

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名	櫛島智恵子
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	環情博甲第524号
学位授与年月日	令和4年9月16日
学位授与の根拠	学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項
学府・専攻名	環境情報学府 人工環境専攻
学位論文題目	大気中VOC濃度の効率的な年平均値推定手法の開発とモデル推計値の精度検証
論文審査委員	主査 横浜国立大学 教授 亀屋隆志 横浜国立大学 教授 大矢 勝 横浜国立大学 教授 中井里史 横浜国立大学 准教授 小林 剛 横浜国立大学 准教授 三宅祐一

論文及び審査結果の要旨

大量に使用・排出されている多様な化学物質による環境リスクを特定、評価し、適切な管理を行うことが必要である。国内では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(化管法)に基づくPRTR(Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出)制度により、第一種指定化学物質の環境中(大気、水、土壌)へ排出される量及び廃棄物や下水に含まれて移動する量が毎年集計され公表されている。PRTRデータの集計結果によると、事業者からの届出排出量の多くは大気への排出であり、大気中の化学物質濃度を管理することは人の健康リスクを守る上で極めて重要である。大気中の化学物質濃度の把握方法としては、大気環境モニタリングによる実測値を得るほか、PRTRデータとシミュレーションモデルを活用して大気濃度を推計する方法があるが、モデル推計においてはPRTRデータの精度や得られた計算値を検証する必要がある。本研究では、化学物質の大気環境濃度をより正確かつ効率よく把握する手法を提案するため、①現行の24時間採取で月1回のモニタリングから得られる年平均値の推定精度について、毎日連続測定した揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)の大気環境濃度データの解析により明らかにして効率の良いモニタリング間隔を示すこと、②大気試料中のVOCsの1週間の保存安定性を明らかにして年平均値の誤差要因となっているモニタリング曜日による影響を解消する1週間連続採取法を提案すること、③PRTRデータとシミュレーションモデルを用いた大気環境濃度の推計値の精度を実測値との比較から評価して推計値の補正方法を示すことを目的とした。本論文は、以下に示す全5章から構成されている。

第1章「緒論」では、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、環境モニタリング手法を整理し、多様な化学物質による大気環境汚染のリスク管理手法の課題を示し、本研究の背景や目的及び構成を示した。

第2章「大気環境モニタリングの測定間隔や採取期間による大気VOC濃度の年平均値の推定精度」では、化学物質の大気環境濃度は産業活動等の影響を受けて変動するものがあるが、現在、地方公共団体が行っている大気環境モニタリングは月1回の24時間採取で実施されているため、得られる年平均値がモニタリング曜日に影響されることが懸念される。そこで、VOCs16物質について、1時間値を毎年連続観測した大気環境濃度データを解析し、仮想的な測定間隔の違いによって推計される年平均値のばらつきを解析し、モニタリング間隔による年平均値の推定精度を明らかにした。毎年毎日の観測値を平均して推計される年平均値を真の年平均値とし、現行の有害大気汚染物質モニタリングにおける月1回の24時間採取を想定して任意に抽出したデー

タから推計される年平均値のばらつきを調べたところ、真の年平均値に対する変動係数は 16 物質平均で 0.25 であった。このうち、トリクロロエチレン等では、測定する曜日を固定した場合に変動係数が突出して高く、産業活動による濃度変動の影響を強く受けて年平均値の推定精度が下がることが示唆された。そこで、1 回の調査ですべての曜日をカバーする 1 週間連続採取法の適用を想定し、測定間隔の違いによる年平均値の推定精度を解析した。その結果、1 週間連続採取の場合に年 12 回（月 1 回）のモニタリングで得られる年平均値の変動係数は 16 物質平均で 0.10 となり、同じく年 4 回（3 か月ごと）のモニタリングで得られる年平均値の変動係数は 16 物質平均で 0.20 となった。この結果から 1 週間連続採取法を用いれば、季節ごとの年 4 回の調査で、現行の有害大気汚染物質モニタリング（月 1 回、24 時間採取）と同等以上の推定精度で年平均値が得られることを示した。

第 3 章「1 週間連続採取による大気環境モニタリングの採取期間中における VOC の保存安定性の検証」では、前章で年平均値の推定精度が向上することが示された 1 週間連続採取法を実際に用いてモニタリング調査を行い、大気試料中の VOCs141 物質の採取期間中における保存安定性について、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにし、保存安定性が高く 1 週間連続採取法が適用可能な物質を示した。

検証した大気試料の採取・分析方法は、現行の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じた①容器採取キャニスターGC/FID/MS 分析、②固相捕集（BPE-DNPH LC/DAD/MS 分析、③固相捕集（HBr/CarbonGC/MS 分析の 3 種類とした。これらの方法により、1 週間連続採取法による大気環境濃度（ $A_{1\text{week}}$ ）と同時並行で採取した 24 時間採取法の 7 日間の大気環境濃度の平均値（ $\bar{A}_{24\text{h}}$ ）の比を（ $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ ）比較した。有害大気汚染物質測定方法マニュアルにおける二重測定の精度管理では誤差 30%以内とされていることから、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が 0.7 以上 1.3 以下の場合、1 週間連続採取が 24 時間採取と同等の保存安定性があると評価した。アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒドの $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ は 0.7 よりも常に低く、これらの BPE-DNPH による反応固相捕集を行う物質については 1 週間連続採取中における捕集カートリッジ内での安定した保存が難しいことが示唆された。しかし、検出された 132 物質の 89%にあたる 118 物質においては、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が 0.7 以上 1.3 以下であった。この結果から、大気中の多くの物質に対し、1 週間連続採取法は 24 時間採取法と同等の保存安定性が確保できることを示した。

第 4 章「PRTR データを活用した大気中 VOC 濃度の推計値の精度検証」では、PRTR データとシミュレーションモデルにより大気環境濃度の推計を行う際に、排出量等のデータの信頼性によって過小・過大評価に繋がる懸念があるため、モデル推計値の精度検証を行って実測値と乖離する物質について原因を推察し、その補正方法を示した。

東京都の有害大気汚染物質モニタリング及び VOC 多成分調査の測定項目であり、かつ、PRTR 対象物質である VOCs41 物質について、PRTR 排出量データと産総研一曝露・リスク評価大気拡散モデル AIST-ADMER Ver.3.5 により大気濃度の年平均値を推計した。次に、モデル推計値と実測値を比較した結果、モデル推計値が①概ね実測値と同等と評価された物質は 13 物質、②実測値より過小と評価された物質はアクリロニトリルやアセトアルデヒド等 19 物質、③実測値より過大と評価された物質は 0 物質、④実測値の多くが検出下限値未満であり判定困難となった物質は、クロロベンゼン等 9 物質であった。モデル推計値が①概ね実測値と同等と判定された物質はキシレンやトルエン等であり、これらすべての物質が都内 PRTR 排出量上位 20 位以内の物質であったことから、PRTR 排出量の多い物質については、PRTR データを活用したシミュレーションモデルによる濃度推計が可能であることが示された。

一方、モデル推計値が②実測値よりも過小となる物質には、燃焼時に非意図的に生成するアクリロニトリルや環境中の光化学反応で生成するアセトアルデヒド等のほか、大気中寿命の長いオゾン層破壊物質が含まれていた。これらの物質の中には実測値が全地点でほぼ均一濃度を示している物質もあることから、バックグラウンド濃度の考慮が必要と考えられた。そこで、当該化学物質の使用や排出がほとんどないと考えられる東京都小笠原村父島において大気中 VOC 濃度のバックグラウンド調査を行い、得られたバックグラウンド濃度をモデル推計値へ加算して補正した結果、モデル推計値が実測値より過小と評価された 19 物質のうち、バックグラウンド値が得られた 14 物質において、バックグラウンド値を加算することで、実測値と概ね同等になることが確認できた。

また、モデル推計に用いる排出量データの精度をさらに詳しく検証するため、東京都内における化学物質の大気排出量の推移と大気環境濃度の長期変動との比較を行った。その結果、エチルベンゼンでは PRTR データにおける届出外排出量の推計値が過大である一方、トリクロロエチレンでは PRTR データにおける届出外排出量の推計値が過小であることが示唆されるなど、既存の排出量データをモデル推計に用いる際の課題を明らかにし整理して提示した。

第 5 章「総括」では、本研究で得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。

本論文では、自治体等による化学物質の環境改善状況把握等のリスク管理を促すため、化学物質の大気環境濃度の年平均値をより正確かつ効率よく推計する 1 週間連続採取法の有効性を示すとともに、実際に 1 週間連続採取を行って多くの物質で採取期間内の試料の保存安定性が保たれることを示すことができた。また、PRTR データとシミュレーションモデルによる大気環境濃度の推計値について検証し、PRTR 排出量の多い物質の多くはモデル推計が可能であることを示すことができた。また、モデル推計値が過小になる物質についてはバックグラウンド濃度補正が有効であることを示すことができた。これらの成果により、リスク管理のベースとなる環境濃度を正確かつ効率よく把握することを促進するための新たな手法と今後の課題を示すことができた。以上の点から、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な内容を有すると審査委員全員が一致して認めた。

注 論文及び審査結果の要旨欄に不足が生じる場合には、同欄の様式に準じ裏面又は別紙によること。