

【資 料】

パッシブサンプラーを用いた大気中の揮発性有機化合物 (VOCs) の測定について －キャニスター法との比較－

Atmospheric Volatile Organic Compounds Measurement by Passive Sampler
－ Comparison with Canister Method －

赤木正章, 野村 茂, 西村佳恵, 山田克明, 平岡諒也, 林 隆義
AKAKI Masaaki, NOMURA Shigeru, NISHIMURA Yoshie, YAMADA Katsuaki,
HIRAOKA Ryouya, HAYASHI Takayoshi

要 旨

災害時等に簡便に大気環境を測定するため、パッシブサンプラーを用いて、環境大気を採取し、ベンゼン等の14物質の揮発性有機化合物を測定した。キャニスターを用いた測定結果と比較したところ、トルエン、ベンゼン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*o*-キシレン及びエチルベンゼンの6物質は相関が得られた。また、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、スチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン及びテトラクロロエチレンは検出できたが相関は確認できなかった。1,1,2-トリクロロエタンは、環境中の濃度が低いため検出できなかった。なお、ジクロロメタンは、試料採取後の保管時に汚染があったため相関等の検討はしなかった。

[キーワード：パッシブサンプラー，揮発性有機化合物]

[Key words : Passive Sampler, Volatile Organic Compounds]

1 はじめに

パッシブサンプラーは、ポンプや流量計を必要とせず一定時間大気環境に曝すだけで環境中の化学物質を吸着するサンプラーであり、通常は室内濃度や作業環境測定に用いられている。これを大気環境の測定に用いることができれば、災害時等の電源がない場合でも、キャニスターのように事前に煩雑な準備をする必要もなく、迅速かつ容易に多数の地点でサンプリングができるため有用であると考えた。そこで、毎月実施している大気汚染防止法第22条第1項に基づく有害大気汚染物質調査において、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（以下「測定方法マニュアル」という。）¹⁾で定められているキャニスターでの大気試料採取に加えて、パッシブサンプラーでも同時に試料採取し、相関を調べ、活用の可能性について検討した。

2 調査方法

2.1 調査地点・期間

令和2年4月から令和3年3月まで毎月1回、有害大気汚染物質モニタリング調査の実施日に、県下の大気測定局の屋上で24時間、パッシブサンプラーとキャニスターを用いて同時にサンプリングした。なお、パッシブ

サンプラーは水に濡れると採取に支障があるため、図1のようにプラスチック製ロート（口径75 mm，足径10 mm，足長58 mm），島津GC用セプタム，ビニル被覆針金（径1.7 mm，長さ240 mm），シリコンチューブ（内径5 mm，外径9 mm，長さ20 mmにカット）及び結束バンド（幅2.5 mm，厚さ1.0 mm，長さ100 mm）を用いて雨よけを作成しサンプリングした。

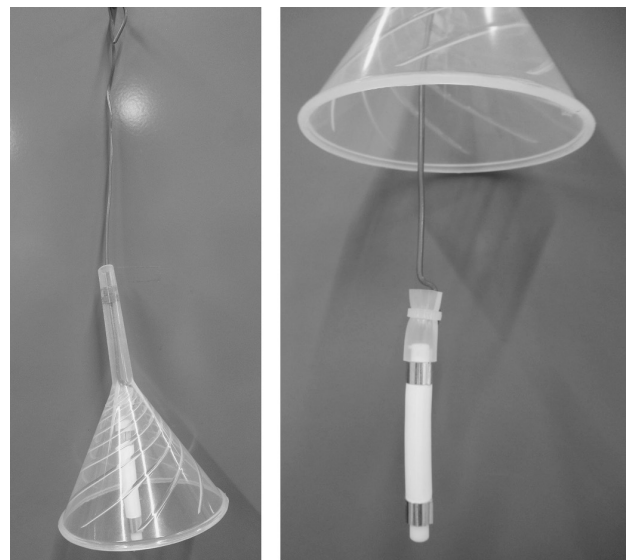


図1 自作の雨よけ（右は拡大図）

表1 選定したVOCsの一覧

	物質名	毒性重み 付け係数 (A)	PRTR届出排出量 (大気) kg/年 (B)	毒性重み付け 排出量 (A) × (B)
1	トルエン	3.8	1,520,558	5,778,120
2	ベンゼン	330	10,704	3,532,320
3	ジクロロメタン	6.7	434,523	2,911,304
4,5,6	キシレン(異性体を含む)	1.1	904,748	995,223
7	1,2,4-トリメチルベンゼン	17	47,379	805,443
8	1,1,2-トリクロロエタン	1,600	340	544,000
9	1,3,5-トリメチルベンゼン	17	20,261	344,437
10	スチレン	3.8	54,886	208,567
11	トリクロロエチレン	5.0	19,300	96,500
12	1,2-ジクロロエタン	630	65	40,950
13	エチルベンゼン	0.045	437,223	19,675
14	テトラクロロエチレン	5.0	1,532	7,660

注 PRTR届出排出量は平成29年度の値

2.2 測定対象物質の選定

岡山県のPRTR対象物質の大気排出量と、化合物の毒性を考慮して選定した。具体的には、大気放出量と毒性係数を乗じて順位付けし、キャニスター及びパッシブサンプラーで測定できる可能性のある揮発性有機化合物(以下「VOCs」という。)を表1のとおり14物質(キシレン異性体を含む。)を選定した。なお、PRTRの大気放出量は平成29年度のデータ²⁾、毒性係数はエコケミストリー研究会³⁾の値を用いた。

2.3 試薬等

パッシブサンプラー：パッシブガスチューブ(柴田科学製)

作業環境測定用二硫化炭素(富士フィルム和光純薬工業製)

標準液：VOCs混合標準原液(45種混合各1 mg/mL二硫化炭素溶液)(関東化学製)

1 mg/mL 1,1,2-トリクロロエタンメタノール溶液(関東化学製)

内部標準：1 mg/mLトルエン-d8メタノール溶液(関東化学製)

2.4 装置及び条件

装置：ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)

島津製作所製GCMS-QP2020 Ultra

カラム：GLサイエンス製 InertCap Pure-WAX

60 m × 0.25 mm, 膜厚：0.25 μm

カラム温度：40℃(5 min)→10℃/min→230℃(3 min)

気化室温度：220℃

イオン源温度：200℃

インターフェイス温度：220℃

キャリアーガス：ヘリウム 流速45 cm/s(線速度一定モード)

注入量：1 μL

試料注入法：スプリット(スプリット比=1:20)

スキャン範囲：50~170 m/z

モニターイオンは表2のとおり

表2 モニターイオン

	測定対象物質	定量イオン	定性イオン
1	トルエン	91	92
2	ベンゼン	78	77
3	ジクロロメタン	84	86
4	<i>m</i> -キシレン	91	106
5	<i>p</i> -キシレン	91	106
6	<i>o</i> -キシレン	91	106
7	1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120
8	1,1,2-トリクロロエタン	99	85
9	1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
10	スチレン	104	103
11	トリクロロエチレン	130	132
12	1,2-ジクロロエタン	62	64
13	エチルベンゼン	91	106
14	テトラクロロエチレン	166	164
IS	トルエン-d8	98	-

2.5 前処理及び測定方法

パッシブサンプラーはその取扱説明書⁴⁾に準拠し、サンプラー内の活性炭全量を1.5 mLバイアルに入れ、1 μg/mLトルエン-d8二硫化炭素溶液1 mLを加え、時々振り混ぜて2時間後、上澄みを試験液として、GC-MSで分析した。キャニスターは、測定方法マニュアル¹⁾の第1編第2部第1章の容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析計(多成分同時測定方法)によりGC-MSで分析した。*m*-キシレン及び*p*-キシレンは、キャニスターのGC-MSではピークが重なり分離不可能なため、*m*-キシレン及び*p*-キシレンの和の1/2として計算した。

2.6 標準液の調製

VOCs混合標準原液及び1 mg/mL 1,1,2-トリクロロエタンメタノール溶液を作業環境測定用二硫化炭素で希釈

し1 µg/mLトルエン-d8を含む各0.05 ~ 2 µg/mL (ただし, *m*-キシレン及び*p*-キシレンは, VOCs混合標準原液中濃度が他の物質の1/2のため0.025~1 µg/mL) の混合標準液を調製した。

3 結果及び考察

キャニスター法による対象物質の測定結果の濃度範囲は, 表3のとおりであった。14物質のうち, 最大濃度は, エチルベンゼンの12 µg/m³であり, 最小濃度は, 1,1,2-トリクロロエタンの検出下限値 (0.004 µg/m³) 未満で

あった。また, パッシブサンプラーの試験液の濃度範囲は表4のとおりであった。さらに, パッシブサンプラーの試験液の濃度 (µg/mL) を横軸に, キャニスター法で測定した大気中濃度 (µg/m³) を縦軸にプロットしたところ, 図2のように, 比較的高濃度であったトルエン, ベンゼン, *m*-キシレンと*p*-キシレンの和の1/2, *o*-キシレン及びエチルベンゼンの6物質では相関係数R > 0.7の正の相関が得られた。特に, ベンゼン, *m*-キシレンと*p*-キシレンの和の1/2, *o*-キシレン及びエチルベンゼンでは相関係数R > 0.9と強い正の相関が得られた。1,2,4-

表3 キャニスター法による対象物質の測定結果の濃度範囲

	物質名	濃度 (µg/m ³)	
1	トルエン	0.40	~ 6.3
2	ベンゼン	0.11	~ 3.3
3	ジクロロメタン	0.28	~ 1.5
4,5	<i>m</i> -キシレンと <i>p</i> -キシレンの和の1/2	0.043	~ 5.4
6	<i>o</i> -キシレン	0.086	~ 2.7
7	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.15	~ 0.93
8	1,1,2-トリクロロエタン	検出下限値(0.004)未満	~ 0.043
9	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.027	~ 0.23
10	スチレン	0.0062	~ 0.25
11	トリクロロエチレン	0.0051	~ 0.43
12	1,2-ジクロロエタン	0.026	~ 0.52
13	エチルベンゼン	0.14	~ 12
14	テトラクロロエチレン	0.014	~ 0.29

表4 パッシブサンプラーの試験液中の濃度範囲

	物質名	濃度 (µg/mL)		検出下限値 (µg/mL)	定量下限値 (µg/mL)	相関係数 (R)
1	トルエン	0.085	~ 0.53	0.005	0.015	0.735
2	ベンゼン	検出下限値未満	~ 0.34	0.011	0.036	0.912
3	ジクロロメタン	検出下限値未満	~ 8.8(注)	0.029	0.098	計算未実施(注)
4,5	<i>m</i> -キシレンと <i>p</i> -キシレンの和の1/2	検出下限値未満	~ 0.28	0.019	0.062	0.983
6	<i>o</i> -キシレン	検出下限値未満	~ 0.16	0.004	0.013	0.982
7	1,2,4-トリメチルベンゼン	検出下限値未満	~ 0.062	0.011	0.035	濃度範囲が小さく計算不可
8	1,1,2-トリクロロエタン	すべて検出下限値未満		0.03	0.11	すべて定量下限値未満であり計算不可
9	1,3,5-トリメチルベンゼン	検出下限値未満	~ 定量下限値未満	0.012	0.039	すべて定量下限値未満であり計算不可
10	スチレン	検出下限値未満	~ 定量下限値未満	0.009	0.029	すべて定量下限値未満であり計算不可
11	トリクロロエチレン	検出下限値未満	~ 定量下限値未満	0.021	0.070	すべて定量下限値未満であり計算不可
12	1,2-ジクロロエタン	検出下限値未満	~ 0.10	0.014	0.046	濃度範囲が小さく計算不可
13	エチルベンゼン	検出下限値未満	~ 0.86	0.009	0.031	0.995
14	テトラクロロエチレン	検出下限値未満	~ 定量下限値未満	0.013	0.043	すべて定量下限値未満であり計算不可

注) 試料採取後の保管時に汚染があったと考えられる。このため, 相関係数の計算を実施していない。

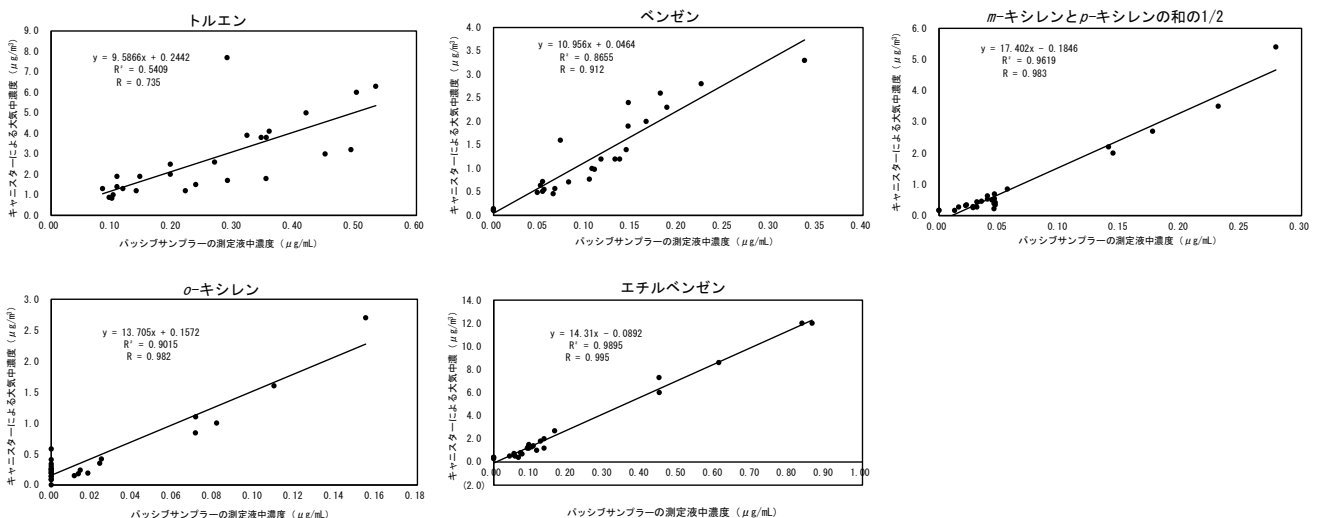


図2 大気中VOC濃度と試験液中濃度の関係

トリメチルベンゼン及び1,2-ジクロロエタンは、検出できたが、最大でも定量下限値の2倍程度と極低濃度であり相関は確認できなかった。1,3,5-トリメチルベンゼン、スチレン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは、すべて定量下限値未満であった。1,1,2-トリクロロエタンは、濃度が小さく、パッシブサンプラーでは検出できなかった。また、ジクロロメタンは、定量下限値から活用可能性が示唆されたが、試料採取後のパッシブサンプラー保管時に汚染があったと考えられたため、相関係数の算出等の検討はしなかった。

パッシブサンプラーの捕集能力は、温度、湿度又は風速等の影響を受ける⁴⁾とされている。本研究は1年間を通じて様々な気象条件の下で試料採取をしたが、比較的高濃度であったベンゼン等の6物質はキャニスターと正の相関があった。従って、相関が得られた物質については、図2のように近似式を求めておくことで、パッシブサンプラーによる試料採取により、大気中の濃度を迅速に把握することができると考えられた。

今後は、既知濃度の高濃度標準VOCガスをパッシブサンプラーで試料採取することにより、低濃度から災害時等を想定した高濃度環境下まで、図2のような近似式が成立するかを調査していきたいと考えている。

文 献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（平成31年3月改訂）
<https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>（2021.6.23アクセス）
- 2) 環境省：平成29年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～
http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/past_gaiyoH29.html（2021.9.6アクセス）
- 3) エコケミストリー研究会：<http://www.ecochemi.jp/PRTR2018/area/00000-000-006.pdf>（2021.6.23アクセス）
- 4) 柴田科学：パッシブガスチューブ取扱説明書