

大気中含酸素揮発性有機化合物の測定

中西基晴 渡邊剛久 堀本泰秀* (* : 千葉県環境生活部大気保全課)

1 はじめに

光化学オキシダント濃度の上昇などから、その前駆体である大気中の揮発性有機化合物(VOC)について削減対策が進められており、対策効果等を評価するためには大気中に存在する多種多岐に亘るVOC成分を広く把握していくことが必要である。

当センターでは、これまで大気中VOCの分布量に関する調査研究を実施してきたが、ケトン類や酢酸ビニル等の含酸素VOCについては人への有害性が高く、及び測定方法が確立されていなかったことから、実態把握が十分になされていないのが現状である。

ここでは、前報¹⁾に続き含酸素VOCの連続測定方法の検討結果及び大気中濃度測定結果を報告する。

2 連続測定方法の検討

2・1 測定装置の概要

試料濃縮とプレ分離のための2台の気体試料導入装置とGC/MSにより構成される連続測定装置²⁾を使用した。測定対象成分は、表2に掲示した8成分とした。

主な仕様を表1に示す。

表1 使用機器、測定条件等

(1) 使用機器
・ガスクロマトグラフ/質量分析計: HP 5890/5971
・気体試料導入装置: GAS20 (DKK), 2台
(2) 濃縮及び脱着条件
・濃縮管: CarbotrapC; 90mg+ Carboxene1000; 100mg, SUS管, 15cmL. ×3mmi. d.
濃縮温度: 室温, 試料流量: 10mL/min,
脱着温度: 300°C, 脱着流量: 12mL/min, 脱着時間: 5min
・プレカラム: Tenax TA (100cmL. ×0.9mmi. d.)
濃縮温度: 10°C, 試料流量: 12mL/min,
脱着温度: 100°C, 脱着流量: 5mL/min, 脱着時間: 15min
(3) GC/MS分析条件
・カラム: CP-PoraBond Q, 50m×0.32mmi. d., df=5µm
・オープン温度: 35°C (5min)→10°C/min→240°C (20min)
・キャリアーガス: He, 1.4mL/min
・スプリット比: 1/4~1/6
・検出法: SIM法
(4) 試料採取法
・2時間毎に1時間, マスフローコントローラーを用いて流量10mL/minで試料を採取後, GC/MSに導入。
(5) 試験用ガス
・8種混合標準ガス (各5ppm, 高千穂化学工業(株))
・内部標準混合ガス; ペンタンd12及びトルエンd8 (各10ppm, 高千穂化学工業(株))

2・2 測定値に及ぼす試料中の湿度影響の検討

流量比混合装置及び加湿器を用いて段階的な湿度(0~80%)の同一濃度の加湿標準ガスを発生させ、含酸素VOC連続測定装置で分析することにより、測定値に及ぼす湿度の影響を調べた。

2・3 定量下限値の確認

流量比混合装置で発生させた0.2ppb程度の低濃度加湿標準ガスを7回分析し、測定値の標準偏差から定量下限値を算出した。

3 大気中濃度の測定

図1に示す調査地点において、連続測定及び広域調査を実施した。それぞれの概要は以下の通りである。

3・1 石油化学コンビナート周辺における連続測定

コンビナートに近接する千葉県環境研究センター(市原市岩崎西)において2008年10月17日から2009年3月31日までの期間に、連続測定を実施した。

3・2 広域調査

毎月1回、県内7地点(地点名:表4に掲示)で実施している化学物質大気環境調査時にキャニスター採取(24時間サンプリング)した試料の測定を行った。採取試料は、連続測定装置に順次導入して分析した。測定期間は、2008年11月から2009年3月である。



図1 石油化学コンビナート周辺及び広域調査地点(1~7)

4 検討結果及び測定結果

4・1 検討結果

(1) 湿度影響: 試料中の湿度が40~80%(at 25°C)の範囲では、分析値に及ぼす湿度の影響は小さかった。湿度が30%以下では、エタノール、イソプロパノールの

ピークがテーリングを起し測定精度が低下したため、湿度の低下時期には大気導入ラインを分岐して加湿流路を挿入することにより試料を加湿採取した。また、湿度が90%以上に達する高温多湿時には、スプリット比を上げることにより分離カラムへの水分導入量を減らし測定精度を維持した。

(2) 表2に、含酸素VOCの検出下限、定量下限値を示す。本装置は各物質の環境大気中の濃度測定には十分な感度を有していることを確認した。

4・2 測定結果

4・2・1 石油化学コンビナート周辺

表3に連続測定結果を示す。有効データ数は約1200個であった。最高濃度が50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた物質は、酢酸ビニル、メチルエチルケトン、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの4物質であった。最大値は酢酸ビニルの126 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平均濃度は、エタノール、アセトン、酢酸エチルの順に高かった。これらの含酸素VOC濃度はベンゼンやキシレン等のVOCに比較しても相対的に高く、大気中VOCを構成する主要成分の一群であるといえる。

図2に、1時間値の風向別平均値を例示する。高濃度が出現した上記4物質については、特定の風向時に濃度が高くなる傾向が認められ、周辺に存在する発生源の影響が推察された。特に、酢酸ビニルはこの傾向が顕著であった。一方、最も濃度変動が小さかったアセトン濃度については風向依存性が小さいことから、その増減はより広域的な要因によるものと考えられる。

4・2・2 広域調査

表4に地点別測定結果を示す。なお、エタノール及びアセトンはキャニスター本体の汚染が認められたため欠測とした。含酸素VOCは発生源周辺の市原、袖ヶ浦が高い傾向があること、またメチルエチルケトン

は一定のレベル以上の濃度で比較的広範囲に分布していること等が判明した。

表2 検出下限値、定量下限値 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定対象物質	検出下限値	定量下限値
エタノール	0.05	0.17
アセトン	0.06	0.18
イソプロパノール	0.02	0.07
酢酸ビニル	0.03	0.08
メチルエチルケトン	0.02	0.07
酢酸エチル	0.02	0.08
メチルイソブチルケトン	0.05	0.17
酢酸ブチル	0.15	0.50

表3 石油化学コンビナート周辺測定結果 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定対象物質	平均	最小	最高	Cv.%
エタノール	8.4	0.54	45	89
アセトン	5.5	0.89	27	52
イソプロパノール	2.5	0.15	43	108
酢酸ビニル	2.3	nd	126	278
メチルエチルケトン	3.0	0.15	53	131
酢酸エチル	4.6	0.13	92	129
メチルイソブチルケトン	0.9	nd	54	242
酢酸ブチル	0.6	nd	20	191

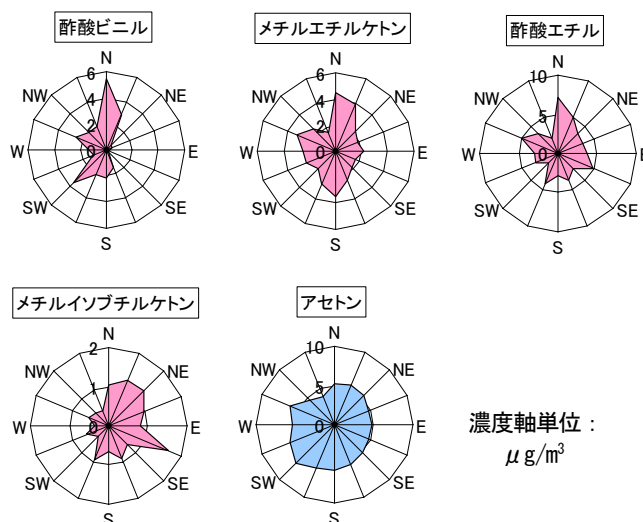


図2 市原市岩崎西における高濃度出現物質及びアセトンの風向別平均値

1) 千葉県環境研究センター年報, 第5号(平成17年度)

表4 広域調査測定結果 (平均値: 2008年11月から2009年3月) 単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

測定地点	イソプロパノール	酢酸ビニル	メチルエチルケトン	酢酸エチル	メチルイソブチルケトン	酢酸ブチル
1 銚子市唐子	0.66	0.01	1.18	0.87	0.05	0.04
2 成田市加良部	1.18	0.31	2.17	1.92	0.10	0.09
3 君津市久保	0.72	0.04	1.49	1.29	0.09	0.06
4 館山市北条	0.50	0.30	1.29	0.43	0.04	0.03
5 鴨川市清澄	0.35	0.05	1.02	0.37	0.01	0.00
6 市原市岩崎西	1.76	0.96	1.78	2.49	0.37	0.09
7 袖ヶ浦市長浦	1.19	0.18	2.22	2.30	0.24	0.12
平均	0.87	0.24	1.57	1.33	0.12	0.06