

令和4年度化学物質安全対策「大学・公的研究機関と連携した化学物質
管理高度化推進事業」

酸化エチレンの大気消失過程の速度論的解析と領域
大気質モデルによる大気リスク評価

報告書

国立研究開発法人産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域 安全科学研究部門
主任研究員 秦 寛夫

再委託機関 1: 東京大学(担当者: 戸野倉賢一(教授), 藤田道也(助教))

再委託機関 2: 株式会社現代企画社(担当者: 國領和夫)

産総研内協力者: 井上和也(主任研究員)

目次

1. 研究の背景と目的	・・・p1-2
2. 量子化学/遷移状態理論による酸化エチレンの大気化学反応速度定数の算出	・・・p3-9
2.1 量子化学計算と遷移状態理論の理論的背景	
2.1.1 量子化学計算	
2.1.2 遷移状態理論	
2.2 手法	
2.3 結果と考察	
3. 国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の評価	・・・p10-15
3.1 手法	
3.2 結果	
3.2.1 酸化エチレンの 2017 年国内排出インベントリ	
3.2.2 CMAQ 計算の途中経過と課題	
4. スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡	・・・p16-18
4.1 スモッグチャンバー実験の概要	
4.2 現時点での研究成果	
5. 2023 年度の計画	・・・p18
6. 謝辞	・・・p18

1. 研究の背景と目的

化管法が指定する特定第 1 種指定化学物質は、人や生態系への有害性(オゾン層破壊性を含む)があり、環境中に広く存在する(暴露可能性がある)と認められる物質である。[1] 現在特定第 1 種指定化学物質に指定されている物質は 15 種であり、酸化エチレン(Ethylene Oxide, 以下 EtO)もその一種として指定されている。EtO は合成材料や界面活性剤の原料、医療機関や試験研究機関で滅菌剤として利用されており、それらの利用過程における漏出が主な発生源とされ、さらに燃焼排ガス中に生成物として含まれている可能性も示唆されている。[2] 環境省の平成 29 年度化学物質審議会第 5 回安全対策部会と第 182 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会の合同会合では、EtO のヒト健康リスクに係る発がん性の吸入経路の指針値として $9.20 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ が公表されている。[3] 他方、有害大気汚染物質モニタリング調査の結果によると、上述の指針値よりも高濃度を示す地点が多く報告されており、その対応が求められている[4]。また、国外においては米国環境保護庁(USEPA)が EtO に関するリスクアセスメントに関する調査を 2020 年より実施しており、[5] EtO の大気環境対策は国内外を通じて緊急性の高い課題として議論されている。

EtO は常温常圧で気体であり主に大気に排出されることから、大気中における EtO の物理化学的挙動(たとえば EtO と大気中酸化剤との反応速度定数など)を把握することは、EtO のリスクアセスメントを検討する上で重要な基礎的知見となる。当該受託研究の受託機関(産総研)と再委託機関(東大、現代企画社)による文献調査によると、EtO の大気酸化過程については OH ラジカルや Cl 原子等との反応速度定数が報告されているものの[6]、酸化後に生成する副生成物の大気質への影響について、化学反応論や物理化学の視点から網羅的に調査している研究事例は見当たらない。また、EtO の大気拡散/消失過程を時空間スケールで評価している事例もおそらく行われていないのが現状である。

以上を踏まえ、本研究では Fig.1 に示す 3 つのサブテーマ研究を行うことで、EtO の大気排出過程から大気消失過程、その後の副生成物の大気質への影響の評価について実施している。1 つ目のサブテーマは「量子化学/遷移状態理論による酸化エチレンの大気化学反応速度定数の算出」

であり, EtO の大気中における酸化から消失, 後続反応までの一連の化学反応速度定数を第一原理計算とマイクロカノニカル反応速度論により決定することを目的としている. 本計算結果は, 後述の領域大気質モデルに組み込むことで, 精緻な EtO の大気環境影響評価を行うことが可能となる. 2 つ目のサブテーマは「国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の評価」であり, PRTR データに基づく EtO の国内排出インベントリを新規に算出し, さらに前述の第一原理計算と遷移状態理論により得られる反応速度定数も含めて領域大気質モデルに組み込むことで, EtO の国内大気濃度をモデルにより試算することを目的とする. さらに, 領域大気質モデルにより得られた EtO の大気濃度と環境指針値を照らし合わせることで, EtO の高濃度地点における削減対策の検討(リスクアセスメント)を検討する. 3 つ目のサブテーマは「スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡」であり, EtO の大気酸化やその後の生成物の同定を実験的に計測することを目的とする. サブテーマ 1 の第一原理計算に基づく試算は, あくまでも机上の試算であることから, 実験的手法でサブテーマ 1 の結果の妥当性を検証することを目的とする.

本研究は 2 カ年の計画で実施しており, 本報告書は 1 年目の成果と経過を示すものである.

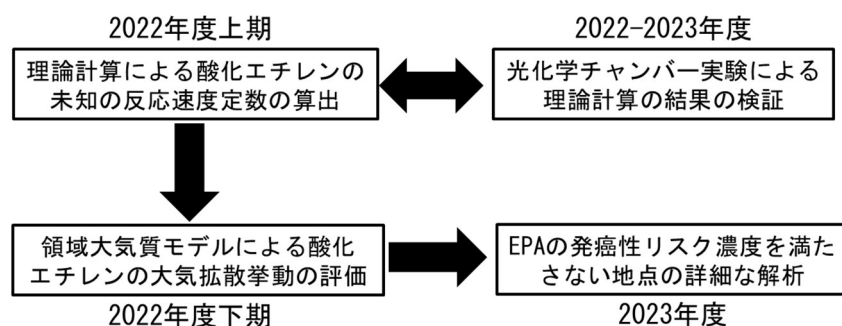


Fig.1 研究テーマの全体像

2. 量子化学/遷移状態理論による酸化エチレンの大気化学反応速度定数の算出

2.1 量子化学計算と遷移状態理論の理論的背景

量子化学/遷移状態理論は環境リスク分野ではなじみが薄いと思われるため、若干の理論的な背景を記述しておく。

2.1.1 量子化学計算

量子化学の理論に関する詳細は参考文献[7-10]に示されており、本章ではその抜粋を記述する。原子や分子のエネルギー状態は、それらを構成する電子と核子の系の状態に依存し、全系の(定常)状態(確率密度関数) ψ は、下記の Schrödinger 方程式(1)及び Hamiltonian, $\hat{H}$ 式(2)で記述される。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

$$\hat{H} \equiv \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_i \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2)$$

ここで式(1)の E は系のエネルギー固有値を、式(2)の第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子間の Coulomb 反発、第 3 項は電子と核子間の引力、第 4 項は核子の運動エネルギー、第 5 項は核子間の Coulomb 反発に関するエネルギー演算子を示している。式(2)に様々な仮定(制約条件)を科し、式(1)を数値的に解くことで、電子や核子それぞれの運動状態、及びエネルギー固有値を求めることが可能となり、対称とする分子の最適構造の決定とそのエネルギーや、化学反応の中間状態に相当する遷移状態の構造とそのエネルギーの探索が可能となる。また、原子や分子のサイズにもよるが一般的に Schrödinger 方程式(1)をそのままの形式で離散化して解くには、特に多体系の電子相関エネルギーの計算の煩雑さから多大な計算時間を要する。そこで本研究では、Schrödinger 方程式中の多体系の電子状態を電子密度で置き換えることにより計算される密度汎関数法を用いて、原子や分子の構造最適化を行っている。その他、2.2 節に記述している基底関数

や関連する数値計算手法の詳細は文献[10]を参照のこと.

2.1.2 遷移状態理論

遷移状態理論は化学反応速度定数を純粋理論的に算出するための定理であり, 化学反応の中間体(活性錯合体)が一つのみ存在し, かつ活性錯合体が断熱的に開いたエネルギー的鞍点を有するという仮定のもとに成り立っている. 遷移状態理論による反応速度定数 k_{TST} は以下の式で定義される.

$$k_{\text{TST}} = \frac{1}{h} \frac{K^{\#}(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (3)$$

ここで h は plank 定数, $\rho(E)$ はエネルギー状態 E における反応始原系の状態密度, $K^{\#}(E-E_0)$ は活性錯合体の経路の和(鞍点に到達できる経路の総数), E_0 は活性化エネルギーである. 熱平衡状態にある大気環境下においては, 式(3)を Boltzmann 分布に対して正規化することで, 以下の熱平衡状態における遷移状態理論式(4)が得られる.

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \frac{Q^{\#}(T)}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (4)$$

ここで k_{B} は Boltzmann 定数, $Q(T)$ は温度 T における反応始原系の総分配関数, $Q^{\#}(T)$ は活性化状態における総分配関数である. 総分配関数は, 並進, 振動, 回転, 電子状態の 4 つの分配関数の積で定義され, それらの分配関数内パラメータの算出に 2.1.1 で記述した量子化学計算を用いている. 本研究では, 化学反応に圧力依存が伴わない反応速度定数に関しては, 全て式(4)により反応速度定数を算出した. 他方, たとえば不安定な副生成物が単分子解離反応や異性化反応を生じる場合は一般的に圧力依存が伴うことが知られている, つまり環境雰囲気圧力の大小によっては微視的な非平衡状態が生じ, 反応の活性化状態への到達のしやすさが決定されることを意味する. 大気中の熱浴分子 $M(\text{N}_2, \text{O}_2 \text{ など})$ との衝突による分子中の内部エネルギーの緩和と, 外部雰

囲気による励起過程の非平衡状態は分子のエネルギー準位 i の存在確率を N_i とすると、以下の支配方程式 (ME) で記述できる。

$$\frac{dN_i}{dt} = [M] \sum_{j=0}^n (k_{ij}N_j - k_{ji}N_i) - k_iN_i \quad (5)$$

ここで k_{ij} はエネルギー準位 j から i への励起衝突断面積、 k_{ji} は緩和衝突断面積、 k_i は単分子解離や異性化の反応速度定数である。単分子解離/異性化速度定数は Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論により、通称「硬い反応」に対して高精度での推計が可能となるが、その詳細は参考文献[11,12]に譲る。

2.2 手法

本研究では量子化学計算のパッケージソフトウェアである Gaussian 16 (G16) を用いて、EtO とその反応分子や反応生成物、遷移状態の構造最適化計算と分子振動数計算を密度汎関数法の一つである M06-2X と Dunning の triple-zeta 型基底セット aug-cc-pvtz を組み合わせることで実施した。さらに、各原子・分子の高精度エネルギー計算を完全基底系法である G4 で実施した。得られた分子振動とゼロ点エネルギーのスケールリングファクターは、先行研究を参照し、それぞれ 0.971 と 0.946 とした。[13] 得られた反応分子と遷移状態の構造とエネルギー値を入力値とし、Gaussian Post Processor (GPOP) [14] による遷移状態理論 (TST) 計算を実施した。さらに、一部の圧力依存性があると考えられる単分子解離反応については、Steady-State Unimolecular Master-Equation Solver (SSUMES) [15] による RRKM/Master 方程式計算を実施した。本計算では、EtO の大気消失反応に関わる大気中ラジカルとして、水酸化ラジカル (OH)、硝酸ラジカル (NO_3)、塩素原子 (Cl)、次亜塩素ラジカル (ClO)、及びメチルラジカル (CH_3) について、EtO の水素原子引き抜き反応の反応速度定数を算出した。さらにこれらの EtO の水素引き抜き反応で生成するオキシラニルラジカルと大気中の酸素分子との衝突反応や、単分子解離・異性化反応についても併せて化学反応速度

を計算した. 本研究で計算した一連の化学反応を Fig.2 に示す.

最後に, 上記で算出した EtO の大気消失に関わる反応速度が, 地球規模でどの程度のインパクトがあるか検討するために, 全球大気質モデルである Goddard Earth Observing System Chemistry model (GEOS-Chem v12.9.3) を用いて評価した. GEOS-Chem の気象場は MERRA2 による計算値を, 排出インベントリとして CEDS (人為起源と船舶), GFED (バイオマス燃焼), MEGAN (植物起源) を用いた. 計算期間は 2018 年 1 月 1 日から 2019 年 12 月 31 日とし, 2018 年の 1 年間は計算のスピノフ期間として, 2019 年通年を解析対象期間とした. GEOS-Chem の計算により得られる OH, NO₃, Cl, 及び ClO ラジカルの大気圏内の濃度分布に対して, EtO の消失がどの地域で特に感度を示すか評価した.

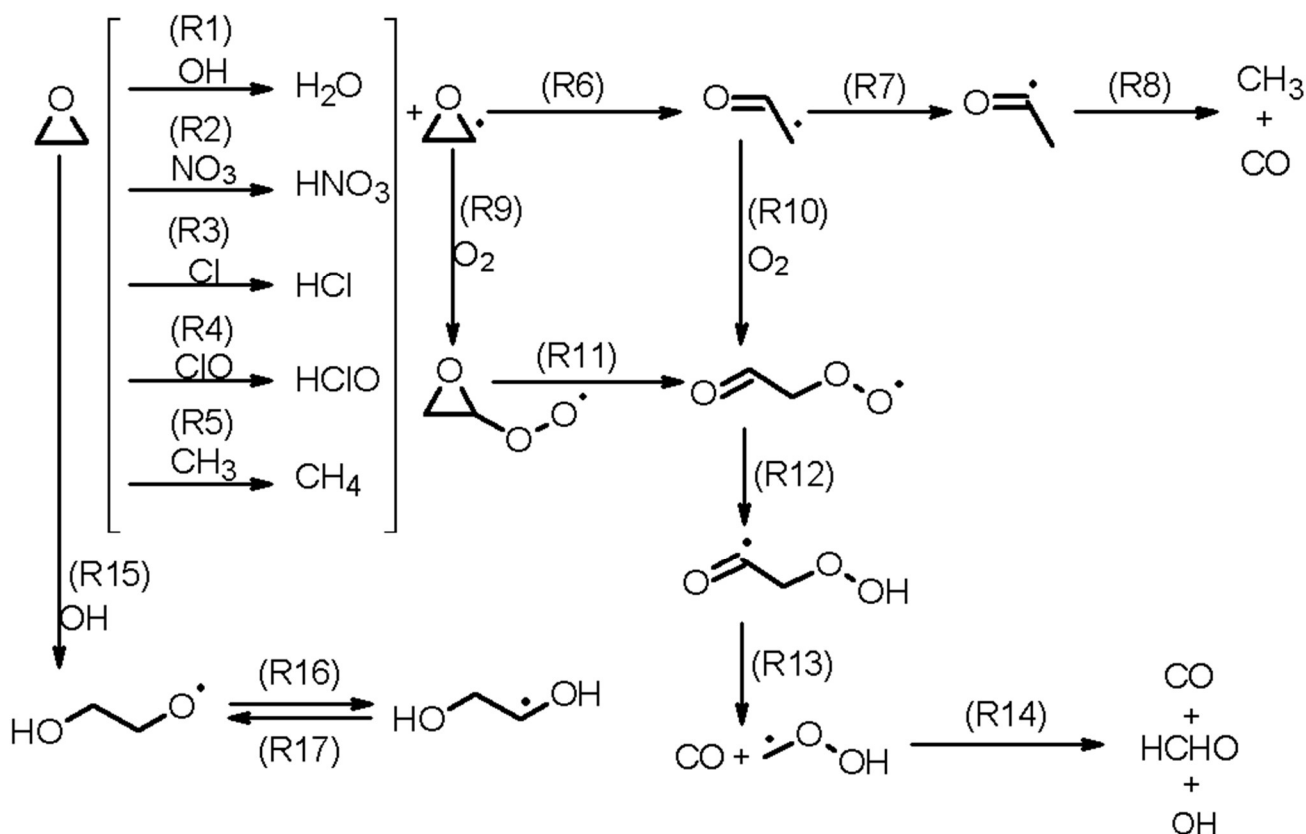


Fig.2 量子化学/遷移状態理論(RRKM/ME 理論)による反応速度定数の算出の対象とした化学反応の一覧. 各反応過程矢印横の(R1-R17)は, 各反応のラベルを意味し, 後述の Table 1 に対応させている.

2.3 結果と考察

量子化学/遷移状態理論(一部+RRKM/ME 方程式)により得られた, Fig.2 の一連の反応過程の反応速度定数を Table 1 に示す. 反応 R1 から R5 はそれぞれ, EtO と OH, NO₃, Cl, ClO, 及び CH₃ ラジカルとの反応速度定数である. EtO との反応性は Cl 原子が最も高く, 次いで OH, NO₃ ラジカルが続く. Cl 原子の発生源は沿岸域に生息する海洋植物由来のハロカーボンの光化学反応に起因することから, 特に沿岸域において EtO が優先的に消失する可能性を示唆している. EtO の消失速度定数が次に大きい OH ラジカルは, 大気汚染物質濃度の高い陸域で特に高く, EtO の行政文書等では, EtO の大気寿命を OH との速度定数のみで評価している ($[OH] = 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$). 他方, NO₃ ラジカルとの消失速度定数は OH ラジカルよりも 5 桁低い値となっているが, NO₃ ラジカルは日中においては太陽光による光解離が優先されることから, 主に夜間濃度が高いことが知られている. 夜間に NO₃ が高濃度となる地点においては, EtO の消失反応も進行することが考えられる. ClO と CH₃ による EtO の消失速度定数は非常に低く, また, 大気濃度も OH や NO₃, Cl 原子と比較し低いことから, EtO の消失反応にはほとんど寄与しないと考えられる. 一方で, R6 以降の EtO の酸化反応以降の反応過程を追跡すると, 最終的には CH₃, CO, HCHO, OH の 4 種の分子に帰結することがわかった. これらのうち, OH と HCHO は大気中の HO_x サイクルに直接寄与する分子種であること, また CO と CH₃ も HO_x サイクルを促進する分子種であることから, EtO による大気中のオゾン(O₃)や二次生成の微小粒子状物質(PM_{2.5})への直接的な寄与も示唆される.

Table 1 理論計算により得られた各種反応速度定数

#	k	Unit	#	k	Unit
R1	3.45×10^{-14}	※1	R10	5.88×10^{-17}	※1
R2	2.98×10^{-19}	※1	R11	1.53×10^{-16}	※1
R3	2.13×10^{-12}	※1	R12	1.42×10^{-1}	※2
R4	1.03×10^{-20}	※1	R13	2.43×10^4	※2
R5	7.88×10^{-22}	※1	R14	1.08×10^{13}	※2
R6	1.24×10^3	※2	R15	2.61×10^{-23}	※1
R7	8.09×10^{-16}	※2	R16	1.83×10^{-9}	※2
R8	2.39	※2	R17	7.92×10^{-16}	※2
R9	1.87×10^{-12}	※1	(298 K, 1 atmでの値)		

※1 $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ※2 s^{-1}

EtO の消失への感度の全球スケールでのマップを Fig.3 に示す. なお, Fig.3 は EtO の濃度分布ではなく, GEOS-Chem で得られた OH, NO₃, Cl, ClO 濃度に各ラジカルと EtO の反応速度定数を演算した結果をマッピングしていることに注意されたい. また, Fig.3 は時間分解能を 1 日として計算した結果で得られる気温や気圧を関数として 1 日ごとに上述の反応速度定数を算出し, 2019 年 1 月 1 日から 2019 年 12 月 31 日までの平均値として算出した結果である. Fig.3 より EtO の消失速度は, OH ラジカル濃度の高い陸域, 特に大気汚染物質の人為排出源が多い日本, 中国, インド, 中東, 西ヨーロッパ, 北米で特に大きいことがわかる. 海上においてもやや高い感度を示しているが, これは船舶由来の大気汚染物質排出に起因する OH ラジカルが関係していると考えられる. 一方で, 人為排出源の少ない地域では, 化学反応に由来する EtO の消失反応はほぼ進行することではなく, 大気中に蓄積されるか, または地表面に沈着して消失することが予想される. 最後に, Fig.3 の結果より, 各計算グリッドにおける EtO の全球スケールの大気寿命 (EtO の消失速度の逆数) を算出したところ, およそ 25 年と試算された. ただし, 大気寿命はあくまでも化学反応に起因する消失のみを考慮しているため, 大気沈着を含む本来の大気寿命ではないので, 実際の寿命はより短くなると考えられる.

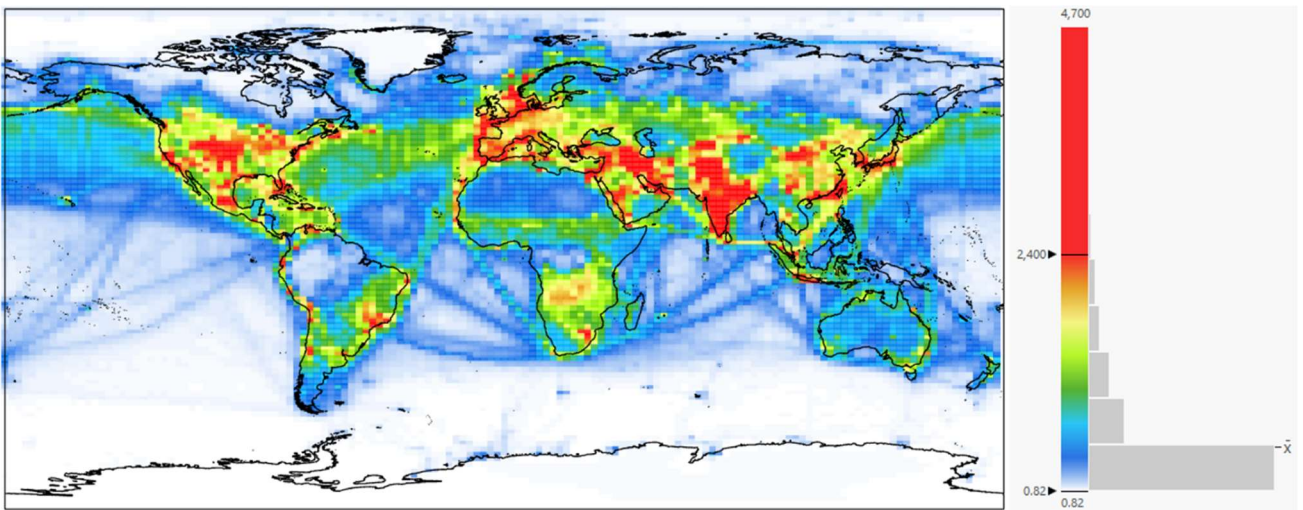


Fig.3 全球スケールでの EtO の消失寄与への感度 (EtO 濃度を 1 とした時の EtO の消失速度).

3. 国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の評価

3.1 手法

3.1.1 酸化エチレンの国内排出インベントリの整備

本研究では、経済産業省が管理する化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) に基づく届出排出量を、東京大学空間情報科学研究センター[14]が提供する EtO 排出事業者の位置情報データを整合させることで日本全国の 3 次メッシュコード (1 km×1 km) に変換し、排出インベントリを整備した。排出インベントリ整備の対象年は、後述の領域大気質モデルの計算対象年である 2017 年とした。また、届出外排出量については、都道府県別排出量の推定値に基づき、メッシュ別従業者数に配分して、届出排出量と同様に排出インベントリを整備した。

3.1.2 領域大気質モデルによる酸化エチレンの大気濃度の試算

領域大気質モデルの計算ソルバーとして USEPA が開発・提供している Community Multiscale Air Quality modeling system (CMAQv5.4) を用いた。領域大気質モデルでは、以下の式(6)に示す化学物質の移流拡散、発生源からの排出、化学反応による生成と消失、大気沈着による消失等を表す輸送方程式を数値的に解くことで、時々刻々の化学物質の大気中濃度を算出している。

$$\rho \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho V \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot \rho K \cdot \nabla C_i + R_i + E_i - G_i \quad (6)$$

ここで、左辺第一項と第二項はそれぞれ成分 i の大気濃度の経時変化と移流を意味し、右辺第一項は拡散を、第二項の R_i は反応による i の生成と消失を、 E_i は排出源からの発生を、 G_i は地表面相互作用による沈着をそれぞれ意味する。デフォルトの CMAQ では EtO が化学種として定義されていないことから、CMAQ のソースコードに EtO を別途定義した。気象場の入力値は研究受託者の先行研究[15]の結果を流用し、2017 年 1 月 1 日から 2017 年 12 月 31 日を解析対象期間とした。気相系化学反応メカニズムは SAPRC-07 を、エアロゾル生成反応メカニズムは AERO6 を用い

た. SAPRC-07 に, 2 章に記した量子化学/遷移状態理論により算出した EtO と大気酸化剤(OH, NO₃, Cl, ClO), 及び大気酸化後の後続反応の化学反応速度を組込んだ. 計算対象領域は東アジア域(15 km×15 km)とした. なお, 本来の計算対象領域は日本や関東・関西等であるが, 今年度は日本域の計算を実施している状況である. 国内外の排出インベントリは国立環境研究所の茶谷博士らが整備したデータを元に[16], 3.1.1 項に示した本研究で整備した EtO の排出インベントリを組み合わせ, CMAQ の入力データに変換した.

3.2 結果

3.2.1 酸化エチレンの 2017 年国内排出インベントリ

3.1.1 で示した方法で算出した, 日本国内における EtO の年間排出量の面的分布を Fig.5 に示す. EtO の排出量は上述のように主として病院や工業プロセスにおける滅菌作業に由来するが, それらの人為的活動は人口に比例することが考えられ, よって人口密集地域である東京を中心とする関東と, 大阪を中心とする関西, 及び愛知を中心とする中部で比較的高い排出量を示した. 一方で, 今回の排出量推計プロセスにおける課題について以降簡単に記述する. PRTR 届出外排出量推計では自動車からの酸化エチレンの排出はないものとしている. 一方, JATOP 技術報告書[17]によるとディーゼル車(暖気走行時)VOC 排出量の 0.18%が酸化エチレンとしている. ただし, C₂O_x すなわち C₂ で酸化された成分を酸化エチレンと見なしており, 自動車排ガスを LC-MS 等で分析し酸化エチレンを測定した結果ではない. ディーゼル車走行時の VOC 排出量は 14758.9t(全国, 2015 年環境省インベントリ)で, 上記 JATOP のプロフィール 0.18%をあてはめると自動車排出酸化エチレンは約 26.6 tと推計される. これは PRTR の大気への排出量(2017 届出+届出外) 158.3tの 17%に相当する. 現在のところ自動車排ガスの酸化エチレンの測定結果は得られていないため, 改めて測定を行う必要がある.

次に, PRTR 届出外排出量推計では酸化エチレンを水に溶かして排出する排水経路中からの再揮散や下水処理場施設からの大気への排出は考慮されていない. 環境省の調査結果によると, 酸化エチレンを水に溶かして排出する病院において, 排水ますの直上の空気を測定した結果, 190

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い濃度が確認され、排水経路中から再揮散する可能性が示されている。また、令和3年度の追加調査において、下水処理場の脱臭装置からの排ガス中の酸化エチレン濃度が最大 $4,500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という結果が得られている。PRTR では下水処理施設への酸化エチレン流入量は 54.0 t (全国, 2017 年度, 届出事業者 38.0 t, すそ切り以下事業者 16.0 t)と推定している。ヘンリー係数をもちいた以下の簡易式(7)[18]で酸化エチレンの大気への排出係数 EM を算定すると 0.027 で、排出量は 1.5 tと概算される。この排出量は PRTR の大気への排出量(2017 届出+届出外) 158.3 tの 1%である。

$$EM = \left[1 - \frac{1}{1 + 5.149Hc^{0.904}} \right] \times 0.8898 \quad (7)$$

ここで Hc は無次元化した Henry 定数 (6.06×10^{-3}) である。以上のように簡易式から求めた下水処理施設に係る大気への排出量は大きくない。この推定結果は先に示した環境省の酸化エチレン高濃度の調査結果を十分に裏付けるものではない。下水処理施設に係る排出量に関しては簡易式の精度を含む検討が必要だと考えられる。

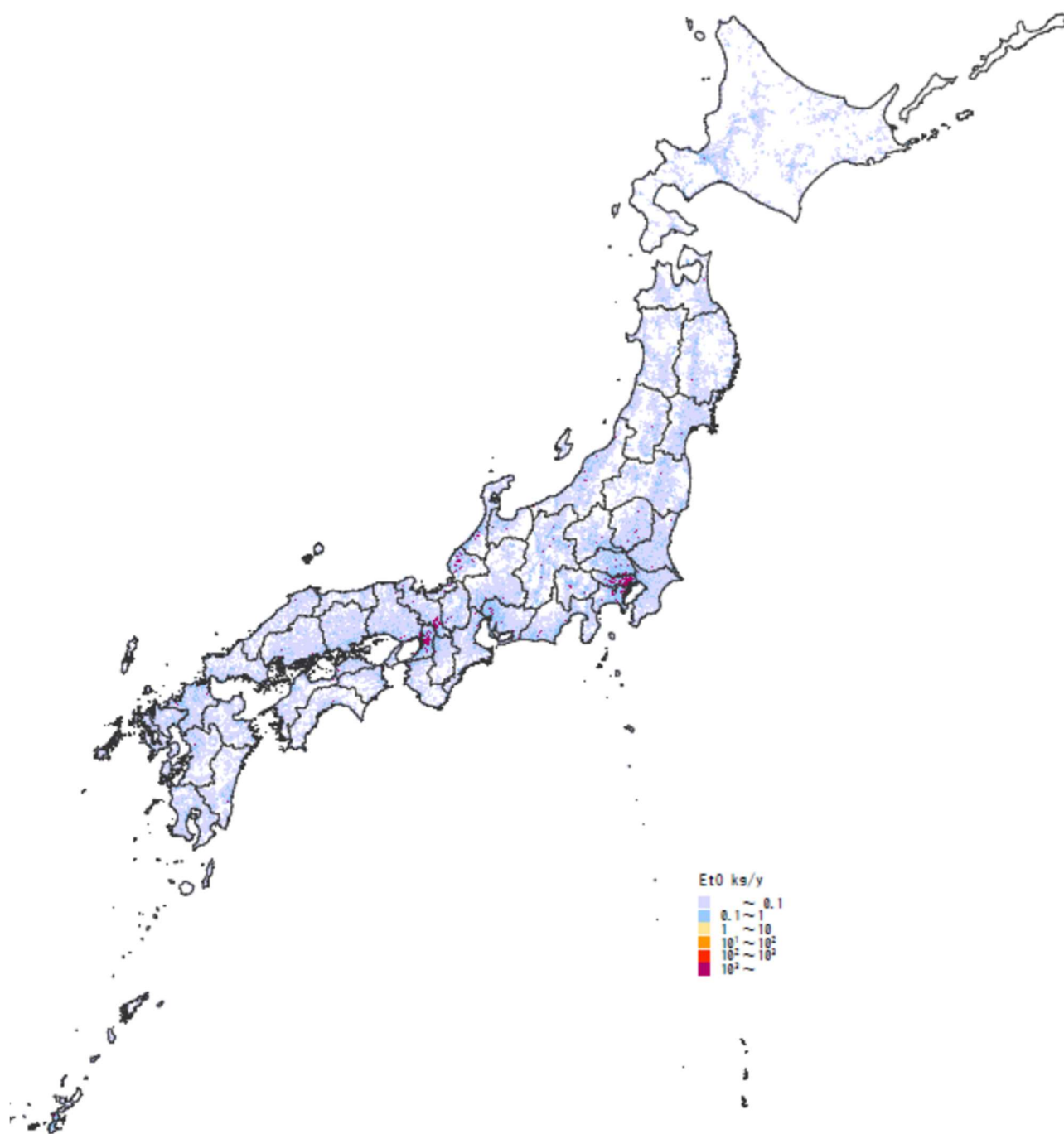


Fig.4 本研究で得られた EtO の 2017 年度国内年間排出量の分布

3.2.2 CMAQ 計算の途中経過と課題

CMAQ による計算は本報告書執筆段階(2023 年 2 月上旬)では、試計算のみ行っているため、その結果の概略と計算結果から得られた課題について記述する。EtO 大気濃度の CMAQ による計算結果(2017 年 1 月 1 日の地表面における平均濃度)を Fig.5 に示す。Fig.4 に示した排出インベントリでは、主に関東や関西、九州地方などの人口密集地において EtO の排出量が多いと試算されたが、CMAQ による日本陸水域における大気濃度の計算結果も概ね同様の挙動を示している。一方で CMAQ の計算結果では、日本海沿岸や太平洋においても EtO が存在しており、冬季の北風による移流と対流拡散による影響と考えられる。一見するとシミュレーションはうまくいっているように見えるが、以下の課題が存在する。

●課題 1

シミュレーションによる EtO の地表面濃度(混合比)が 1.0×10^{-19} ppmv オーダーであり、観測値である pptv - ppbv オーダーと比較すると大幅に過小評価している。この原因として、EtO の排出を新たに CMAQ に組み込んだことが挙げられる。CMAQ では、過去から蓄積されている計算対象領域の化学物質の初期・境界条件を入力値として計算を実行するのが一般的である。一方で EtO は新規に組み込んだ物質であることから、初期・境界条件が存在せず、よって、それらを EtO のバックグラウンド濃度をゼロとして計算を実行した。これはつまり、計算をスタートした 2016 年 12 月 16 日から初めて EtO の排出が国内で始まったという仮定が組み込まれることとなり、結果的に 2017 年 1 月 1 日時点では、まだ EtO の大気濃度が飽和に達していないことが示唆される。また、1 月のような冬季では北西の風による EtO の太平洋側への移流が生じやすくなり、これも EtO の地表面濃度が低くなる理由と考えられる。この問題を解決するには、CMAQ のスピンオフ期間を 1 年以上取ること、ある程度解決できると考えている。つまり CMAQ の計算対象期間を 2016 年 1 月以前より開始することが必要となる。現在、スピンオフ期間を延長した計算を実施するための様々な条件設定を行っている。

●課題 2

2 章でも述べたように、EtO の大気寿命は極めて長く、よって国外からの越境輸送の影響は無視

できない。一方で本研究ではあくまで日本国内の EtO の排出インベントリのみに着目した計算を実施している。よって、計算結果は実測値よりも過小評価になることが予想される。

●課題 3

現状の試計算では EtO の大気沈着は無視している。これは EtO の大気沈着速度パラメータに関する情報が、研究受託者の知る限りでは存在しないためである。今後のシミュレーションでは、EtO の大気沈着速度を類似の分子(アセトンなど)で代用して、モデル計算を実施することとする。

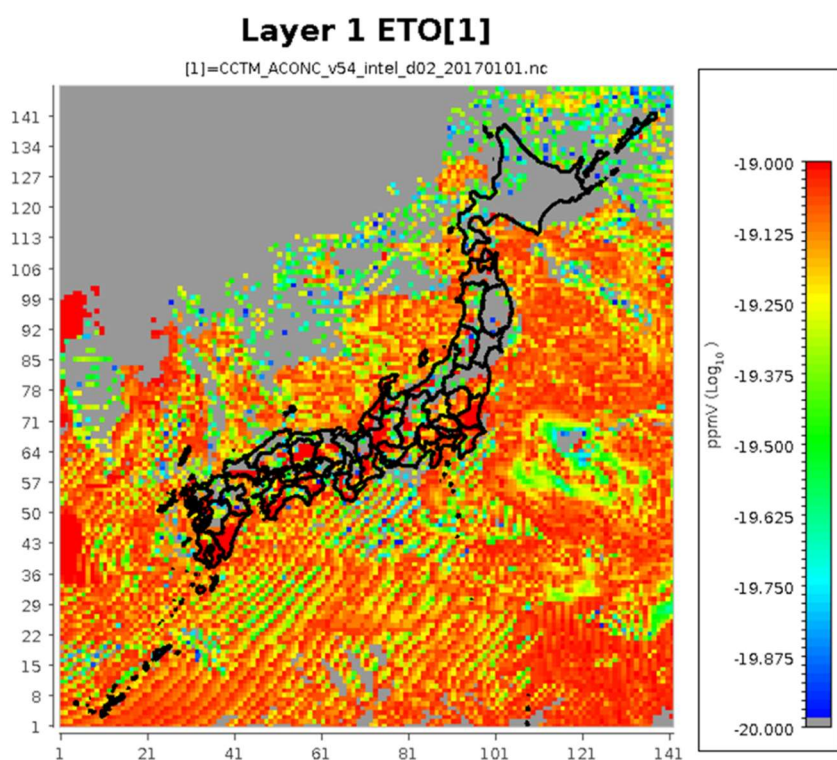


Fig.5 領域大気質モデルで計算された 2017 年 1 月 1 日の EtO の大気濃度分布.

4. スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡

4.1 スモッグチャンバー実験の概要

スモッグチャンバー実験は、Fig.6 に示すような反応容器の中に実大気を模擬した化学物質の系を作り、紫外線を照射して光化学反応を誘起し、さらに化学物質や粒子濃度を経時的に観測して化学反応を追跡する手法である。実大気中の化学物質濃度は ppt から ppb の濃度スケールであることが一般的であり、よってその経時的な反応の挙動を実大気で行うことは、特殊な手法（レーザー分光学的手法など）を用いない限り分析装置の検出感度の観点から困難であることが多い。スモッグチャンバー実験では、化学物質の濃度を ppm オーダーで調整することで、比較的安価な分析装置を用いた化学物質の経時変化や化学反応過程の追跡を行うことができる。本研究では、対象とする EtO の大気酸化過程やそれに付随する副生成物の同定をスモッグチャンバー実験にて実施することを試みている。

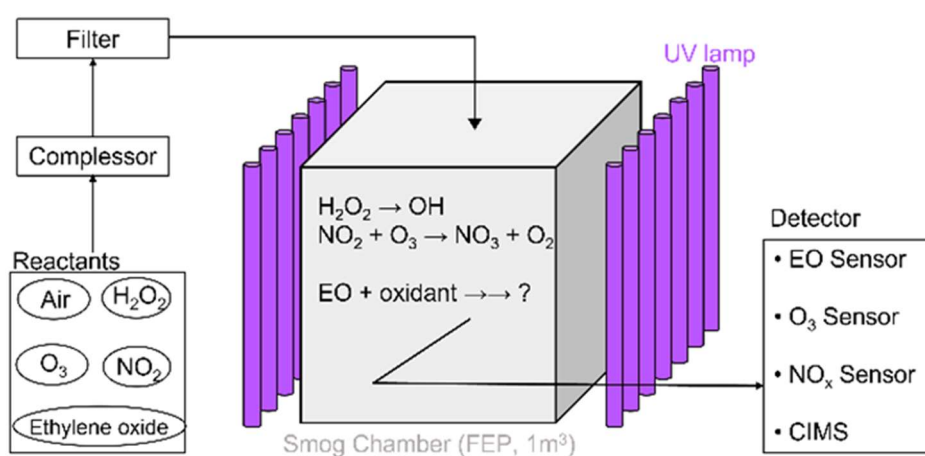


Fig.6 スモッグチャンバー実験の模式図

4.2 現時点での研究成果

スモッグチャンバー実験に必要な紫外蛍光ランプの架台に関する設計や納期の遅れが生じたことから、今年度は実験系を構築するところまで進めることができたが、一方で実際の実験はまだできていない。スモッグチャンバー (GL サイエンス, 特注) は 1 m³ の立方体型フッ化エチレンプロピレン

(FEP) バッグからなり(Fig.7), 両側面に Fig.8 に示す紫外線ランプを設置することで光分解反応実験を行うことができる仕様である. また, Fig.9 に本研究で用いる空気浄化装置(Parker Hannifin 社, 75-45)を示す. 大気中の微小粒子状物質, 二酸化炭素, 水を除外して清浄化した希釈用ガスをスモッグチャンバーに導入して実験を行う仕様となっている. Fig.10 は酸化エチレン濃度の測定に用いるケミカルセンサー (Alpha Sense 社, ETO-B1) である.



Fig.7 FEP 製スモッグチャンバー



Fig.8 紫外線蛍光ランプ



Fig.9 空気浄化装置



Fig.10 酸化エチレンセンサー

4.3 今後の計画

実験は3月中旬を目途に開始する予定である。まずは EtO と OH ラジカルの化学反応を誘起し、第2章の量子化学/遷移状態理論で得られた化学反応が実際に生じているか、EtO の OH による酸化反応速度やプロダクトアナリシスの観点から検討していく予定である。

5. 2023 年度の計画

- ・量子化学計算関係の結果は、一通りの結論が得られたため、国際誌投稿に向けた論文の執筆、および国際学会における成果の公表を行う。産総研のホームページにおいても本プロジェクトの紹介と共に結果を公表する。

- ・EtO の国内排出インベントリは完成したため、本年度で成果とする。領域大気質モデル計算については、今回の試計算で得られた課題(課題の大体の克服方法は理解できたことから)を修正し、本計算を実施することで EtO の日本域内における大気濃度の再現、及び感度解析を用いた高濃度地域におけるリスク削減の提案を実施する。ここまでの結果は、2023 年度の国内学会等で成果を公表する。

- ・スモッグチャンバー実験については、今年度は実験結果が得られなかったことから、可能な限り早急に実験系を確立し、次年度前半には EtO と OH ラジカルの反応速度定数の算出やプロダクトアナリシスを行う。さらにその後、OH 以外の大気ラジカルとの化学反応特性を検討していく。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、東京大学工学部戸野倉研究室所属学部4年生の阪井悠樹氏には、量子化学計算や実験系の組み立てにおいて多大なご尽力を頂き、ここに謝意を記す。実験系を組むにあたり、日本自動車研究所の萩野浩之博士にご協力を頂いたため、ここに謝意を記す。

参考文献

1. 経済産業省ホームページ: https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html
2. 環境省ホームページ: <https://www.jemca.or.jp/2022/04/24421/>
3. 環境省ホームページ: <https://www.env.go.jp/council/05hoken/yoshi05-01.html>
4. 環境省ホームページ: <https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>
5. United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ethylene-oxide-eto#:~:text=Ethylene%20Oxide%20%28EtO%29%20is%20an%20EPA-registered%20antimicrobial%20pesticide,the%20United%20States%20are%20treated%20with%20EtO%20annually>
6. Chang, C.-T.; Liu, T.-H.; Jeng, F.-J. Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ. Res.* **2004**, 94, 67-74.
7. Atkins, P.W. 著, 東京化学同人出版, アトキンス物理化学(上)
8. 小口多美夫 著, 内田老鶴出版, バンド理論-物質科学の基礎として
9. 常田貴夫 著, 講談社出版, 密度汎関数法の基礎
10. 平尾公彦 監修, 武次徹也 編著, 講談社出版, すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル
11. 幸田清一郎, 小谷正博, 柴田清彦, 阿波賀邦夫 編, 東京化学同人出版, 大学院講義物理化学第2版
12. Steinfeld, J.I.; Hase, W.L.; Francisco, J.S. 著, 佐藤伸 翻訳. 東京化学同人出版. 化学動力学
13. Alecu, I.M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D.G. Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electric model chemistries. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2872-2887.
14. 東京大学空間情報科学研究センターホームページ: <https://www.csis.u-tokyo.ac.jp/>
15. Hata, H.; Inoue, K.; Lin, B.-L.; Tsunemi, K. Urban-scale analysis of nitrogen deposition in Japan: Validation of chemical transport modeling and the sensitivity of anthropogenic nitrogen emissions to dry and wet depositions. *Atmos. Environ.* **2022**, 275, 119022.

16. Chatani, S.; Yamaji, K.; Sakurai, T.; Itahashi, S.; Shimadera, H.; Kitayama, K.; Hayami, H. Overview of model inter-comparison in Japan's Study for Reference Air Quality Modeling (J-STREAM). *Atmosphere* **2018**, 9(1), 19.
17. 一般財団法人石油エネルギー技術センター(2012):環境改善研究 PM2.5 広域大気シミュレーション用発生源組成プロファイル(VOC、PM および NO_x)
18. 国土交通省都市・地域整備局下水道部(2005):下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン(案)