

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 元年 5 月 30 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K16207

研究課題名(和文) 廃プラスチックマテリアルリサイクルによる排ガスの大気化学反応の究明と処理法の検証

研究課題名(英文) Investigation of atmospheric chemical reaction of exhaust gas in waste plastic material recycling and verification of treatment method

研究代表者

水越 厚史 (MIZUKOSHI, Atsushi)

近畿大学・医学部・講師

研究者番号：50520318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：廃プラスチックマテリアルリサイクルにおける排出物質の大気中挙動を明らかにするため、プラスチック溶融時生成物への大気化学反応の影響を模擬実験により把握するとともに、フィールドにおいて大気化学反応生成物の濃度変動を観測した。また、排出物質等の環境中化学物質曝露の健康影響を評価するために、QEESI問診票の基準値を日本の現状に即して設定し直した。さらに、排出物質の処理法として、促進酸化法による気中揮発性有機化合物の除去可能性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃プラスチックマテリアルリサイクルにおいて排出される化学物質の大気中挙動や処理法についての知見が集積され、これらは、健康影響も考慮した廃プラスチックマテリアルリサイクル技術の確立に資すると考えられる。また、本研究にて排出物質の環境、健康への影響を評価するために行われた一連の実験や調査の方法は、一定の知見を得ることができたことから、その他の排出化学物質の大気中挙動把握や健康影響調査のための汎用的な手法として期待できると考える。

研究成果の概要(英文)：To clarify the atmospheric behavior of chemical compounds exhausted in material recycling of waste plastics, the effects of atmospheric chemical reactions on chemical compounds generated during plastic melting were investigated by simulation experiments, and the concentration change of an atmospheric chemical reaction product was observed in field surveys. In addition, to evaluate the health effects of exposure to environmental chemical compounds such as exhausted compounds, the standard values of the QEESI questionnaire were reset according to the current situation in Japan. Furthermore, we demonstrated the possibility of removing a volatile organic compound in air by the advanced oxidation process as a treatment method for exhausted chemical compounds.

研究分野：環境医学

キーワード：廃プラスチック マテリアルリサイクル VOC オゾン QEESI ホルムアルデヒド フォトフェントン反応

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会のために資源のリサイクルは不可欠であり、リサイクル技術の開発・推進が望まれる。一方、廃プラスチックマテリアルリサイクルにおいては、廃プラスチックの熔融工程において多量の化学物質が発生する。これらがリサイクル施設から排出されると、直接的に、あるいは、大気化学反応を経て有害物質となり、施設周辺で健康被害が問題となる可能性がある。したがって、廃プラスチックマテリアルリサイクル技術を適用するためには、環境への影響調査と適切な対策が必要と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、実験およびフィールド調査により、プラスチック熔融工程における排出物質の大気中挙動を把握し、排出物質の処理法を確立することを目的とした。具体的には、以下の4項目(1) プラスチック熔融時生成物と大気化学反応の影響の実験的把握、(2) フィールドにおける大気化学反応生成物の測定、(3) 環境中化学物質曝露の健康影響評価のための調査票のスクリーニング基準値の設定、(4) 促進酸化法による気中揮発性有機化合物 (VOC) 除去可能性の実証を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) プラスチック熔融時生成物と大気化学反応の影響の実験的把握

プラスチック熔融時生成物と大気化学反応による変化を実験により検証した。大気化学反応として光化学オキシダントとの反応を想定し、熔融時排ガスにオゾンと混合して生成物を測定した。3種類のプラスチック（低密度ポリエチレン (LDPE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)）のペレットを使用した。まず、それぞれのペレット 0.02 g (1粒) を管状炉により清浄空気 1 L/min を流しながら 200°C または 250°C で熔融し、5 L/min の清浄空気希釈したガスに含まれる生成物濃度を連続測定した。測定には、各種モニター（総揮発性有機化合物 (TVOC)、オゾン、PM<sub>2.5</sub>、ホルムアルデヒド用) を使用した。

次に、清浄空気 0.5 L/min を流しながら LDPE 0.10g (6粒) を 200°C で熔融し、20 L のチャンバー内で 5 L/min の清浄空気またはオゾンガス (0.13ppm) と混合し、生成物濃度を連続測定した。また、0.5 L/min の清浄空気を流しながら LDPE 0.05 g (3粒) を 200°C 熔融後 10 分間の排ガスを 5 L サンプリングバッグに採取し、バッグ内オゾン濃度が 0.07ppm になるようにオゾンガスを 10 ml 導入した。オゾンガスの導入の前でホルムアルデヒド濃度を測定し、比較した。

#### (2) フィールドにおける大気化学反応生成物の測定

揮発性有機化合物 (VOC) と光化学オキシダント (主にオゾン) との反応で生成する可能性のあるホルムアルデヒドに注目し、夏季 (6月) および冬季 (11~1月) にプラスチックマテリアルリサイクル施設付近 (約 800 m) で大気中ホルムアルデヒド濃度を電気化学的燃料電池法の連続測定器によりモニタリングした。また、常時監視測定局 (一般局、モニタリング地点から 1.1 km) の同時期における光化学オキシダント、PM<sub>2.5</sub>、NMHC、NO<sub>2</sub> の濃度と日射量 (一般局、モニタリング地点から 8.8 km) を参照し、ホルムアルデヒド濃度と比較した。

#### (3) 環境中化学物質曝露の健康影響評価のための調査票のスクリーニング基準値の設定

排ガス中の化学物質のような環境中に存在する化学物質曝露の健康影響を評価するために開発された調査票が、Quick Environmental Exposure Sensitivity Inventory (QEESI) であり、現在、数十か国で使用されている。北條らは、2003年に日本の化学物質過敏症 (Multiple Chemical Sensitivity: MCS) 患者をスクリーニングするための基準値を設定した。しかし、近年、日本人の急速なライフスタイルの変化に伴い、化学物質曝露状況も変化していると考えられる。そこで、MCS患者群と対照群 (一般人) それぞれについて、10年前 (1999年-2003年) と現在 (2012年-2015年) のQEESIの得点の変化を解析し、日本の現状に即した新たなスクリーニング基準値を設定し直した。

#### (4) 促進酸化法による気中 VOC 除去可能性の実証

促進酸化法として、フォトフェントン反応を選択した。フォトフェントン反応とは、鉄イオンと過酸化水素を含む水溶液に紫外線を照射することで、OHラジカルを連続的に生成する反応である。空気中のVOCを水に吸収させ、生成したOHラジカルにより分解するVOC除去技術として期待されている。これまで、親水性物質のアセトアルデヒドだけでなく、疎水性物質のトルエンについても気中からの除去が確認されている。本研究では、近年、室内汚染物質として注目されている2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) を対象とし、除去可能性を検証した。3つの2 mLバイアルに入れた2E1Hをガス洗浄瓶に設置し、インキュベーターで35°Cに維持し、超清浄空気供給装置により作製した清浄空気を1 L/minで流して2E1Hガスを発生させた。2E1Hガス濃度は、VOCモニターで測定して補正係数 (1.9) を用いて算出したところ、3ppm (16 mg/m<sup>3</sup>) であった。溶液は、過酸化水素水 30%と硫酸鉄(II)七水和物を用いて過酸化水素濃度 670 mg/L、Feイオン濃度 20 mg/Lとし、硫酸により pH 3に調整した。作製した2E1Hガスは反応容器 (パイレックス製のガス洗浄瓶) に入れた溶液 100 mLに導入し、バブリングした。フォトフェント

ン反応を起こすため、反応容器に UV ランプ（波長 352 nm）3 本により紫外線を照射した。反応容器の出口ガスの VOC 濃度は VOC 成分濃度モニターを用いて 30 分間隔で測定した。比較のため、溶液の代わりに純水を用いて同様の実験を行った。2E1H のワンパスでの除去率は以下の式 (1) により求めた。

$$\text{除去率}[\%]=((C_{in}-C_{out}))/C_{in}\times 100 \quad (1)$$

ここで、 $C_{in}$  は 2E1H の導入ガス濃度 [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]、 $C_{out}$  は出口ガス濃度 [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ] である。また、出口ガス中の生成物はオゾンスクラバー入りの DNPH ガラスチューブに 0.5 L/min で 30 分捕集し、HPLC で分析した。

#### 4. 研究成果

##### (1) プラスチック溶融時生成物と大気化学反応の影響の実験的把握

LDPE は、200°C で溶融時、15 分経過後からホルムアルデヒド濃度が上昇し、その後、TVOC と  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の急激な上昇が確認され、酸化分解が開始したことが示唆された。一方、PP と PS は、200°C で溶融時 30 分経過後までは生成物濃度は上昇せず、溶融温度を 250°C に上昇させると、生成物濃度の上昇が開始した。

LDPE 溶融時排ガスにオゾンガス (0.13ppm) を加えた場合は、オゾンが無い場合と比べて大きな違いは確認されず、オゾンの無しの場合でも高濃度のホルムアルデヒド、 $\text{PM}_{2.5}$  が検出された (図 1)。また、LDPE 溶融時排ガスを採取したサンプリングバッグ内のホルムアルデヒド濃度は、オゾン導入前後で、 $0.04\pm 0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$  から  $0.05\pm 0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$  となり、オゾン (0.07ppm) によるホルムアルデヒドの生成が示唆されたが、測定器の分解能とばらつきを考慮すると、その差はわずかであり、溶融時生成のホルムアルデヒドと比較しても小さいと考えられた。

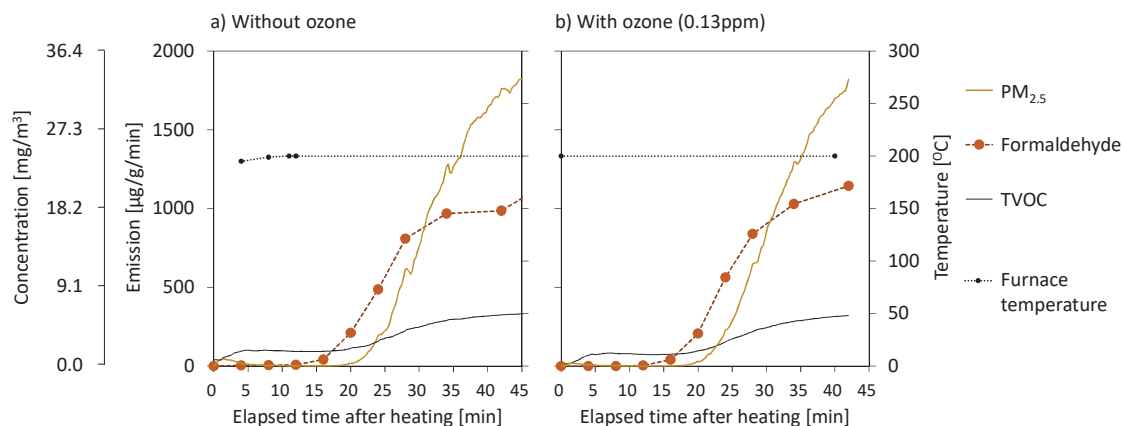


図 1 オゾンガスの有無による LDPE 溶融時排ガス中生成物の変化

##### (2) フィールドにおける大気化学反応生成物の測定

測定期間中の複数の日において、ホルムアルデヒド濃度は 8~10 時頃から上昇し、午後ピークを迎え、深夜にかけて減少した。この変動は、一般局の NMHC、 $\text{NO}_2$  濃度とは異なる傾向で、日射量と光化学オキシダント濃度と連動しており、日射量と光化学オキシダント濃度上昇の後、ホルムアルデヒド濃度が上昇していた (図 2)。既往の調査でも同様の傾向を示している報告があり、光化学反応がホルムアルデヒドの生成に寄与していることが示唆された。

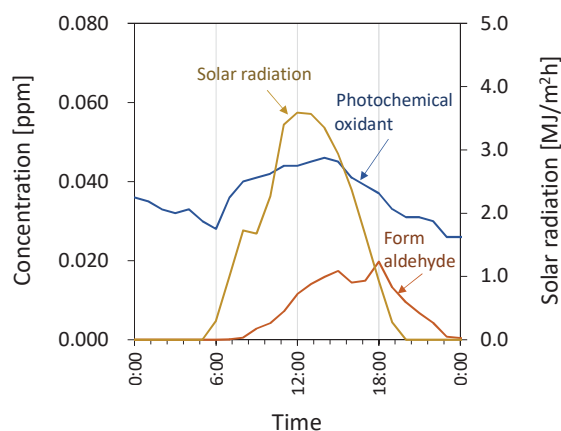


図 2 大気中ホルムアルデヒド濃度の日内変化

##### (3) 環境中化学物質曝露の健康影響評価のための調査票のスクリーニング基準値の設定

10 年前 (1999 年-2003 年) と現在 (2012 年-2015 年) の MCS 患者と一般人の QESI 得点を比較した結果、MCS 患者の化学物質等に対する不耐性や日常生活への障害の得点が 10 年前と比較して有意に増加していた。一方、一般人では、化学物質等に対する不耐性や症状の得点は有意に減少していたが、日常的な化学物質曝露の得点は有意に増加していた。これらの傾向に基づ

き、MCS 患者のスクリーニングための新カットオフ値（化学物質不耐性得点 $\geq 30$  点、症状得点 $\geq 13$  点、日常生活障害得点 $\geq 17$  点を全て満たす）を設定した。この新基準値によると、新調査の一般人のなかで MCS の疑いが強い人は約 6%であった。新基準値を用いることで、日本の現状に適した MCS 患者のスクリーニングが可能になると考えられる。この新基準値は排ガス中の化学物質曝露の健康影響評価にも使用可能だと考える。

#### (4) 促進酸化法による気中 VOC 除去可能性の実証

純水の場合、2E1H の除去率は徐々に減少し、1 時間で 20%以下、2 時間で除去率 0%となった。一方、フォトフェントン反応を行った場合、除去率は 150 分以上 85%以上に維持され、3ppm の 2E1H が酸化分解されていることが示唆された。除去後の出口ガスにはアセトアルデヒドなど酸化分解生成物が導入ガス濃度の 2%程度確認された。

#### (5) まとめと今後の展望

本研究では、廃プラスチックマテリアルリサイクルの溶融時に排出される化学物質の大気中挙動や処理法について、既存の知見に加え、以下のような新たな情報を得た。プラスチック溶融時には、ホルムアルデヒドや PM<sub>2.5</sub> が生成することが示唆されたが、溶融時生成物とオゾンの反応により生成するホルムアルデヒドは、溶融時に生成するホルムアルデヒドと比べて少ないことが示唆された。一方、フィールド調査では、光化学反応に伴うホルムアルデヒド濃度の上昇が起きていることが示唆されたため、溶融時生成物とオゾンの生成条件、もしくは、原因となる VOC の発生源の更なる探索が必要と考えられた。なお、フィールド調査においては、環境中化学物質濃度の測定と同時に健康影響評価を行うことが望ましいが、そのための調査票としては、QEESI を用い、本研究で設定したスクリーニング用新基準値が利用できると考えられる。排出物質の処理法としては、促進酸化法のフォトフェントン反応法について検討し、新たな物質（2E1H）についての処理可能性が示された。今後は、酸化分解生成物の低減や実用化に向けた課題の抽出と対策をする必要がある。

全体を通して、本研究で得られた知見は、健康影響も考慮した廃プラスチックマテリアルリサイクル技術の確立に資すると考えられる。また、本研究にて排出物質の環境、健康への影響を評価するために行われた一連の実験・調査方法は、一定の知見を得ることができたことから、その他の排出化学物質の大気中挙動把握や健康影響調査のための汎用的な手法として期待できると考える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 北條 祥子、水越 厚史、疫学調査からみた日本の環境過敏症患者の実態と今後の展望、臨床環境医学、査読有、In press
- ② Sachiko Hojo, Atsushi Mizukoshi, Kenichi Azuma, Jiro Okumura, Masami Mizuki, Mikio Miyata, New criteria for multiple chemical sensitivity based on the Quick Environmental Exposure and Sensitivity Inventory developed in response to rapid changes in ongoing chemical exposures among Japanese, PLoS ONE, 査読有, 14(4), 2019, e0215144, DOI: 10.1371/journal.pone.0215144
- ③ 水越 厚史、長野 晃、大気汚染(ホルムアルデヒド)簡易測定試行、公害環境測定研究、査読無、年報 2018(23)、2018、25-27
- ④ Sachiko Hojo, Atsushi Mizukoshi, Kenichi Azuma, Jiro Okumura, Satoshi Ishikawa, Mikio Miyata, Masami Mizuki, Hideo Ogura, Kou Sakabe, Survey on changes in subjective symptoms, onset/trigger factors, allergic diseases, and chemical exposures in the past decade of Japanese patients with multiple chemical sensitivity, International journal of hygiene and environmental health, 査読有, 221(8), 2018, 1085-1096, DOI: 10.1016/j.ijheh.2018.08.001

[学会発表] (計 7 件)

- ① 水越 厚史、徳村 雅弘、東 賢一、奥村 二郎、フォトフェントン反応による気中 2-エチル-1-ヘキサノールの除去、平成 30 年室内環境学会学術大会、2018
- ② 水越 厚史、QEESI と統計データからみた日本人の日常化学物質曝露状況の変化と今後の課題、平成 30 年室内環境学会学術大会、2018
- ③ Atsushi Mizukoshi, Kenichi Azuma, Shigehiro Sugiyama, Daisuke Tanaka, Masashi Inoue, Masahiro Tokumura, Jiro Okumura, Reaction between ozone and limonene under reduced pressure conditions simulating an aircraft cabin environment, Indoor Air 2018, 2018
- ④ 水越 厚史、北條 祥子、東 賢一、奥村 二郎、石川 哲、宮田 幹夫、水城 まさみ、小倉 英郎、乳井 美和子、坂部 貢、日本人の日常生活からの化学物質曝露状況の 10 年間の変化 — QEESI の Masking Index と統計データを比較して —、第 27 回日本臨床環境医学会学術集会、2018
- ⑤ 水越 厚史、東 賢一、奥村 二郎、北條 祥子、QEESI の化学物質不耐症患者スクリーニング用新基準値の検討、第 76 回日本公衆衛生学会総会、2017

- ⑥ 水越 厚史、東 賢一、野口 美由貴、山崎 章弘、徳村 雅弘、奥村 二郎、プラスチック溶融時排ガスと大気中オゾンの反応生成物の測定、第 58 回大気環境学会年会、2017
- ⑦ 水越 厚史、北條 祥子、東 賢一、奥村 二郎、宮田 幹夫、坂部 貢、水城 まさみ、小倉 英郎、大友 守、石川 哲、最新データを用いた QEESI の MCS 患者スクリーニング用新基準値の検討、第 26 回臨床環境医学会学術集会、2017

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：東 賢一

ローマ字氏名：(AZUMA, kenichi)

所属研究機関名：近畿大学

部局名：医学部

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：80469246

研究協力者氏名：奥村 二郎

ローマ字氏名：(OKUMURA, jiro)

所属研究機関名：近畿大学

部局名：医学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：70211133

研究協力者氏名：徳村 雅弘

ローマ字氏名：(TOKUMURA, masahiro)

所属研究機関名：静岡県立大学

部局名：食品栄養科学部

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：20583016

研究協力者氏名：長野 晃

ローマ字氏名：(NAGANO, akira)

所属研究機関名：公害環境測定研究会

部局名：大気汚染調査

職名：研究員

研究協力者氏名：野口 美由貴

ローマ字氏名：(NOGUCHI, miyuki)

所属研究機関名：成蹊大学

部局名：理工学部

職名：研究員

研究者番号 (8 桁)：00431809

研究協力者氏名：北條 祥子

ローマ字氏名：(HOJO, sachiko)

所属研究機関名：尚絅学院大学

職名：名誉教授

研究者番号 (8 桁)：90005033

研究協力者氏名：柳沢 幸雄

ローマ字氏名：(YANAGISAWA, yukio)

所属研究機関名：東京大学

職名：名誉教授

研究者番号 (8 桁)：30313042

研究協力者氏名：山崎 章弘

ローマ字氏名：(YAMASAKI, akihiro)

所属研究機関名：成蹊大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：40313001

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。