

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

樋下勝彦*¹, 片田裕士*², 吉田天平*³

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

Katsuhiko Hinoshita*¹, Yuji Katada*² and Tenpei Yoshida*³

キーワード : VOCs, 緊急調査, 簡易迅速測定法, 災害時, SPME

Key Words : VOCs, Emergency Monitoring, Simple and Quick Analysis, Disaster, SPME

はじめに

自然災害や事業場における重大事故等の危機事象発生時に、大気環境中への揮発性有機化合物 (VOCs) 等の有害物質の漏洩が考えられる場合、被害拡大防止や県民の安全、安心の確保を目的として現地調査を行う必要がある。その結果を元にリスク情報の共有や対応策が策定されるため、可能な限り早急に結果を出す必要がある。

しかし、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル¹⁾に記載されている方法では平常時のモニタリングを目的としているため、サンプリングや準備に時間を要し、原因物質の迅速な捕集や結果の報告が困難等、危機事象発生時には適用が難しい。また、危機事象発生時には平常時と異なり漏洩物質が不明であるため、より多くの成分を測定する必要があり、濃度レベルも高くなることが想定される。

そこで、本研究では前報²⁾の課題であった現地において一定時間のサンプリングが必要、十分な感度が得られない、揮発性の高い成分の測定が困難等の問題解決のため、サンプリングおよび前処理方法を中心に検討を行い、網羅的簡易迅速測定法の開発を行ったので報告する。

実験方法

1 対象成分

PRTR 制度の集計結果を参考とした前報の対象 17 成分を中心に、標準ガスに含まれる 44 成分中、フロン等を除いた 32 成分を対象とした (表 1)。

2 試薬等

1) 標準物質

標準物質は住友精化製標準ガス HAPs-J44 (1 ppm) (以下、「混合標準ガス」とする。)を使用した。また、内部標準物質として ISOTEC 製トルエン-d₈を使用した。

表 1. 測定対象成分 (保持時間順)

番号 成分名	番号 成分名
1 3-クロロ-1-プロペン	17 テトラクロロエチレン
2 塩化メチレン	18 1,2-ジプロモエタン
3 アクリロニトリル	19 モノクロロベンゼン
4 1,1-ジクロロエタン	20 エチルベンゼン
5 <i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	21,22 <i>m</i> - & <i>p</i> -キシレン
6 クロロホルム	23 <i>o</i> -キシレン
7 1,1,1-トリクロロエタン	24 スチレン
8 四塩化炭素	25 1,1,2,2-テトラクロロエタン
9 1,2-ジクロロエタン	26 4-エチルトルエン
10 ベンゼン	27 1,3,5-トリメチルベンゼン
11 トリクロロエチレン	28 1,2,4-トリメチルベンゼン
12 1,2-ジクロロプロパン	29 <i>m</i> -ジクロロベンゼン
13 <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	30 <i>p</i> -ジクロロベンゼン
14 トルエン	31 塩化ベンジル
15 <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	32 <i>o</i> -ジクロロベンゼン
16 1,1,2-トリクロロエタン	

大気環境グループ *1 現 環境管理課 *2 現 衛生グループ *3 退職

2) 器具等

ガラス製 1 L 真空ビン (以下, 「真空ビン」とする.) は GL サイエンス製真空捕集びんを, SPME (Solid-Phase Micro Extraction) は Sigma-Aldrich 製 SPME ファイバーホルダーおよびファイバーを用いた. なお, ファイバーは PDMS (ポリジメチルシロキサン) と DVB/CAR/PDMS (ジビニルベンゼン/カルボキセン/ポリジメチルシロキサンの積層) の 2 種類を用いた.

3 機器条件

GC/MS: Agilent 製 6890N/5973

カラム: Agilent 製 DB-624

(60 m×320 μm, 1.8 μm)

昇温条件: 35°C (3 min)-5°C/min-150°C

-10°C/min-220°C (10min)

スプリット比 4:1 注入口温度: 240°C

コンスタントフロー: 1.5 mL/min (He)

測定タイプ: SCAN(m/z 30~250)

溶媒待時間: 2 min

4 標準ガスの調整

加熱しながら圧縮窒素で洗浄を行った真空ビンを室温まで冷却後, 窒素 G3 を 1 L 充填した.

検量線用混合標準ガスはガスタイトシリンジを用いて真空ビンに混合標準ガスを 0 mL, 0.5 mL, 1 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL 加え, それぞれ濃度が 0 ppbV, 0.5ppbV, 1 ppbV, 5 ppbV, 10ppbV, 25ppbV, 50ppbV となるように調整した (以下, 「検量線用混合標準ガス」とする.). 一部成分における検量線を図 1 に示すが, すべての成分において 0~50ppbV の範囲で良好な直線性を得ることができた. なお, *m*-キシレンおよび *p*-キシレンは保持時間がきわめて近く, 完全に分離できなかつたことから, 同一ピークとして扱った.

また, 同様に窒素 G3 を 1 L 充填した真空ビンにトルエン-d₈ を 10 μL 加えて気化させ, そ

こから 1 mL を分取し, 内標として検量線用混合標準ガスおよびサンプルに加えた.

5 測定フロー

サンプリングに使用する真空ビンは, 加熱しながら圧縮窒素により洗浄, 放冷後, 加圧状態となるまで窒素 G3 を充填し, 保存した. サンプリング地点にて真空ビンの片側をポンプに接続, 反対側の栓を外して大気環境試料を吸引した. 吸引は真空ビンの体積の 10 倍以上を吸引できるようにポンプの能力から時間を算出して行った. 検討では 20 L/分のポンプを使用して 30 秒以上吸引した. サンプリングを行った真空ビンに内標として 4 で作成したトルエン-d₈ をガスタイトシリンジを用いて 1 mL 加え, 30 分間 SPME へ吸着させた後, GC 注入口で 2 分間加熱, 脱離させ, GC/MS へ導入した. また, 検量線用混合標準ガスについても同様に内標としてトルエン-d₈ を加えた後, 30 分間 SPME へ吸着させ, GC 注入口で 2 分間加熱, 脱離させ, GC/MS へ導入した. 測定フローを図 2 に示す.

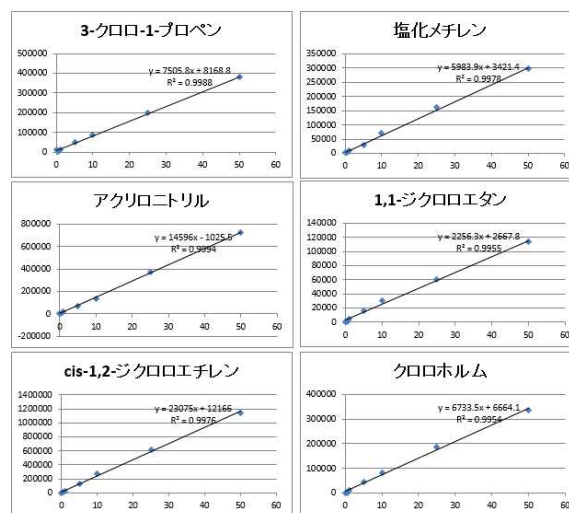


図 1. 検量線 (抜粋)

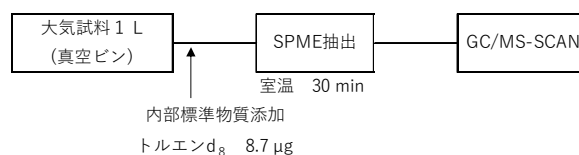


図 2. 測定フロー

結果および考察

1 分析方法の検討

1) サンプルング方法の検討

前報で検討を行った活性炭カートリッジを用いた固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法は、現地においてサンプルング・吸着する方法であるが、60分の捕集では多くの成分で十分な感度が得られず、サンプルング時間について検討する必要があった。

しかし、危機事象発生時等では短時間で原因物質が拡散してしまい捕集できない可能性が想定される。そこで、できるだけ短時間でサンプルングが可能な方法として、今回は容器捕集法を採用した。平常時の測定では容器捕集法としてステンレス製のキャニスターを使用するが、県立保健所等に配備することを想定し、比較的安価な真空ビンを使用することとした。なお、取扱いの容易なテドラーバッグと呼ばれる樹脂製の容器も多用されているが、VOCs成分の保存性の悪さが指摘^{3, 4)}されているため、ガラス製の真空ビンを使用することとした。

表2. 真空ビン中での安定性 (残存率 (%))

番号	成分名	6時間後	24時間後
1	3-クロロ-1-プロペン	98	104
2	塩化メチレン	109	115
3	アクリロニトリル	89	54
4	1,1-ジクロロエタン	100	107
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	103	108
6	クロロホルム	103	113
7	1,1,1-トリクロロエタン	102	110
8	四塩化炭素	105	109
9	1,2-ジクロロエタン	102	109
10	ベンゼン	100	132
11	トリクロロエチレン	104	111
12	1,2-ジクロロプロパン	99	109
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	100	105
14	トルエン	100	101
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	97	100
16	1,1,2-トリクロロエタン	97	103
17	テトラクロロエチレン	99	102
18	1,2-ジブromoエタン	96	100
19	モノクロロベンゼン	96	93
20	エチルベンゼン	93	94
21,22	m- & p-キシレン	92	93
23	o-キシレン	89	91
24	スチレン	82	88
25	1,1,2,2-テトラクロロエタン	86	89
26	4-エチルトルエン	71	80
27	1,3,5-トリメチルベンゼン	86	81
28	1,2,4-トリメチルベンゼン	84	79
29	m-ジクロロベンゼン	81	72
30	p-ジクロロベンゼン	91	90
31	塩化ベンジル	80	74
32	o-ジクロロベンゼン	73	71

2) 捕集容器における保存性

今回サンプルング方法として採用した真空ビンにおいても吸着、揮散等が考えられたため、保存性について試験を行った。洗浄後の真空ビンに窒素G3を1L充填した後、混合標準ガスを10mL加え、0, 6, 24時間遮光、常温で保存し、測定を行った。0時間のエリア値に対する残存率として結果を表2に示す。

結果、保持時間が遅い成分を中心にエリアの減少が見られたが、減少の大きい成分でも6時間程度であれば3割以下の減少であるため、危機事象発生後半日以内に搬入され、測定できるのであれば大きな支障は無いと思われた。

3) 前処理方法の検討

サンプルングを行った大気環境試料を機器分析に供するには濃度が低い可能性が想定されるため、濃縮、前処理について検討を行った。前報では活性炭カートリッジにより捕集・濃縮したが、濃縮に時間を要する、回収率の悪い成分が散見される、また、溶媒により抽出を行うため保持時間の早い成分は抽出溶媒のピークに埋もれてしまう等の課題があった。そこで、今回はカートリッジや液体窒素など準備に時間を必要とせず、有機溶媒による抽出が不要であり、様々な種類の吸着材を使用することで汎用性を兼ね備える吸脱着技法の一つであるSPME法により検討を行った。

SPME法は吸着材の材質によって吸着効率に影響があるため、今回は当センターで入手できたPDMSとDVB/CAR/PDMSの2種類のファイバーについて検討を行った。その結果、PDMSではほぼ検出することができなかつたため、DVB/CAR/PDMSのファイバーを使用することとした。吸着時間について30分と60分で検討した結果を表3および図3に示す。吸着時間が増えるとエリア値も増えるが、30分でも十分なエリア値が得られており、迅速性とバランスから今回は30分の吸着時間とした。

4) 湿度の影響

SPME 法は一般的な加熱脱着法に用いられる吸着材と比較して使用されている吸着剤が少ないため、湿度の影響を大きく受けることが想定された。そこで、湿度が 0, 50, 100%の状態 で検量線用混合標準ガスのエリア値を比較した。湿度は窒素 G3 を 1 L 充填した真空ビンに飽和蒸気圧からそれぞれに相当する量の水を算出し加え、揮発させて作成した。その結果を表 4 に示す。保持時間の短い成分を中心に湿度が増えるほどエリア値の低下が見られた。これは SPME への吸着において水分との競合が発生した影響と考えられた。そのため危機事象発生時の天候や、火災等で水分量が多いことが想定さ

表 3. 吸着時間の影響
(60 分/30 分のエリア比)

番号	成分名	比
1	3-クロロ-1-プロペン	1.51
2	塩化メチレン	1.44
3	アクリロニトリル	1.77
4	1,1-ジクロロエタン	1.41
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	1.63
6	クロロホルム	1.42
7	1,1,1-トリクロロエタン	1.38
8	四塩化炭素	1.40
9	1,2-ジクロロエタン	1.59
10	ベンゼン	1.37
11	トリクロロエチレン	1.42
12	1,2-ジクロロプロパン	1.37
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	1.65
14	トルエン	1.43
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	1.81
16	1,1,2-トリクロロエタン	1.41
17	テトラクロロエチレン	1.30
18	1,2-ジプロモエタン	1.70
19	モノクロロベンゼン	1.58
20	エチルベンゼン	1.53
21,22	m- & p-キシレン	1.65
23	o-キシレン	1.60
24	スチレン	1.71
25	1,1,2,2-テトラクロロエタン	1.70
26	4-エチルトルエン	1.72
27	1,3,5-トリメチルベンゼン	1.72
28	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.75
29	m-ジクロロベンゼン	1.75
30	p-ジクロロベンゼン	1.81
31	塩化ベンジル	2.00
32	o-ジクロロベンゼン	1.78

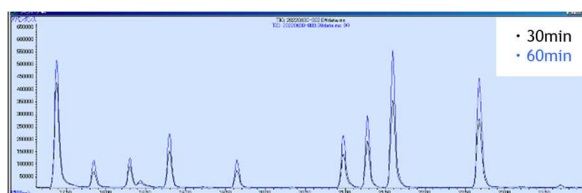


図 3. 吸着時間の影響(クロマトグラフ抜粋)

れる場合等は除湿剤の併用等が必要であるが、成分によっては除湿剤に吸着する可能性もあるため、追加検討が必要である。

5) 機器条件の検討

実際の危機事象発生時ではどのような物質が漏洩しているか不明であるため、できるだけ多くの成分を定性できる SCAN 測定を行うこととした。また、水分に強く、VOCs 測定で汎用的に用いられており保持時間の指標が得られる DB-624 カラムを使用することとした。

2 環境試料の測定

1) 添加回収試験

今回、開発した方法の妥当性を確認するために添加回収試験を行った。冬期・晴天時に当センター屋上にて大気サンプルを採取し、混合標準ガスを 10 mL 添加したのに対して操作を行った。結果を表 5 に示す。すべての成分において回収率は 60~116%の間であり、危機事象

表 4. 湿度の影響
(湿度 0%に対するエリア値(%))

番号	成分名	湿度 50%	湿度 100%
1	3-クロロ-1-プロペン	51	35
2	塩化メチレン	63	37
3	アクリロニトリル	87	53
4	1,1-ジクロロエタン	86	64
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	99	58
6	クロロホルム	72	47
7	1,1,1-トリクロロエタン	76	60
8	四塩化炭素	77	60
9	1,2-ジクロロエタン	76	50
10	ベンゼン	95	82
11	トリクロロエチレン	93	72
12	1,2-ジクロロプロパン	78	55
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	100	80
14	トルエン	100	92
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	106	85
16	1,1,2-トリクロロエタン	94	70
17	テトラクロロエチレン	100	82
18	1,2-ジプロモエタン	109	87
19	モノクロロベンゼン	100	100
20	エチルベンゼン	104	97
21,22	m- & p-キシレン	103	100
23	o-キシレン	102	99
24	スチレン	102	100
25	1,1,2,2-テトラクロロエタン	89	93
26	4-エチルトルエン	93	83
27	1,3,5-トリメチルベンゼン	107	107
28	1,2,4-トリメチルベンゼン	100	96
29	m-ジクロロベンゼン	104	106
30	p-ジクロロベンゼン	98	100
31	塩化ベンジル	101	98
32	o-ジクロロベンゼン	98	93

発生時には適用できると思われた。しかし、実際の危機事象発生時には湿度や夾雑成分の影響を受ける可能性があるため、さらなる検討が必要である。

2) 標準ガスの成分以外への適用

添加回収試験を行った際のブランク試料から混合標準ガスに入っていないピークが検出され、ライブラリサーチを行ったところアセトンと思われるピークが確認された。このピークの保持時間を確認したところ、保持時間の指標からもアセトンと思われたことから当該ピークはアセトンと判断した。検出された原因として、アセトンは当センターで使用しており、ドラフトを通じて屋上に排出されているためと思われた。他にも酢酸エチルやデカンと思われるピークも検出され、保持時間の指標からも当該成分と思われたが、当センターで使用していない成分であり、また、PRTR 届出対象外の物質であるため周辺の使用状況が不明であり、排出源は不明であったが、本法を使用することで標準ガスに含まれていない成分についても漏洩している成分の確認ができる可能性が見いだせた。

表 5. 添加回収試験の結果

番号	成分名	回収率(%)
1	3-クロロ-1-プロペン	102
2	塩化メチレン	60
3	アクリロニトリル	94
4	1,1-ジクロロエタン	95
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	88
6	クロホルム	96
7	1,1,1-トリクロロエタン	108
8	四塩化炭素	109
9	1,2-ジクロロエタン	93
10	ベンゼン	95
11	トリクロロエチレン	100
12	1,2-ジクロロプロパン	98
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	95
14	トルエン	81
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	94
16	1,1,2-トリクロロエタン	93
17	テトラクロロエチレン	96
18	1,2-ジブromoエタン	91
19	モノクロロベンゼン	93
20	エチルベンゼン	89
21,22	m-&p-キシレン	90
23	o-キシレン	90
24	スチレン	82
25	1,1,2,2-テトラクロロエタン	88
26	4-エチルトルエン	93
27	1,3,5-トリメチルベンゼン	91
28	1,2,4-トリメチルベンゼン	90
29	m-ジクロロベンゼン	83
30	p-ジクロロベンゼン	75
31	塩化ベンジル	116
32	o-ジクロロベンゼン	85

ま と め

前回検討を行った方法では現地において数時間のサンプリングが必要である、測定対象成分が少ないなどの課題があり、これらの課題解決のため、今回は真空ビン-SPME-GC/MS 法により検討を行った。その結果、現地でのサンプリングに数分、前処理 30 分と大幅な迅速化が可能となり、32 成分を測定対象とすることができた。また、SCAN 測定を行うことからライブラリサーチが可能なことおよび保持時間の指標から標準を有しない成分についても定性ができる可能性が見いだせた。

なお、SPME 法は専用の機器を使用せず簡易な操作で測定が可能であるが、一般的な加熱脱着法と比較すると使用している吸着剤の量が少ないため破過が生じる恐れがあり、精密な定量分析には不向きである。また、成分によっては湿度や温度の影響を受けるため、実際の運用時には除湿剤を併用するなど、さらなる検討が必要である。

文 献

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 有害大気汚染物質等定方法マニュアル, 2019.3
- 2) 片田裕士, 他: 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, 和環衛研年報, 68, 47-51, 2022
- 3) 梅本雅之, 他: 加熱脱着 GC/MS による緊急時における環境汚染物質のナノレベル多成分同時分析の検討, 山口県環境保健センター所報, 51, 47-51, 2008
- 4) 隅本典子, 他: 揮発性有機化合物 (VOCs) による大気汚染状況に関する地域特性の把握, 山口県環境保健センター所報, 55, 76-80, 2011