

# 含酸素有機化合物の連続測定 of 検討 (第一報)

堀本泰秀 中西基晴

## 1 はじめに

光化学オキシダント濃度の上昇などから、光化学オキシダントの前駆体である揮発性有機化合物(VOC)について、関心が深まっている。また、大気汚染防止法の改正により、平成18年4月1日から、発生源における排出規制が施行され、平成22年度末までにVOC排出量の3割削減を目標としていることから、VOCの環境濃度について把握することが重要となる。

一方、大気中のVOCの個別成分濃度については、一部の有害物質を除き、ほとんど把握されていないのが現状である。また、当研究室で従前より実施しているVOC連続測定では、除湿に使用しているNafionドライヤーの影響で、アルコール類やケトン、エステル等のカルボニル類が測定できないりなど、把握可能なVOCの種類が限定されているため、含酸素有機化合物を含む有機化合物の測定方法を検討する必要がある。

本研究では、渡辺らが開発した含酸素有機化合物連続測定システム<sup>2)</sup>の特性を把握し、検討課題の抽出を行った。

## 2 方法・検討項目

国立保健医療科学院から借用した試料濃縮装置を使用して、含酸素有機化合物の連続測定を試みた。

検討内容は以下の通りである。

- ・内部標準物質(ペンタン-d12、トルエン-d8)を使用して、感度変動を補正する方式とした。
- ・それに伴い、配管及びタイムプログラムを変更した
- ・濃縮管の捕集剤を Carbotrap / Carboxen-1000 二層方式に変更
- ・環境研究センター周辺大気 of SCAN 測定を行い、測定対象成分の選定を行った
- ・SIM で測定を行い、妨害成分の影響の検討を行い、定量性について確認を行った

図1に連続測定装置概要図を、表1に連続測定タイムプログラムを、表2に分析条件概要を示す。

測定の流れは、液化炭酸ガスで5℃に冷却した濃縮管に試料を吸着させた後に、濃縮管を300℃に加熱して、Tenax TAを充填したプレカラムに移送する。プレカラムでは、0℃に冷却して試料の捕集を行った後に、90℃に加熱脱着して、GC/MSに導入することにより、定量を行う。

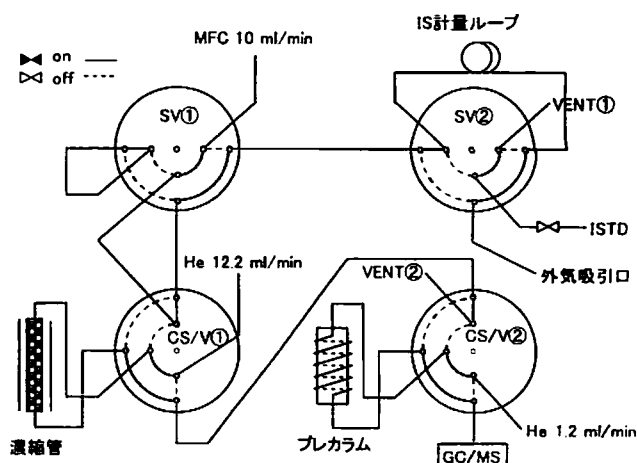


図1 連続測定装置概要図

表1 連続測定タイムプログラム

TIME (min)	SV1	CS/V1	濃縮管ヒータ	濃縮管冷却	ISTDバルブ	GCスタート	SV2	CS/V2	プレカラムヒータ	プレカラム冷却
0:01	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
14:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
15:00	On	On	On	On	Off	On	On	On	On	On
15:10	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
20:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
29:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
30:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
30:50	Off	Off	Off	Off	Off	Off	Off	Off	Off	Off
35:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
35:10	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
45:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
60:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On
70:00	On	On	On	On	On	On	On	On	On	On

表2 分析条件概要

試料導入装置	DKK GAS-20
濃縮管	Carbotrap 90 mg / Carboxen-1000 100 mg
(冷却捕集条件)	5 °C(60 min)
(加熱脱着条件)	300 °C(5 min)
プレカラム	TenaxTA
(冷却捕集条件)	0 °C(5 min)
(加熱脱着条件)	90 °C(10 min)
GC/MS	HP-5890/5971
カラム	Varian CP-PoraBond Q
カラム流量	1.2 mL/min(一定流量)
キャリアーガス	He
オープン温度	40 °C(5 min) → 5 °C/min → 240 °C(30 min)

### 3 測定結果

#### 3・1 調査期間

調査期間を2期間に分け、前半の期間では環境研究センター周辺大気中のVOC成分の同定を目的に、SCANモードで連続測定を行った。後半の期間では、相対的に存在量が多かった含酸素有機化合物及び炭化水素類について、SIMモードによる連続測定を行った。なお、測定は、2時間毎に1時間試料大気を採取することにより実施した。

(測定期間)

平成18年1月19日～28日 (SCANモード)

平成18年1月30日～2月10日 (SIMモード)

#### 3・2 測定結果

表2に測定対象物質及び測定結果を示す。

表2 測定結果 (単位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

物質名	平均	最小	最大	変動係数
イソブタン	11	tr	73	110%
1-ブテン	0.5	tr	3.1	130%
trans-2-ブテン	2.6	tr	7.6	90%
ブタン	22	0.1	110	100%
cis-2-ブテン	2.4	tr	32	160%
アクロレイン	0.5	tr	2.6	70%
プロピオンアルデヒド	1.2	tr	25	150%
アセトン	7.4	1.4	24	60%
イソプロピルアルコール	1.6	tr	11	110%
酢酸メチル	0.1	tr	0.4	50%
1-プロパノール	0.2	tr	5.2	280%
ジエチルエーテル	0.3	tr	10	360%
2-メチルブタン	9.5	tr	47	90%
ペンタン	9.1	0.2	67	110%
メチルエチルケトン	2.5	0.1	14	80%
酢酸ビニル	3	0.1	32	140%
酢酸エチル	3.8	0.2	29	100%
2-メチルペンタン	2.2	0.1	11	80%
ヘキサン	7.1	0.1	68	110%
シクロヘキサン	5.3	tr	42	120%
ジエチルケトン	0.1	tr	0.5	60%
ベンゼン	3.7	tr	12	80%
トルエン	13	0.7	63	60%
メチルイソブチルケトン	1.3	0.1	18	130%
エチルベンゼン	2.5	0.3	11	70%
m+p-キシレン	2.3	0.1	15	80%
スチレン	4	0.4	12	60%
o-キシレン	1	0.1	5.4	70%
ベンズアルデヒド	0.8	tr	4	100%

\*試料数：206検体

#### 3・3 ATD-400を使用した連続測定装置との比較

当研究室で従前より実施している ATD-400 を試料導入装置としたVOC連続測定と測定値の比較を行った。両装置で共通で測定している成分の並行測定結果を図2に示す。両測定値は、ほぼ一致しており、装置間の整合性が確認された。

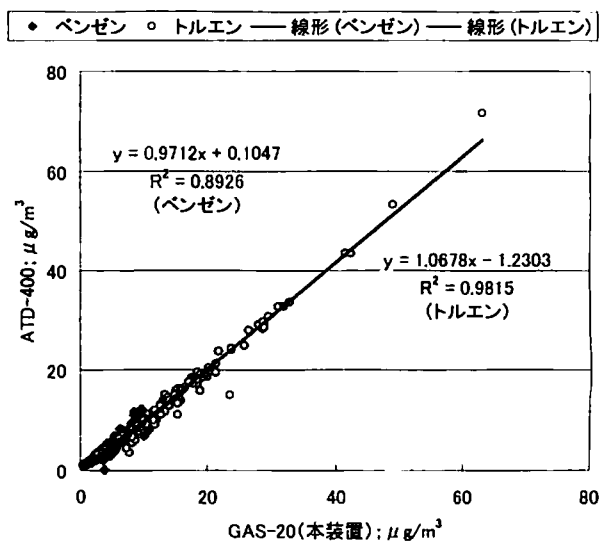


図2 VOC連続測定装置間の測定値の比較

### 4 まとめと今後の課題

含酸素有機化合物連続測定システムの若干の改良を行うと共に特性把握を行った。

既存の連続測定装置と並行測定を行ったところ、ベンゼン及びトルエンは、同等に測定可能であることが判明した。

今後は、試料中の水分の影響について検討を行うとともに、大気中濃度トレンドの評価や影響評価を行いたいと考えている。

参考文献：

1) <http://www.permapure.com/TechNotes/CompoundsRemoved.htm>

2) 渡辺征夫、内山真由美、工藤雅子、小室藍子、泉克幸：都市大気中の含酸素有機化合物の連続測定法の開発、第45回 大気環境学会年会講演要旨集、p.406.2003