

災害時等の緊急調査を想定した網羅的簡易迅速測定法の開発

片田裕士, 吉田天平*¹

Development of a Comprehensive Simple and Quick Analysis Method of Atmospheric VOCs Assuming emergency monitoring such as at the time of disaster

Yuji Katada and Tenpei Yoshida*¹

キーワード：VOCs, 緊急調査, 簡易迅速測定法, 災害時

Key word: VOCs, Emergency Monitoring, Simple and Quick Analysis, Disaster

はじめに

災害や事業所における重大事故の発生等, 大気環境への揮発性有機化合物 (VOCs) 等有害物質の漏洩が考えられる場合, 当センターでは, 現状把握を目的とした発災直後の緊急調査が求められる。その結果は, リスク情報の共有や対応策立案時の基礎情報として活用されることが想定されるため, 可能な限り早急に結果を出す必要がある。しかしながら, 通常, 当センターで行っているキャニスターを用いた容器捕集による大気中 VOCs の測定¹⁾では, 結果報告まで3日~1週間程度を要する。

そこで, 本研究では定量性よりも迅速性に重点を置いた大気中 VOCs の測定方法の開発を目指し, 大気試料を固相カートリッジに捕集し, 有機溶媒で溶出して試験液としたものをガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定する方法 (簡易迅速測定法) について検討した。

研究方法

1. 測定対象物質

PRTR 制度の集計結果より和歌山県で大気への排出量の多い物質を含む 17 物質を測定対象とした (表 1)。

2. 試薬等

検量線及び相対感度係数を求める標準品として, 富士フィルム和光純薬製 VOCs25 種混合標準液 (メタノール溶液, 1000 mg/L), 太陽日酸製トルエン-d8 (99%) 及び住友精化製標準ガス HAPs-J44(1ppm) (以下, 「VOCs 混合標準ガス」とする。)を使用した。捕集剤は Waters 製 Sep-Pak plus AC-2 カートリッジ (以下, 「AC-2」とする。)を使用した。溶出溶媒は富士フィルム和光純薬製アセトン (PCB 残留農薬試験用) を使用した。

3. 捕集剤のコンディショニング

捕集用カートリッジ (AC-2) にアセトン 30 mL (3 mL×10 回) を通液した後, G3 窒素ガスを通気して 1 時間乾燥させた。通気の際, 操作ブランク低減のためフィルターとしてアセトン 10 mL で洗浄した AC-2 を捕集用カートリッジに連結した。

表 1. 測定対象物質 (GC 検出順)

1	クロホルム	10	p-キシレン
2	1,2-ジクロロエタン	11	スチレン
3	ベンゼン	12	o-キシレン
4	トリクロロエチレン	13	1,3,5-トリメチルベンゼン
5	トルエン	14	1,2,4-トリメチルベンゼン
6	テトラクロロエチレン	15	1,3-ジクロロベンゼン
7	クロロベンゼン	16	1,4-ジクロロベンゼン
8	エチルベンゼン	17	1,2-ジクロロベンゼン
9	m-キシレン		

4. 標準溶液及び標準ガスの調製

1) 標準溶液の調製

VOCs25種混合標準液をアセトンで希釈し、1～400 ng/mLの濃度範囲で、複数の標準溶液を調製した。各標準溶液には、内標準物質としてトルエン-d8を濃度が50 ng/mLとなるように添加した。

2) 標準ガス(低濃度)の調製

ガスタイトシリンジでVOCs混合標準ガスを1.2 mL採取し、真空洗浄した6 Lキャニスターに添加した後、200kPaとなるよう加湿窒素ガスで加圧希釈した。

3) 標準ガス(高濃度)の調製

ガスタイトシリンジでVOCs混合標準ガスを12 mL採取し、真空洗浄した6 Lキャニスターに添加した後、200 kPaとなるよう加湿窒素ガスで加圧希釈した。

5. 測定条件

GC/MSの測定条件を表2及び表3に示す。

6. 検量線による定量(10物質)

25種混合標準溶液(1～400 ng/mL)をGC/MSにて測定し、本研究で測定対象とした10物質(クロロホルム, 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*-キシレン, *p*-キシレン, *o*-キシレン, 1,4-ジクロロベンゼン)について得られた各物質のピーク面積(A_s)と内標準物質のピーク面積(A_{is})の比(A_s/A_{is})を縦軸に、濃度を横軸にして検量線を作成した(図1)。ただし、*m*-キシレンと*p*-キシレンはリテンションタイムが極めて近く、完全には分離できなかったことから、合わせて1つの検量線とした。

7. 相対感度係数による定量(7物質)

測定対象17物質のうち、7物質(クロロベンゼン, エチルベンゼン, スチレン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,3-ジクロロベンゼン, 1,2-ジクロロベンゼン)についてはVOCs25種混合標準溶液に含まれていないことから、予めトルエンと各物質との感度比(相対感度係数)を求めておき(表4)、トルエンの定量結果と比較することで濃度を算出した。感度比は、キャニスターに調製した低濃度標準ガス(濃縮量200 mL)をスキャン測定し、(各物質のピーク面積/トルエンのピーク面積)を相対感度係数とした。

表2. 試験液測定時GC/MS条件

GC機種	: Agilent Technologies 7890B
MS機種	: Agilent Technologies 5977B
カラム	: DB-1 膜厚1.0 μm 内径0.32 mm 長さ60 m
昇温条件	: 40 °C~140 °Cまで5 °C/分, 140 °C~230 °Cまで15 °C/分
スプリット比	: 20 : 1
注入量	: 1 μL
測定タイプ	: スキャン (スキャン範囲m/z 30~300)
溶媒待ち時間	: 5.55分

表3. キャニスター試料測定時GC/MS条件

GC機種	: Agilent Technologies 7890B
MS機種	: Agilent Technologies 5977B
カラム	: DB-1 膜厚1.0 μm 内径0.32 mm 長さ60 m
昇温条件	: 40 °C~140 °Cまで5 °C/分, 140 °C~230 °Cまで15 °C/分
スプリット比	: 20 : 1
測定タイプ	: スキャン (スキャン範囲m/z 30~300)
濃縮装置	: ENTECH 7200
標準ガス	: 100 mL, 200 mL, 400 mL
濃縮量	: ※低濃度標準ガス・高濃度標準ガス各3点 計6点の検量線とする
試料濃縮量	: 400 mL

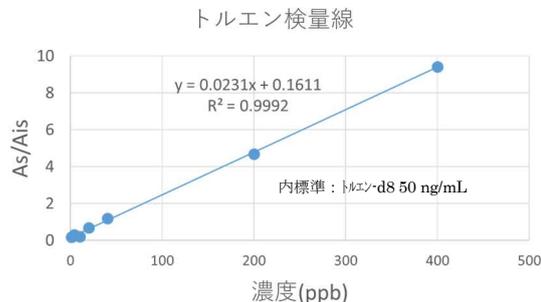


図1. トルエン検量線

表4. トルエンとの相対感度係数

物質名	相対感度係数
トルエン	1
クロロベンゼン	0.42
エチルベンゼン	0.61
スチレン	0.53
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.43
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.38
1,3-ジクロロベンゼン	0.28
1,2-ジクロロベンゼン	0.25

8. 大気試料捕集法

捕集用カートリッジ (AC-2) をアルミホイルで遮光し、ポンプを用いて 0.4 L/分の流速で捕集した。捕集時間は、並行してサンプリングしたキャニスターを用いた容器捕集法¹⁾と比較するため、容器捕集法と同じ 24 時間とした。また、緊急時を想定して同様に 1 時間 (24 L) の捕集も行った (図 2)。

9. 試験液の調製

捕集後の AC-2 にシリンジを接続し、アセトン 2 mL で溶出した後、内標準物質としてトルエン-d8 を 100 ng 加え、2 mL に定容したものを試験液とした (図 2)。

結果および考察

1. 相対感度係数による定量の妥当性

トルエンとの感度比により定量する 7 物質は間接的な定量となるため、その妥当性について検討した。検量線により定量する物質 (VOCs25 種混合標準液に含まれる物質) について、添加回収試験の測定データを用いて「検量線による定量結果」と「相対感度係数による定量結果」を比較した。結果を図 3 に示す。相対感度係数により求めた濃度は、検量線により求めた濃度の 104 % ~ 178 % であり、若干、高めではあるものの概ね同程度の定量結果であった。よって、VOCs25 種混合標準液に含まれない 7 物質についても、トルエンとの感度比により、緊急時における大まかな定量は可能であると考えられた。

2. 添加回収試験

VOCs 混合標準ガスを 5 L テドラーバッグ (ポリフッ化ビニル樹脂製) に添加し、窒素ガスで 40 ppbV に調製したものを模擬試料として添加回収

物質名	回収率 (%)	物質名	回収率 (%)
クロロホルム	76	<i>m,p</i> -キシレン	38
1,2-ジクロロエタン	80	スチレン	25
ベンゼン	59	<i>o</i> -キシレン	37
トリクロロエチレン	74	1,3,5-トリメチルベンゼン	49
トルエン	63	1,2,4-トリメチルベンゼン	42
テトラクロロエチレン	48	1,3-ジクロロベンゼン	26
クロロベンゼン	60	1,4-ジクロロベンゼン	69
エチルベンゼン	187	1,2-ジクロロベンゼン	20

試験を行った。模擬試料をカートリッジに 0.4 L/分の流速で 12 分 (4.8 L) 通気し、アセトンで溶出したものを GC/MS で測定した。結果を表 5 に、クロマトグラムを図 4 に示す。回収率が低い物質が散見されるものの、本研究にて開発した簡易迅速測定法にて 17 物質を検出することができた。このことから、本法は、緊急時におけるスクリーニング法として活用できることが示唆された。

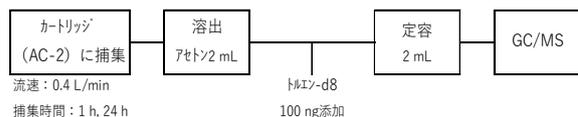


図 2. 簡易迅速測定法フロー

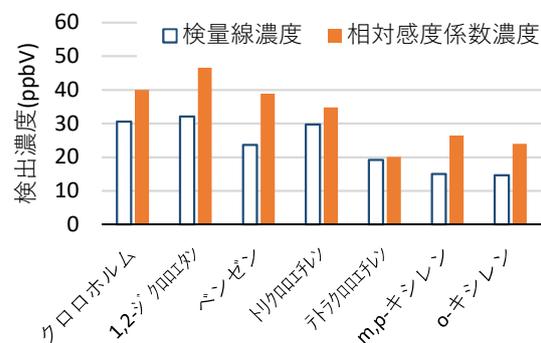


図 3. 検量線及び相対感度係数による定量結果の比較

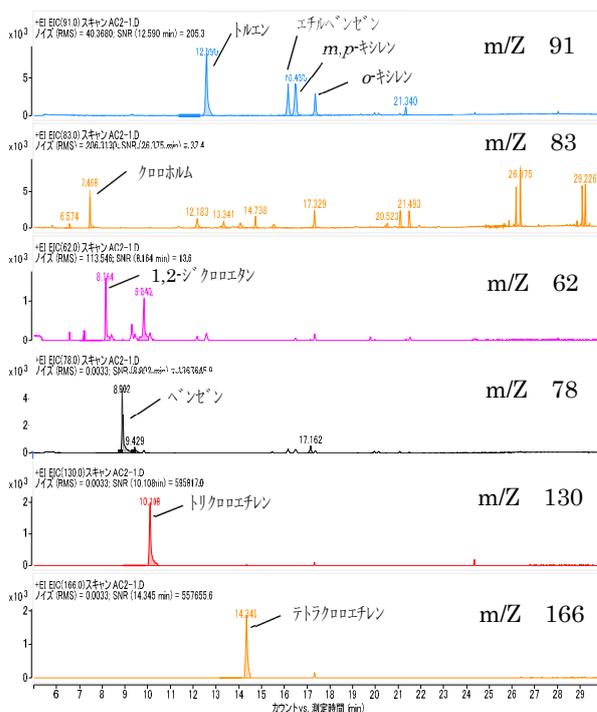


図 4. 添加回収試験のクロマトグラム

3. 環境試料の測定

1) 24時間捕集 (576 L, 岩出市) の結果

大気試料を24時間捕集し、GC/MSで測定した結果を図5に示す。簡易迅速測定法は、キャニスターを用いた容器捕集法に比べ定量値が低くなる物質が多いものの、容器捕集法と同様の傾向を示し、概ね大気環境中のVOCsの存在状況を評価することができた。特に和歌山県で排出量の多いトルエン、エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンは、容器捕集法と同程度の測定結果であった。クロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン及び1,2-ジクロロベンゼンは、容器捕集法においても検出されなかったことから、簡易迅速測定法で検出することができなかった。しかしながら添加回収試験では検出しており、漏洩時に高濃度で存在する状況であれば検出できる可能性がある。

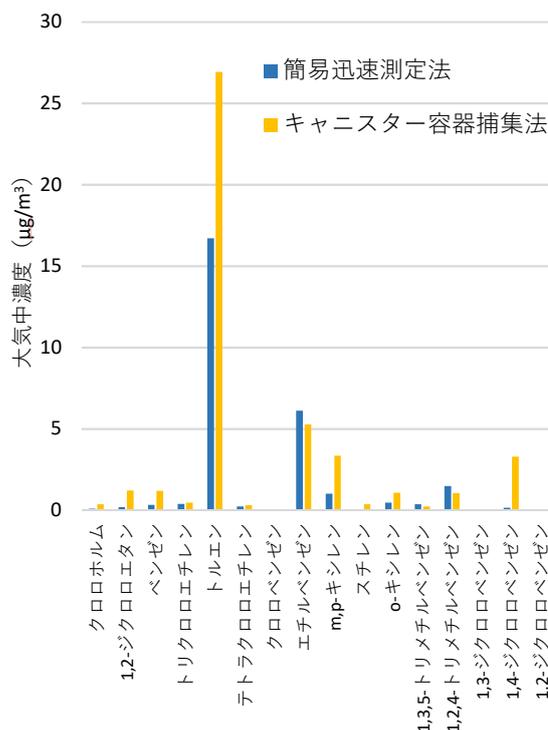


図5. 環境試料測定結果 (24時間捕集, 岩出市)

2) 1時間捕集 (24 L, 海南市) の結果

危機事象を想定した1時間の捕集では、トルエンをわずかに検出したのみで、多くの物質で十分な感度が得られなかった(図6, 図7)。これは平常時の濃度が低いために1時間では捕集量が少なかったと考えられるが、緊急時においては添加回収試験の結果で示した濃度範囲であれば検出できると思われる。今後、添加回収試験の方法を検討し、実際の危機管理対応時にどの程度の濃度であれば検出できるか検討したい。

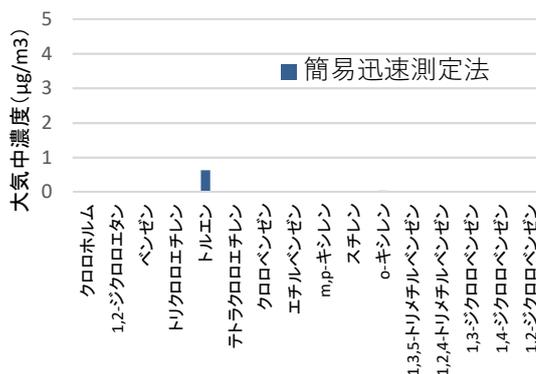


図6. 環境試料測定結果 (1時間捕集, 海南市)

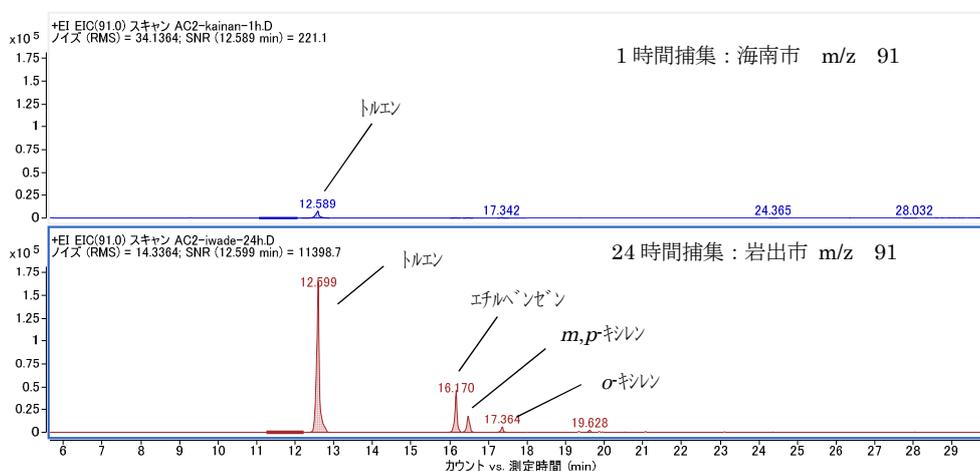


図7. 環境試料測定のカロマトグラム比較

まとめ

活性炭カートリッジ (AC-2) に VOCs を捕集し、有機溶媒 (アセトン) で溶出する簡易で迅速な捕集・溶出法を開発し、添加回収試験の結果から 17 物質を検出することができた。また、VOCs 25 種混合標準液に含まれていない 7 物質については、トルエンとの相対感度係数を用いた定量法の検討により、緊急時における迅速な定量の可能性を見いだせた。

簡易迅速測定法による大気環境試料の測定結果から、24 時間捕集では概ね大気中の VOCs の存在状態を評価することができた。緊急時を想定した 1 時間捕集では十分な感度が得られなかったが、これは大気中の濃度が低いためと思われる。添加回収試験の結果から、仮に対象物質が高濃度に存在する状況であれば、本測定法を緊急調査として活用できる可能性がある。

今回報告の捕集・溶出法では短時間捕集において課題が残ったことに加え、県内で排出量が多い物質を中心として、測定対象物質をさらに拡充していく必要があることから、引き続き検討していく。

参 考 文 献

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 有害大気汚染物質等定方法マニュアル (平成 31 年 3 月)
- 2) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課, 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 3 年 3 月)
- 3) 大気中低分子エステル類の一斉分析法及び川崎市内環境調査, 梅田陽子, 他: 川崎市公害研究所年報 第 37 号 2010