

川崎市における大気中含酸素化合物の分析法検討及び環境調査結果

The Determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds and Atmospheric Concentrations in Kawasaki City

関 裕樹
西村 和彦Yuuki SEKI
Kazuhiko NISHIMURA佐々田 丈瑠
小塚 義昭Takeru SASADA
Yoshiaki KOTSUKA

要旨

大気中の揮発性有機化合物のうち排出量が多いと推定されている含酸素化合物 11 物質の分析法を検討し、大気環境調査を行った。分析法の検討においては、添加回収試験及び保存性試験を行い、環境調査に適応できることを確認した。環境調査においては、アセトン、酢酸エチル及びメチルエチルケトンの年平均濃度が高く、また、池上測定局で年平均濃度の高い物質が多かった。また、含酸素化合物が光化学オキシダントの生成にどの程度寄与しているか評価した。

キーワード： キャニスター採取、ガスクロマトグラフ質量分析計、含酸素化合物

Key words: Canister sampling, GC/MS analysis, Oxygenated volatile organic compounds

1 はじめに

大気中の揮発性有機化合物（以下、VOC）は、従来から有害性が注目されており、有害大気汚染物質対策やPRTR制度の導入などの施策が進められてきた。これに加えて、VOCの光化学反応によって生成する光化学オキシダントや浮遊粒子状物質対策として、大気汚染防止法により平成18年4月から固定発生源に対する規制が始まった。なお、大気汚染防止法ではVOC削減対策として、平成22年度までに平成12年度のVOC排出量と比べて3割減らすことを目標としている。この削減目標はトータルのVOCを基準に設定されているが、VOCの成分により光化学反応性の強弱は大きく異なるので、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質対策にはVOC成分濃度の把握が必要である。

環境省のVOC排出量推計結果¹⁾（平成20年度）によると、全国で排出の多いVOCはキシレン類及びエチルベンゼンであり、続いてトルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンとなっている。このうち川崎市では、トルエンやキシレン類、エチルベンゼンについては大気中の環境濃度モニタリングを行ってきた²⁾が、同じように推計排出量の多くを占める酢酸エチル、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンなど含酸素化合物については環境濃度の把握はされていない。

そこで、含酸素化合物について、分析法を検討するとともに、環境調査を行い、川崎市の環境濃度の実態を把握することを目的とした。含酸素化合物の分析法の検討については、キャニスター採取GC/MS法による方法が報告^{3), 4)}されているので参考にした。

2 調査対象物質

環境省のVOC排出量推計結果（平成20年度）において推計量の多い含酸素化合物を中心に、表1に示した11物質を対象として選定した。

3 分析法の検討

3.1 装置

- (1) 濃縮・加熱脱着装置：Entech7100A
- (2) GC/MS装置：Agilent6890N/Agilent5973inert

3.2 分析条件

- (1) キャニスターからの採取量：400mL
- (2) MSイオン化：EI
- (3) 測定モード：SCAN
- (4) 測定質量範囲：m/z25～m/z280
- (5) GCカラム：Rtx-624(0.32mm×60m×1.8μm)
- (6) 昇温条件：40°C(4min)→5°C/min→140°C→15°C/min→220°C(2min)
- (7) 測定イオン：表1に示す。
- (8) 定量方法：絶対検量線法

表1 調査対象物質及びその測定イオン

物質名	定量イオン	確認イオン
アセトン	58	43
イソプロピルアルコール	45	59
酢酸メチル	74	59
ト-ブチルメチルエーテル	73	57
n-プロピルアルコール	31	59
メチルエチルケトン	72	43
酢酸エチル	70	61
イソブチルアルコール	74	43
n-ブチルアルコール	31	56
メチルイソブチルケトン	100	85
酢酸ブチル	73	56

3.3 試料採取方法

内面をフューズドシリカコーティングしてある6Lの金属製容器（キャニスター）を加熱洗浄後に十分減圧し、マスフローコントローラーを用いて毎分約3mLの流量で大気を24時間連続採取した。

3.4 試薬

標準試料作成に使用した試薬を表2に示す。標準試料

の希釈ガス及びブランク測定用の加湿ゼロガスは、ゼロガスを VOC フリー水に通気して調整した。ゼロガスは(株)東京高圧製の純度 99.9995%以上の窒素ガスを使用した。

表 2 標準試料作成に使用した試薬

物質名	グレード	製造者
アセトン	試薬特級	関東化学(株)
イソプロピルアルコール	東京化成特級	東京化成(株)
酢酸メチル	standard material	東京化成(株)
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	東京化成特級	東京化成(株)
<i>n</i> -プロピルアルコール	東京化成特級	東京化成(株)
メチルエチルケトン	試薬特級	関東化学(株)
酢酸エチル	試薬特級	関東化学(株)
イソブチルアルコール	東京化成特級	東京化成(株)
<i>n</i> -ブチルアルコール	東京化成特級	東京化成(株)
メチルイソブチルケトン	東京化成特級	東京化成(株)
酢酸ブチル	東京化成特級	東京化成(株)

3.5 検量線作成用標準試料の作成方法

表 2 に示した 1 物質の既知容量をメスピペットに採取し 30mL 程度のバイアル瓶に入れ、その前後の重量を正確に秤量した。この操作を各物質について繰り返し、重量比混合標準溶液を調製した。

マイクロシリンジを用いてこの溶液を約 60 μ L 採取し、加湿ゼロガスを 1 気圧充てんした 1000mL の希釈用ガラス容器に注入した。このとき、注入前後のマイクロシリンジの重量を正確に秤量し、その差から注入した重量を求めた。

次に、この希釈用ガラス容器を 80°C で 1 時間程度加熱し、注入した溶液をすべて揮発させた。その後、室温に冷却し、注入した溶液が凝縮していないことを確認した。

続いて、ガスタイトシリンジを用いてこのガラス容器から 10mL 採取し、別の希釈用ガラス容器に注入した。その後、室温・暗所で 2 時間保管し、これを標準原ガスとした。

さらに、ガスタイトシリンジを用いて標準原ガスを 1 mL、5 mL、10 mL 採取し、それぞれ別のキャニスターに注入し、加湿ゼロガスを 308kPa まで充てんした。これらを検量線作成用標準試料とし、濃縮装置への試料導入量を変えることで 5 点検量線を作成した。なお、検量線は、最高濃度が 30 μ g/ m^3 程度、最低濃度が 1.5 μ g/ m^3 程度となるように作成した。ただし、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルメチルエーテル及び *n*-プロピルアルコールについては、環境濃度があまり高くないこと及び分析感度が良いことを考慮して、他の物質の半分の濃度で作成した。

3.6 ブランク値の確認

含酸素化合物は実験室で高頻度に用いられているので、希釈用ゼロガスなどのブランク管理を行うことが重要と報告されている⁴⁾。本検討においては、使用する実験器具の洗浄はメタノールのみで行い、また、VOC フリー水は日本ミリポア(株)製超純水製造装置で処理した水を加熱沸騰することにより作成した結果、ブランク濃度は確認できなかった。

3.7 添加回収試験

極性の高い含酸素化合物がキャニスターから十分に回収されることを確認するために添加回収試験を行った。

3.7.1 方法

洗浄後、十分に減圧したキャニスターを 5 個用意し、同時に大気試料の採取を行った。そのうち 1 個のキャニスターには、大気試料採取前にガスタイトシリンジを用いて標準原ガスを添加し、「先添加試料」とした。先添加試料以外のキャニスターのうち 3 個のキャニスターは、大気試料採取後に標準原ガスを添加し、「後添加試料①～③」とした。なお、先添加試料は、試料採取中の吸着や分解を確認するために作成した。残り 1 個のキャニスターは、標準ガスの添加を行わず、「環境試料」とした。

各物質のキャニスターへの添加量を表 3 に示す。また、参考に、先添加試料における添加濃度及び添加回収試験時の環境濃度を表 3 に示す。

表 3 添加量、先添加試料の添加濃度及び環境濃度

	添加量 (μ g)	先添加試料 の添加濃度 (μ g/ m^3)	環境濃度 (μ g/ m^3)
アセトン	0.054	12	4.6
イソプロピルアルコール	0.028	6.0	0.47
酢酸メチル	0.056	12	0.19
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	0.028	6.0	ND
<i>n</i> -プロピルアルコール	0.025	5.5	0.18
メチルエチルケトン	0.057	12	1.7
酢酸エチル	0.052	11	1.9
イソブチルアルコール	0.054	12	ND
<i>n</i> -ブチルアルコール	0.052	11	0.50
メチルイソブチルケトン	0.056	12	0.23
酢酸ブチル	0.053	12	ND

3.7.2 結果

添加回収試験の結果を表 4 に示す。添加回収率は概ね良好な結果であり、環境調査に適応できることを確認した。ただし、*t*-ブチルエーテル及び *n*-ブチルアルコールは、後添加試料に比べ先添加試料の添加回収率がやや低く、試料採取中の分解や吸着が示唆されたが、その他の物質では大きな差はなかった。また、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール及びメチルイソブチルケトンは、他の物質と比べるとやや添加回収率が低かった。この理由として、これらの物質の極性は他の物質に比べて強く、キャニスターに吸着しやすいことが考えられる。分子内の電子の偏りが大きい物質は極性が強くなるが、一般的には、エーテル類、エステル類、ケトン類よりアルコール類の方が電子の偏りが大きく、また、鎖長の長い分子は分子内の電子の偏りが大きい。

3.8 保存性試験

キャニスター内における一定期間保存後の各物質の残存割合を確認するために、保存性試験を行った。

3.8.1 方法

添加回収試験に用いた環境試料、後添加試料①及び標準試料のキャニスターを実験室内で室温保存し、7 日後に分析を行った。

表 4 添加回収率

	先添加試料	後添加試料 ①	後添加試料 ②	後添加試料 ③	後添加試料 平均
アセトン	94	97	98	90	95
イソプロピルアルコール	97	93	93	93	93
酢酸メチル	84	93	88	87	89
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	79	88	86	87	87
<i>n</i> -プロピルアルコール	78	82	84	84	84
メチルエチルケトン	91	96	97	96	96
酢酸エチル	91	95	97	92	95
イソブチルアルコール	72	73	72	74	73
<i>n</i> -ブチルアルコール	62	74	73	74	74
メチルイソブチルケトン	74	78	80	79	79
酢酸ブチル	82	87	89	89	88

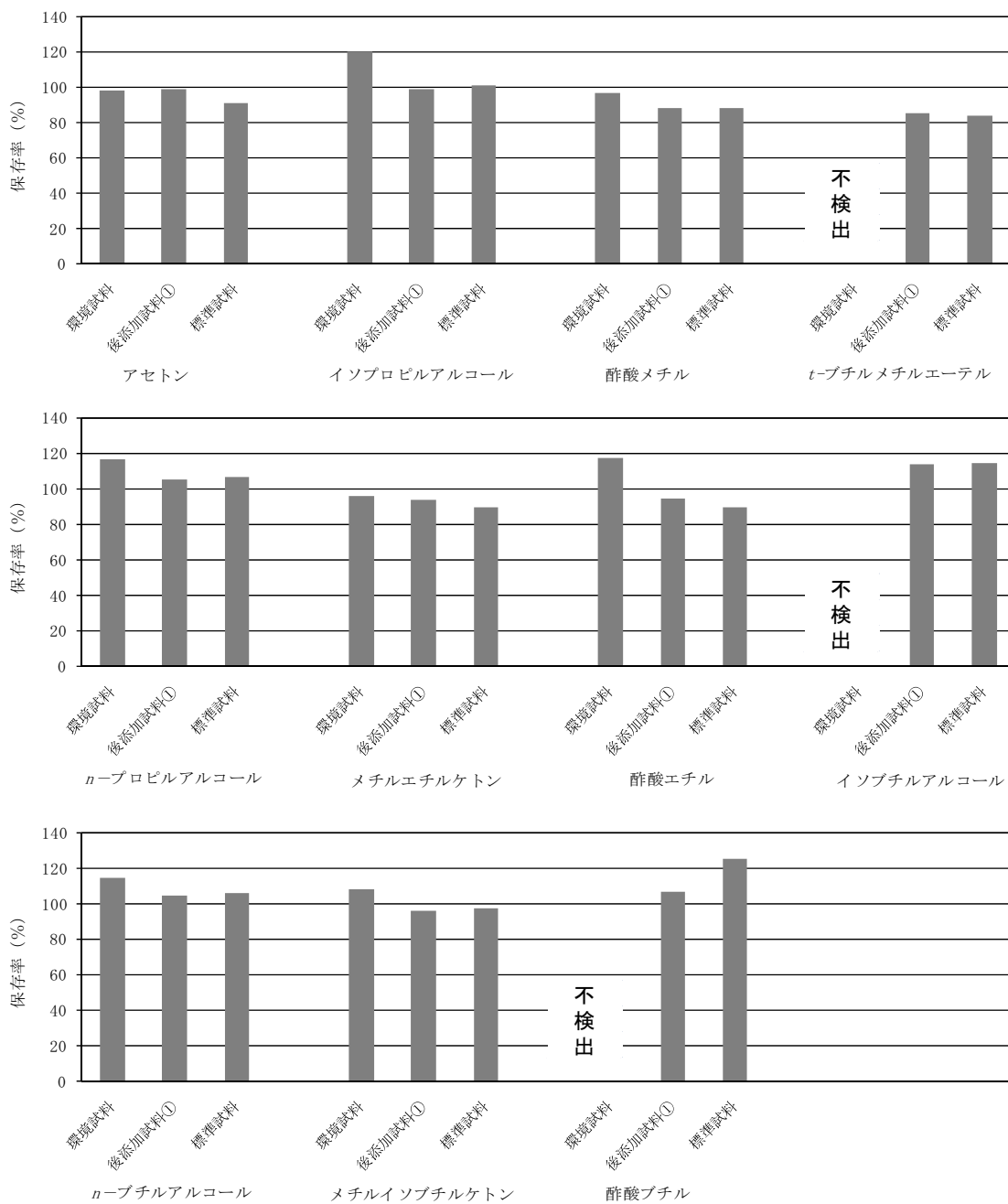


図 1 試料採取後 7 日後の保存性試験結果

3.8.2 結果

試料採取日の濃度を基準として7日後の残存割合を物質別に図1に示す。7日後の保存率はすべての試料においていずれの物質も概ね良好な結果であった。また、環境試料及び添加試料の保存率は、標準試料と比較して同等以上だったことから、大気環境中に含まれるマトリックス成分はキャニスター内での保存性にほとんど影響を与えないと考えられる。

4 環境濃度調査

4.1 調査日

平成22年4月から平成23年3月の間に12回、平成22年度有害大気汚染物質環境モニタリングと同一日に調査を行った。

4.2 調査地点

次の3地点で調査を行った。

- ・大師測定局(川崎区役所大師分室)
- ・中原測定局(中原区役所保健福祉センター)
- ・池上測定局(池上新田公園前)

4.3 結果

環境濃度調査の年平均濃度(12回測定平均値)を表5に示した。また、測定値の最大値、最小値及び検出された回数を表5に示した。なお、測定値が定量下限値未満検出下限値以上の場合は*を付け、検出下限値未満の場合はNDと表記した。

年平均濃度の算出は、算術平均で行った。定量下限値未満検出下限値以上の測定値については、そのままの測定値を用い、検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2を測定値として年平均値を算出した。

なお、本測定における検出下限値及び定量下限値は、検量線作成時の最低濃度試料を5回測定して得られた測定値の標準偏差を算出し、それを各環境試料の希釈率で割り戻し、3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした。

4.3.1 アセトン

すべての調査地点で、年平均濃度、最大値及び最小値は同程度であった。また、すべての調査地点で毎月検出された。

4.3.2 イソプロピルアルコール

池上測定局では、大師及び中原測定局に比べ最大値が高く、年平均濃度がやや高かった。また、すべての調査地点で毎月検出された。

4.3.3 酢酸メチル

池上測定局では、大師及び中原測定局に比べ年平均濃度がやや高かった。これは、大師及び中原測定局は年間を通してほとんど検出されなかったが、池上測定局では検出される月がやや多く、また、最大値が高かったためである。

4.3.4 *t*-ブチルメチルエーテル

すべて検出下限値未満であった。

4.3.5 *n*-プロピルアルコール

大師測定局では、池上及び中原測定局に比べ年平均濃度がやや高かった。

4.3.6 メチルエチルケトン

すべての調査地点で、年平均濃度、最大値及び最小値は同程度であった。また、すべての調査地点で毎月検出された。

4.3.7 酢酸エチル

すべての調査地点で、年平均濃度は同程度であったが、大師測定局の最大値は池上、中原測定局と比べやや高かった。また、すべての調査地点で毎月検出された。

4.3.8 イソブチルアルコール

大師及び中原測定局では、すべて検出下限値未満だったが、池上測定局では4回検出があった。

4.3.9 *n*-ブチルアルコール

池上測定局では、大師及び中原測定局に比べ最大値が高く、年平均濃度がやや高かった。

4.3.10 メチルイソブチルケトン

池上測定局では、大師及び中原測定局に比べ年平均濃度がやや高かった。これは、大師及び中原測定局は年間を通してあまり検出されなかったが、池上測定局では検出される月が多く、また、最大値が高かったためである。

4.3.11 酢酸ブチル

池上測定局では、大師及び中原測定局に比べ年平均濃度がやや高かった。これは、大師及び中原測定局は年間を通してあまり検出されなかったが、池上測定局では検出される月が多く、最大値が高かったためである。

4.3.12 環境濃度の比較

アセトン、酢酸エチル及びメチルエチルケトンの年平均濃度は他の物質に比べて高かった。参考として、環境省のVOC排出量推計結果(平成20年度)¹⁾における調査対象物質の全国排出量を表6に示す。なお、酢酸メチル、*t*-ブチルメチルエーテル及び*n*-プロピルアルコールは推計されていない。年平均濃度が高かった物質のうち、酢酸エチル及びメチルエチルケトンの全国排出量が多いが、これらに比べ排出量の少ないアセトンの年平均値が最も高かった。また、*n*-ブチルアルコールについては、全国排出量は少ないが、年平均濃度は比較的高かった。これらの環境濃度について詳細に解析するためには、川崎市における排出実態を把握する必要があると考えられる。

また、臨海工業地域に最も近く、道路沿道に位置する池上測定局において、年平均濃度が高い物質が多く、臨海部における事業所からの排出や自動車からの排出の影響が示唆された。

4.3.13 光化学オキシダントの生成への寄与

光化学オキシダントの生成について、個々のVOC成分の寄与が大きく異なることが知られている⁵⁾。光化学オキシダントの生成については、VOC各成分の年平均濃度に最大オゾン生成能⁵⁾(以下、MIR)を乗じて算出する最大オゾン生成量を用いた評価が報告されており^{6),7)}、本検討にお

表5 含酸素化合物の年平均値、最大値、最小値及び検出回数

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
池上測定局	年平均値	最大値	最小値	検出回数
アセトン	8.4	14	3.0	12
イソプロピルアルコール	2.6	8.3	1.1	12
酢酸メチル	0.58	4.0	ND	5
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	0.096	ND	ND	0
<i>n</i> -プロピルアルコール	0.43	1.4	ND	10
メチルエチルケトン	3.3	9.3	1.4	12
酢酸エチル	3.8	6.4	* 1.2	12
イソブチルアルコール	0.88	2.8	ND	4
<i>n</i> -ブチルアルコール	2.9	9.2	* 0.72	12
メチルイソブチルケトン	0.72	3.9	ND	8
酢酸ブチル	1.2	1.9	ND	10

大師測定局	年平均値	最大値	最小値	検出回数
アセトン	8.6	13	2.9	12
イソプロピルアルコール	1.5	2.3	* 0.60	12
酢酸メチル	0.22	* 0.37	ND	1
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	0.094	ND	ND	0
<i>n</i> -プロピルアルコール	0.51	1.7	ND	8
メチルエチルケトン	3.5	8.9	1.7	12
酢酸エチル	4.0	9.1	* 1.2	12
イソブチルアルコール	0.28	ND	ND	0
<i>n</i> -ブチルアルコール	1.8	5.1	* 0.46	12
メチルイソブチルケトン	0.31	* 0.65	ND	3
酢酸ブチル	0.75	2.6	ND	5

中原測定局	年平均値	最大値	最小値	検出回数
アセトン	8.6	14	3.4	12
イソプロピルアルコール	1.4	2.3	0.75	12
酢酸メチル	0.24	* 0.47	ND	2
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	0.095	ND	ND	0
<i>n</i> -プロピルアルコール	0.35	0.97	ND	9
メチルエチルケトン	3.2	9.2	1.9	12
酢酸エチル	4.1	7.0	* 0.87	12
イソブチルアルコール	0.28	ND	ND	0
<i>n</i> -ブチルアルコール	1.4	4.20	ND	10
メチルイソブチルケトン	0.30	* 0.65	ND	3
酢酸ブチル	0.47	* 1.6	ND	3

*: 定量下限値未満検出下限値以上 ND: 検出下限値未満

表6 調査対象物質の全国排出量 (平成 20 年度)

物質名	排出量 (t/年)
アセトン	8,228
イソプロピルアルコール	25,267
酢酸メチル	-
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	-
<i>n</i> -プロピルアルコール	-
メチルエチルケトン	24,557
酢酸エチル	74,210
イソブチルアルコール	55
<i>n</i> -ブチルアルコール	135
メチルイソブチルケトン	11,294
酢酸ブチル	19,904

いてもこれを参考にして、含酸素化合物が光化学オキシダントの生成にどの程度寄与しているか評価した。なお、MIRは、ある成分の単位重量が大気中に放出された場合に増加するオゾン生成量を種々の条件下で求めた際の最大値である。

最大オゾン生成量の算出に用いた MIR を表 7 に示し、含酸素化合物の各物質及び 11 物質の合計の最大オゾン生成量を図 11 に示した。その際、比較として、当研究所で継続して測定しているその他の VOC⁽²⁾ についても最大オゾン生成量を算出し、その上位 3 物質であったトルエン、キシレン及びトリメチルベンゼンについて、同様に MIR 及び最大オゾン生成量をそれぞれ表 7 及び図 2 に示した。なお、表 7 の m, p-キシレンの MIR は m-キシレンと p-キシレンの平均値であり、図 2 のキシレンは o, m, p-キシレン

の合計、トリメチルベンゼンは1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの合計である。

調査対象物質の含酸素化合物の中で、アセトンの年平均濃度はすべての地点で最も高かったが、最大オゾン生成量については、*n*-ブチルアルコール及びメチルエチルケトンが高かった。参考として示した芳香族化合物であるトルエン、キシレン及びトリメチルベンゼンと比較するといずれの物質も最大オゾン生成量は低いが、すべての物質の最大オゾン生成量を合計すると、キシレンと同程度となることが推定された。

表7 推計に用いたMIR

物質名	MIR
アセトン	0.36
イソプロピルアルコール	0.61
含酸素化合物	
酢酸メチル	0.07
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	0.73
<i>n</i> -プロピルアルコール	2.50
メチルエチルケトン	1.48
酢酸エチル	0.63
イソブチルアルコール	2.51
<i>n</i> -ブチルアルコール	2.88
メチルイソブチルケトン	3.14
酢酸ブチル	0.83
その他	
トルエン	4.00
<i>m</i> , <i>p</i> -キシレン	7.80 ※
<i>o</i> -キシレン	7.64
1,2,4-トリメチルベンゼン	8.87
1,3,5-トリメチルベンゼン	11.76

6 まとめ

大気中の含酸素化合物の分析法について添加回収試験及び保存性試験を行い、環境調査に適応できることを確認した。

アセトン、酢酸エチル及びメチルエチルケトンの年平均濃度が高く、また、池上測定局で年平均濃度の高い物質が多かった。

光化学オキシダント生成への寄与については、*n*-ブチルアルコール及びメチルエチルケトンが高いと考えられるが、芳香族化合物に比べると低く、11物質全体でキシレンと同程度であることが推定された。

文献

- 1) 環境省：揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ(平成20年度排出量)(2010)
- 2) 佐々田丈瑠、関裕樹、小林勉、西村和彦、小塚義昭：川崎市における大気中揮発性有機化合物調査結果(2009年度)、川崎市公害研究所年報、第37号、31~33(2010)
- 3) 環境庁：平成11年度化学物質分析法開発調査報告書、181~192(2000)
- 4) 星純也、樋口雅人：キャニスター法による大気中の含酸素化合物の測定の検討、東京都環境科学研究所年報、43~49(2006)
- 5) California EPA：Tables of Maximum Incremental Reactivity(MIR) Value(2010)
- 6) 星純也、天野冴子、大橋毅、佐々木裕子、芳住登紀子：大気中VOCのモニタリングデータを用いた排出源およびオゾン生成能の評価、東京都環境科学研究所年報、93~101、(2005)
- 7) 星純也、佐々木哲行、天野冴子、樋口雅人、飯村文成、上野宏行：大気中VOCの成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について、東京都環境科学研究所年報、10~17(2008)

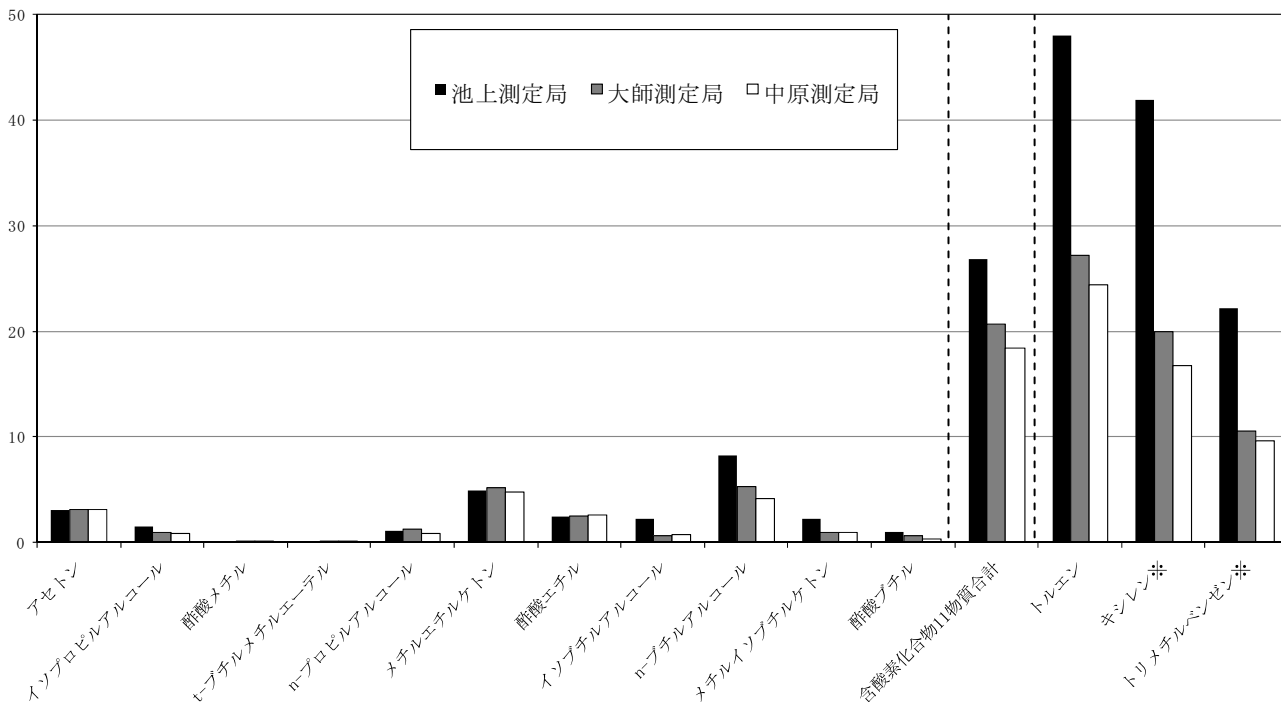


図2 最大オゾン生成量

※キシレンは、*o*, *m*, *p*-キシレンの合計である。

※トリメチルベンゼンは、1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼンの合計である。