



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TCT/GC-MS法による北海道の大気中VOCsの測定
Author(s)	吉川, 健多郎; 深澤, 達矢; 村尾, 直人 他
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 環境 保全・リスク環境 . P2-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 63-68
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7209
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-2-1_p63-68.pdf



2-1

TCT/GC-MS 法による北海道の大気中 VOCs の測定

○吉川健多郎、深澤達矢、村尾直人、太田幸雄、橘治国
清水達雄（北海道大学）、加藤秀樹（日立造船）
永淵修（福岡県保健環境研究所）、藤沼康実（国立環境研究所）

1. はじめに

今日までの産業活動により、大量の化学物質が環境中に排出されてきた。ベンゼン、フロンなどの揮発性有機化合物（VOCs : Volatile Organic Compounds）は人間が意図的に生産したもの、又は偶発的に生産されるものであり、発ガン性やオゾン層破壊など有害な影響をおよぼす。これらの物質の多くは環境中で低濃度であるが、長期間暴露による人体や生態系への悪影響が懸念されている。また、これら VOCs は揮発性が強いいため大気拡散による地球規模汚染が危惧されている。日本でも 1997 年からベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの 3 種類の環境基準と 22 種類の優先取組物質が設定され、それらの測定が義務づけられている。しかし、都市域に比べて局地的影響を受けないバックグラウンド地域での測定例は少なく汚染状況の把握には不十分である。したがって本研究では、北海道のバックグラウンド地域である摩周湖周辺的美羅尾山と利尻山の VOCs の汚染状況を把握する目的で環境調査を行ったので報告する。

2. 調査地点概要

摩周湖の西南西約 10km にある北海道弟子屈町的美羅尾山山頂(43° N,144° E,標高 554m、図 1) において、1998 年 6 月から 2000 年 8 月までほぼ毎月 1~2 回 VOCs の測定を行った。

また、北海道北端の利尻島に位置する利尻山 (45° N,141° E、標高 1719m、図 2) でも 1999 年 5 月(5 合目)、9 月(山頂)、11 月(7 合目)と 2000 年 5 月(8 合目)に VOCs の測定を行った。美羅尾山、利尻山は大きな局地的な人為汚染排出源の影響を受けない。

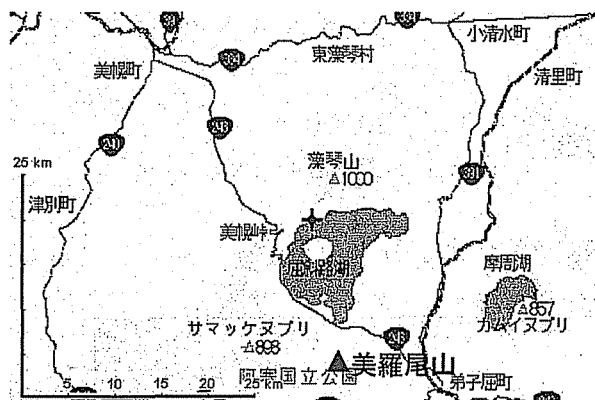


図 1 美羅尾山

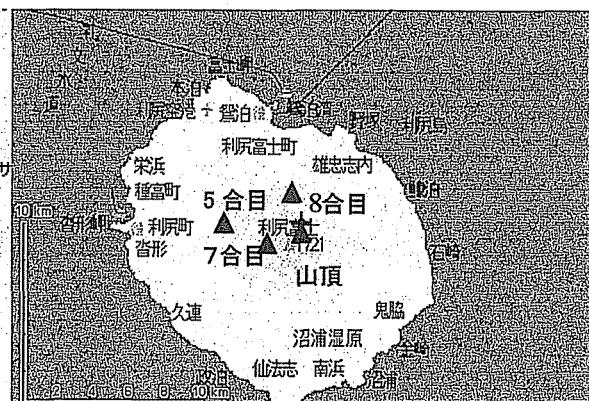


図 2 利尻山

3. 実験方法

測定は基本的に環境庁大気保全局大気規制課 監修「有害大気汚染物質測定の実際」の VOCs 測定-第 4 節の「固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法」に基づいて行った。測定は 2 重サンプリングで行い、2 つの平均値を測定値とした。

1) サンプリング

サンプリングは、The BUCK.I.H JHAP Version(SUPELCO)のポンプに、可変流量型ローフローアダプター(SUPELCO)をシリコンチューブで接続し、Carbotrap 317(SOPELCO)捕集管を継いで地上約1mで測定した。(図3)また、大気中の水分による捕集妨害を防ぐために過塩素酸マグネシウム10gを充填した除湿管を先端につけた。サンプリング開始時と終了時に流量計 Veri Flow 500(SUPELCO)を用いて流速(10ml/min前後)を測定し、求めた流量の平均値に測定時間(目標24時間)を掛けて総流量(10~20L)を求めた。サンプリング系は雨や風、直射日光の影響を防ぐためにアルミパイプで覆い、冬季はポンプが稼動できるようにカイロ2つをポンプに貼り付け、タオルでくるみ、発泡スチロールの断熱箱で保温した。サンプリング後はTDS保存容器(SUPELCO)に入れ、活性炭・保冷剤入りの魔法瓶に保管して実験室に持ち帰り、直ちに冷蔵庫(0度)に保管した。分析はできるだけ速やか(4日以内)に行った。なお捕集管は80mlのHeガスを流しながら250℃で2時間エージングし、ブランクを測定した後使用した。

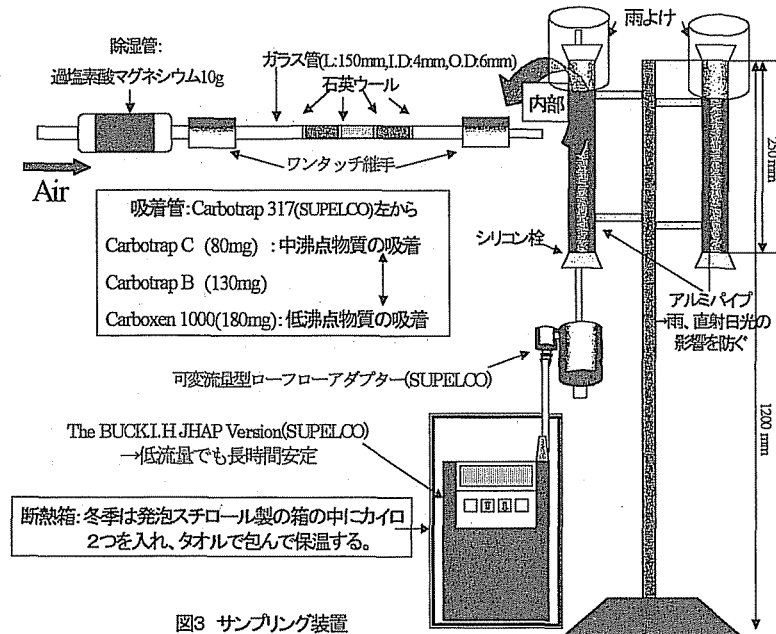


図3 サンプリング装置

2) 分析装置

TCT(Thermal desorption cold trap injector : 加熱脱着装置)には CP-4020(CHROMPACK 社製)を、ガスクロマトグラフ(GC)には HP-5890 series II(Hewlett Packard 社製)、質量分析計(MS)は HP-5972(Hewlett Packard 社製)を用いた。測定条件を表1に示す。なお検量線作成、各種実験の標準試料には 1ppmのT.E.R.R.A標準ガス成分-TO-14 44成分/N₂- (高千穂化学)を用いた。

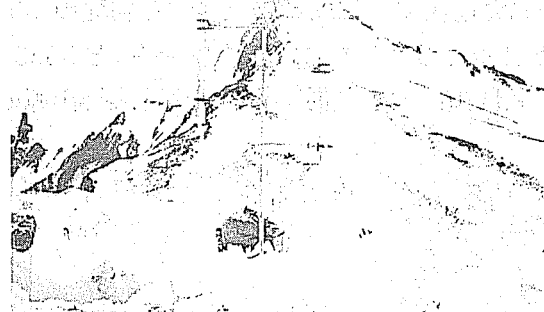


図4 利尻山でのサンプリング風景

表1 TCT/GC-MS分析条件

●キャピラリーカラム : HP-1 (60m×0.32mm)
●キャリアガス : 高純度 He (99.9999%以上)
●カラム温度 : 40℃(4min)→5℃/min→140℃(0min)→15℃/min→220℃(11min) : 40min
●注入口温度 : TCT : -160℃(冷却時)→250℃(脱離温度)
●トランスファーライン温度 : 280℃ ●注入法 : スプリットレスモード
●EM 電圧 : 1500V~2300V ●イオン化電圧 : 70eV ●検出法 : SCAN モード (33-245m/z)

4. 性能評価試験

サンプリング・分析の性能評価試験として検量下限、変動係数、回収率、ブランクを求め、サンプルの保存性、破過、除湿管の3項目について影響がないか調べた。(表2)

- 検量下限：標準試料 0.1ml を5回分析した時の標準偏差の3倍を検出下限、10倍を定量下限とした。
- 変動係数：検量下限作成時の相対標準偏差(n=5)、30% 以上は測定物質から除外した。
- 回収率：TCT を用いて標準試料 1ml を吸着管に展開後分析した値と、1ml 標準試料の分析値との比(n=5)、30%以上は測定物質から除外した。
- ブランク：捕集管をエージング後、空分析した値の平均値 (n=18)：検出率 40%以上
- 保存性：標準試料 5ml を吸着管に展開し、4,7,14 日後に分析した値と 0 日後の値の比(保存率)が 70%以下の物質は対象物質から削除した。
- 破過試験：標準試料 5ml を吸着管に展開したあと、Carboxene1000 を Carbotrap317 の後段に直列につなぎ、大気 15L を吸引して後段に捕集されていないか確認した。
- 除湿管：除湿管に標準試料を通したとき影響のある物質は対象物質から削除した。

表2 性能評価試験

Compounds	RT	T-Ion	Q-Ion	M. W	検出下限*	定量下限*	RSD(%)	回収率(%)	ブランク*	保存性	破過	除湿管
1 CFC-12	4.31	85	97	120	0.011	0.036	36	122	—	○	×	×
2 Methane,chloro-	4.48	50	52	50	0.002	0.006	6	136	0.006	○	○	×
3 CFC-114	4.6	85	87	120	0.004	0.012	12	121	—	○	×	○
4 Ethene,chloro-(Vinyl Chloride)	4.72	62	64	63	0.012	0.039	39	116	—	×	○	×
5 1,3-Butadiene	4.86	39	54	54	0.003	0.009	9	119	—	×	○	×
6 Methane,bromo-	5.14	94	96	95	0.001	0.003	1	75	—	×	×	○
7 Ethyl Chloride(Chloroethane)	5.31	64	66	65	0.009	0.030	30	129	0.007	○	×	○
8 CFC-11	6.08	101	103	137	0.003	0.008	8	127	—	○	○	○
9 2-Propenenitrile(Acrylonitrile)	6.36	53	52	53	0.005	0.015	15	123	0.004	○	○	×
10 Ethene,1,1-dichloro-	6.73	96	61	97	0.001	0.005	5	127	—	○	○	○
11 Dichloromethane	6.84	84	86	85	0.004	0.013	13	131	0.012	○	○	○
12 1-Propene,3-chloro-	6.93	76	41	77	0.002	0.007	7	127	—	×	○	○
13 CFC-113	7.14	151	153	187	0.001	0.003	3	126	—	○	○	○
14 Ethane,1,1-dichloro-	8.11	63	65	99	0.001	0.004	4	125	—	○	○	○
15 Ethene,1,2-dichloro-(Z)-	9.1	96	61	97	0.001	0.004	4	122	—	○	○	○
16 Chloroform	9.47	83	85	119	0.001	0.003	3	88	—	○	○	○
17 Ethane,1,2-dichloro-	10.45	62	98	99	0.001	0.003	3	121	—	○	○	○
18 Ethane,1,1,1-trichloro-	10.82	97	99	133	0.001	0.003	3	121	—	○	○	○
19 Benzene	11.46	78	77	78	0.002	0.006	6	128	0.106	○	○	○
20 Carbon Tetrachloride	11.68	117	119	154	0.001	0.003	3	121	—	○	○	○
21 Propane,1,2-dichloro-	12.67	63	112	113	0.001	0.003	3	119	—	○	○	○
22 Trichloroethylene	13.03	95	130	131	0.002	0.006	6	120	—	○	○	○
23 1-Propene,1,3-dichloro,(Z)-	14.41	75	110	111	0.001	0.005	5	114	—	○	○	○
24 1-Propene,1,3-dichloro,(E)-	15.3	75	110	111	0.002	0.006	6	110	—	○	○	○
25 Ethane,1,1,2-trichloro-	15.61	83	97	133	0.002	0.005	5	114	—	○	○	○
26 Toluene	16.13	92	91	92	0.003	0.008	8	117	0.010	○	○	○
27 Ethane,1,2-dibromo-	17.33	107	109	188	0.002	0.006	6	112	—	○	○	○
28 Tetrachloroethylene	18.24	166	158	166	0.003	0.008	8	115	—	○	○	○
29 Benzene,chloro-	19.58	112	77	113	0.002	0.008	8	113	—	○	○	○
30 Ethylbenzene	20.38	91	106	106	0.002	0.007	7	114	0.002	○	○	○
31 m,p-Xylene	20.77	106	91	106	0.003	0.008	8	105	0.003	○	○	○
32 Styrene	21.53	104	78	104	0.003	0.011	11	113	0.004	○	○	○
33 Ethane,1,1,2,2-tetrachloro-	21.72	83	131	168	0.003	0.008	8	105	—	○	○	○
34 o-Xylene	21.77	106	91	106	0.002	0.008	8	113	—	○	○	○
35 Benzene,1-ethyl-3-methyl-	24.66	105	120	120	0.002	0.007	7	112	—	○	○	○
36 Benzene,1,3,5-trimethyl-	24.89	105	120	120	0.003	0.008	8	111	—	○	○	○
37 Benzene,1,2,4-trimethyl-	25.81	105	120	120	0.003	0.008	8	110	—	○	○	○
38 Benzene,1,3-dichloro-	26.1	146	111	147	0.003	0.011	11	107	—	○	○	○
39 Benzene,1,4-dichloro-	26.25	146	111	147	0.004	0.011	11	107	—	○	○	○
40 Benzene,1,2-dichloro-	27	146	111	147	0.004	0.011	11	107	—	○	○	○
41 Benzene,1,2,4-trichloro-	30.73	180	182	181	0.008	0.024	24	103	—	○	○	○
42 Hexachloro,1,3-butadiene	31.8	225	182	261	0.007	0.023	23	105	—	○	○	○

以上の性能評価試験の結果より、(1)CFC-12,(2)Methane,chloro-,(3)CFC-114
 (4)Ethene,chloro-,(5)1,3-Butadiene, (6)Methane,bromo-,(7)Ethyl Chloride
 (9)2-Propenenitrile,(12)1-Propene,3-chloro-と分析室で使用されている(11)Dichloromethane
 の10物質を測定対象物質から除外した。また、(19)Benzeneのブランクは大きい、非常に
 重要な項目なので参考値として扱った。

5. 環境調査報告

美羅尾山の全測定結果(n=46)を各年度ごと、春(3~5)、夏(6~9)、秋(10~12)、冬(1~3)の
 季節ごとにまとめた結果(n=9)の統計値(平均値、中央値、最大値、最小値、相対標準偏差)と利
 尻山での全測定結果の平均値(n=4)を表3に示す。また比較のため共同研究者の加藤の1998年
 4/23日~28日の測定結果の平均値(市街地：北大工学部屋上、住宅地：手稲区)を追加する。さ
 らにフロン(図5)と、塩素化炭化水素類(図6)、芳香族炭化水素類(図7)の美羅尾山での季節別
 濃度と平均値(美羅尾山、利尻山)を図で示す。

表3 環境調査結果

Compounds	美羅尾山(n=9)					RSD(%)	利尻山(n=4) 市街地(n=5) 住宅地(n=6)		
	AVERAGE	MEDIAN	MAX	MIN	AVERAGE		AVERAGE	AVERAGE	
8 CFC-11	0.257	0.256	0.405	0.173	30	0.256	0.390	0.300	
10 Ethene,1,1-dichloro-	0.004	0.002	0.017	ND	118	-	-	-	
13 CFC-113	0.103	0.105	0.152	0.053	30	0.105	0.130	0.110	
14 Ethane,1,1-dichloro-	-	-	0.003	ND	-	-	-	-	
15 Ethene,1,2-dichloro-, (Z)-	-	-	ND	ND	-	-	-	-	
16 Chloroform	0.021	0.010	0.085	ND	121	0.029	0.230	0.030	
17 Ethane,1,2-dichloro-	0.010	0.006	0.050	ND	145	0.016	-	-	
18 Ethane,1,1,1-trichloro-	0.068	0.064	0.108	0.053	25	0.062	0.120	0.110	
19 Benzene	0.462	0.333	1.970	0.103	119	0.368	0.600	0.760	
20 Carbon Tetrachloride	0.096	0.080	0.153	0.062	34	0.095	0.150	0.070	
21 Propane,1,2-dichloro-	0.002	-	0.018	ND	-	0.002	0.010	0.030	
22 Trichloroethylene	0.007	0.002	0.040	ND	176	0.025	0.020	0.030	
23 1-Propene,1,3-dichloro-, (Z)-	0.001	-	0.010	ND	-	-	-	-	
24 1-Propene,1,3-dichloro-, (E)-	-	-	0.001	ND	-	-	-	-	
25 Ethane,1,1,2-trichloro-	0.001	-	0.005	ND	-	-	-	-	
26 Toluene	2.169	0.751	10.773	0.165	148	1.484	1.930	4.160	
27 Ethane,1,2-dibromo-	-	-	ND	ND	-	-	-	-	
28 Tetrachloroethylene	0.021	0.010	0.092	0.002	130	0.031	0.110	0.280	
29 Benzene,chloro-	0.003	0.002	0.011	ND	107	-	-	-	
30 Ethylbenzene	0.314	0.233	1.231	0.035	109	0.235	0.440	0.910	
31 m,p-Xylene	0.206	0.155	0.536	0.017	83	0.168	0.400	0.730	
32 Styrene	0.054	0.035	0.189	0.007	95	0.324	0.030	0.070	
33 Ethane,1,1,2,2-tetrachloro-	-	-	0.002	ND	-	-	-	-	
34 o-Xylene	0.153	0.110	0.390	0.019	82	0.140	0.310	0.580	
35 Benzene,1-ethyl-3-methyl-	0.182	0.052	1.078	ND	180	0.082	-	-	
36 Benzene,1,3,5-trimethyl-	0.059	0.046	0.160	0.001	92	0.182	-	-	
37 Benzene,1,2,4-trimethyl-	0.204	0.159	0.629	0.009	100	0.317	-	-	
38 Benzene,1,3-dichloro-	0.039	-	0.322	ND	-	0.037	-	-	
39 Benzene,1,4-dichloro-	0.020	0.021	0.058	ND	89	0.015	-	-	
40 Benzene,1,2-dichloro-	-	-	0.001	ND	-	-	-	-	
41 Benzene,1,2,4-trichloro-	0.003	-	0.022	ND	-	-	-	-	
42 Hexachloro,1,3-butadiene	-	-	0.001	ND	-	-	-	-	

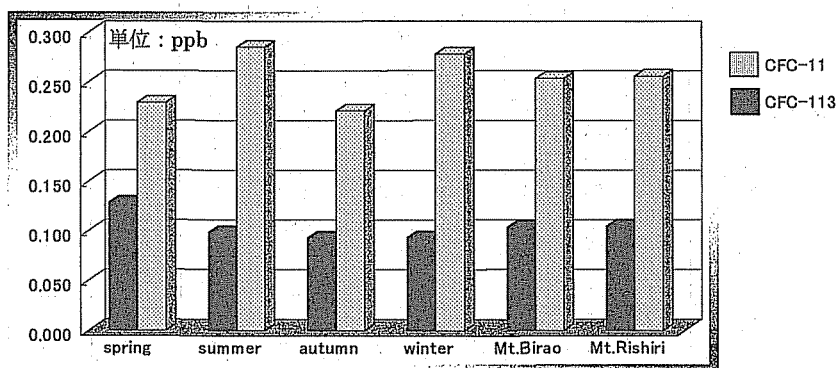


図5 フロンの濃度

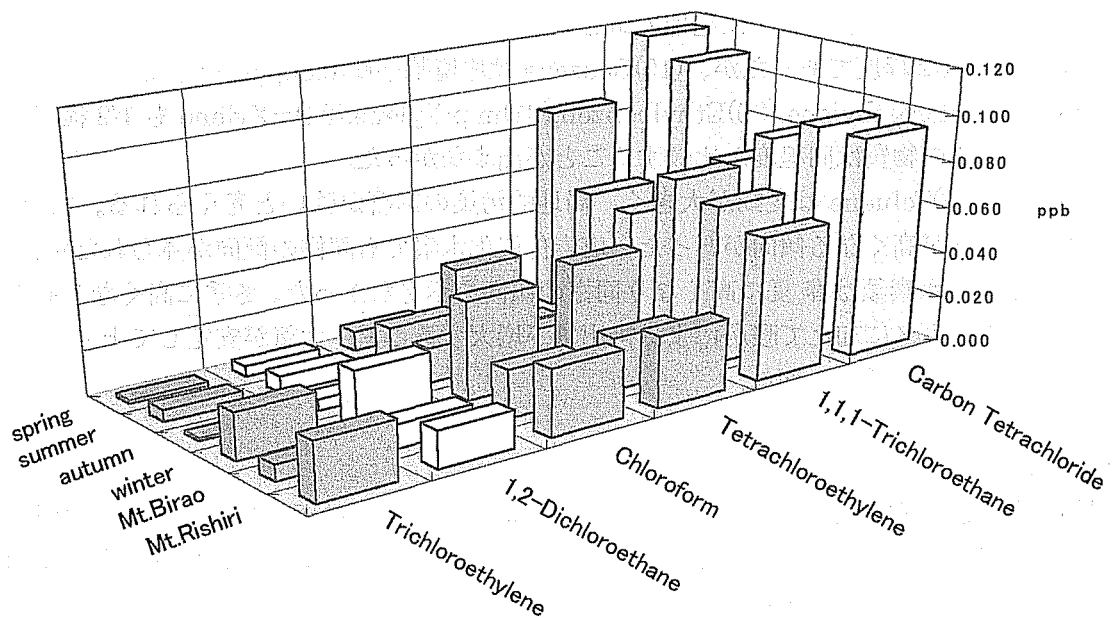


図6 塩素化炭化水素類の濃度

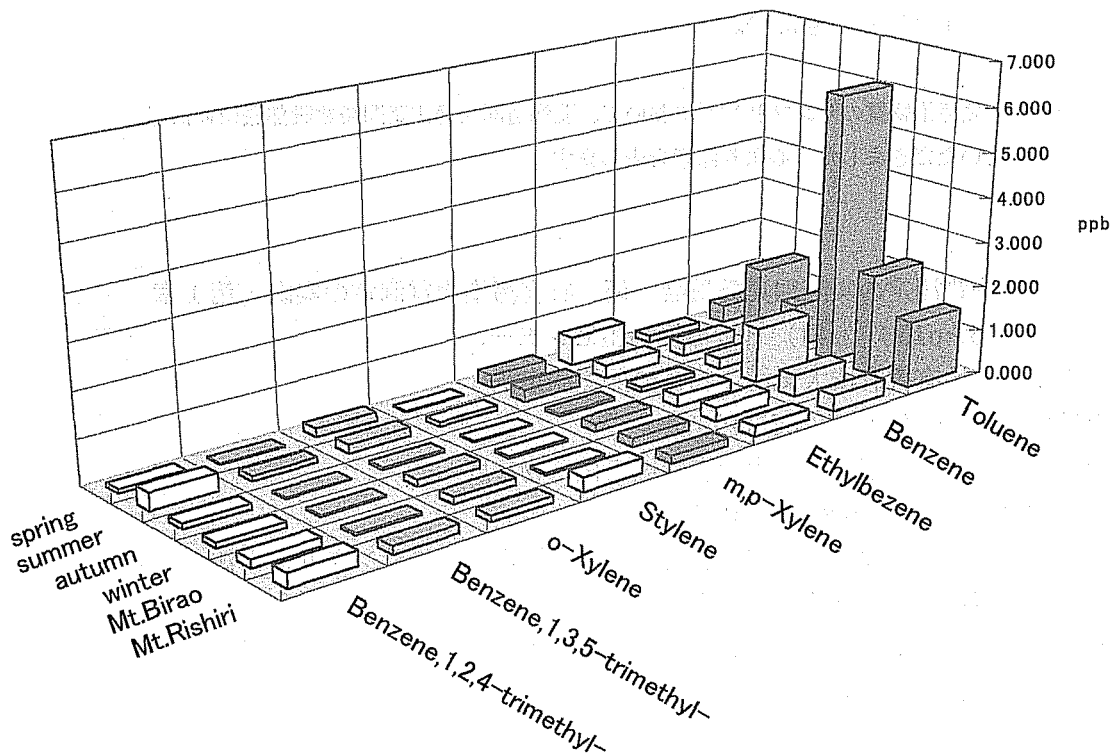


図7 芳香族炭化水素類の濃度

測定対象物質 32 成分のうち、ほぼ常に検出された物質は 13 成分で、フロンや芳香族炭化水素類が多く、30~80%の確率でたびたび検出された物質は 6 成分で塩素化炭化水素類が多かった。残りの 13 成分は、非検出かほとんど検出することが出来なかった。

(8)CFC-11,(13)CFC-113,(18)Ethane,1,1,1-trichloro-,(20)Carbon tetrachloride の 4 物質は変動が小さく、それぞれ 0.25ppb、0.1ppb、0.07ppb、0.1ppb 付近で一定となった。この濃度は地球規模のバックグラウンド濃度に近い。

定量できた物質について都市域・住宅地の値と比較してみると、(19)Benzene は 1/2 程度、(26)Toluene は 1~1/2 程度であったが、(19)Benzene は環境基準値(0.86ppb)を超えることがあった。(28)Tetrachloroethylene,(30)Ethylbenzen,(31)m,p-Xylene,(34)o-Xylene も 1/2 程度の値であった。その他の物質は同程度か比較することが出来なかった。

(19)Benzene、(26)Toluene は変動が大きく、局部的汚染の影響が強いと考えられる。また、これらは冬季に濃度が高くなる傾向があった。塩素化炭化水素でも同様の傾向が見られたが、その他の芳香族炭化水素類は春,夏に高くなり同様の傾向を示さなかった。冬季に高くなる原因として冬は自動車排ガスに加えて暖房による排出量が増大すること、大気が安定して上方への拡散が少なくなることが考えられた。

6. おわりに

性能評価試験を満たす測定ができ、バックグラウンド地域の VOCs の汚染状況をだまかながら把握することができた。ただ CFC-113,Carbon tetrachloride など地球規模でほぼ同一な値を示す安定物質の変動はサンプリング時の流量の誤差、検量線による影響と思われる。これらを改善することで、より精度あるデータが得られると考える。今後は継続調査によるデータの蓄積・測定法の改善と共に、これらのデータを用いた環境リスクの算出、大気中 VOCs が水質に与える影響などについて研究していきたい。

謝辞 美羅尾山での大気汚染物質のサンプリングにおいて、北海道開発局釧路開発建設部機械通信課施設の利用を許可していただきました。心より謝意を表します。

参考文献

- 1) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会 編 有害汚染物質測定の実際：第1章 VOCs 測定 p57-p156 (財)日本環境衛生センター、
- 2) 田中敏之：揮発性有害有機大気汚染物質の環境測定法 資源と環境 Vol.6 No.1 p57-p65(1997)
- 3) 中嶋敏秋・近藤秀治：都市大気中の有機塩素化合物濃度 大気環境学会誌、33(1),p42-p49(1998)
- 4) 加藤秀樹：寒冷地における大気中の有害揮発性有機化合物のサンプリング法の確立とその適応、北海道大学大学院修士論文(1999)
- 5) 斎藤勝美、和田佳久：白神山地における大気環境中の VOCs(44 化合物)濃度 大気環境学会要旨、p589(1999)