キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の 1 週間平均化採取法の検討

田子 博¹⁾, 星 純也²⁾, 古舘 肇³⁾, 小野由紀子³⁾, 落合 伸夫^{3)*}

¹⁾群馬県衛生環境研究所 (〒370-0052 群馬県前橋市上沖町378)

²⁾東京都環境科学研究所 (〒136-0075 東京都江東区新砂1-7-5)

³⁾西川計測株式会社 (〒240-0005 神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町134)

*現所属: ゲステル株式会社 (東京都目黒区中根2-13-18)

[平成17年11月25日受理]

One-week Integrated Sampling of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Canister Method

Hiroshi TAGO¹⁾, Jun-ya HOSHI²⁾, Hajime FURUDATE³⁾,
Yukiko ONO³⁾ and Nobuo OCHIAI^{3)*}

¹⁾Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences
(378 Kamioki, Maebashi, Gunma 370-0052)

²⁾Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
(1-7-5 Shin-Suna, Koto, Tokyo 136-0075)

³⁾Nishikawa Keisoku Co., Ltd.
(134 Godo, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa 240-0005)

* GERSTEL K. K.
(2-13-18 Nakane, Meguro, Tokyo 152-0031)

[Received November 25, 2005]

Summary

It is preferable that the sampling period be lengthened as much as possible in order to obtain an accurate annual average for volatile organic compounds (VOCs). We evaluated a canister-based 1-week sampling method for the long-term measurement of 48 VOCs including 9 priority chemicals. Under various weather conditions, 1-week sampling was carried out for 7 times and these data were compared with the conventional 24-hour sampling method. We obtained a total of 255 data through our study, and 236 of 255 (93 %) data obtained by the 1-week method were close to the mean values calculated from the 24-hour method (<30 % deviation). For freon and aliphatic halocarbons, the concentration deviation between the two sampling methods was very small, while they were comparatively greater for unsaturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons with the substituent. This may be because these high reactivity compounds interact differently with individual canister. A 1-week sampling method is useful in obtaining accurate annual mean concentration of VOCs in ambient air, if quality control of the entire method, including the management of canisters, is assured.

Key words: canister, hazardous air pollutants, one-week sampling, VOCs

1. はじめに

1996年に大気汚染防止法が改正され、有害大気汚染物質（HAPs）対策が法律上に位置づけられた。これを受けて、各地方公共団体において、HAPsのモニタリングが精力的に行われてきている。モニタリング結果は測定地点ごとの年平均値によって評価されるため、正確な年平均値の算出が求められる。このためには、できる限り測定頻度を増やす必要があるが、複雑な操作を要するHAPsの分析にはコストと人手がかかるため、実際には24時間連続採取を月1回行って求めた12の測定値から年平均値を算出している場合がほとんどである。西原ら¹⁾はこの測定方法では、採取日の違いによる偶然から推定年平均値の変動が大きいことを報告している。

年平均濃度の推定精度向上のため、揮発性有機化合物（VOCs）についてはオンラインモニタリングが検討されているが^{2,3)}、機器の設置および維持に多大なコストがかかり、多くの地点への設置は困難である。これに対し、1回の採取時間を長くとれば、同じ測定回数でも年平均値をより精度良く算出できるとの考え方がある。実際、2001年8月に「ダイオキシン類に係る大気調査マニュアル」が改訂され、従来の24時間採取の手法に1週間採取の手法が追加された。また、姫野ら⁴⁾は1週間以上の連続平均化採取を行えば、年4回程度の測定でも年平均値を現状より精度良く推定できると報告している。

日本における揮発性有機化合物（VOCs）測定で、長期間採取は固体吸着法について検討された例はあるが⁵⁻⁷⁾、現在多くの地方公共団体で採用されているキャニスター法では24時間を超える連続平均化採取は行われていない。これは、パッシブキャニスターサンプラーの流量制御（3.3mℓ/min）とキャニスターの容量（通常6ℓ）の制約が主たる原因である。現状のパッシブキャニスターサンプラーを使用すれば、1週間連続採取を行うためには、単純計算でキャニスター容量を40ℓ以上にする必要があり、取り扱いが極めて困難になる。近年、極低流量（0.5mℓ/min）を制御可能なパッシブキャニスターサンプラーが開発され^{8,9)}、長期間の連続平均化採取への適用が期待されている。このパッシブキャニスターサンプラーを使用すれば、現状広く用いられている6ℓキャニスターで1週間の連続採取が可能である。この場合、キャニスター中でのVOCsの保存安定性が問題となる。これについては標準試料あるいは実大気を用いての検討がなされており、一部の極性物質や二重結合を持つ物質を除くとおおむね4週間程度であれば良好な保存性があると報告されている¹⁰⁻¹²⁾。しかし、これらの検討は24時間採取された試料を実験室という比較的安定した環境下で保存したもので、実際に1週間連続採取を行い、従来の24時間採取法との比較は¹³⁾はほとんどなされてい

ない。1週間採取法では24時間採取法と異なり、採取時の気象条件は大きく変化することが考えられる。このため、1週間採取法を用いて正確な年平均値を求めるためには試料が良好に保存され、24時間採取法と同等の精度で測定が可能であるかを検証する必要がある。日本は夏の高湿多湿期、冬の低温乾燥期と気象の変化が大きい。また、McClennyら¹⁴⁾はオゾン濃度が50ppbv以上では特に芳香族化合物の測定において、負の誤差が出る可能性を指摘している。

本研究では、四季を通じ様々な気象条件下で、VOCs濃度が高いと考えられる東京都およびVOCs濃度が低くオゾン濃度が高い群馬県において、延べ7回のキャニスター法による1週間連続採取と従来の24時間採取法との比較を行い、その有用性を確認した。

2. 実験方法

2.1 サンプルング地点の概要

サンプリングは東京都環境科学研究所（東京都江東区）屋上（以下、東京）および群馬県衛生環境研究所（群馬県前橋市）敷地内（以下、群馬）の2地点で行った。調査地点の概要は以下のとおりである。

東京：準工業地域に位置し、北約200mに永代通り、東約100mには明治通りが走っている。交通量は永代通りが約25,000台/12h、明治通りが約20,000台/12hである（平成14年警視庁交通部）。永代通りの北側は大規模団地等の住宅地域であるが、東京都環境科学研究所の付近およびその南側は運送会社の物流センターや工場等が立地している。

群馬：周囲は田畑であり、近辺に大きな固定発生源は存在しない。北東方向約2km離れて小規模な工業団地がある。北および東約100m離れてそれぞれ、県道および市道が通っており、いずれの道路も10,000台/12h程度の交通量である（平成11年度群馬県土木部）。ただし、夜間は極端に交通量が落ち、昼間の1割程度である。

2.2 標準ガスおよび器具

標準原ガスは住友精化製VOCs混合標準（HAPs-J44＋水素化フロン7種）を用いた。濃度は各100ppbv（窒素バランス）に調製されている（ジクロロメタン、ペンゼンおよびトルエンのみ500ppbv）。この標準原ガスを加湿純窒素で適宜希釈して、標準ガスを調製した。調整にはマスフローコントローラを備えた自動希釈装置（Entech 4600A, Entech Instruments Inc.）を用いた。6ℓキャニスター（29-10622 Silonite™ Canister, Entech Instruments Inc.）の洗浄は自動洗浄装置（Entech 3100A, Entech Instruments Inc.）を用いて、約85℃に加熱しながら、減圧および加湿純窒素で加圧を5

回繰り返した。

2. 3 サンプルングおよび分析方法

サンプルングは予め洗浄および真空にした6ℓキャニスターにパッシブキャニスターサンプラー（1週間連続採取：Entech CS1200E, Entech Instruments Inc., 24時間採取：HEMMI PF5201A3155, HEMMI SLIDE RULE CO., LTD.）を取り付け、それぞれ0.5mℓ/min, 3.3mℓ/minの流速で行った。試料を採取したキャニスターを加温ゼロ窒素ガスで1.5倍に加圧希釈し、直ちに分析に供した。分析には自動濃縮装置（Entech 7100A, Entech Instruments Inc.）を接続したGC/MS（Agilent 6890N/5973N, Agilent Technologies）を用いた。内部標準は用いず、絶対検量線法で定量した。標準ガスは100～1,000mℓ, サンプルは750mℓを-150℃に冷却されたガラスビーズトラップで濃縮し、-30℃のTenax管に再濃縮した後、分析カラム（DB-VRX, 60m×0.25mm id, 1.4μm film thickness, Agilent Technologies）に導入した。各成分の分離向上のため、カラムオープンの初期温度は0℃とした。分析精度管理は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じて行い¹⁵⁾、その他、分析条件の詳細は既報¹³⁾に記載のとおりである。ただし、*m*-キシレンと*p*-キシレンはこの方法では分離定量できないため、便宜上1物質として扱った。測定対象物質をTable 1に示した。本調査での検出限界（MDL）および定量限界は低濃度（20または100pptv）標準ガスを5回繰り返し測定し、その標準偏差のそれぞれ3倍および10倍とした。1週間連続採取で得られた値（以下、 M_{1-week} ）と対応する期間に行った24時間採取で得られた7つの値の平均値（以下、 M_{1w-24h} ）を比較することで、1週間連続採取法を評価した。なお、1週間連続採取は二重測定を行い、試料採取時の気温、相対湿度およびオゾン濃度は最寄りの気象台および大気汚染常時監視局から得た。

3. 結果および考察

3. 1 測定再現性の検討

サンプルングの状態や分析機器の整備状況等、様々な因子が測定の再現性に影響を与えるが、ここでは外気温の変化あるいは個体差によるパッシブキャニスターサンプラーの流量のばらつきについて検討した。サンプルング時の気象条件をTable 2に示した。Run 6および7でそれぞれ6および5個のキャニスターを用いて同時に1週間連続採取を行い、測定値のばらつきを調べた。結果をTable 3に示す。検出された物質のうち、半数以上で相対標準偏差（RSD）は10%以下であった。特に、トルエン（1.9%）、ベンゼン（8.2%）、トリクロロエチレン（6.8%）など、環境中に多く排出され、週内の濃度変動

が大きい物質でも測定結果に良好な一致が見られ、外気温の差が10℃程度ではサンプラー個体の流量のばらつきが測定値に影響を与えることはなかった。

RSDが大きかった物質の多くは、定量限界値付近の低濃度であった。一方、1,3-ブタジエン（22%）、アクリロニトリル（38%）およびスチレン（21%）については比較的高濃度であったが、Run 6および7両方でばらつきが大きくなった。これらの物質は長谷川によれば¹¹⁾、キャニスターの個体差あるいは共存物質の影響を受けやすい。今回は、同時期にサンプルングしているため、共存物質はどの試料にも同じように含まれていると考えられる。したがって、これら3物質のRSDが大きくなった

Table 1 Target compound list

No.	Compound name	M.W.	Monitor ions (m/z)		MDL (pptv)
1	HFC134a	102.0	83	69	0.57
2	HCFC-22	98.5	51	67	1.1
3	CFC-12	120.9	85	87	0.67
4	Chloromethane	50.5	50	52	2.7
5	HCFC-142b	100.5	65	85	0.57
6	CFC-114	170.9	135	85	1.0
7	Vinyl Chloride	62.5	62	64	1.0
8	1,3-Butadiene	54.1	54	53	2.2
9	Bromomethane	94.9	94	96	1.1
10	Chloroethane	64.5	64	66	1.0
11	HCFC-123	152.9	83	85	0.92
12	CFC-11	137.4	101	103	0.64
13	HCFC-141b	117.0	81	83	0.77
14	1,1-Dichloroethylene	96.9	96	61	0.75
15	HCFC-225ca	202.9	83	85	1.2
16	Acrylonitrile	53.1	53	52	2.1
17	Dichloromethane	84.9	84	86	6.5
18	CFC-113	187.4	151	101	1.0
19	HCFC-225cb	202.9	67	69	1.3
20	1,1-Dichloroethane	99.0	63	65	0.75
21	cis-1,2-Dichloroethylene	96.9	96	61	1.2
22	Chloroform	119.4	83	85	1.0
23	1,2-Dichloroethane	99.0	62	64	0.57
24	1,1,1-Trichloroethane	133.4	97	99	0.78
25	Carbon Tetrachloride	153.8	117	119	0.71
26	Benzene	78.1	78	52	4.1
27	1,2-Dichloropropane	113.0	63	76	1.2
28	Trichloroethylene	131.4	130	132	1.0
29	cis-1,3-Dichloropropene	111.0	75	110	1.1
30	trans-1,3-Dichloropropene	111.0	75	110	0.63
31	1,1,2-Trichloroethane	133.4	97	99	0.86
32	Toluene	92.1	91	92	4.9
33	1,2-Dibromoethane	187.9	107	109	0.87
34	Tetrachloroethylene	165.8	166	164	0.94
35	Chlorobenzene	112.6	112	77	1.0
36	Ethylbenzene	106.2	91	106	0.94
37	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	106.2	91	106	1.0
38	Styrene	104.2	104	78	0.81
39	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.9	83	85	0.88
40	<i>o</i> -Xylene	106.2	91	106	0.54
41	4-Ethyltoluene	120.2	105	120	1.5
42	1,3,5-Trimethylbenzene	120.2	105	120	0.65
43	1,2,4-Trimethylbenzene	120.2	105	120	0.95
44	<i>m</i> -Dichlorobenzene	147.0	146	148	0.87
45	<i>p</i> -Dichlorobenzene	147.0	146	148	0.72
46	<i>o</i> -Dichlorobenzene	147.0	146	148	0.75
47	1,2,4-Trichlorobenzene	181.4	180	182	0.35
48	Hexachloro-1,3-butadiene	260.8	190	188	0.92

Table 2 Meteorological parameters and ozone concentrations during the sampling period

	Sampling site	Sampling period	Temperature/ °C			Relative humidity (%)			Ozone concentration (ppbv)		
			Maximum ^a	Minimum ^a	Mean	Maximum ^a	Minimum ^a	Mean	Maximum ^a	Minimum ^a	Mean
Run 1	Gunma	22.5.2003~ 28.5.2003	28.2	16.1	20.3	86	33	62	75	4	33
Run 2	Gunma	25.7.2003~ 1.8.2003	30.9	17.3	23.3	92	49	74	90	2	24
Run 3	Tokyo	7.10.2003~ 14.10.2003	27.7	12.5	18.4	98	49	73	42	0	17
Run 4	Gunma	13.1.2004~ 20.1.2004	10.6	-3.1	2.8	82	22	47	47	5	25
Run 5	Gunma	3.6.2004~ 10.6.2004	29.4	13.6	21.2	91	18	66	119	3	37
Run 6	Tokyo	8.6.2004~ 14.6.2004	25.1	14.9	19.1	99	56	87	44	2	19
Run 7	Tokyo	9.7.2004~ 14.7.2004	32.1	20.4	25.4	94	55	77	100	0	20

^a Hourly mean values

Table 3 Stability of MFCs

	Run 6 (n=6)	Run 7 (n=5)
Number of detected compounds	38	40
R.S.D		
< 10 %	26	21
10~30 %	11	18
>30 %	1	1

のは、キャニスターの個体差が影響した可能性が高い。以上、今回の実験において、パッシブキャニスターサンプラーの個体差を含む流量のばらつきは測定再現性には影響を与えなかった。

3. 2 1週間連続平均化採取の評価

サンプリング時に最もオゾン濃度が高かった Run 5 における M_{1w-2h} と M_{1-week} を比較した結果を Table 4 に示した。有害大気汚染物質の測定では精度管理上、二重測定における差が30%以下であることが要求されている¹⁵⁾。これを一つの判断基準とすれば、Run 5 では検出された全ての物質で M_{1w-2h} と M_{1-week} の差は30%以下であり、基準を満たしていた。フロン類は安定であり、環境中でほとんど濃度変動のない特定フロン類はもちろん、ある程度の変動がある水素化フロン類でも M_{1w-2h} と M_{1-week} はよく一致した (Fig. 1 (a), (b))。同様に塩素化脂肪族炭化水素も良好な結果が得られ、環境中で高濃度に存在するジクロロメタン、低濃度であるクロロホルムでも M_{1w-2h} と M_{1-week} はよく一致した (Fig. 1 (c), (d))。しかし、二重結合を含む物質や置換基を持つ芳香族炭化水素類では両者の差が比較的大きかった (Fig. 1 (e), (f))。これらの傾向は Run 5 だけでなく、全ての Run で同様にみられ

た。

Run 1 ~ 7 における M_{1w-2h} と M_{1-week} の差を Table 5 にまとめて示した。各 Run における気温は氷点下から30℃以上と幅広く、オゾン濃度も平均で50ppbvを越える Run はなかったものの、最高濃度では100ppbvを超える日もあり、一般的なサンプリング条件はほぼ網羅していると考えられる。検出された延べ255物質のうち236物質 (93%) が差が30%以下であった。差が30%以上となった19物質中、環境中の濃度が定量限界値付近で分析そのものが困難であったものが10物質あった。環境中で比較的高濃度であって、差が30%を超えたのはスチレン (Run 1, 2, 7), 1,3,5-トリメチルベンゼン (Run 2, 7), 4-エチルトルエン (Run 2), 1,2,4-トリメチルベンゼン (Run 2), アクリロニトリル (Run 6) および1,3-ブタジエン (Run 7) の延べ9物質で、そのほとんどが置換基を持つ芳香族炭化水素であった。特にスチレンは置換基に二重結合を持ち、全ての Run で差が大きくなる傾向があった。Fig. 2 は各 Run におけるスチレン濃度を示したものである。スチレンのような置換基を持つ芳香族炭化水素では保存期間が長くなると、キャニスター中での濃度が減少するのが知られている¹⁶⁾が、各 Run の結果から判断すると必ずしも濃度が減少しているわけではない。差が大きかった Run 2 と 7 では採取地点は異なるものの、同じ季節に採取したにもかかわらず、濃度の関係が逆転していた。また、全ての Run で差が大きいわけではなかった。スチレン以外で差が大きかった物質においても同様で、一定の傾向を示す物質は今回の検討対象の中にはなかった。

以上のことから、検討したほとんどの物質において、1週間連続採取法による測定値は24時間採取を7日間連続で行った平均値と近似した結果となった。一部の M_{1w-2h} と M_{1-week} の差が大きくなった物質についても、1

Table 4 Weekly mean concentrations of VOCs in ambient air by the 24 h and 1-week sampling method at Run 5

Compound name	M _{1w-24h} ^a	M _{1-week} ^a	Deviation ^b	Compound name	M _{1w-24h} ^a	M _{1-week} ^a	Deviation ^b
CFC-11	217	208	-4.1%	Vinyl Chloride	3.1	3.4	10.0%
CFC-12	423	408	-3.7%	1,1-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	—
CFC-113	68	63	-8.0%	cis-1,2-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	—
CFC-114	15	14	-7.0%	Trichloroethylene	189	166	-13.3%
HCFC-22	245	239	-2.1%	Tetrachloroethylene	49	42	-15.4%
HCFC-123	N.D.	N.D.	—	cis-1,3-Dichloropropene	16	15	-8.1%
HCFC-141b	126	128	1.4%	trans-1,3-Dichloropropene	15	14	-4.8%
HCFC-142b	64	64	-0.3%	Hexachloro-1,3-butadiene	N.D.	N.D.	—
HCFC-225ca	N.D.	N.D.	—	Benzene	297	270	-9.4%
HCFC-225cb	N.D.	N.D.	—	Toulene	1916	1829	-4.7%
HFC134a	107	105	-1.6%	Ethylbenzene	302	278	-8.3%
Chloromethane	596	569	-4.7%	m,p-Xylene	128	145	12.3%
Dichloromethane	520	552	6.0%	o-Xylene	108	107	-0.2%
Chloroform	33	31	-4.9%	4-Ethyltoluene	42	43	0.6%
Carbon Tetrachloride	100	94	-6.5%	1,3,5-Trimethylbenzene	27	35	28.5%
Bromomethane	28	27	-4.1%	1,2,4-Trimethylbenzene	73	97	27.8%
Chloroethane	29	28	-2.5%	Styrene	30	38	24.0%
1,2-Dichloroethane	14	16	12.6%	Chlorobenzene	12	12	2.1%
1,1,1-Trichloroethane	29	26	-9.4%	m-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	—
1,1-Dichloroethane	N.D.	N.D.	—	p-Dichlorobenzene	131	116	-11.4%
1,1,2-Trichloroethane	N.D.	N.D.	—	o-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	—
1,1,2,2-Tetrachloroethane	N.D.	N.D.	—	1,2,4-Trichlorobenzene	N.D.	N.D.	—
1,2-Dibromoethane	N.D.	N.D.	—	1,3-Butadiene	26	31	16.3%
1,2-Dichloropropane	5.3	5.0	-5.8%	Acrylonitrile	N.D.	N.D.	—

^aConcentration unit: pptv ^bDeviation = (M_{1-week}-M_{1w-24h})/((M_{1-week}+M_{1w-24h})/2)×100 N.D. = not detected

週間採取法そのものの要因より前述したキャニスターの個体差等，メソッド全体の精度管理による要因の方が大きいと考えられる。1週間連続採取法は現在行われている24時間採取法と同等の精度で測定を行うことが可能で，正確な年平均値を求めるのに有効な手法である。

要 約

有害大気汚染物質の正確な年平均値を求めるためには長期間採取による測定が望ましい。そこで我々はVOCsについて，キャニスターを用いた1週間連続採取法の検討を行った。様々な気象条件下において，優先取組物質9種を含む48物質について1週間連続採取を行い，従来の24時間採取法との比較を行った。合計7回の1週間連続採取を行い，検出された延べ255物質中，236物質で24時間採取法で行った結果と±30%以内で良い一致が見られた。フロン類や塩素化脂肪族炭化水素では両採取法の差異はほとんど見られなかったが，反応性の高い不飽和化合物や置換基を持つ芳香族炭化水素類ではその差が比較的大きく，±30%を越えるものがあった。この原因は，これら反応性の高い物質の測定値がキャニスターの個体差によってばらつくためと考えられた。したがって，キャニスターの管理を含むメソッド全体の精度管理を徹底すれば，1週間連続採取法は現在行われている24時間採取法と同等な精度で測定が可能で，正確な年平均値を求めるのに有効な手法である。

文 献

- 1) 西原幸一，日野康良，藤田淳二：測定回数の少ない年間平均値の信頼幅の推定，香川県環境保健研究センター所報，1，68-70（2002）
- 2) 白根義治，中隈 勝，佐藤 丹，Seeley, I., Tipler, A.：オンラインサンプリング/GC-MS法による有害大気汚染物質の連続モニタリング，環境化学，5，498-499（1995）
- 3) 星 純也：揮発性有害大気汚染物質自動分析装置によるモニタリングの現状，環境と測定技術，29，No.7，59-67（2002）
- 4) 姫野修司，浦野紘平：長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上，大気環境学会誌，38，67-77（2003）
- 5) 川本克也，浦野紘平：大気中有機ハロゲン化合物長期間モニタリングのための捕集方法，日本化学会誌，1746-1752（1987）
- 6) 浦野紘平，奥山勝男，宮本健一，藤江幸一：大気中有機汚染物質の長期間モニタリングのための改良型捕集方法，大気汚染学会誌，27，258-265（1992）
- 7) Uchiyama, S. and Hasegawa, S.: Investigation of a long-term sampling period for monitoring volatile organic compounds in ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4656-4661（2000）
- 8) Rossner, A. and Farant, J. P.: Development of a flow controller for long-term sampling of gases

Fig. 1 Concentrations of CFC113 (a), HCFC 141b (b), Dichloromethane (c), Chloroform (d), 1,3-Butadiene (e) and Styrene (f) in ambient air at Run 5

Circles indicate daily mean values and solid lines and dotted lines show mean values obtained by 24 h sampling method and 1 week method, respectively

and vapors using evacuated canisters. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4912-4920 (2002)

- 9) Cardin, D.B., Langford, K. and Shetty, V.: Improving the performance of time integrated sampling of TO14 compounds into stainless steel canisters. *Entech Application note* **902**, (2001)
- 10) Brymer, D.A., Ogle, L.D., Jones, C.J. and Lewis, D.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)
- 11) 長谷川敦子：キャニスターに採取された環境大気中化学物質の保存安定性の検討, *環境化学*, **11**, 163-172 (2001)
- 12) Ochiai, N., Tsuji, A., Nakamura, N., Daishima, S. and Cardin, D.B.: Stabilities of 58 volatile organic

Table 5 Summary of deviations of VOCs concentration in ambient air between the 24 h and 1 week sampling method

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7
Number of detected compounds	35	36	40	32	34	39	39
Deviation < 10 %	29	19	27	17	24	22	24
10~30 %	4	11	10	15	10	15	9
>30 %	2	6	3	0	0	2	6

Fig. 2 Comparison of concentrations of styrene in ambient air by 24 h sampling method and 1 week method

- compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions. *J. Environ. Monit.*, **4**, 879-889 (2002)
- 13) Ochiai, N., Daishima, S. and Cardin, D.B.: Long-term measurement of volatile organic compounds in ambient air by canister-based one-week sampling method. *J. Environ. Monit.*, **5**, 997-1003 (2003)
- 14) McClenny, W.A., Oliver, K.D., Jacumin, H.H. Jr. and Daughtrey, E.H. Jr.: Ambient level volatile organic compound (VOC) monitoring using solid adsorbents — Recent US EPA studies. *J. Environ. Monit.*, **4**, 695-705 (2002)
- 15) 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」, 日本環境衛生センター出版物, pp96 (1997)