低濃度芳香族系 VOC に対する総括的測定方法とその適用

川本 克也, 元木 俊幸*

岡山大学大学院環境生命科学研究科 (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1)

* (国研) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成29年7月20日受付, 平成29年10月2日受理]

Development and Application of a Summary Measurement Method for Low Concentrations of Aromatic VOCs

Katsuya KAWAMOTO and Toshiyuki MOTOKI*

Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University
(3-1-1 Tsushima-naka, Kita, Okayama, Okayama 700-8530)*Center for Material Cycles and Waste Management Research, National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received July 20, 2017; Accepted October 2, 2017]

Summary

A new, comprehensive method for measuring selected aromatic VOCs in low concentrations in air was developed. The method is composed of selective sampling for benzene, toluene, xylene and ethyl benzene (Aromatic VOCs) by using a combination of two different adsorbent tubes, followed by thermal desorption and detection of whole components by a FID device. The adsorbents were selected by testing adsorption abilities for the target compounds, using an experiment system with model gases; the combination of Tenax TA and Carbotrap B adsorbents was found to be most suitable. The measurement method provided 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of detection limit that corresponded to 0.19 ppbC and 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of quantitation limit that corresponded to 0.58 ppbC as toluene equivalent concentration, which enabled the measurements in and around recycling plants of waste plastics. The maximum air sampling amount of 200 L was confirmed without breakthrough phenomena. In case of coexisting volatile aliphatic compounds such as acetone, which could be firstly removed by Carboxen 1000 adsorbent that has high adsorption ability for a wide range of compounds, and the target aromatic VOCs can be selectively determined.

Key words: Aromatic VOCs, Comprehensive measurement, Adsorbent, Thermal desorption, Plastic recycling

1. はじめに

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) には, 過去20年程度の間において, 主に2つの視点から関心が集まっている。一つは, 一般的な大気汚染問題からのものである。光化学オキシダントや浮遊粒子状物質による大気汚染の状況にあまり改善がみられず, それら二次汚染物質の生成を促す要因の一つが VOC にあると考えられている。これに対しては, 固定発生源からの VOC の排出規制と事業者の自主的取組とを適切に組み合わせることで排出抑制が図られるようになった¹⁾。第二は, VOC が人の健康に及ぼす有害性の観点である。一般環境大気に関しては, ベンゼンをはじめとして有害大気汚染物質に関する環境基準が設けられている一方, 室内空気汚染に関しては, ホルムアルデヒドやトルエンなど13種類の VOC による室内空気指針値が設けられている²⁾。

以上はすでに行政的対応がなされた大気汚染, 化学物質汚染の例であるが, この他に次のような事例が存在する。プラスチック廃棄

物の資源化利用の趣旨のもとに, 容器包装材などに用いられ廃棄された廃プラスチックに対し, 加熱や機械的な圧縮などの操作を加えて資源化工程の前処理として体積圧縮などの操作を行う中間処理施設が資源化施設などの名称で設置されている。このような施設から排出される排気の中には種々の化学物質が比較的低濃度ではあるが含まれることとなり, それらによる健康影響への懸念が提起される例がいくつかみられており, そのさきがけとなったのが東京都杉並区の一般廃棄物不燃ごみ中継施設に関連する有害物質の排出による健康被害である³⁾。廃プラスチックのリサイクルに関連した事例では, 大阪府寝屋川市内に立地の2施設が関係した案件が知られており, これは2014年に公害等調整委員会により裁定が下された⁴⁾。また, 資源化施設を新設する自治体などでは, このような動向に配慮する事例が増している⁵⁾。

上記を背景に, 施設の操業により排出される VOC として, どの物質がどれだけの濃度で存在するのかについて詳細に検討される場合が増してきた。また, 対策技術の観点では, 従来の臭気除去設備

の適用だけでなく、VOC成分の除去を明確に目的として組み入れた排気処理が行われる場合も出現している⁶⁾。しかし、このような場合における排気処理の目標設定、その測定および処理効率の監視などにおいて、いくつかの課題があると思われる。すなわち、1) VOC成分個々の濃度は総じて低く、高くても室内空気指針値の10～100倍程度であること、2) 発生源での明確な濃度基準または指針値等が存在しないこと、3) 発生源施設の稼働時において、低濃度で複合的なVOC群を適切にモニタリングする標準的な方法がないこと、である。

ここで、シックハウス問題におけるVOCに関する指針値の一つとして、暫定的に、測定値の総量としてのTVOCが策定されている⁷⁾。このTVOCは健康影響の直接の指標値ではなく、個々のVOC項目とは切り離して評価に適用することが求められている。しかし、VOCによる健康影響の議論などにおいて、ときにTVOCが発生源濃度の指標であるかのように用いられることがあり、これはTVOCという指標の本来の用い方を逸脱しているといえよう。

Table 1⁸⁻¹⁰⁾には、既往の調査例にみられる廃プラスチックに対する中間処理施設でのVOCの測定値を示す。これらのデータから、排気口での測定濃度は、もっとも高いトルエンでも数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であること、測定VOCの単純な合計濃度は1～2 mg/m^3 以下であると整理される。同様にプラスチック製容器包装廃棄物の圧縮梱包施設において測定調査した例¹¹⁾によると、クロロメタン、1,3-ブタジエンおよびスチレンの発生源での濃度が敷地境界濃度の10倍以上になったとしている。また、季節的な変動では、夏期に比較的高くなることを認めている。

以上より、廃プラスチックの中間処理施設などにみられる低濃度で複合的な組成のVOCをなるべく簡易、迅速に測定することのできる方法および機器の開発が必要と考えられる。従来、炭化水素の総濃度を測定する機器として、水素炎イオン化検出器(FID)を備えるTHC計(Total hydrocarbon analyzer)があるほか、近年のVOCに対する取り組みを反映し非分散型赤外線分析法(NDIR)を適用した測定装置類の導入がある¹²⁾。しかし、それらの測定手段による定量下限は、トルエンを測定する場合でおおよそ500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度とかなり高い。仕様上定量下限値が低いとする機器であっても、VOCのうち特定の成分に限定しての値であることが通例であり、したがって塗装工程などの高濃度発生源では問題はないが、低濃度試料への適用は困難である。以上より、比較的低濃度の空気試料におけるVOC濃度を測定可能な方法については、現在のところ利用価値の高い方法は存在しないのが実態と判断される。

低濃度の試料を測定するには、濃縮が基本である。VOCに関しては、低～中沸点であることから、吸着剤に捕集した後、加熱によって脱離させることが容易であるため、固体吸着剤を用いた乾式での吸着捕集を行い、加熱によって脱離させ、脱離化合物の量を総括的に定量可能な手段によって測定し1個の定量値を得ることが適用方法としてふさわしいと考えられる。さらに、人の健康への影響を考慮すると、リスクの観点で優先度の高い物質を対象とすることが望まれる。このような考え方に立つと、Table 1に示される脂肪族および芳香族化合物のうち、いずれの空気試料にも見出され、また、有害大気汚染物質としての環境基準または室内空気指針値が定められる物質として、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベン

Table 1 Measurement data (Concentration in air: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) of VOCs in exhaust air samples from treatment facilities of waste plastics recycling plant and in indoor air of houses

Compound	Facility A ^{a)} - before gas treatment device	Facility A ^{a)} - outlet	Facility B ^{b)} - before gas treatment device	Facility B ^{b)} - outlet	Indoor air in houses ^{c)}
Benzene	1.4	0.86	10	5.5	1.2
Toluene	1,700	19	51	36	20
<i>o</i> -Xylene	1.9	1.2	5.0	2.3	2.7
<i>m,p</i> -Xylene	6.8	3.2	11	5.0	6.3
Ethyl benzene	4.7	3.3	7.8	3.9	6.7
Styrene	7.6	7.8	1.5	0.6	—
Dichloromethane	9.4	0.75	1.5	1.0	9.9
Trichloroethylene	0.87	0.72	2.9	2.1	—
Tetrachloroethylene	0.48	0.44	0.80	0.70	—
<i>p</i> -Dichlorobenzene	5.7	31	2.1	1.5	85
Formaldehyde	20	26	33	120	40
Acetaldehyde	45	72	38	250	21
Dibutyl phthalate	—	—	<0.050	<0.050	—
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	—	—	0.070	0.080	—
Ethyl acetate	—	—	12	19	—
Butyl acetate	—	—	3.7	0.45	—
Aceton	—	—	75	60	23
n-Hexane	—	—	12	10	7.0
Total VOC (TVOC)	290, 240	230, 170	—	—	—

a) Plastic wastes are segregated, then compressed and packed⁸⁾. TVOC measurements were carried out separately from the measurement of individual compound.

b) Plastic wastes and PET bottles are segregated and compressed/packed. The exhaust air is treated by dust collector, then by photocatalyst oxidizer and finally by activated carbon filter. Gas samplings were conducted at the inlet of photocatalyst device and at the outlet of carbon filter⁹⁾.

c) Data were taken in indoor air of 77 residential houses in Yokohama in summer season¹⁰⁾.

ゼンなどの芳香族炭化水素を測定対象とした方法の確立は重要であり、優先的に取り組むべき課題と考えられる。

そこで本研究では、上記の芳香族炭化水素化合物を対象に、廃プラスチック類中間処理施設などの比較的低濃度の発生源における包括的な濃度測定方法を提案する。すなわち、吸着管捕集-加熱脱離法を適用し^{13,14)}、その後、有機化合物を包括的に測定する方法である。このような方法の確立によって、比較的低濃度の混合排気の迅速測定を可能とし、日常管理に役立てることを目標とした。

なお、本研究で対象とした芳香族化合物と同様に有害性が懸念され、また Table 1 に示されるようにいずれの空気試料においても測定される化学物質群に、アルデヒド類があげられる。しかし、物質としての性状および反応性から、これらは本研究で開発の測定方法による測定が必ずしも定量的に行えない。このため、アルデヒド類に関しても本研究の趣旨に沿った検討は必要であり課題であるが、今回は対象から除外した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、実際の処理施設での試料空気サンプリングにできるだけ近づけるため、個々の化合物の基礎データ採取から実際のサンプリングを模擬した実験まで、VOC を含有するガスを装置に供給し実験を行った。

Table 2 には用いた化合物とその物性を示す。研究対象とした化合物は、Table 1 にも示した、廃プラスチックリサイクル施設等において比較的高頻度で検出されるベンゼン、トルエン、キシレン類、スチレンおよびエチルベンゼンの 6 種の芳香族化合物、およびそれ

ら以外の脂肪族化合物の中で比較的高頻度で検出されるアセトンを対象化合物に加えた。

次に、VOC の捕集および分析に用いた吸着剤について、その仕様と特性を Table 3 に示す。用いたのは、多孔質ポリマーを素材とする Tenax TA[®]、グラファイトカーボンブラックを素材とする Carbotrap[®] およびカーボンモレキュラーシーブと呼ばれる炭素系材料の Carboxen[®] の 3 種である。

2.2 装置

本研究で用いた捕集管および実験装置について Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。捕集管は、Fig. 1 に示すように石英ガラス製の捕集管に、Table 2 に示した捕集剤の 1 種類または 2 種類を全長で 66 mm 程度になるように充填し、石英ウールで捕集剤を固定した。

次に、捕集管に関する加熱操作等による測定実験装置の構成を Fig. 2 に示す。構成のユニットは、キャリアーガス供給、有機物ガス調製、捕集管保持および加熱、脱離化合物の冷却捕集および再加熱、そして全有機炭素計による VOC 測定である。この装置でのフローの設定方法として 2 通りを設けた。図中 a は、捕集管を加熱して被吸着物質を測定するための全有機炭素計（アナテックヤナコ（株）製 EHF-770）に直接導入する経路であり、また同 b は、加熱追い出し後、フォーカシングのため再度冷却（氷浴）捕集管にトラップし、その後再び加熱して検出器に導入させる経路である。

試験に供する模擬ガスの調製については、標準ガス調製装置（ガステック（株）パーミエータ PD-1B）を用いた。これに各 VOC を封入した拡散管（ディフュージョンチューブ）を装填することにより、個々の物質の定量的な揮発速度に基づいて希薄な濃度のガスを調製した。

Table 2 Physical-chemical properties of VOC compounds used in the experiment

Classification	Compound	Chemical formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Vapor pressure (Pa) ^{a)}
Aromatic compound	Benzene	C ₆ H ₆	78.11	80.09	1.27 × 10 ⁴
	Toluene	C ₇ H ₈	92.14	110.63	3.79 × 10 ³
	<i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	144.429	8.81 × 10 ²
	<i>p</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	138.359	1.18 × 10 ³
	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	106.17	136.193	1.28 × 10 ³
	Styrene	C ₈ H ₈	104.15	145.14	8.53 × 10 ²
Aliphatic compound	Acetone	C ₃ H ₆ O	58.08	56.07	3.08 × 10 ⁴

a) Value at 25°C

Table 3 Adsorbents used for VOC sampling experiment^{a)}

Adsorbent	Material	Diameter of particle (μm)	Specific surface area (m ² /g)	Density (g/mL)	Porosity (mL/g)			Micropore diameter (nm)	Possible compounds for adsorption suggested by the maker
					Micro	Meso	Macro		
TenaxTA ^{b)}	Porous polymer based on 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide	180-250	35	0.25	-	-	2.4	200	-
CarbotrapB ^{c)}	Graphite carbon black	425-850	100	0.38	-	-	-	-	C5~C12
Carboxen1000 ^{c)}	Carbonaceous molecular sieve	180-250	1200	0.47	0.44	0.16	0.25	1.0-1.2	C2~C5

a) These values are catalog levels.

b) Registered product by Buchem BV (The Netherlands).

c) Provided by Sigma-Aldrich Co. LLC.

Fig. 1 Schematic diagram of two types of adsorption tube for VOC collection

Fig. 2 Flow diagram of experimental system with apparatus configurations

2. 3 実験方法

2. 3. 1 測定系適用方法

Fig. 2の測定装置に関し、VOCの捕集を行った捕集管の加熱と成分の追い出しおよび全有機炭素計への導入のための再捕集と再加熱の方法を試験によって定めることとした。これには、Tenax TAとCarbotrap Bを直列に充てんした捕集管を用いる場合およびCarboxen 1000を単独で用いる場合の二通りを設定した。前者の条件は、加熱温度を295℃とし、10分間の加熱とした。後者の場合には、冷却再捕集/再加熱の段階でTenax TA-Carbotrap Bの組合せ捕集管を用いた。加熱温度を330℃とし、10分間加熱脱離、さらに冷却再捕集を行った後295℃まで加熱し10分間加熱脱離を行って全有機炭素計に導入する二通りを設定した。

物質濃度の定量については、トルエンとメタンを標準物質として検量線を作成した。これらは真空びんを用いて所定濃度（数百ppm水準）に調製した後、試験適用濃度（数ppm前後）にまでシリンジによる定量採取とサンプリングバッグを用いた希釈を行い、調製した低濃度ガスをFig. 2の捕集管加熱ユニット前段から導入し、試験毎に検量線を作成するとともに検出感度の違いを求めた。模擬ガスのサンプリングについては、標準ガス調製装置から規定濃度のVOCを発生させ、これを用途に応じて希釈しサンプリングを行った。すなわち、標準ガス調製装置の設定条件は、拡散管設置恒温槽温度30℃、4 L/minの希釈ガスで各物質発生濃度を10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （ただし、トルエンについては50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とした低濃度設定とし、一方希釈ガスを400 mL/minとし、各物質発生濃度を100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （ただし、トルエンについては500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とした高濃度設定の2条件を設定して用いた。

2. 3. 2 吸着剤の捕集特性

測定においては、対象物質が定量的に捕集され、さらに検出器において良好なピーク形状と感度で検出される必要がある。そ

こで、用いる吸着剤として次の4つの組み合わせを設定した。すなわちCombination 1: Tenax TA単独、Combination 2: Tenax TA+Carboxen 1000、Combination 3: Carbotrap B単独およびCombination 4: Tenax TA-Carbotrap Bの4通りである。これらは以下の考え方によって選定した。Combination 1はVOCに対し幅広い捕集性能をもつTenax TAを用いるもの、Combination 2は比表面積と強力な吸着力をもつカーボンモレキュラーシーブ系吸着剤Carboxen 1000をTenax TAの後段に組み込んだもの、Combination 3はTenax TAとカーボンモレキュラーシーブ系吸着剤との中間の吸着力をもつとされるグラファイトカーボンブラックのCarbotrap Bを用いるもの、およびCombination 4はTenax TAの後段にCarbotrap Bを組み合わせた捕集系である。吸着能力の強い吸着剤は、反面、加熱時の脱離性が良好でないことから、両特性にわたる総合的な能力に基づいて最適な組み合わせを選択することとした。

捕集特性試験では、対象VOCの標準ガスを2.3.1と同様に真空瓶とサンプリングバッグを用いて調製した。調製したガスは上記各構成の吸着管を用いて捕集後、清浄な窒素ガス200 Lを用いて展開することにより、希薄VOC含有空気サンプリングを行うことと同等とみなした。

2. 3. 3 VOCの定量およびサンプリングにおける採取量上限と定量下限濃度の決定

空気試料採取量の上限値を知るために、吸着剤の破過量を求めたほか、分析における濃度下限値を決定した。このための方法として、標準ガス発生装置により次のような濃度の模擬混合空気を発生させた。すなわちベンゼン、キシレン（*o*-および*p*-の2異性体）およびエチルベンゼンをそれぞれ10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トルエンについては50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度で含む試料を低濃度設定模擬ガスとした。そして、捕集管を2本接続して、現実的な採取量と想定される範囲において捕集を行い、第一捕集管、第二捕集管各々の化合物捕集率から破過の有無を評価した。

また、低濃度側への外挿から定量下限値付近と思われるサンプリング空気量でサンプリングを繰り返し（ $n=5$ ）、その採取量と応答との関係プロットに基づき標準偏差から検出下限値と定量下限値を求めた。具体的には、サンプリング空気量を3 Lとし、その捕集と加熱脱離を5回繰り返したとき、図を外挿することにより定量下限および検出下限を算出した。

2. 3. 4 包括的測定と個別測定の比較

包括的な測定で得られるデータとガスクロマトグラフ・質量分析計（GC-MS）による個別VOCの測定値との比較を行った。GCにはアジレント製6890N型、MSには日本電子製JMS-K9型装置を用いた。また、個別測定の方法は次のようである。

標準ガス発生装置で発生させた模擬混合空気とその1/10の濃度の空気試料を用意し、上記GC/MSに加熱脱離方式の前処理ユニットTDS（Thermal Desorption System: ダイオネクス製TurboMatrix 650ATD）を組み合わせたシステム（TDS/GC-MS）による個別化合物分析を行った。このときの採取量は、低濃度調製空気試料について2 L、高濃度試料については0.25 Lとした。

一方、包括的測定に関しては、低濃度調製空気試料の場合60 L、高濃度試料の場合12 Lをそれぞれ採取し適用した。この測定では全加熱脱離量についてトルエン換算値として求め、これとGC-MSの測定結果から得られた各化合物濃度と空気試料捕集量との積から求めた値とを比較することによって、本研究での包括的測定法により得られる値を評価した。以上より、濃縮前の空気試料の合計VOC濃度は、低濃度および高濃度試料についてそれぞれ100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ および1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。これを上記にしたがって濃縮後、2 Lの脱離キャリアーガスによって全有機炭素計に送入すると、それらの

脱離ガス全量中濃度はそれぞれ3および6 mg/m³と推算される。

2. 3. 5 低沸点脂肪族化合物共存時の包括的測定法測定値の評価

脂肪族 VOC が共存する場合を設定し、対象とする芳香族系 VOC の包括測定への影響を検討した。このための脂肪族 VOC のモデル化合物にはアセトンを用いた。アセトンの蒸気圧 (3.08×10⁴Pa ; 25℃) は、Table 2よりベンゼンのそれ (1.26×10⁴Pa ; 25℃) と同程度の水準である。このアセトンを捕集時に除外する方法として、吸着剤からの脱離特性が異なることを利用して、吸着剤の加熱脱離の段階で比較的低温で保持し (第1段階脱離)、再度通常の高温で処理する (第2段階脱離) ことにより、各成分を分離する手法を試みた。

方法は、アセトンと芳香族化合物中もっとも低沸点のベンゼンを所定濃度で各々 1 L のサンプリグバッグ中に調製し、2.3.2の項で選定することとなった Carboxen 1000と Tenax TA+Carbotrap B の二種類の捕集管で捕集を行った後、清浄 N₂ガス10 Lによって展開した。この後、加熱脱離操作において段階的に昇温させることにより、各捕集管における物質の脱離の温度プロファイルおよび脱離開始温度付近での脱離性の評価を行い、アセトンとベンゼンを分離可能な脱離温度を決定した。また、第2段階加熱脱離のクロマトグラムにおけるピーク形状を改善する必要が生じたため、脱離したガ

スを Tenax TA+Carbotrap B 捕集管により 0℃でいったん捕集した後、再度高温で加熱脱離する多段階加熱脱離方法を適用した。このとき、アセトン含有ガスと標準ガス発生装置で発生させた低濃度の VOC 混合ガスを用いて、複数の物質が存在する実際のサンプリグ条件において特定の物質分析が可能かどうかを検討した。

2. 3. 6 個別化合物濃度の測定方法

標準ガス発生装置により調製したガスについては、Tenax TA+Carboxen 1000に捕集後、TDS/GC-MS 法で分析することにより、各物質の発生濃度の測定を行った。Table 4に、ここで適用した分析条件を記す。

3. 結果と考察

3. 1 VOC 化合物の量 - 応答関係

用いた FID 型検出器の応答強度は、分子内の C-C 結合の量に比例する。しかし、分子構造の違いや C=O 結合等の異なる結合の存在によって感度に違いが生じることが考えられる。そこで、この違いを把握するため、個別 VOC に関する相対強度比について検討した。結果を Table 5に示す。なお、数値はトルエン換算値に基づいている。

Table 4 TDS/GC/MS system equipment and conditions for analyzing VOCs

Equipment	Commercial name	Condition
TDS	TurboMatrix 650ATD (Perkin Elmer)	Adsorbent used for gas adsorption tube : TenaxTA and Carboxen1018 Adsorbent used in the trap tube for desorbed component : TenaxTA Desorption temperature, time and carrier gas flow rate: Purging step : Room temperature, 5min, 50mL/min First desorption step : 295°C, 10min, 50mL/min Cooling trap : 5 °C, 10min, 30mL/min Second desorption step : 285 °C, 60min, 11mL/min
GC	6890N (Agilent)	Column: DB-1 (Agilent, 0.5μm×0.25mm×60m) Carrier gas and flow rate: He, 1.0 mL/min Column oven temperature profile: 40 °C -0.8 °C/min-60 °C(0min)-2 °C/min-90 °C(0min)-15 °C/min-270 °C(8min)
MS	JMS-K9 (JEOL)	Detector : Quadrupole type Analytical mode: SIM mode Ion source temperature: 200 °C Interface temperature: 250 °C

Table 5 Relative sensitivity of each VOC for the theoretical value referring toluene as the standard compound and influence of the sensitivity differences on the summarized measurement

Compound	Concentration in gas prepared (H) ^{a)} (mg/m ³)	Concentration in terms of toluene (mg/m ³)		Relative sensitivity ratio in terms of toluene defined by Measured/Calculated (%)	Concentration in gas prepared (L) ^{a)} (μg/m ³)		Concentration in terms of toluene (μg/m ³)			
		Calculated ^{b)}	Measured		Case A	Case B	Calculated ^{b)}		Converted ^{c)}	
							A	B	A	B
Benzene	15.6	16.6	14.2	109	108	10.8	110	11.0	119	11.9
Toluene	18.8	—	—	100	103	51.4	—	—	—	—
<i>o</i> -Xylene	19.1	19.3	15.9	91	109	10.9	108	10.8	98	9.8
<i>p</i> -Xylene	18.7	18.8	14.8	93	106	10.6	105	10.5	98	9.8
Ethyl benzene	18.8	19.0	15.3	98	107	10.7	106	10.6	104	10.4
Styrene	19.7	20.2	15.3	92	112	11.2	113	11.3	104	10.4
Acetone	23.3	16.1	11.5	85	—	—	—	—	—	—

a) Standard gases were prepared both in high level concentration (H) and low concentration (L) that is near actual concentration range in air.

b) The value is obtained based on a linear relationship between the product of the concentration (V/V) and C number of the compound.

c) The value is obtained from using relative sensitivity in terms of toluene and calculated value.

Table 5から、各物質の測定値と計算値の比は、アセトンを除くと概ね10%以内の範囲にあった。一方、実試料においては個々の成分の組成比は種々異なり、トルエンを基準に実測値から求められるTVOC値と物質濃度から計算されるTVOC値に違いが生じる可能性がある。そこで、廃プラスチックリサイクル施設等の比較的低濃度発生源におけるVOC濃度と組成を想定し、計算値と実測値にどれだけの違いが生じるかについて試算を行った。その結果を合わせてTable 5に示す。各化合物がほぼ等濃度で存在する場合を設定したケースAと、実際の濃度例をある程度反映させたケースBの2通りを設定した。その結果、どちらの設定においても計算値と実測値の相違は10%以内に収まった。したがって、トルエンを基準とした場合の個々の化合物の感度差は生じて、本測定法での定量値に与える影響は軽微と考えられた。

以上より、本測定方法では標準物質としてトルエンを採用し、とくに感度補正は行わないこととした。

3.2 吸着剤の選定と捕集特性

2.3.2で設定した4種類の吸着剤の組み合わせが、対象化合物にそれぞれどのような捕集特性をもつか検討した結果をFig. 3に示す。

Tenax TAのみのAdsorbent 1においては、化合物添加量に対し約48%の回収率にとどまった。Tenax TAの後段にCarboxen 1000を組み合わせたAdsorbent 2では約97%の高回収率を得ることができたが、一方、得られるクロマトグラムは2種類の吸着剤でそれぞれ吸着されたピークの脱離により分割とテーリングが生じた。Carboxen 1000は吸着能が非常に強いので脱離が困難になることが影響している。

これらに対し、Carbotrap Bのみを用いたAdsorbent 3とTenax TAとCarbotrap Bを用いたAdsorbent 4の回収率はそれぞれ90.0%および96.7%となり、また、正常なクロマトグラム形状を得ること

ができた。このように、吸着特性の異なる吸着剤を組み合わせる方が、単一の吸着剤より対象化合物を効果的に吸着および脱離可能であることが示唆された。実際の測定ではさまざまな物性をもつVOCを対象にすることから、Tenax TA-Carbotrap Bで構成されるAdsorbent 4がもっとも適した捕集構成であると考えられた。

3.3 サンプルングにおける採取量上限値と定量下限濃度の決定

Table 6には、模擬ガスのサンプルングにおける破過の試験結果を示す。これより、100 Lまでのサンプルングにおいては、1本めの捕集管で実測上すべての注入量を採取可能であり、200 Lでも同様に98.1%が第1捕集管で捕集されていた。また、2本の捕集管による計算上の捕集率は99.0%以上であった。以上のことから、吸着剤にTenax TA-Carbotrap Bの組み合わせを用いれば、試料空気200Lまで対象VOCを破過なく捕集可能であることが示された。また、上記空気試料の捕集量とトルエン換算の加熱脱離量との間には良好な直線関係が成り立ったことから、定量性について問題はないと考えられた。

一方、定量下限・検出下限の算出結果からは、定量下限が0.064 μg 、検出下限が0.021 μg と算出された。これより、サンプルング量を最大限に200 Lと仮定すると、この結果から導かれる定量下限および検出下限は、トルエン換算濃度としてそれぞれ0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.58 ppbC) および0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.19 ppbC)と算出された。

3.4 包括的測定方法と個別測定方法との比較

本研究での包括的測定方法によって算出されるトルエン換算の加熱脱離量と、GC-MSによる個々の化合物測定値を足し合わせて推算される加熱脱離量を二通りの濃度水準で比較した (n=3)。その結果、低濃度側および高濃度側いずれの場合においても両者の差異は10%以内になったことから、包括的測定方法の実用性が示された。

Fig. 3 Integrated chromatograms of thermally desorbed components from four adsorption tube configurations

3. 5 アセトン共存時の包括的測定値への影響評価

本研究で対象とする芳香族系の VOC に脂肪族化合物のアセトンが共存する場合の測定について評価した。それぞれの脱離温度プロファイルを求めた結果を Fig. 4 に示す。このときの吸着剤としては、低温での脱離能の差を引き出すため 3.2 で捕集特性を調べた吸着剤の中で、吸着能の高かった Carboxen 1000 を採用することとし、比較対照のため通常的分析系で採用した Tenax TA-Carbotrap B についても同様に脱離温度プロファイルを求めた。

Fig. 4 から Tenax TA-Carbotrap B を吸着剤として用いた場合、ベンゼンとアセトンの脱離温度領域には大きな違いがみられないが、Carboxen 1000 を吸着剤として用いた場合の各物質の脱離温度プロファイルは大きく異なっており、脱離開始温度はほぼ各物質の沸点近傍に相当する温度であることが示された。これより、脂肪族のアセトンを除去し、ベンゼン等の芳香族化合物のみを選択的かつ包括的に測定するには、それらの脱離温度プロファイルが異なる Carboxen 1000 を用いることとした。

Table 7 は Carboxen 1000 を用いて、アセトンの脱離温度範囲であ

る 4 つの温度水準：50, 60, 70 および 80℃ において、各化合物の第 1, 2 段階脱離能について比較を行った結果である。これより、ベンゼンに関しては 60℃ 以下の温度においては第 1 段階の脱離がまったく生じなかった一方で、アセトンに関しては、60℃ 以上ではほぼ全量が脱離する結果となった。これより、脱離温度を 60℃ とすることによってアセトンをまず選択的に脱離させ、その後高温域でベンゼンの脱離を行うことによって、両者を分離することが可能であることが示された。

そこで Fig. 5 (a) に、両者が共存する場合の脱離プロファイルを示したが、Table 7 の結果に照らすと回収率が低いと思われた。しかし、脱離成分としてアセトンが主と考えられるこの段階で回収率が 76% 程度であったのは、この物質がサンプリング時点で破過していることに要因があると推測された。

ベンゼンに関しては、吸着力の強いカーボンモレキュラーシブ

Table 6 Collected amount of surrogate VOC mixtures in different sampling volumes

Gas sampling volume (L)	Amount of VOCs determined in each adsorption tube (μg)		Recovery ratio ^{b)} (%)
	First tube	Second tube	
20	2.30 (100) ^{a)}	0.00 (0)	99.8
100	11.2 (100)	0.00 (0)	99.0
200	22.0 (98.1)	0.42 (1.9)	99.1

a) The number in parenthesis shows collection ratio (%) of each tube.

b) Ratio of the amount of VOCs determined in two tubes to the input amount calculated

Fig. 4 Time-dependent thermal desorption chromatograms of benzene and acetone during heating of adsorbent tube

Table 7 Recovery ratios of benzene and acetone at four thermal desorption temperatures by using Carboxen1000

Temperature at the first step (°C)	Recovery ratio (%)			
	Benzene		Acetone	
	1st step	2nd step	1st step	2nd step
50	0	100	76.9	23.1
60	0	100	92.3	7.7
70	19.1	80.9	91.9	8.1
80	20.0	80.0	92.7	7.3

(a) First step 76.1%

(b) Second step 89.2%

(c) Third step 92.6%

Fig. 5 Time-dependant thermal desorption chromatograms and recovery ratios of benzene at each step

(a) First step (Carboxen1000 / 60°C)

(b) Second step (Carboxen1000 / 330°C)

(c) Third step (TenaxTA-CarbotrapB / 295°C)

を用いているため、その脱離のクロマトグラムはブロードとなり、定量性に問題がある。そこでこの改善のため、いったん共存物質を加熱し追い出した後、再度3.2で決定した回収率の高い吸着剤に低温で捕集し、加熱脱離を行う多段階的加熱脱離方法を適用した。Fig. 5 (c) に、その際のクロマトグラムと回収率を合わせて示す。この結果から多段階加熱脱離方法を用いることによって、ベンゼンがシャープなピークとして回収され、回収率は約93%と算出された。

次にアセトン共存下において、3.4と同様に複数化合物混合の模擬ガスを用いてサンプリングを行い、この方法で測定されたトルエン換算の加熱総脱離量とTDS-GC/MSを使用した個別測定法の結果を積算することで推定される加熱脱離量との比較を行った。その結果、アセトンが共存する系ではそうでない系と比較して個別測定値から推算される値に対して最大15%までの範囲での相違であった。したがって、芳香族系 VOC とともに脂肪族系 VOC が共存する場合に包括的測定を行うには、Carboxen1000を吸着剤に用いる多段階加熱脱離方法によって、脂肪族系 VOC の影響を取り除き、芳香族系 VOC 群のみの包括値を良好な回収率で測定することが可能になると考えられた。

4. 結論

- 1) 有機化合物捕集能に選択性のある吸着剤と FID 検出器を備える全有機炭素測定装置を用いて、芳香族系 VOC を主対象とする包括的 VOC 測定方法を開発した。
- 2) 吸着剤充填カラムには、ポリマー型吸着剤 Tenax TA の後段にグラファイトカーボンブラック型吸着剤 Carbotrap B を接続した二層式カラムが、対象とする VOC を効率よく選択的に吸着および脱離可能であり、有用であることが示された。
- 3) 本測定方法による対象 VOC 類の検出下限界と定量下限値は、それぞれトルエン換算濃度として0.1および0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、サンプリング破過量の検討から、空気量200 Lまでサンプリング可能と推定された。
- 4) 芳香族系 VOC とともに脂肪族系 VOC が高濃度で共存する条件下に包括的測定を行う場合、吸着能に優れる Carboxen 1000を吸着剤に用いる多段階加熱脱離方法によって、脂肪族系 VOC の影響を取り除き、芳香族系 VOC 群のみの包括値を良好な回収率で測定することが可能となった。

要 約

有機化合物捕集能に選択性のある吸着剤と FID 検出器を備える全有機炭素測定装置を用いて、ベンゼン、トルエン等の芳香族系 VOC を主対象とする包括的 VOC 測定方法を開発した。吸着剤充填カラムとして、ポリマー型吸着剤 Tenax TA の後段にグラファイトカーボンブラック型吸着剤 Carbotrap B を接続した二層式カラムが、対象とする VOC を効率よく選択的に吸着および脱離可能であり、有効に測定に使用可能であることが示された。本測定方法による対象 VOC 類の検出下限界と定量下限値は、トルエン換算濃度としてそれぞれ0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.19 ppbC) および0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.58 ppbC)であった。また、サンプリング破過量の検討から、試料空気量200 Lまでサンプリング可能と推定された。芳香族系 VOC とともに低沸点の脂肪族系 VOC が共存する条件下に包括的測定を行う場合、吸

着能に優れる Carboxen 1000を吸着剤に用いる多段階加熱脱離方法によって、定量値に対する脂肪族系 VOC の影響を取り除き、芳香族系 VOC 群のみの包括値を良好な回収率で測定することが可能となった。

文 献

- 1) 環境省ウェブサイト：揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制制度について、<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/pamph/index.html> (2017年6月29日閲覧)
- 2) 厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室ウェブサイト：シックハウス対策、<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/sickindex.html> (2017年6月29日閲覧)
- 3) 総務省公害等調整委員会ウェブサイト：「杉並区不燃ゴミ中継施設健康被害原因裁定申請事件」の裁定について、http://www.soumu.go.jp/kouchoi/substance/news/announce/houdou_suginami.html, (2017年6月29日閲覧)
- 4) 総務省公害等調整委員会ウェブサイト：寝屋川市における廃棄物処理施設からの大気汚染による健康被害原因裁定申請事件 (平成23年 (ゲ) 第2号・平成24年 (ゲ) 第2・9号事件), 裁定書, <http://www.soumu.go.jp/kouchoi/activity/neyagawa.html>, 平成26年11月19日 (2017年6月29日閲覧)
- 5) 例えば、小平・村山・大和衛生組合ウェブサイト：http://www.kmy-eiseikumiai.jp/images/01_images/2014sisetuseibi-tiikirenakukyougikai%20kaigiroku%20tou/h26.9.20%20voc.pdf, (2017年6月29日閲覧)
- 6) 八王子市ウェブサイト：戸吹クリーンセンター、資源化施設 <http://www.city.hachioji.tokyo.jp/shisetsu/110/p011868.html> (2017年6月29日閲覧)
- 7) 厚生労働省ウェブサイト：シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書ー第4回～第5回のまとめについて 平成12年12月22日, http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1212/h1222-1_13.html (2017年6月29日閲覧)
- 8) 多摩市ウェブサイト：平成24年度エコプラザ多摩の大気環境調査結果, <http://www.city.tama.lg.jp/seikatsu/13/4375/4393/016699.html> (2017年6月29日閲覧)
- 9) 元木俊幸, 川本克也：廃プラスチック類中間処理施設から排出される各種有機化合物とその処理特性, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2011, 191-192 (2011)
- 10) 田中礼子, 内山茂久, 稲葉洋平, 樺田直樹：横浜市周辺の公共建築物と一般住宅における室内環境中化学物質濃度, 環境化学, **26**, 9-20 (2016)
- 11) 高橋通正, 辻 祥代, 坂本広美：廃棄物リサイクル施設等における化学物質排出実態の解明, 神奈川県環境科学センター業務報告, 第33号, 50-57 (2011)
- 12) 環境省ウェブサイト：揮発性有機化合物濃度の測定法 (平成17年6月10日環境省告示第61号), <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/sokuteiho/070.pdf> (2017年6月29日閲覧)
- 13) 川本克也：焼却排ガス中クロロベンゼン類の測定方法とその適用, 大気汚染学会誌, **28**, 266-278 (1993)
- 14) 世古民雄, 白倉浩一, 恩田宣彦：空気中の揮発性有機化合物分析における熱脱着法の吸着剤 TenaxTA/Carboxen1000の特性, 分析化学, **52**, 1215-1220 (2003)