

【調査研究】

## 大気 VOC 分析機器室における室内汚染

前田 泉, 石井 学, 植木昭博 (大気科), 田上啓之\*, 杉山広和 (水質第二科)

\*環境管理課大気保全班

### 要 旨

環境保健分析機関である岡山県環境保健センターの大気 VOC 分析機器室内において、揮発性有機化合物 (VOC) 濃度を数年間にわたり調査した。その結果、時に調査対象大気濃度の数十～数百倍以上のベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の高濃度ピークが認められることがあり、他の分析室で使用される有機溶媒の影響を強く受けることが示唆された。

[キーワード：揮発性有機化合物 (VOC), 分析室内汚染, 有機溶媒, キャニスター]

### 1 はじめに

平成8年大気汚染防止法改正に伴い開始された有害大気汚染物質対策では、従来の健康被害が発生してから対策というやり方から健康被害への未然防止という方向に大きく前進しつつある。そこで求められる水準は、大気を呼吸して直ちに悪影響が出るレベルよりずっと低い濃度であり、従来の硫黄酸化物や窒素酸化物等に比べ数十～数千分の一の領域のより高い測定精度が要求される。揮発性有機化合物 (以下 VOC という) の分析では、キャニスター採取法が推奨されキャニスター濃縮装置、GC/MS 等高精度機器が導入され分析技術の習熟度を高める努力をしてきた。

しかしながら、分析機関では、使用する種々の分析用溶媒や標準ガス等の影響で分析室内大気濃度は、測定目的である大気環境中 VOC 濃度より高くなることが考えられ、キャニスターや分析ラインの汚染に悩まされるケースが多い。特に大気中 VOC 分析においては、試料がキャニスター採取から濃縮、GC/MS 注入に至るまで全て気体ベースであることから、近辺の室内汚染の影響を直接受けやすく、分析精度管理上の大きな課題となる<sup>1)</sup>。

当所では、平成13年度超微量化学物質等分析施設 (以下 C3 施設という) の新設に伴い、汎用二重収束 GC/MS 分析機器 (以下共有大型 GC/MS という) が、1階第4機器室から別棟の C3 施設に移設された。その後空室となった第4機器室を大気 VOC 専用分析室とするため、屋上から清浄空気を取り込む工事

を開始し平成15年度半ばに工事を終了後、キャニスター濃縮装置、専用 GC/MS を、それまでの3階大気 VOC 分析室 (以下旧大気 VOC 室という) から移設した。

著者らは、上記の改造期間前の平成12年度より月一度、当初より分析を行っていた旧大気 VOC 室と、移設先の第4機器室の双方において、大気 VOC 測定を有害大気汚染モニタリング大気環境測定と同時期に実施し、室内大気濃度を監視してきた。

その結果、時に調査対象の大気環境濃度の数十～数百倍以上のベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の高濃度ピークが認められ、他の分析室で使用された有機溶媒の影響をスポット的に受けていた可能性が示唆された。しかし平成15年には、ベンゼン、ジクロロエタン等の濃度に若干の改善がみられ、当所のベンゼン、ジクロロエタン等溶媒としての使用量の減量化や有機溶媒使用作業の C3 施設への移転等による本庁舎への負荷の軽減等の成果が現れていることが示唆されたので、報告する。

### 2 分析環境整備の経緯

第4機器室、ドラフト等分析環境整備の経緯を表1に示した。当所では、1階に主に共同使用の大型分析機器を配備し、2階は主に水質、微生物、ウイルスの分析、3階は大気、衛生化学、廃棄物、土壌の分析等を行ってきた。平成13年度末に、別棟平屋の C3 施設が新設され、水質、土壌等の微量化学物質分析設備で

年度 月	別棟・超微量化学物質等分析施設 (C3)	1階・第4機器室 (大型GC/MS室から大気VOC分析室へ)	室内測定検討期間	3階・VOC室 (大気VOC分析室から水質GC/MS分析室へ)	ドラフト整備等
H12年度 以前		S.51年4月センター建設当初より共有の大型GC/MS設置運営 <b>大型GC/MS</b>		H.9年10月よりキャニスター法によるVOC GC/MS測定開始 <b>大気VOC分析装置</b>	
H12年度 4月				分析期間中は3階の窓を開放し大気を導入	
H13年度 4月					
3月	○超微量化学物質等分析施設 (C3)・建設完了: 大型GC/MS移転				<b>再整備開始(3月)</b> ・水質第一研究室2機(2階) ・試料準備室2機(2階) ・温泉研究室2機(3階) ・化学物質第3研究室2機
H14年度 4月		<b>&lt;空室&gt;</b> 清浄空気吸入システム稼働 屋上の空気の取り入れ	Fig 2 Fig 1		・衛生化学2機(3階)
H15年度 4月			Fig 3		
8月		<b>&lt;空室&gt;</b> 平成15年8月汚染防止対策 ○下水空気遮断 ○流し台給排水配管工事 ○木製実験台撤去 ○床の一部改装			
1月		<b>大気VOC分析装置</b> 12月～1月移転			
H16年度 4月		大気クリーンルームとして使用		<b>水質GC/MS分析装置</b>	

表1 第4機器室, ドラフト等の整備経緯

ある1階第4機器室の共有大型GC/MSをはじめ、水質専用GC/MS等や2階で行われていた水質、底質中の環境ホルモン、農薬等の前処理作業が移転し、超微量化学物質の分析環境が整備された。

一方、大気VOC分析では、有機溶剤等の使用歴が無かった3階騒音機材室を、大気VOC分析室に転用し、分析前窓を開放し室内を十分外気で喚起後、キャニスター容器洗浄、濃縮、GC/MS分析を実施してきた。

平成14年度、共有の大型GC/MS装置がC3施設へ移転した後の第4機器室を大気VOC分析専用室にするため、既存の共有空調システムから遮断し、屋上に専用の空気浄化装置を設置し清浄空気を第4機器室に取り込む工事を行った。さらに、平成15年8月下水を通じて第4機器室に侵入してくるVOC等を遮断するため、室内の流し台排水管工事を実施し、さらに既存の木製の実験台、戸棚を撤去しステンレス製に全て変換した。また、床の一部を改装しVOCに汚染されないように努めた。

平成14年12月、大気VOC分析装置一式を、それまでの3階旧大気VOC室から、第4機器室へ移転した。

また、平成13年度末より、当所のドラフトの再整備及び実験室内の排気フードの設置が開始され、2階の6台、及び3階の2台のドラフトが更新された。平成14年度末には3階の2台のドラフトが更新された。

### 3 方法

VOCの測定にはEntech社製の空気濃縮装置Entech 7000、オートサンプラEntech7016CA、キャニスタークリーナEntech3000SL及びAgilent社製のガスクロマトグラフ質量分析計6890/5973Aを用いた。試料採取容器（キャニスター）はEntech社製のフューズドシリカライニング処理キャニスター（又はその同等品、容量6L）を使用した。内標準ガス及び標準ガスには、ともに住友精化製のトルエン-d<sub>8</sub>（1ppmv、N<sub>2</sub>ベース）及びHAPs-J44（1ppmv、N<sub>2</sub>ベース）を、ゼロガスには、ジャパンファインプロダクツ製の純窒素Sガス（99.9999%）を用い、ゼロガスの加湿はバブリングにより行った。

測定項目はアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、ジク

ロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1, 3-ブタジエン、及びベンゼンの9項目の他、標準ガスHAPs-J44に含まれる成分についても測定した。

試料採取場所は、岡山県環境保健センター1階第4機器室、同3階旧大気VOC室である。なお、上記と比較するための大気環境濃度として、有害大気汚染モニタリングの長津大気測定局、茂平大気測定局、（旧）津山地方振興局、玉野市日比市民センター4局の測定値の平均値を用いた。

大気試料の採取・分析は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>2),3)</sup>に基づく方法で原則実施した。即ち、大気環境及び第4機器室の大気VOC分析装置移設前はキャニスターを用い減圧採取装置により採取（24時間）した。しかしながら、大気VOC分析装置一式が移設される前の旧大気VOC室や、装置移設後の第4機器室については大気濃縮装置に直接採取（80秒間）した。（表2）

表2 調査期間及び空気採取方法

期間	空気採取方法		
	大気環境	1F 第4機器室	3F 旧大気VOC室
H12.4- H14.3	キャニスター		直接採取
H14.4- H15.3	キャニスター	キャニスター	直接採取
H15.8- H15.12	キャニスター	キャニスター	直接採取
H16.1- H16.3	キャニスター	直接採取	キャニスター

### 4 結果

大気中VOC濃度を、VOC分析装置一式が設置されていた旧大気VOC室（3階）、及び現在設置されている第4機器室（1階）において毎月1回測定し、大気環境調査結果と比較した。また、平成15年3月に第4機器室内のVOC濃度分布を調査した。

#### 4-1 経月変動から観察される高濃度ピーク

旧大気VOC室では、平成12～15年度、第4機器室では平成13年2～3月及び平成14～15年度について調査した。大気環境に比べ室内濃度が特に高い、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムについて毎月の分析値を図1に示した。

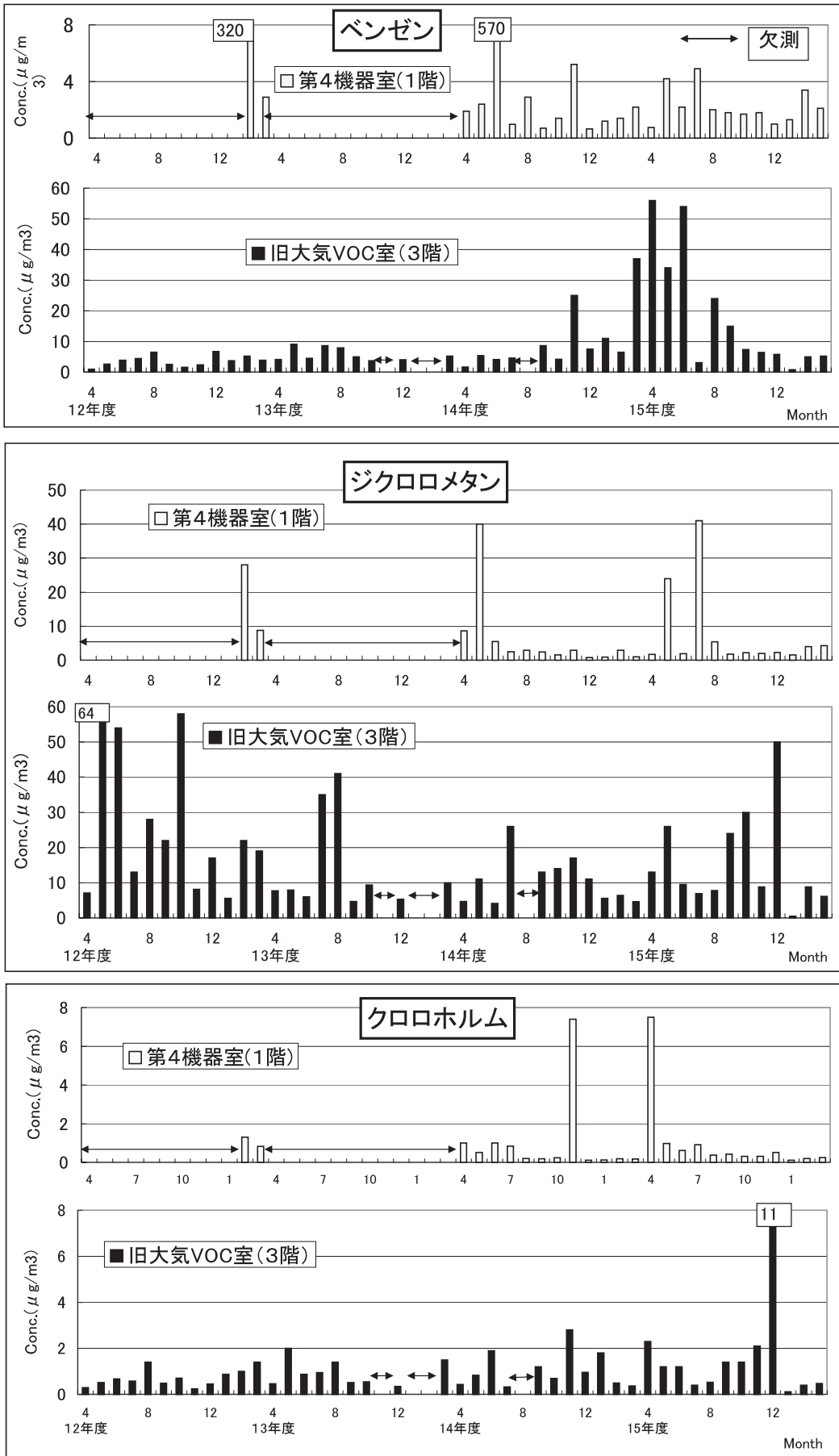


図1 機器分析室内 VOC 経月変動

#### 4-1-1 ベンゼン

旧大気 VOC 室で濃度は、ほぼ  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$  前後で推移していたが、平成14年11月、平成15年3月～6月及び平成15年8月に  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  を越す高濃度ピークがみられた。 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超す高濃度ピークは平成15年度前半に集中し、特に4月と6月は  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した。

第4機器室では、ほぼ  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  前後で推移したが、平成13年2月と平成14年6月各々  $320,570\mu\text{g}/\text{m}^3$  の極めて高いレベルの濃度が観測された。上記2室間のピーク出現月には明らかな関連は見いだせなかった。

#### 4-1-2 ジクロロメタン

旧大気 VOC 室では、ベンゼンやクロロホルムより多くの高濃度ピークがみられた。 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超すピークは、平成12年度特に多い傾向にあり3回、平成15年度は1回であった。第4機器室ではほぼ  $3\mu\text{g}/\text{m}^3$  前後で推移したが、測定期間中の高濃度ピーク数は少なく平成14～15年度で  $30\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上は2回であった。上記2室間の関連は小さかった。

#### 4-1-3 クロロホルム

$4\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上のピークは、旧大気 VOC 室で平成15年12月に1回、第4機器室で平成14年11月、平成15年4月の2回観測された。なお、第4機器室で観測された月は、旧大気 VOC 室でも  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の比較的高いピークが観測された。

#### 4-2 VOC (9項目) の中央値 (メジアン)

測定値には、時に極めて高濃度のピークが混在していたため、項目や測定場所間の比較等には平均値は適さない。そこで平成14～15年度における VOC 濃度の中央値 (メジアン) を算出し、大気環境、旧大気 VOC 室 (3階)、第4機器室 (1階) の値を図2に示した。

中央値の最も高い項目はジクロロメタン、ベンゼン、次いでクロロホルムが続いた。旧大気 VOC 室は、第4機器室よりジクロロメタン、ベンゼン及びクロロホルムにおいて3～4倍の高い値を示し各々  $9.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.96\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。第4機器室

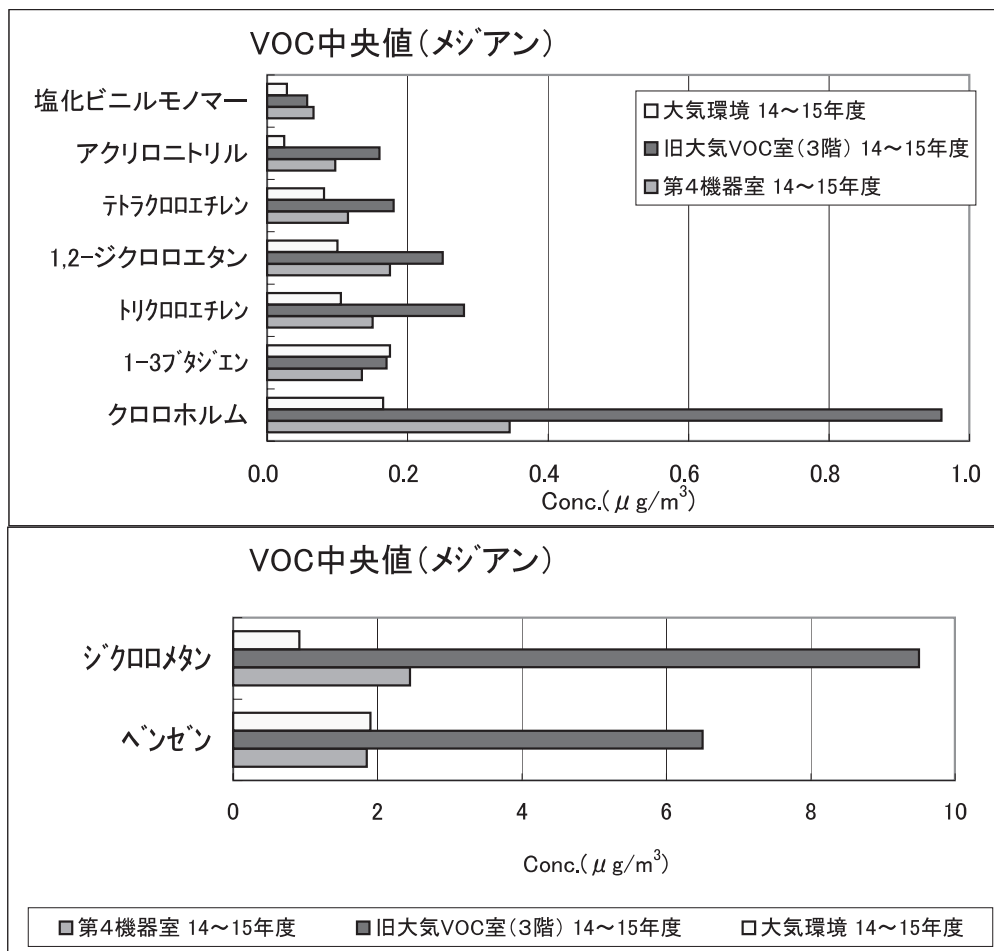


図2 VOC 濃度中央値 平成14～15年度

は大気環境に対しジクロロメタン、クロロホルム、アクリロニトリルにおいて約2倍、ベンゼンでは同等の中央値となった。旧大気 VOC 室では、上記3者に続き、トリクロロエチレン、1, 2-ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、1-3ブタジエン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマーの濃度順となり、0.05~0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲に位置した。

総じて、中央値の項目別濃度順は、概ね大気環境での濃度順と同じであった。

#### 4-3 測定場所別の濃度出現頻度

平成14~15年度、大気環境、旧大気 VOC 室（3階）、第4機器室（1階）について VOC 濃度出現頻度を調査し図3-1、図3-2、図3-3に示した。

ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムは、大気環境濃度に対し第4機器室が若干高濃度側に分布したが、旧大気 VOC 室ではそれをさらに上まわる高濃度側に頻度があり、大気環境とは明確に異なる分布となった（図3-1）。アクリロニトリルについても上

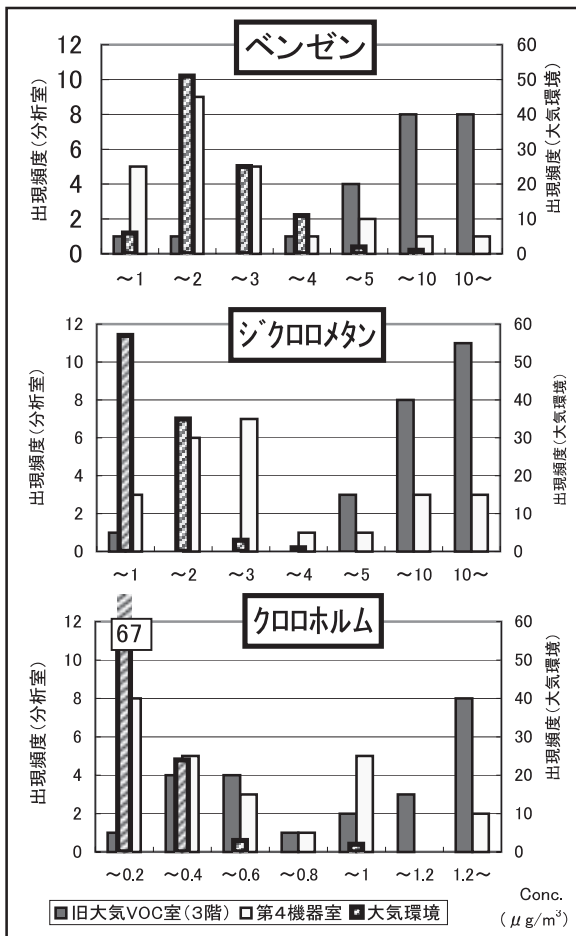


図3-1 VOC濃度出現頻度（平成14~15年度）

記同様のことが言えた。これに対し、1-3ブタジエン、塩化ビニルモノマーではアクリロニトリル程明瞭な差はなかった（図3-2、図3-3）。

ジクロロメタンは、大気環境が1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に最頻値があるのに対し、旧大気 VOC 室はほとんどの測定値が4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度側に分布し最頻値は10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であった。

クロロホルムは、大気環境が0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に最頻値を示したが、室内では0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近辺を極小とする2山分布を示し、旧大気 VOC 室の最頻値は1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であった。

ベンゼンは、大気環境と第4機器室で最頻度値1~2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。旧大気 VOC 室では5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上に最頻値がみられ、前者とは異なる頻度分布となった（図3-1）。

トリクロロエチレン、1, 2-ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、アクリロニトリルは類似の濃度出現頻度分布を示し、大気環境<第4機器室<旧大気 VOC 室の濃度順に頻度値が分布した。1-3ブタジ

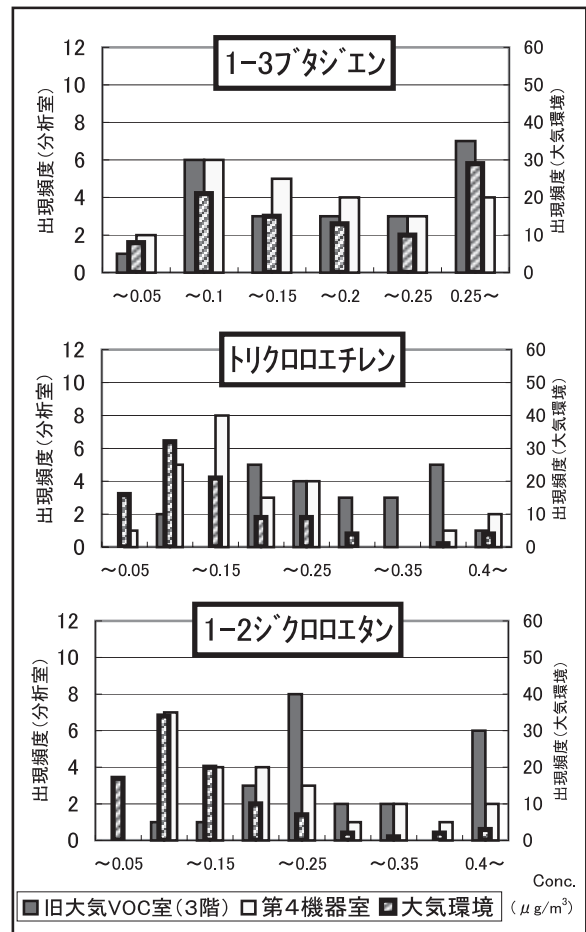


図3-2 VOC濃度出現頻度（平成14~15年度）

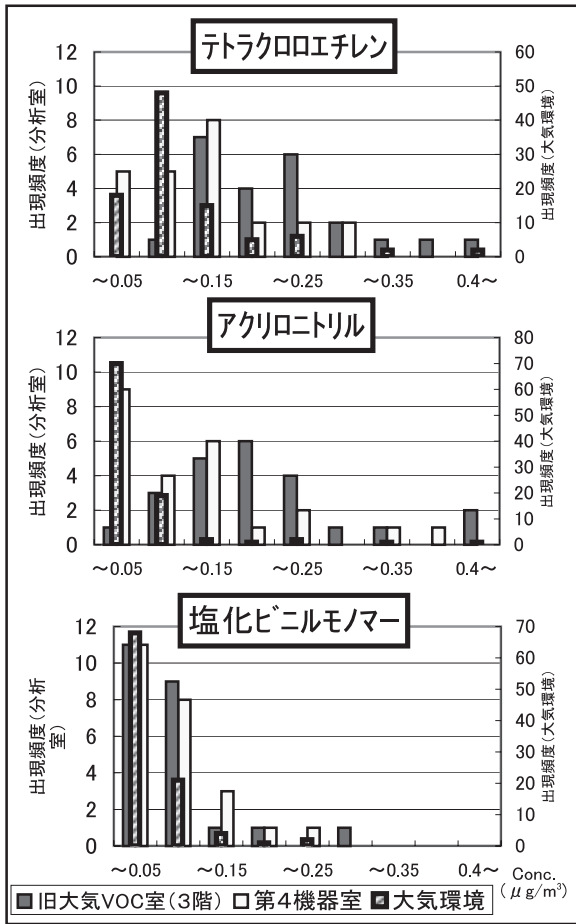


図3-3 VOC濃度出現頻度（平成14～15年度）

エンは、大気環境、第4機器室、旧大気VOC室3者はほぼ同一の分布となった（図3-2、図3-3）。

#### 4-4 第4機器室内における濃度分布

第4機器室内のVOC濃度分布を知るため、平成15年3月にキャニスター法により室内4カ所で24時間サ

ンプリングを実施した。その結果を図4に示す。何れの物質濃度も部屋中央部で最も低く、部屋の隅に設置されていた旧流し台付近が最も高い結果となった。また、廊下に接する二重ドア内側が流し台付近に次いで高い値を示した。

## 5 考察

3階旧大気VOC室及び1階第4機器室でベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムの高濃度ピークが確認できた。特に1階第4機器室で認められた300μg/m³を越すベンゼンピークの要因は、他室からの溶媒侵入等が考えられるが原因は不明である。当所の有機溶媒の使用状況を表3に示した。有機溶媒は主に2階3階で試料前処理に使用されてきた。特にベンゼンは3階で使用されることが多かったが、3階旧大気VOC室で最も多くの高濃度ピークが観測された要因であると考えられた。平成17年4月以降にはベンゼンを溶媒として使用することを原則として止め、余剰のベンゼン試薬を全て処分した。従って17年度以降ベンゼン高濃度ピークは大幅に減少するものと期待される。ジクロロメタンは当所で最も多く使用される有機溶媒である。なかでも、微量化学物質の分析が主な業務である水質第二科は、大量の有機溶媒を扱ってきたが、平成14年度には、別棟のC3施設において、前処理、分析のほとんどを行うようになり、ジクロロメタン等の本庁舎での負荷はかなり少なくなった。このことが14年度以降3階大気VOC室において30μg/m³以上の高濃

年度	保健科学部(新館)			環境科学部(旧館)		C3	別棟
	細菌科 2階	ウイルス科 2階	衛生化学科 3階	大気科 3階	水質一科 2階、3階	水質二科 2階	水質二科 別棟1階平屋 放射能科 別棟1階
H13年度以前	アセトン エーテル クロロホルム	アセトン エタノール メタノール	アセトン n-ヘキサン 酢酸エチル ジクロロメタン	ベンゼン アセトニトリル	n-ヘキサン (2階) ジクロロメタン (3階)	ジクロロメタン トルエン キシレン	トルエン  C3施設へ 移転 ジクロロメタン トルエン キシレン
H14年度以降			(上記に追加) クロロホルム		n-ヘキサン (2,3階)	ジクロロメタン (極少量 数%)	

表3 岡山県環境保健センター内での主な有機溶媒使用状況

度ピークが若干減ってきている要因であると考えられた。しかし、ジクロロメタンは衛生化学科をはじめ広範囲に使用されているため15年度においてもいくつかの高濃度ピークが観測された。クロロホルムは2階、3階で短期間使用されてきた。しかしベンゼン、ジクロロメタンより少ないものの、時に高濃度ピークが現れその影響が認められた。図1から、第4機器室では旧大気VOC室と異なり、平成15年度8月以降高濃度ピークはあまり認められない。これは、表1に示す第4機器室の改造工事の効果も一因であると考えられた。第4機器室内のVOC濃度分布では（図4参照）、何れの物質濃度も部屋中央部で最も低かったが、平成14年度末には、清浄空気吸引システムが稼働し、部屋中央部天井から清浄空気が吹き出たことが反映されたと推察された。流し付近の濃度が高かったことは、下水を通じて溶媒等の影響を受けていたと考えられ、下水からの影響を排除する工事を平成15年8月に実施した。廊下と接する二重ドア内側が流し台付近に次いで高い値を示したが、ドア付近での密閉等の対策は未だ取られていない。従って1階廊下を通じての汚染に対しては今後対策を考えていく必要があると考えられた。

今回の月々の調査は、有害大気汚染物質モニタリング4測定所（二重測定を含む5検体）の検体と同時に分析を実施したため、キャニスターでの処理数に制限

があった。このため、室内調査では、キャニスター採取（24時間）と直接採取（80秒間）の異なる採取法で実施した。両者の比較についてはその一例を表4に示した。ここでは濃度の高い、ベンゼン、ジクロロメタンでキャニスター採取法が直接採取法の約7割の値となった。両者の詳細な比較については今後の課題としたい。

表4 キャニスター法と直接採気法の比較

	A) キャニスター法 (24時間) (H17.4.21-22)	B) 直接採気法 (80秒間) (H17.4.25)	A/B
ベンゼン	2.2( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3.1( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.72
ジクロロメタン	0.76	1.1	0.67

## 6 まとめ

岡山県環境保健センター大気VOC分析機器室内等で、有害大気汚染物質対策調査で実施している揮発性有機化合物（VOC）9項目について月1度の調査を実施した。その結果、項目別濃度順はおおむね大気環境濃度順となったが、時に大気環境濃度の数十～数百倍以上のベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の高濃度ピークが認められた。これらは、他の分析室で使用された有機溶媒の影響を短期的に受けていた可能性が示唆された。その影響は溶媒の使用量の減

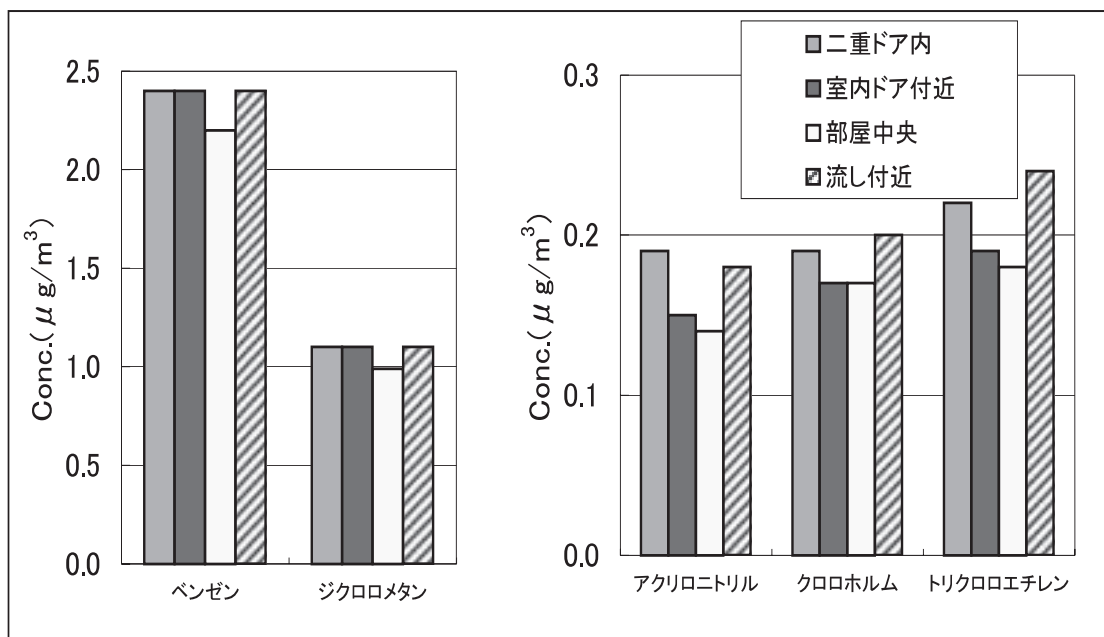


図4 第4機器室内VOC濃度分布（H15.3）



少，ドラフト等の整備，機器分析室での清浄空気導入設備，下水からの空気遮断等によって少なくできる可能性があることが示唆された。

## 文 献

- 1) 杉山広和，小田淳子：キャニスターの洗浄について－大気中揮発性有機化合物分析における操作ブランク値の低減－，第25回環境保全・公害防止研究発表会講演集，77，1998
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課編：有害大気汚染物質測定マニュアル，環境庁大気保全局大気規制課，1997
- 3) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質 測定の実際，財団法人 日本環境衛生センター，2000