

—研究論文 (技術調査報告)—

神奈川県におけるPM_{2.5}に含まれる有機化合物の同定および定量

石割 隼人*

Identification and Quantification of Organic Compounds that are Included in PM_{2.5} of Kanagawa Prefecture

Hayato Ishiwari*

Kanagawa Environmental Research Center, 1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014, Japan

* Corresponding author: (E-mail) ishiwari.euj@pref.kanagawa.jp

Organic compounds that are included in the PM_{2.5} collected in the mountain and urban areas of Kanagawa Prefecture were analyzed by GC-MS for identification and quantification. As a result, some compounds were confirmed that is have not been previously reported in PM_{2.5}. Both the mountain and urban samples contained pinonaldehyde that is the main oxidative product of α -pinene emitted from softwood. A number of artificial organic compounds, such as butyl carbitol, were detected in the urban samples. ϵ -Caprolactam that is a raw material of nylon 6 only found in the mountain samples. Perhaps ϵ -caprolactam found in the mountain samples would be transferred from emission sources. The organic compounds composition in PM_{2.5} is different in each areas. Therefore, identification of organic compounds that are included in the PM_{2.5} may lead to determining the source for PM_{2.5}. Incidentally, organic compounds in PM_{2.5} tended to decrease in concentration in the spring and summer and increase in concentration in the autumn and winter. Additionally, some compounds contained in the PM_{2.5} identified this time were developed as alternative substances. Furthermore, these compounds are currently being considered for setting the indoor concentration guideline values in Japan. It was suggested that the composition and concentration of the organic compounds contained in the PM_{2.5} may change with time, indicating the need for continuous monitoring in the future.

Key words : PM_{2.5}, organic compounds, identification, GC-MS, alternative substance, Kanagawa Prefecture

1. はじめに

2009年に「微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について」が告示され、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の環境基準が設定された (環境省, 2009)。これを受けて、効果的なPM_{2.5}対策を推進するため2011年に「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン」 (環境省, 2011)、続く2012年に「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」 (環境省, 2012) が策定され、各地方公共団体等によってPM_{2.5}の成分分析が進められている。2019年現在、当該成分測定マニュアルにはイオン成分をはじめ7種類の測定方法が設定されているところであるが (環境省, 2019a)、このうち有機炭素については炭素分析装置により炭素量として定量することとなっている (環境省, 2019b)。これは一般的に無機化合物よりも有機化合物の数が多いとされており、2015年にアメリカ化学会 (American Chemical Society) の Chemical Abstracts Service (CAS) に登録されている化合物の総数が1億個を突破したことから (化学情報協会, 2018)、有機化合物は人類が把握しているだけでも数千万種類以上あると考えられ、その多様性からPM_{2.5}に含まれる有機化合物

を一つ一つ同定して定量するための技術的なハードルが非常に高いためである。一方で、有機化合物は天然物についてはその所在、人工合成物についてはその使用用途が限定される場合が多く、構造さえ明らかになればその由来を辿ることは可能だと考えられる。こうした有機化合物の性質は、他の測定成分と比べてPM_{2.5}の発生源寄与割合の推計に資するという観点から非常に有利であると考えられ、実際上記成分測定マニュアル中にもバイオマス燃焼のよい指標とされているレボグルコサンや有機物の不完全燃焼によって発生するとされている多環芳香族炭化水素 (PAH) の測定法が「レボグルコサン測定方法」 (環境省, 2019c) や「多環芳香族炭化水素測定方法 (HPLC法及びGC-MS法)」 (環境省, 2019d) に示されている。また、日本国内、特に神奈川県の属する関東平野内においても有機物の不完全燃焼によって発生するとされている直鎖飽和炭化水素や主に合成樹脂の可塑剤として利用されているフタル酸エステル、光化学反応の指標とされる低分子量ジカルボン酸やピノン酸等様々な有機化合物が以前から分析、報告されてきている (e.g., Ichikawa et al., 2018; Kumagai et al., 2010; Sasaka et al., 2017)。しかしながら、これまで報告のある有機化合物を確認するだけでよいかと言

えば必ずしもそうではなく、例えばPM_{2.5}中に未同定の有機化合物が残る可能性は少なくないと考えられる。また、膨大な数の化学物質が日々新たに創り出されており、その一部は工業的に大量に製造・使用されるようになることは想像の範疇であり、さらに、特定の化学物質の危険性が判明して規制されても、すぐにそれに代わる別の化学物質（代替物質）が使用される、いわゆる「いたちごっこ」も以前から問題となっており（Gamo and Takeshita, 2016）、こうした化学物質が大気中に排出され、PM_{2.5}に含まれる成分となる可能性は十分に考えられる。したがって、これまで測定されてきた有機化合物を確認するだけではPM_{2.5}中の有機化合物の主要成分やその構成等の実状を反映しているとは言い難く、その発生源を推定し、現状に即した削減対策への活用を考慮するのであれば、随時PM_{2.5}中の有機化合物を調査・確認することが重要であると考えられる。

こうした背景をもとに、神奈川県内の都市部および山岳部で採取されたPM_{2.5}に含まれる有機化合物の同定・定量を行ったところ、新たな知見が得られたため、その詳細について報告する。

2. 実験

2.1 試料の採取

試料採取地点は都市部である大和市役所（以下「大和」という。）、茅ヶ崎駅前交差点（以下「茅ヶ崎」という。）および山岳部である西丹沢伏越路（以下「伏越路」という。）とした（Fig. 1）。試料採取期間は2016年の5/6-5/16（春季）、7/21-8/3（夏季）、10/20-11/2（秋季）および2017年の1/19-2/1（冬季）とし、採取時間は午前10時から翌日の午前10時までの24時間とした。試料採取装置はThermo Fisher Scientific社製のFRM2025を使用し、吸引流量は16.7 L/minとした。捕集フィルターには使用前に350℃で1時間加熱処理を行った直径47 mmの石英繊維フィルター（Model 2500 QAT-UP, PALL）を用いた。

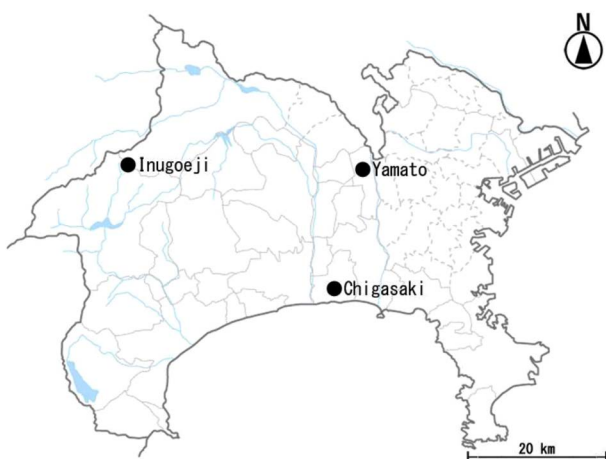


Fig. 1 Location of sampling points in Kanagawa Prefecture.

2.2 試薬

捕集フィルター抽出用のジクロロメタン（残留農薬試験・PCB試験用）は関東化学製を用いた。ブチルカルビトール（98.0%）は東京化成工業製を、ε-カプロラクタム（98.0%）は富士フィルム和光純薬製を、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート[2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール-3-モノイソブチレート（以下「CS-12-1」という。）（40%）および2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール-1-モノイソブチレート（以下「CS-12-2」という。）（60%）]（98.5%）はAlfa Aesar社製を、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート（以下「CS-16」という。）（95%）はMatrix Scientific社製を使用した。内部標準物質として使用したピレン-d10（99.8%）は関東化学製を使用した。

ピノンアルデヒドはGladius et al. (1997) の方法を参考に(1*S*,2*S*,3*R*,5*S*)-(+)-ピナンジオールを酸化的開裂反応させることで合成した。活栓付ナスフラスコに(1*S*,2*S*,3*R*,5*S*)-(+)-ピナンジオール（97.0%、富士フィルム和光純薬）0.34 g（2 mmol）を量り取り、テトラヒドロフラン（99.5%、富士フィルム和光純薬）を6 mLと水6 mLを加えて混合し、さらに分液ロートを用いて酸化剤[水40 mLにオルト過ヨウ素酸（98.5%、富士フィルム和光純薬）0.46 g（2 mmol）を溶解させ、リン酸水素二ナトリウム（99.0%、富士フィルム和光純薬）を加えてpH 4-5に調整]を少量ずつ全量加え、軽く攪拌した後活栓でナスフラスコを密閉して室温で48時間放置した。その後エバポレーターで反応溶液中のテトラヒドロフランを留去し、残った溶液を分液ロートに移して適量のジエチルエーテル（99.5%、富士フィルム和光純薬）で数回抽出し、硫酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬）で脱水後、ジエチルエーテルをエバポレーターで留去して目的化合物0.31 gを得た[収率92.3%、純度>99%（GC）]。

2.3 分析

ろ紙の抽出およびGC-MS分析等は成分測定マニュアル中の「多環芳香族炭化水素測定方法（HPLC法及びGC-MS法）」（環境省, 2019d）のGC-MS法を参考にして行った。試料採取後の石英繊維フィルター試料の8分の1をジクロロメタン1 mLで20分間超音波抽出し、抽出液を石英ウールでろ過して窒素を吹き付けて濃縮後400 μLに定容し、まず同定用試料としてそのままGC-MS分析に供した。その後、同試料に内部標準物質（ピレン-d10）を0.5 μg/mLとなるよう添加後、定量用試料としてGC-MS分析に供した。GC-MSは島津製作所のGCMS-QP2020を使用した。GC-MSのカラムはHP-5MS（30 m×0.250 mm i.d., 0.25 μm）を装填し、昇温条件は40℃（2 min）-（10℃/min）-300℃（5 min）とした。また、キャリアガスはヘリウム（1 mL/min）を使用し、注入口温度は250℃、イオン源温度は200℃、インターフェース温度は250℃とした。試料は1 μLをスプリットレスで注入し、同定用分析はSCANモード（m/z範囲：50-450、採取時間：0.30秒）で、定量用分析はSIM（Selected Ion Monitoring）&

Table 1 List of measured compounds, retention time, target ion, qualifier ion (CS-12-1: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-3-monoisobutyrate, CS-12-2: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-1-monoisobutyrate, CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate).

Compounds	Retention time (min)	Target ion	Qualifier ion
Butyl carbitol	11.75	75	100
ϵ -Caprolactam	12.73	113	84
Pinonaldehyde	13.18	83	69
CS-12-1	14.35	71	98
CS-12-2	14.63	71	89
CS-16	17.66	71	159
Pyrene-d10 (Internal standard)	23.65	212	

SCAN (SIMとSCANの同時取り込み) モード [SIM (採取時間: 0.20秒) & SCAN (m/z範囲: 50–450、採取時間: 0.30秒)] で分析した。シミュラリティ検索用のライブラリはWILEY 10 LIBRARYを使用した。定量用分析における定量イオンおよび確認イオンをTable 1に示す。なお、定量用分析における検量線範囲は0.1、0.2、0.5、1.0および2.0 ppm (混合溶液であるCS-12-1とCS-12-2はそれぞれ0.04、0.08、0.2、0.4および0.8 ppmと0.06、1.2、0.3、0.6および1.2 ppm) とし、全ての分析において各化合物の検量線の決定係数 (R^2 値) は0.995以上であった。

2.4 添加回収試験

今回PM_{2.5}に含まれる成分として同定を行った有機化合物 (ブチルカルビトール、 ϵ -カプロラクタム、ピノンアルデヒド、CS-12-1、CS-12-2およびCS-16) について、抽出効率を確認するため添加回収試験を行った。2016年の冬季 (1/21, 1/23, 1/25, 1/27, 1/29, 1/31, 2/2: $n=7$) に大和において上述と同様の試料採取条件でPM_{2.5}を採取した石英繊維フィルターの8分の1を2枚用意し、1枚はそのまま定量用試料同様に抽出・分析した。もう1枚は同定を行った有機化合物の混合標品ジクロロメタン溶液 [各100 ppm (混合溶液であるCS-12-1とCS-12-2はそれぞれ40 ppmと60 ppm)] をシリンジで4 μ L添加後溶媒を揮発させ、1枚目同様に抽出・分析を行った [添加分の各化合物の最終濃度は1 ppm (混合溶液であるCS-12-1とCS-12-2はそれぞれ0.4 ppmと0.6 ppm)]。標品添加後の石英繊維フィルター抽出溶液中の各化合物の濃度から標品無添加の石英繊維フィルター抽出溶液中の各化合物の濃度を差し引き、その結果と1 ppm (混合溶液であるCS-12-1とCS-12-2はそれぞれ0.4 ppmと0.6 ppm) 標品混合溶液の分析結果を比較して各化合物の回収率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 PM_{2.5}に含まれる有機化合物の同定

GC-MS (SCAN) 分析の結果から、ピークの数およびその強度は冬季に最大となることが明らかとなったため、構造推定には冬季の試料の分析結果を用いた。各地点の冬季トラベルプランク用石英繊維フィルター並びに大和、茅ヶ崎および

犬越路において冬季にPM_{2.5}を採取した石英繊維フィルターをジクロロメタンで抽出・濃縮後GC-MS (SCAN) 分析したところ、Fig. 2のトータルイオンクロマトグラムが得られた (トラベルプランクは代表して大和のもののみを示す)。トラベルプランク中には特にピークは認められなかったが、大和および茅ヶ崎においては共通の5本 (peak 1およびpeak 3–6) のピークが認められ、犬越路については、犬越路特有の1本のピーク (peak 2) と大和および茅ヶ崎にも共通の1本のピーク (peak 3) が認められた。各ピークのフラグメントパターンについてGC-MS用ライブラリを用いたシミュラリティ検索を行ったところ、ピーク1についてはブチルカルビトールと推定され、標品とリテンションタイムおよびフラグメントパターンが一致したことから (Fig. 3)、ピーク1はブチルカルビトールであるとした。当該物質は主に塗料の溶剤として利用されていることから (化学工業日報社, 2018a)、塗料の使用等が発生源である可能性が示唆された。

ピーク2についてはシミュラリティ検索から ϵ -カプロラクタムであると推定され、標品とリテンションタイムおよびフラグメントパターンが一致したことから (Fig. 4)、ピーク2は ϵ -カプロラクタムであるとした。当該物質はナイロン-6の原料として知られており (化学工業日報社, 2018b)、ナイロン製品製造事業所が主な発生源であると考えられる。なお、当該物質は「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律 (以下、PRTR法という。)」上の第一種指定化学物質である。

ピーク3についてはシミュラリティ検索の結果一致率のよい化合物は得られなかった。しかしながら、そのフラグメントパターンがHakola et al. (1994) の報告したピノンアルデヒドのものと非常によく一致をしたため、当該物質を合成して同条件でGC-MS分析を行ったところ、リテンションタイムおよびフラグメントパターンがそれぞれ一致したことから (Fig. 5)、ピーク3はピノンアルデヒドであるとした。当該物質は、針葉樹が放出するモノテルペン的一种である α -ピネンの主要な酸化生成物であるとの報告がある (Yokouchi and Ambe, 1985)。

ピーク4および5についてはシミュラリティ検索の結果一致率のよい化合物は得られなかった。しかしながらフラグメントパターン等から後述のCS-16のモノエステル (2成分) と

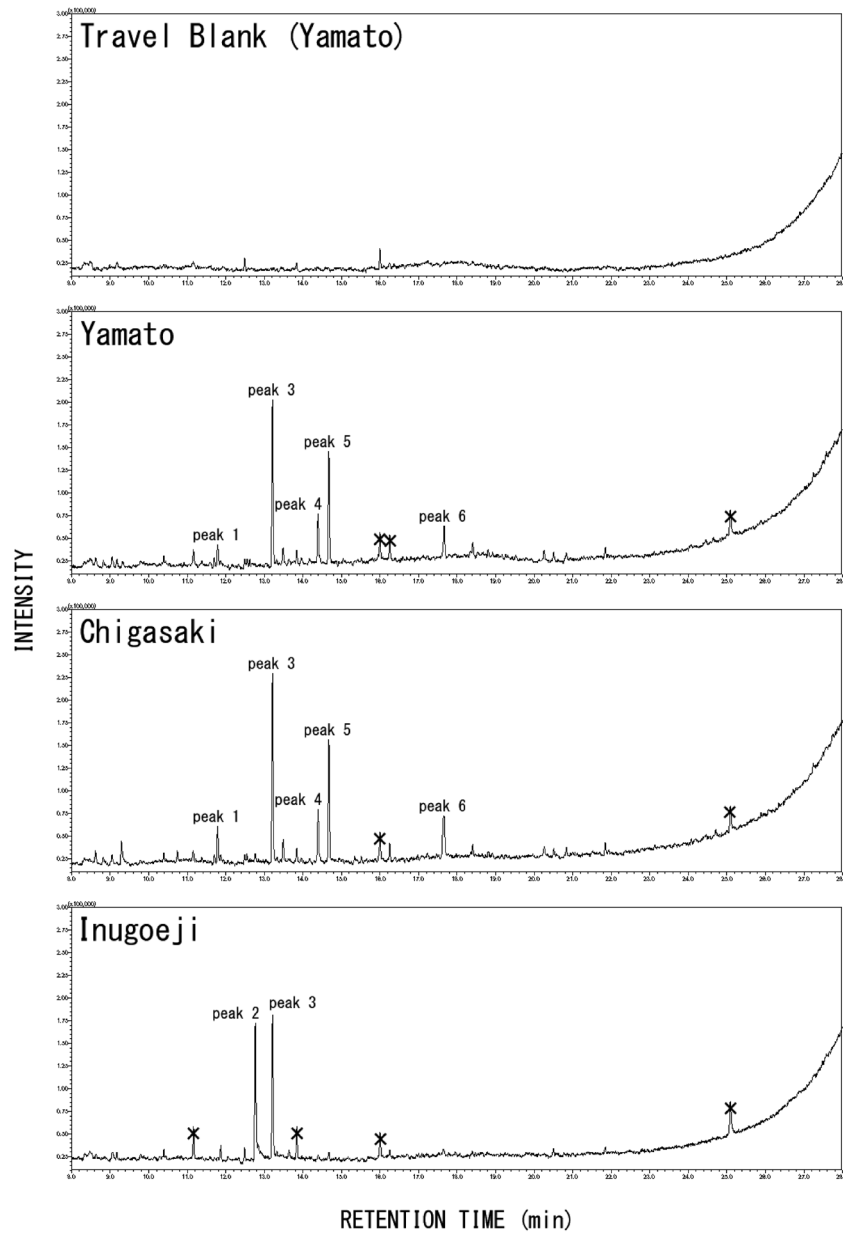


Fig. 2 GC-MS Total Ion Chromatograms (TIC) of PM_{2.5} extracts [\times : contamination (siloxanes)].

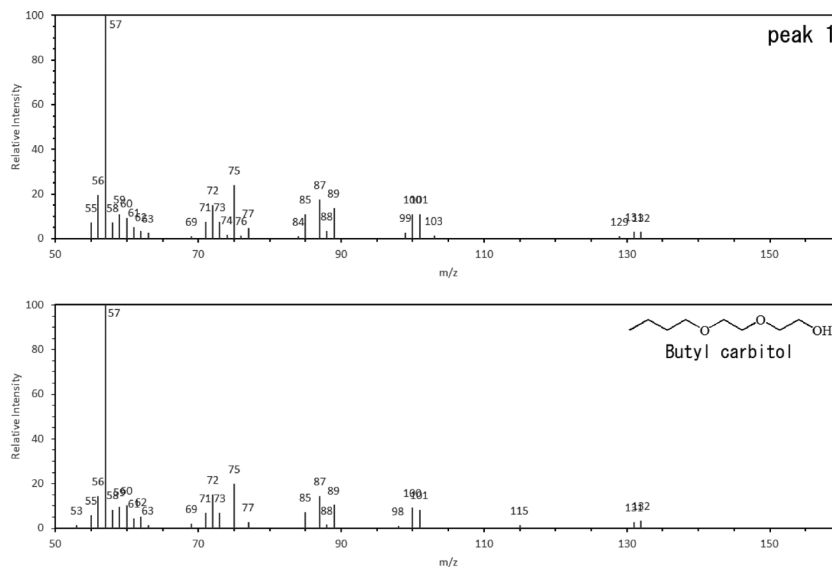


Fig. 3 Mass spectrums of peak 1 in Fig. 2 (top) and butyl carbitol (bottom).

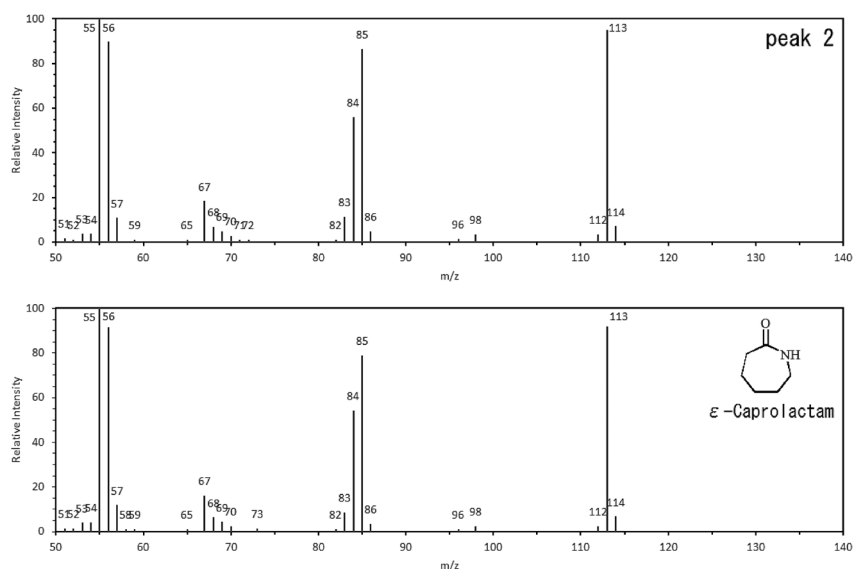


Fig. 4 Mass spectra of peak 2 in Fig. 2 (top) and ϵ -caprolactam (bottom).

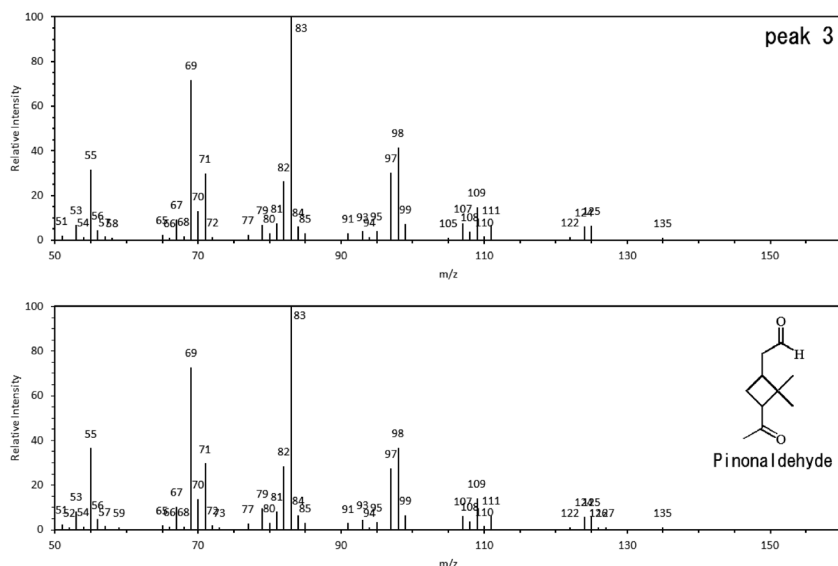


Fig. 5 Mass spectra of peak 3 in Fig. 2 (top) and pinonaldehyde (bottom).

推定し、2成分混合標品CS-12[CS-12-1 (40%) およびCS-12-2 (60%)] を入手して同条件でGC-MS分析を行ったところ、リテンションタイムおよびフラグメントパターンがそれぞれ一致したことから (Figs. 6, 7)、ピーク4はCS-12-1、ピーク5はCS-12-2であるとした。これら2成分は、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ことから (化学工業日報社, 2018c)、エマルジョン塗料の使用等が発生源である可能性が示唆された。

ピーク6については、シミラリティ検索からCS-16であると推定され、標品とリテンションタイムおよびフラグメントパターンが一致したことから (Fig. 8)、ピーク6はCS-16であるとした。当該成分については主に合成樹脂、特に塩化ビニル製品の可塑剤として利用されており (化学工業日報社, 2018d)、プラスチック製品製造工場等からの大気への排出が想定される。

なお、これら6成分のうちPM_{2.5}から同定・定量されたと

の報告があるのはCheng et al. (2006) による ϵ -カプロラクタムのみであった。ブチルカルビトール、ピノンアルデヒドおよびCS-16についてはPM_{2.5}の有機溶媒抽出物のGC-MS分析の結果フラグメントパターンがライブラリや文献値と一致したピークが含まれていたとの報告はあるものの (Alam et al., 2013; Edney et al., 2003)、標品や合成物を用いた同定・定量を行ったのは本報告が初めてのものである。CS-12-1とCS-12-2については、PM_{2.5}から検出されたとの報告はこれまでにない。

また、今回採取したすべての試料の分析結果において、トータルイオンクロマトグラム上に上述の6成分以外に検出頻度や検出強度が高いピークは認められなかった。

参考までに、SDS (Safety Data Sheet) 情報 (厚生労働省, 2018) 等から得た各有機化合物の沸点および蒸気圧をTable 2に示す。

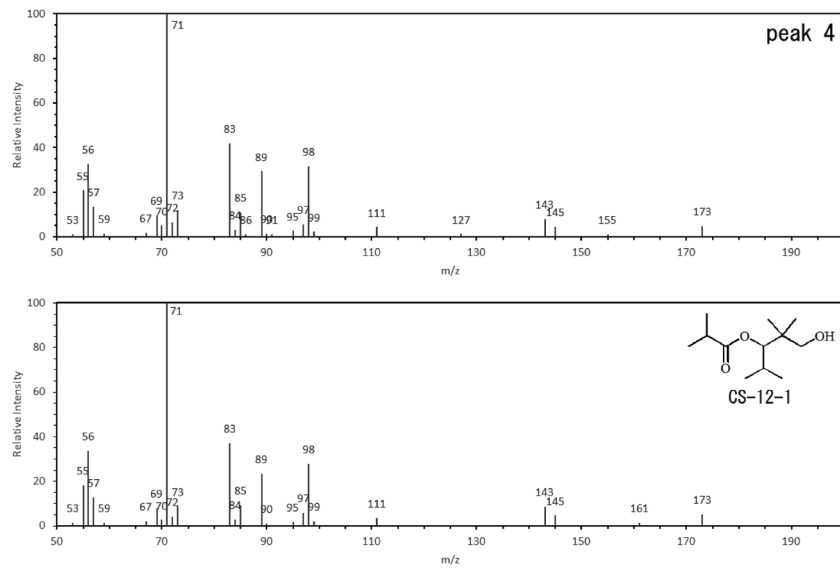


Fig. 6 Mass spectrums of peak 4 in Fig. 2 (top) and CS-12-1 (bottom) (CS-12-1: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol-3-monoisobutyrate).

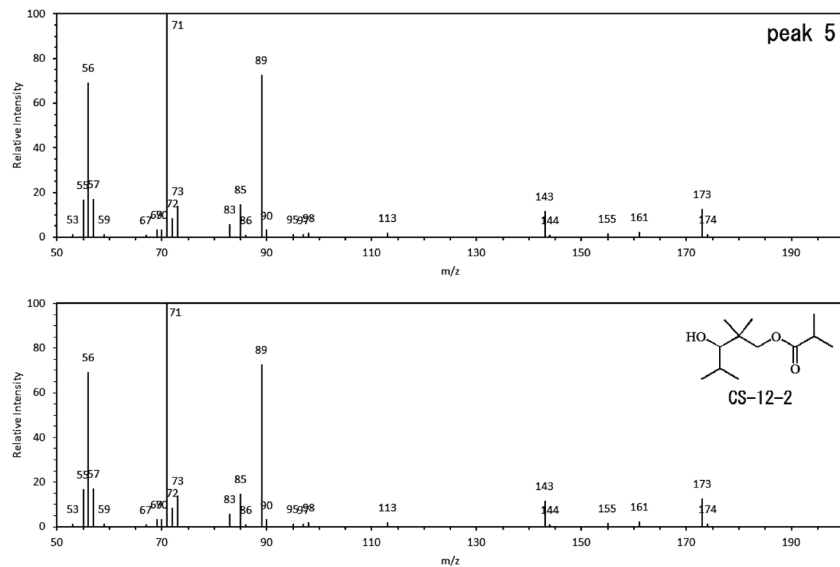


Fig. 7 Mass spectrums of peak 5 in Fig. 2 (top) and CS-12-2 (bottom) (CS-12-2: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol-1-monoisobutyrate).

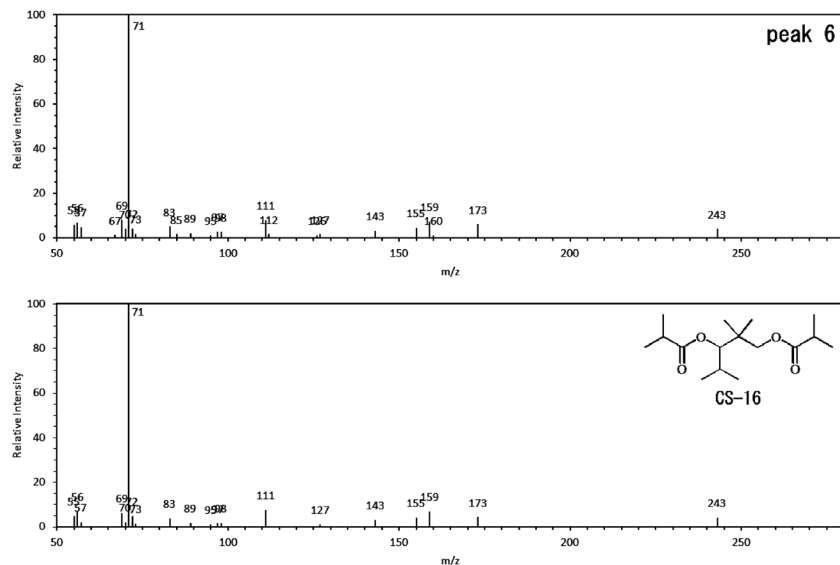


Fig. 8 Mass spectrums of peak 6 in Fig. 2 (top) and CS-16 (bottom) (CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrate).

Table 2 List of boiling point and vapor pressure of measured compounds [CS-12: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-3-monoisobutyrate (40%) and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-1-monoisobutyrate (60%), CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate]. MHLW: Ministry of Health, Labour and Welfare (Japan).

Compounds	Boiling point (°C)	Reference	Vapor Pressure (Pa)	Reference
Butyl carbitol	230	MHLW (2015)	3 (20°C)	MHLW (2015)
ϵ -Caprolactam	267	MHLW (2018)	0.26 (25°C)	MHLW (2018)
Pinonaldehyde	237 (estimated value)	Bonn et al. (2007)	5.1 (25°C) (estimated value)	Hallquist et al. (1997)
CS-12	255	MHLW (2018)	1.3 (20°C)	MHLW (2018)
CS-16	281.5	MHLW (2018)	1.1 (25°C)	MHLW (2018)

Table 3 Results of spike and recovery test of measured compounds (CS-12-1: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-3-monoisobutyrate, CS-12-2: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-1-monoisobutyrate, CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate).

Compounds	Recovery±Standard Deviation ($n=7$) (%)
Butyl carbitol	104.4±3.3
ϵ -Caprolactam	104.0±5.8
Pinonaldehyde	97.2±6.1
CS-12-1	106.7±4.2
CS-12-2	103.7±2.9
CS-16	96.6±5.6

3.2 添加回収試験

添加回収試験の結果を Table 3 に示す。各有機化合物の回収率は90-110%の範囲に収まっており、今回同定した6成分についてはPM_{2.5}を採取した石英繊維フィルターからのジクロロメタンによる超音波抽出によって問題なく定量を行えることが確認された。

3.3 PM_{2.5}に含まれる有機化合物の定量

都市部である大和および茅ヶ崎、山岳部である犬越路において各季にPM_{2.5}を採取した石英繊維フィルターをジクロロメタンで抽出してGC-MS (SIM & SCAN) で定量分析し、今回同定した6成分のPM_{2.5}中の濃度を算出した。その結果を Fig. 9 に、また、各季における各化合物の平均濃度を算出した結果を Fig. 10 に示す。都市部における主要成分はブチルカルビトールおよびピノンアルデヒドであり、山岳部における主要成分は ϵ -カプロラクタムとピノンアルデヒドであった。各採取地点における主要成分の平均濃度については春・夏季が低く、秋・冬季が高いという傾向が認められた。こうした季節間濃度差がなぜ発生するかについては、各化合物の詳細な発生源や大気中の濃度や挙動等の知見が不足しているため現時点での議論は難しいが、成分測定マニュアル中にも記載のある正や負のアーティファクトの影響が可能性の一つとして疑われる。

Ichikawa et al. (2018) は今回調査を行った神奈川県と同じ

く関東平野に位置する千葉県内の工業地帯と住宅街の間でPM_{2.5}中の多環芳香族炭化水素 (21成分)、直鎖飽和炭化水素 (24成分) およびフタル酸エステル (5成分) といった低極性有機化合物について調査を行っており、その最大濃度は直鎖飽和炭化水素については*n*-ヘプタコサンの8.1 ng/m³、多環芳香族炭化水素についてはフルオランテンの0.96 ng/m³、フタル酸エステルについてはフタル酸イソブチルの0.40 ng/m³であったと報告している。本報告においてPM_{2.5}中から同定された有機化合物についてはジエステル構造を持つCS-16、エステル構造と水酸基を持つCS-12-1およびCS-12-2、ケトン基とアルデヒド基両方を持つピノンアルデヒド、アミド結合を持つ ϵ -カプロラクタムおよびエーテル結合と水酸基を持つブチルカルビトールとその極性は概ね低～高の間と想定され、各化合物の最大濃度はCS-16が25 ng/m³、CS-12-1が16 ng/m³、CS-12-2が43 ng/m³ [CS-12 (CS-12-1とCS-12-2の混合物) としての最大濃度は57 ng/m³]、ピノンアルデヒドが140 ng/m³、 ϵ -カプロラクタムが230 ng/m³、ブチルカルビトールが71 ng/m³であった。また、Sasaka et al. (2017) は神奈川県および千葉県同様関東平野に位置する埼玉県内の田園地帯において多くの植物種が放出する有機化合物であるイソブレンから酸化生成される2-メチルテトラール (水酸基を複数持つ) およびピノンアルデヒド同様 α -ピネンから酸化生成される*cis*-ピノン酸 (ケトン基を持つカルボン酸)、さらにレボグルコサン (無水糖) といったより極性の高い成分のPM_{2.5}中濃度を調査・報告しており、その最大濃度は2-メチルテトラールが72 ng/m³、*cis*-ピノン酸が21 ng/m³、レボグルコサンが2,600 ng/m³であった (すべてグラフからの読み取り値)。さらに、Kumagai et al. (2010) は上記3県同様関東平野に位置する群馬県内の都市部において高極性有機化合物であるジカルボン酸 (8成分) およびレボグルコサンのPM_{2.5}中濃度を調査しており、その最大濃度はシュウ酸が749.5 ng/m³、レボグルコサンについては436.0 ng/m³であったと報告している。採取場所や採取時期が異なるため一概には言えないが、これまで関東平野内で報告のあるPM_{2.5}中の有機化合物については概ねその極性が高いほど高濃度となる傾向が見受けられる。PM_{2.5}の粒子生成機構には、大気中に直接放出されるもののほか、気体からの新たな粒子生成である核形成、超微小粒子同士の凝集による粒子生成、既存粒子

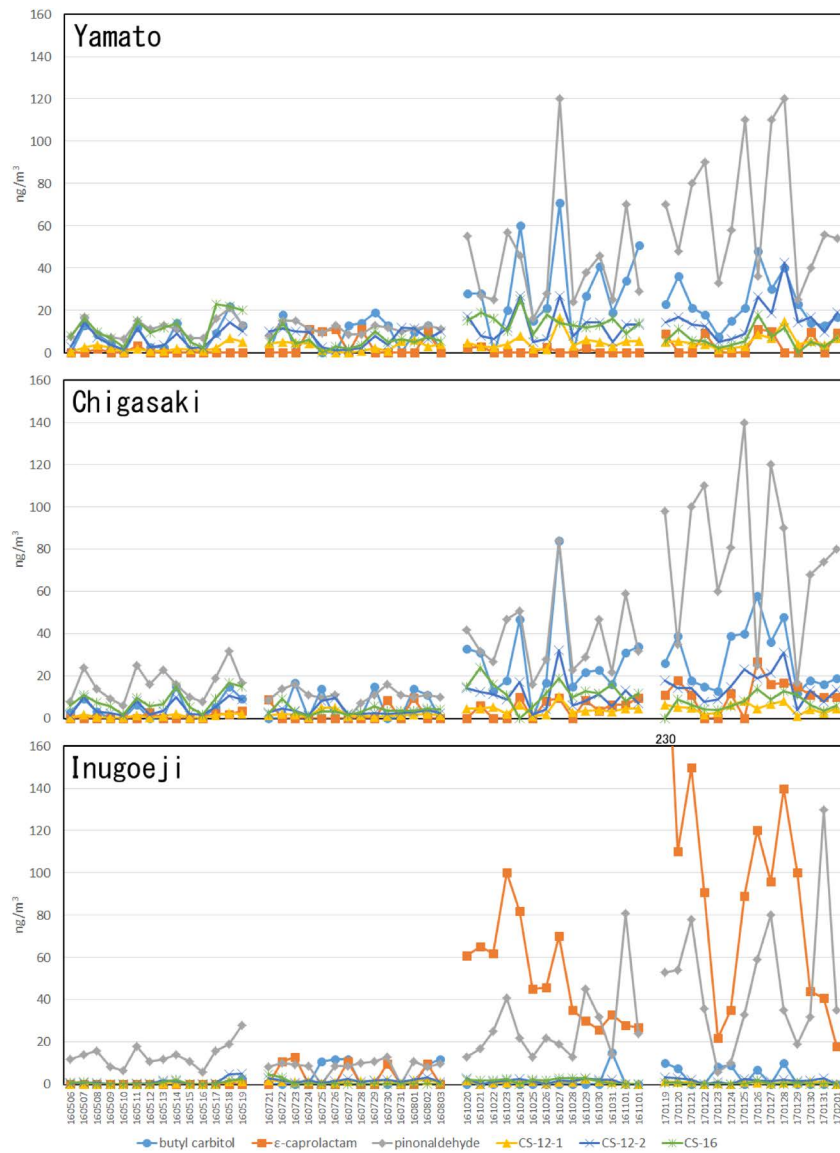


Fig. 9 Seasonal changes in concentrations of organic compounds in PM_{2.5} (CS-12-1: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-3-monoisobutyrate, CS-12-2: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-1-monoisobutyrate, CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate).

上の低揮発性物質の凝縮等があるとされているが (Wilson and Suh, 1997)、上述のPM_{2.5}中の有機化合物の極性と濃度の関係から、有機化合物分子の極性が高いほど大気中での核形成能力や自己凝集性、既存粒子中への凝縮性が大きい可能性が考えられる。

3.4 PM_{2.5}に含まれる有機化合物の発生源

今回神奈川県内で採取されたPM_{2.5}中から同定した6成分 (ブチルカルビトール、ε-カプロラクタム、ピノナルデヒド、CS-12-1、CS-12-2およびCS-16) のうち、ピノナルデヒドは都市部2地点と山岳部の全地点において同程度検出・定量されており、ε-カプロラクタムは山岳部での最大検出濃度が都市部よりも8倍以上高かった (Fig. 9)。また、他の4成分 (ブチルカルビトール、CS-12-1、CS-12-2およびCS-16) は都市部での平均検出濃度が山岳部での平均検出濃度よりも顕著に高く、大和と茅ヶ崎でその平均検出濃度に大

きな違いはなかった (Fig. 10)。上述のようにピノナルデヒドは針葉樹が放出するモノテルペン的一种であるα-ピネンの酸化生成物である。Rasmussen (1972) は様々な樹木の葉がα-ピネンを放出し、特に針葉樹ではβ-ピネンと合わせて最大の優勢成分であると報告しており、さらに地球全体で樹木の葉から年間1.75×10⁸tものテルペン類が放出されていると見積もっている。わが国において、その国土面積の67%が森林であり、各都道府県における森林率は最低でも30%以上である (林野庁, 2017)。さらに森林資源の70%以上 (蓄積として) が針葉樹であることから (林野庁, 2017)、α-ピネンの主な酸化生成物であるピノナルデヒドの存在量および存在範囲は相当なものとなり、都市部、山岳部関係なく広範囲でピノナルデヒドが検出される要因と考えられる。

ε-カプロラクタムについては人工合成物であるにもかかわらず、今回試料採取を行った地点のうち山岳部での検出濃度

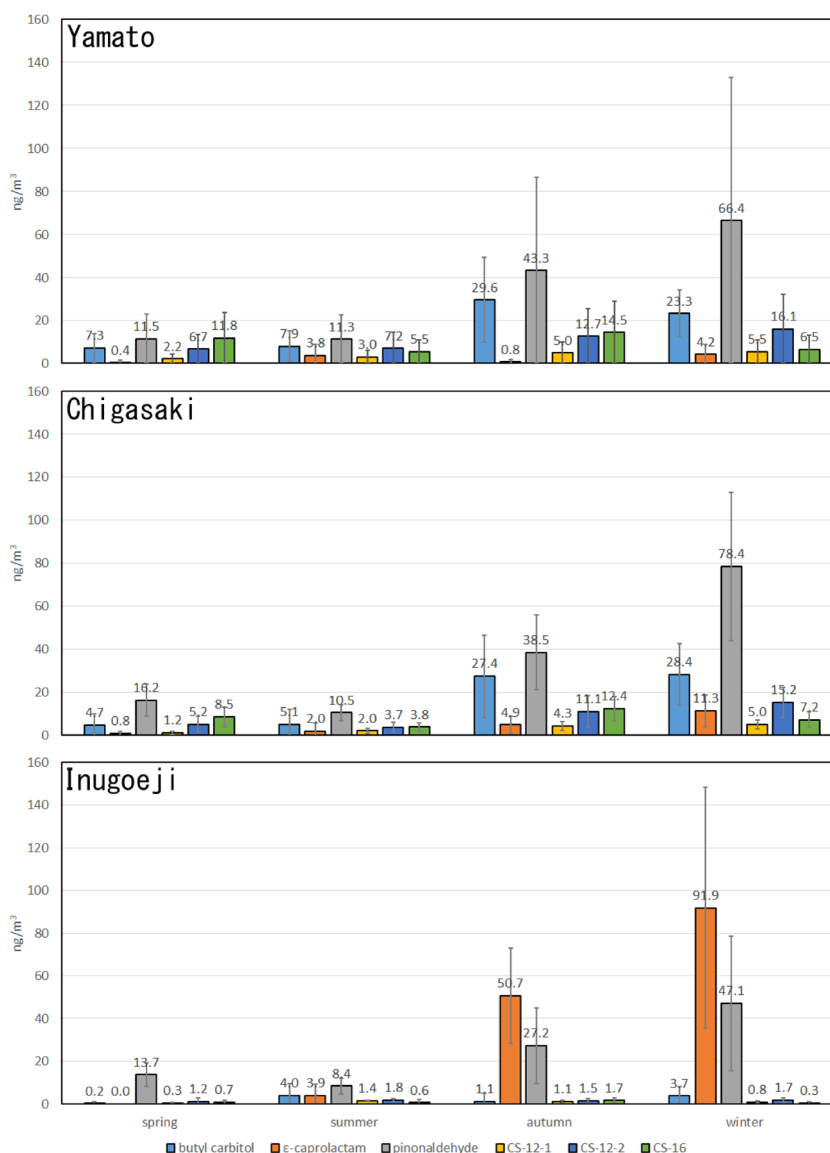


Fig. 10 Seasonal averages and standard deviation of concentrations of organic compounds in PM_{2.5} (CS-12-1: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-3-monoisobutyrate, CS-12-2: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol-1-monoisobutyrate, CS-16: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate).

が顕著に高かった (Figs. 9, 10)。当該物質は上述のように PRTR 法第一種指定化学物質であることから、環境省の「PRTR インフォメーション広場」内の「PRTR データ地図上表示システム」で PM_{2.5} の試料を採取した年度での検索を行ったところ (環境省, 2018)、犬越路を中心に半径 20 km 以内に当該物質を年間 1 t 以上取り扱う届出対象事業所は確認できなかった。犬越路は Fig. 11 のように丹沢主稜の峠付近の南側斜面にある測定局であり、周辺には事業所や民家も存在しないため近傍に PRTR 法届出対象外の排出源があるとは考えにくい。しかしながら犬越路から南に約 15 km には国道 246 号線が渓谷状の酒匂川に沿って敷設され、当該国道の清水橋交差点から酒匂川支川の、本川同様渓谷状の河内川が丹沢湖を経て犬越路付近まで続いており、当該測定局は酒匂川流域の大気が川の水面の上を上流や下流に向かって流れる川風によって取束する地形となっている (Fig. 11)。清水橋交差点周辺には酒匂川に沿ってナイロン製品を製造している

事業所が複数認められることから、こうした事業所から大気中に排出された ε-カプロラクタムが渓谷状の地形でつながる犬越路付近で取束し、PM_{2.5} に含まれる成分として検出されたと推測される。Cheng et al. (2006) はカナダのフレーザー川下流平野内の交通用トンネル出口、都市公園、森林公園、田園地帯および森林混在都市部において PM_{2.5} 中の ε-カプロラクタムを調査しており、森林混在都市部で最も高い濃度が得られ (69.8 ng/m³)、採取時の風向きから約 7 km 離れた他の都市部での工業生産活動において原料として使用された ε-カプロラクタムが発生源であると推測している。本報告は、Cheng et al. (2006) と同様に有機化合物を調査することにより PM_{2.5} に含まれる成分の発生源を精度よく推定できる可能性が示唆された一例と言える。

ε-カプロラクタム以外の人工合成物 4 成分 (ブチルカルビトール、CS-12-1、CS-12-2 および CS-16) は山岳部よりも都市部での検出濃度が顕著に高く (Figs. 9, 10)、これは当該

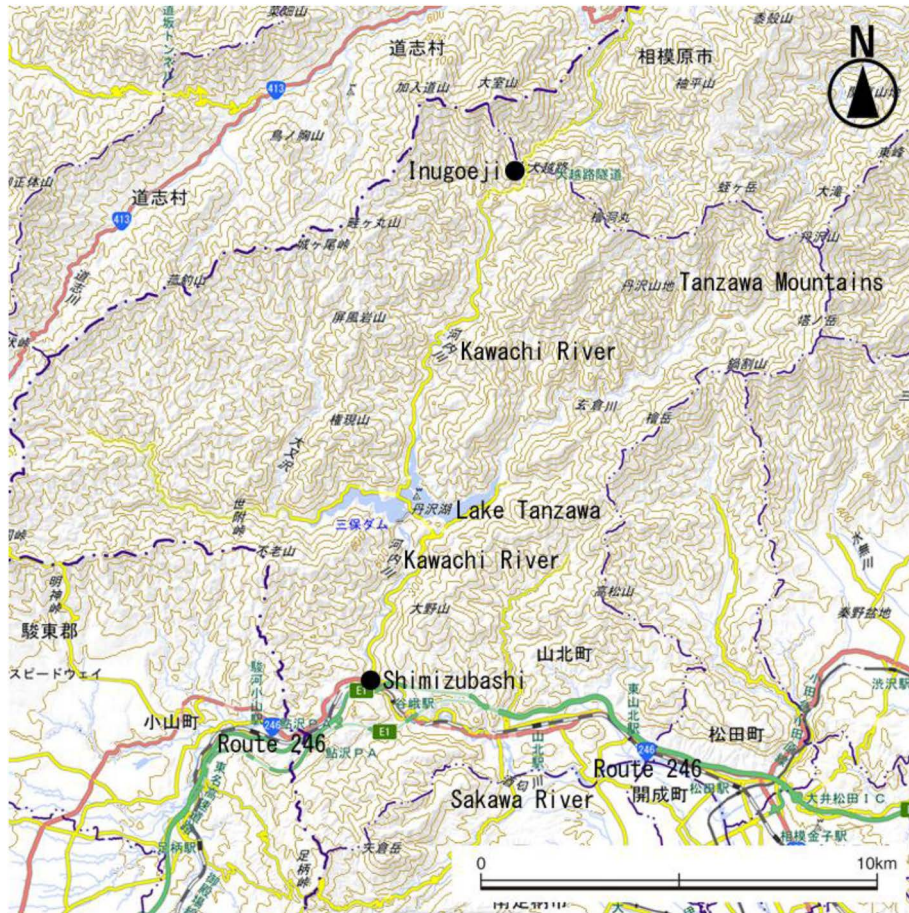


Fig. 11 Around Inugoeji [This map is based on the Digital Map (Basic Geospatial Information) published by Geospatial Information Authority of Japan].

4成分の発生源が都市部にのみ存在し、拡散等の距離減衰によって山岳部では検出濃度が低くなるためと考えられる。また、Fig. 1のように直線距離で約18 km離れている大和と茅ヶ崎で当該4成分は同程度検出・定量されていることから (Figs. 9, 10)、都市部内で広範囲にわたって使用等されていると推測される。

なお、CS-12-1とCS-12-2の混合物であるCS-12 (別名: テキサノール) は、建材等に含まれていることから日本国内においてシックハウス症候群など体調不良を引き起こす恐れのある化学物質として室内濃度指針値が設定されているフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) の代替物質として開発された経緯がある (経済産業省, 2019)。また、CS-16 (別名: TXIB) はCS-12よりも沸点が高いため (Table 2)、VOC対策としてCS-12からさらに代替されたものである (経済産業省, 2019)。当該2成分については、日本国内の新築住宅等の室内空気から高濃度 (CS-12: 1,900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, CS-16: 531 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で検出された例も報告されており (Saito et al., 2011)、したがって、CS-12およびCS-16については建材等からの揮発による大気環境中への移行も相当量あるものと推測される。このように代替物質として利用されている有機化合物がPM_{2.5}から同定・定量された例は本報告が初めてのものである。さらにCS-12およびCS-16についてはシックハウス症候群の発生やアレルギー、喘息等との相関性が認められた、あるいは

疑われたとの報告が多数存在することから (e.g., Sahlberg et al., 2013; Choi et al., 2010; Villberg et al., 2008; Kim et al., 2007)、厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会においてシックハウス症候群の原因物質として室内濃度指針値の設定が検討されている (厚生労働省, 2019)。その有害性の恐れから空気中の濃度指針値の設定が検討されている代替有機化合物がPM_{2.5}に含まれていることが明らかとなり、当該代替有機化合物について指針値が設定されることになれば再度新たな代替有機化合物が利用される可能性が生じるため、PM_{2.5}中の有機化合物の種類や濃度は経時的に変化すること、あるいはこれまでも変化し続けていることが予想、想定される。したがって、健康リスク管理の観点からもPM_{2.5}中の有機化合物の持続的な実態調査の必要性・重要性は非常に高いと考えられる。

4. まとめ

2016年度において神奈川県内3地点で季節ごとに採取したPM_{2.5}試料を有機溶媒で抽出し、GC-MS分析することでこれまでPM_{2.5}に含まれるとの報告のない有機化合物を複数同定し、そのPM_{2.5}中濃度を明らかにした。SCAN分析の結果、山岳部では針葉樹に由来するモノテルペンの酸化物であるピノンアルデヒドと合成樹脂原料1成分のみのピークが認められた一方で、都市部ではピノンアルデヒドに加え発生源

が推定可能な人工合成有機化合物のピークが複数認められた。また、SIM & SCAN分析により定量を行った結果、各地点での主要な有機化合物については、その濃度が春・夏季に低く秋・冬季に高くなる傾向が認められた。

今回神奈川県内において採取されたPM_{2.5}から同定された有機化合物と、神奈川県と同じく関東平野内に位置する他県内において採取されたPM_{2.5}に含まれる有機化合物の極性と濃度の関係を比較すると、極性が高いほどPM_{2.5}中の濃度が高くなる傾向が認められ、有機化合物分子の核形成能力や凝集性、凝縮性が影響している可能性が示唆された。

また、今回代替物質として利用されている有機化合物がPM_{2.5}から初めて同定・定量された。当該有機化合物についてはシックハウス症候群の原因の恐れがあることから室内濃度指針値の設定が検討されており、PM_{2.5}中の有機化合物の種類や濃度は経時的に変化する可能性が示唆された。したがって、健康リスク管理の観点からも今後PM_{2.5}中の有機化合物の実態については持続的に調査・研究が進められていくことが強く望まれる。

引用文献

- Alam, M. S., West, C. E., Scarlett, A. G., Rowland, S. J., Harrison, R. M.: Application of 2D-GCMS reveals many industrial chemicals in airborne particulate matter, *Atmos. Environ.*, **65**, 101-111 (2013).
- Bonn, B., Korhonen, H., Petäjä, T., Boy, M., Kulmala, M.: Understanding the formation of biogenic secondary organic aerosol from α -pinene in smog chamber studies: Role of organic peroxy radicals, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **7**, 3901-3939 (2007).
- Cheng, Y., Li, S., Leithead, A.: Chemical characteristics and origins of nitrogen-containing organic compounds in PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5846-5852 (2006).
- Choi, H., Schmidbauer, N., Sundell, J., Hasselgren, M., Spengler, J., Bornehag, C. G.: Common household chemicals and the allergy risks in pre-school age children, *PLoS ONE*, **5**, e13423 (2010).
- Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Conner, T. S., McIver, C. D., Corse, E. W., Weathers, W. S.: Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States, *Atmos. Environ.*, **37**, 3947-3965 (2003).
- Gamo, M., Takeshita, J.: Development of a framework for risk tradeoff analysis associated with substitution of chemical substances—An approach to risk assessment using relative comparison—, *Synthesiology*, **9**, 187-197 (2016) [in Japanese].
- Glasius, M., Calogirou, A., Jensen, N. R., Hjorth, J., Nielsen, C. J.: Kinetic study of gas-phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 527-533 (1997).
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M., Atkinson, R.: Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 75-102 (1994).
- Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E.: Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from α -pinene and Δ^3 -carene: Determination of rate of reaction with OH and NO₃ radicals, UV absorption cross sections, and vapor pressures, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3166-3172 (1997).
- Ichikawa, Y., Watanabe, T., Horimoto, Y., Ishii, K., Naito, S.: Measurements of 50 non-polar organic compounds including polycyclic aromatic hydrocarbons, *n*-alkanes and phthalate esters in fine particulate matter (PM_{2.5}) in an industrial area of Chiba Prefecture, Japan, *Asian J. Atmos. Environ.*, **12**, 274-288 (2018).
- 化学工業日報社: 2018年版 16918の化学商品PDF, pp. 457-458 (2018a).
- 化学工業日報社: 2018年版 16918の化学商品PDF, pp. 834-835 (2018b).
- 化学工業日報社: 2018年版 16918の化学商品PDF, p. 574 (2018c).
- 化学工業日報社: 2018年版 16918の化学商品PDF, pp. 574-575 (2018d).
- 化学情報協会: CASの歴史 (2018), <http://www.cas-japan.jp/about-cas/cas-history.html> (2018. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について (2009), <https://www.env.go.jp/kijun/taiki4.html> (2018. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン (2011), https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf (2018. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルの策定について (通知) (2012), https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/120419/no_120419002.pdf (2018. 8. 31 アクセス).
- 環境省: PRTRインフォメーション広場 (2018), <http://env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html> (2018. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル (2019a), <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html> (2019. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 炭素成分測定方法 (サーマルオプテカル・リフレクタンス法) 第3版 (2019b), https://www.env.go.jp/air/manual_4.pdf (2019. 8. 31 アクセス).
- 環境省: レボグルコサン測定方法 (誘導体化/GC-MS法) 第2版 (2019c), https://www.env.go.jp/air/manual_6.pdf (2019. 8. 31 アクセス).
- 環境省: 多環芳香族炭化水素測定方法 (HPLC法及び

- GC-MS法) 第2版 (2019d), https://www.env.go.jp/air/manual_7.pdf (2019. 8. 31アクセス).
- 経済産業省: 平成29年度製造基盤技術実態等調査事業 (室内空气中化学物質に関する調査) 報告書 (2019), http://www.meti.go.jp/meti_lib/report/H29FY/000577.pdf (2019. 5. 7アクセス).
- Kim, J. L., Elfman, L., Mi, Y., Wieslander, G., Smedje, G., Norbäck, D.: Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools-associations with asthma and respiratory symptoms in pupils, *Indoor Air*, **17**, 153-163 (2007).
- 厚生労働省: GHS対応モデルラベル・モデルSDS情報 (2018), http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/ghs_msds_fnd.aspx (2019. 5. 7アクセス).
- 厚生労働省: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書 第23回までのまとめ (2019), <https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf> (2019. 5. 7アクセス).
- Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K.: Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, **10**, 282-291 (2010).
- Rasmussen, R. A.: What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **22**, 537-543 (1972).
- 林野庁: 森林・林業統計要覧2017, p. 7 (2017).
- Sahlberg, B., Gunnbjörnsdottir, M., Soon, A., Jogi, R., Gislason, T., Wieslander, G., Janson, C., Norback, D.: Airborne molds and bacteria, microbial volatile organic compounds (MVOC), plasticizers and formaldehyde in dwellings in three North European cities in relation to sick building syndrome (SBS), *Sci. Total. Environ.*, **444**, 433-440 (2013).
- Saito, I., Onuki, A., Todaka, E., Nakaoka, H., Hosaka, M., Ogata, A.: Recent trends in indoor air pollution: Health risks from unregulated chemicals, *SRA-JAPAN*, **21**, 91-100 (2011) [in Japanese].
- Sasaka, K., Wang, Q., Sakamoto, K.: Comparison of plant-derived carbonaceous components (organic molecular markers and ¹⁴carbon) in PM_{2.5} in summer and autumn at Kazo, Japan, *Asian J. Atmos. Environ.*, **11**, 165-175 (2017).
- Villberg, K., Mussalo-Rauhamaa, H., Haahtela, T., Saarela, K.: Prevalence of plastic additives in indoor air related to newly diagnosed asthma, *Indoor Built Environ.*, **17**, 455-459 (2008).
- Wilson, W. E., Suh, H. H.: Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**, 1238-1249 (1997).
- Yokouchi, Y., Ambe, Y.: Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmos. Environ.*, **19**, 1271-1276 (1985).

(受稿日2019. 1. 23) (掲載決定日2019. 9. 11)

神奈川県におけるPM_{2.5}に含まれる有機化合物の同定および定量

石割 隼人

神奈川県環境科学センター: 254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39

PM_{2.5}中の有機化合物について、神奈川県内の都市部と山岳部で採取した試料をGC-MS分析に供して同定および定量を行った。その結果、都市部と山岳部の両方の試料に針葉樹が放出するモノテルペン的一种である α -ピネンの酸化生成物であるピノンアルデヒドが含まれていることが確認され、また、都市部の試料からブチルカルビトール等の人工合成有機化合物が複数確認された。山岳部の試料にはナイロン-6の原料である ϵ -カプロラクタムが含まれており、排出源からの移流によるものと考えられた。PM_{2.5}に含まれる有機化合物は地域性が高く採取場所によってその成分組成が異なっている場合があり、その構造を明らかにすることで各成分の発生源・排出源の推定につながる可能性が示唆された。都市部においては特にピノンアルデヒドとブチルカルビトールが、山岳部においてはピノンアルデヒドと ϵ -カプロラクタムが春・夏季よりも秋・冬季に濃度が高くなる傾向が認められた。なお、今回同定を行ったPM_{2.5}に含まれる有機化合物の中に、規制によって使用・排出が制限された化学物質の代替物質として開発された成分が含まれていることが確認された。当該有機化合物については室内濃度指針値の設定が検討されていることから、PM_{2.5}に含まれる有機化合物はその構成や濃度が経時的に変化していく可能性が示唆され、今後も継続的に監視を行っていく必要性・重要性が示された。