

<報 文>

## 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\*

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\*\*\*

キーワード ①揮発性有機化合物 ②パッシブサンプラー ③大気モニタリング ④迅速化 ⑤省力化

### 要 旨

揮発性有機化合物（VOCs）の測定法として有害大気汚染物質測定方法マニュアルに掲載されている容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法（以下、容器採取法）は、VOCsの微量分析に有効な方法であるが、採取容器等専用の器材や分析装置を必要とし、また採取容器洗浄等の時間も要する。そこで、市販のパッシブサンプラーを用いた簡易測定法（以下、パッシブサンプラー法）の活用について検討を行った。

大気環境測定局（以下、測定局）でパッシブサンプラー法によりVOCsの測定を行ったところ、容器採取法と同等の測定結果が得られた。また本法により、測定局の周辺5地点でも測定を行い、濃度分布の把握が可能であった。パッシブサンプラー法は専用の器材・機器が必要なく、前処理操作にかかる時間も容器採取法に比べて短くなるため、迅速かつ多検体の処理が可能で、VOCsの発生源調査等に活用可能と考えられる。

### 1. はじめに

大気汚染防止法に基づいて、本県でも有害大気汚染物質のモニタリングを実施している。測定項目のうち、揮発性有機化合物（VOCs）は、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に示された容器採取法により測定を行っている。この方法は、吸着剤等への捕集を行わず気体試料を直接扱うため、試料の保存性が良く、濃縮も容易であり、微量濃度の分析が可能であるために一般的に採用されている。しかし一方で、採取容器の洗浄や標準気体の調整等に人手、時間、専用の装置を要するという難点も併せ持つ。そのため測定地点の周辺等でVOCs調査が必要な場合でも、試料数を追加することへの対応が難しい。そこで、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た簡易測定法について検討を行った。

パッシブサンプラーは気体の分子拡散を利用した捕集材で、形状も様々なものが使用されている<sup>2)</sup>。主に労働衛生の分野で作業者の曝露濃度測定用に利用されてきたが、小型で動力も不要、かつ安価である等利点も多いため、

大気環境のモニタリングに利用される例もある<sup>3~5)</sup>。今回、多孔質チューブ内に活性炭を入れたタイプのパッシブサンプラーを大気中に一定時間曝露後、活性炭に吸着されたVOCsの量から大気中濃度の算出を試みた。容器採取法との比較や多地点サンプリングについて考察を行ったので報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 パッシブサンプラー

パッシブサンプラーは柴田科学製のパッシブガスチューブ（有機溶剤用）を用いた。図1に示すように、多孔質チューブに捕集材となる活性炭を内包した構造になっている。同一ロット品を用い、ガスクロマトグラフー質量分析装置（GC/MS）により妨害ピークのないことを確認して使用した。

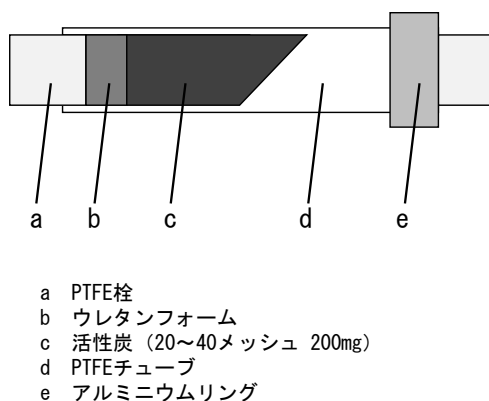
#### 2.2 試薬

抽出溶媒は和光純薬の二硫化炭素（作業環境測定用）を用いた。VOCsの標準液は関東化学の揮発性有機化合物

\*Simple method for atmospheric volatile organic compounds measurement by passive sampler

\*\*Yoshiyasu MAKIMOTO, Kazuhiro SUNADA, Junko KIMURA, Toshihiko OOHARA, Masahiro TERAUCHI（広島県立総合技術研究所 保健環境センター）Health and Environment Center, Hiroshima Prefectural Technology Research Institute

\*\*\*Midori WATANABE, Ryuji YAMAMOTO（広島県環境県民局環境保全課）Environmental Protection Division, Hiroshima Prefectural Government



a PTFE栓  
b ウレタンフォーム  
c 活性炭（20～40メッシュ 200mg）  
d PTFEチューブ  
e アルミニウムリング

サイズ：52mm×φ5mm

図1 パッシブサンプラーの構造

23種混合標準液、内部標準液は関東化学の内部標準混合原液2（VOC分析用）を抽出溶媒で希釈して用いた。内部標準液は50μg/mLに調製した。

### 2.3 調査地点・期間

2015年8月の月例モニタリングに合わせてサンプリングを行った。容器採取法では、測定局1局で、ステンレス製キャニスターにより24時間サンプリングした。

パッシブサンプラー法では、周辺状況の把握を想定し、測定局1局とその周辺5地点（1km圏内）で、月例モニタリングの開始時刻から1週間サンプリングした。パッシブサンプラーは風雨除けのステンレス製シェルター内に固定した。

### 2.4 操作

パッシブサンプラーにより採取した試料は、サンプラー内の活性炭全量をバイアルに移し替え、二硫化炭素2mLを加えて抽出した。30分ごとに軽く振とうしながら室温で2時間放置した後、内部標準液40μLを加え、上澄み1mLを分取したものを分析試料とした。検量線用の標準液についても1mLに対して内部標準液20μLを添加した。

処理した試料は、表1に示す条件1によってGC/MSにより分析を行った。分析条件の検討時には条件1及び2により、2種類のカラムの比較を行った。

キャニスターにより採取した試料は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに示される容器採取法に準拠して分析を行った。

### 2.5 大気中濃度の算出方法

内部標準法により検量線を作成し、目的物質の濃度を求め、ブランク値を差し引いて分析値とした。定量下限値及び検出下限値は、それぞれ低濃度標準試料分析値の標準偏差の10倍、3倍とし、大気中の濃度に換算した。

表1 GC/MS分析条件

条件1	装置	GC: Agilent7890A	MS: JMS Q1000GC
	カラム	Inert Cap AQUATIC (GL Sciences 60m,0.32mm,1.40μm)	
	昇温条件	40°C(1min) - 5°C/min - 80°C - 10°C/min - 200°C - 40°C/min - 220°C(1min)	
	キャリアガス	He 1mL/min	
	注入量	2μL(スプリットレス)	
	走査範囲	Scan 49~420m/z	
条件2	(条件1から以下の項目を変更)		
	カラム	HP-5MS (Agilent J&W 30m,0.25mm,0.25μm)	
	昇温条件	30°C(5min) - 3°C/min - 60°C - 30°C/min - 310°C	

パッシブサンプラー法による大気中濃度は、測定対象物質の活性炭への捕集量とサンプリングレートから求めた。パッシブサンプラーへのVOCsの捕集量と、大気中VOCs濃度は次の関係にある<sup>6)</sup>。

$$C = \frac{W}{SR \times t}$$

C：測定対象物質の大気中濃度 [ ppm ]

W：測定対象物質の捕集量 [ μg / 2mL ]

SR：サンプリングレート [ μg / (ppm・min) ]

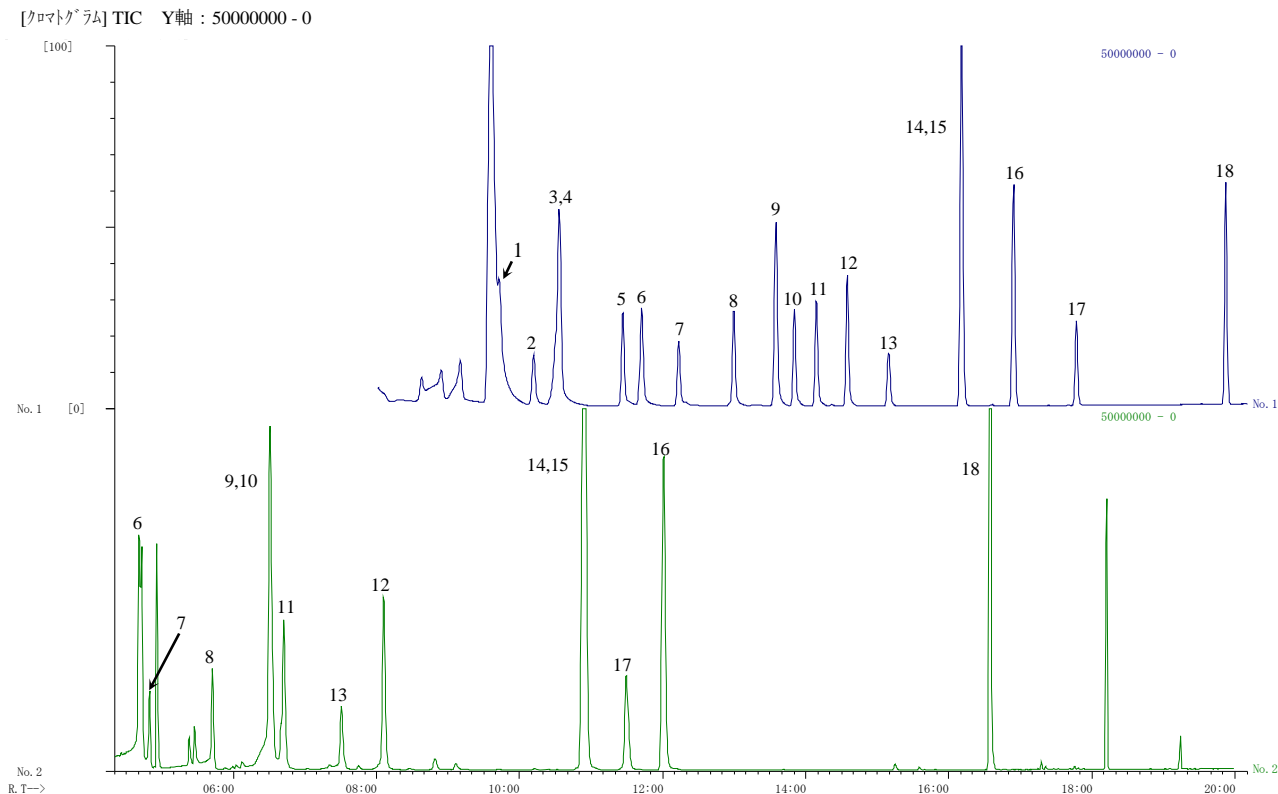
t：サンプリング時間 [ min ]

サンプリングレートは物質ごとの比例定数であり、単位濃度・単位時間あたり測定対象物質に曝露させたときの捕集量を表す。今回用いたパッシブサンプラーの取扱説明書には、混合標準液に含まれる23物質のうち、ハロゲン化炭化水素類9物質、芳香族炭化水素類5物質の14物質についてサンプリングレートが記載されており、これら14物質の定量を試みた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 測定対象物質の検討

当センターで対応可能な対象物質を把握する目的で、通常VOCsや農薬類の測定に使用している中極性カラムAQUATIC及び低極性カラムHP-5MSでの測定を試みた。10μg/mLに調製した混合標準液の分離クロマトグラムを図2に示す。いずれのカラムも低沸点物質は溶媒ピークとの分離が不十分なために定性不可能であった。このため測定可能だったのは、混合標準液23物質中、AQUATICでは18物質、HP-5MSでは13物質であった。今回の大気中VOCsの測定には、より多くの物質を分離可能なAQUATICを用いることとした。さらに低沸点のVOCsを測定する必要がある場合はWAX系カラムなど、より極性の高いカラムを用いてピーク分離する条件を検討する必要がある。



- |                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 1 1,1,1-トリクロロエタン | 10 t-1,3-ジクロロプロペン |
| 2 四塩化炭素          | 11 1,1,2-トリクロロエタン |
| 3 1,2-ジクロロエタン    | 12 テトラクロロエチレン     |
| 4 ベンゼン           | 13 ジブromクロロメタン    |
| 5 トリクロロエチレン      | 14 m-キシレン         |
| 6 1,2-ジクロロプロペン   | 15 p-キシレン         |
| 7 ブromジクロロメタン    | 16 o-キシレン         |
| 8 c-1,3-ジクロロプロペン | 17 ブromホルム        |
| 9 トルエン           | 18 1,4-ジクロロベンゼン   |

カラム

上段 : Inert Cap AQUATIC (GL Sciences 60m,0.32mm,1.40 μ m)

下段 : HP-5MS (Agilent J&W 30m,0.25mm,0.25 μ m)

図2 VOCs混合標準液のクロマトグラム

### 3.2 サンプリング法による測定値の比較

サンプリングレートが示されている14物質のうち、定性不可能な3物質を除いた11物質について定量結果を表2に示す (m-キシレン及びp-キシレンは合算して定量)。

大気中のVOCs濃度は低いことが想定されたため、パッシブサンプラー法ではサンプリング期間を1週間とした。サンプリング期間が異なるため、パッシブサンプラー法と容器採取法との単純比較はできないが、四塩化炭素、ベンゼンの測定値は容器採取法の測定値に対して76, 79%であり、両者はおおむね一致した。一方、1,2-ジクロロエタン、トルエン、m,p-キシレン、o-キシレン、1,4-ジクロロベンゼンの測定値は容器採取法の15~59%と、パ

ッシブサンプラー法で低くなった。前者は比較的定常的に大気中に分布しているのに対し、後者は発生源による1週間の濃度変化が大きかったと考えられる。全体的にパッシブサンプラー法の測定値が低い傾向にあり、経済活動の停滞する週末期間を含むことによる影響が考えられた。1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは、容器採取法で検出下限値未満あるいは定量下限値未満であったが、パッシブサンプラー法でも同様に検出下限値未満あるいは低濃度であった。

容器採取法とパッシブサンプラー法では、おおむね同等の結果を得られることが先行の報告で明らかになっている<sup>3)</sup>。今回、両測定値のオーダーは一致しており、サン

表2 大気中VOCsの定量結果

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	1,1,1-トリクロロ エタン	四塩化炭素	1,2-ジクロロ エタン	ベンゼン	トリクロロエチレン	トルエン	テトラクロロエチレン	m,p-キシレン	o-キシレン	1,4-ジクロロ ベンゼン
容器採取法(24時間採取)										
測定局	N.D.	0.49	0.69	0.93	0.12 *	7.7	N.D.	2.2	0.66	1.8
パッシブサンプラー法(1週間採取)										
測定局	N.D.	0.37	0.11	0.73	0.11	4.3	0.072	0.57	0.39	0.58
容器採取法との比較	-	76%	15%	79%	-	55%	-	26%	59%	32%
周辺地点1	N.D.	0.36	0.10	0.62	0.10	2.8	0.050	0.36	0.25	0.61
周辺地点2	N.D.	0.36	0.10	0.74	0.10	4.2	0.096	0.58	0.40	0.49
周辺地点3	N.D.	0.39	0.10	0.75	0.12	3.4	0.061	0.43	0.30	0.46
周辺地点4	N.D.	0.34	0.09	0.64	0.12	3.5	0.062	0.38	0.27	0.39
周辺地点5	N.D.	0.31	0.08	0.47	0.07	2.0	0.049	0.27	0.19	0.20

N.D.は検出下限値未満 \* は検出下限値以上定量下限値未満

表3 定量下限値

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	1,1,1-トリクロロ エタン	四塩化炭素	1,2-ジクロロ エタン	ベンゼン	トリクロロエチレン	トルエン	テトラクロロエチレン	m,p-キシレン	o-キシレン	1,4-ジクロロ ベンゼン
容器採取法(24時間採取)	0.24	0.28	0.17	0.13	0.26	0.12	0.32	0.13	0.066	0.18
パッシブサンプラー法(1週間採取)	0.038	0.045	0.038	0.049	0.0085	0.024	0.021	0.0032	0.020	0.012
パッシブサンプラー法(24時間採取)	0.27	0.31	0.27	0.34	0.060	0.16	0.15	0.023	0.14	0.087

プリング期間における測定値は正しく得られていると推察された。一方で、パッシブサンプラー法は温度・湿度・風速の影響を受けるため<sup>2)</sup>、調査の目的によっては他の方法で並行測定を行い、測定現場での正確なサンプリングレートを求める必要があると考えられる。

### 3.3 パッシブサンプラー法の利点

地点間の比較では、測定対象物質は周辺地点でも測定局と同オーダーの測定値を示した。測定局周辺にはVOCs発生源として工場や道路が存在する。周辺地点5では各物質とも僅かに低い値を示したが、他の地点が市街地付近であるのに比較して、この地点は高台の緑地に位置することから発生源の影響が小さかったためと考えられた。ベンゼン、トルエン、m,p-キシレン、o-キシレン、1,4-ジクロロベンゼンでは、地点間の濃度差が確認でき、測定局周辺地域の濃度分布の把握が可能であった。

装置検出下限値より求めた大気中濃度の定量下限値を表3に示した。パッシブサンプラー法で24時間サンプリングを行う場合、定量下限値は計算上1週間サンプリングの7倍の値となる。当初パッシブサンプラー法の定量下限値を高めて推測していたが、容器採取法と同等の数値となることがわかった。パッシブサンプラー法は

短期の大気環境測定にも十分活用可能であると考えられた。

当センターでは月例モニタリング(5~6地点)実施のため、採取容器の洗浄、準備に3日程度かかっている。容器採取法も動力不要なパッシブサンプリングが可能ではあるが、検体数を2倍、3倍と増やすことや急なサンプリングへの対応は難しい状況にある。一方パッシブサンプラーは、「必要数を常備している」、「試薬等を準備している」、「測定物質のサンプリングレートがマニュアルや既報から入手可能である」といった条件はあるが、多検体のサンプリングを直ちに実施できるところに大きな利点がある。また、試料の処理操作も活性炭の抽出のみであり省力化が可能であった。これらの利点から、パッシブサンプラー法はVOCsの早急なモニタリング調査や、高濃度事例が確認された場合の経時変化の調査、周辺状況の面的調査等に有用であり、拡散状況の把握や発生源の推定に活用可能と考えられる。

### 4. まとめ

市販のパッシブサンプラーを用いた、大気環境中のVOCsの簡易測定法について検討を行った。

測定局で容器採取法とパッシブサンプラー法により

サンプリングを行い、VOCs11物質の測定を行った。測定値を比較したところ、パッシブサンプラー法で測定値が低い傾向にあったが、サンプリング期間の違いによる大気中濃度変化の影響と考えられた。両測定値のオーダーは一致しており、パッシブサンプラー法でもサンプリング期間における測定値は正しく得られていると推察された。

周辺5地点でもパッシブサンプラー法による測定を行い、濃度分布の把握が可能であった。また、24時間程度の短期サンプリングにおいても容器採取法と同等の定量下限値が得られた。

パッシブサンプラー法では、迅速なサンプリングと多検体処理が可能になるため、VOCsの早急なモニタリング調査や、高濃度事例が確認された場合の経時変化の調査、周辺状況の面的調査等に有用であると考えられた。サンプリング期間をそろえて2法を比較する等、さらに検討すべき点はあるが、当センターでもパッシブサンプラー法を有用なVOCs調査手法として活用していきたいと考えている。

## 5. 引用文献

- 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23年3月），2011
- 2) 田中茂：揮発性有害大気汚染物質の簡易測定．環境技術，**25**，656-660，1996
- 3) 加藤陽一，杉山英俊，高橋通正，長谷川敦子，須山芳明：パッシブサンプラーによるベンゼンおよび有機塩素化合物の多地点同時サンプリングと過剰発がんリスクの推計．神奈川県環境科学センター研究報告，**24**，50-55，2001
- 4) 荒木真，佐々木哲也，山本浩平，東野達：パッシブサンプラーによる揮発性有機化合物の大気中濃度と排出量との関係．分析化学，**61**，877-883，2012
- 5) 山田悦，布施泰朗：大気及び室内環境における揮発性有機化合物のオンサイト分析．分析化学，**60**，459-476，2011
- 6) 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