



神奈川県内で採取された PM2.5 に含まれる有機化合物の同定

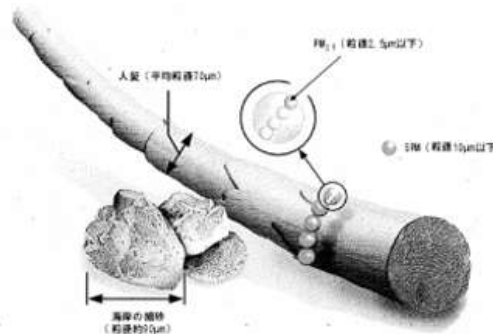
環境科学センター 調査研究部

石割 隼人

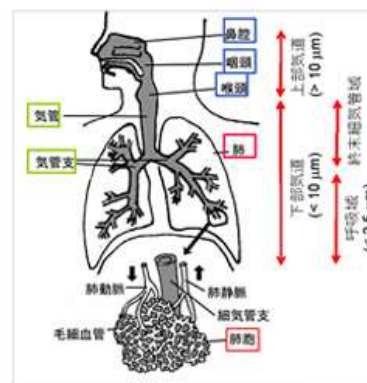
PM2.5とは

1. 微小粒子状物質 (PM2.5) とは

- 大気中に浮遊している $2.5\mu\text{m}$ ($1\mu\text{m}$ は 1mm の千分の1) 以下の小さな粒子のことで、従来から環境基準を定めて対策を進めてきた浮遊粒子状物質 (SPM : $10\mu\text{m}$ 以下の粒子) よりも小さな粒子です。
- PM2.5は非常に小さいため (髪の毛の太さの $1/30$ 程度)、肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器系への影響に加え、循環器系への影響が心配されています。



PMの大きさ (人髪や海岸細砂) との比較 (概念図) (出典 : USEPA資料)



人の呼吸器と粒子の沈着領域 (概念図) (出典 : 国立環境研究所)

PM2.5とは

環境基準（平成21年9月9日環境省告示第33号）

項目

環境上の条件

微小粒子状物質
(PM2.5)

1年平均値が $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、
1日平均値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。



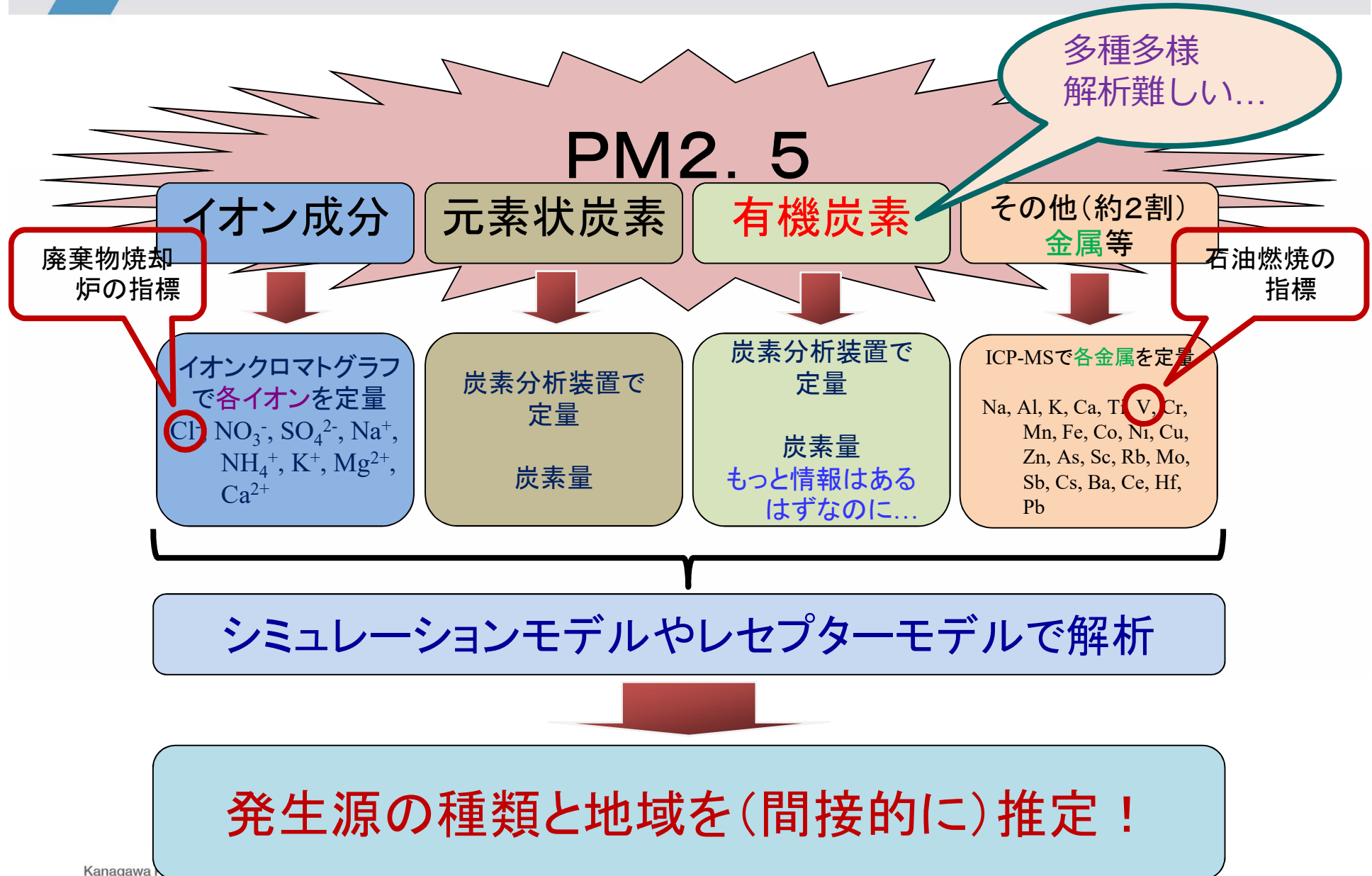
質量濃度のみ！？

効果的なPM2.5対策を推進するため

2011年に「微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン」

2012年に「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」
を策定（環境省）

PM2.5の成分分析



成分分析用PM2.5サンプリング地点



PM2.5サンプラー

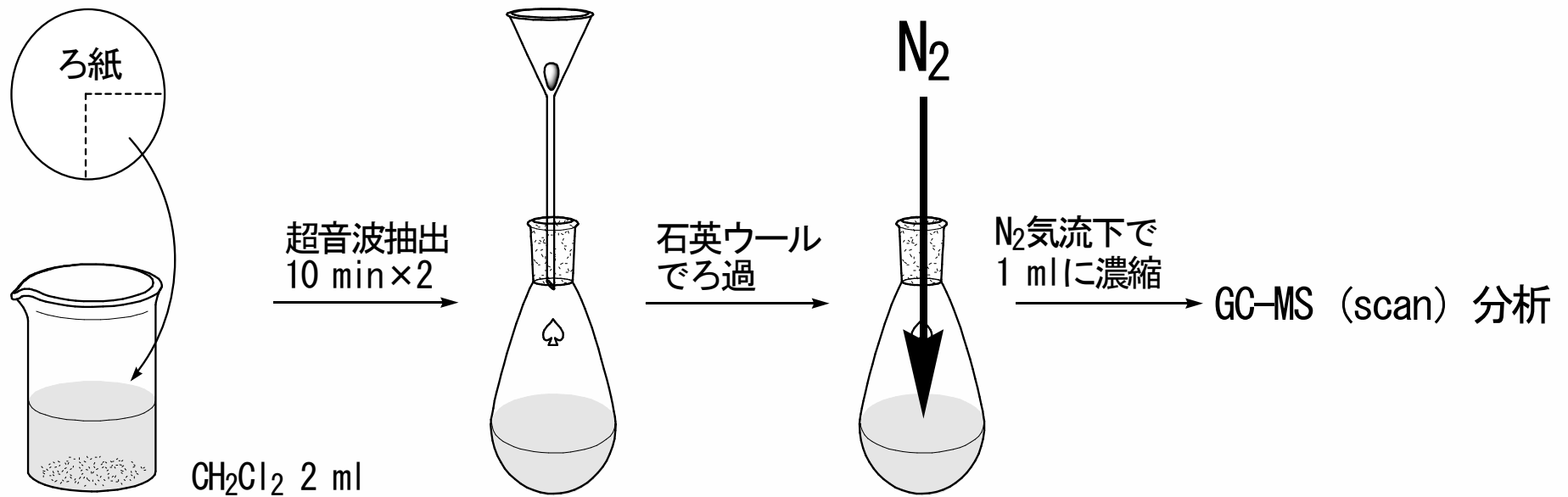


PM2.5を採取したろ紙

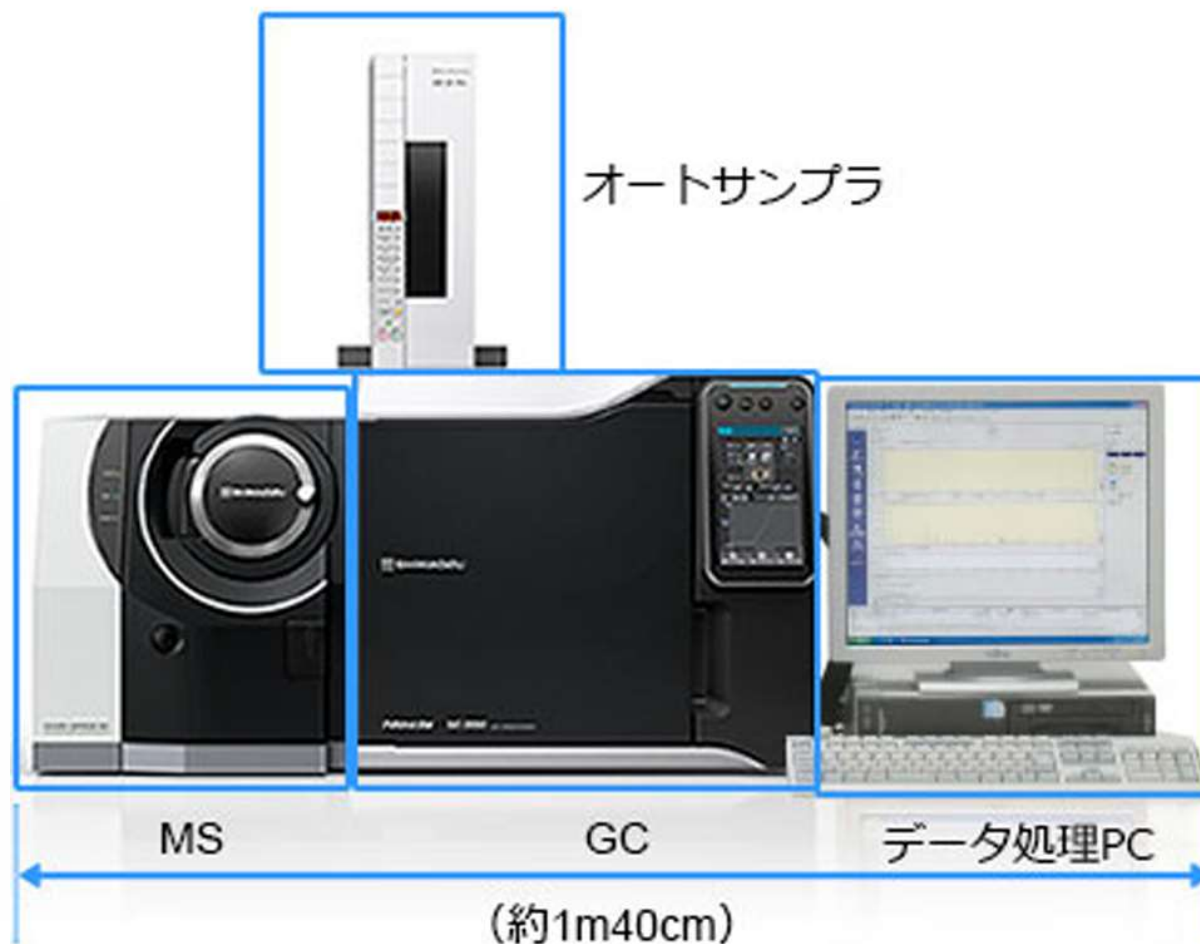


1 m³/hで24時間サンプリング

ろ紙の抽出



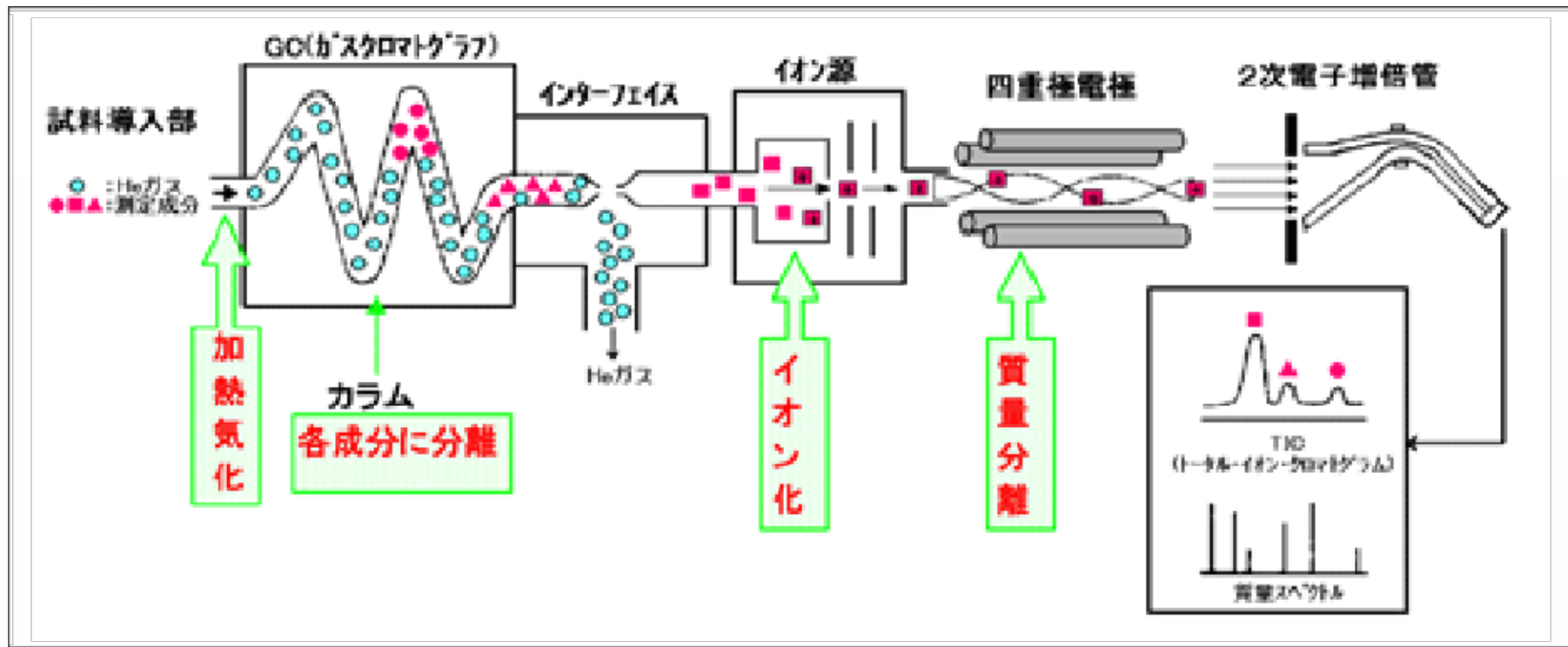
GC-MSとは



GC : Gas Chromatograph (ガス状物質分離装置)

MS : Mass Spectrometry (質量分析計)

GC-MSとは

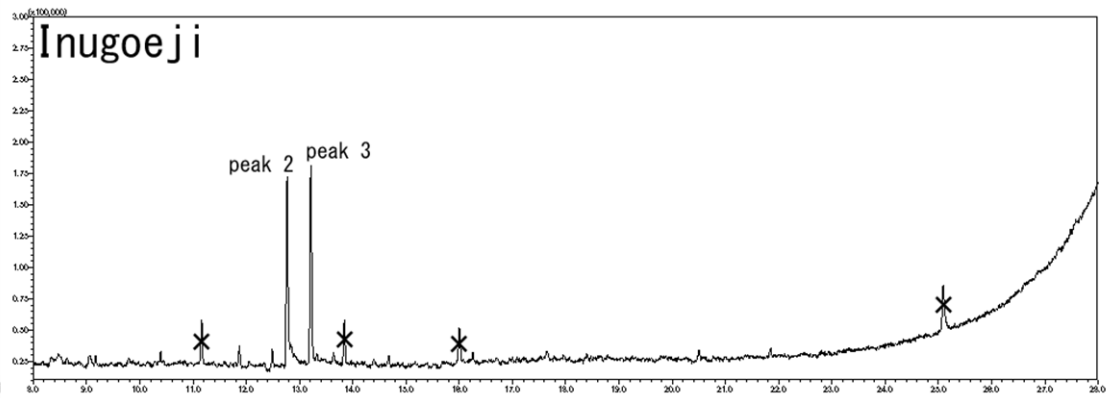
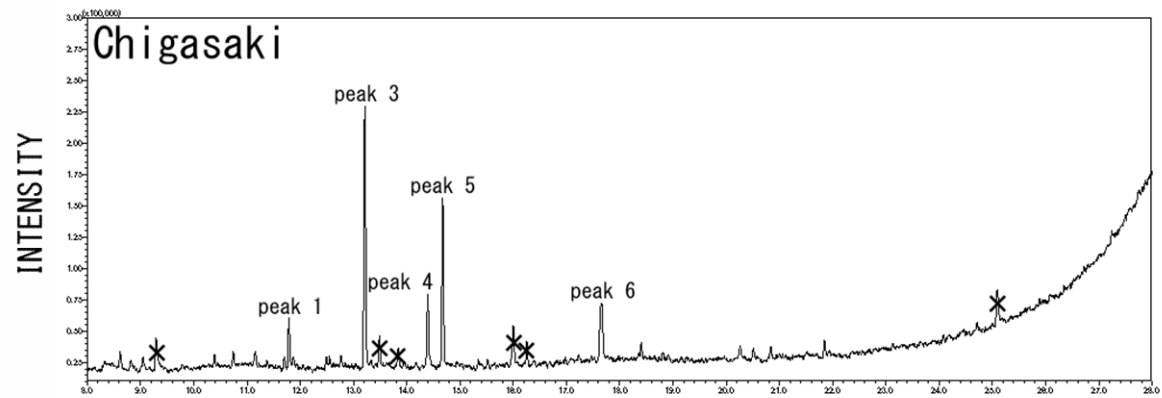
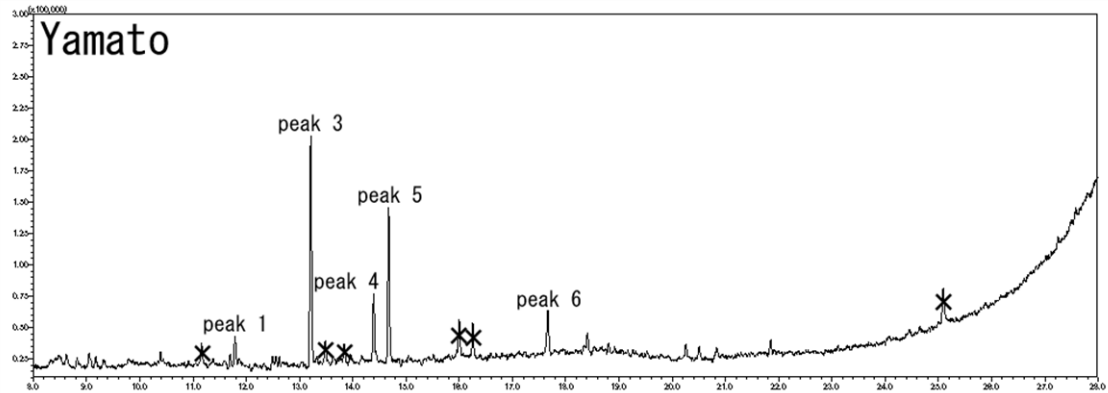


GC

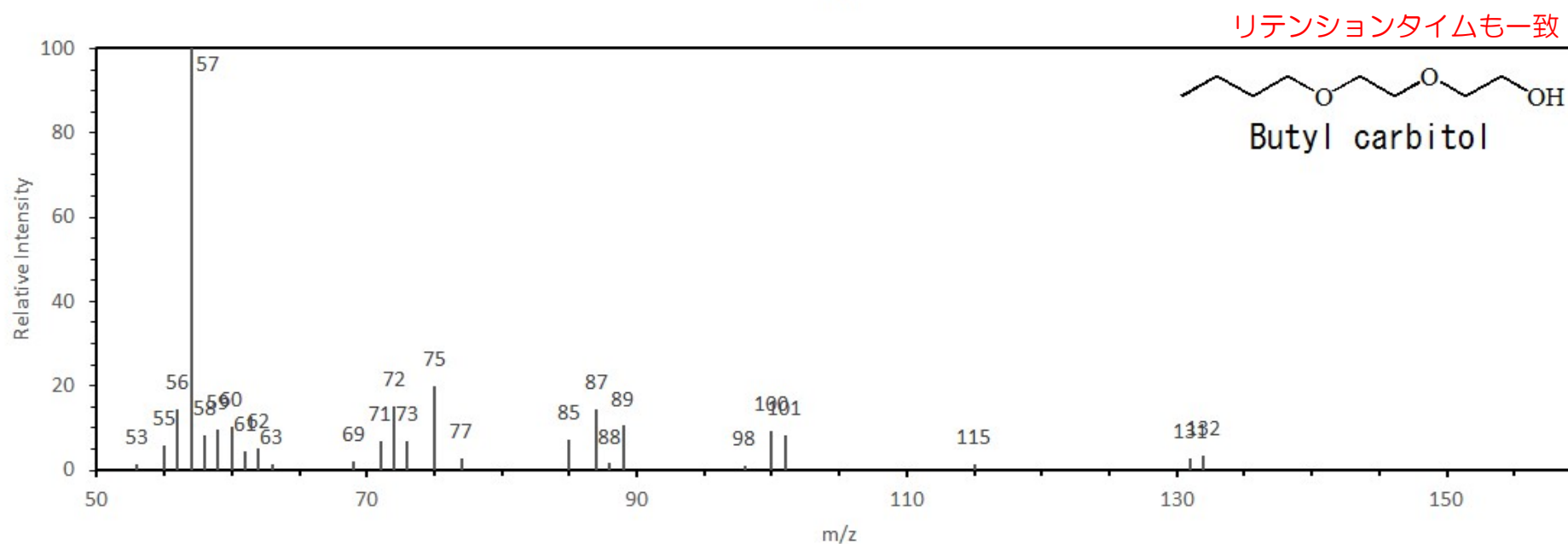
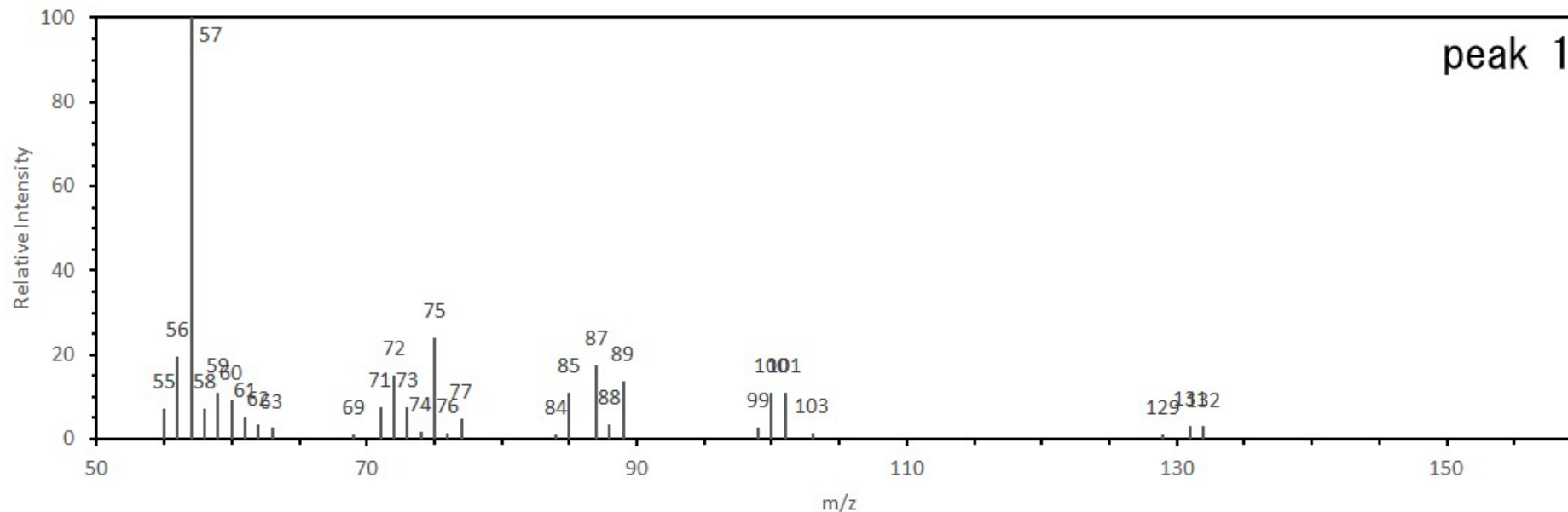
MS

ガス状または気化する化合物を分離して 定性・定量する

GC-MS分析結果 (TIC)

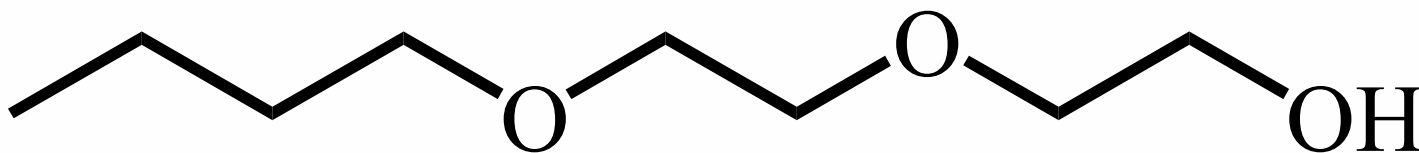


ピーク1=ブチルカルビトール

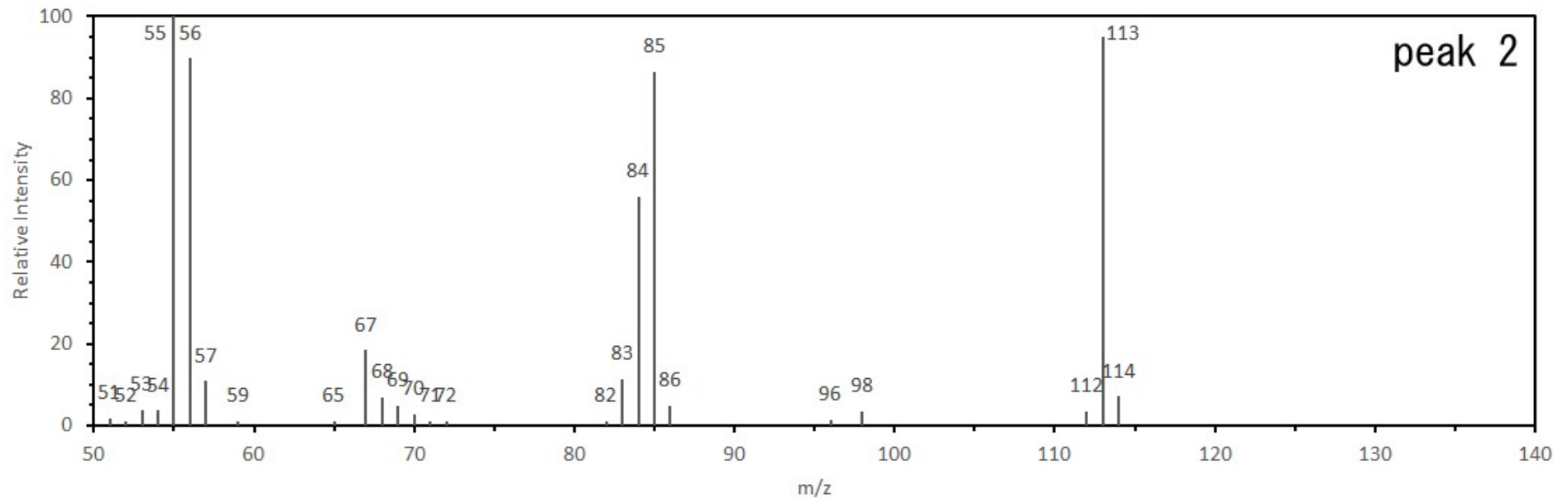


ブチルカルビトールとは

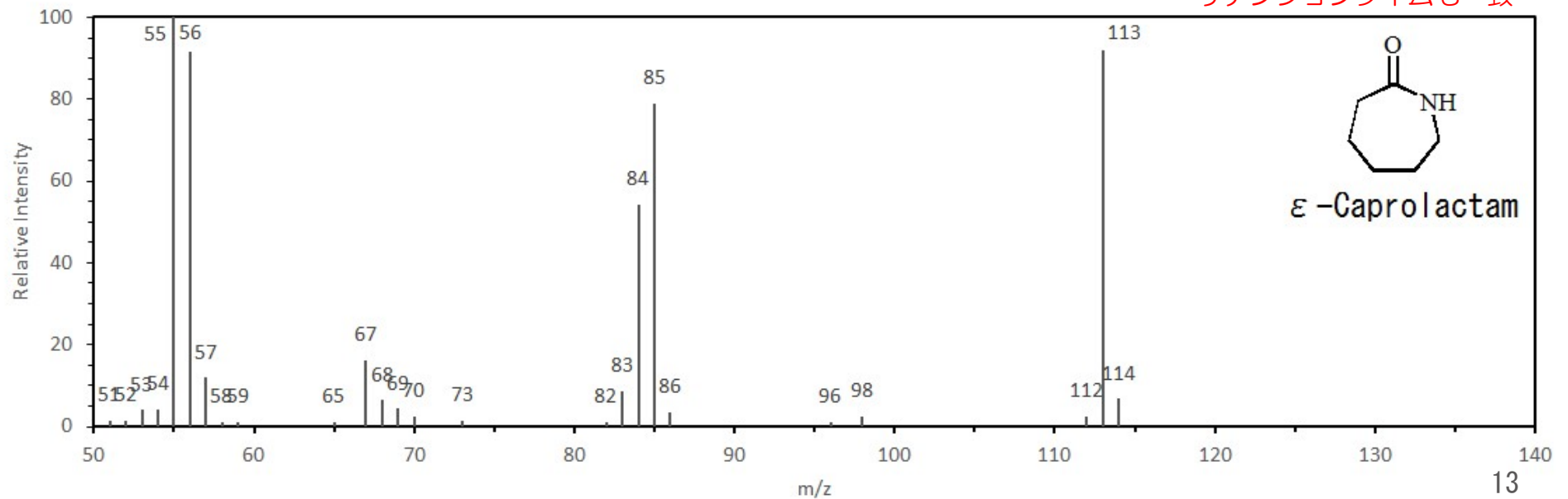
ブチルカルビトールは、エーテル結合をもつアルコール（人工合成物）であり、主に塗料の溶剤として利用されている。



ピーク2 = ϵ -カプロラクタム

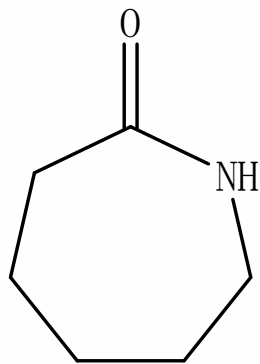


リテンションタイムも一致

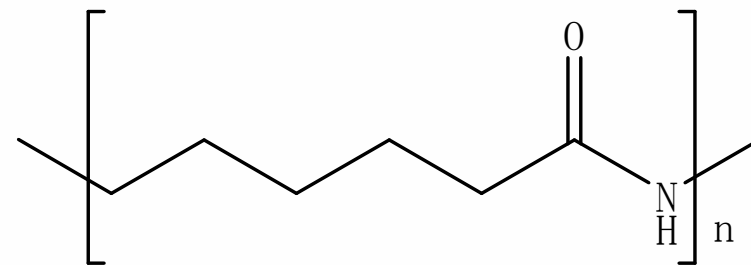
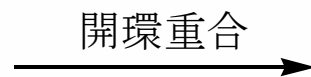


ϵ -カプロラクタムとは

ϵ -カプロラクタムは6-ナイロンの原料として知られている人工合成物である。化学物質排出把握管理促進法（PRT法）第一種指定化学物質（政令番号：76）として指定されている。

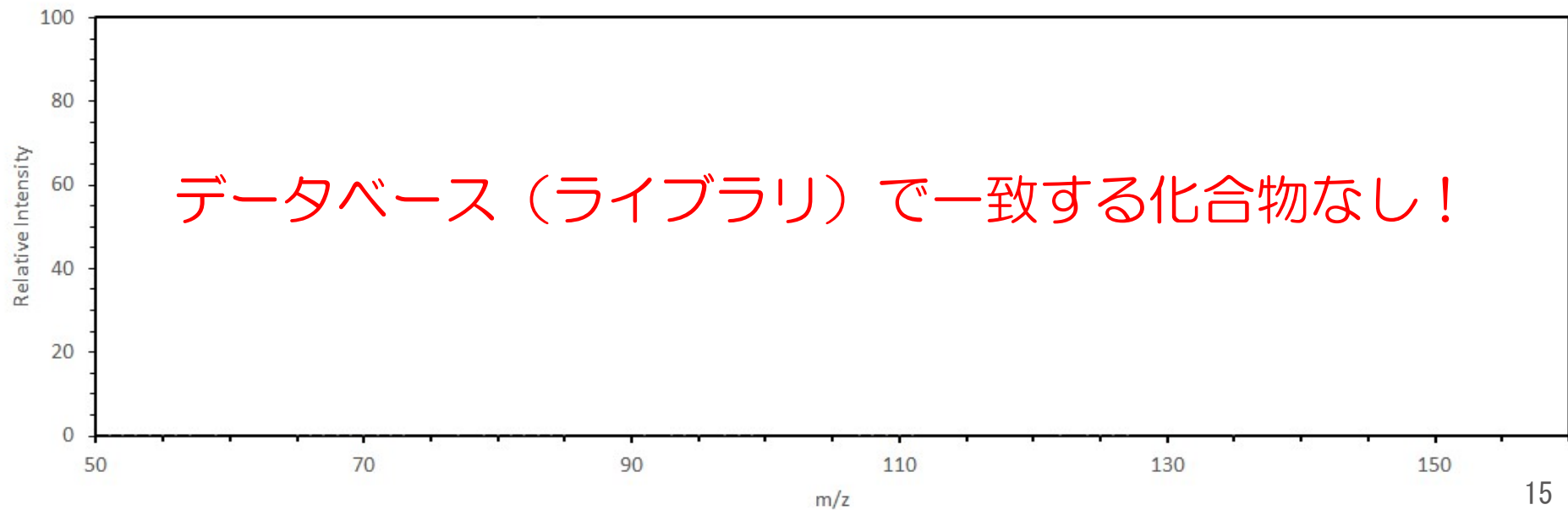
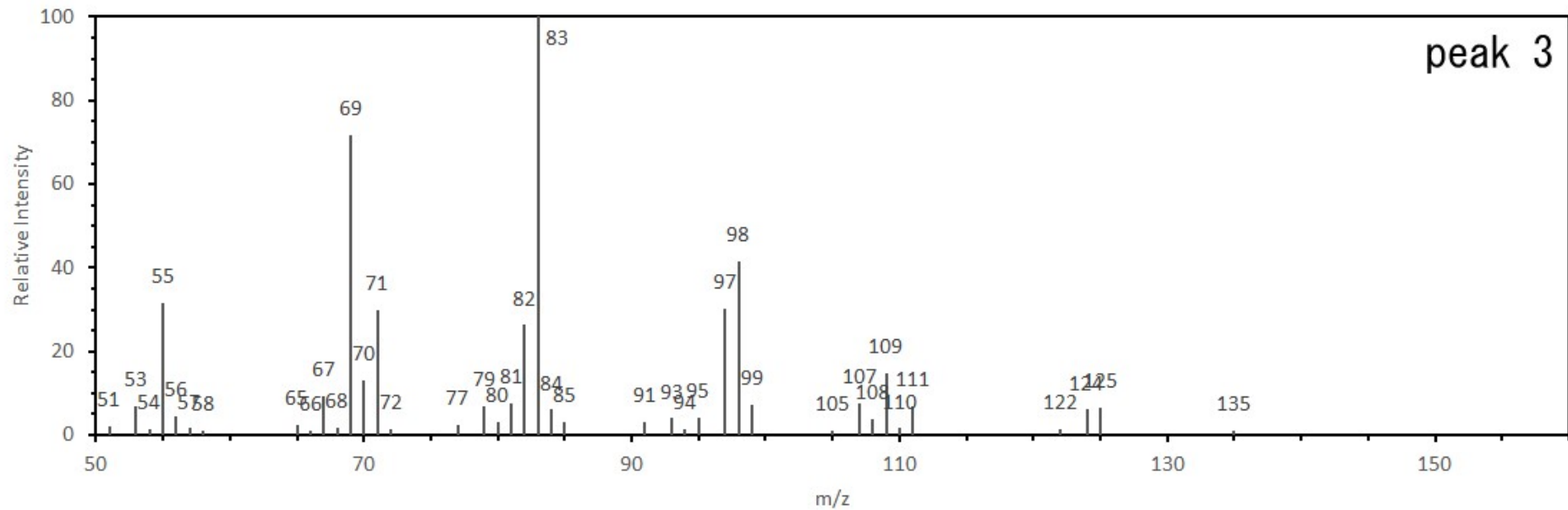


ϵ -カプロラクタム



6-ナイロン

ピーク3=?

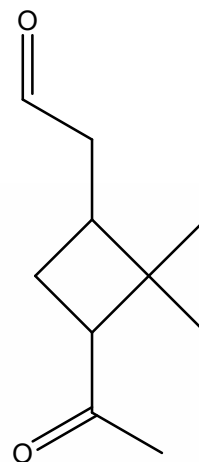


ピーク3=ピノンアルデヒド？

Chemicals

Pinonaldehyde was synthesized in small batches by oxidative bond cleavage of pinandiol (99% pure, Aldrich). A solution of 0.46 g of $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 40 mL H_2O was brought to $\text{pH} = 4-5$ by adding Na_2HPO_4 and subsequently added in small portions to a solution of 0.34 g of pinandiol in 6 mL tetrahydrofuran (THF) and 6 mL of H_2O . The mixture was left standing for two days, then the THF was removed and the solution extracted with methyl-*tert*-butylether. Pinonaldehyde was finally obtained by evaporation of the methyl-*tert*-butylether. For the purpose of this investigation no further purification was necessary. The MS data obtained here for pinonaldehyde were in accordance with those of ref. [12].: EI-MS m/z 168(M^+ , 0), 109(11), 98(29), 97(24), 83(100), 71(35), 69(80), and 55(56); CI-MS (methane) m/z 169($\text{M} + \text{H}^+$, 7), 151(46), 107(40), 99(40), and 71(100).

ピノンアルデヒドのフラグメントパターン(※)



Pinonaldehyde

←標品は販売されていない

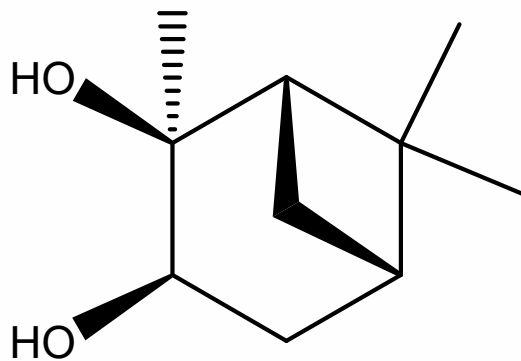
合成法！

フラグメントパターンの比較

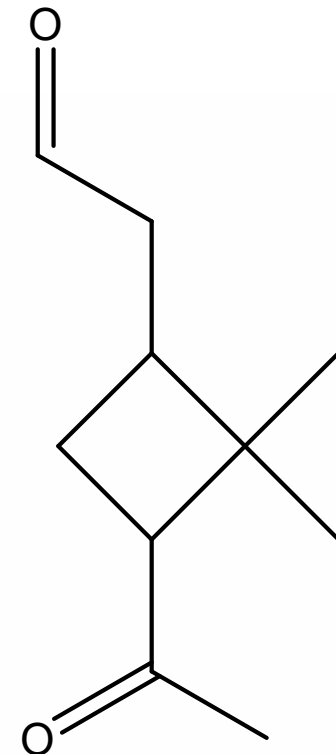
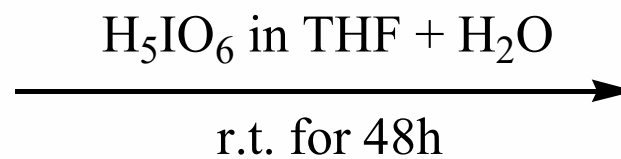
フラグメント	55	69	71	83	97	98	109	168 (M+)
文献値 (%)	56	80	35	100	24	29	11	0
ピーク3 (%)	37	72	30	100	32	40	16	0

※ Glasius, M., Calogirou, A., Jensen, N. R., Hjorth, J., and Nielsen, C. J., 1997: Kinetic study of gasphase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds, *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 527-533.

ピノンアルデヒドの合成

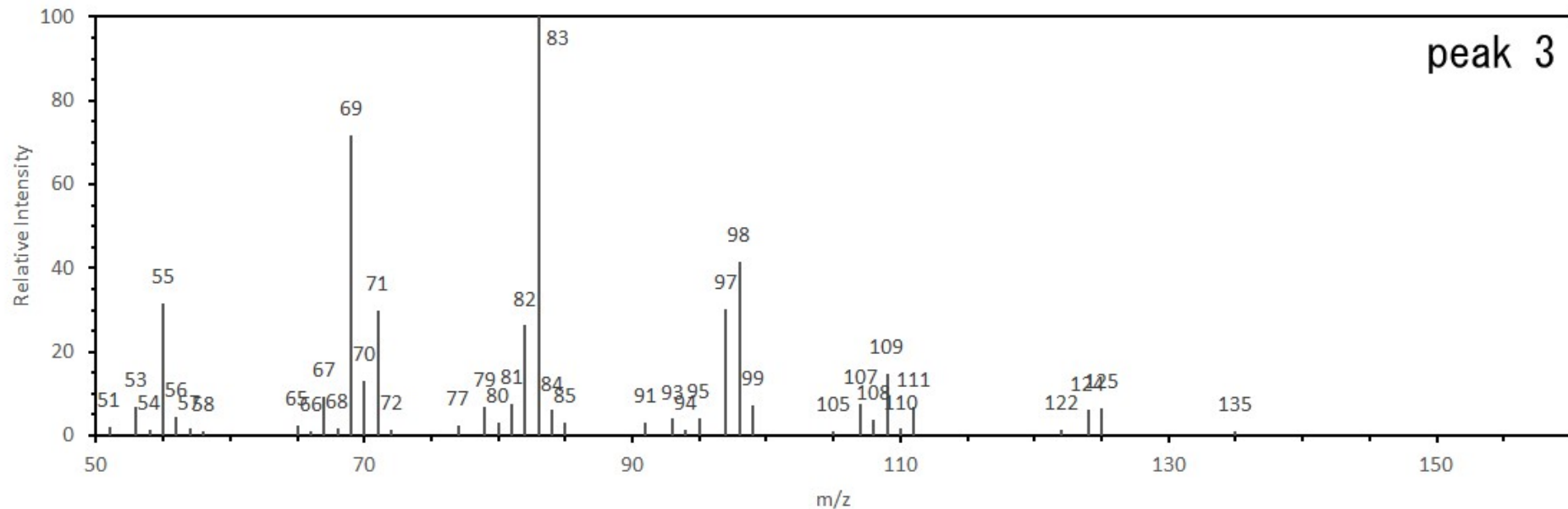


(1S,2S,3R,5S)-(+)-Pinanediol

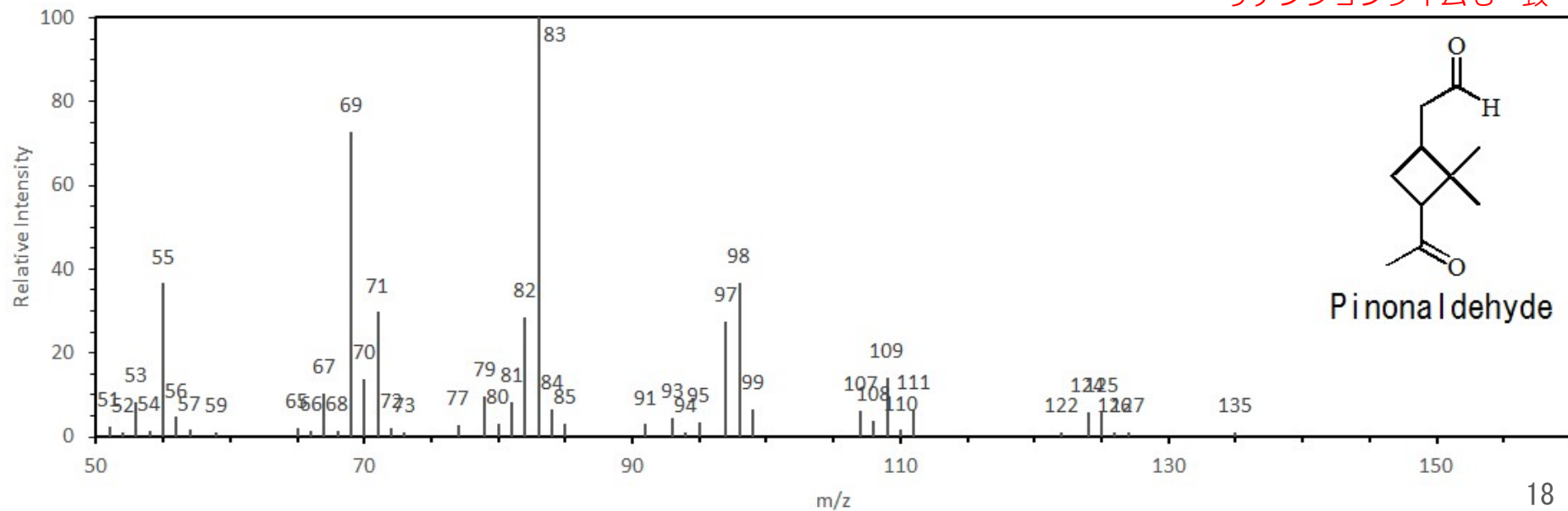


Pinonaldehyde

ピーク3=ピノンアルデヒド

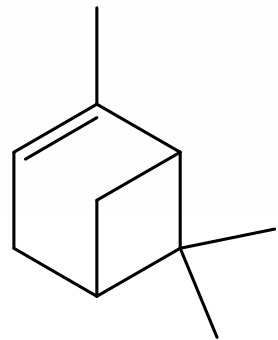


リテンションタイムも一致



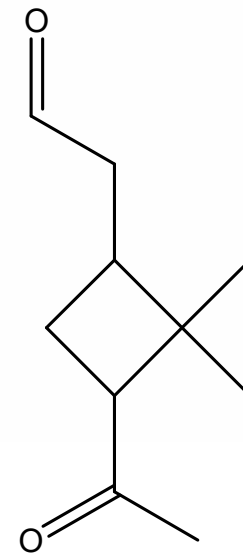
ピノンアルデヒドとは

ピノンアルデヒドは、モノテルペン的一种であり多くの針葉樹に含まれる α -ピネン（名称はマツ（pine）に由来）が大気中で酸化されたものとされている。



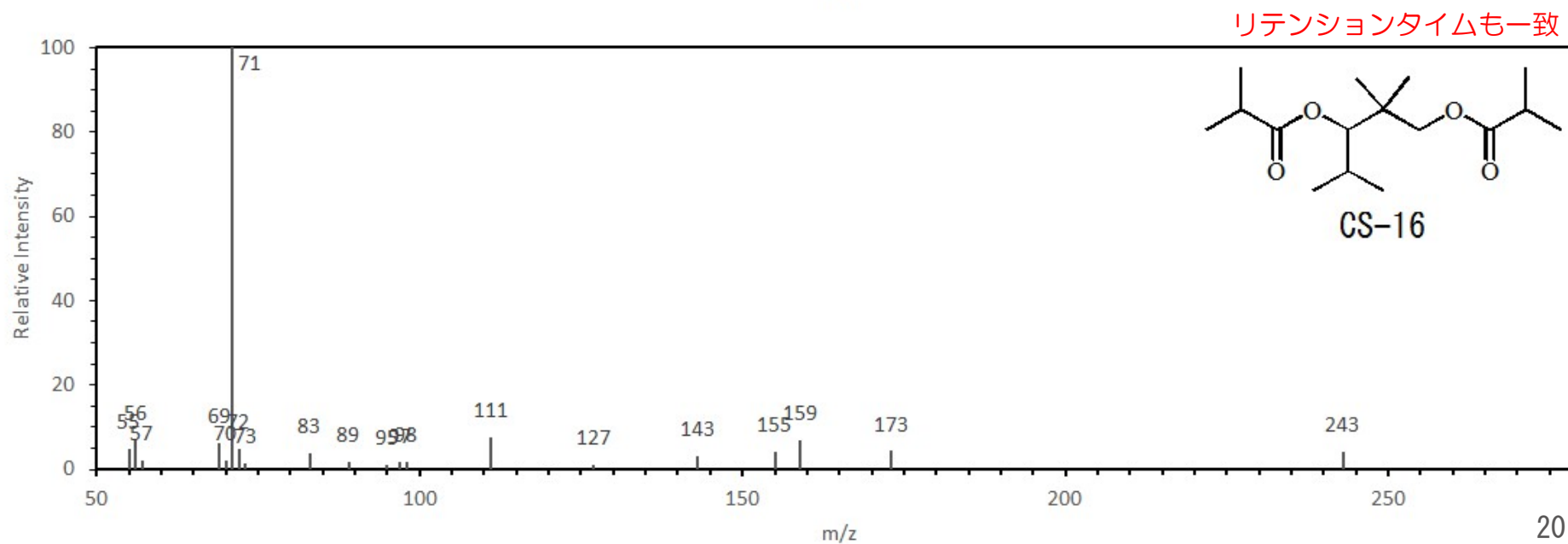
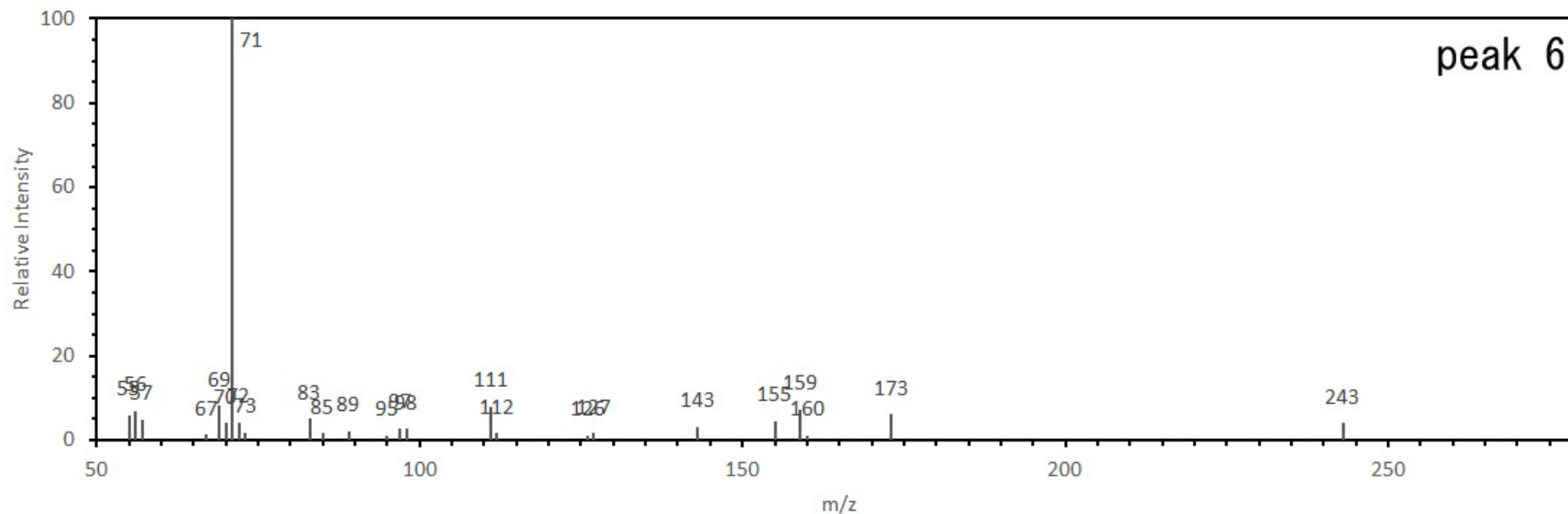
α -Pinene

大気中酸化
→



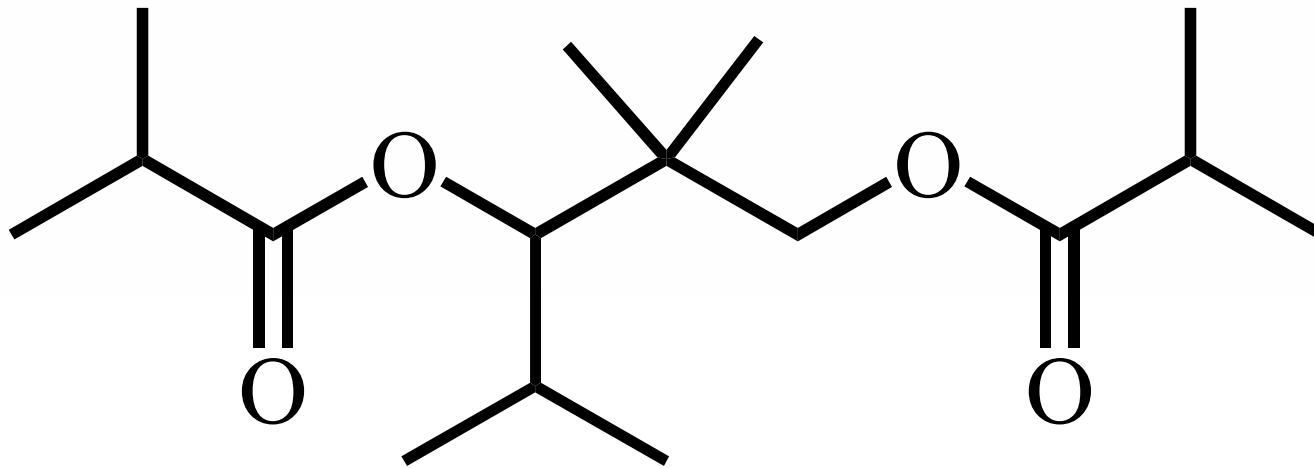
Pinonaldehyde

ピーク6=CS-16

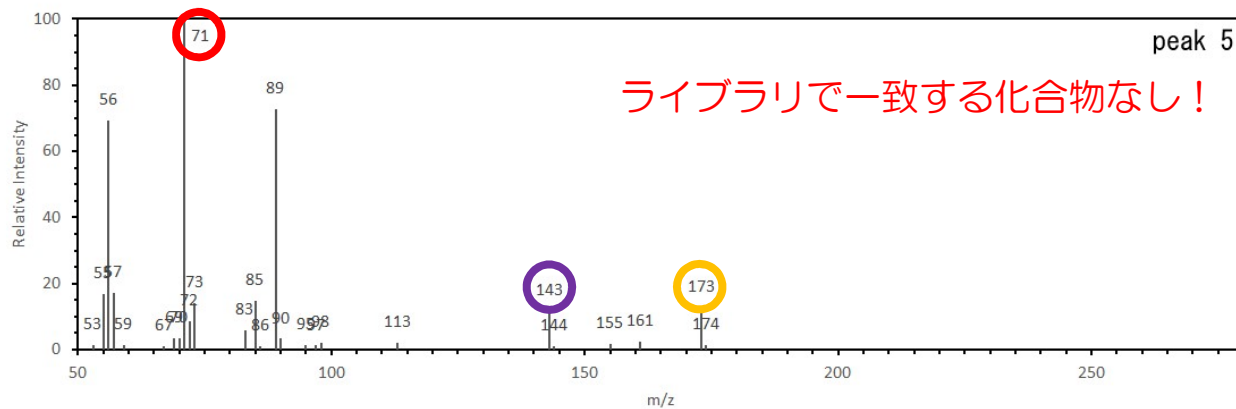
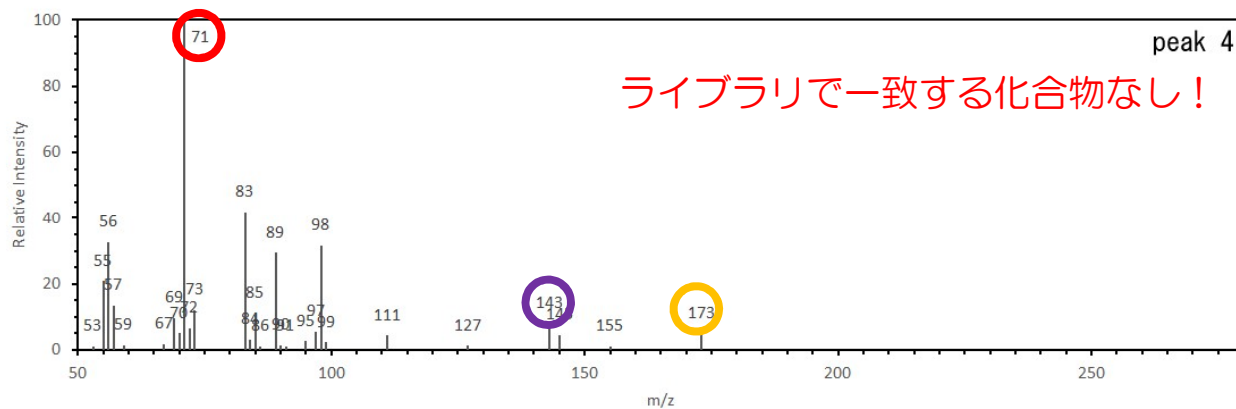
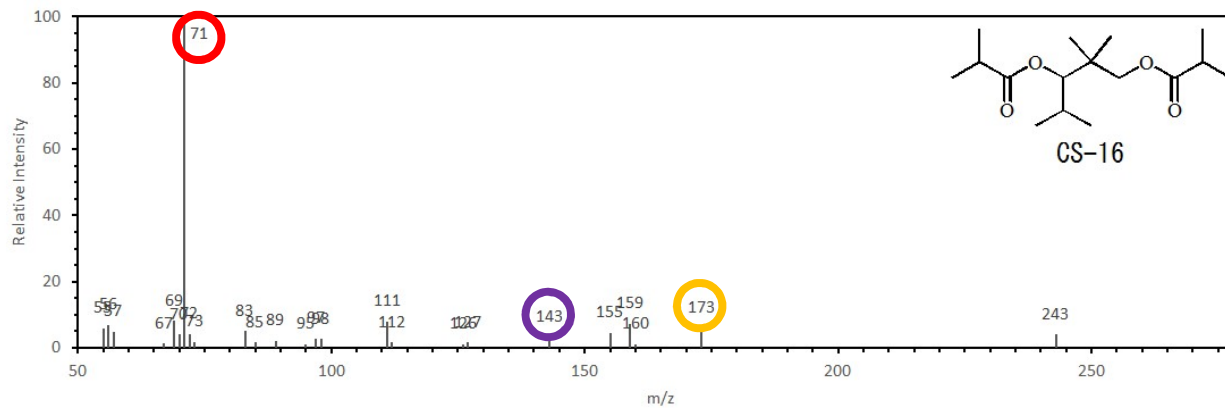


CS-16とは

CS-16（2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート）は、ジエステル構造を持つ人工合成物であり、主に合成樹脂、特に塩化ビニル製品の可塑剤として利用されている。



ピーク4 & 5 = ?



ピーク4 & 5 = ?

④ 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート

2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate

安衛法 2-(6)-1914 2-(6)-1924

CAS No 25265-77-4

輸出(入)統計品目 2915.60-000(2915.60-000)

【別名】 CS-12(商品名);キョーワノールM

(商品名)

【概説】 イソブチルアルデヒドを主原料として合成されるエステルアルコール類の一つ。無色透明の液体で、その分子構造中に1個の反応性に富んだ第1級アルコール性水酸基あるいは第2級アルコール性水酸基を有したジオールのイソ酪酸モノエステルであり、その比率がおおよそ4:6の混合物。しかも中心の炭素原子に水素原子を有しておらず、枝分かれ構造が多いために、多くの特徴ある性質を示す。

【荷姿】 タンクローリー ドラム缶(190kg) 石油缶(17kg)

【性状】 $C_{12}H_{24}O_3$ 分子量:216.3 無色透明な液体で粘度が高く苦味を有する。比重0.950(20/20℃)、引火点123℃(開放式)、106℃(密閉式)、沸点254℃、水酸基含量7.86%、凝固点-57℃以下、蒸気密度7.45、比熱2.0903kJ/kg・℃(30℃)、蒸発潜熱226.8kJ/kg、燃焼熱7,339kJ/

ット)。目に入ると強い刺激を感じる。

応急措置…目に入ったり皮膚についた場合にはただちに大量の水で洗う。

【適用法規】 消防法 第2条危険物第4類第3石油類非水溶性液体(2,000ℓ)。

海洋汚染防止法 施行令別表第1有害である物質(Y類)(イソ酪酸2,2,4-トリメチル-3-ヒドロキシペンチル)。

④ 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオリソブチレート

←CS-16

2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

化審法化学物質(2)-2498 安衛法 公表

CAS No 6846-50-0

輸出(入)統計品目 2915.60-000(2915.60-000)

【別名】 CS-16(商品名)

【概説】 がん具、床タイル、その他の塩化ビニル製品の製造に使用できる比較的安価な1次可塑性剤である。塩化ビニルとの相溶性が非常に良く、単体で1次可塑性剤として使用できるばかりでなく、その他の1次可塑性剤や2次可塑性剤と併用できる。特に塩ビプラスチック用可塑性剤として経済的にも物性的にも利点をもっている。また押出成形、射出成形、塩化ビニルオルガノゾル用としても利用できる。

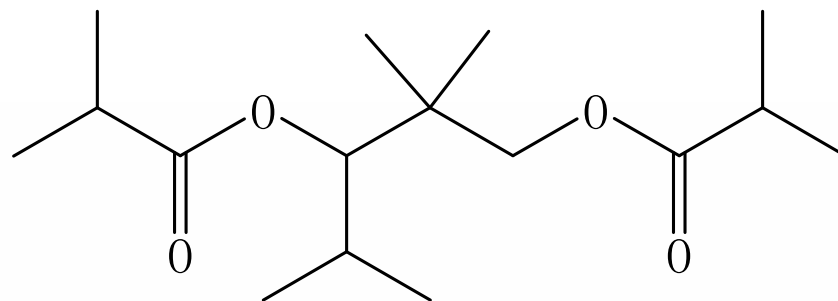
【荷姿】 タンクローリー ドラム缶(190kg) 石油缶(17kg)

-565-

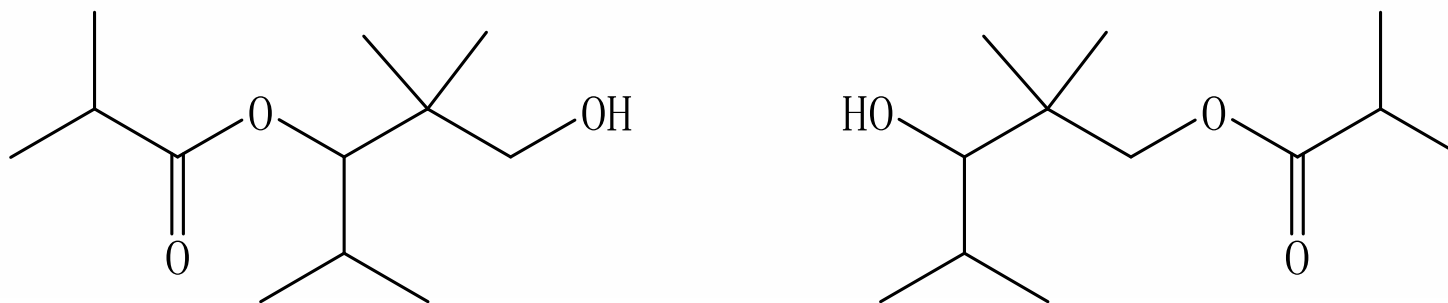
2014年版 16514の化学商品 (化学工業日報社)

ピーク4 & 5はCS-12?

ピーク4&5=?



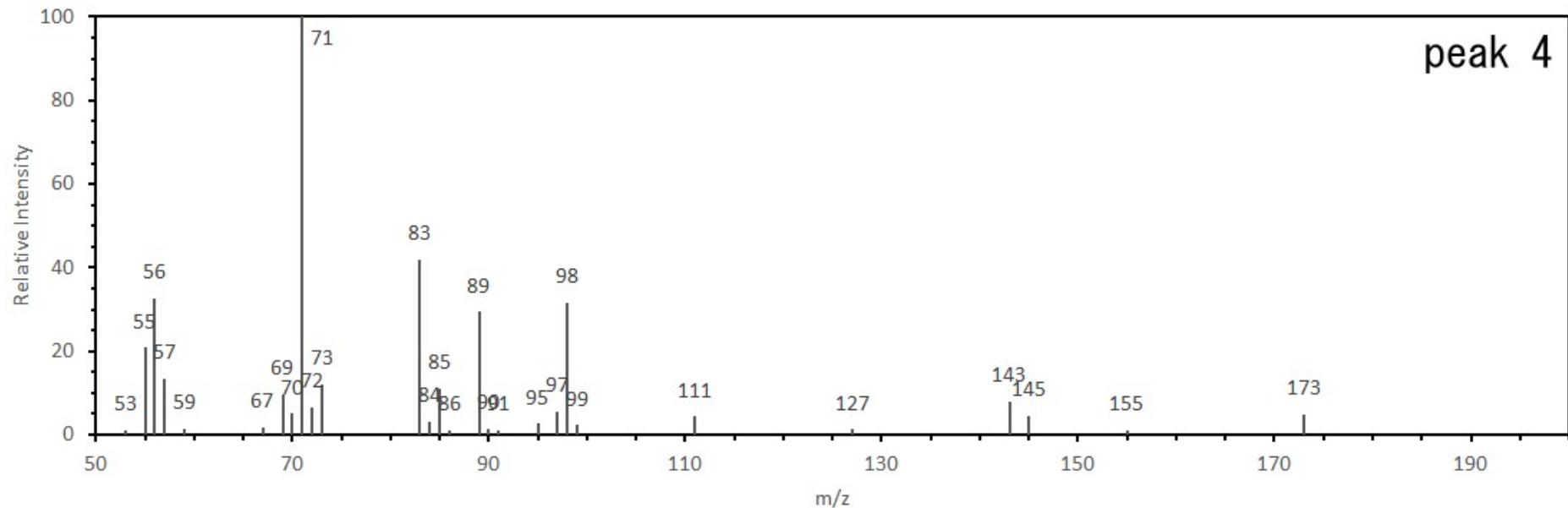
CS-16



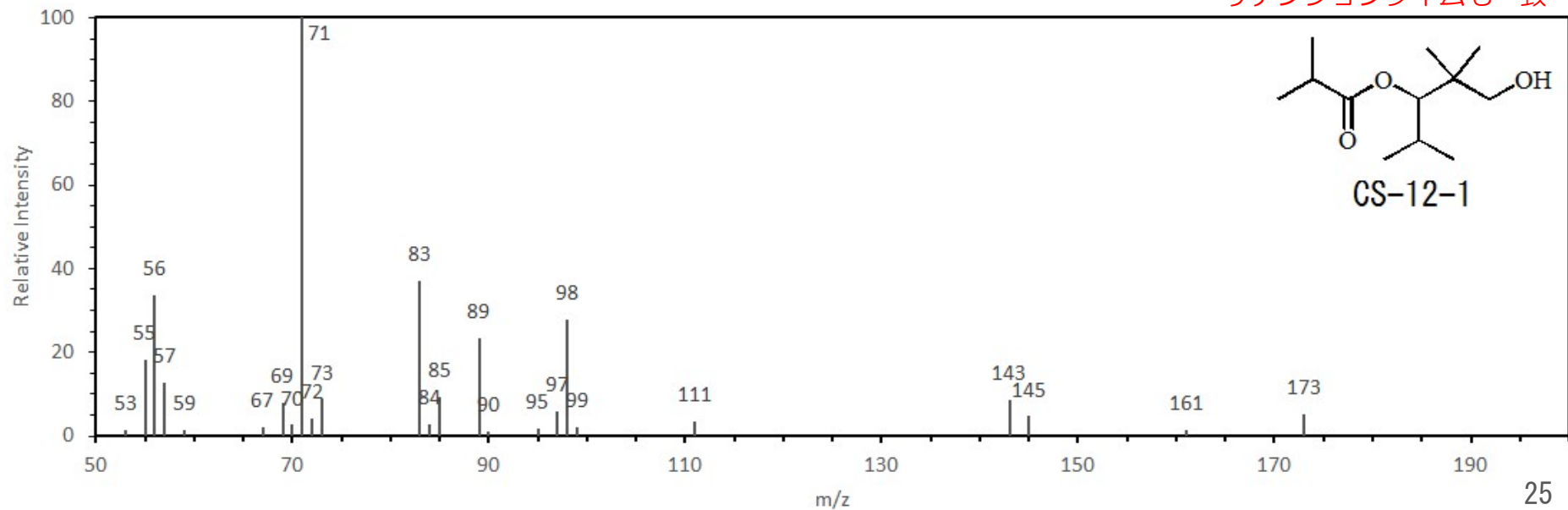
CS-12 (キョーワノールM)

CS-16 とCS-12

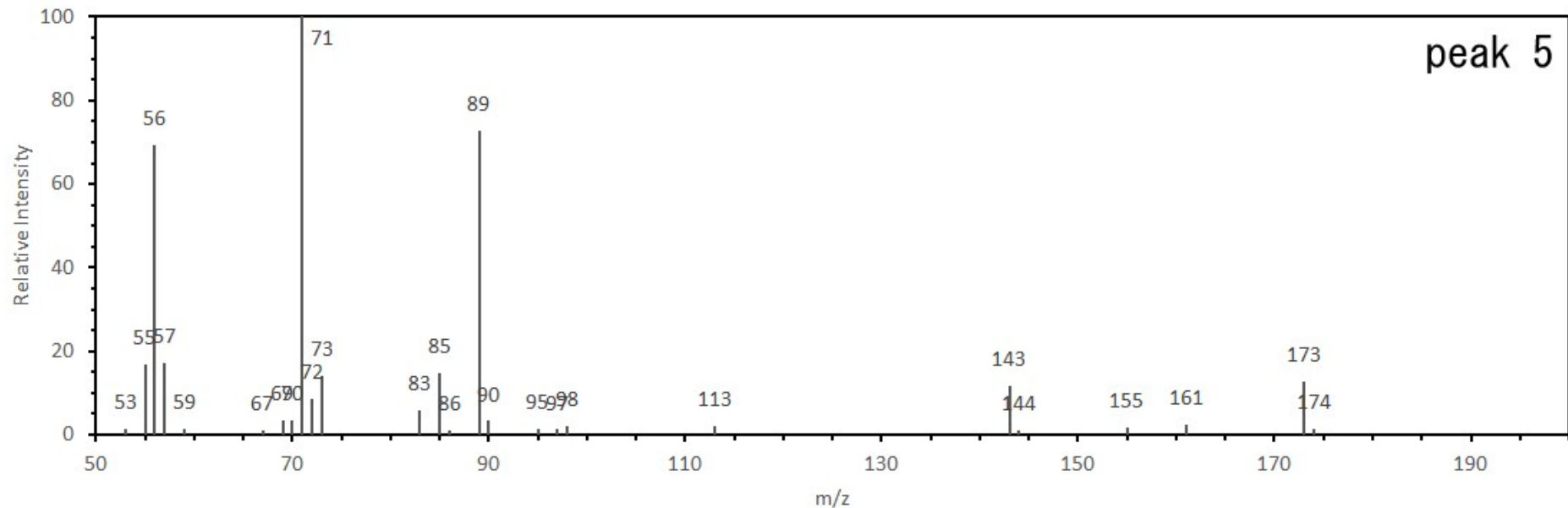
ピーク4=CS-12-1



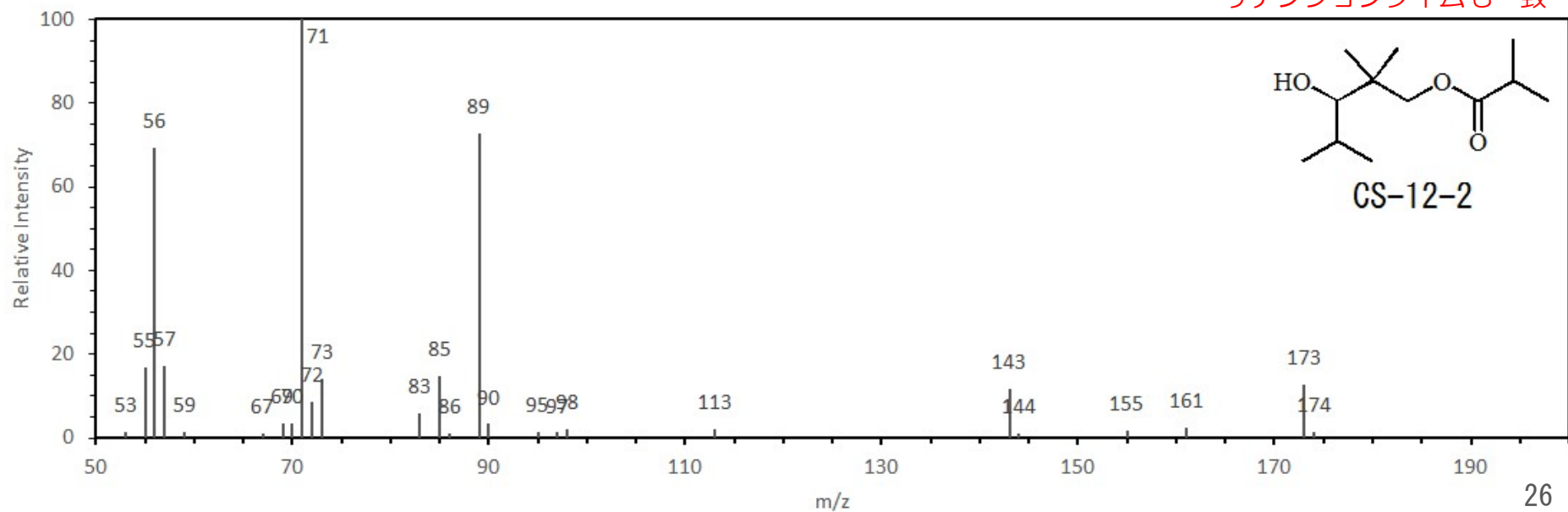
リテンションタイムも一致



ピーク5=CS-12-2

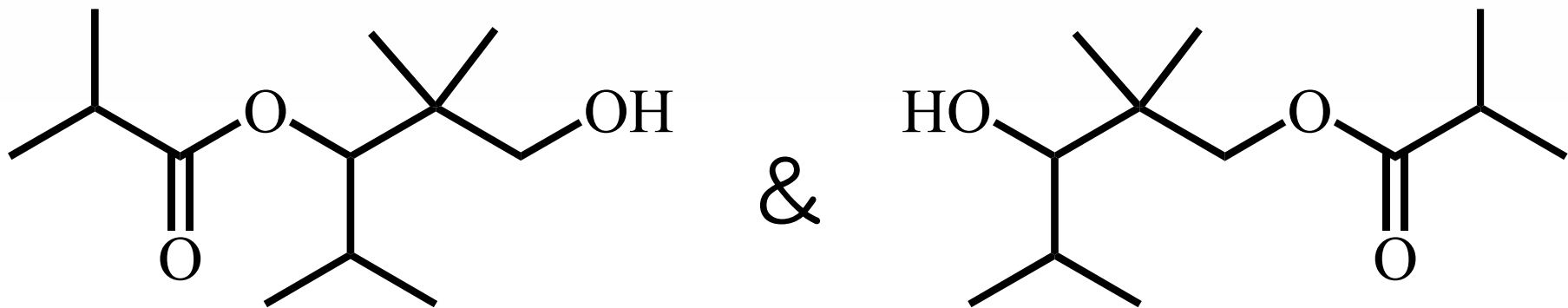


リテンションタイムも一致

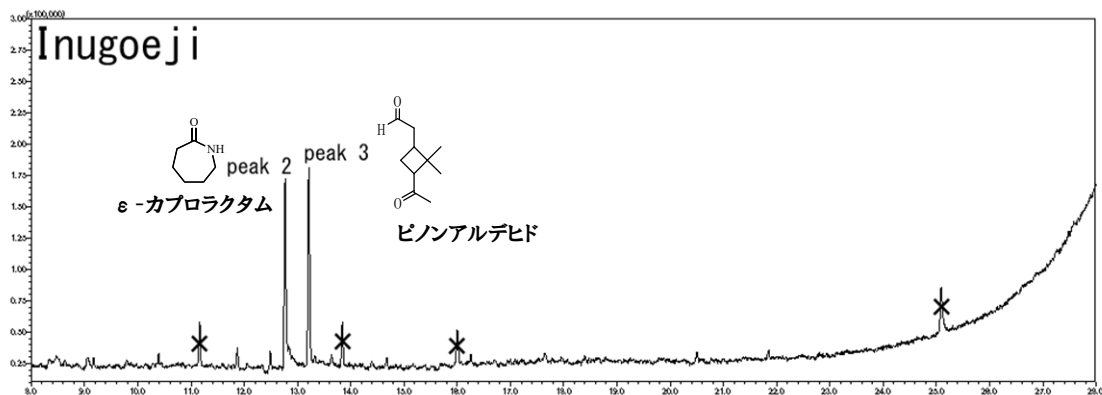
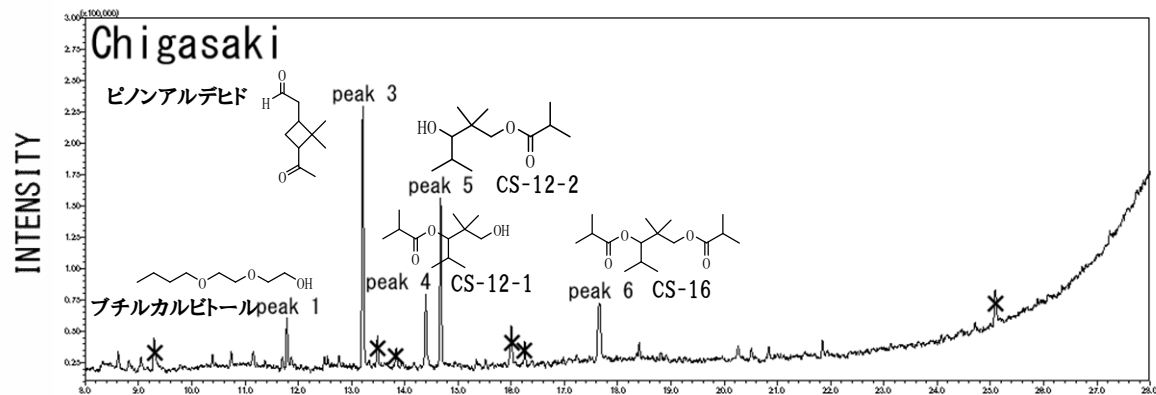
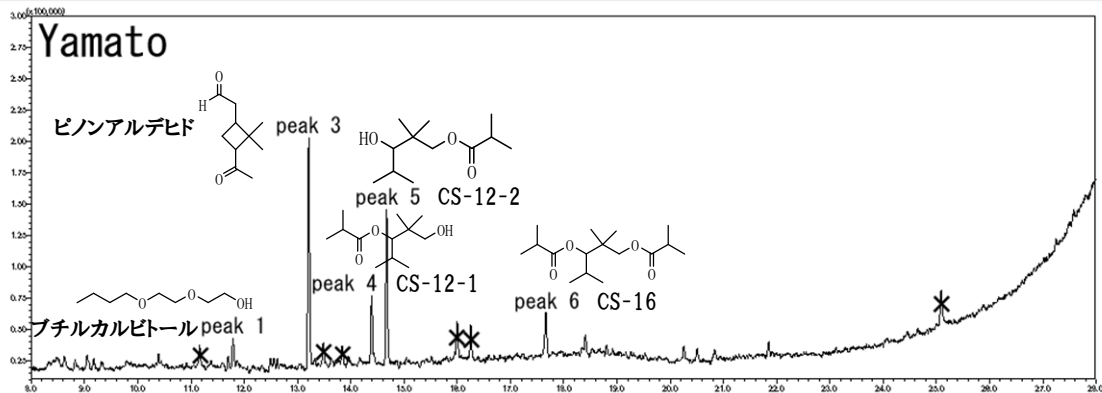


CS-12とは

CS-12 (2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール-3-モノイソブチレート (40%) & 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール-1-モノイソブチレート (60%)) は、エステル構造と水酸基を持つ人工合成物であり、主に主にエマルジョン塗料の造膜助剤として利用されている。



GC-MS分析結果



PM2.5中の有機化合物の存在範囲



犬越路周辺



この地図は、国土地理院の電子地形図を使用したものである。

有機化合物分析のココがすごい！？

有機化合物の分析を行うことにより、
PM2.5に含まれる成分の発生源を
“点”として明らかにすることが可能
(かも) ！？

いたちごっこ

○指針策定の「いたちごっこ」の懸念

CS-1.6 → TXIB は VOC 対策としてテキサノールから代替されたもの。また、放散を抑えるものとして開発された。また、テキサノールも DEHP の代替に開発された。

↓ CS-12

DEHP → テキサノール (CS-12) → TXIB (CS-16)

代替

代替

室内濃度指針値設定の検討

資料1-1

室内空気汚染に係るガイドライン案について
—室内濃度に関する指針値案—

- 1 2-エチル-1-ヘキサノールについては、ヒトの眼刺激や感覚器などへの影響に関する知見から、耐容濃度を基に算出し、室内濃度指針値を $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm) と設定した。

↓ CS-12

- 2 テキサノールについては、ラットに対する反復経口投与毒性試験における一般毒性に関する知見から、NOAEL を基に算出し、室内濃度指針値を $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm) と設定した。

↓ CS-16

- 3 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート (TXIB) については、反復投与毒性・生殖発生毒性併合試験における親動物の一般毒性に関する知見から、NOAEL を基に算出し、室内濃度指針値を $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.5 ppb) と設定した。

終わらないいたちごっこ

DEHP → テキサノール (CS-12) → TXIB (CS-16) → ?
代替 代替 さらに代替？

PM2.5中の有機化合物は



これまでも&これからも変化
場所によっても変化



健康リスク管理の観点からも、持続的な調査・研究が必要！
地方環境研究所の役割が重要！

今後とも応援よろしくお願いいたします！！

成果発表

★口頭発表

- 第57回大気環境学会年会（平成28年9月）

神奈川県におけるPM2.5に含まれる有機化合物の構造決定

- 第58回大気環境学会年会（平成29年9月）

神奈川県におけるPM2.5に含まれる有機化合物の季節変動

- 第59回大気環境学会年会（平成30年9月）

神奈川県におけるPM2.5に含まれるGC-MS分析で定量可能な有機炭素成分の寄与割合

★論文等

- 大気環境学会誌

第54巻 第6号 掲載予定（令和元年11月）

神奈川県におけるPM2.5に含まれる有機化合物の同定および定量

みなさま

ご清聴ありがとうございました！

m(_ _)m