.59 (計算値)

【器具】

固相カートリッジ Waters 社製 Sep-Pak Plus PS-2

固相カートリッジ用キャップ Waters 社製 フィーメールルアープラグ、メイ
ルルアープラグ

大気試料採取用ポンプ ポンプは 0.7L/min で 24 時間吸引可能なもの

メスフラスコ

マイクロピペット

試験管 (10 mL)

注射筒 (10 mL、ロック先)

【試薬の安定性・毒性】

引火性の液体及び蒸気であり、軽度の皮膚刺激を有する。作業の際には局所排
気装置を稼働させ、容器からこぼれないよう取扱いに注意する。

[実験動物に対する急性毒性情報]

ラット (吸入) LC50 : 8100~12100 mg/m³ (8 時間)

ラット (経口) LD50 : 2900~7500 mg/kg

[用途]

金属製品・家具用の塗料、印刷インキの溶剤、電子部品用インキの溶剤 8)

2.1.2 試料の採取及び保存

あらかじめ、アセトン 10 mL で洗浄後、高純度窒素ガスを通気（0.5 L/min、30 分程度）し、乾燥した固相カートリッジをサンプリング地点まで汚染の無いよう運搬する。カートリッジをポンプに接続し、アルミホイルで遮光した後、大気試料を 0.7 L/min の流速で 24 時間採取する。採取終了後、カートリッジの両端をキャップで密栓し、密閉容器に入れ分析時まで冷暗保存する。

2.1.3 試料の前処理及び試験液の調製

試料採取後のカートリッジを注射筒に接続し、アセトン 2 mL（1～3 滴/秒程度）で試験管に抽出する。抽出は通気と同じ方向でも逆方向でも構わないが、逆方向から抽出する場合は、アダプター（例えば、Waters 社製 フィーメール/フィーメールカップラー）を用いる。抽出液に内標準物質（ナフタレン- d_8 1.00 $\mu\text{g/mL}$ ）を 200 μL 加えた後、アセトンにより全量を 2 mL とする。内標準物質の選択において、ナフタレン- d_8 、ベンゼン- d_6 、トルエン- d_8 、2-メトキシエタノール-1,1,2,2- d_4 を用いて検討した。保持時間はそれぞれ、21.38 min、4.22 min、6.45 min、11.14 min であった。酢酸 2-エトキシエチルの保持時間（14.56 min）に近いのは 2-メトキシエタノール-1,1,2,2- d_4 であるものの、実試料の測定において定量イオンである m/z 47 に妨害ピークが出現しているものがいくつかの検体で確認された。また、現在のところ市販の製品は限られている。そこで、本検討では再現性が良く、汎用性の高いナフタレン- d_8 を内標準物質に用いた。

2.1.4 空試験液の調製

試料と同一ロットの固相カートリッジを、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

2.1.5 標準液の調製

酢酸 2-エトキシエチル 100 mg を正確に秤取り、アセトンに溶解し、100 mL としたものを標準原液 (1000 µg/mL) とする。これをアセトンで適宜希釈して 5.00 ng/mL ~ 500 ng/mL の標準液を調製する。

ナフタレン-d₈ 10.0 mg を秤取り、アセトンに溶解し、100.0 mL としたものを内標準原液 (100 µg/mL) とする。これをアセトンで希釈し、1.00 µg/mL の内標準液を調製する。

各濃度の標準液には 100 ng/mL の濃度となるように内標準液を添加し、検量線作成に用いる。

2.1.6 測定

内標準液のみを添加した溶媒ブランク、及び各検量線用標準液 1 µL を GC/MS に注入して分析する。標準物質と内標準物質の濃度比、及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

試料液 1 µL を GC/MS に注入して分析する。得られたピーク面積比を検量線に照らして定量する。

2.1.7 濃度の算出

大気試料中の物質濃度 C (ng/m³) は次式から算出する。

$$C = ((R - R_b) \cdot Q / V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P)$$

R : 検量線から求めた試料中の被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比

R_b : 検量線から求めたブランク試料中の被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)

(= 添加する内標準の濃度 (μg/mL) × 添加する内標準の容量 (μL))

V : 試料採取量(m³)

t : 試料採取時の平均気温(°C)

P : 試料採取時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

Q = 200 (ng)

(= 添加する内標準の濃度 (1.0 μg/mL) × 添加する内標準の容量 (200 μL))

即ち、

$$C = (R - R_b) \times (200 / V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P)$$

である。

2.1.8 装置検出下限 (IDL)

本分析に用いた GC/MS の IDL は、環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 21 年 3 月)」に従って算出した。

2.1.9 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)

本測定方法の MDL 及び MQL を Table 1 に示す。MDL 及び MQL は、7 回繰り返し測定による各測定結果より標準偏差 (s) を算出し、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に示されている方法に従って算出した。

その結果、MDL は 3.0 ng/m³、MQL は 7.6 ng/m³ であった。

2.2 装置 (GC/MS 測定条件)

GC/MS 機器	: GC ; 6890N (Agilent)、MS ; JMS-Q1000GC K9 (JEOL)
カラム	: シグマアルドリッチ社製 SUPELCOWAX 10 長さ 30 m×内径 0.25 mm×膜厚 0.25 μm
昇温条件	: 40°C (5min) → 5°C/min → 100°C → 20°C/min → 200°C (3min)
注入法	: スプリットレス (パーズ開始時間 1.5 min)
注入口温度	: 200°C
キャリアーガス	: He (1.0 mL/min)
注入量	: 1 μL
インターフェース温度	: 200°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化法	: EI
イオン化電流	: 200 μA
イオン化電圧	: 70 eV
測定モード	: SIM
モニターイオン	: 酢酸 2-エトキシエチル (定量) 88 (確認) 59、72、87 (測定では、上述のすべてのイオンについてモニターし、妨害ピークの有無、形状により定量イオン、確認イオンを適宜選択することを推奨する。) : ナフタレン- <i>d</i> ₈ (定量) 136

実試料の測定において、 m/z 59、 m/z 72、 m/z 87 に妨害ピークが出現しているものがいくつかの検体で確認された。一方、 m/z 88 については、すべての検体で妨害ピークは確認されなかった。本検討では選択性を考慮し、 m/z 88 を定量イオンとして設定した。実試料では、採取場所、採取日によってピーク形状が異なる可能性があるため、これらすべてのイオンについてモニターし、妨害ピークの有無、形状により定量イオン、確認イオンを適宜選択することを推奨する。

Table 1 MDL and MQL of 2-ethoxyethyl acetate

substance	collection volume (m^3)	MDL (ng/m^3)	MQL (ng/m^3)
2-ethoxyethyl acetate	1.00	3.0	7.6

第3節 結果と考察

3.1 カートリッジの選択及びアセトン溶出量

カートリッジ及びアセトン溶出量の検討結果を Table 2 に示す。カートリッジに PS-2 を用いた場合、溶出量 1 mL までではほぼ 100% が回収された。一方、カートリッジに PS-Air を用いた場合は、溶出量 3 - 4 mL まで検出された。この結果から本検討では、カートリッジに PS-2 を用いることとし、アセトン溶出量を 2 mL とした。

3.2 添加回収試験

カートリッジに酢酸 2-エトキシエチル 100 ng を添加し、大気試料を 0.7 L/min の流速で 24 時間採取し、回収率を求めた。結果を Table 3 に示す。回収率の平均値は 93% と良好な結果が得られた。

3.3 高温時における添加回収試験

高温時における添加回収試験として、室内空気を前述の添加回収試験と同様の方法で採取し、回収率を求めた。結果を Table 4 に示す。平均気温が 33°C の高温条件下においても、回収率の平均値は 85% と良好な結果が得られた。

3.4 カートリッジの破過の検討

酢酸 2-エトキシエチル 100 ng を添加したカートリッジを前段に、無添加のカートリッジを後段となるように接続し、大気試料を採取した後、後段のカートリッジを測定した。Table 5 に示すように、試料採取量 5 m³ まで破過は認められなかった。

3.5 保存性試験

酢酸 2-エトキシエチル 100 ng を 4 つのカートリッジにそれぞれ添加し、大気試料を同時採取した。採取後のカートリッジのうち、1 つは当日に測定し、残りは密栓、冷蔵保存し 3 日後、7 日後、14 日後に測定した。結果を Table 6 に示す。試料採取後のカートリッジは少なくとも 14 日間は安定であることが明らかになった。

3.6 環境試料の分析

本分析法を用いて兵庫県環境研究センター屋上（神戸市須磨区）において大気を測定した。その結果、酢酸 2-エトキシエチルの定量値は、ND~9.0 ng/m³（22 検体中、3 検体で検出）であった。クロマトグラムの一例を Figure 1 に示す。PRTR データでは、測定地点周辺に酢酸 2-エトキシエチルを排出する届出対象事業所は存在しないことから、届出対象外事業所などからの排出の影響を受けているものと推測される。

Table 2 Comparison of recovery between PS-2 and PS-Air

Substance		2-ethoxyethyl acetate		
collection volume (m ³)			1.00	
solvent volume (mL)			2.0	
spike (ng)			100	
injection (μL)			1.0	
		PS-2		PS-Air
acetone (mL)	concentration (ng/mL)	recovery (%)	concentration (ng/mL)	recovery (%)
0-1	50.1	100	16.3	33
1-2	ND	0.0	24.5	49
2-3	ND	0.0	9.90	20
3-4			3.89	7.8
4-5			ND	0.0

Table 3 Recovery efficiency (average temperature 11°C, average humidity 68%)

substance		2-ethoxyethyl acetate	
collection volume (m ³)			1.00
solvent volume (mL)			2.0
spike (ng)			100
injection (μL)			1.0
		concentration (ng/mL)	recovery (%)
n= 1		46.9	94
n= 2		44.9	90
n= 3		47.8	96
n= 4		46.5	93
n= 5		47.1	94
average (ng/mL)		46.64	93
Standard deviation		1.08	
CV (%)		2.3	

Table 4 Recovery efficiency (average temperature 33°C, average humidity 14%)

substance	2-ethoxyethyl acetate	
collection volume (m ³)	1.00	
solvent volume(mL)	2.0	
spike(ng)	100	
injection (μL)	1.0	
	concentration (ng/mL)	recovery (%)
n= 1	40.0	80
n= 2	41.0	82
n= 3	42.5	85
n= 4	44.9	90
n= 5	42.8	86
average(ng/mL)	42.24	85
standard deviation	1.87	
CV (%)	4.4	

Table 5 Recovery from the back up cartridge

substance	2-ethoxyethyl acetate	
spike (ng)	100	
collection		
volume (m ³)	1.00	5.00
	breakthrough (%)	
n= 1	0.0	0.0
n= 2	0.0	0.0
n= 3	0.0	0.0

Table 6 Recovery efficiencies of 2- ethoxyethyl acetate preserved in the cartridge

period	0day	3days	7days	14days
recovery (%)	94	96	92	91

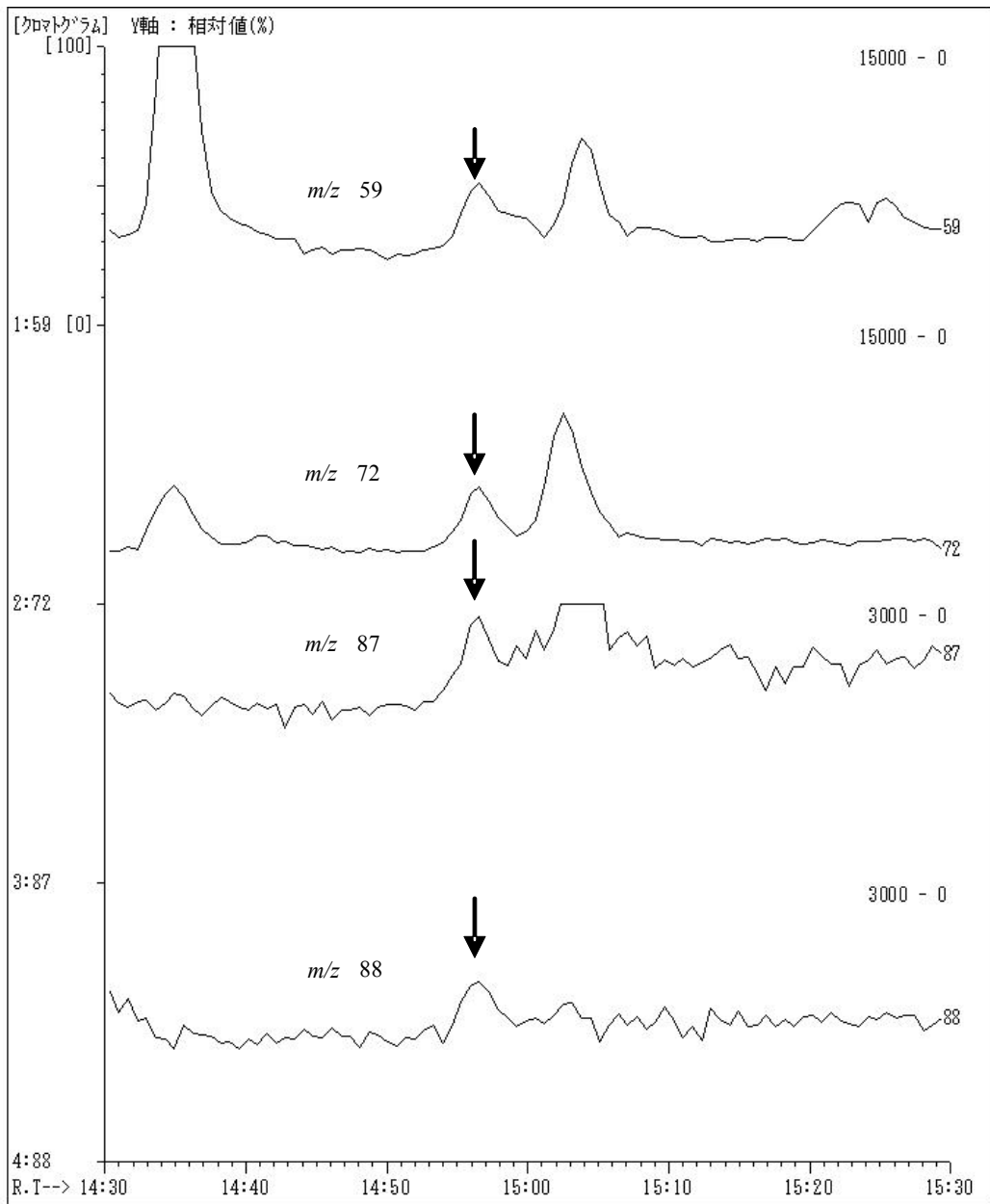


Figure 1 GC/MS-SIM chromatogram of 2-ethoxyethyl acetate
in ambient air (9.0 ng/m³)

第4節 まとめ

本章では、大気中酢酸 2-エトキシエチルの分析法について検討した。固相抽出用カートリッジを用いて大気試料を採取し、アセトンで抽出後、内部標準物質を加えたものを GC/MS に導入することにより分析した。添加回収率は 93%、変動係数は 2.3% と良好であった。本分析法により、大気中の酢酸 2-エトキシエチルを定量下限 7.6 ng/m³ で定量することが可能となった。

第 7 章 結論

本研究では有害性、光化学反応性という 2 つの大きな特徴に着目して VOC を評価し、VOC によるリスク低減対策を提案することを目的とした。モニタリング対象環境汚染物質として有害性、光化学反応性が確認されている 100 物質を超える VOC を選定した。まず、選定した VOC の内、分析法が確立されていない物質について分析法を開発し、実試料への適用可能性について検討した。次に、大気環境への影響が大きいと考えられる固定発生源及びその周辺に着目し、VOC の有害性、及び光化学反応性に関する影響評価を行った。さらに、兵庫県内 6 地点において VOC101 成分の環境大気濃度を測定し、大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて評価し、大気への排出を削減すべき物質、及び削減対策について検討した。

その結果、以下の研究成果が得られた。

第 2 章では、大気中クロロベンゼン類のパッシブサンプリング法（パッシブ法）による測定について検討した。パッシブ法とアクティブサンプリング法（アクティブ法）との並行測定を行ったところ、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、及び *p*-ジクロロベンゼンで高い相関が見られた。アップテークレート (ng/ppb/h) はそれぞれ 19.8、14.9、17.7 であった。再現性の検討結果、及び実試料の測定結果から、これら 3 物質のパッシブ法による測定が環境大気において適用可能であることが明らかになった。

第 3 章では、大気環境中 2,4-ジニトロトルエン (2,4-DNT)、2,6-ジニトロトルエン (2,6-DNT) の分析法を開発した。吸着剤として Tenax TA を充填した捕集管に大気試料を吸着採取し、加熱脱着装置を用いて GC/MS に導入し、分析した。各物質の破過容量の検討を行い、捕集管への試料採取量を 300L 程度とした。添加回収率は 2,4-DNT で 112% (変動係数 11%)、2,6-DNT で 103% (変

動係数 6.2%) であった。また、装置検 出下限値 (IDL) を本法で採取を行った場合の試料濃度に換算すると、2,4-DNT が 1.0ng/m³、2,6-DNT が 0.9ng/m³ であった。本法を用いて大気中濃度の測定を行った結果、2,6-DNT が 24ng/m³ 検出された。本法により ng/m³ レベルの大気環境中 2,4-DNT、2,6-DNT の定量が可能である

第 4 章では、固定発生源及びその周辺における VOC 成分の測定結果を、光化学反応性、及び有害性に即して解析した。排出ガス測定を行った 17 施設の内、トータル VOC が比較的高濃度で検出された 4 施設では、トルエン、酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレンが高濃度で検出されており、溶剤からの排出影響が大きいことが推測された。測定結果をオゾン生成能に関する指標である最大増加反応性(MIR)を用いて解析したところ、トルエン、キシレン、エチルベンゼンといった芳香族炭化水素のオゾン生成への寄与が高かった。また、1 事業所について敷地境界濃度を測定した結果、事業所内施設から排出される代表的な物質のトルエン、酢酸エチルが周辺環境でも高濃度で検出されており、排出影響が周辺環境に及んでいることが明らかになった。環境省において設定されている無毒性量等を用いて、周辺環境の最大濃度から暴露マージン(MOE)を求めたところ、トルエン、酢酸エチルの健康影響への寄与が高かった。

第 5 章では、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の環境リスク評価と濃度トレンドについて、兵庫県内 6 地点 (都市地域 4 地点、道路沿道 1 地点、固定発生源周辺 1 地点) において VOC101 成分の環境大気濃度を測定した。健康影響、及びオゾン生成能に関する指標と測定結果から、VOC の有害性、及び光化学反応性に関する影響評価を行った。その結果、ホルムアルデヒドの過剰発がん率はすべての地点で判定基準である 10⁻⁵ を超過した。また、オゾン生成量に対するトルエンの寄与はすべての地点で高かった。そこで、排出削減が必要

な物質として、ホルムアルデヒドとトルエンをリストアップし、これらの物質の濃度トレンドから、地域毎の汚染状況とその特徴について考察した。本研究の結果、工場や自動車からの排出に加えて、2次生成の観点からも排出削減対策を進めていく必要があることが明らかになった。

第6章では、大気中酢酸2-エトキシエチルの分析法について検討した。固相抽出用カートリッジを用いて大気試料を採取し、アセトンで抽出後、内部標準物質を加えたものをGC/MSに導入することにより分析した。添加回収率は93%、変動係数は2.3%と良好であった。本分析法により、大気中の酢酸2-エトキシエチルを定量下限7.6 ng/m³で定量することが可能となった。

分析法の開発で対象とした物質は、VOCのうち大気汚染防止法における有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質としてリストアップされているのに加え、PRTR法で第1種指定化学物質に指定されているクロロベンゼン類、ジニトロトルエン類、酢酸2-エトキシエチルである。ジニトロトルエン類、酢酸2-エトキシエチルについては一般大気環境中の分析法が、クロロベンゼン類については簡易分析法がこれまでに確立されていなかったが、本研究において分析法を確立し、実試料に適用可能なことが明らかになった。

PRTR法が平成11年に公布され、この法律に基づく化学物質の排出量・移動量の集計結果、いわゆるPRTRデータが平成15年から毎年公表されており、これにより、第1種指定化学物質に指定された数百ものVOCの排出状況が明らかになった。しかし、これらの物質すべての分析法が整備されているわけではなく、未整備の物質をはじめとするVOCの環境試料における分析法の確立は、VOCのリスク評価を行っていく上で今後も重要な課題であると考えられる。

また、VOCについて有害性、光化学反応性に着目した評価を行ったことにより、数多くのVOCのうち、どの物質について、どのような影響の観点から、ど

の発生源の排出を削減すべきなのかが、ある程度明確になった。測定データを有害性、及び光化学反応性に関する指標値を用いて評価を行うことにより、削減対策を行うに当たっての方向性が確立されること、また化学物質による環境影響に関するわかりやすい情報を住民に対して提供できることが期待される。その意味で、このような評価を行う意義は大きいと考えられる。

参考文献

Abe Y, Tanimoto T, Yokoya M, Nakano T (2008) Analysis of chlorobenzenes in ambient air by thermal desorption method. 17th Symposium on Environmental Chemistry 112-113

Atkinson R (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos Environ* 34:2063-2101

Bader M, Goen T, Mueller J, Angerer J (1998) Analysis of nitroaromatic compounds in urine by gas chromatography-mass spectrometry for the biological monitoring of explosives. *J Chromatogr B* 710(1-2): 91-99

Barro R, Ares S, Garcia-Jares C, Llompart M, Cela R (2004) Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 1045(1):189-196

Budavari S, (Ed), (2006) *The Merck Index Ver.14*

Cal EPA (2010) Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values. <http://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir2009.htm> Accessed 17 Dec. 2010

Ceron RM, Ceron JG, Muriel M (2007) Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico. *Atmos Environ* 41:63-71

Colon M, Pleil JD, Hartlage TA, Guardani ML, Martins MH (2001) Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. *Atmos Environ* 35:4017-4031

Edgerton SA, Holdren MW, Smith DL, Shah JJ (1989) Inter-urban

comparison of ambient volatile organic compound concentration in U.S. cities. JAPCA 39:729-732

Filella I, Penuelas J (2006) Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. Atmos Environ 40:7752-7769

Iovino P, Polverino R, Salvestrini S, Capasso S (2009) Temporal and spatial distribution of BTEX pollutants in the atmosphere of metropolitan areas and neighbouring towns. Environ Monit Assess 150:437-444

IPCS (1989) International Chemical Safety Cards

Jo W-K, Song K-B (2001) Exposure to volatile organic compounds for individuals with occupations associated with potential exposure to motor vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions. Sci Total Environ 269:25-37

Kerbachi R, Boughedaoui M, Bounoua L, Keddou M (2006) Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. Atmos Environ 40:3995-4003

Kim K-H, Hong Y-J, Pal R, Jeon E-C, Koo Y-S, Sunwoo Y (2008) Investigation of carbonyl compounds in air from various industrial emission sources. Chemosphere 70:807-820

Kostiainen R (1995) Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses. Atmos Environ 29:693-702

Kow Win ver 1.66 (2001) Syracuse Research Corporation

Lafleur AL, Mills KM (1981) Trace level determination of selected nitroaromatic compounds by gas chromatography with pyrolysis / chemiluminescent detection. Anal Chem 53:1202-1205

Laowagul W, Yoshizumi K (2009) Behavior of benzene and 1,3-butadiene

concentrations in the urban atmosphere of Tokyo, Japan. *Atmos Environ* 43:2052-2059

Lee SC, Chiu MY, Ho KF, Zou SC, Wang X (2002) Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere* 48:375-382

Martins EM, Arbilla G, Bauerfeldt GF, Paula M (2007) Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere* 67:2096-2103

McCarthy MC, Hafner HR, Chinkin LR, Charrier JG (2007) Temporal variability of selected air toxics in the United States. *Atmos Environ* 41:7180-7194

Ministry of the Environment, Japan (2010) Chemical substance fact sheets, 2008 edition. <http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html> Accessed 1 Dec. 2010 (in Japanese)

Ministry of the Environment, Japan (2010) Chemicals in the Environment

Mukund R, Kelly TJ, Spicer CW (1996) Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio. *Atmos Environ* 30:3457-3470

Murakami M, Yokota H (2004) Characterization of volatile organic compounds (VOC) emission from vehicles. Annual Report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection 2004:49-56 (in Japanese)

Na K, Kim YP, Moon K-C, Moon I, Fung K (2001) Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmos Environ* 35:2747-2756

Notells R, Aceves M, Grimalt JO (2000) Sampling and analysis of volatile

organic compounds emitted from leaded and unleaded gasoline powered motor vehicles. *Environ Monit Assess* 62:1-14

Occupational Safety and Health Administration (1983) 2,4-Dinitrotoluene / 2,4,6-Trinitrotoluene (Organic Method 44)

Olson DA, Hammond DM, Seila RL, Burke JM, Norris GA (2009) Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmos Environ* 43:5647-5653

Pang X, Mu Y (2006) Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. *Atmos Environ* 40:6313-6320

Pankow JF, Luo W, Bender DA, Isabelle LM, Hollingsworth JS, Chen C, Asher WE, Zogorski JS (2003) Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmos Environ* 37:5023-5046

Parra MA, Elustondo D, Bermejo R, Santamaria JM (2009) Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Sci Total Environ* 407:999-1009

Possanzini M, Palo VD, Cecinato A (2002) Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos Environ* 36:3195-3201

Qin Y, Walk T, Gary R, Yao X, Elles S (2007) C₂-C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA-Seasonal trends and diurnal characteristics. *Atmos Environ* 41:6018-6032

Sack TM, Steele DH, Hammerstrom K, Remmers J (1992) A survey of household products for volatile organic compounds. *Atmos Environ Part A*

26:1063-1070

Sakurai T, Tanabe K, Moriguchi Y, Wakamatsu S, Hariya K (2000) Composition of motor-vehicle-emitted volatile organic compounds measured in an urban road tunnel. *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment* 35:343-354 (in Japanese)

Shepson PB, Kleindienst TE, Edney EO, Nero CM, Cupitt LT, Claxton LD (1986) Acetaldehyde: the mutagenic activity of its photooxidation products. *Environ Sci Technol* 20:1008-1013

Solberg S, Dye C, Walker S-E, Simpson D (2001) Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites. *Atmos Environ* 35:195-207

SRC (2002) PhysProp Database

Sweet CW, Vermette SJ (1992) Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois. *Environ Sci Technol* 26:165-173

Tsai J-H, Lee D-Z, Sheu Y-C (1995) Local impact of the ambient volatile organics from a synthetic organic industrial complex. *Toxicol Environ Chem* 51:1-10

U.S.EPA (2010) Integrated Risk Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/index.html> Accessed 17 Dec. 2010

U.S.NLM (2002) Hazardous Substances Data Bank

Verschueren K (2001) *Handbook of Environmental Data on Organic chemicals*, 4th ed.

Wakamatsu S, Ohara T, Uno I (1996) Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas.

Atmos Environ 30:715-721

WHO (2000) Air quality guidelines for Europe, second edition. WHO Regional Publications, European series, 91. Copenhagen, Denmark. <http://www.euro.who.int/en/what-we-do/health-topics/environmental-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines-for-europe> Accessed 1 Dec. 2010

化学工業日報社 (2003) 14303 の化学商品

環境省 (2010) 化学物質ファクトシート (2008 年度版)

環境省 (2009) 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)

環境省 (2011) PRTR インフォメーション広場 PRTR データ地図上表示システム <http://www2.env.go.jp/chemi/prtr/prtrmap/> (2011 年 6 月 1 日参照)

環境省環境保健部環境安全課 (2002) 化学物質と環境

環境省環境リスク評価室 (2010) 化学物質の環境リスク初期評価, <http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html> Accessed 17 Dec. 2010

環境省水・大気環境局大気環境課 (2010) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html> Accessed 17 Dec. 2010

環境庁環境保健部保健調査室 (1991) 平成 2 年度化学物質分析法開発調査報告書

経済産業省 (2003) 平成 13 年度化審法指定化学物質の製造・輸入数量

有害大気汚染物質測定の実際編集委員会 (2000) 有害大気汚染物質測定の実際 (第 2 版), (財) 日本環境衛生センター, pp.118-120

研究業績

1. 学術論文

1. 岡田泰史, 松村千里, 中野 武 (2004) 加熱脱着-GC/MS による大気環境中 2,4-ジニトロトルエン、2,6-ジニトロトルエンの分析, 環境技術, 33(7):551-557
2. Okada Y, Abe Y, Aoki Y, Nakagoshi A, Tsurukawa M, Matsumura C, Eiho J, Nakano T (2010) Determination of atmospheric chlorobenzenes by passive sampling method. The symposium proceedings for 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), CD-ROM
3. Okada Y, Nakagoshi A, Tsurukawa M, Matsumura C, Eiho J, Nakano T (2012) Environmental risk assessment and concentration trend of atmospheric volatile organic compounds in Hyogo Prefecture, Japan. Environmental Science and Pollution Research 19:201-213

2. 学会発表

1. 岡田泰史, 谷本高敏, 吉岡昌徳 : 土壌ガス真空抽出によるテトラクロロエチレン汚染土壌の浄化, 第 33 回日本水環境学会年会, 1999
2. 岡田泰史, 谷本高敏, 吉岡昌徳 : テトラクロロエチレン汚染土壌・地下水の浄化における技術的課題, 第 34 回日本水環境学会年会, 2000
3. 岡田泰史, 吉田光方子, 谷本高敏, 吉岡昌徳 : 兵庫県における大気中揮発性有機化合物の測定, 第 41 回大気環境学会年会, 2000
4. 岡田泰史, 吉田光方子, 谷本高敏, 吉岡昌徳 : 大気中揮発性有機化合物の濃度とその評価, 第 42 回大気環境学会年会, 2001
5. 岡田泰史, 吉岡昌徳 : 大気中揮発性有機化合物の時間サンプリングの検討, 第 12 回環境化学討論会, 2003
6. 岡田泰史, 吉岡昌徳 : PRTR データと環境濃度の比較による大気中揮発性有機化合物の評価, 第 46 回大気環境学会年会, 2005
7. 岡田泰史, 吉岡昌徳, 中野武 : 固定発生源周辺地域における揮発性有機化合物の濃度と環境リスク評価, 第 47 回大気環境学会年会, 2006
8. 岡田泰史, 中野武 : PRTR データと環境濃度の比較による大気中揮発性有機化合物の評価 (II), 第 48 回大気環境学会年会, 2007
9. 岡田泰史, 古武家善成, 中野武 : 兵庫県における有害大気汚染物質の濃度トレンドと環境リスク評価, 第 7 回環境技術学会研究発表大会, 2007
10. 岡田泰史, 中野武, 藤川弘安, 関澤純 : 工業地帯周辺における大気中揮発性有機化合物の濃度分布と健康リスク評価, 第 20 回日本リスク研究学会研究発表会, 2007
11. 岡田泰史, 中坪良平, 平木隆年, 中野武 : 固定発生源における揮発性有機化合物の成分別濃度について, 第 50 回大気環境学会年会, 2009

12. Yasushi Okada, Akihiro Nakagoshi, Masahiro Tsurukawa, Chisato Matsumura, Jiro Eiho, Takeshi Nakano: Environmental Risk Assessment and Concentration Trend of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Hyogo Prefecture ; Proceedinds of Techno-Ocean 2010 (CD-ROM), 2010
13. 岡田泰史, 中越章博, 鶴川正寛, 松村千里, 英保次郎, 中野武 : 固相抽出-GC/MS 法による大気中酢酸 2-エトキシエチルの分析, 第 20 回環境化学討論会, 2011

謝辞

本研究の遂行にあたりまして、終始ご指導ならびにご助言賜りました、神戸大学大学院海事科学研究科客員教授 中野武先生に心から厚くお礼申し上げます。また中野先生には、職場の上司としてお世話になり、私を博士課程へと導いていただきました。ここに深く感謝いたします。

神戸大学大学院海事科学研究科教授 岡村秀雄先生、福士恵一先生、神戸大学大学院海事科学研究科客員教授 平木隆年先生には、本論文の作成にあたり詳しくご検討いただき、また非常に有益なご教示を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

元神戸大学大学院海事科学研究科教授 石田廣史先生、神戸大学大学院海事科学研究科准教授 大澤輝夫先生、神戸大学大学院海事科学研究科客員教授 藍川昌秀先生、元神戸大学大学院海事科学研究科客員教授 梅本諭先生には、非常に有益なご教示を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

また、本研究の機会を与えていただいた元兵庫県立健康環境科学研究所一所长 山村博平先生に深く感謝いたします。

本研究の実施に際し、さまざまな形で、ご協力、ご支援、激励いただきました吉岡昌徳、谷本高敏、森口祐三、古武家善成、梅田弘志、足立一彦、藤森一男、松村千里、鶴川正寛、藤原英隆、吉田光方子、中越章博、英保次郎、鈴木元治、竹峰秀祐、中坪良平、青木幸生、阿部由克、関澤純、大多和広行、藤川弘安の諸氏に深く感謝いたします。

最後になりましたが、いつも暖かく見守り支えてくれた家族に感謝し、謝辞とさせていただきます。