

終了課題成果報告書

研究テーマ名	揮発性メチルシロキサンの大気汚染実態の把握						
研究担当者(共同研究者含む)	○堀井勇一、蓑毛康太郎、大塚宜寿、茂木守、野尻喜好、竹峰秀祐						
実施期間	平成27年度 ～ 平成29年度 (3か年)						
研究区分	自主研究事業						
研究費(千円)	27年度	28年度	29年度	年度	年度	研究費合計	備考
自主研究費	520	650	650			1820	
関連外部資金							
環境基本計画上の位置付	(目標) 環境負荷の少ない安心・安全な循環型社会づくり (施策) 化学物質対策の推進						
背景と目的(目標設定)	<p>ポリジメチルシロキサン(いわゆるシリコーン)は、熱・化学的に安定な上、撥水性をもつ化合物で、多くの産業分野で広く使用される高生産量化学物質である。中でも揮発性環状メチルシロキサン(環状シロキサン)は、シリコーン工業を担う主要化学物質であり、シリコーンポリマーの中間原料や日用品の添加剤等に使用される。最近の調査・研究では、一部の環状シロキサンについて難分解性や生物蓄積性が指摘されており、欧米では詳細なリスク評価が進められている。しかし国内では、環状シロキサンの環境中への排出量や濃度分布に関する情報は極めて少ない。環状シロキサンは、特有の物理化学特性(高揮発性・高吸着性)を有し、分析中に汚染を受けやすい理由から、環境分析が非常に困難とされてきた。</p> <p>環状シロキサンは、製品等の使用過程において約 90%が大気中へ移行すると推定されている。そのため、環状シロキサンの環境動態解析やリスク評価のためには、主な排出先である大気についてのデータ収集が不可欠であった。そこで本研究では、環状及び鎖状シロキサン(シロキサン類)について大気分析法を確立し、国内初となる大気中濃度分布を明らかにすることを目的とした。</p>						
研究内容(緊急性・必要性, 新規性・独創性)	<p>2005年以降、海外では環状シロキサンの環境リスク評価が優先して実施され、環境への排出量削減を目的に、すでに排水規制や一部日用品への使用規制が進められている。国内では、環状シロキサンについて、化審法の第一種特定化学物質に関する審議が行われ、2018年4月に一部が監視化学物質に登録された。これらを背景に、国内でも、特に環状シロキサンについて、排出量や濃度分布の把握が急務となっている。</p> <p>本研究では、国の取り組みに先駆けて、主に以下の3つを実施した。</p> <p>分析法検討: 試料の代表性を確保し、平均的な濃度レベルを把握するため、1週間サンプリングを検討した。環状及び鎖状シロキサンの20種について、簡便・迅速な分析法を確立した。</p> <p>モニタリング: 大気常時監視測定局(9地点)における季節毎の調査を計6回実施し、県内の濃度分布を明らかにした。また、当センターにおける年間連続モニタリング及び高時間分解モニタリング(4時間毎・5日間)により、シロキサン類濃度の年内・日内変動を明らかにした。</p> <p>排出源及び環境動態解析: 排出源や気象データを整理し、シロキサン類濃度の季節変動や濃度組成の変化の要因について解析した。</p>						
成果の概要(目標達成度)	<p>分析法検討:</p> <p>大気サンプリングにはマスフロー制御の低流量ポンプ(ミニポンプ)と固相カートリッジを用い、採取時間と設定流速による対象化合物の捕集率及び安定性を評価した。試料処理は大気捕集後の固相カートリッジからヘキサン(1.5mL)で溶出するのみで、これをGC/MSで定量した。この簡便・迅速な分析法を用い、また、サンプリング、試料保管、分析操作に起因する試料汚染を低減・管理す</p>						

ることで、sub-ng/m³オーダーでの検出が可能となった。本研究で検出された主要な環状シロキサンの最低濃度は数ng/m³であり、一般大気モニタリングに十分な感度を達成した。

モニタリング:

県内9地点におけるシロキサン類の季節毎の平均濃度は、291~503ng/m³の範囲あり、その大部分を環状シロキサンが占めた。化合物の濃度分布には地域な特徴が得られた。具体的には、人口密度の高い県南部では日用品に多用されるD5の濃度及び全体に占める割合が高く、県北西部で共に低い傾向が確認された。一方で、D4については、東秩父局を除く県北西部で高い傾向にあり、排出源の違いによるものと推察された。埼玉県における環状シロキサンの濃度レベルは、欧米の都市大気と同等、もしくは若干高いことが明らかとなった。

通年連続観測における環状シロキサン濃度は、109~985ng/m³(平均:406ng/m³)の範囲であり、秋季から冬季にかけて北西風の卓越する時期に上昇する傾向が観測された。特にD4の濃度は15~443ng/m³とその変化が甚大で、季節変動の影響を多分に受けていることが判明した。また、高時間分解モニタリングからは、概して日中に濃度が減少し、夜間に上昇する日内変動が確認された。

排出源及び環境動態解析:

サンプリング時の気象条件とシロキサン類の濃度及び組成の変化から、D4濃度の上昇は、北西方向からの移流による影響と推察された。これは、県北西部でD4濃度が高値を示すことや後方流跡線解析の結果からも支持された。すべての大気測定データに非負値行列因子分解法を適用したところ、大気中の環状シロキサン濃度は2つの因子で説明可能であることを見出した。それぞれの因子は、生活環境からの排出(パーソナルケア製品由来)と北西方向からの移流の影響を示すパターンと示唆された。大気中シロキサン類は、主に近傍の生活環境からの排出に大きく影響を受けると考えられてきたが、本研究により、地域によっては移流による影響を多分に受けていることが新たに示された。

成果の公表(発表・投稿, 講演会の開催, 報道機関の活用, 特許取得等)

論文(1件): 堀井ら(2018)分析化学, 67, 313

学会発表(9件): 堀井ら, 第25回環境化学討論会, 2件(2016.6.8-9, 新潟)、Horii et al., 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (29 Aug., 2016, Florence, Italy)、堀井ら, 第27回環境化学討論会, 1件(2017.6, 静岡)、Horii et al., 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (24 Aug., 2017, Vancouver, Canada)、堀井ら, 第27回環境化学討論会, 2件(2018.5.22-25, 沖縄)、Horii et al., 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants 2件(30 Aug., 2018, Krakow, Poland)

依頼講演(2件): 堀井, PBTワークショップ(2016.8.25, 東京, シリコン工業会主催)、堀井, PBTワークショップ(2017.8.29, 東京, シリコン工業会主催)

Proceedings(3件): Horii et al. (2016) Organohalogen Compounds, 78, 986-989、Horii et al. (2017) Organohalogen Compounds, 79, 787-790、Horii et al. (2018) Organohalogen Compounds

国際学会でのセッション開催

38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutantsにおいてシロキサン環境研究に関するセッションを企画・開催し、当センターの取り組みを海外研究機関にアピールした。

成果の発展性(埼玉県(行政・地域)への貢献, 技術発展・実用化, 課題等)

大気中シロキサン類の簡便な分析法を確立し、環境調査に適用することで、国内におけるシロキサン類濃度レベルを初めて明らかにした。一部シロキサン類は、2018年4月に化審法の監視化学物質に登録されたことから、今後、国内において速やかな環境濃度レベルの把握が必要とされている。本研究はその先駆けとなるものであり、近い将来予想される環境省エコ調査やPRTR調査等に迅速な対応が可能である。

関連研究として、国立環境研究所 I 型共同研究「メチルシロキサンの環境中存在実態、多媒体挙動に関する研究」(H29-31)を立ち上げた。これらの研究成果を土台として平成31年度科学研究費助成事業への申請を予定している。本自主研究において、特定の事業所による周辺大気への影響が示唆された。関連事業所からの排出量推定と周辺環境への影響評価が新たな課題であり、今後取り組んでいく予定である。