

固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定

－ N₂キャリアガス法による運用の検討 －

大木誠吾 内藤季和* 阿部徳子
 (* : 元千葉県環境研究センター)

1 背景

固定発生源周辺における有害大気汚染物質、フロン類及び炭化水素類等の揮発性有機化合物（VOC）の汚染状況を把握することを目的として、2001年度以降、千葉県環境研究センターが構築した自動連続測定装置を用いて、これら物質の連続測定を実施し、発生源の影響等について継続して調査を進めている¹⁾。

2019年度は、2018年度末から続くHeガスの供給不安定を受けて、従来の方式で装置を継続して運用することが困難となったため、2019年4月より連続測定を中断していたが、2019年9月よりキャリアガスをN₂ガスに変更して運用を再開した。本報では、N₂キャリアガス法で取得したデータを用いて、VOC自動連続測定への運用可能性について検討を行った。

2 調査方法

2・1 調査期間

2019年9月～2020年3月

2・2 調査地点

市原市岩崎西（当センター）

2・3 測定対象物質

大気汚染防止法で指定された優先取組物質を含む炭化水素類14物質の他、ハロゲン化合物24物質、フロン類4物質及びその他16物質を含む、58物質を測定対象とした（表1）。なお、この58物質には、千葉県が選定した重点管理物質のうちの24物質、環境省が示した有害大気汚染物質該当可能性物質のうちの25物質が含まれる。

表1 VOC自動連続測定装置による測定物質

フロン-12	1,1-ジクロロエチレン	n-ヘプタン	n-プロピルベンゼン
塩化メチル	ジクロロメタン	trans-1,3-ジクロロプロペン	3-エチルトルエン
フロン-114	塩化アリル	cis-1,3-ジクロロプロペン	4-エチルトルエン
i-ブタン	フロン-113	トルエン	1,3,5-トリメチルベンゼン
塩化ビニルモノマー	3-メチルペンタン	3-メチルヘプタン	β-ピネン
1,3-ブタジエン	n-ヘキサン	n-オクタン	2-エチルトルエン
n-ブタン	クロロホルム	テトラクロロエチレン	n-デカン
臭化メチル	1,2-ジクロロエタン	モノクロロベンゼン	1,2,4-トリメチルベンゼン
1-ブテン	1,1,1-トリクロロエタン	エチルベンゼン	1,3-ジクロロベンゼン
塩化エチル	ベンゼン	p+m-キシレン	1,4-ジクロロベンゼン
i-ペンタン	四塩化炭素	o-キシレン	1,2,3-トリメチルベンゼン
フロン-11	シクロヘキサン	スチレン	1,2-ジクロロベンゼン
アクリロニトリル	3-メチルヘキサン	1,1,2,2-テトラクロロエタン	n-ウンデカン
n-ペンタン	1,2-ジクロロプロパン	i-プロピルベンゼン	
イソブレン	トリクロロエチレン	α-ピネン	

2・4 測定方法

固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS : PerkinElmer 製 Clarus SQ8) による自動連続測定装置を用いた。試料大気を捕集する試料濃縮導入装置のトラップ管には45mg CarbotrapC+65mg CarbosieveSIII 充填管を用いた。試料捕集時におけるトラップの冷却温度は、 -30°C に設定した。分離カラムは、CP-Sil 5CB(60mx0.32mmi.d.,df=5.0 μm) を使用した。また、VOCs の分析感度に影響を及ぼす試料大気中の水分の除去には Nafion ドライヤー(Perma Pure inc., MD-050-48S-2)を用いた。

なお、大気試料は、2時間間隔で1時間採取 (捕集量 : 1.02L) した後分析した (12試料 / 1日) 。

VOC 連続測定装置の流路図を図1に示す。

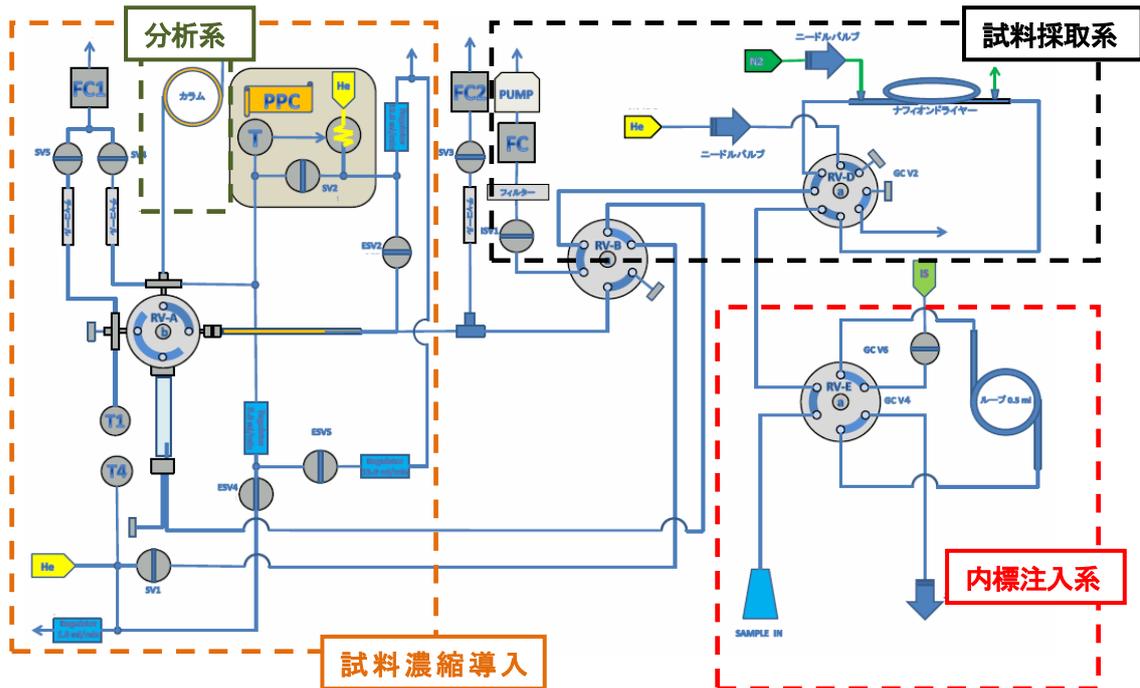


図1 VOC自動連続測定装置の流路図

3 結果

3・1 標準物質の複数回測定によるデータ評価

調査期間中は、感度確認のために定期的に標準物質 (TO-14, PAMS 58) の測定を実施してきた。各成分の出力強度を内部標準物質で規格化して、データを評価した一例を表2に示す。5 ppb (一部の成分については 10 ppb) という一般的な大気環境に対して明らかに高い濃度での評価ではあるが、10%以内の良好な精度が得られる物質がある一方で、ばらつきの大い物質も少なくなかった。なお、He キャリアと比較して N_2 キャリアガス法では 10 倍以上の感度低下が発生することが報告されている²⁾。また、今回対象とした 58 物質の信号 / ノイズ比 (S/N) についても、フロン類やベンゼンの様に $\text{S/N} > 1000$ となる物質が確認される一方で、定量下限の指標とされる目安 ($\text{S/N} = 10$) と同程度のオーダー ($10 < \text{S/N} < 100$) の物質も少なからず確認されたが、概して再現性の良好な物質では S/N が高くなる傾向が見られた。

以上を踏まえて、十分な再現性や S/N が得られなかった物質に対して、現有する装置で今後測定を実施する際は、採取試料の濃縮処理や大容量の試料注入等、より大きな感度を得るための追加操作が必要となる。

表2 標準物質の複数回測定によるデータ評価

Compound	定量用質量数	%RSD	S/N	Compound	定量用質量数	%RSD	S/N
フロン-12	85	9.1	2637	トリクロロエチレン	130	11.4	440
塩化メチル	TIC	8.3	31	n-ヘプタン	71	15.9	227
フロン-114	TIC	10.8	105	trans.-1,3-ジクロロプロペン	75	9.5	168
i-ブタン	56	23.0	43	cis.-1,3-ジクロロプロペン	75	15.9	111
塩化ビニルモノマー	62	10.6	110	トルエン	91	7.9	893
1,3-ブタジエン	54	11.7	172	3-メチルヘプタン	57	35.2	274
n-ブタン	56	24.9	37	n-オクタン	85	29.5	129
臭化メチル	96	12.5	118	テトラクロロエチレン	166	17.3	340
1-ブテン	56	24.4	40	モノクロロベンゼン	112	11.1	619
塩化エチル	64	25.5	150	エチルベンゼン	91	11.3	446
i-ペンタン	57	21.9	558	m+p-キシレン ^注	91	5.6	628
フロン-11	101	11.4	2281	o-キシレン	91	7.2	414
アクリロニトリル	53	22.8	84	スチレン	104	25.0	178
n-ペンタン	57	44.2	131	1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	22.9	220
イソブレン	67	31.9	85	i-プロピルベンゼン	105	16.9	335
1,1-ジクロロエチレン	61	14.2	295	α-ピネン	91	66.3	702
ジクロロメタン	49	9.7	130	n-プロピルベンゼン	105	16.7	446
塩化アリル	76	64.7	30	3-エチルトルエン	105	13.5	358
フロン-113	151	14.8	3369	4-エチルトルエン	105	11.1	761
3-メチルペンタン	57	23.4	540	1,3,5-トリメチルベンゼン	105	7.7	635
n-ヘキサン	57	23.7	878	β-ピネン	93	77.9	10
クロロホルム	83	18.7	345	2-エチルトルエン	105	15.4	248
1,2-ジクロロエタン	62	17.5	855	n-デカン	57	25.1	57
1,1,1-トリクロロエタン	97	12.3	415	1,2,4-トリメチルベンゼン	105	11.3	345
ベンゼン	78	11.4	2011	1,3-ジクロロベンゼン	146	24.8	285
四塩化炭素	117	11.0	653	1,4-ジクロロベンゼン	146	26.6	214
シクロヘキサン	69	22.7	54	1,2,3-トリメチルベンゼン	105	29.7	131
3-メチルヘキサン	71	24.1	126	1,2-ジクロロベンゼン	146	25.7	139
1,2-ジクロロプロパン	63	13.4	243	n-ウンデカン	57	50.2	127

測定化合物と定量用の質量数（一部、TICで定量）、混合標準物質（5 ppb^注）の複数回測定（N=9~16）により算出したされた物質ごとの繰り返し再現性（相対標準偏差：%RSD）、及び直近の混合標準物質測定（2020年3月19日実施）におけるS/Nを示す。

注：m+p-キシレンのみ、10 ppbのStandardで評価。

3・2 有害大気汚染物質等におけるモニタリング調査との比較

当センターの敷地内では、大気汚染防止法で規定されている有害大気汚染物質等のモニタリング調査を毎月実施しており、この調査では24時間かけて採取した大気試料の分析を行なっている。ここでは、2019年10月～2020年2月に実施したVOC自動連続測定で取得した測定結果について、24時間のモニタリング調査に対応する期間の測定結果の平均との比較を行った。

表3に、モニタリング調査とVOC自動連続測定におけるベンゼンとトルエンの測定結果を示す。この2物質はモニタリング調査でも数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当の濃度が検出されている。両者ともに、VOC自動連続測定の結果はモニタリング調査と比べて常に低くなっており、モニタリング調査の半分以下しか検出されない事例も10例中3例みられた。なお、比較した測定結果は試料の採取時間が異なるほか、VOC自動連続測定で用いた N_2 キャリアガス法では測定感度の低下が報告されている²⁾。

その他のモニタリング調査で測定対象としている物質については、VOC連続測定で有意にピークが検出されないケースが多かったため、両者の結果を比較することはできなかったが、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの高濃度であれば、今回の N_2 キャリアガス法でもモニターすることができた。また、モニタリング調査で測定対象としていない一部の物質（炭素数4～6のアルカン類：2-メチルブタン、n-ペンタンなど）についても、明瞭なピークが検出された。

表3 モニタリング調査とVOC連続測定による測定値の比較

調査日	ベンゼン		トルエン	
	モニタリング調査 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	VOC連続測定 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	モニタリング調査 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	VOC連続測定 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
2019/10/16～2019/10/17	3.0	1.2	5.1	4.3
2019/11/18～2019/11/19	2.3	1.7	8.6	6.5
2019/12/11～2019/12/12	5.0	3.2	28	21
2020/1/16～2020/1/17	2.8	0.65	9.2	6.3
2020/2/5～2020/2/6	4.7	2.5	3.9	1.7

ベンゼンとトルエンについて、モニタリング調査とVOC連続測定による測定結果を示す。モニタリング調査は、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル中の「容器採取-GC/MS法」により実施した。

文献

- 1) 大木誠吾：固定発生源周辺におけるVOC連続測定の活用事例．令和元年度全国環境研協議会関東甲信静支部大気専門部会，(2019)．
- 2) アジレントテクノロジー株式会社：Atomx P&T-7890B GC/ 5977A MSD を用いた塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサンの一斉分析、および、窒素キャリアによる分析の評価．アプリケーションノート，(2013)．