

## サンプリングバッグ捕集における揮発性有機化合物の保存性調査

櫛島智恵子・星 純也・永妻はな子

\*\*\*\*\*

【要 約】揮発性有機化合物 97 物質について、ポリエステル製サンプリングバッグにおける保存性調査を行った。高沸点の有機塩素化合物を中心に保存性の良くない物質が見られたが、調査対象とした 97 物質のうち、採取から 7 時間後では 90 物質、15 時間後では 87 物質で初期濃度からの濃度変動が 30%未満であった。試料採取当日中の分析を想定した時間内において多くの VOC 成分で保存性が良好であることから、緊急調査時にサンプリングバッグ採取が適用可能であることが示唆された。

\*\*\*\*\*

【キーワード】サンプリングバッグ、フレックサンプラー、VOC、有害大気汚染物質、保存性

### 【目 的】

化学物質の漏洩事故等により緊急的に大気中の化学物質濃度を把握する場合、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル（公定法）によるサンプリングのほか、サンプリングバッグのような簡易な採取機材により大気試料を採取するケースが想定される。また、サンプリングバッグは、公定法に比べ、試料採取操作が簡易であることから、事前に多地点に配備しておくことで、より迅速なサンプリングが可能になる利点も考えられる。しかし、環境中で容易に変化する化学物質もあり、試料保管や測定が困難な物質も想定されるため、試料の保存性を事前に把握しておくことが必要である。本研究では、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds : VOC）97 物質について、サンプリングバッグ内の保存性調査を行い、保管可能時間や測定可能物質を評価することとした。

### 【方 法】

ポリエステル製サンプリングバッグ（近江オドエアーサービス株式会社製フレックサンプラー2L（F））に、VOC97 物質の混合標準ガスを注入し、サンプリングバッグ内の濃度を 0.5~2ppm とした。サンプリングバッグ採取後、遮光ありと遮光なしの 2 つの条件下で、室温 25℃におけるサンプリングバッグ内の設定時間経過後の VOC 濃度をキャニスター対応型大気試料濃縮装置付き GC/FID/MS により分析した。サンプリングバッグからキャニスター対応型大気試料濃縮装置への試料導入方法は、図 1 のとおり、サンプリングバッグから試料 4ml をガスタイトシリンジにより分取し、キャニスターに充填したブランクガスが大気試料濃縮装置へ導入される間に、試料導入ラインへ注入することとした。評価対象時間は、総揮発性有機化合物（TVOC）の測定方法である環境省告示 61 号における「捕集バッグによる試料採取後、分析までの時間は 8 時間以内が望ましいが、それが困難な場合でも 24 時間以内とする。」という記載を参考に、0、2、5、7、15、17、22、25、27、29 時間後に設定した。

### 【結果の概要】

- (1) サンプリングバッグを遮光した場合と遮光せずに保存した場合、濃度差があるか、対応のある t 検定を行った結果、有意な差が認められた物質はイソブタン、エチルベンゼン、m-キシレン・p-キシレン、o-キシレン及びテトラクロロエチレンの 5 物質であり、その他 92 物質では有意な差が認められなかった。また、有意な差が認められた 5 物質においても遮光なしと遮光ありの濃度差は 30%未満であった（図 2）。
- (2) 試料採取後のサンプリングバッグ内の VOC 濃度は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンは 2 時間後においても、初期濃度から 30%以上の濃度減少があり、7 時間後には濃度が半減するなど、最も保存性の低い物質であった（表 1）。また、初期設定濃度 0.50ppm に対して、調製直後（0 時間後）の測定においても 0.33ppm と濃度が低く、サンプリングバックへの吸着等が考えられた。初期濃度から 30%以上の濃度減少した物質は高沸点の有機塩素化合物で多く、17 時間後には塩化ベンジル、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼンも濃度が半減した。

- (3) 芳香族炭化水素では、初期濃度から 30%以上の濃度減少した物質は、17 時間後まではスチレンのみであったが、25 時間後は 10 物質、29 時間後には 15 物質に増加した。
- (4) 一方、プロパン等アルカン 9 物質、プロピレン等アルキン 10 物質、CFC-11 等フロン 8 物質など計 30 物質は 29 時間後も初期濃度からの濃度減少が 10%未満であり、保存性が高いことを確認した。
- (5) 評価対象とした 97 物質のうち、試料採取から 7 時間後は 90 物質、17 時間後は 87 物質において初期濃度からの濃度変動が 30%未満であった。試料採取当日中の分析を想定した時間内において、多くの VOC 成分で保存性があることから、緊急調査時にサンプリングバッグ採取が適用可能であることが示唆された。

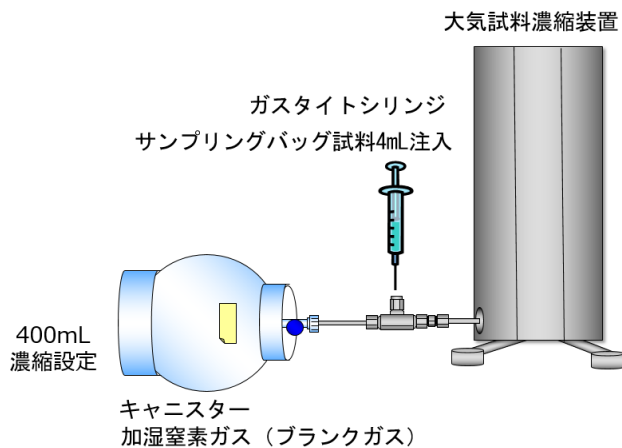


図 1 サンプリングバッグからキャニスター対応型大気試料濃縮装置への試料導入方法

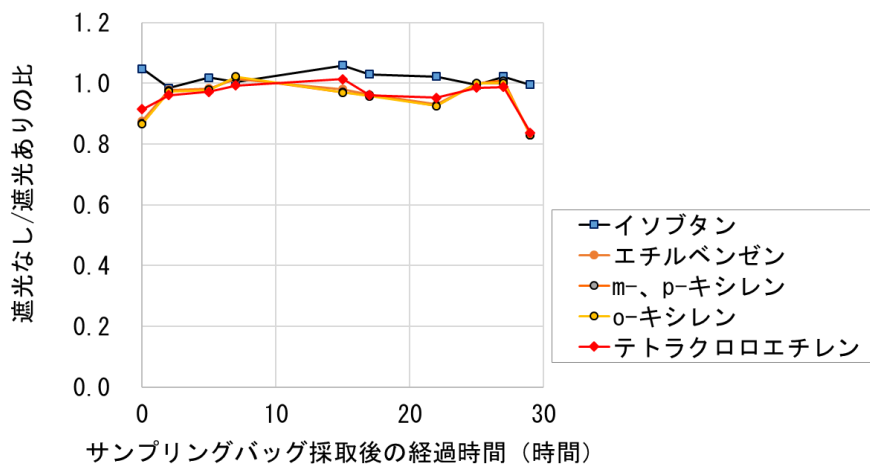


図 2 遮光の有無により有意な差が認められた 5 物質における遮光なし/遮光ありの VOC 濃度比の経時変化  
室温 25°Cの条件下で、遮光の有無による有意な差が認められた物質は 5 物質のみであり、その他 92 物質では有意な差が認められなかった。

表 1 試料採取後の時間経過に伴うサンプリングバッグ内の濃度減少率

n=2

No	物質名	時間経過後の濃度/初期濃度の比						No	物質名	時間経過後の濃度/初期濃度の比					
		0	2	7	17	25	29			0	2	7	17	25	29
アルカン	1 エタン	1.00	1.03	1.01	1.02	0.92	0.88	51 スチレン	1.00	0.84	0.72	0.61	0.53	0.44	
	2 プロパン	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	52 p-ジエチルベンゼン	1.00	0.87	0.73	0.75	0.62	0.48	
	3 イソブタン	1.00	0.96	0.96	1.02	1.01	1.01	53 m-ジエチルベンゼン	1.00	0.87	0.75	0.77	0.65	0.51	
	4 n-ブタン	1.00	0.97	0.97	0.98	0.96	0.96	54 1,2,3-トリメチルベンゼン	1.00	0.88	0.76	0.75	0.66	0.53	
	5 イソペンタン	1.00	0.98	0.99	0.96	0.97	0.97	55 1,2,4-トリメチルベンゼン	1.00	0.88	0.76	0.75	0.66	0.53	
	6 n-ペンタン	1.00	0.96	0.96	0.95	0.96	0.95	56 1,3,5-トリメチルベンゼン	1.00	0.89	0.78	0.78	0.70	0.57	
	7 2-メチルペンタン	1.00	0.96	0.95	0.93	0.94	0.93	57 2-エチルトルエン	1.00	0.88	0.76	0.78	0.69	0.56	
	8 3-メチルペンタン	1.00	0.97	0.96	0.90	0.91	0.91	58 3-エチルトルエン	1.00	0.89	0.77	0.79	0.67	0.57	
	9 2,2-ジメチルブタン	1.00	0.95	0.95	0.96	0.97	0.96	59 4-エチルトルエン	1.00	0.86	0.76	0.72	0.66	0.52	
	10 2,3-ジメチルブタン	1.00	0.96	0.96	0.88	0.89	0.91	60 n-プロピルベンゼン	1.00	0.87	0.77	0.76	0.69	0.56	
	11 シクロペンタン	1.00	0.96	0.96	0.88	0.88	0.90	61 m, p-キシレン	1.00	0.89	0.80	0.77	0.71	0.61	
	12 n-ヘキサン	1.00	0.96	0.94	0.89	0.89	0.88	62 o-キシレン	1.00	0.89	0.80	0.79	0.72	0.61	
	13 メチルシクロペンタン	1.00	0.96	0.94	0.88	0.88	0.87	63 イソプロピルベンゼン	1.00	0.89	0.81	0.82	0.74	0.62	
	14 2,4-ジメチルペンタン	1.00	0.95	0.94	0.88	0.89	0.88	64 エチルベンゼン	1.00	0.90	0.82	0.80	0.73	0.64	
	15 2,3-ジメチルペンタン	1.00	0.94	0.91	0.84	0.85	0.83	65 トルエン	1.00	0.93	0.89	0.72	0.70	0.67	
	16 シクロヘキサン	1.00	0.97	0.95	0.85	0.85	0.85	66 ベンゼン	1.00	0.96	0.93	0.79	0.78	0.78	
	17 2-メチルヘキサン	1.00	0.96	0.92	0.83	0.84	0.83	67 1,2,4-トリクロロベンゼン	1.00	0.68	0.47	0.24	0.18	0.13	
	18 3-メチルヘキサン	1.00	0.95	0.93	0.85	0.85	0.84	68 塩化ベンジル	1.00	0.73	0.55	0.37	0.26	0.20	
	19 2,2,4-トリメチルペンタン	1.00	0.95	0.93	0.87	0.87	0.87	69 p-ジクロロベンゼン	1.00	0.74	0.60	0.41	0.34	0.26	
	20 2,3,4-トリメチルペンタン	1.00	0.94	0.93	0.83	0.82	0.80	70 m-ジクロロベンゼン	1.00	0.78	0.66	0.46	0.40	0.30	
	21 n-ヘプタン	1.00	0.95	0.93	0.83	0.82	0.80	71 o-ジクロロベンゼン	1.00	0.80	0.69	0.51	0.44	0.34	
	22 メチルシクロヘキサン	1.00	0.95	0.93	0.82	0.82	0.80	72 trans-1,3-ジクロロプロペン	1.00	0.82	0.68	0.59	0.50	0.43	
	23 2-メチルヘプタン	1.00	0.93	0.91	0.81	0.80	0.77	73 クロロベンゼン	1.00	0.89	0.79	0.66	0.60	0.53	
	24 3-メチルヘプタン	1.00	0.94	0.92	0.79	0.77	0.75	74 1,1,2,2-テトラクロロエタン	1.00	0.90	0.85	0.70	0.66	0.57	
	25 n-オクタン	1.00	0.92	0.86	0.90	0.85	0.76	75 トリクロロエチレン	1.00	0.94	0.86	0.72	0.69	0.68	
	26 n-ノン	1.00	0.89	0.81	0.82	0.76	0.63	76 cis-1,3-ジクロロプロペン	1.00	0.89	0.80	0.76	0.69	0.61	
	27 n-デカン	1.00	0.89	0.80	0.87	0.75	0.61	77 cis-1,2-ジクロロエチレン	1.00	0.94	0.87	0.73	0.69	0.69	
	28 n-ウンデカン	1.00	0.89	0.80	0.89	0.76	0.60	78 ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	1.00	0.95	0.95	0.80	0.70	0.62	
アルケン、アルキン	29 エチレン	1.00	1.18	1.02	1.06	0.73	0.63	79 1,1,2-トリクロロエタン	1.00	0.92	0.82	0.79	0.75	0.66	
	30 プロピレン	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	80 テトラクロロエチレン	1.00	0.92	0.82	0.81	0.75	0.67	
	31 1-ブテン	1.00	0.99	0.98	0.99	0.98	0.97	81 1,2-ジクロロエタン	1.00	0.90	0.83	0.82	0.76	0.70	
	32 trans-2-ブテン	1.00	0.97	0.98	0.95	0.94	0.94	82 1,1-ジクロロエタン	1.00	0.97	0.94	0.87	0.88	0.87	
	33 cis-2-ブテン	1.00	0.97	0.98	0.94	0.95	0.95	83 1,2-ジクロロプロペン	1.00	0.96	0.93	0.81	0.80	0.80	
	34 1-ペンテン	1.00	0.98	0.99	0.95	0.95	0.95	84 1,1-ジクロロエチレン	1.00	0.99	0.94	0.85	0.85	0.86	
	35 trans-2-ペンテン	1.00	0.96	0.96	0.92	0.92	0.92	85 3-クロロ-1-プロペン	1.00	0.98	0.96	0.85	0.84	0.86	
	36 cis-2-ペンテン	1.00	0.97	0.96	0.92	0.93	0.92	86 1,1,1-トリクロロエタン	1.00	0.96	0.91	0.90	0.89	0.86	
	37 2-メチル-1-ペンテン	1.00	0.98	0.97	0.95	0.94	0.91	87 クロロホルム	1.00	0.94	0.88	0.84	0.82	0.80	
	38 1,3-ブタジエン	1.00	0.99	0.98	0.93	0.92	0.90	88 ジクロロメタン	1.00	0.97	0.88	0.76	0.73	0.73	
	39 2-メチル-1,3-ブタジエン	1.00	0.98	0.98	0.90	0.90	0.91	89 四塩化炭素	1.00	0.94	0.87	0.90	0.88	0.84	
	40 アセチレン	1.00	1.00	0.99	0.99	0.96	0.96	90 塩化ビニル	1.00	0.98	0.95	0.95	0.94	0.93	
フロン	41 CFC-11	1.00	0.94	0.89	0.98	0.96	0.93	91 クロロメタン	1.00	0.94	0.92	0.96	0.95	0.95	
	42 CFC-12	1.00	0.94	0.92	1.01	0.98	0.98	92 クロロエタン	1.00	0.97	0.96	0.90	0.91	0.90	
	43 HCFC-22	1.00	0.96	0.95	0.99	0.98	0.97	93 アクリロニトリル	1.00	0.87	0.75	0.62	0.54	0.53	
	44 CFC-113	1.00	0.99	0.94	0.84	0.84	0.89	94 1,2-ジプロモエタン	1.00	0.85	0.69	0.59	0.52	0.45	
	45 CFC-114	1.00	0.97	0.94	0.90	0.90	0.93	95 プロモメタン	1.00	0.95	0.91	0.85	0.84	0.83	
	46 HCFC-123	1.00	0.97	0.94	0.90	0.91	0.90	96 a-ピネン	1.00	0.90	0.81	0.86	0.78	0.66	
	47 HCFC-141b	1.00	0.95	0.92	1.00	0.98	0.95	97 b-ピネン	1.00	0.91	0.81	0.85	0.76	0.63	
	48 HCFC-142b	1.00	0.92	0.91	1.06	1.04	1.02								
	49 HCFC-225ca	1.00	0.98	0.94	0.89	0.90	0.91								
	50 HCFC-225cb	1.00	1.02	0.96	0.81	0.82	0.88								
								【凡例】		0.9<X≤1.1 (0時間後は除く)					
										0.5<X≤0.7					
										X≤0.5					

1,2,4-トリクロロベンゼンは、試料採取から2時間後においても、初期濃度から30%以上の濃度減少があり、8時間以内の分析であっても濃度が半減した。有機塩素化合物を中心に、初期濃度から30%以上の濃度減少が見られたが、評価対象とした97物質のうち、試料採取7時間後は90物質、17時間後は87物質で初期濃度からの濃度変動が30%未満であった。