

小型 VOCs 連続分析装置の開発と大気及び 室内環境における連続モニタリング

環境科学センター 山田 悦, 布施 泰朗,
三木 定雄

1. はじめに

近年、地球の温暖化、オゾン層の破壊、酸性雨による森林破壊などが環境を圧迫しつつある。教育研究機関である大学・研究所では、環境改善技術など研究成果を通じた貢献が求められているだけでなく、研究プロセスそのものを環境に適合化させ環境負荷低減を図り、社会的責任を果たしていくことが重要である。

本研究では、教育研究機関における化学物質由来の環境負荷や実験従事者（学生も含む）の健康リスクを把握し、その環境負荷と健康リスク低減をめざして、大学など教育研究機関での化学物質管理のための規格を開発することを目的とし、大学など研究機関の実験過程で発生する化学物質を連続モニタリングするためにポータブルな揮発性有機化合物（VOCs：Volatile Organic Compounds）の分析装置を開発した。さらに低沸点のヘキサン、酢酸エチルなどを分離定量できるように改良し、実際の実験室内や大気環境中の化学物質濃度の連続モニタリングに適用し、その挙動や発生源を解析した。

2. 低沸点 VOCs 連続分析装置の開発^{1,2)}

研究プロセスで発生する化学物質の測定を行い、放出される化学物質は主にトルエン及びそれよりも低沸点で有害なベンゼンやヘキサン、酢酸エチルであることを明らかにした。しかし、これまでに開発されているポータブルな VOCs 分析装置は、トルエン及びそれよりも高沸点 VOCs 測定用であり、また各成分を分離定量できるものはない³⁾。そこで、本研究では、トルエン及びそれよりも高沸点の VOCs だけでなく沸点が100℃より低い VOCs であるベンゼンやヘキサン、酢酸エチルなどの化学物質を、迅速かつ高感度に定量できる方法として、半導体検出器を備えた小型の VOCs 分析装置

Table 1 沸点による揮発性有機化合物（VOCs）の分類

分類	沸点	有機溶媒
VVOCs*	50–100℃	アセトン (56.3), メタノール (64.7), n-ヘキサン (68.7), 酢酸エチル (76.8), エタノール (78.3), ベンゼン (80.1)
VOCs	100–260℃	トルエン (110.6), エチルベンゼン (136.2), p-キシレン (138.4), m-キシレン (139.1), o-キシレン (144.4), スチレン (145.2)

*VVOCs: Very Volatile Organic Compounds カッコ内の数値は、それぞれの溶媒の沸点 (°C)

を開発し、研究室における実験過程で放出される化学物質のモニタリングに適用した。検討した VOCs について沸点100℃未満と以上に分類し、Table 1 に示す。

開発した小型 VOCs 分析装置を用いての実験室内での VOCs モニタリングを写真1に、そのフロー図を Fig. 1 に示す。空气中 VOCs は、流速0.1L/min でサンプリングカラムの固相吸着剤 (Tenax TA, 40mg) に常温捕集後150℃に加熱して脱着し、分離カラム (50℃一定) で分離して半導体ガスセンサーで検出する。サンプリングカラムでの濃縮時間は15秒~10分の間で選択できる。分離カラムは、パックドカラムにかえて金属キャピラリーカラム (UA-CW, 0.53mm×30m) を用いることにより、高沸点の VOCs だけでなく沸点が100℃よりも低い VOCs であるベンゼン、ヘキサン、酢酸エチルなどの分離が良くなり、各成分の分離分析が可能となった (Fig. 2)。半導体ガスセンサーは、酸化スズの抵抗値が VOCs により低くなることを利用している。キャリアーガスとして通常窒素ガスあるいはヘリウムガスを用いるが、この装置はこれらのガスのかわりにシリカゲルと活性炭により水分と VOCs を除去した圧縮空気を用いているため、ポンペを必要としないという特徴がある。キャ



写真1 小型 VOCs 分析装置を用いての実験室内での VOCs モニタリング

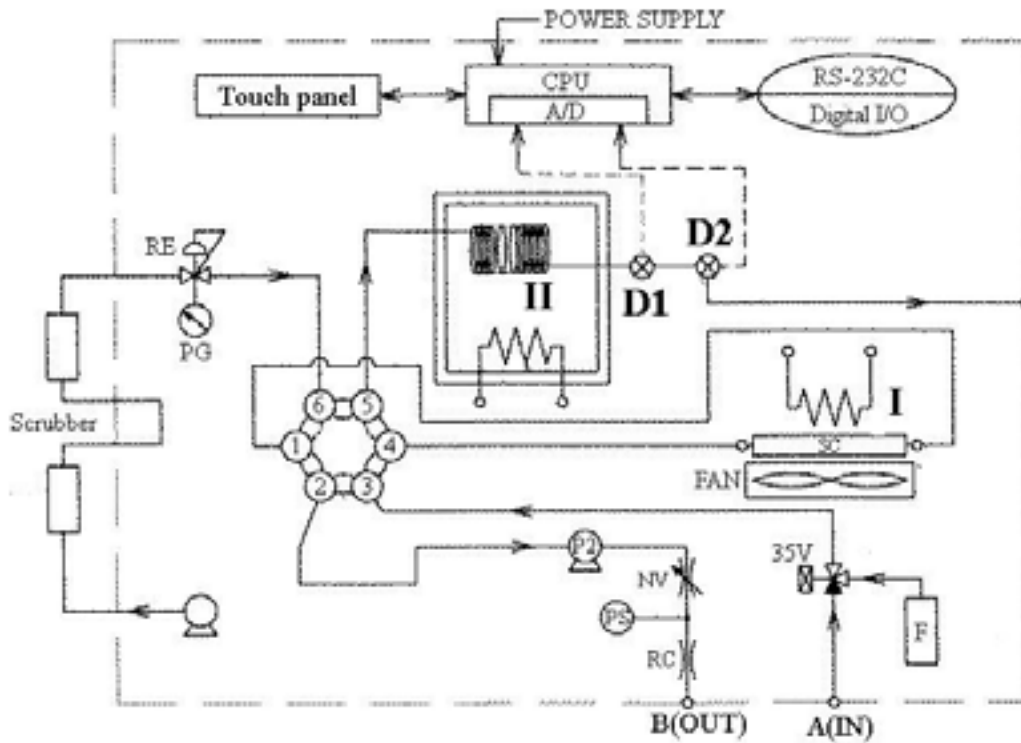


Fig. 1 VOCs 分析装置のフロー図

I : 固相吸着剤 (Tenax TA), II : 分離カラム (UA-CW, 0.53×30m)

D 1, D 2 : 半導体ガスセンサー, A : サンプル入口, B : サンプル出口

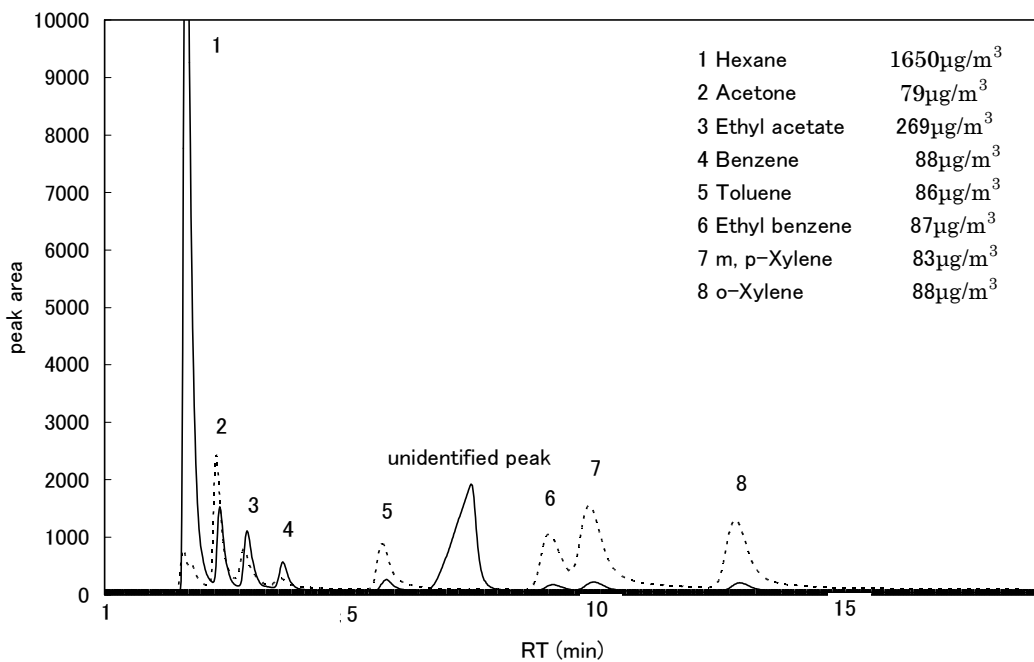


Fig. 2 標準 VOCs のガスクロマトグラム

半導体センサー : D 1 — , D 2 ……

リアーガスの流速は6.6ml/minとする。装置のVOCs濃度校正は、住友精化の標準ガス（トルエン、p-キシレン、エチルベンゼン、スチレン各0.31ppm、N₂バランス）及び希釈法を用いて行った。

この小型分析装置で、ヘキサン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン及びキシレンなど低沸点VOCsを30分ごとに連続測定できる。10分濃縮のとき、ヘキサン、酢酸エチル、ベンゼン及びトルエンの検出限界はそれぞれ0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.12ppb), 0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.19ppb), 0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) 及び0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.06ppb)であった。ベンゼン濃度200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ での相対標準偏差(RSD)は5% (n = 5)で、非常に良い再現性を得た。本法によるVOCsの定量は、VOCsを活性炭吸着捕集した後FID-GCあるいはGC-MSで分析する従来法と比較しても、約70倍の高い感度と再現性を示した。

3. 室内環境及び大気環境での化学物質モニタリング^{1,2)}

3. 1 大学構内における室内環境及び大気環境でのVOCs連続モニタリング

開発したVOCs連続分析装置を用い、京都工芸繊維大学のいくつかの有機化学実験室(L1～L3)と環境科学センター内有機廃液処理施設において、室内のVOCs濃度を測定した。2005年3月における有機化学系実験室(L2)でのVOCs濃度の時間変化をFig. 3に示す。昼間、実験過程でドラフトを使用せずヘキサンや酢酸エチルをカラムクロマトグラフィーの溶媒としている場合、これらの濃度が高くなった。また実験を行っていない夜間に昼間よりVOCs濃度が高くなることがあった。有機廃液処理施設では、ポンプによるポリエチレン容器からタンクへの廃液の移送作業などでVOCs濃度が上昇し、また夜間に施設を閉鎖すると室内のVOCs濃度は昼間より高くなり、翌日の開放までほぼ一定濃度で推移するという結果が得られた。

環境科学センター内の有機廃液処理施設におけるベンゼン、トルエン及びT-LVOCs濃度の時間変

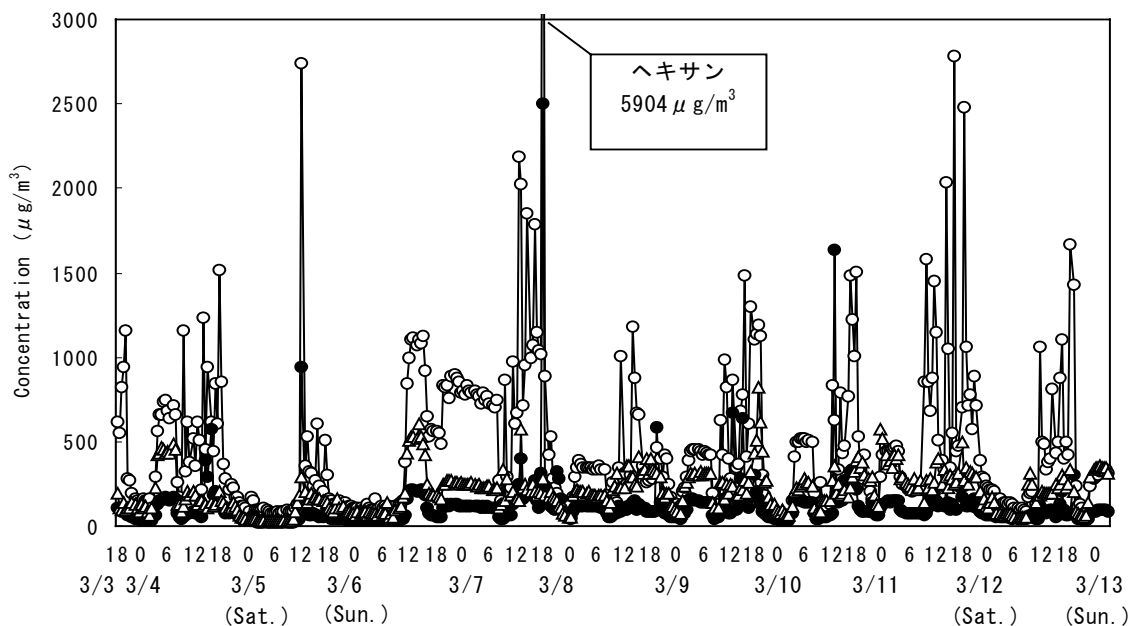


Fig. 3 有機化学実験室におけるVOC濃度の時間変化

○：ヘキサン，●：酢酸エチル，△：ベンゼン

化を Fig. 4 に示す。T-LVOCs はベンゼンよりも低沸点の VOCs の総濃度とした。有機廃液の焼却処理は 9 : 00 – 16 : 00 まで行い、18 : 00 以降は閉室となり、次の日の 8 : 00 に開室して処理が始まるというサイクルで行っている。例えば、10月28日には10 : 00、12 : 00 及び 15 : 00 の 3 回ベンゼン、トルエン及び T-LVOCs 濃度のすべてが高くなった。これは、ポンプにより廃液をポリエチレン容器からタンクへ移送していた時であり、移送作業で VOCs 濃度が上昇することがわかった。また 18 : 00 に施設を閉鎖すると室内の VOCs 濃度は昼間より高くなり、翌日の開放まではほぼ一定の濃度で推移した。有機廃液処理施設では処理期間中は夜間でも換気扇を連続作動している。タンク内に入れている VOCs が気化するためと推測できる。

京都工芸繊維大学で 2004 年から 2005 年にかけて実験室内及び構内大気中の VOCs を測定した結果を Table 2 に示す。ヘキサン及び酢酸エチルは比較的高い値で検出された。トルエン濃度は低く、キシレンはほとんど検出されなかった。これらの VOCs 濃度は管理濃度以下であった。ヘキサン、酢酸エチル、ベンゼン及びトルエンの管理濃度は、それぞれ 40ppm、200ppm、1 ppm 及び 50ppm である。有機化学系実験室 (L 2) での 7 月におけるヘキサン濃度は $990\text{--}22300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.28–6.3ppm) と高く、一方 3 月と 12 月のヘキサン濃度は $200\text{--}5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で低い値であった。

さらに、VOCs 濃度の分析結果を、実験室が活動的な時間 (8 : 00 – 22 : 00) とそうでない時間 (22 : 00 – 8 : 00) に分けて Table 3 に示す。3 月の VOCs 濃度は実験が活発に行われている時間の方が夜間よりも高かった。しかし、7 月の VOCs 濃度は実験が活発に行われている時間と夜間では大きな違いはなかった。これらの結果は、実験室でのガス状 VOCs 濃度の増加は室温の上昇に大きく依存することを示している。

2005 年 10 月から 11 月にかけて本学環境科学センター北側の大気環境中 VOCs の連続測定を行った。環境科学センター内有機廃液処理施設で燃焼処理をしていた 2005 年 10 月 24 – 28 日と、燃焼処理をして

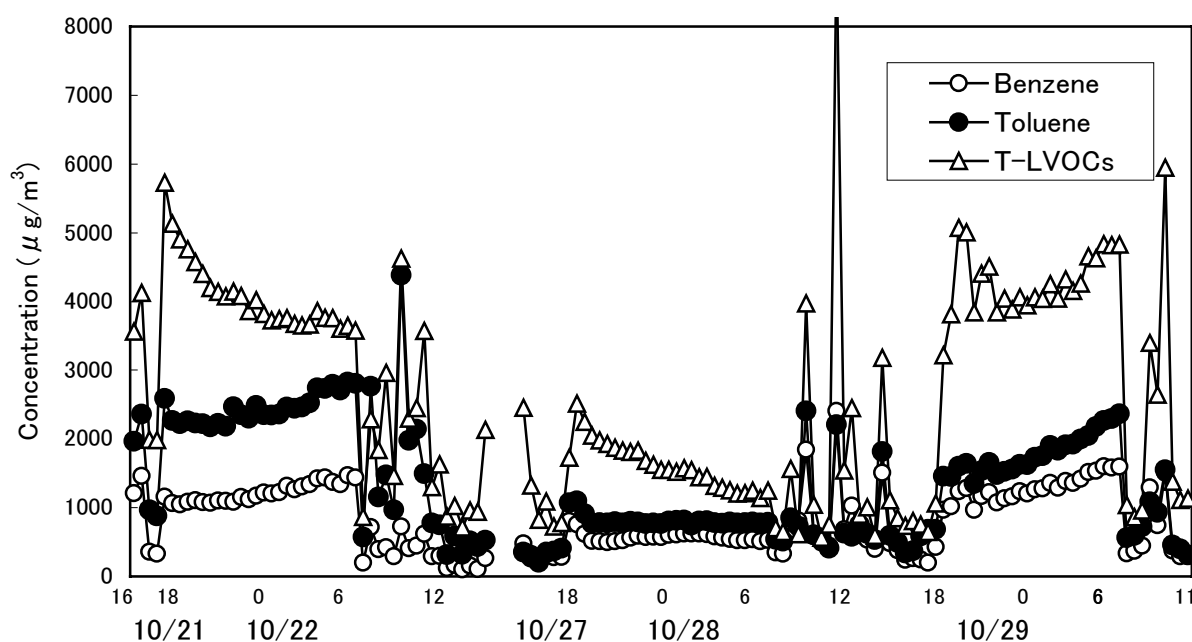


Fig. 4 有機廃液処理施設内の VOCs 濃度の時間変化 (2004 年 10 月 21 – 22 日, 27 – 29 日)

いなかった10月29日－11月2日に分けて、センター北側の大気中 VOCs 濃度の時間変化を Fig. 5 の (A) と (B) にそれぞれ示す。大気中の VOCs 濃度は室内濃度より低いため、固体吸着カラムによる濃縮時間は10分とした。有機廃液処理施設が稼動していた期間、大気中 VOCs 濃度は全体的に停止期間の濃度より高く、特にヘキサン濃度は14－20時頃に高く、 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることもあった。稼動時と停止時の酢酸エチルの濃度はそれぞれ $1.2\text{--}38.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.1\text{--}44.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、両期間での違いは少なく、期間に関係なくヘキサン上昇時に酢酸エチルも同様に増加している場合と、ヘキサンのみ上昇している場合があった。ベンゼン濃度は数回 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えて検出されたが濃度は低く、トルエン濃度も低かった。これらの結果より、有機廃液処理施設が稼動している時の方が停止時より大気中 VOCs 濃度がやや高いことが分かったが、装置稼動のためか近くに設置している危険物倉庫の使用などの影響によるものかは明らかでない。

Table 2 京都工芸繊維大学における室内及び大気中 VOCs 濃度の分析結果

Sampling station			VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			Hexane	Ethyl acetate	Benzene	Toluene
Organic chemistry laboratory						
L1	Indoors	I	335-5870 (95-1670)	—	117-4129 (37-1250)	177-5374 (47-1430)
L2	Indoors	II	487-4095 (140-1160)	—	567-2417 (180-760)	263-739 (70-200)
		III	237-2430 (67-690)	151-1583 (42-440)	174-910 (54-280)	174-318 (46-85)
		IV	990-22300 (280-6300)	173-3020 (48-840)	73-1150 (23-360)	6-65 (2.0-17)
Plant for the disposal of organic liquid wastes						
	Indoors	I	563-5948 (160-1690)	—	101-2406 (32-750)	207-4382 (55-1170)
	Outdoors	V	4.5-103.9 (1-30)	1.1-44.9 (0.3-12.5)	0.88-22.2 (0.3-7.0)	0.38-7.04 (0.1-1.9)

Period I, October 2004; II, December 2004; III, March 2005; IV, July 2005; V, October 2005
The values in parentheses are the VOC concentrations (ppb).

Table 3 有機化学系実験室において実験が活発な時間 (8:00-22:00) とそうでない時間 (22:00-8:00) における VOCs 濃度の比較

VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	March		July	
	8:00-22:00	22:00-8:00	8:00-22:00	22:00-8:00
Hexane	280-2430	237-949	1154-21312	990-22300
Ethyl acetate	10-1583	146-413	173-2310	173-3020
Benzene	189-910	174-758	68-887	73-1150
Toluene	177-594	174-283	4.3-58	3.9-65

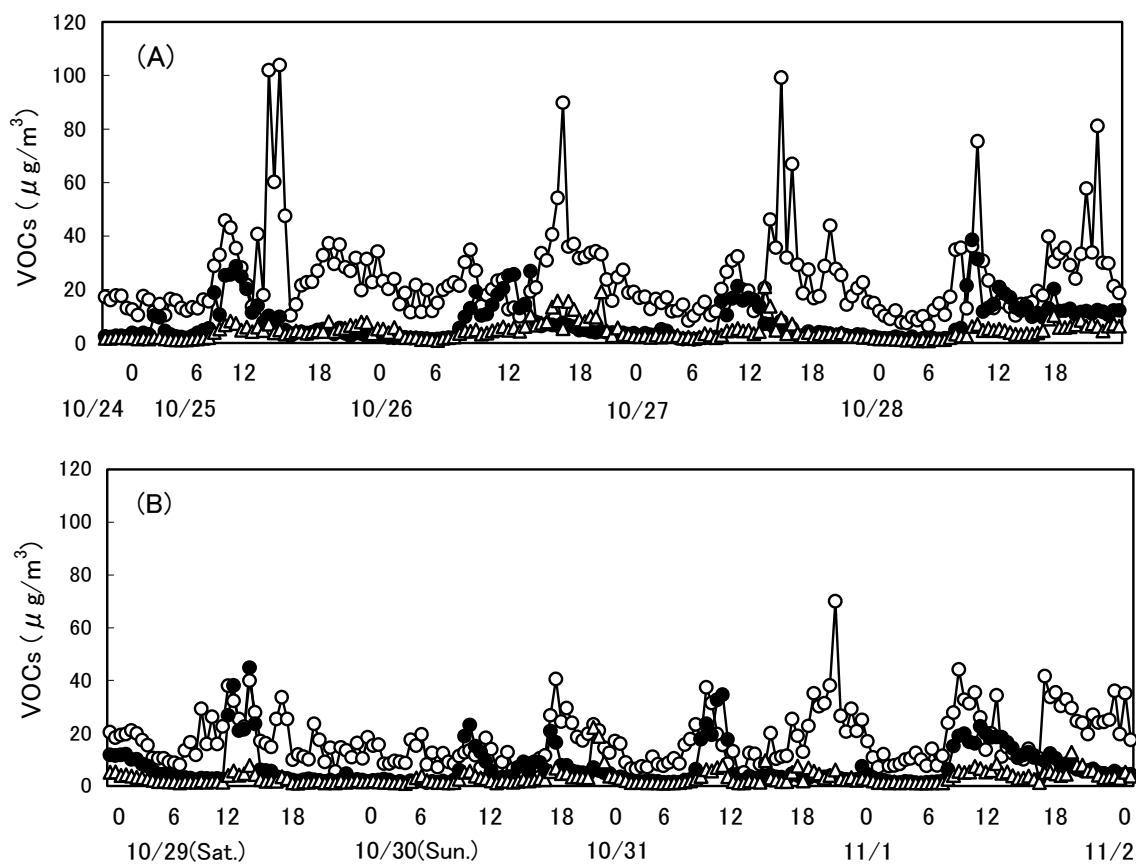


Fig. 5 京都工芸繊維大学環境科学センター北側における大気中 VOCs 濃度の時間変化
○：ヘキサン，●：酢酸エチル，△：ベンゼン

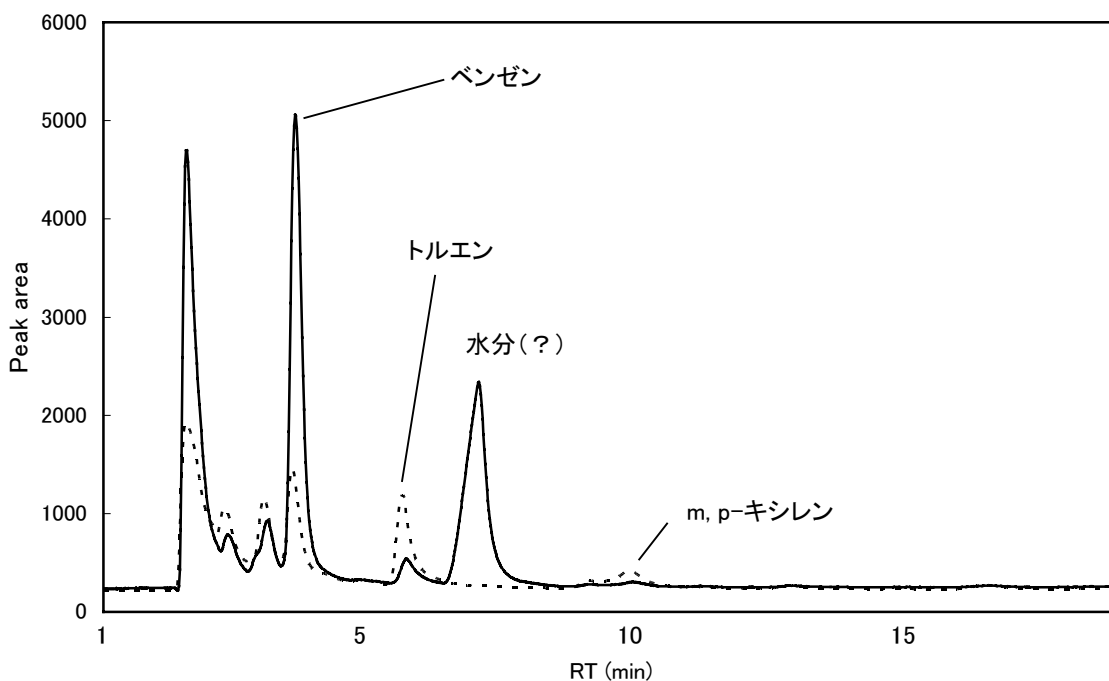


Fig. 6 大気環境中におけるベンゼンなど VOCs のモニタリング (京都市左京区)

(C) 1月10日～13日に分けて示している。ベンゼン濃度は、年末の期間(A)では昼間と夕方から夜8時頃高く、 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることもあった。正月休みを含む期間(B)のベンゼン濃度は、期間(A)に比べて著しく低下した。これは、年明けの休日で年末よりも車の交通量が少なかったためと考えられる。通常の生活に戻った期間(C)では、車の交通量が多い午前から正午及び夕方から夜20時頃にピークが見られた。ベンゼン濃度は、平日の午前と夕方に高く、夜中には低下するという NO_2 と同様の濃度変化を示し、車からの発生が多いと推測できる。この地点での大気中VOCs濃度は、土日は平日より低いという傾向を示した。著者らは既にパッシブサンプラーを用いた大気中VOCs(ベンゼン、トルエン、キシレン)の長期間モニタリング法を開発し、京都におけるVOCs濃度の経年変化(2001～2004年)を求め、自動車からの発生やガソリン中ベンゼン含有引き下げの効果並びに2001年の化学物質管理法(PRTR法)施行の影響を明らかにしている⁴⁾。小型VOCs連続装置は、大気中VOCsを30分毎に連続的に分離定量することができ、さらに少なくとも1ヶ月間はメンテナンスなしに連続測定が可能であり、大気環境中VOCsの連続モニタリング法として非常に有効な方法といえる。

4. まとめ

開発したVOCs連続分析装置とパッシブサンプラーを用いた実験室などにおける化学物質モニタリングの結果より、研究プロセスにおける化学物質管理の規格化のための注意点をまとめると次のようになる。

① ドラフトチャンバー使用の徹底

ドラフトを使用せず、カラム展開などオープンな状態で有機溶剤を使用すると室内の有機溶剤濃度が明らかに上昇する。ドラフト内で有機溶剤を使用する場合、その溶剤は実験室内ではほとんど検出されず、ドラフトチャンバー使用の有効性が証明できた。

② 換気を考慮した実験場所設定の重要性

換気扇やドラフトチャンバーを使用すると、化学物質を室外に排出する効果があることが明らかとなったが、化学物質を集める効果があるため、ドラフトチャンバーの前や換気扇の下は逆に濃度が高くなった。これまで有機系研究室では、ドラフト前を実験場所とした学生が体調不良になることが経験的に知られていたが、より多くの化学物質に暴露していたことが今回のモニタリングで証明された。

③ 夜間など密閉状態における室内濃度上昇の対策

夜間や休日など室内を閉めきった状態にすると、室内の低沸点VOCs濃度が上昇し、昼間や平日よりも高くなる。夜間などの化学物質発生源の特定と不在時の安全な換気などの対策が求められる。

小型VOCs分析装置は、ベンゼン及びそれよりも低沸点のヘキサン、酢酸エチルなど研究プロセスでよく使用されるVOCsの分離定量が可能で、30分ごとに連続測定でき、従来法と比較しても、より高い感度と再現性をもつ。本装置は、大学などの実験室で放出されるVOCsや大気中VOCsな

ど比較的低濃度の化学物質のモニタリング法として非常に有効で、今後化学物質のリスク評価やリスク管理のために大いに利用されるものと考えている。

実験室内での VOCs 測定にご協力下さった京都工芸繊維大学の石原孝教授、今野勉准教授、原田俊郎教授、田中信男教授、池上亨准教授に感謝の意を表す。

本研究の一部は文部科学省科学研究補助金（特定領域研究 No. 15069205）により行われた。

5. 文 献

- 1) Etsu Yamada, Kazumasa Matsushita, Mitsuaki Nakamura, Yasuro Fuse, Sadao Miki, Hiroyoshi Morita, and Osamu Shimada, Continuous Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Research Practice, *Chem. Lett.*, **34** (6), 772-773 (2005).
- 2) Etsu Yamada, Kazumasa Matsushita, Mitsuaki Nakamura, Yasuro Fuse, Sadao Miki, Kiyoomi Fujimoto, Hiroyoshi Morita, and Osamu Shimada, Development of a Portable Instrument for the Continuous Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) and its Application to Environmental Monitoring, *Environmental Sciences.*, **13** (5), 227-287 (2006).
- 3) 堀 雅宏, VOC 対策, エヌ・ティー・エス (NTS), pp. 189-0215 (1998).
- 4) Etsu Yamada, Yusuke Hosokawa, You Furuya, Kazumasa Matsushita, and Yasuro Fuse, Simple Analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Atmosphere Using Passive Samplers, *Anal. Sci.*, **20**, 107-112 (2004).