

【技術報告】

大気中有害大気汚染物質の長時間 サンプリング方法に関する研究

Studies on sampling methods for volatile organic chemicals(VOC)

長谷川 隆* 浦野 紘平**

Takashi HASEGAWA and Kohei URANO

キーワード：サンプリング、捕集剤、揮発性有機物質

1. はじめに

有害大気汚染物質はその用途、使用形態から、かなりの割合で大気中に放出されているが、これらの物質による大気汚染の実態は十分に把握されていない。また、これらの物質の濃度レベルは直ちに健康影響を生じるものではないとしても、長期間曝露による健康影響が懸念されており、環境庁は健康影響の未然防止を図るため環境基準等の設定および排出抑制のための規制にはいった。

従来の有害大気汚染物質の実態調査は、短期間サンプリング（瞬間、数分間、数時間）によるものが多く、今後の大気汚染の実態や長期間曝露による健康影響などの把握には長期間サンプリング技術（1日、1週間、1ヶ月）の確立が急務となっている。

本研究では、有害大気汚染物質の中で優先取り組み22物質¹⁾のうち、低沸点有機ハロゲン化合物や芳香族炭化水素などの揮発性有機物質の大気環境中濃度を正確に、かつ簡易にモニタリングするための測定方法（24時間連続捕集方法および分析方法）を開発することを目的とした。

これまでサンプリング機材の構成は、捕集管→吸引ポンプ→積算流量計（湿式）の組み合わせが一般的である。従来にはなかった外部電源なしで24時間連続捕集できる積算流量計付試作品ポンプの提供を受け、このポンプの性能評価を行った。また、揮発性有機物質の吸着・脱離性能がともに優れ、かつ長時間使用することを考慮した保持容量が大きい石炭系活性炭の捕集剤の選定を行った。

この研究は、当センターの研究奨励金により実施した。

*（財）日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East
Branch, Japan Environmental Sanitation Center

**横浜国立大学工学部

Laboratory of Safety and Environmental Engineering, Faculty
of Engineering, Yokohama National University

2. 検討方法

2.1 従来の大気中揮発性有機物質の測定方法

大気中揮発性有機物質は従来は図1のような流れで、捕集、前処理、分析を行い、定量されており、長期間曝露による健康影響に対応するために最低24時間の連続サンプリングが可能である測定方法の長所および短所について^{2) 3) 4)}表1に示す。

本研究では、キャニスター法よりも長時間のサンプリングに対応できる固相捕集・溶媒脱離法について検討した。

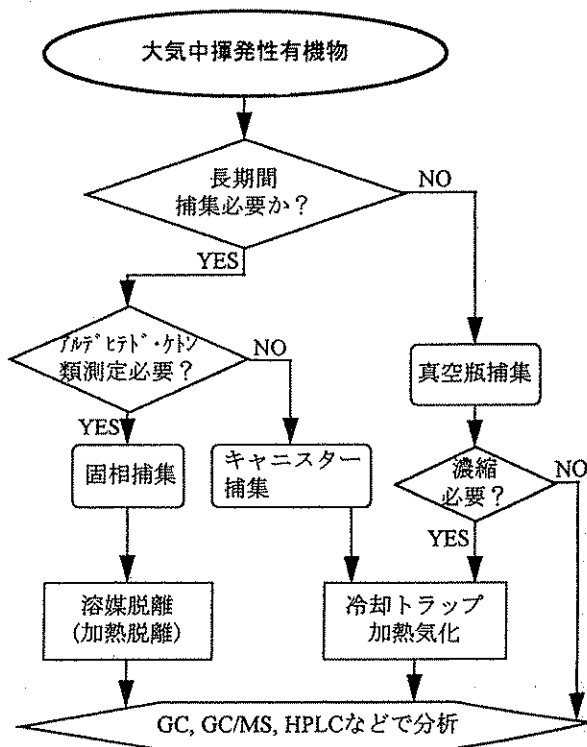


図1 従来の大気中揮発性有機物質の測定方法

表 1 従来の大気中揮発性有機物質の測定方法の特徴

	キャニスター捕集-加熱脱離 GC/MS分析方法	固体吸着-加熱脱離- GC/MS分析法	固体吸着-溶媒脱離- GC/MS分析法
長 所	<ul style="list-style-type: none"> ・24時間平均値算出可能 ・対象物質が限定されない ・容器の再利用が可能 ・測定の自動化が可能 ・再分析が可能 ・低濃度の物質が測定可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・測定の自動化が可能 ・捕集装置の輸送、保管が容易 ・吸着剤の再利用が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・24時間平均値算出可能 ・吸着剤のブランクが少ない ・再分析が可能 ・捕集装置の輸送、保管が容易 ・吸着剤が比較的安価
短 所	<ul style="list-style-type: none"> ・容器などの試料捕集装置が高価 ・前処理導入装置が高価 ・加湿ゼロガスおよび濃度調節装置などが必要 ・容器洗浄のための装置が必要 ・容器の輸送、保管に大きな場所が必要 	<ul style="list-style-type: none"> ・吸着容量により24時間平均値算不可能 ・対象物質により吸着剤の選定が必要 ・前処理導入装置が高価 ・再測定ができない ・吸着剤のブランク値が高い ・低濃度の物質の定量が困難 	<ul style="list-style-type: none"> ・測定の自動化が不可能 ・極低濃度の物質の定量は困難

2.2 大気捕集用小型ポンプ試作品

最適な捕集剤とポンプシステムがあれば、長時間のサンプリングに対応できる固相捕集・溶媒脱離法が他の測定方法より優れた方法となる。このためには、大気捕集用小型ポンプには以下のような条件が求められる。

1) 安定した流量が得られること。

2) 正確な積算流量が求められること。

3) 交流電源なしで24時間以上通気できること。

4) 小型で運搬が容易であること。

5) 安価であること。

使用した大気捕集用小型ポンプ試作品の仕様を表2に示す。

表 2 大気捕集用小型ポンプ試作品

エアーポンプ	ダイヤフラム式
瞬時流量測定範囲	30~300ml/min
流量温度補正	瞬時時流および積算流量自動温度補正 (20℃換算)
ゼロ流量校正	エアーポンプ停止で自動流量ゼロ調整
ガス採取モード	
タイマーモード	タイマー設定時間でエアーポンプ自動停止、積算流量表示
定体積モード	設定体積でエアーポンプ自動停止、吸引時間表示
表示	
表示器	液晶デジタル表示
瞬時流量	ml/min 最小目盛 1ml
積算流量	0.00~9.99ℓ 最小目盛 0.01ℓ
	10.0~99.0ℓ 最小目盛 0.1ℓ
	100~999ℓ 最小目盛 1ℓ
吸引時間表示	時間 分 最小目盛 1分
定流量機能	初期設定流量維持回路内蔵
瞬時流量測定精度	±5%以内 (瞬時流量60ml/min以上)
積算流量測定精度	±5%以内 (瞬時流量60ml/min以上)
連続使用時間	電池電源で約30時間 (大気環境用)
標準使用温度範囲	5~35℃ (-5~40℃使用可)
電源	ニッケル水素電池 7.2VおよびAC電源
寸法・重量	高さ172・幅150・奥行72mm、重量2.6kg
標準付属品	充電器 (ACアダプター共用) ・防塵フィルター

2.3 捕集剤

ポンプシステムと同様に最適な捕集剤があれば、長時間のサンプリングに対応できる固相捕集・溶媒脱離法が他の測定方法より優れた方法となる。このためには、大気中揮発性有機物質の捕集剤には以下のような条件が求められる。

- 1) 十分な吸着容量を有すること。
- 2) 吸着速度が速いこと。
- 3) 容易に確実に脱離できること。

従来の捕集剤である多孔質高分子吸着剤やグラファイトカーボンでは、大気中の低濃度の揮発性有機物に対する吸着容量が小さく、濃縮率を高くすることができない。一方、ヤシ殻活性炭では、吸着容量は大きい、脱離性が悪いことが問題である。そこで、本研究では、大気中揮発性有機物質に対して、吸着容量が高く、かつ脱離性も良い特殊な石炭系活性炭を使用した。試験に用いた捕集剤を、表3に示す。三菱化学株式会社製活性炭（以下CQSと略す）は、ヤシ殻系活性炭（吸着性はよいが脱離性の悪い）に対し大きな孔を多くすることによって吸着性能を低下させずに脱離性能を向上させた石炭系活性炭である。柴田科学機器工業株式会社製チャコールチューブ（ヤシ殻系活性炭）およびスペルコ社製Carbosievé G（カーボンモレキュラシーブ）は、国内の作業環境におけるトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの有機塩素化合物の捕集剤として一般に用いられている。スペルコ社製Carboxen-564、Carboxen-1000もカーボンモレキュラシーブであり、Carboxen-564はC₂～C₆の多くの揮発性有機物質の捕集、測定に用いられている。Carboxen-1000

は、Carboxen-564よりも表面積および破過容量が大きくなっている。これらのカーボンモレキュラシーブは、脱離性はよいが吸着容量は小さいと言われている。

本研究で使用した捕集剤は、約300gのCQSを純水で4回傾斜洗浄し、150℃で6時間乾燥させ、その後、180℃で60分純窒素（約70ml/min/g-AC）により通気精製したものを、外径7mm、内径5mm、長さ11cmのパイレックスガラス（重量0.6g、長さにして約70mm）に充填したものを使用した。

2.4 捕集管（CQS充填）の吸着・脱離性能

捕集管（CQS充填）の吸着・脱離性能を見るために、測定対象物質の標準ガスを発生させて捕集管に吸着・脱離させ、回収率の確認を行った。標準ガスは標準ガス発生装置（ガステック社製パーミエーター）により発生させた。すなわち、コンプレッサーにより吸引された室外気を、フィルター、ドライヤー、シリカゲルおよび活性炭に通気することにより、除湿、精製したゼロガスを作成し、標準ガス発生装置に通気した。このとき、ゼロガスにブランクがないことを確認して使用した。標準ガス発生装置に測定対象物質のディフュージョンチューブあるいはパーミティカルチューブを入れ、発生ガスが安定したら、捕集剤を接続し、大気捕集用小型ポンプによって一定流量で吸引し、吸着させた。このときの脱離液中対象物質の絶対量と標準ガス発生装置より発生させた測定対象物質絶対量（重量測定で確認）との比較により吸着・脱離における回収率を算出した。

2.5 分析条件

捕集管で捕集した大気中の揮発性有機物質を一括分析するために、GC/MSで分離・定量した。低沸点の脱離溶媒を用いると溶媒ピークが最初に検出されるため、分析条件を多少変更しても保持時間の短い物質の定量が難しい。また、中沸点の脱離溶媒を用いると溶媒ピークが測定対象物質ピークを検出しているときに溶出されるため、ピークが重ならないようにすることはもちろん、溶媒ピーク検出後のベースラインの安定性も考慮しなければならない。これらより、脱離溶媒としてn-デカンを用いることとし、その時の分析条件を表4に示す。GC/MSは島津製作所製QP-5000を用い、分離カラムにはJ & W Scientific社製のDB-624を用いた。また、溶媒の影響によ

表3 試験に用いた捕集剤

		CQS	チャコール チューブ	Carboxen-1000
粒径 (メッシュ)		28/60	20/40	45/60
カラム直径	外径 (mm)	7	8	7
	内径 (mm)	5	6	5
充填重量 (mg)		600	600	600
充填長さ (mm)		70	55	50
価 格 (円/g)		未定	380	2,580

a) 市販カラムとしての充填量からの計算値

るピークの歪みを小さくするためミドルボアークラムを使用した。

3. 結果および考察

3.1 大気捕集用小型ポンプの指示流量精度

図2のように吸引口に石膜流量計により校正した面積式流量計 (30~300m³/分) を接続し、面積式流量計での標準流量とポンプの指示流量との関係を調べた結果を、表5に示す。30~300m³/分の必要流量範囲では、ポンプ指示流量と面

積式流量計での標準流量との誤差は±3%程度であり、十分な精度を持っていることが確認された。

図3のように吸引口に湿式ガスメータを接続し、流量200m³/minで24時間連続通気したときの湿式ガスメータでの積算流量とポンプの指示積算流量との関係を表6に示す。連続24時間通気では、湿式ガスメータとポンプの積算流量との誤差は±1.4%であり、十分な精度であることが確認された。

表4 GC/MS分析条件

カラム	J & W Scientific社製DB-624 内径0.32mm×長さ60m、膜厚1.8 μ m
カラム温度	50 $^{\circ}$ C (0.2min) ~ 120 $^{\circ}$ C ~ 180 $^{\circ}$ C (3min) (10 $^{\circ}$ C/min昇温) (5 $^{\circ}$ C/min昇温)
導入口温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 27m ³ /min
スプリット比	10
試料注入量	2 μ l
イオン化電圧	70eV
イオン化法	電子衝撃イオン化法

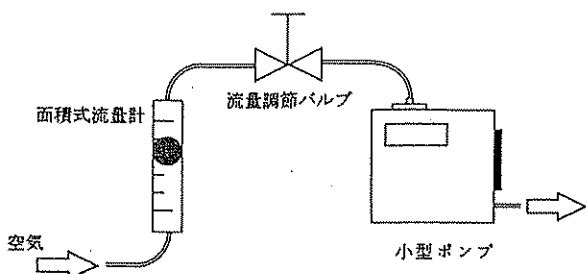


図2 瞬時流量指示精度の試験装置

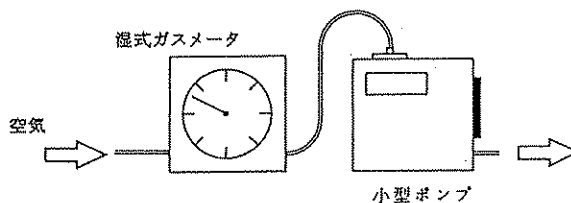


図3 積算流量指示精度の試験装置

表5 指示流量精度

標準流量 (m ³ /min)	指示流量 (m ³ /min)			±誤差 (%)
	ポンプ1	ポンプ2	ポンプ3	
290	293	283	292	2.4
250	251	246	256	2.4
200	200	200	200	0.0
150	150	148	148	1.3
100	100	100	97	3.0
75	77	77	74	2.7
50	51	51	50	2.0
40	40	40	40	0.0
30	30	30	30	0.0

表6 積算流量精度

経過時間 (時間 分)	湿式ガスメータ (m^3)	指示積算流量 (m^3)	±誤差 (%)
15	3.09	3.15	1.9
26	5.46	5.57	2.0
2 : 38	30.9	31.3	1.3
5 : 21	62.6	64.4	2.9
7 : 45	91.7	93.4	1.9
10 : 30	125	126	0.8
15 : 38	188	187	0.5
18 : 58	232	227	2.2
20 : 59	255	252	1.2
24 : 00	291	287	1.4

3.2 捕集剤の吸着・脱離性能

捕集剤の吸着・脱離性能を見るために、測定対象物質の標準ガスを発生させて捕集剤に吸着・脱離させた回収率の結果を表7に示す。また、ベンゼン等の物質について捕集剤の違いによる回収率の結果を表8に示す。捕集剤の吸着捕集において湿度の影響が現れるので、湿度の有無についても検討した。CQSでは十分な回収率が得られているが、チャコールチューブは脱離しにくく、Carboxen-1000は吸着容量が足りないため回収率が低かった。

3.3 大気中揮発性有機物質の実態調査

以上の結果から、本研究で使用した大気捕集用ポンプと活性炭CQS充填カラムを用いれば様々な大気中揮発性有機物質を容易に測定できることがわかった。そこで、一般環境の横浜市保土ヶ谷区常盤台で捕集を行ってみた。この周辺は緑の多い住宅街であるが、周辺には化学系の研究施設があり、東約600mには国道1号線が通っている。比較対象地域として国道1号に隣接する横浜市保土ヶ谷区岡沢町を選定し、捕集を行った。サンプリングは定流量で連続24時間捕集を行い、積算流量として約0.33 m^3 程度捕集した。実態調査結果を表9に示す。

表7 CQS捕集剤による標準ガス回収率

測定対象物質	(単位: %)	
	湿度	0%
フロン11	108	102
フロン113	106	99
1,1-ジクロロエチレン	105	105
ジクロロメタン	97	100
アクリロニトリル	94	92
trans-ジクロロエチレン	95	94
cis-ジクロロエチレン	106	103
クロロホルム	113	103
1,1,1-トリクロロエタン	107	109
四塩化炭素	97	97
1,2-ジクロロエチレン	106	107
ベンゼン	103	94
トリクロロエチレン	108	100
1,2-ジクロロプロパン	103	100
cis-1,3-ジクロロプロペン	92	82
トルエン	93	95
trans-1,3-ジクロロプロペン	108	109
1,1,2-トリクロロエタン	103	97
N-ニトロソジメチルアミン	96	94
テトラクロロエチレン	95	101
エチルベンゼン	79	70
m-キシレン	89	72
p-キシレン	93	91
o-キシレン	98	95
p-ジクロロベンゼン	85	81

表8 捕集剤による標準ガス回収率 (単位: %)

測定対象物質	捕集剤名 湿度	CQS		チャコールチューブ		Carboxen-1000	
		0%	81%	0%	81%	0%	81%
クロロホルム		113	103	102	79	56	49
ベンゼン		103	94	53	4	46	40
トリクロロエチレン		108	100	73	25	45	39
テトラクロロエチレン		95	101	34	11	19	17

道路近傍である岡沢は移動発生源由来のベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼンが高い傾向を示した。そのほかにもアクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタンが高く、常盤台は化学系の研究所施設が近くにあるためクロロホルムが高かった。現行の環境基準と比較するとベンゼンにおいては環境基準が3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるから、岡沢で約7倍、常盤台で約3倍となっていた。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは環境基準以下であることが分かった。

表9 大気中揮発性有機物質の実態調査結果

揮発性有機物質	(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	岡沢	常盤台
アクリロニトリル	0.65	0.25
クロロホルム	1.1	2.2
1,2-ジクロロエタン	0.60	0.32
ジクロロメタン	1.2	1.0
1,1,2-トリクロロエタン	0.97	0.43
テトラクロロエチレン	3.7	3.1
トリクロロエチレン	7.9	8.0
ベンゼン	2.1	1.0
トルエン	9.3	6.4
エチルベンゼン	2.0	1.5
m, p-キシレン	3.5	2.3
o-キシレン	1.3	8.1

謝 辞

本研究は、財団法人日本環境衛生センター研究奨励金受給研究をとりまとめたものである。ご協力いただいた横浜国立大学工学部物質工学科環境安全工学研究室の関係各位に感謝いたします。

要 約

本研究では、様々な大気中揮発性有機物質による大気汚染の実態や長期間曝露による健康影響などの把握のために、正確、かつ簡易な大気中揮発性有機物質の長期間測定方法の開発を行うことを目的として、24時間連続大気捕集用小型ポンプと高性能活性炭カラムを採用し、捕集方法および測定方法の最適化について検討を行い、以下の知見が得られた。

1. 試作品大気捕集用小型ポンプの採用

1) 石鹸膜流量計により校正した面積式流量計を接続し、標準流量とポンプ指示流量との誤差は±3%程度であり、十分な精度を持っていることが分かった。

2) このポンプは、24時間捕集に必要な30~300ml/minの流量が定流量機能内蔵により安定して得られること、自動温度補正した瞬時流量と積算流量が表示できること、電池電源（充電式）で30時間連続捕集でき、かつ商業電源（交流）でも利用できること、設定時間または設定積算流量でポンプが自動停止できることなど、従来の市販ポンプには無い機能を持っている。

2. 捕集剤の選定

1) 本研究では揮発性有機物質の脱離性が悪くな

る1.5nm以下の径の細孔が少なく、1.5~2.5nmの径の孔を最も多くもつ高性能特殊活性炭（石炭系）CQSを捕集剤として選定した。

2) CQSの精製方法は、約300gの活性炭を純水で4回傾斜洗浄し、150°Cで6時間乾燥させ、180°Cで60分純窒素（約70ml/min/g-AC）により通気精製を行い、密閉保存することにより高性能な捕集剤として機能することが分かった。

3. 実態調査

1) 以上の結果から大気捕集用小型ポンプおよびCQS捕集剤を使用すれば、大気中の揮発性有機物質を正確かつ容易に測定できることが分かったので横浜の岡沢と常盤台における大気中揮発性有機物質の測定を行ってみた。測定結果は、ベンゼンでは環境基準と比較すると、岡沢で約7倍、常盤台で約3倍であった。また、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは環境基準以下であることが分かった。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局資料
- 2) 環境庁大気保全局監修（1995）、財団法人日本環境衛生センター、大気中の有害物質の現状と今後の対策
- 3) 福永徳人：大気中有害有機物分析の為の捕集用吸着剤とその使用法、第212回GC研究会特別講演会「空気中の揮発性有機物のGC分析」
- 4) 川本克也、浦野紘平（1987）、大気中の有機ハロゲン化合物の長期間モニタリングのための捕集方法、日本化学会誌、pp1746-1752