

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)測定

～サンプリングレートの簡易試算～

榎本 佳泰, 木村 淳子, 久保田 光, 竹本 光義, 大原 俊彦

Atmospheric Volatile Organic Compounds Measurement by Passive Sampler

～ Estimation of Sampling Rate ～

MAKIMOTO YOSHIYASU, KIMURA JUNKO, KUBOTA AKIRA, TAKEMOTO MITSUYOSHI and OHARA TOSHIHIKO

(received : December 3, 2020)

大気環境中の揮発性有機化合物 (VOCs) 測定にパッシブサンプラーを活用するためには、測定物質ごとのサンプリングレート (SR) が必要だが、精確な SR を求めるには大がかりな設備が必要である。より簡易に SR を得るため、スチール製書架をチャンバーとして使い、VOCs 溶液を揮発、拡散させた条件下でパッシブサンプリングとポンプ吸引による捕集管吸着 (アクティブサンプリング) により並行測定を行い、両者の比較から SR を試算した。市販の VOCs 混合標準液、あるいは PRTR 対象物質に対し、SR の試算を行ったところ、製品記載値や理論計算値と良好に合致しており、環境モニタリングに活用可能と考えられた。また、従来法に比べて短時間で SR を得ることが可能であった。

Key words : 揮発性有機化合物, パッシブサンプラー, サンプリングレート

緒 言

大気中の揮発性有機化合物 (VOCs) を測定する方法としては、有害大気汚染物質測定方法マニュアル [1] に記載のある容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法等が一般的であるが、筆者らはより簡便に VOCs を測定可能な方法として、試料採取にパッシブサンプラーを用いる方法 (パッシブ法) について検討し、既報 [2] に示した。パッシブサンプラーは気体の分子拡散を利用した小型の捕集材であり、ポンプ等の動力が不要で分析操作も簡易なため、多検体処理時の省力化が可能であった。しかし、吸着物質から大気中濃度を求めるためには測定物質ごとのサンプリングレート (SR) が必要なることが問題となる。

今回使用したパッシブサンプラーでは、一部の物質の SR が製品取扱説明書等 [3, 4] に示されているが、環境調査に使用するためにはモニタリング対象物質やその関連物質を含め広く SR を把握しておくことが重要である。

SR を求める方法は JIS A 1969 [5] に示されているが、大型の曝露チャンバーやガス条件の制御装置とい

った大がかりな設備が必要である。より簡便に SR を求めるため、石坂ら [6] は市販のガラス製デシケータを活用した試験装置による方法を提案しているが、それでも小型のガス発生装置や流量調節器等は必要であり、実施するのは簡単ではない。

そこで、さらに簡易に SR を得るためにチャンバーとしてスチール製書架を使い、この中で VOCs 溶液を揮発、拡散させておき、パッシブ法とポンプ吸引による捕集管吸着 (アクティブ法) により並行測定を行い、SR の算出を試みたので報告する。

方 法

1 試薬及び分析装置等

パッシブサンプラーは柴田科学製のパッシブガストューブ (有機溶剤用) を用いた。構造を図 1 に示す。

捕集管は SUPELCO 製の ORBO-91L を用いた。

抽出溶媒は富士フィルム和光純薬製の二硫化炭素 (作業環境測定用) を用いた。

VOCs 標準液は関東化学製の揮発性有機化合物 23 種混合標準液を用いた。

PRTR 対象物質は富士フィルム和光純薬製の N,N-

ジメチルホルムアミド(特級), N,N-ジメチルアセトアミド(特級), アクリル酸n-ブチル(特級)及びメタクリル酸n-ブチル(一級)の4物質を用いた。

内部標準物質は関東化学製の内部標準混合原液2 (VOC分析用)を抽出溶媒で50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製して用いた。

アクティブ法におけるポンプはジーエルサイエンス製のSP209-1000Dualを用いた。

ガスクロマトグラフ-質量分析装置(GC/MS)は島津製作所製のGCMS-TQ8050を用いた。

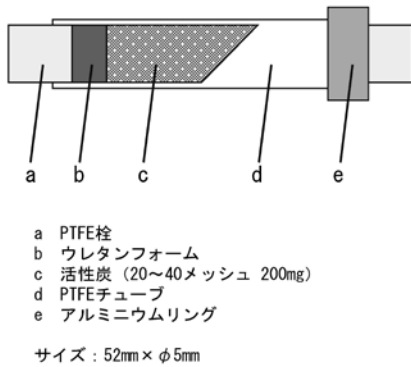


図1 パッシブサンプラーの構造

2 試料採取操作

チャンバーは一般に使用されているスチール製, 前面ガラス張りの書架を用いた。隙間部分はアルミホイルで目張りし, 幅86cm, 高さ56cm, 奥行き34cm(容積164L)の空間を作製した。チャンバーの寸法と器材の設置位置を図2に示す。専用の装置でないため, 完全な密閉構造ではない。チャンバーはドラフトの近傍で使用し, 室温は20 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。

(1) VOCs23種混合標準液を用いた並行測定 I

図2の位置関係となるように, パッシブサンプラー, 捕集管の開口部及びシャーレ(ガラス製, 直径15cm)を設置した。パッシブサンプラーと捕集管はシャーレから等距離としたが, VOCs濃度の空間分布を知る目

的でパッシブサンプラーをさらに2個, A点から左右に15cm離れたB点, C点に設置した。シャーレ上に23種混合標準液1mLを滴下し, チャンバーの戸を閉め, ポンプを100mL/minで吸引開始した。60minの曝露の後, パッシブサンプラー及び捕集管を回収した。

(2) VOCs23種混合標準液を用いた並行測定 II

上記(1)と同様の試験を行った。パッシブサンプラーは同じく3個設置したが, 左右方向ではなく上下方向に15cm離れたD点, E点に設置した。

(3) PRTR対象物質を用いた並行測定

N,N-ジメチルホルムアミド, N,N-ジメチルアセトアミド, アクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸n-ブチルを用いてVOCs23種混合標準液と同様に試験を行った。標準物質をメタノールで各1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように調製し, シャーレ上に1mL滴下した。パッシブサンプラーはA点に1個のみ設置した。試験は2回実施した。

3 試料処理操作

試料採取後, 直ちに抽出を行った。パッシブサンプラーは, サンプラー内の活性炭全量をバイアルびんに移し替え, 二硫化炭素2mLを加えた。10分おきに軽く振とうしながら1時間静置抽出した後, 内部標準液40 μL を加え, 上澄みを分取したものを分析試料とした。捕集管は二硫化炭素1.5mL, 内部標準液30 μL とし, 同様の処理を行った。検量線用の標準液は1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液から抽出溶媒で希釈調製し, 1mLに対して内部標準液20 μL を添加した。

処理した試料はGC/MSにより測定を行い, 内部標準法により濃度を求めた。測定条件は表1に, 物質の保持時間, 定量イオン, 使用した内部標準物質は表2に示した。アクティブ法は吸引量を用いてチャンバー中のVOCs濃度を算出した。パッシブ法は取扱説明書[3]にSR [$\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{min})$]記載のある14物質について, 吸着量 [μg]とSRからVOCs濃度を算出した。

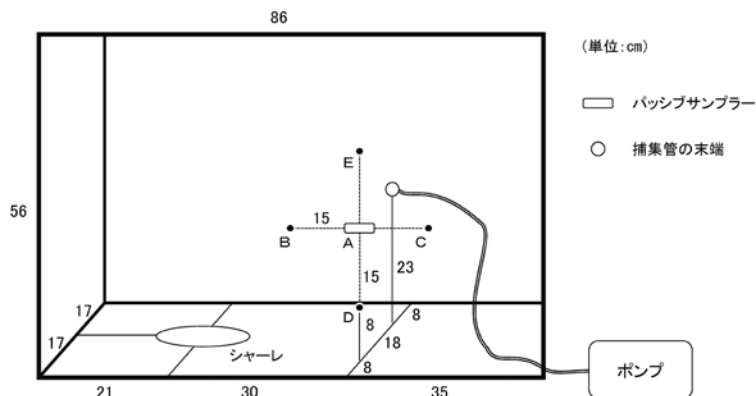


図2 チャンバー寸法及び器材設置位置

4 並行測定から算出したSRの評価

並行測定の結果から、アクティブ法によって得られたVOCs濃度とパッシブサンプラーへの吸着量をもとにSRを算出した。得られたSRについて、取扱説明書にSR記載がある物質は比較を行った。記載のない物質は、物性値から計算によって求めた理論SRと比較を行った。

理論SR [$\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{min})$] は以下①～③の手順によって求めた。

①SR算出式の確認

光崎ら [7] によるとSRは

$$SR = 60 \times A \times D_{12} / Z$$

SR：サンプリングレート [mL/min]

A：有効拡散面積 [cm^2]

D_{12} ：空気中における対象物質の拡散係数 [cm^2/sec]

Z：拡散距離 [cm]

で表される。AとZはパッシブサンプラーに固有の物性値であるため、SRは D_{12} に比例する。光崎らの報告中、今回使用したパッシブサンプラーはSPVと称されると考えられる。SPV使用時のベンゼン、トルエン、キシレンについて計算が行われており(23°C)、うちベンゼンの $D_{12} = 0.0897$, SR = 57.38から(1)式を得る。

$$SR = 640 \times D_{12} \tag{1}$$

表1 GC/MS測定条件

装置	島津製作所 GCMS-TQ8050
カラム	InertCap AQUATIC (ジーエルサイエンス 60m, 0.32mm, 1.40 μm)
昇温条件	35°C (5min) -5°C /min-150°C (3min) -20°C /min - 220°C (5min)
キャリアガス	He 1.9mL/min
注入量	2 μL
スプリット比	2.0
走査範囲	m/z 31 ~ 300 (Scan mode)

表2 GC/MS解析条件

	保持時間 (min)	定量イオン m/z	内部標準 物質
1,1-ジクロロエチレン	6.78	61	1
ジクロロメタン	-	84	1
trans-1,2-ジクロロエチレン	8.68	61	1
cis-1,2-ジクロロエチレン	10.86	61	1
クロロホルム	11.28	83	1
1,1,1-トリクロロエタン	12.12	97	1
四塩化炭素	12.83	117	1
1,2-ジクロロエタン	13.32	62	1
ベンゼン	13.36	78	1
トリクロロエチレン	14.77	130	1
1,2-ジクロロプロパン	15.18	63	1
ジクロロプロモメタン	15.94	83	1
cis-1,3-ジクロロプロペン	17.23	75	1
トルエン	18.14	91	1
trans-1,3-ジクロロプロペン	18.63	75	1
1,1,2-トリクロロエタン	19.08	97	2
テトラクロロエチレン	19.76	166	2
クロロジプロモメタン	20.64	129	2
m,p-キシレン	22.53	91	2
o-キシレン	23.75	91	2
プロモホルム	25.16	173	2
p-ジクロロベンゼン	29.17	146	2
N,N-ジメチルホルムアミド	21.83	73	2
アクリル酸n-ブチル	23.26	55	2
N,N-ジメチルアセトアミド	25.17	87	2
メタクリル酸n-ブチル	26.29	69	2
フルオロベンゼン	13.83	96	
p-プロモフルオロベンゼン	25.58	95	

内部標準物質は1：フルオロベンゼン, 2：p-プロモフルオロベンゼンを示す。

②物性値から対象物質の D_{12} を計算

対象物質の D_{12} は(2)式に示す藤田の式[8]から求められる[7].

$$D_{12} = \frac{0.00067 \times T^{1.83}}{\left[(Tc_1/Pc_1)^{1/3} + (Tc_2/Pc_2)^{1/3} \right]^3} \times \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (2)$$

T: 曝露時の温度 [K]

Tc_1 : 空気の臨界温度 [K]

Pc_1 : 空気の臨界圧 [atm]

M_1 : 空気の分子量 [g/mol]

Tc_2 : 対象物質の臨界温度 [K]

Pc_2 : 対象物質の臨界圧 [atm]

M_2 : 対象物質の分子量 [g/mol]

Tc_2 , Pc_2 は化学工学便覧[9]を参照し, 分子の構成元素から臨界定数算出用加算因数を求め, 対象物質の沸点, 分子量と合わせて計算した[7].

(1) (2)式から対象物質のSR [mL/min]を得た.

③単位の換算

ベンゼンについて, 光崎ら及び取扱説明書の値から $SR [\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{min})] = SR [\text{mL}/\text{min}] \times M_2 \times (3.97 \times 10^5)$ の関係を得て, 目的の理論SRを得た.

結果及び考察

1 VOCs23種の結果

(1)濃度比較について

チャンバー中の計算濃度を表3及び図3, 4に示す. 対象物質23種のうち, ジクロロメタンは保持時間が抽出溶媒と重なっており, 定性, 定量できなかつた. また, *m,p*-キシレンはピーク分離できないため, 2物質の平均濃度として扱うこととした.

全体的に1回目の方が高濃度の傾向にあった. 一部, 保持時間の遅い物質では2回目の方が高濃度となるものも見られた. 試験時に室温は一定としたが, 試験開始前の室温は2回目の方が低く, チャンバー自体の温度に差があったため, 物質ごとの物性も反映しつつ揮散状況に差が出た可能性が考えられた.

2測定間の濃度に差が見られた一方で, 各測定ではアクティブ法の結果に対し, パッシブ法A点で1回目96~133%, 2回目88~139%と比較的近い値が得られた.

1回目のパッシブ法A, B, C点の比較では, 発生源であるシャーレに近い方が高値, 遠い方が低値となる傾向を示した. 2回目のA, D, E点の比較では, チャンバーの上方が高値, 下方が低値となる傾向であった. チャンバー中のVOCsは, 試験開始以降, 発生源から徐々に拡散していくと考えられる. 15cm程度の差でも濃度勾配が生じることから, 並行測定を行う際

は比較する捕集管及びパッシブサンプラーを発生源から可能な限り等しい条件の位置に設置することが重要であると考えられた. また, 濃度勾配の度合いは物質によって異なり, 揮散状況に差があることが示唆された.

各サンプラーの吸着による相互影響については, チャンバーの容積164Lに対しポンプ吸引量が6Lであること, さらに1回目のベンゼンを例にとると, シャーレへの滴下量が1000 μg , 捕集管への吸着量が2.2 μg , パッシブサンプラーへの吸着量が各0.9~1.5 μg であることから, チャンバー外への流出を考慮しても影響は小さいと考えられた.

(2)並行測定から算出したSRについて

2回の並行測定から算出したSRと比較対象値を表4に示す. 2測定間で値にやや開きが見られたが, 比較対象値に対する比率は1回目75~133%, 2回目78~139%であった(図5). 誤差の要因としては, 器材設置位置, 温度条件や理論計算の誤差等が考えられるが, 元々パッシブサンプラーは温度, 湿度, 風速等の影響を受けるとされる. 並行測定から得たSRは, 大気中にVOCsが高い濃度水準で存在するか否かのスクリーニング等に活用可能と考えられた.

また, 機器分析に供するまでの時間が2~3時間程度と短時間でSRが得られることから, 事案発生時にSR未知の物質の分析にも対応できる利点があると考えられた.

2 PRTR対象物質の結果

今回, 広島県内で排出量が多い物質[10]の例として, N,N-ジメチルホルムアミド, N,N-ジメチルアセトアミド, アクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸n-ブチル4物質のSR算出を試みた.

N,N-ジメチルホルムアミド, N,N-ジメチルアセトアミドは, 分離ピークがテーリング傾向にあり, 十分な定量感度が得られなかつた. また, アクティブ法, パッシブ法のいずれからでもピーク検出されなかつたため, 本試験条件では比較することができなかつた.

アクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸n-ブチルのアクティブ法による濃度結果, 算出SR, 理論SRを表5に示す. 2測定ともアクリル酸n-ブチルで110%, 99%, メタクリル酸n-ブチルで119%, 109%, と理論値に近いSRとなっており, モニタリング実施に信頼性のあるSRが得られたと考えられる.

なお, 4物質の中で唯一製品SR記載のあるN,N-ジメチルホルムアミドについては, $SR = 0.096$ と今回測定対象とした物質の中でも低い値となっており, 評価するためにはより高濃度での試験が必要であると考えられた.

表3 VOCs23種試験の濃度結果

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	測定 I			測定 II				
	アクティブ法	パッシブ法			アクティブ法	パッシブ法		
		B (左)	A (中)	C (右)		D (下)	A (中)	E (上)
1,1-ジクロロエチレン	393			227				
ジクロロメタン	-			-				
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	400	459	463	339	213	169	187	
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	352			192				
クロロホルム	324	421	376	267	190	173	213	
1,1,1-トリクロロエタン	344	476	445	299	183	162	219	
四塩化炭素	358	482	477	309	177	196	237	
1,2-ジクロロエタン	333	415	370	232	190	155	211	
ベンゼン	369	498	464	303	207	231	264	
トリクロロエチレン	339	472	415	252	188	179	250	
1,2-ジクロロプロパン	302			190				
ジクロロプロモメタン	247			183				
<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	254			188				
トルエン	285	406	313	195	181	174	250	
<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	222			213				
1,1,2-トリクロロエタン	212			266				
テトラクロロエチレン	301	411	328	237	173	169	225	
クロロジプロモメタン	202			280				
<i>m,p</i> -キシレン	216	393	234	161	200	213	278	
<i>o</i> -キシレン	194	375	201	135	210	211	284	
プロモホルム	196			417				
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	157	407	150	108	337	330	426	

m,p-キシレンは2物質の平均濃度

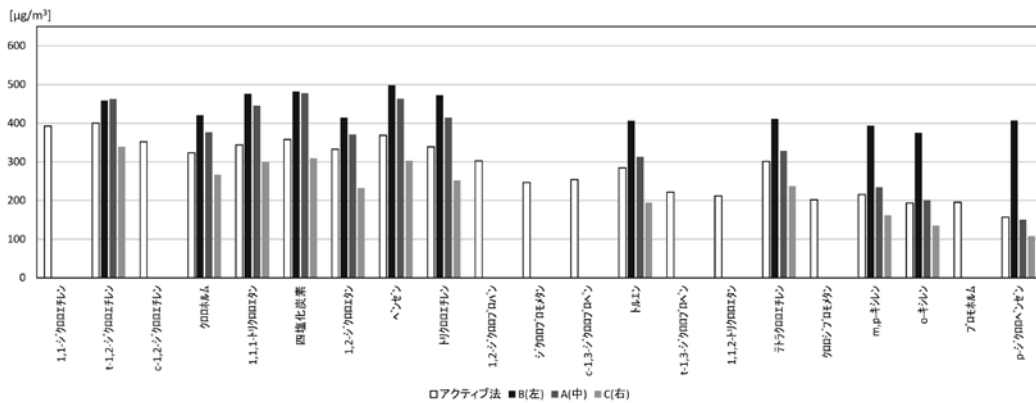


図3 VOCs23種試験の濃度結果(測定 I)

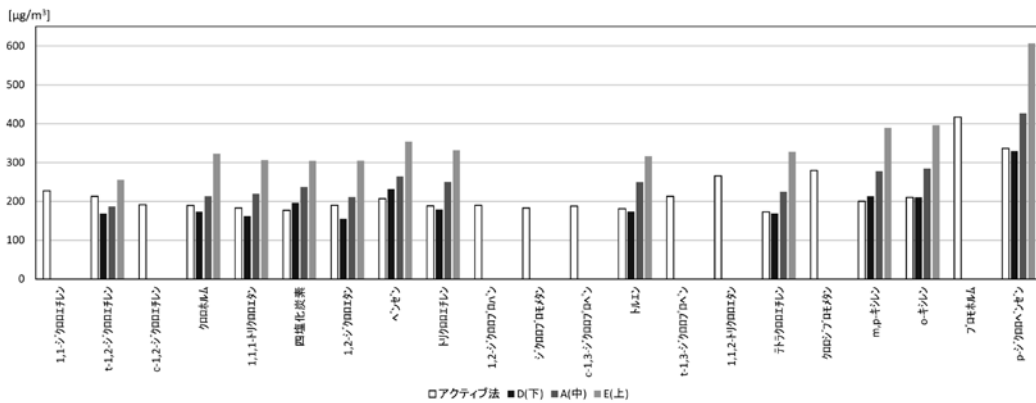


図4 VOCs23種試験の濃度結果(測定 II)

表4 VOCs23種試験から算出したサンプリングレート

	算出値		比較対象値	
	測定 I	測定 II	製品記載	理論計算
1,1-ジクロロエチレン	0.282	0.188		0.242
ジクロロメタン	-	-	0.211	
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.273	0.207	0.236	
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.260	0.233		0.234
クロロホルム	0.280	0.271	0.241	
1,1,1-トリクロロエタン	0.348	0.322	0.269	
四塩化炭素	0.384	0.385	0.288	
1,2-ジクロロエタン	0.241	0.240	0.216	
ベンゼン	0.224	0.227	0.178	
トリクロロエチレン	0.291	0.316	0.238	
1,2-ジクロロプロパン	0.251	0.278		0.228
ジクロロプロモメタン	0.314	0.428		0.377
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.222	0.280		0.225
トルエン	0.198	0.248	0.180	
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.189	0.274		0.225
1,1,2-トリクロロエタン	0.255	0.285		0.265
テトラクロロエチレン	0.331	0.395	0.304	
クロロジプロモメタン	0.341	0.456		0.456
m,p-キシレン	0.202	0.258	0.186	
o-キシレン	0.193	0.251	0.186	
プロモホルム	0.400	0.520		0.525
p-ジクロロベンゼン	0.265	0.351	0.277	

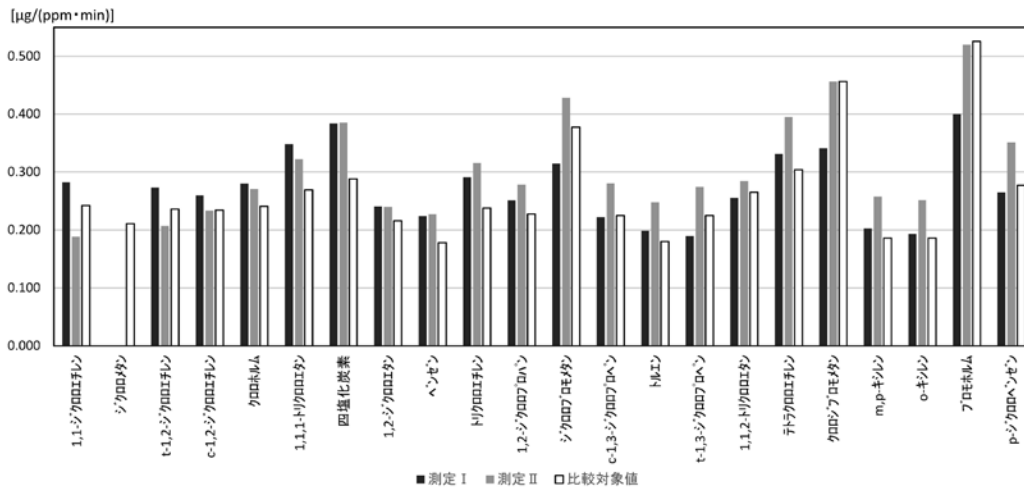


図5 サンプリングレート一覧(算出値及び比較対象値)

表5 PRTR対象物質試験の濃度結果と算出したサンプリングレート

	濃度 (μg/m ³)		サンプリングレート (μg/(ppm・min))		
	測定 I	測定 II	測定 I	測定 II	理論計算
アクリル酸n-ブチル	214	191	0.224	0.201	0.203
メタクリル酸n-ブチル	248	221	0.242	0.221	0.204

[10] 経済産業省 製造産業局 化学物質管理課, 環境省 環境保健部 環境安全課: 平成30年度 PRTR データの概要, 2020.

ま と め

スチール製書架をチャンバーとして用い, アクティブ法及びパッシブ法の並行測定を行う簡易な試験により, VOCsのSR算出が可能であった. 得られたSRは製品記載値や理論計算値との比較で75~139%であり, 大気中にVOCsが高い濃度水準で存在するか否かのスクリーニング等に活用可能と考えられた. 機器分析に供するまでの時間は2~3時間程度であり, 短時間でSRを得ることができた. SRの低い物質では, 曝露濃度等の検討が必要と考えられた.

パッシブ法はポンプの必要なアクティブ法に比べると多検体処理が可能のため, 大気中VOCsの濃度分布や経時変化のモニタリングに有効な手法である. SRの簡易試算によって, 活用の幅が広がることが期待される.

文 献

- [1] 環境省 水・大気環境局 大気環境課: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成31年3月), 2019.
- [2] 榎本佳泰, 砂田和博, 木村淳子, 大原俊彦, 寺内正裕, 渡部緑, 山本竜治: パッシブサンプラーを利用した大気中の揮発性有機化合物(VOCs)測定の簡易化, 全国環境研会誌, 41(4), 14-18, 2016.
- [3] 柴田科学株式会社: パッシブガスチューブ(有機溶剤用)取扱説明書.
- [4] 柴田科学株式会社: インフォメーション SIBATA, 315, 7, 2016.
- [5] 日本規格協会: JIS A 1969 室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集・溶媒抽出・キャピラリーガスクロマトグラフィーによるサンプリング及び分析-パッシブサンプリング, 2015.
- [6] 石坂閣啓, 川嶋文人: 暴露試験による揮発性有機化合物用パッシブサンプラーのサンプリングレートに関する実験的評価, 環境化学, 26(4), 203-210, 2016.
- [7] 光崎純, 中井里史, 白砂裕一郎, 平野耕一郎: 拡散型サンプラーにおける理論的捕集速度の算出法の検討, 室内環境学会誌, 9(1), 1-15, 2006.
- [8] 藤田重文: 気相中の拡散係数に対する諸家の式の比較, 化学工学, 28(3), 251-254, 1964.
- [9] 化学工学協会: 化学工学便覧改訂三版, 9-12, 1968.

