



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TCT-GC/MSを用いた北海道における大気中VOCsの測定
Author(s)	加藤, 秀樹; 山形, 定; 村尾, 直人 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 測定・解析 . P5-10
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 194-199
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7348">https://hdl.handle.net/2115/7348</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-5-10_p194-199.pdf



5-10

## TCT-GC/MSを用いた 北海道における大気中VOCsの測定

○加藤 秀樹、山形 定、村尾 直人、  
太田 幸雄、深沢 達矢 (北海道大学)

### 1. はじめに

VOCs (Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)は、有用なものとして使われている反面、環境中に放出された場合には人類へ悪影響を及ぼす人為的な有害汚染物質となる。

CFC (Chloro Fluoro Carbon:フロン)は、半導体や精密工作部品の洗浄、冷蔵庫・空調機などの冷媒、クッションや建築用断熱材を作るときの発泡剤、化粧品や殺虫剤のエアゾール噴射剤などとして利用されてきたが、よく知られているようにオゾン層の破壊を引き起こす物質でもある。オゾン層を保護するための国際的な取り決めとして「モントリオール議定書」が締結(1987)され、日本では1988年に「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」(オゾン層保護法)を国会で成立させた。これでフロンの生産・消費を中止することとなったが、すでに環境中に放出されたフロンは大気中で安定で長い寿命を持ち、地球規模で数十ppt~数百pptのレベルで存在している<sup>1)</sup>ことから長期的なモニタリングは必要不可欠である。

また、Benzene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene等に代表される物質は、化学工業薬品の合成原料・抽出剤・ガソリンに含まれる、金属加工品などの洗浄剤・溶剤、ドライクリーニング・洗浄剤・溶剤等として利用されているが、低濃度でも継続的に摂取される場合には健康に悪影響を及ぼし、特に発ガン性を有すると思われる「有害大気汚染物質」と呼ばれるものである。環境庁では有害大気汚染物質に該当する物質で、特に優先的に取り組むべき物質として、上の3種を含む22種の物質をリストアップし、上の3種については平成9年4月から大気中の環境基準(表1)を設定した。<sup>2)</sup>都市においてはもちろんのこと、リモート地域における汚染状況の把握も重要となってくる。

これらのVOCsを測定する主な方法として表2のような方法が示されている。容器採取法(キャニスター法)が先行して標準測定法として認められていたが、持ち運びの簡便性、大きな採気量と分析装置への導入量などを考慮し、「有害汚染物質測定の実際」<sup>3)</sup>第4節の「固体吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ質量分析法」にもとづいて捕集管を用いた吸着-加熱脱着法での測定方法を確立し、リモート地域(摩周湖周辺)と都市域(札幌市)での測定を行った。

表1 環境基準値

ベンゼン	:年平均値	0.003 mg/m <sup>3</sup> 以下 (約0.86ppb以下)
トリクロロエチレン	:年平均値	0.2 mg/m <sup>3</sup> 以下 (約34.1ppb以下)
テトラクロロエチレン	:年平均値	0.2 mg/m <sup>3</sup> 以下 (約27.0ppb以下)

表2 主なVOCsの測定方法

EPA Method TO-14	A canister-based monitoring method
EPA Method TO-17	A sorbent tube/thermal desorption-based monitoring method
環境庁 有害汚染物質測定の実際	容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法 吸着捕集-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法

### 2 サンプルング装置

図1にサンプルング系を示す。図2に示すサンプルング風景のように、除湿管と捕集管はアルミ製の管(内径28mm)の先端に入れシリコン栓で固定してた。

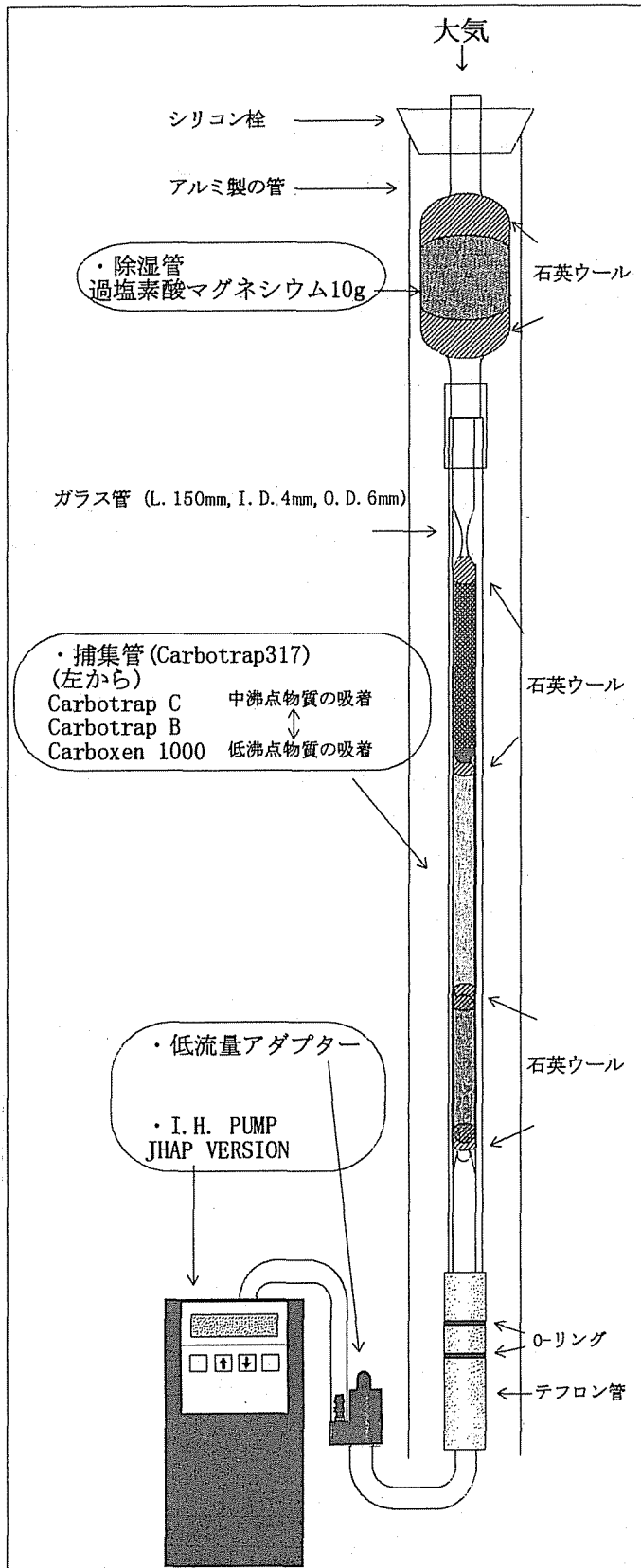


図1 サンプルング系

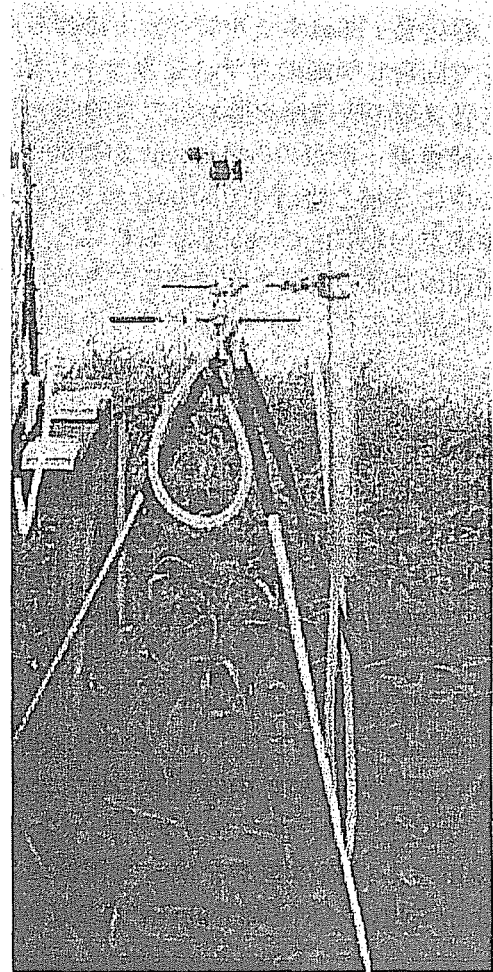


図2a 美羅尾山でのサンプルング風景



図2b 住宅地でのサンプルング風景

リモート地域（美羅尾山）では三脚に固定して（図2a）、都市域（住宅地）では長さ180cmのアルミ製の管を2階のベランダから出して（図2b）使用した。サンプルング系の各部の働きは以下の通りである。

・除湿管：20mlホールピペットの膨らんだ部分に過塩素酸マグネシウム10gを充填し、石英ウールで固定し両端のガラスをカットしたもの。除湿管なしでサンプリングを行った場合、水分子に吸着剤の吸着座を奪われて目的成分を吸着できないことがある。

・捕集管：市販のCrabotrap 317(SUPELCO社製)を使用。長さ15cm,内径4mm,外径6mmのガラス管の中に3種の吸着剤(Carbotrap C, Crabotrap B, Carboxene 1000)が積層して充填されている。中沸点の物質をCarbotrap B,Cで、低沸点の物質を吸着力の強いCarboxene 1000で吸着し、広範囲の沸点の成分を吸着することが可能である。

・低流量アダプター：捕集管の流量が低流量で安定するようにスプリットする。

・I. H. PUMP JHAP VERSION(SUPELCO社製)：充電式で24時間の低流量サンプリングが可能。電源が使用可能な地点(札幌市住宅地)ではBACK I. H. PUMP(バッテリーエリミネーターで電源供給)を用いた。

以上の装置で10ml/minの流量で24時間のサンプリングを行い、14.4Lの大気から目的成分を捕集管に吸着捕集する。24時間サンプリングができない場合には、採気量が10~15Lとなるようにサンプリング時間にあわせて流量を10ml/min~100ml/minに調節した。流量はサンプリング開始時と終了時に大気導入側で流量計(Veri Flow 500:SUPELCO社製)で測定した。

### 3. 分析装置

図3に示したTCT(CP-4020:CROMPACK社製)/GC・MS(HP-5890 SERIES II・HP-5972, カラムはHP-1:HEWLETT PACKARD社製)で分析を行った。

TCTでは、サンプリングしてきた捕集管を加熱し試料成分を加熱脱着させる、脱着した成分はさらに液体窒素を使った極低温トラップで濃縮され、その後トラップ管の急激な加熱によって短いバンド幅でGC/MSに導入される。分析条件をそれぞれ表3,表4に示す。

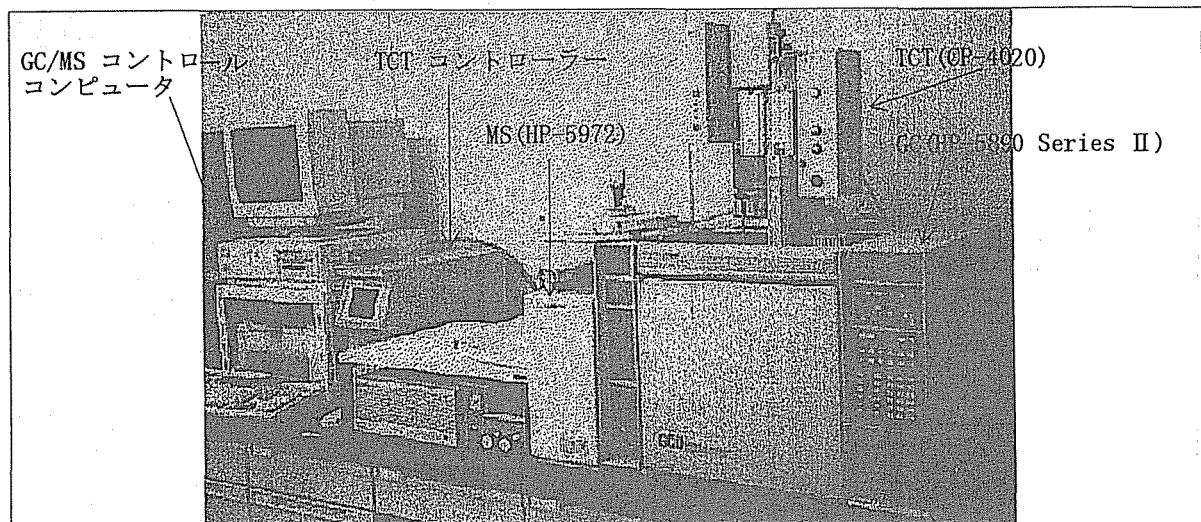


図3 分析装置

表3 TCT分析条件

吸着管脱離	温度	250 °C
冷却再濃縮	温度	-160 °C
	流速	10~20 ml/min
	時間	10~20 min
導入	温度	250 °C
	流速	1 ml/min
	時間	1 min

表4 GC-MS分析条件

GC昇温プログラム	初期温度(°C)	40(4min)
	昇温(°C/min)	最終温度(°C)
	5	140
	15	250(11min)
カラム長さ・内径	60m	0.32mm
流量	1ml/min(昇温にともない減少)	
MSモード	SCAN(33~245m/z)	

#### 4. 都市域での測定結果

1998年4月22日から28日の1週間にわたって、札幌の市街地（北海道大学工学部屋上）と札幌の住宅地（札幌市手稲区）で24時間サンプリングを行った。結果をそれぞれ表5、表6に示す。

表5 札幌の市街地での結果

Compounds	4月23日	4月25日	4月26日	4月27日	4月28日	平均
Ethyl Chloride	0.06 ppb	0.03 ppb	0.01 ppb	0.03 ppb	0.01 ppb	0.03 ppb
CFC-11	0.48 ppb	0.32 ppb	0.22 ppb	0.62 ppb	0.29 ppb	0.39 ppb
Methylene Chloride	0.74 ppb	0.67 ppb	0.25 ppb	0.38 ppb	0.34 ppb	0.48 ppb
CFC-113	0.19 ppb	0.11 ppb	0.09 ppb	0.20 ppb	0.08 ppb	0.13 ppb
Chloroform	0.39 ppb	0.33 ppb	0.05 ppb	0.21 ppb	0.16 ppb	0.23 ppb
Ethane,1,1,1-trichloro-	0.13 ppb	0.11 ppb	0.06 ppb	0.22 ppb	0.07 ppb	0.12 ppb
Benzene	0.91 ppb	0.79 ppb	0.28 ppb	0.67 ppb	0.37 ppb	0.60 ppb
Carbon Tetrachloride	0.17 ppb	0.13 ppb	0.08 ppb	0.28 ppb	0.08 ppb	0.15 ppb
Propane, 1,2-dichloro-	0.02 ppb	0.02 ppb	*1	*1	*1	0.01 ppb
Trichloroethylene	0.04 ppb	0.03 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb	*1	0.02 ppb
Toluene	4.06 ppb	2.26 ppb	0.86 ppb	1.52 ppb	0.95 ppb	1.93 ppb
Tetrachloroethylene	0.23 ppb	0.12 ppb	0.06 ppb	0.12 ppb	0.04 ppb	0.11 ppb
Ethylbenzene	1.01 ppb	0.51 ppb	0.15 ppb	0.34 ppb	0.20 ppb	0.44 ppb
m,p-Xylene	0.82 ppb	0.48 ppb	0.15 ppb	0.36 ppb	0.20 ppb	0.40 ppb
Styrene	0.08 ppb	0.04 ppb	*1	0.01 ppb	*1	0.03 ppb
o-Xylene	0.63 ppb	0.36 ppb	0.11 ppb	0.28 ppb	0.16 ppb	0.31 ppb

\*1 定量下限値以下

表6 札幌の住宅地での結果

Compounds	4月22日	4月23日	4月24日	4月25日	4月26日	4月28日	平均
Ethyl Chloride	0.01 ppb	0.08 ppb	0.06 ppb	0.04 ppb	0.01 ppb	*2	0.03 ppb
CFC-11	0.09 ppb	0.77 ppb	0.40 ppb	0.35 ppb	0.18 ppb	0.03 ppb	0.30 ppb
Methylene Chloride	0.17 ppb	0.57 ppb	1.37 ppb	1.16 ppb	0.10 ppb	0.35 ppb	0.62 ppb
CFC-113	0.03 ppb	0.25 ppb	0.18 ppb	0.15 ppb	0.06 ppb	0.01 ppb	0.11 ppb
Chloroform	0.01 ppb	0.08 ppb	0.05 ppb	0.04 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb	0.03 ppb
Ethane,1,1,1-trichloro-	0.03 ppb	0.25 ppb	0.18 ppb	0.14 ppb	0.05 ppb	0.01 ppb	0.11 ppb
Benzene	0.22 ppb	1.58 ppb	1.51 ppb	0.84 ppb	0.21 ppb	0.19 ppb	0.76 ppb
Carbon Tetrachloride	0.02 ppb	0.03 ppb	0.15 ppb	0.13 ppb	0.07 ppb	0.01 ppb	0.07 ppb
Propane, 1,2-dichloro-	*2	0.04 ppb	0.07 ppb	0.04 ppb	*2	*2	0.03 ppb
Trichloroethylene	*2	0.05 ppb	0.07 ppb	0.04 ppb	*2	*2	0.03 ppb
Toluene	0.76 ppb	8.43 ppb	8.68 ppb	5.68 ppb	0.76 ppb	0.67 ppb	4.16 ppb
Tetrachloroethylene	*2	0.62 ppb	0.61 ppb	0.43 ppb	0.02 ppb	*2	0.28 ppb
Ethylbenzene	0.19 ppb	1.79 ppb	2.03 ppb	1.17 ppb	0.13 ppb	0.12 ppb	0.91 ppb
m,p-Xylene	0.16 ppb	1.52 ppb	1.60 ppb	0.88 ppb	0.11 ppb	0.09 ppb	0.73 ppb
Styrene	0.03 ppb	0.15 ppb	0.13 ppb	0.08 ppb	*2	*2	0.07 ppb
o-Xylene	0.12 ppb	1.27 ppb	1.23 ppb	0.68 ppb	0.09 ppb	0.07 ppb	0.58 ppb

\*2 検出されず

Benzeneに関しては環境基準値を上回る日がある。両地点でBenzene, Tolueneが高濃度となり、市街地でchloroformが高く、住宅地でToluene, Tetrachloroethylene, Ethylbenzene, Xyleneが高いという特徴があったが、他の成分で平均値は近い値となった。

#### 5. リモート地域での測定結果

北海道開発局釧路開発建設部の協力を得て、摩周湖の東南東約10kmに位置する弟子屈町の美羅尾山(554.2m: 図4)山頂付近にある無線中継基地を使ってサンプリングを行っている。現在のところ、だいたい月に1度のペースで現地に行ってサンプリングをしているが、将来的には連続モニタリング基地にしたいと考えている。サンプリングは以下の日時で行われた。

- I. 1998年5月26日 13:00 ~ 26日 17:00、流量50.0ml/min、採気量12.0L、基地横
- II. 7月9日 17:00 ~ 10日 1:40、流量14.5ml/min、採気量7.6L、基地屋上
- III. 7月10日 10:00 ~ 11日 8:30、流量10.0ml/min、採気量13.5L、基地屋上
- IV. 7月27日 12:50 ~ 28日 8:50、流量12.5ml/min、採気量15.0L、山頂
- V. 8月20日 8:30 ~ 21日 8:30、流量9.2ml/min、採気量13.3L、山頂

VI. 8月21日 14:00 ~ 22日 9:00、流量10.4ml/min、採気量11.9L、山頂

VII. 8月22日 9:10 ~ 23日 9:10、流量13.5ml/min、採気量19.4L、山頂

上のI~IIIの結果を表7に、IV~VIIの結果を表8に示す。表8の方が検出されている成分が多いのは、IV以降に解析方法が改良されたためである。

表7 美羅尾山 I~IIIの結果

Compounds	I	II	III
CFC-11	0.52 ppb	0.27 ppb	0.41 ppb
Methylene Chloride	0.30 ppb	0.17 ppb	0.07 ppb
CFC-113	0.18 ppb	0.07 ppb	0.09 ppb
Ethane,1,1,1-trichloro-	0.20 ppb	0.05 ppb	0.04 ppb
Benzene	0.22 ppb	0.10 ppb	0.04 ppb
Carbon Tetrachloride	0.31 ppb	0.08 ppb	0.07 ppb
Toluene	0.35 ppb	0.37 ppb	0.21 ppb
Tetrachloroethylene	0.04 ppb	*2	*2
Ethylbenzene	0.18 ppb	0.64 ppb	0.85 ppb
m,p-Xylene	0.17 ppb	0.58 ppb	0.94 ppb
Styrene	*2	0.25 ppb	0.30 ppb
o-Xylene	0.12 ppb	0.39 ppb	0.75 ppb

\*2 検出されず

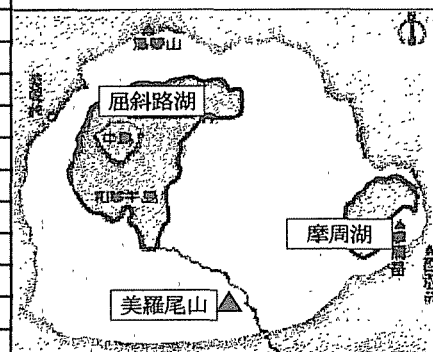


図4 摩周湖と美羅尾山

表8 美羅尾山 IV~VIIの結果

Compounds	IV	V	VI	VII
CFC-12	0.02 ppb	0.03 ppb	0.41 ppb	0.43 ppb
CFC-114	*1	*1	0.02 ppb	0.01 ppb
CFC-11	0.46 ppb	0.03 ppb	0.20 ppb	0.17 ppb
Methylene Chloride	*2	0.02 ppb	0.03 ppb	0.02 ppb
CFC-113	0.08 ppb	0.03 ppb	0.05 ppb	0.04 ppb
Chloroform	*2	0.01 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb
Ethane,1,1,1-trichloro-	0.01 ppb	0.02 ppb	0.04 ppb	0.03 ppb
Benzene	*1	0.12 ppb	0.33 ppb	0.13 ppb
Carbon Tetrachloride	0.02 ppb	0.04 ppb	0.07 ppb	0.06 ppb
Toluene	0.03 ppb	0.17 ppb	0.19 ppb	0.09 ppb
Tetrachloroethylene	*2	*1	*1	*2
Ethylbenzene	0.02 ppb	0.04 ppb	0.05 ppb	0.03 ppb
m,p-Xylene	0.02 ppb	0.04 ppb	0.04 ppb	0.02 ppb
Styrene	*2	0.01 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb
o-Xylene	0.01 ppb	0.03 ppb	0.03 ppb	0.02 ppb
Benzene,1-ethyl-3-methyl-	0.06 ppb	0.03 ppb	0.03 ppb	0.01 ppb
Benzene,1,3,5-trimethyl-	0.04 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb	*1
Benzene,1,2,4-trimethyl-	0.14 ppb	0.04 ppb	0.03 ppb	0.02 ppb
Benzene,1,3-dichloro-	*2	*2	0.01 ppb	*2
Benzene,1,4-dichloro-	*2	0.01 ppb	0.01 ppb	0.01 ppb

\*1 定量下限値以下

\*2 検出されず

表7ではEthylbenzene~o-Xyleneの4成分で大きい値となっている。表8ではほとんどの成分で数十pptと大変低い濃度レベルになっている。大気中で寿命の長い成分をみると、CFC-11,-12は数百pptの高い濃度レベルになることが多く、CFC-113,-114や1,1,1-trichloroethane, Carbon Tetrachlorideは数十pptにとどまっていることが多い。

## 6. 考察

①都市域(表5:工学部屋上、表6:住宅地)に関して

- ・工学部または、その周辺にchloroformの発生源が存在すると考えられる。

・住宅地で、4月22日から23日にかけてToluene, Ethylbenzene, Xyleneの濃度が工学部屋上の2倍程度となっていることから、自動車排ガスと考えられる非常に近い発生源の影響を受けていると考えられる。また、Tetrachloroethyleneの発生源が近くにあることが示唆される。

・札幌でのVOCs発生源として自動車排ガスの寄与が大きいことがわかった。

### ②リモート地域（表7・表8：美羅尾山）に関して

・表7のI～IIIで、Toluene, Ethylbenzene, xylene, Styreneが高濃度になったのは、無線中継基地の横（I）、屋上（II、III）でサンプリングを行ったため、建物自体から、また緊急時の自家発電用の軽油タンクなど、基地からの影響を強く受けたためと考えられる。

・寿命の長い成分を除いて、札幌の都市大気の1/2から1/10の濃度となっていることがわかった。

### ③大気中で寿命の長い成分に関して

表9に、表5から表8のうちの大気中で寿命の長い4成分について最大値、最小値、中央値をまとめ、中嶋・近藤<sup>4)</sup>が札幌市の北海道大学に近い北海道環境科学研究センター屋上で1992年4月から1997年3月までの5年間測定した結果のうち1,1,1-TrichloroethaneとCarbon Tetrachlorideの二成分を比較のために濃度をppbに換算し加えた。

表9 大気中で寿命の長い4成分

	美羅尾山(n=7)			工学部+住宅地(n=11)			環境研(n=180)		
	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN
CFC-11	0.03	0.52	0.27	0.03	0.77	0.32			
CFC-113	0.03	0.18	0.07	0.01	0.25	0.11			
1,1,1-Trichloroethane	0.01	0.20	0.04	0.01	0.25	0.11	0.02	0.48	0.14
Carbon Tetrachloride	0.02	0.31	0.07	0.01	0.28	0.08	0.01	0.27	0.10

サンプル数が少ないので中嶋・近藤のデータとの比較は多少無理があるが、各地点とも同程度の値となった。美羅尾山でのデータは、Carbon Tetrachlorideを除いて、最大値、中央値が多少小さめになっている。このことから札幌には、CFC-11, CFC-113, 1,1,1-Trichloroethaneの3成分について発生源となりうるものが存在するが、リモート地域と都市域で同程度の汚染状況になっていると考えられる。

今後、都市域・リモート地域の両方でサンプリングを続けながら、リモート地域での連続モニタリング・摩周湖水質と絡めたVOCs動態解析を進めていきたいと考えています。

この分析は、北大工学部衛生工学科の「環境微量物質動態総合解析装置室」で行いました。

### 参考文献

- 1) 富永 健：クロロフルオロカーボンと成層圏オゾン、科学、Vol. 59, No. 9, p602-p609(1989)
- 2) 官公庁 公害専門資料：ベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる大気汚染に係る環境基準の告示について Vol. 32, No. 2(1997)
- 3) 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
- 4) 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)