

「VOC 排出対策ガイド-基礎から実践・評価法まで-」の作成

1. 研究開発の目的

テーマ2環境評価技術では、VOCの汚染の分析と評価、浮遊粒子状物質の分析と評価、VOC処理用材料の評価というサブテーマを設け、環境負荷を減らすためのVOC排出対策に関する研究開発を行ってきた。得られた研究成果は、プログラムで開発した対策技術の評価としてだけでなく、VOC排出対策のための汎用的な知見として広く活用できるものである。そこでこれらの知見をまとめた「VOC排出対策ガイド-基礎から実践・評価法まで-」を作成し、今後のVOC排出対策を考えるためのガイドとなることを目的とした。

2. 研究開発の内容

(1) VOC排出対策の課題

VOCは大気中で浮遊粒子状物質（SPM）や光化学オキシダントの原因物質となる。平成16年に改正された大気汚染防止法では、平成22年度までに工場等の固定発生源からのVOC排出総量を平成12年度比で3割程度削減することを目標とした。その結果、平成20年度のVOC排出量は平成12年度の35%減となり、改正大気汚染防止法の目標は達成されている（図1）。

しかし、現実には光化学オキシダントの濃度は漸増し（図2）、VOC削減の当初の目的は達成されていない状況である。今後も光化学オキシダントの発生を減らすため、更なるVOC排出対策が必要といえる。また、VOCは悪臭物質や発がん性等の健康へ悪影響のある物質を含む。そのため、単純にVOCの排出量が減ったからといって必ずしもVOCによる種々の問題は解決しない。例えばVOCを処理することにより、臭気や健康影響の強いVOC等が副生することも考えられる。したがってVOC排出施設の近隣で悪臭の問題が起きないように、またVOCを取り扱う作業や近隣住民の健康を守るために、引き続きVOC排出対策が必要である。

(2) VOC排出対策ガイドの目的

以上のようなVOC排出対策の課題を踏まえ、今後のVOC排出対策について検討するため、環境評価分科会を設立し、「VOC排出対策ガイド-基礎から実践・評価法まで-」を作成した。本ガイドは、VOC排出に関係する事業者、行政担当者、研究者の方々を対象とし、VOCによる様々な環境影響を低減するためのVOC排出対策のガイドとなることを目的としている。

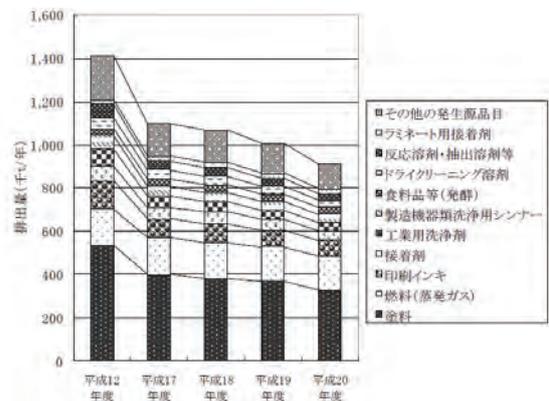
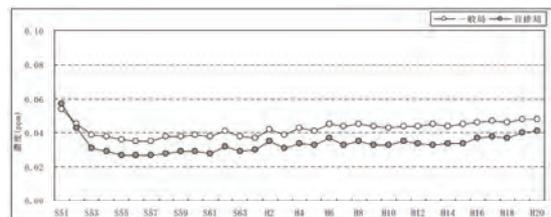
図1 発生源品目別のVOC排出量推計結果¹⁾図2 光化学オキシダントの昼間の日最高1時間値の年平均値の推移²⁾

図3 VOC排出対策ガイドのコンセプト

研究開発体制



柳沢幸雄

リーダー 柳沢幸雄 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 特任教授

参画研究者 「環境評価技術分科会」メンバー

井川誠司 柴田科学(株)、上野広行 東京都環境科学研究所、岸敦夫 JST イノベーションサテライト茨城

熊田英峰 東京薬科大学、野口美由貴 東京大学 大学院新領域創成科学研究科、横田久司 東京都環境科学研究所、

伊瀬洋昭、井上潤、木下健司、木下稔夫、月精智子、小坂幸夫、小島正行、篠田勉、杉森博和、関口知恵、平野康之、

藤原哲之、水越厚史、吉田裕道 都産技研

3. 研究開発の成果

(1) VOC 排出対策ガイドの骨子

VOC 排出対策ガイドのコンセプトを図3に示す。一般に処理技術は VOC の処理効率（どれだけ減ったか）により評価されてきた。いっぽう、この VOC 排出対策ガイドでは、処理により二次生成する物質も測定し、排出ガス对环境への影響（粒子生成能、オゾン生成能、悪臭、健康影響など）を評価する方法についても取り上げている。さらに、処理技術を導入する際に、消費エネルギー、技術導入コスト、製品の品質維持などとのバランスをどのようにとるかについてもまとめている。排出している VOC の環境への影響や、排出対策によりどのくらい環境影響を低減できるかを知り、コストとの比較により、より効率的な VOC 排出対策を選択するためのガイドとなるように作成されている。

(2) VOC 排出対策ガイドの構成

VOC 排出対策ガイドは、基礎編と塗装編からなる（図4）。基礎編では、VOC に関する基礎的な情報から、VOC が環境や人体へ及ぼす影響、処理技術、評価方法（測定方法、影響評価方法、処理技術導入による環境影響低減の評価方法）、そして、国や自治体の VOC 対策への取り組みまでをまとめている。塗装編では、VOC の固定発生源のなかで特に排出量が多い塗装を取り上げ、その施設における VOC 排出の実態や臭気の問題、具体的な削減方法、処理装置の導入についてまとめている。また、本プログラムで取り組んだ、処理装置の研究開発事例についても紹介している。

(3) VOC 排出対策ガイドの公開

VOC 排出対策ガイドは、多くの方が利用できるように、ホームページ上で公開している（図5、6）。また、多くの方々の意見・要望を取り入れ、更に分かりやすく、より実用的なガイドとして完成させるため、ホームページ上で、意見・要望・感想を募集した（平成 23 年 9 月 30 日まで）。

HPアドレス：<http://create.iri-tokyo.jp/>

【参考文献】1) 環境省 揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ検討会、揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリについて、平成 22 年 3 月。 2) 環境省ホームページ：大気汚染状況

<http://www.env.go.jp/air/osen/index.html>

4. 今後の展開

集まった意見に基づき VOC 排出対策ガイドを更新して普及させる。塗装編以外の業界（印刷、クリーニング、めっき等）への展開が期待される。

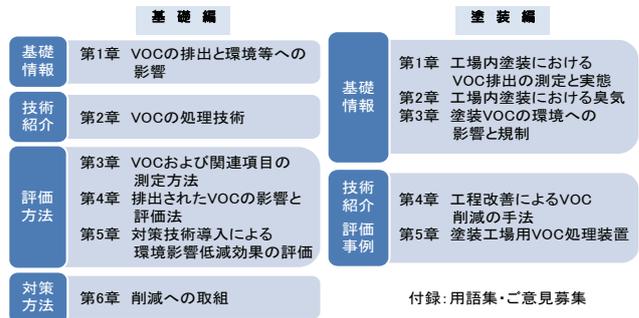


図4 VOC 排出対策ガイドの構成



図5 Web版 VOC 排出対策ガイド（ガイドページ）

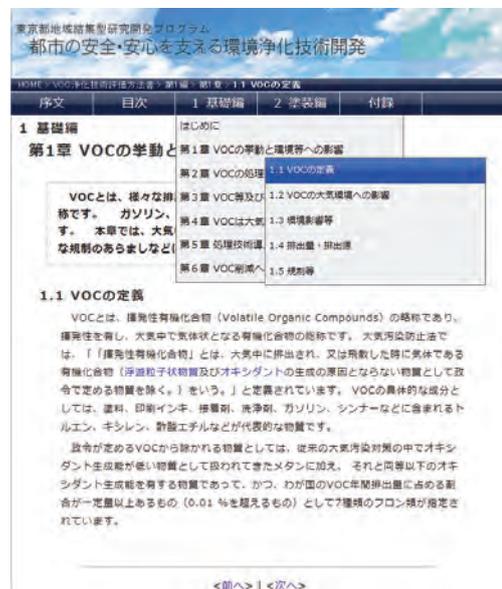


図6 Web版 VOC 排出対策ガイド（本文）

1. 研究の目的

VOC は大気環境において光化学オキシダントや浮遊粒子状物質 (SPM) の生成要因となることから、大気汚染防止法により排出量の低減が進められてきた。いっぽうで VOC は健康影響や悪臭の原因としても問題になっている。VOC 排出施設においては、このような VOC による様々な影響を評価する必要がある。そこで本研究では、VOC による問題が懸念される事例について環境中 VOC の実態調査を行い、VOC 発生源において評価すべき測定項目について考察した。そしてプログラムで開発した VOC 処理装置 (乾燥炉一体型 VOC 処理装置 No. 20 装置 1 参照) に適用し、処理性能を評価することを目的とした。

2. 研究の内容

(1) 環境中 VOC の調査

健康被害が懸念される VOC 排出施設付近で大気中 VOC 濃度の変動やその成分を調査し、健康被害との関連について考察した。また、新築の建築物内にて VOC 成分を分析し、近年の新築物件の室内空気質の傾向について考察した。VOC 成分の分析には GC/MS 及び高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた (図 1)。

(2) 塗装工場の排出口における VOC の調査

塗装シミュレータにより塗装工場の排出口における VOC 成分を調査した。塗装シミュレータは、塗装ブースや乾燥炉を用いて実際の塗装工程を任意の条件で再現できる実験施設である。代表的な塗料 3 種 (メラミン樹脂塗料、熱硬化性アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料) をアルミ平板に塗装して、工程 (塗装、セッティング、乾燥) ごとに発生する VOC 成分を調査した。VOC 成分の分析には GC/MS 及び HPLC を用いた (図 2)。

(3) VOC 処理装置の評価

プログラムで開発した乾燥炉一体型 VOC 処理装置の処理性能の評価を行った。メラミン樹脂を塗装したアルミ平板を乾燥炉に入れ、乾燥前半と後半 (130℃到達後) に処理装置の入口と出口において濃度を測定し、処理率を算出した。測定項目は、上記の VOC の調査結果を踏まえ、VOC 成分濃度と臭気濃度とした。アルデヒド等を含む VOC 成分濃度は、GC/MS、HPLC、プロトン移動反応質量分析計 (PTRMS) で測定した。また、臭気濃度は三点比較式臭袋法により測定した (図 3)。なお、このとき出口ガス中の微粒子を電子式低圧インパクタ (ELPI) により測定している (No. 9 評価 3 参照)。

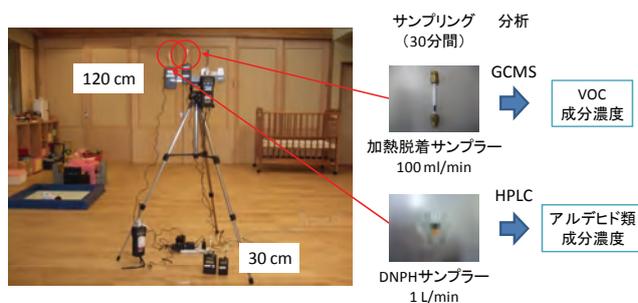


図 1 新築の建築物における VOC の調査

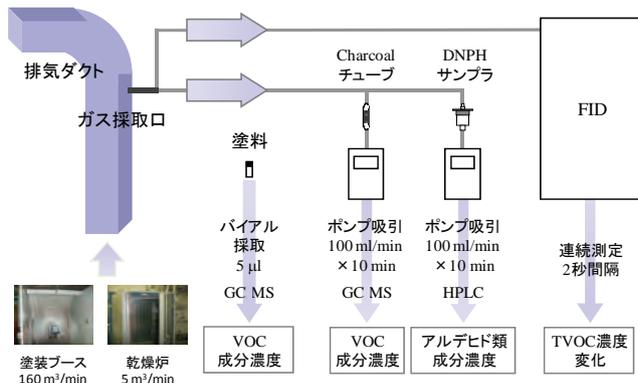


図 2 塗装シミュレーターによる VOC の調査

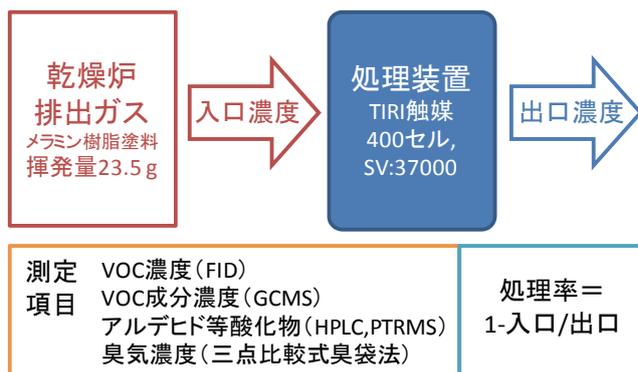


図 3 処理装置の評価

研究開発体制



柳沢幸雄

野口美由貴

水越厚史

倪悦勇

リーダー 柳沢幸雄 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 特任教授
 参画研究者 野口美由貴 東京大学 大学院新領域創成科学研究科
 倪悦勇 東京大学 大学院新領域創成科学研究科
 (現 船井電機株式会社)
 水越厚史、木下稔夫、萩原利哉 都産技研

3. 研究開発の成果

(1) 環境中 VOC の調査

環境中で検出された VOC を指針値物質等、標準物質による同定物質、未同定物質に分類すると図 4 のようになった。VOC 排出施設付近の屋外大気中の VOC のうち約 4 割は未同定物質であった。MS ライブラリ検索によると、脂肪族炭化水素やアルデヒドの濃度が高値を示し、刺激性による皮膚症状や呼吸器症状が発現する可能性が示唆された。いっぽう、新築建築物の室内空気中の指針値物質の濃度割合は 6% と非常に低い値となり、室内環境で使用される化学物質が指針値物質以外の代替物質へとシフトしていることが示唆された。以上の結果から、VOC 成分に占める指針値物質等の割合は少なく、それら以外の成分の分析が重要であると考えられた。

(2) 塗装工場の排出口における VOC の調査

塗装工程ごとの VOC 成分濃度は図 5 のようになった。塗装・セッティング時の VOC 成分は塗料の揮発成分に近い組成だが、乾燥工程においてホルムアルデヒド等のアルデヒドの濃度の割合が上昇した。VOC 成分濃度からオゾン生成能、SPM 生成能、閾希釈倍数 (=濃度/嗅覚閾値) を求めると、オゾン生成能や SPM 生成能は塗装工程で高く、塗料の揮発成分の寄与が大きかった。したがって大気中のオゾンや SPM の生成を抑えるためには、塗装工程で発生する VOC の低減が重要といえる。いっぽう閾希釈倍数をみると、乾燥時に生成したアルデヒドの割合が大きくなった。ゆえに、悪臭対策のためには乾燥炉における低濃度のアルデヒドの処理が必要であることが分かった。

(3) VOC 処理装置の評価

本プログラムで開発した触媒燃焼方式の VOC 処理装置の入口と出口の VOC 濃度、臭気濃度を測定した結果を表 1 に示す。FID で測定した VOC 濃度から求めた処理率は 99% 以上であり、従来の白金触媒に匹敵する結果となった。主な VOC 成分も高い処理率を示した。発がん性のあるホルムアルデヒドは 99% 以上処理されていた。また、臭気濃度は 94~100% の処理率を示し、臭気物質を分解していることが分かった。以上の結果から、開発した処理装置は健康影響や悪臭の観点から十分な処理率を達成していることが確認された。

4. 今後の展開

引き続き、成分に注目して環境中 VOC の実態を把握することで、指針や規制によってカバーしきれない事例を探索し、VOC による問題の未然防止のための情報を収集する。また、同様の視点から VOC 成分に注目した処理技術の評価により、「安全・安心な」環境浄化技術の開発を支えていく。

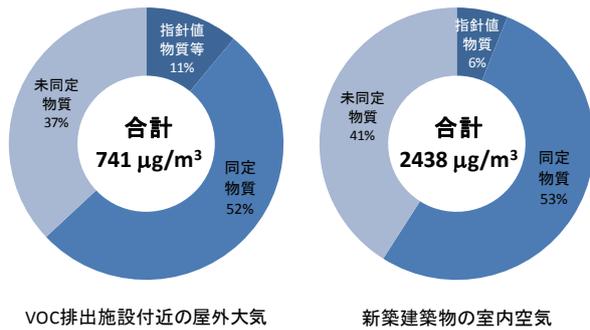


図 4 環境中 VOC 成分の調査結果

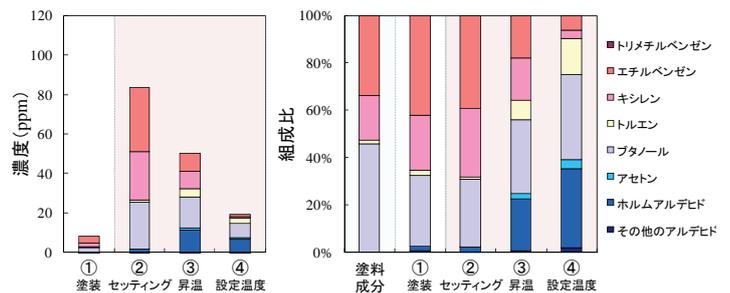


図 5 塗装工程ごとの VOC 成分濃度と組成比 (メラミン樹脂塗料使用時)

表 1 VOC 処理装置の処理性能

	乾燥工程	入口濃度 ppm	出口濃度 ppm	処理率 %
VOC*	前半	1015	4	99.6
	後半	432	1	99.8
ブタノール	前半	71.7	<0.1	>99.9
	後半	58.3	<0.1	>99.8
トルエン	前半	38.6	0.2	99.4
	後半	<0.5	<0.1	-
エチルベンゼン	前半	17.5	<0.3	>98.3
	後半	<2.2	<0.3	-
キシレン	前半	10.5	<0.5	>95.2
	後半	<4.3	<0.5	-
ホルムアルデヒド	前半	17.7	<0.2	>98.9
	後半	35.9	<0.2	>99.4
臭気濃度	前半	2300	130	94.3
	後半	130000	31	100.0

*VOCの濃度はppmC

浮遊粒子状物質（SPM）の成分分析

1. 研究開発の目的

近年、粒径 $10\mu\text{m}$ 未満の浮遊粒子状物質（SPM）濃度は、大気環境基準をほぼ達成する状況になってきている。しかし、より粒径の小さい粒子の健康影響が大きいことから、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子（ $\text{PM}_{2.5}$ ）の大気環境基準が新たに平成 21 年 9 月に設定された。この $\text{PM}_{2.5}$ の成分として、大気中での光化学反応等により二次的に生成される粒子状物質（二次生成粒子）が存在すること、その原因物質として VOC の寄与が大きいことが懸念されている。

本研究では、粒子状物質に含まれる VOC 由来の有機成分の分析技術を検討し、大気環境中での粒子の生成に及ぼす VOC の影響を明らかにすることで、本プログラムの対象とする VOC 処理装置の開発に貢献することを目的とした。

2. 研究開発の内容

(1) 粒子状物質中の有機成分分析手法の検討

粒子状物質の採取には、電子式低圧インパクト（Electrical Low Pressure Impactor（ELPI）、DEKATI Ltd.）を用いた（図 1）。ELPI に導入された粒子はコロナ放電により荷電され、インパクトにより空気動学的粒径にしたがい、粒径が $0.007\sim 4\mu\text{m}$ の 12 段階に分級される。各分級段のアルミ箔で粒子を捕集する。また、本プロジェクトで開発された DMA 式電気移動度分級器（柴田科学株式会社）も並行して測定を行った。有機成分の分析には、加熱脱着装置（TDS3/CIS4、Gerstel）及びガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）（7890A/5975 C、Agilent Technologies Inc.）を使用した。ELPI により採取した各分級段のアルミ箔を加熱脱着用のチューブに直接挿入し、GC/MS により分析した。さらに、有機粒子のマーカースとされるシカルボン酸等の定量を行うための誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法について検討した。

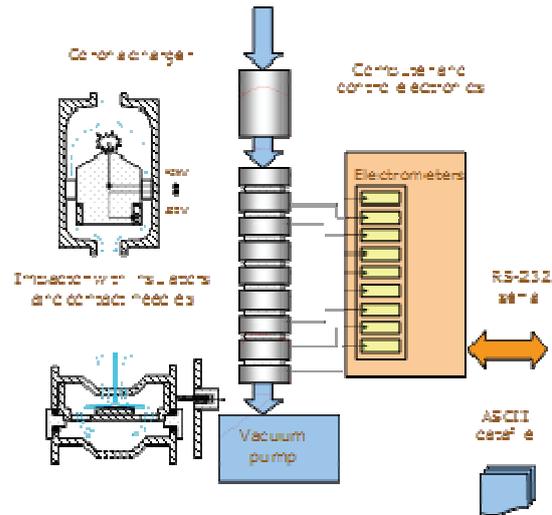


図 1 電子式低圧インパクト

(2) 環境大気及び自動車排出ガス中の粒子成分比較

大気中で二次的に生成される微小粒子中の有機成分の実態について検討するために、排気管から排出されるディーゼル排出粒子と大気中の粒子状物質との比較を行った。ディーゼル車の測定には、東京都環境科学研究所の大型自動車排出ガス実験システム（図 2）を用いた。



図 2 大型自動車シャシダイナモメータ

(3) VOC 処理装置評価手法の検討

テーマ「評価 1：VOC 排出対策ガイドの作成」との共同実施として、「VOC 排出対策ガイド」の作成、及び乾燥炉用触媒処理装置の性能評価の一環として、発生源からのナノ粒子等微小粒子の計測方法の検討を行った。

研究開発体制



横田久司 上野広行 吉野彩子 木下輝昭 藤原哲之

リーダー	横田久司	東京都環境科学研究所
参画研究者	吉野彩子	都産技研 ^{*1}
	上野広行	東京都環境科学研究所
	木下輝昭	東京都環境科学研究所 ^{*2}
	藤原哲之	都産技研

*1 (現) 東京農工大学、*2 (現) 都健安センター

3. 研究開発の成果

(1) 大気及び排ガス粒子中の成分比較

ディーゼル排出粒子と大気中粒子の加熱脱着 GC/MS による有機成分クロマトグラムを比較した。使用した大型ディーゼル車には DPF が搭載され、粒子状物質の排出が非常に少ない状態であったため、ディーゼル排出粒子では燃料や潤滑油由来成分が顕著であった。大気中粒子においては、それらに加えカルボン酸類など大気中光化学反応により二次的に生成する物質が多く検出された。同時に大気測定を行ったエアロゾル質量分析計 (Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Research Inc.) との比較から、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の有機成分濃度と ELPI で測定した粒子濃度との間で高い相関が得られ、特に、光化学生成による酸化性有機物 (カルボン酸やジカルボン酸等) の指標とされる質量電荷比 $m/z = 44$ の相関が最も高くなっていた。これらのことから、大気中においては一次排出物質よりも大気中で二次的に生成する物質が特徴的であるという結果が得られた。

(2) 誘導体化-加熱脱着 GC/MS 法の検討

上記の検討を受け、ジカルボン酸等の定量を行うための分析法について検討した。ジカルボン酸のような極性成分は、その酸部分の活性が強いいため、単純な加熱脱着 GC/MS 法では分析が困難である。ここでは、加熱脱着チューブ内でフィルター上の粒子成分の誘導体化を行うことにより、非極性成分と極性成分を同時に分析する簡易な手法 (図 3) を検討した。その結果、一部の高沸点アルカン類炭化水素を除き、ジカルボン酸類を含む有機成分を概ね良好に分析できることが確認された。

(3) $\text{PM}_{2.5}$ に占める有機成分の影響

東京都が平成 20 年度に実施した $\text{PM}_{2.5}$ 総合調査¹⁾の結果によれば、大気中で二次生成した有機粒子は約 20% を占めていることが明らかになった (図 4)。このことから VOC に起因する微小粒子の影響は過小ではないことが推定される。定量的な寄与の解明が必要である。

(4) 処理装置評価手法の検討

塗装乾燥炉用 VOC 処理装置 (図 5) の性能評価の一環として、ELPI を用いて粒径別の個数濃度及び質量濃度の計測方法の検討を行った。

【参考文献】 1) 物質検討会報告書 (案)、平成 23 年 7 月、東京都微小粒子状物質検討会

4. 今後の展開

東京都では、平成 20~22 年度に東京都微小粒子状物質総合調査を実施し、本研究もその一環として位置付けられて行われた。しかし、有機粒子の生成機序については未解明の部分が多く、今後の研究課題とされている。引き続き、VOC に起因する粒子状物質の生成機序の解明を図るとともに、本プロジェクトで開発された環境浄化技術の環境面からの評価手法を確立する。

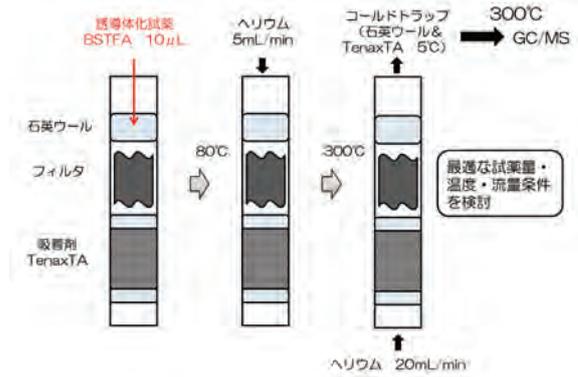


図 3 加熱脱着チューブ内誘導体化の模式図

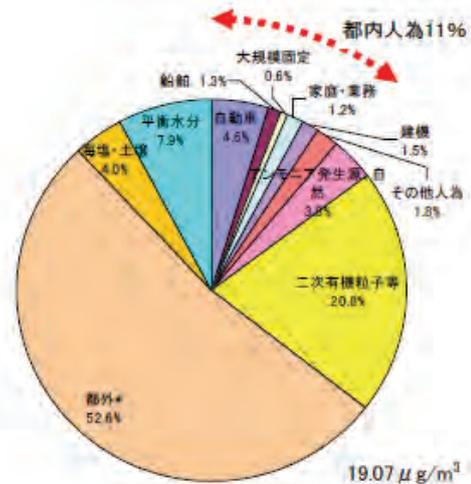


図 4 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度に対する都内の発生源別寄与割合 (現況・平成 20 年度)



図 5 塗装乾燥炉用触媒処理装置

1. 研究開発の目的

2004年に改正された大気汚染防止法の揮発性有機化合物(VOC)抑制制度により、工場・事業所等の固定発生源のVOC削減が法制化され、VOC発生主要因の一つとされる塗装工場からのVOC排出はその削減が急務となっている。本研究では、これまで明らかになっていない塗装工場のVOC排出実態を調査解明し、試作した塗装工場を模擬する実験装置である塗装シミュレータを使用して、塗装工場の吹き付け塗装時のVOC排出を模擬し、塗装ブース・乾燥炉による各工程から放出されるVOCの濃度、排出量、成分などVOC処理装置を開発するためのデータの収集とVOC削減に向けた排出工程での検討を行う。

2. 研究開発の内容

VOC発生主要因の一つである塗装工場は、工業の発達している大都市にその多くが存在している小規模工場で、小ロット・多品種を特徴とした塗装加工を行っている。

しかし、これら塗装施設におけるVOC排出実態に関する調査・解析が行われて公表された事例は少ない。そこで本研究では、現場の課題を正確に把握してVOC処理装置の開発につなげ、塗装工場のVOCを削減させるための基礎的なデータを得るための検討を行う。

(1) 工場塗装におけるVOC排出実態の解明

工業製品への塗装を専業とする小規模塗装工場の吹付け塗装施設の排気ダクトから排出されるガスに対して、FID式VOC濃度計を用いて測定を行うとともに、塗装ブースの種類・大きさ、塗布機器、使用した塗料などの塗装加工内容と関連させてVOC排出実態を解析した(図1)。

(2) 塗装シミュレータの試作とVOC発生状況の検討

VOC処理装置開発やVOC抑制の検討を行うために、実際の塗装工場を模擬しながら希望したVOC排出条件における性能評価、解析を可能とするための塗装シミュレータを試作した(図2)。塗装シミュレータは、エアバランス式塗装ブースと熱風乾燥炉に分かれており、それぞれ排気ダクトにVOC測定口を取り付け、ダクト中心部より排ガスを試料採取管を通じてFID式VOC濃度計に導入して連続的に測定が可能な装置で、ポンプでの吸引により分析のためのサンプリングも可能な構造とした(図3)。この塗装シミュレータを用いて、塗装条件の違いにより排出されるVOCの解析と塗料、塗装及びブースの風量調節により目的に応じたVOC排出状況を作り出せるように検討した。



図1 塗装工場でのVOC実態調査

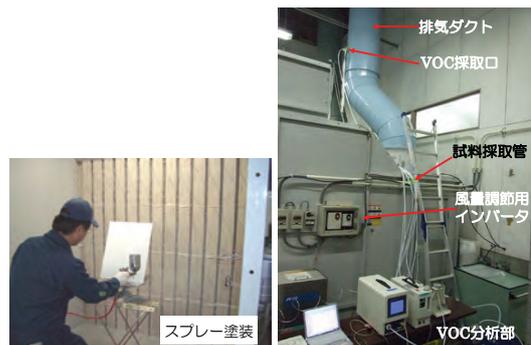


図2 塗装シミュレータの試作

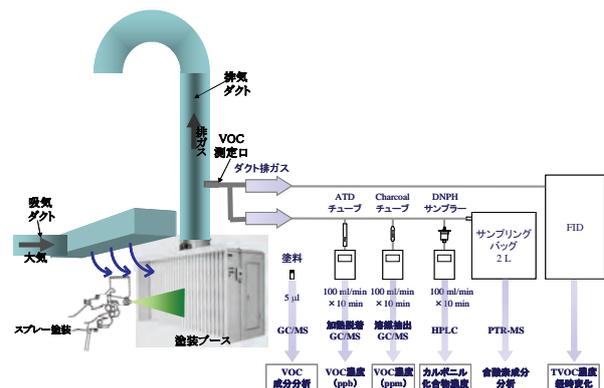


図3 塗装シミュレータにおける排ガス分析構成図

研究開発体制



木下稔夫



吉川 孝



水越厚史



平野康之

リーダー 木下稔夫 都産技研
 参画研究者 吉川 孝 東京工業塗装組合 理事
 水越厚史、平野康之 都産技研

3. 研究開発の成果

(1) 工場塗装における VOC 排出実態の解明

調査した5事業所（6ダクト）の塗装施設は、ハンドスプレーによるバッチ式の塗装施設で、使用する塗料はメラミン樹脂塗料が最も多く、その作業比率も大半を占めていた。FID式 VOC 濃度計を用いて、塗装施設のスプレー塗布に伴うダクト内排ガスの VOC 濃度連続測定を行った結果から、排出される VOC の濃度パターンは、短い周期の中で変動幅が大きく、周期や変動幅そのものも変わりやすい傾向にあった。また、被塗物や塗料が変わることにより VOC 濃度の波形や最大値も変化し、排出量も異なってくるのが分かった。これら調査時における各排気ダクトの VOC 排出実態をまとめたデータを表1に示す。吹き付けを行う塗装ブースの1排気ダクトあたりの排ガス量は、平均で 182 m³/min、また VOC 濃度は 266ppmC で、これらから算出される VOC 排出量はトルエン換算で 1.5kg/h、1日のスプレー作業時間を6時間とすると1排気ダクト平均1日9 kgのVOCを排出するという実態が解明できた。

(2) 塗装シミュレータの試作と VOC 発生状況の検討

塗装シミュレータを使用して、小規模塗装工場において最も一般的な塗装方式と塗料であるエアスプレー方式とメラミン樹脂塗料を用いて塗装した場合、スプレー、セッティング、乾燥工程から放出される VOC 量は、その多くがスプレー工程からの放出であることが分かった（図4）。塗装作業において、塗料噴出量、スプレー噴出と停止の時間、ブース排気量を調整することにより、希望に近い VOC 濃度とパターンを作ることが可能となった。

また、メラミン樹脂塗料以外の焼付け型塗料として、塗装工場において多く用いられる熱硬化アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料についても、塗装工程ごとの濃度変化と VOC 成分を明らかにした。メラミン樹脂塗料を含むいずれの塗料においても、スプレー工程からの VOC 排出割合は 75%以上を示したが、各塗料、塗装工程により VOC 濃度、排出量、成分、臭気は異なることが示唆できた。

4. 今後の展開

塗装シミュレータを用いた VOC 排出実態の解析技術を活用して、開発する VOC 処理技術及び処理装置やその構成要素に対して、シミュレータによって処理能力の解析を行い、実用性の高い処理技術、装置の開発に取り組む。また、各種の塗料及び塗装機器、塗装作業条件の違いなどの検討による VOC 削減効果を塗装シミュレータにより評価し、その成果を広く産業界に普及する。

表1 中小塗装工場の VOC 排出実態まとめ
(5事業所6ダクト)

使用した塗料の種類と数		メラミン樹脂塗料(18) ウレタン樹脂塗料(4) その他(1)	ラッカー塗料(4) エポキシ樹脂塗料(3)	
項目	範囲	平均値		
使用塗料の平均不揮発分(%)	25~57	43		
ダクト面積 (m ²)	0.25~0.68	0.44		
ダクト内風速 (m/s)	4.6~9.0	6.8		
ダクト排ガス量	m ³ /min	69~367	182	
	m ³ /h	4140~22032	10940	
VOC濃度(ppmC)	平均値	127~377	266	
	最小値	11~120	68	
	最大値	406~1501	984	
VOC排出量	炭素数1のVOCに換算した容量	m ³ /h	1.0~4.5	2.6
		(L/h)	0.7~3.0	1.7
	トルエン換算値	(L/日)*	4.0~17.8	10.4
		(kg/h)	0.6~2.6	1.5
		(kg/日)*	3.5~15.4	9.0

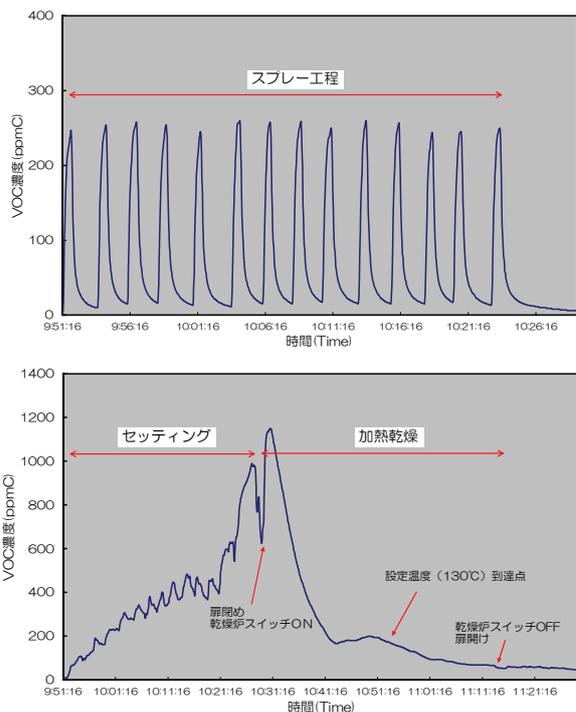


図4 スプレー塗装工程における VOC 濃度経時変化
(メラミン樹脂塗料)

1. 研究開発の目的

燃焼過程全般で生成される多環式芳香族炭化水素（PAH）は、一部の化合物で発がん性等の有害性が認められていることから、主要な大気汚染物質として注目されている。PAHによる大気汚染の制御には、分子組成解析等による燃料種類の識別や、平面分布の把握による排出源の特定が必要である。ポリウレタンフォーム（PUF）等の吸着媒体に大気中の半揮発性有機化合物を受動的に捕集するパッシブエアサンプラー（PAS、図1）は、小型、低コストで、電源も必要としないため、大気汚染の多地点同時モニタリングに有用なサンプリング方法として期待される。本研究では、PASの設置地点高さやサンプリング期間が測定結果に与える影響を明らかにすることを通して、半揮発性有機汚染物質の監視技術に貢献することを目的とした。

2. 研究開発の内容

(1) PASの理論的背景

パッシブサンプラー媒体（PSM）への大気相中有機物質の吸着は、時間に依存して増加するリニア期とPSM-大気間での拡散速度が平衡に達したプラトー期に分けられる（図2）。リニア期では捕集量とサンプリング期間の比例関係から、定量的なサンプリングが可能となる。

(2) PUF洗浄方法の検討

溶媒の種類や洗浄方法を変えて洗浄したPUFを加圧抽出してガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で分析し、抽出試料のTICバックグラウンドを低く保ち省力・省コスト化できる方法を模索した。その結果、純水で超音波洗浄した後アセトンで脱水し、アセトン→アセトン/*n*-ヘキサン（2:1）→ジクロロメタンの順に加圧抽出を行って洗浄する方法を確立した。実際のサンプリングでは富士ゴム工業製 PUF ディスク（U0020 13×140 mmφ 中 10 mmφ 抜き）を上記方法で洗浄後、減圧乾燥して用いた。

(3) PAS サンプル中 PAHs の分析方法の検討

PUF をアセトン/*n*-ヘキサン（2:1）で加圧抽出（100℃、1500psi、20分×2回）した。これを脱水・濃縮後、2%不活性化シリカゲルカラムで分画して芳香族画分を得た。これをGC/MSで分析したところ、サンプルによっては夾雑成分のハンブが大きく、分析の妨害となることが分かった。そこで、5%不活性化DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）/*n*-ヘキサン分配（DMF分配）によってさらに精製したところ、PAHsのピーク強度を低下させずに、PAHsのピーク高さとバックグラウンド高さの比（P/B）を2.5～13倍改善することができた。最終的に確立した分析方法を図3に示した。

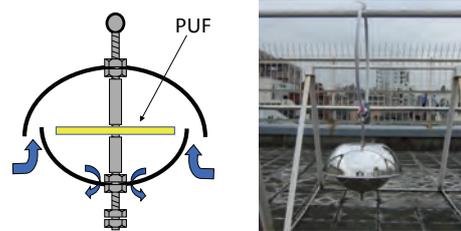


図1 PASの断面図（左）および設置風景

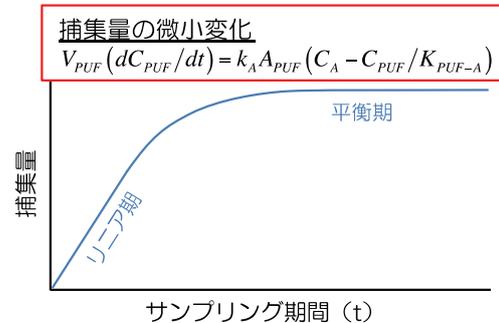


図2 PUFへの大気相中有機物質の吸着

k_A : 大気中物質移動係数[cm/s]、 K_{PUF-A} : PUF-大気間分配係数、 A_{PUF} : PUF表面積[cm²]、 V_{PUF} : PUF体積[cm³]
 C_A : 大気中濃度[pg/cm³]、 C_{PUF} : PUF中濃度[pg/cm³]

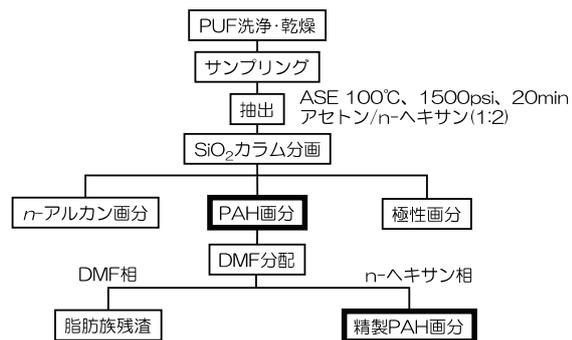
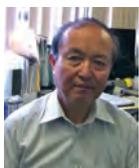


図3 分析方法の概略

研究開発体制



藤原 稔多夫



熊田 英峰

リーダ 藤原稔多夫 東京薬科大学生命科学研究部教授

参画研究者 熊田 英峰 東京薬科大学生命科学研究部助教

3. 研究開発の成果

(1) サンプルング期間の影響の検討

2010年7月9日～10月4日まで1～3ヶ月で期間を変化させてサンプルングを行い、化合物捕集速度を比較した(図4)。4環以上のPAHs(Flu, Pyr, Chr)では捕集速度が2ヶ月目まで変化せず、3ヶ月目に低下した。3環PAHs(Phe, 1MP)は2ヶ月目から捕集速度が低下した。1～2ヶ月目までの期間は年間で最も暑い時期であったため、低分子化合物のPUF-大気間の分配平衡が大気側に偏ったと推察される。以上より、4環以上のPAHsでは年間を通じて2ヶ月までのサンプルング期間を設定できるが、3環PAHsをモニタリング対象に含める場合は1ヶ月以内のサンプルング期間を設定することが望ましい。

(2) 設置場所の地上高の影響の検討

本学研究棟(地上11階建て)1～11階のベランダにPASを1ヶ月間設置し、PAHsの捕集量、組成を比較した。PAHsの捕集量は2階以上では明確な差が認められなかった(図5)。1Fは道路に近く、道路からの汚染大気が拡散しにくい場所であったことが影響した可能性がある。PAHs組成はいずれの階でも違いが認められなかった(データ非表示)。PASの設置は、地上2階以上であれば高さの影響を受けないことが確認された。

(3) 東京都多摩地区での多地点モニタリングの試行

東京都八王子市・日野市の7つの小学校で、校舎(3階建)屋上にPASを設置し、2010年9～11月の期間に1ヶ月サンプルングを2回ずつ行った(図6上)。測定結果を図2の式に基づいて濃度換算した値と幹線道路からの距離とその交通量を反映した交通強度を検討した(図6下)。その結果、市街地や幹線道路近傍ではPAHsの汚染レベルと交通強度の関連が強いが、山林や田畑地域では交通以外の要因が汚染に寄与していることが明らかとなった。PASモニタリングによって、地域内の汚染分布と汚染要因の判別を行うことができることが示された。

4. 今後の展開

今後は、PASを用いた同一地点での長期モニタリングによって、汚染レベルや汚染要因の季節変動を把握していく。また、PASではモニタリングが難しい高分子量のPAHsの簡易モニタリングを可能にする手法の検討も進めていく。

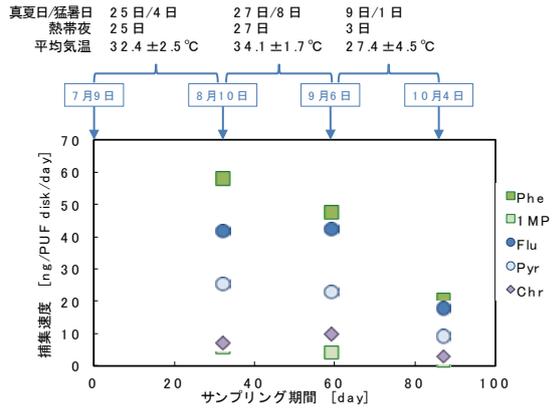


図4 サンプルング期間とPAHs捕集速度の関係

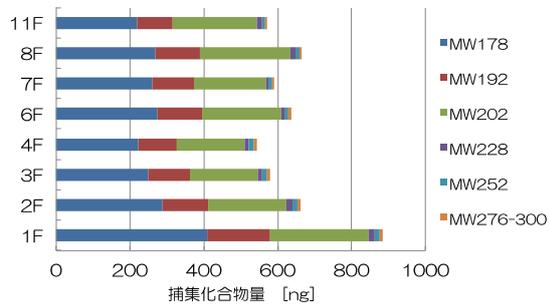


図5 同一地点での高さ方向のPAHs捕集量分布

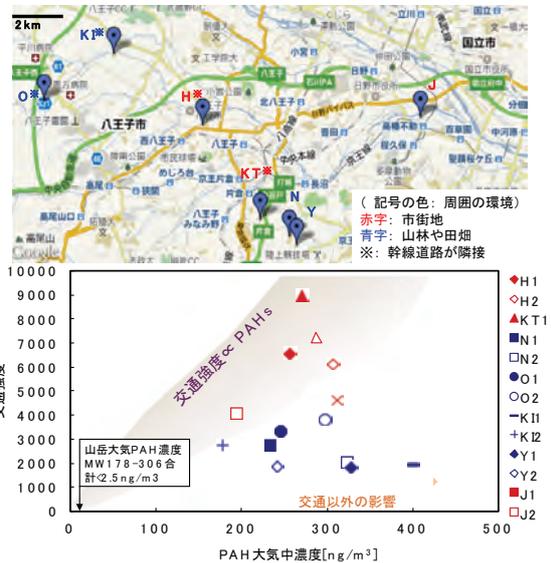


図6 多地点モニタリング実施地点(上)と交通強度と主要PAH濃度との関係(下)

1. 研究開発の目的

ドライクリーニングや金属部品の洗浄剤として使用されてきたテトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE) などの揮発性有機塩素化合物は、難水溶性及び難分解性物質であり、土壤へ浸透し地下水を介して長期間にわたり汚染を示すことから社会的問題となっている。土壤中の VOC を分析するには、これまで前処理法としてヘッドスペース法や溶媒抽出法などを利用したガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) が用いられているが、それぞれ低濃度試料の分析が困難であること、多量の抽出溶媒を使用し煩雑な操作を伴うことなどが問題点として挙げられる。本研究では、前処理法として簡易な操作で分析が可能な固相マイクロ抽出法 (SPME 法：図 1) の測定条件及び定量精度を検討し、さらに汚染サイトからの試料を用いて、地下水及び土壤中の VOC 分析における SPME 法の有用性を検討した。

2. 研究開発の内容

(1) SPME 法の最適化及び定量精度の検討

精製水及び市販の園芸用土に土壤汚染物質測定用 12 種揮発性有機化合物混合標準溶液 (1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、シス-1,3-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、各 1 mg/mL) をそれぞれ 100 μ g/L となるように添加し、添加回収試験用試料を調製した。水試料はバイアルに 5 mL 採り、内標準物質 p-ブロモフルオロベンゼン (1 mg/L) 0.1 mL を加え、塩化ナトリウムを約 30w/v% となるように添加し、測定試料とした。いっぽう、土壤試料は、バイアルに調製した土壤試料を約 0.5 g 入れ、30w/v% 塩化ナトリウム水溶液を 5 mL、内標準物質 0.1 mL を加え、測定試料とした。測定条件は水浴の加熱温度、加熱時間、並びに抽出時間を検討した。また、同一の水試料、土壤試料を用いてヘッドスペース法、メタノールによる溶媒抽出法を用いて測定し、SPME 法との比較を行った。

(2) 汚染サイト試料の測定

東京都内のクリーニング店から地下水及び土壤を採取した (図 2)。地下水は敷地内の 1 地点から採取し、ガラス容器の中で氷中保存した。土壤試料は敷地内の 4 地点について、地表から 0.5、2、4、6 m と深度別にガラス容器に採取し氷中保存した。土壤試料は SPME 法並びにメタノールによる溶媒抽出法の比較を行った。



図 1 SPME による抽出操作

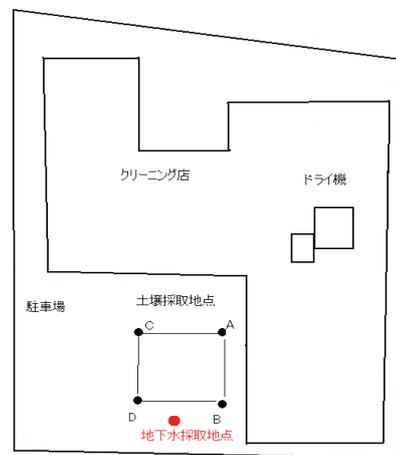
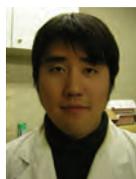


図 2 汚染サイトの見取り図

研究開発体制



貝瀬利一



野田和廣



木下健司

リーダー

貝瀬利一 東京薬科大学生命科学部教授
(平成21年11月15日 逝去)

参画研究者

野田和廣 東京薬科大学大学院生命科学研究科修士
(現 株式会社アクアパルス勤務)

木下健司 都産技研

3. 研究開発の成果

(1) SPME 法の最適条件及び定量精度の検討

SPME 法について測定条件を検討したところ、加熱温度を 70℃、加熱時間を 30 分、抽出時間を 5 分と設定した際に、良好な抽出効率を得られたので、実試料測定における測定条件とした。また再現性については、水試料及び土壌試料共にヘッドスペース法、溶媒抽出法の相対標準偏差 (RSD) と比較してほぼ同程度であり、RSD が 10%以下であることから、SPME 法の定量精度が良好であることが示された。

(2) 汚染サイト試料の測定

地下水からはドライクリーニング溶剤である PCE の他に、土壌微生物による PCE 分解生成物とみられる TCE、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)、シス-1,2-ジクロロエチレン (cis1,2-DCE) が高濃度で検出された。いっぽう、土壌試料ではそれぞれの地点から PCE、TCE、1,1-DCE、cis1,2-DCE が検出された他、1,2-ジクロロエタン (1,2-DCEthane) が検出された (図 3)。

土壌試料について SPME 法と溶媒抽出法を比較した結果、多くの試料について得られた測定値の比が 0.92~1.30 とほぼ同程度の値を示した。また、土壌 B 地点の深度 4 m 及び 6 m 付近より採取した試料では、特に溶媒抽出法を用いた前処理法において、対象とする VOC 以外にナフタレン等の芳香族化合物を主とした多数のピークが検出された。図 4 に示すように、それらの芳香族化合物等の夾雑成分の影響により VOC のピークの検出並びに解析が困難であった。いっぽう、SPME 法により測定を行ったところ、図 5 に示すように、VOC や内部標準物質のピークを明確に確認することが可能であり、1~6 µg/L の VOC が検出された。

以上の結果より、SPME 法を用いた前処理法は実土壌試料において有用な手法であり、夾雑成分による影響の大きい試料を分析するに当たり、メタノールによる溶媒抽出法と比較して優れていることが示唆された。

4. 今後の展開

SPME 法における測定条件を検討し、添加回収試験において、ヘッドスペース法や溶媒抽出法とほぼ同程度の再現性が得られ、RSD が 10%以下であり、SPME 法の定量精度が良好であることが示された。また、汚染サイトから採取した土壌を SPME 法と溶媒抽出法にて分析し、それぞれの測定値を比較した結果、比率が 0.92~1.30 とほぼ同程度の値を示したことから、SPME 法が土壌中の VOC の測定に有用であることが示された。現在、SPME 法による汚染サイト土壌サンプルを測定した実施例が少ないため、今後更に汚染サイトの土壌サンプリング及び測定を行い、SPME 法が様々な汚染サイトにおいても、土壌中の VOC の測定に有用であることを示したい。

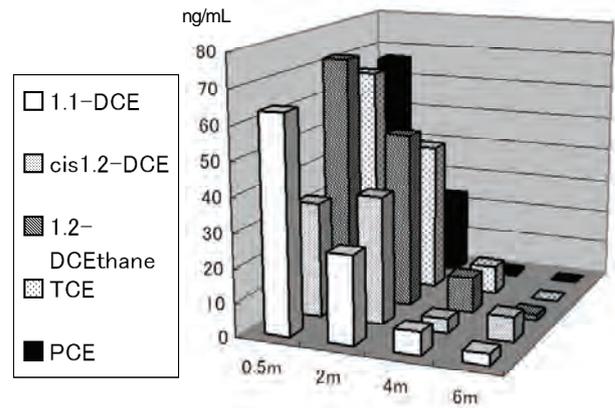


図 3 SPME 法による土壌 A 地点における VOC 濃度

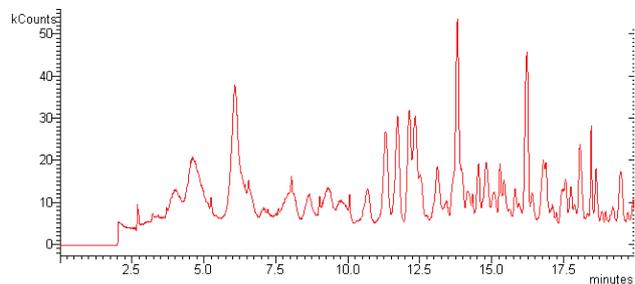


図 4 溶媒抽出法による土壌 B 地点におけるクロマトグラム

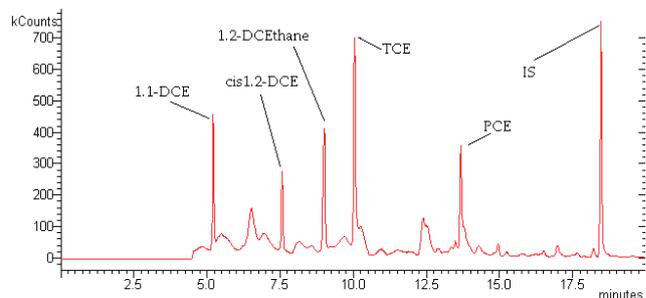


図 5 SPME 法による土壌 B 地点におけるクロマトグラム