揮発性有害大気汚染物質自動分析装置による 長期連続測定およびキャニスター法との比較試験

星 純也¹⁾, 泉川 碩雄²⁾, 前田 恒昭³⁾, 森田 昌敏⁴⁾, 田邊 潔⁴⁾

¹⁾東京都環境科学研究所 (〒136-0075 東京都江東区新砂1-7-5)

²⁾中外テクノス株式会社 (〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町2-7-10)

³⁾東亜ディーケーケー株式会社 (〒180-8630 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14)

⁴⁾国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成13年1月31日受理]

Long-term Monitoring and Comparison Study with Canister Method for Automated Monitoring System for Volatile Hazardous Air Pollutants

Junya HOSHI¹⁾, Sekio IZUMIKAWA²⁾, Tsuneaki MAEDA³⁾,
Masatoshi MORITA⁴⁾ and Kiyoshi TANABE⁴⁾

¹⁾Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
(1-7-5 Shinsuna, Koto-ku, Tokyo 136-0075)

²⁾CHUGAI TECHNOS Co.,Ltd
(2-7-10 Nihonbashi-kayabacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0025)

³⁾DKK-TOA Corporation
(4-13-14 Kichijoji-kitamachi, Musashino, Tokyo 180-8630)

⁴⁾National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received January 31, 2001]

Summary

Studies have been carried out on 1) long term monitoring of volatile organic hazardous air pollutants by using an automated monitoring system which consists of average sampling system and GC/MS, and 2) comparison of the monitoring data with those measured by established manual method (canister method). Twenty six pollutants were detected from atmosphere, where 38 were monitored by the automated system. Throughout more than 1 month continuous monitoring, retention time of almost all compounds and qualifier/target ion intensity ratio of internal standard (fluorobenzene) were stable. Monitoring data by the automated monitoring system agreed with those measured by canister method at about 60 % of detected compounds at atmosphere. However a few compounds such as Dichloromethane did not give concordant results in comparison study. Relation coefficient between monitoring data by the two methods were high for most of compounds except for 5 halogenated compounds, concentrations of which are almost constant.

Key words: Hazardous Air Pollutants, Volatile organic compounds, Automated monitoring system, Comparison study

1. はじめに

平成8年の大気汚染防止法の改正を受けて、現在、国と地方自治体によって有害大気汚染物質のモニタリングが行われている。このモニタリングの対象物質のうち揮発性有機化合物は3種類の測定手法のいずれかを用いることとされている¹⁾。これらの方法のうち、容器採取法は拡張性も高く一斉分析が可能であるが、測定にある程度訓練を要し容器の洗浄やブランクの測定に手間がかかる等の欠点がある。また、固体吸着・溶媒抽出法や固体吸着・加熱脱着法は手軽に利用でき、試料の採取量も多いが、吸着管のブランクが高くなる恐れがあるなどの問題が指摘されている。有害大気汚染物質のモニタリングは定量的なリスクアセスメントのためのデータ収集を目的としており、長期間の平均値を求めることが必要となる。そのためには、これまでの手分析による間欠的なモニタリングの他に、長期間連続して地域の特性や汚染実態を把握するための、操作が簡単で労力のかからない自動分析による連続測定の手法がきわめて有効である。

有害大気汚染物質の連続測定についてはこれまで試料平均化採取装置を用いた測定装置の開発が報告されている²⁾。この、自動分析装置は対象物質の拡張性が高い^{3,4)}容器採取法を自動化した仕様となっている。この手法を現在の有害大気汚染物質のモニタリングに導入するためには、自動分析装置と標準手法である手分析法（キャニスター法）との整合性を評価する必要がある。

本研究ではこれまで開発された自動分析装置を用い、優先取組物質にEPA・TO-14⁵⁾メソッド対象物質を加えた43成分に測定対象物質を拡張して、1ヶ月以上にわたる連続測定を行った。さらに、同時にキャニスター法による手分析の並行測定を行い、従来法との比較・評価を行ったので報告する。拡張成分も含めた測定対象物質についての自動分析装置の性能評価、運用方法については別報⁶⁾を参照されたい。

2. 実験方法

2. 1 試料採取

自動分析装置は試料平均化装置（GAS-2U型；DKK製）、試料濃縮装置（GAS-30型；DKK製）およびガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS 6890/5973型；HP製）で構成されている。この装置による長期連続測定は、平成12年7月17日から8月23日の1ヶ月以上の期間にわたって行った。大気試料は東京都環境科学研究所（東京都江東区）の4階実験室の窓から採取し、実験室内のマニホールドにテフロンパイプで大気を引き込み、自動分析装置および手分析用の採取容器（キャニスター）に分配した。自動分析装置は1日2回（9：00と21：00に試料採取開始）の測定とした。この長期連続測

定期間中を含めて延べ11日間にわたり手分析による並行測定試験を行った。キャニスター法による手分析は1日1回の24時間採取（9：00試料採取開始）で行い、測定日は7/17、8/3、8/7～8/10、8/14、8/21～8/22、8/30～8/31であった。長期連続測定は8/23に一度終了させ、標準試料やブランクの測定を行ったが、その後再度大気の測定と手分析との並行試験を行ったので、並行試験の評価の際は8/30～8/31のデータも用いた。

手分析による試料の採取容器には、内面を溶融シリカでコーティングし、不活性化した内容積6ℓのキャニスター（Silico Can；レステック社製）を用いた。使用したキャニスターは試料採取前に内部を真空状態にし、流量固定型マスフローコントローラー（ヘンミ計算尺製；採取流量3.3ml/min）を取り付けて大気試料を24時間一定流量で採取した。試料採取後、精密圧力計によりキャニスター内の圧力を確認した。その後ゼロガスで約1.5倍に希釈・加圧し、大気濃縮装置（Entech-7000；Entech社製）を用いて濃縮した後、GC/MS（6890/5972A型；HP社製）に導入して測定した。

また、手分析に用いた全てのキャニスターは、試料採取前にゼロガスを充填し、ブランクの測定を行ってから用いた。

2. 2 標準ガス・試薬類

試料の定性および定量用の標準ガスは連続自動分析、手分析とも共通で44物質混合の有害大気汚染物質測定用標準ガス（各成分1ppmと100ppb/窒素バランス；高千穂化学製）を用いた。GC/MSの感度変化を補正するための内部標準ガスは、連続自動分析ではフルオロベンゼン（5ppm/窒素バランス；高千穂化学製）を用い、手分析ではトルエン-d8（10ppb/窒素バランス；大陽東洋酸素製）を用いた。また、手分析用の容器に採取した大気試料を希釈、加圧するためのゼロガスにはVOCフリー窒素ガス（高千穂化学製）を用いた。

標準ガスに含まれる成分のうち、ベンジルクロライドの濃度が購入時に比べ大きく低下していた。これは、製造元から容器内での保存性に問題があり保証できないとされていたもので、評価の対象物質から除外した。

2. 3 分析条件

自動分析装置は別報⁶⁾で報告した基本性能試験時と同様の条件で測定を行った。分析条件をTable 1に示した。手分析による分析は基本的に有害大気汚染物質測定マニュアル^{1,7)}に沿って行った。分析条件をTable 2に示した。

自動分析と手分析では分離カラムの種類および昇温条件が異なっている。これは、自動分析装置がラボ用分析装置ではなく、大気測定局等で用いるための機器として

Table 1 Analytical conditions for automated monitoring system

Sample Concentration/Injection Concentration	Tenax TA, i.d. 1/8in., 30cm long
Concentration Temperature	5 °C
Thermal Desorption	250°C
Desorption Time	4min.
Dry purge	100ml by He
GC/MS Conditions	
GC/MS	HP GC6890/5973 MSD
Column	SPB-624(i.d.,0.25mm, d.f., 1.4um, 60m long, SUPELCO)
Carrier Gas	He, 1.5ml/min.
Column Temperature	35°C(6min.)→5°C/min.→200°C
Interface Temperature	250°C
Ionization	El, 70eV
Detection Mode	Selected Ion Monitor(SIM)

Table 2 Analytical conditions for established manual method (canister method)

Sample Concentration/Injection	Entech-7000
Trap 1	-155°C Concentration→20°C Desorption (4min)
Trap 2	-15°C Concentration→210°C Desorption (3.5min)
Trap 3	-160°C Concentration→100°C Desorption (1min)
GC/MS Conditions	
GC/MS	HP GC6890/5972A MSD
Column	Methylsilicon (i.d.,0.32mm, d.f., 1.0um, 60m long, HP-1:Hewlett Packard)
Carrier Gas	He, 1.0ml/min.
Column Temperature	40°C(5min.)→5°C/min.→140°C→15°C/min. →220°C(3min.)
Ionization	El, 70eV
Interface Temperature	250°C
Detection Mode	Selected Ion Monitor(SIM)

開発されたため、液化炭酸による試料の冷却・濃縮を行っており、液体窒素を用いて冷却・濃縮を行う手分析とは分離や昇温の最適条件が異なっているためである。

また、別報⁹⁾で示したように Table 1の分析条件ではフロン12, フロン114, クロロメタンは十分な分離が得られないため、本研究でもこれらの物質は評価対象から除外した。

2. 4 検量線の作成

自動分析装置の定量に用いた検量線は、2. 2で示した標準ガスを標準ガス発生装置 (GAS-2BM 型; DKK 製) を用い、流量比希釈法により5段階の濃度 (0.02 ppb, 0.5ppb, 1.0ppb, 2.0ppb, 5.0ppb) に希釈して作成した。

手分析の検量線に用いる希釈標準ガスは自動分析装置と同じ標準ガスを用いて、以下の方法によって作成した。まず、キャニスター内を真空にし、これに150 μ lの水をマイクロシリンジで注入した。これに、標準ガスをシリンジで一定量注入し、さらに VOC フリーの窒素ガスを約0.2Mpaまで充填した。この後精密圧力計で内部圧力を測定して正確な濃度を算出した。この方法により、5段階の濃度 (0.02ppb, 0.1ppb, 0.5ppb, 1.0ppb,

5.0ppb) の希釈標準ガスをキャニスターに作成した。

自動分析装置、手分析ともに作成した希釈標準ガスを試料と同様に分析し、最小二乗法を用いて検量線を作成した。しかし、最小二乗法では検量線作成時における高濃度域の標準試料のわずかな測定誤差が切片の値に影響する⁸⁾。従って、定量下限付近の濃度を示す物質は測定値に大きな誤差を含むことが考えられた。また、ゼロガスを用いて複数回のブランク測定を行った結果、各々の物質の測定値は0もしくは変動の少ない一定の値となり、検量線は0もしくは装置に固有のブランクの値を切片に持つ線であることが妥当と考えられた。

そこで、検量線作成の際に最小二乗法によって切片のある検量線を作成したが、この傾きのみを用い、切片を0として定量を行った。また、システムブランクが存在する物質は、原因によっては検量線作成時の標準試料を含むすべての試料に常に一定のブランクが上乗せされることとなる。今回のブランクの測定では GC/MS 分析時にピークが確認された物質は1,3-ブタジエン、プロモメタン、フロン11, フロン113, ジクロロメタン, アクリロニトリル, クロロホルム, ベンゼン, トリクロロエチレン, トルエン, エチルベンゼン, 1,3-キシレン/1,4-キシレン, 1,2-キシレン, 1,2,4-トリメチルベンゼン,

1,4-ジクロロベンゼン, 1,2,4-トリクロロベンゼンの17物質であった。このうち, 1,3-ブタジエン, ブロモメタン, フロン-11, クロロホルム, エチルベンゼン, 1,3-キシレン/1,4-キシレン, 1,2-キシレン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,4-ジクロロベンゼンの10物質は, ブランクに用いたゼロガス (N₂ガス) が異なるとピーク面積が異なることや, あるいはピークが検出されない場合があることから, ゼロガスに起因するものと考え, システムブランクとして取り扱わなかった。その他の7物質は原因が特定されなかったため, システムブランクの測定値 (ピーク面積値) を装置に固有の切片として与え, 定量値の補正を行った。

3. 結果と考察

3. 1 システムブランク, 検出下限, 定量下限

試験に先立ち, 装置の基本性能としてシステムブランク, 検出下限, 定量下限を新たに求めた。定量下限値および検出下限値は, 検量線作成時の最低濃度である0.02ppbの標準ガスを5回測定して求めた。標準偏差 (σ) の3倍を検出下限値 (DL: Detection Limit), 10倍を定量下限値 (QL: Quantitation Limit) とした。結果をTable 3に示した。システムブランクはベンゼンでやや大きな値となったものの, その他の物質ではごくわずかであった。また, 今回求めた定量下限は, 優先取組物質の中では1,3-ブタジエン, アクリロニトリルが目標定量

Table 3 Detection limit (DL) and quantitation limit (QL)

No.	Compounds	canister method		automated monitoring system	
		DL	QL	DL	QL
1	Vinyl Chloride	0.02	0.05	0.02	0.08
2	1,3-Butadiene	0.01	0.04	0.04	0.12
3	Bromomethane	0.06	0.18	0.12	0.39
4	Chloroethane	0.06	0.22	0.02	0.06
5	Trichlorofluoromethane (F-11)	0.28	0.94	0.02	0.05
6	1,1-Dichloroethene	0.03	0.09	0.01	0.03
7	3-Chloro-1-propene	0.02	0.08	0.07	0.23
8	Trichlorotrifluoroethane(F-113)	0.03	0.10	0.15	0.52
9	Dichloromethane	0.08	0.28	0.02	0.06
10	Acrylonitrile	0.01	0.05	0.05	0.16
11	1,1-Dichloroethane	0.03	0.09	0.02	0.05
12	cis-1,2-Dichloroethene	0.02	0.07	0.02	0.06
13	Chloroform	0.02	0.08	0.02	0.06
14	1,1,1-Trichloroethane	0.05	0.16	0.02	0.05
15	Carbon Tetrachloride	0.04	0.13	0.02	0.05
16	1,2-Dichloroethane	0.01	0.04	0.01	0.02
17	Benzene	0.04	0.14	0.08	0.27
18	Trichloroethene	0.05	0.16	0.01	0.03
19	1,2-Dichloropropane	0.04	0.13	0.02	0.06
20	cis-1,3-Dichloropropene	0.02	0.07	0.01	0.05
21	Toluene	0.07	0.24	0.03	0.11
22	trans-1,3-Dichloropropene	0.01	0.05	0.01	0.04
23	1,1,2-Trichloroethane	0.05	0.16	0.02	0.06
24	Tetrachloroethene	0.06	0.20	0.01	0.04
25	1,2-Dibromoethane	0.04	0.13	0.02	0.06
26	Chlorobenzene	0.02	0.08	0.01	0.03
27	Ethylbenzene	0.09	0.29	0.01	0.04
28/29	1,3-Xylene/1,4-Xylene	0.00	0.01	0.02	0.05
30	1,2-Xylene	0.001	0.003	0.01	0.03
31	Styrene	0.00	0.01	0.01	0.05
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.02	0.05	0.03	0.10
33	4-Ethyltoluene	0.02	0.05	0.05	0.15
34	1,3,5-Trimethylbenzene	0.01	0.03	0.01	0.03
35	1,2,4-Trimethylbenzene	0.00	0.02	0.02	0.07
36	1,3-Dichlorobenzene	0.02	0.06	0.04	0.15
37	1,4-Dichlorobenzene	0.02	0.06	0.06	0.21
38	1,2-Dichlorobenzene	0.01	0.04	0.04	0.15
39	1,2,4-Trichlorobenzene	0.06	0.21	0.20	0.67
40	Hexachloro-1,3-Butadiene	0.04	0.12	0.08	0.26

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

下限を若干上回る値となったが、その他は目標定量下限以下の値であった。ただし、1,3-ブタジエンは大気中濃度が高かったため、この定量下限値が大気試料の定量に影響を及ぼすことはなかった。また、優先取組物質以外の物質についてもおおむね良好な値が得られた。

3. 2 大気の詳細測定結果

自動分析装置で測定した物質のうち主要成分の詳細測定結果を Fig. 1 に示した。図では、一部データ取り込み用のパーソナルコンピュータの不調により測定値が欠けているが、試料平均化装置、試料濃縮装置、GC/MS は正常に作動しており、1 ヶ月以上にわたる連続測定を行

うことができた。本研究で測定対象とした物質のうち自動分析装置の分析条件ではスチレンと1,2-キシレンと保持時間が重なっていた。基本性能の確認の段階では、スチレンの定量イオンと確認イオンを1,2-キシレンと別の質量数 ($m/z = 104, 78$) を選ぶことによって測定に問題はないと考えていた。しかし、環境大気試料においてはスチレンに比べ1,2-キシレンの濃度が10倍以上高く、このためスチレンの定量の際に1,2-キシレンの持つ $m/z = 104, 78$ が定量値に大きく影響を与えることがわかった。そのため、今回の試験からはスチレンのデータは削除した。

また、4-エチルトルエンについても自動分析装置の条

Fig. 1 Results of long-term monitoring for automated monitoring system

件では、大気試料の測定の際には他のエチルトルエンの影響を受けるため、参考値とした。

一方、手分析の分析条件では1,3-ブタジエンとアクリロニトリルが大気中の炭化水素の影響を若干受け、正の誤差を与える懸念があったが、現在行われている有害大気汚染物質のモニタリングに用いている分析条件と同一であるため、今回の評価では測定データをそのまま使用した。

3. 3 保持時間の安定性

連続測定期間中の各成分の自動分析装置による保持時間の安定性を Table 4に示した。表に示した物質のうち、保持時間が空欄となっている物質は、測定期間中の全ての試料が定量下限以下であった物質である。測定期間中

の保持時間の標準偏差はおおむね0.1分以下となり、安定であった。保持時間の変化が大きくなったフロン-113, 1,1-ジクロロエタン, も特定の2試料(7/17 9:00, 8/11 9:00)の保持時間のずれが全体の標準偏差を大きくしており、測定期間全体を通して不安定であったわけではなかった。この2試料の保持時間が大きく変化した原因は定かではないが、これら2試料ではフロン-113, 1,1-ジクロロエタンの他にも、低沸点化合物で若干保持時間のずれが見られる物質があり、GC オープン内に取り付けられたクライオフォーカスでの冷却が不十分であった可能性が考えられる。

3. 4 イオン強度比の変化

連続測定期間中の内部標準物質(フルオロベンゼン)

Table 4 Retention time of automated monitoring system

N0.	Compounds	Ave.	STDEV	Max.	Min.
1	Vinyl Chloride	9.67	0.09	9.55	9.94
2	1,3-Butadiene	9.87	0.10	9.72	10.12
3	Bromomethane	10.75	0.08	10.63	10.95
4	Chloroethane	11.08	0.07	10.99	11.26
5	Trichlorofluoromethane (F-11)	12.00	0.18	11.87	12.85
6	1,1-Dichloroethene	13.35	0.15	13.21	13.78
7	3-Chloro-1-propene	14.18	0.10	14.06	14.35
8	Trichlorotrifluoroethane(F-113)	13.46	0.37	13.29	16.19
9	Dichloromethane	14.40	0.14	14.16	14.99
10	Acrylonitrile	14.82	0.08	14.74	15.23
11	1,1-Dichloroethane	16.13	0.56	15.95	18.68
12	cis-1,2-Dichloroethene				
13	Chloroform	17.99	0.07	17.89	18.29
14	1,1,1-Trichloroethane	18.61	0.07	18.53	18.9
15	Carbon Tetrachloride	19.09	0.06	19	19.36
16	1,2-Dichloroethane	19.33	0.05	19.25	19.51
17	Benzene	19.46	0.06	19.38	19.72
18	Trichloroethene	20.93	0.05	20.84	21.14
19	1,2-Dichloropropane	21.39	0.06	21.32	21.56
20	cis-1,3-Dichloropropene	23.09	0.06	22.98	23.24
21	Toluene	24.09	0.04	24	24.24
22	trans-1,3-Dichloropropene	24.41	0.06	24.31	24.52
23	1,1,2-Trichloroethane				
24	Tetrachloroethene	25.65	0.04	25.55	25.79
25	1,2-Dibromoethane				
26	Chlorobenzene				
27	Ethylbenzene	28.14	0.03	28.07	28.27
28/29	1,3-Xylene/1,4-Xylene	28.46	0.03	28.39	28.59
30	1,2-Xylene	29.58	0.03	29.52	29.71
31	Styrene	29.58	0.03	29.51	29.7
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane				
33	4-Ethyltoluene	32.11	0.03	32.04	32.22
34	1,3,5-Trimethylbenzene	32.36	0.03	32.3	32.47
35	1,2,4-Trimethylbenzene	33.48	0.03	33.41	33.58
36	1,3-Dichlorobenzene				
37	1,4-Dichlorobenzene	34.57	0.03	34.49	34.66
38	1,2-Dichlorobenzene	35.69	0.02	35.64	35.73
39	1,2,4-Trichlorobenzene	40.65	0.03	40.54	40.7
40	Hexachloro-1,3-Butadiene	41.36		41.36	41.36
I.S	Fluorobenzene	20.05	0.08	19.95	20.40

(min)

の定量イオン ($m/z=96$) と確認イオン ($m/z=70$) のイオン強度比を Fig. 2に示した。イオン強度比は測定期間を通じて安定であり、確認イオン/定量イオンの比(%)は平均で17.9、標準偏差は0.9であり、その変動は5%程度であった。

3. 5 並行測定試験結果

2. 1に示したように、自動分析装置とモニタリングの従来法であるキャニスター法による手分析との整合性を確認するため、並行測定試験を計11回行った。この並

行測定の際に定量下限以上の濃度で大気から検出された成分は26成分であり、これらの物質について手分析との整合性の評価を行った。

定量下限値を超える値が検出された物質について、手分析と自動分析装置で得られた測定値の平均値、各々の測定日における両者の差の平均値、各々の測定日における両者の比の平均および両者の相関係数を Table 5にまとめた。両者の差の平均値は各々の測定日について

$$(C_m - C_a) / ((C_m + C_a) / 2) \times 100$$

を求め、この絶対値を平均したものである。ここで C_m

Fig. 2 Trend of ion intensity ratio

Fluorobenzene: Target Ion ($m/z=96$), Qualifier Ion ($m/z=70$)

Table 5 Average, difference, ratio and correlation of canister method and automated monitoring system

Compounds	Average		Average of Difference (%)	Average of ratio	Number of Analysis	coefficient of correlation	category
	Canister method	Automated Monitoring system					
Vinyl chloride	1.9	0.95	55	0.58	3		④
1,3-Butadiene	0.47	0.37	27	0.77	11	0.98	①
Chloroethane	0.28	0.30	17	1.12	7	0.70	②
Trichlorofluoromethane (F-11)	2.0	1.5	37	0.80	11	-0.20	②
Acrylonitrile	0.40	0.23	53	0.58	2		④
Dichloromethane	5.4	2.3	66	0.54	11	0.67	③
Trichlorotrifluoroethane (F-113)	0.86	0.77	24	0.94	7	-0.76	②
1,1-Dichloroethane	0.43	0.28	42	0.62	1		④
Chloroform	0.35	0.26	34	0.89	11	0.82	③
1,2-Dichloroethane	0.72	0.67	39	0.76	10	0.96	③
1,1,1-Trichloroethane	0.40	0.33	25	0.87	11	0.50	②
Benzene	2.4	2.0	23	0.84	11	0.90	①
Carbon tetrachloride	0.72	0.68	14	0.95	11	0.25	②
1,2-Dichloropropane	0.19	0.12	46	0.63	2		④
Trichloroethylene	1.2	0.77	40	0.78	11	0.98	③
cis-1,3-Dichloropropene	0.33	0.29	22	1.14	7	0.99	①
trans-1,3-Dichloropropene	0.28	0.28	20	1.20	6	1.00	①
Toluene	16	21	26	1.32	11	0.97	①
Tetrachloroethylene	0.62	0.89	41	1.57	8	0.90	③
Ethylbenzene	3.5	4.5	24	1.28	11	0.95	①
1,3-Xylene/1,4-Xylene	4.7	3.2	38	0.69	11	0.83	③
1,2-Xylene	1.7	2.0	16	1.14	11	0.93	①
4-Ethyltoluene	0.45	(0.57)	(26)	(1.21)	10		
1,3,5-Trimethylbenzene	0.40	0.42	26	1.01	11	0.93	①
1,2,4-Trimethylbenzene	1.5	1.8	22	1.12	11	0.95	①
1,4-Dichlorobenzene	2.5	2.4	19	0.94	11	0.93	①

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Difference(%): (Canister method-Automated) / ((Canister method + Automated) / 2) * 100

は手分析の測定値, Ca は自動分析装置の測定値を示している。この平均値も各々の測定日の Ca/Cm を平均して求めた。また, Fig. 3 に n が 5 以上の物質について両者の相関を図示した。自動分析装置は 1 日 2 回の測定を行ったので, 2 回の測定値を平均して 1 日のデータとした。この際, 2 つのデータのうち 1 つが定量下限以下の測定日については比較対象として用いなかった。

この結果, 今回評価を行った物質はおおむね次の 4 つ

のグループに分けられると考えられる。すなわち, ①差の平均がおおむね 30% 以内, 比の平均がおおむね 0.7~1.3 の範囲で, 両者の測定値の相関係数が高い物質群, ②濃度変動が少なく, 両者の相関が良くない物質群, ③濃度変動はあるが差の平均が大きく, 比の平均が 1 からずれている物質群, ④検体数が少なく十分な評価が困難な物質群である。まず, ①には 1,3-ブタジエン, ベンゼン等の 10 物質が該当する (Table 5)。これらの物質につ

Fig. 3 Correlation, canister method vs. automated monitoring system

いては、キャニスターによる手分析との整合性が確保され、自動分析装置による測定が可能と考えられる。②ではクロロエタン、フロン-11、フロン-113、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素が該当する。これらの物質は大気中濃度の変動が少なく、本調査期間の測定値の変動係数も手分析、自動測定とも15~30%であった。そのため、手分析と比較を行う際も相関係数で評価するのは不適当と考えられ、差の平均、比の平均を用いることが妥

当と思われる。Table 5の結果からフロン-11については両者の差の平均が37%とやや大きくなっているが、その他の物質はおおむね妥当な範囲に入っており、フロン-11を除いた物質は手分析と一定の整合が図られていると考えられる。③はジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-キシレン/1,4-キシレンが含まれる。このうち、ジクロロメタンを除く5物質は高い相関係数を示

Fig. 3 Correlation, canister method vs. automated monitoring system (continue)

Fig. 3 Correlation, canister method vs. automated monitoring system (continue)

している。このことから、両者の値は系統的にずれていると考えられ、この原因として両者で用いた検量線の傾きが異なるか、あるいは試料採取部分に問題があることが考えられた。そこで、試料平均化装置 (GAS-2U) で採取した大気試料を自動分析装置及び手分析で用いた分析システムの双方で分析し、値を比較した (Table 6)。その結果、トリクロロエチレン、1,3-キシレン/1,4-キシレンでは Table 5 と同様に手分析の方が高い値となり、何らかの原因により両者の検量線の傾きが異なっていたことが判明した。クロロホルムは大気中濃度が低いため、絶対値の差は少ないものの、相対的な両者の差は 34% とやや大きな値となっている。ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレンは検量線の傾きの相違と考えると、個々の試料の分析の際に直前の試料の残留分による汚染や、手分析と自動分析装置双方の容器からの回収率の違いなどの可能性が考えられ

た。④には塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパンが該当する。これらの物質は検出された試料数が少ないため、両者の相関も定かでなく、また、大気中濃度が低いため、両者の相対的な差が大きくなっている物質も見られる。そのため、今回の試験では手分析との整合性を評価するのは困難であると考えられる。

以上の結果から、①に該当する物質および②に該当する物質のうちフロン-11をのぞいた 4 物質については自動分析装置はおおむね手分析と同様に大気中の濃度変動を捕らえることが示された。また、③に該当する物質のうち、クロロホルムは両者の差が 30% をやや上回っているものの、差の絶対値は小さく、相関係数も高いことから、現段階で手分析に準じた測定が可能であると考えられる。しかし、他の 6 物質については検量線等について再度検討を行う必要があると考えられる。

Table 6 Analysis of same sample for manual method and automated monitoring system

		Analysis of Entech-7000	Automated monitoring system
1	Vinyl Chloride	(0.04)	(0.04)
2	1,3-Butadiene	0.19	0.22
3	Bromomethane	(0.12)	(0.25)
4	Chloromethane	(0.15)	0.21
5	Trichlorofluoromethane (F-11)	1.59	1.67
6	1,1-Dichloroethene	N.D	0.03
7	3-Chloro-1-propene	N.D	N.D
8	Trichlorotrifluoroethane(F-113)	0.71	0.72
9	Dichloromethane	4.9	4.6
10	Acrylonitrile	0.09	0.08
11	1,1-Dichloroethane	N.D	0.02
12	cis-1,2-Dichloroethene	N.D	0.11
13	Chloroform	0.21	0.32
14	1,1,1-Trichloroethane	0.32	0.36
15	Carbon Tetrachloride	0.67	0.62
16	1,2-Dichloroethane	1.0	0.99
17	Benzene	1.9	1.5
18	Trichloroethene	7.3	3.5
19	1,2-Dichloropropane	0.12	0.08
20	cis-1,3-Dichloropropene	(0.04)	N.D
21	Toluene	25	43
22	trans-1,3-Dichloropropene	N.D	N.D
23	1,1,2-Trichloroethane	N.D	N.D
24	Tetrachloroethene	2.0	1.6
25	1,2-Dibromoethane	N.D	N.D
26	Chlorobenzene	(0.02)	0.04
27	Ethylbenzene	7.0	6.5
28/29	1,3-Xylene/1,4-Xylene	6.2	4.1
30	1,2-Xylene	2.1	1.2
31	Styrene	0.23	N.D
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	N.D	N.D
33	4-Ethyltoluene	0.72	0.52
34	1,3,5-Trimethylbenzene	0.53	0.30
35	1,2,4-Trimethylbenzene	2.3	1.7
36	1,3-Dichlorobenzene	N.D	N.D
37	1,4-Dichlorobenzene	2.2	1.7
38	1,2-Dichlorobenzene	0.05	(0.05)
39	1,2,4-Trichlorobenzene	N.D	0.71
40	Hexachloro-1,3-Butadiene	N.D	N.D

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

():LDL< and MDL>

4. おわりに

キャニスター採取/GC/MS方式の自動分析装置を用いて長期の連続測定試験及び手分析法との比較試験を行った。自動分析装置は長期の連続運転においても安定した測定を行うことができた。また、手分析法との並行測定試験の結果、現段階では評価対象とした物質の6割程度の成分で手分析と一定の整合性が見られた。手分析法と自動分析装置では試料の導入方法（加圧採取と減圧採取）、標準試料の作成、濃縮・導入方式、分離条件等が異なり、2種の測定法の比較は困難であると思われる。

また、手分析法についても、マニュアルで二重測定の誤差の目標を30%にしていることから、ある程度の誤差を含む測定である。このような条件下で両者の値に一定の整合性が見られたことから、今後は更なる検討を加えることにより、より多くの物質で精度の高い連続測定データを収集し、詳細な有害大気汚染物質の実態把握に貢献することが期待される。また、今回は環境大気で検出された成分の評価にとどまったが、大気中から検出されなかった成分については、標準試料を添加した大気試料を調整するなどして、手分析との整合性を確認することも今後必要となろう。

要 約

試料平均化装置およびGC/MSを用いた自動分析装置によって、大気中の揮発性有害大気汚染物質の連続測定を行い、手分析による測定値と比較した。自動分析装置による測定可能物質は38物質であったが、このうち大気中から検出された26物質について連続測定および手分析の整合性評価を行った。1ヶ月以上の連続測定の期間中、ほとんどの物質で保持時間は安定であり、内部標準物質（フルオロベンゼン）のイオン強度比（確認イオン／定量イオン）も安定であった。手分析との比較では、検出された物質の約6割はおおむね自動分析装置の測定値は手分析と整合性がとれた値となった。しかし、ジクロロメタン等の数物質では今後、さらに検討が必要であった。また、自動分析装置と手分析の測定値の相関係数は、フロン類等の大気中濃度が殆ど変化しない5物質を除くと多くの物質で高い値であった。

文 献

- 1) 環境庁大気規制課編：有害大気汚染物質測定マニュアル，東京（1997）
- 2) 前田恒昭，市岡耕二，船木 薫，坂井亜紀，荒川 智，安木由佳：キャピラリーカラム GC/MS による有害大気汚染物質（揮発性）の長期連続測定のための自動試料平均化採取装置の開発，環境化学，7，297-304（1997）
- 3) David, A.B., Larry, D.O., Chris, J.J. and David, L.L.: Viability of Using SUMMA Polished Canisters for the Collection and Storage of Parts per Billion by Volume Level Volatile Organics. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 188-195 (1996)
- 4) 佐藤啓市，今村 清，田辺 潔，竹中規訓，坂東 博，前田泰昭：キャニスター法による有害汚染物質の保存と定量，第9回環境化学討論会，pp510-511（2000）
- 5) U.S.EPA: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using SUMMA Polished Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis. (TO-14), (1988)
- 6) 田辺 潔，前田恒昭，星 純也，泉川碩雄，森田昌敏：試料平均化採取・GC/MSによる揮発性有害大気汚染物質自動測定装置の開発，環境化学，11，51-64（2001）
- 7) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際，（財）日本環境衛生センター，川崎市（1997）
- 8) 星 純也，泉川碩雄：容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法における揮発性有機化合物の測定精度の検証，東京都環境科学研究所年報，1998，28-34（1998）