

【調査研究】

## パッシブサンプラーを用いた環境モニタリング手法に関する研究 －災害等の発生時に有効な簡易モニタリング手法の開発－

Research on Environmental Monitoring Methods Using a Passive Sampler  
－Development of an Effective Monitoring Method at a Disaster－

大月史彦, 野村 茂, 西村佳恵, 畝山善光, 平岡諒也, 田中万紀子, 赤木正章  
OTSUKI Fumihiko, NOMURA Shigeru, NISHIMURA Yoshie, UNEYAMA Yoshihiro,  
HIRAOKA Ryouya, TANAKA Makiko, AKAKI Masaaki

### 要 旨

災害や事故時等には工場等の機器破損などにより種々の揮発性有機化合物が大気中に拡散されるおそれがあり、早急にモニタリングを行い実態把握することが必要である。これらのうち、当県のPRTR対象物質の大気排出量等から14物質を選定<sup>1, 2)</sup>し、安価なパッシブサンプラーとキャニスターを用いた24時間の低濃度暴露試験を行ったところ、6物質において地域的・季節的な影響を受けることなく、良好な相関が得られた。また、大気中の濃度が低いため相関が得られなかった他の物質について、2か月間の長期サンプリング及び24時間の高濃度暴露試験を行った結果、いずれも破過することなく測定できることがわかった。

[キーワード：パッシブサンプラー, 揮発性有機化合物, 災害]

[Key words : Passive Sampler, Volatile Organic Compounds, Disaster]

### 1 はじめに

災害や事故時等には種々の揮発性有機化合物（以下「VOCs」という。）が大気中に拡散するおそれがあるため、早急にモニタリングを行い、実態把握に努める必要がある。

パッシブサンプラーは安価で、専用の電源やポンプ・流量計等を必要とせず、測定環境に一定期間曝すことで、化学物質を吸着・回収することが可能であり、一般的にはある程度高濃度が想定される作業環境や室内環境の測定に用いられることが多い。これに対し、キャニスター法は大気汚染防止法第22条第1項に基づく有害大気汚染物質調査において、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル<sup>3)</sup>（以下「測定方法マニュアル」という。）で定められている精密な分析法であるが、準備が煩雑、機材が高額、多数地点の測定が困難、操作にある程度専門知識が必要といった課題があり、災害や事故時等に電源や専門技術者等が不足する中では運用が難しい場合が想定される。

そこで、迅速かつ容易に多数の地点でサンプリングすることができるパッシブサンプラーを用い、毎月実施している有害大気汚染物質調査において、パッシブサンプラーとキャニスターで同時に24時間試料採取し、地域

的・季節的影響も踏まえた上で相関関係を調査するとともに、併せて長期間のサンプリング及び高濃度ガス中でのサンプリングの可否についても検討し、災害や事故時等への活用可能性について調査した。

### 2 調査方法

#### 2.1 低濃度暴露試験

パッシブサンプラー法とキャニスター法との相関関係を調査するため、表1-1のとおり令和3年4月から令和4年2月まで毎月1回、有害大気汚染物質モニタリング調査の実施に併せて、玉野市とコンビナート周辺である倉敷市の大気測定局の屋上で24時間、パッシブサンプラーとキャニスターを用いて同時にサンプリングを行う低濃度暴露試験を実施した。

また、令和3年6月から令和3年12月までの間は、上記調査に併せて、表1-2のとおりパッシブサンプラーを用いて約2か月間の長期サンプリング（以下「長期サンプリング」という。）を実施した。具体的には、1か月ごとにサンプラーを交換し、分割してサンプリング（以下「分割サンプリング」という。）及び2か月間連続してサンプリング（以下「連続サンプリング」という。）を行った。

なお、玉野市における5月11日並びに倉敷市における7月6日～9月7日及び8月3日～10月5日のサンプリングは、風によるパッシブサンプラーの滅失等により欠測であった。また、サンプリングは既報<sup>4)</sup>のとおり簡易な雨よけ等を用いて実施した。

表 1-1 低濃度暴露調査サンプリング実施日時  
令和3年4月～令和4年2月

	玉野市	倉敷市
	調査開始日時（開始から24時間実施）	
4月	4/6 11:35	4/6 13:45
5月	欠測（5/11）	5/11 13:40
6月	6/1 9:30	6/1 14:05
7月	7/6 10:00	7/6 13:15
8月	8/3 10:00	8/3 13:45
9月	9/7 10:05	9/7 13:45
10月	10/5 10:00	10/5 13:50
11月	11/9 10:05	11/9 13:55
12月	12/1 10:35	12/1 14:45
1月	1/5 10:05	1/5 13:55
2月	2/1 9:55	2/1 13:10

表 1-2 長期サンプリング実施日  
令和3年6月～令和3年12月

分割サンプリング	玉野市	倉敷市
6月設置7月回収	6/1～7/6	6/1～7/6
7月設置8月回収	7/6～8/3	7/6～8/3
8月設置9月回収	8/3～9/7	8/3～9/7
9月設置10月回収	9/7～10/5	9/7～10/5
10月設置11月回収	10/5～11/9	10/5～11/9
11月設置12月回収	11/9～12/1	11/9～12/1
連続サンプリング	玉野市	倉敷市
6月設置8月回収	6/1～8/3	6/1～8/3
7月設置9月回収	7/6～9/7	欠測（7/6～9/7）
8月設置10月回収	8/3～10/5	欠測（8/3～10/5）
9月設置11月回収	9/7～11/9	9/7～11/9
10月設置12月回収	10/5～12/1	10/5～12/1

## 2.2 高濃度暴露試験

災害時等の高濃度におけるパッシブサンプラーの有効性（破過の有無）について調査するため、高濃度暴露試験を実施した。この試験は本来ガス濃度が常時一定に保たれた大型チャンバー等で実施するのが望ましいが、設備面の問題により、今回は図1に次に示す簡易な方法にて実施した。直径24 mmの小型バブラー中にパッシブサンプラーを入れ、揮発性有機化合物混合標準ガス（44種混合各1 ppm窒素バランス（住友精化製））をフロート式流量計で上限の50 mL/分（線速度0.18 cm/秒）に

調整し1.5, 6, 24時間それぞれ通気した。

なお、この線速度は通常暴露試験で想定される風速よりかなり遅く<sup>5,6)</sup>、また通気量はパッシブサンプラーの取扱説明書<sup>7)</sup>のサンプリングレートと同程度であり、大過剰ではない。こうしたことから、バブラー中のガス濃度分布が常時一定（1 ppm）であるとはいえず、この暴露試験ではサンプリングレートは考慮に入れていない。



図 1 高濃度暴露試験の実施の様子

## 2.3 捕集物質の測定

### 2.3.1 測定対象物質の選定

測定対象は、既報<sup>4)</sup>のとおり当県のPRTR対象物質の大気排出量と、化合物の毒性を考慮して選定した14物質とした。これらのうち6物質については既報のとおり、パッシブサンプラーとキャニスターで相関が得られることがわかっている。残りの物質については災害や事故時等を想定して、長期及び高濃度で相関が得られるかの調査を実施した。

### 2.3.2 試薬等（既報<sup>4)</sup>のとおり）

パッシブサンプラー：パッシブガスチューブ（柴田科学製）

二硫化炭素：作業環境測定用（富士フィルム和光純薬工業製）

標準液：VOCs混合標準原液（45種混合各1 mg/mL 二硫化炭素溶液）（関東化学製）

1 mg/mL 1,1,2-トリクロロエタンメタノール溶液（関東化学製）

内部標準液：1 mg/mL トルエン-d8メタノール溶液（関東化学製）

### 2.3.3 装置及び条件（既報<sup>4)</sup>のとおり）

装置：ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

島津製作所製 GCMS-QP2020 Ultra

カラム：GLサイエンス製 InertCap Pure-WAX

60 m × 0.25 mm, 膜厚：0.25 μm

カラム温度：40 °C (5 min) → 10 °C/min → 230 °C (3 min)

気化室温度：220℃  
 イオン源温度：200℃  
 インターフェイス温度：220℃  
 キャリアーガス：ヘリウム 流速45 cm/s (線速度一定モード)

注入量：1 μL  
 試料注入法：スプリット (スプリット比 = 1 : 20)  
 スキャン範囲：50~170 m/z

### 2.3.4 前処理及び測定方法

パッシブサンプラーはその取扱説明書<sup>7)</sup>に準拠し、サンプラー内の活性炭全量を1.5 mLバイアルに入れ、1 μg/mLトルエン-d8二硫化炭素溶液1 mLを加え、時々振り混ぜて2時間後、上澄みを試験液として、GC-MSで分析した。キャニスターは、測定方法マニュアルの第1編第2部第1章の容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析計(多成分同時測定方法)によりGC-MSで分析した。*m*-キシレン及び*p*-キシレンは、キャニスターのGC-MS

ではピークが重なり分離不可能なため、*m*-キシレン及び*p*-キシレンの和の1/2として計算した。

### 2.3.5 標準液の調製

VOCs混合標準原液及び1 mg/mL 1,1,2-トリクロロエタンメタノール溶液を二硫化炭素で希釈し1 μg/mLトルエン-d8を含む各0.05 ~ 100 μg/mLの混合標準液を調製した。ただし、*m*-キシレン及び*p*-キシレンは、VOCs混合標準原液中濃度が他の物質の1/2のため0.025~50 μg/mLである。また1,1,2-トリクロロエタンはメタノールの二硫化炭素への溶解度の関係で0.05 ~ 50 μg/mLとした。

## 3 結果及び考察

### 3.1 低濃度暴露調査

キャニスター法とパッシブサンプラー法で良好な関係が得られた6物質について、季節・地域等が異なる21サンプルの相関関係を図2-1~5に示す。横軸は、パッシブサンプラーの試験液の濃度(μg/mL)、縦軸は、キャニスターによる大気中濃度(μg/m<sup>3</sup>)

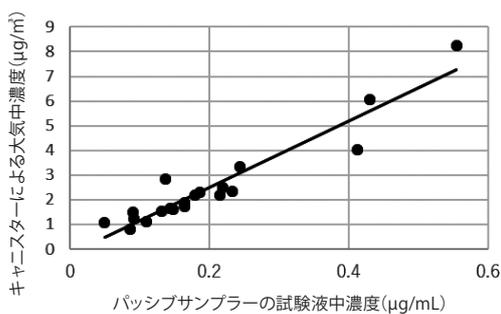


図2-1 トルエン

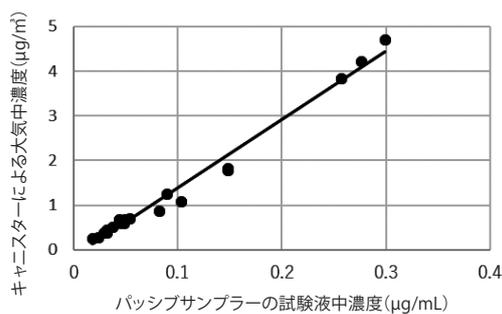


図2-2 ベンゼン

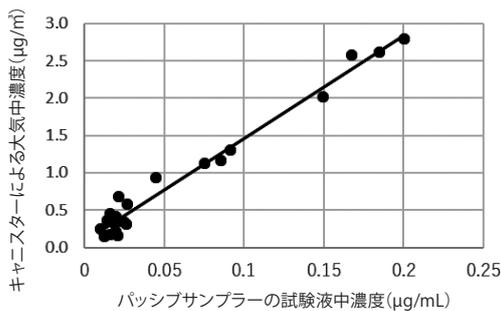


図2-3 m,p-キシレン/2

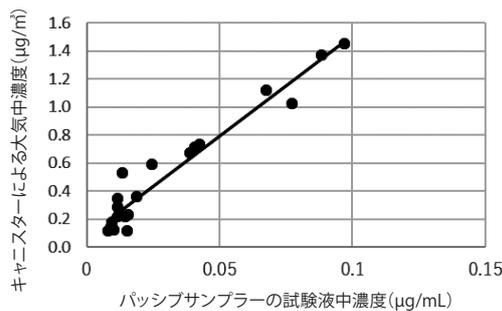


図2-4 o-キシレン

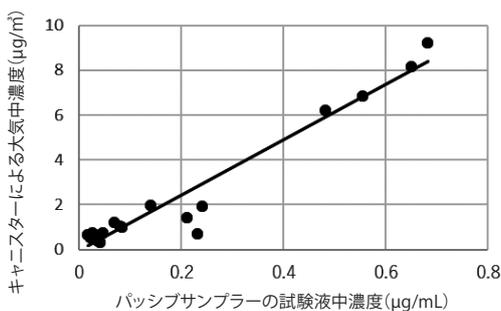


図2-5 エチルベンゼン

6物質の相関図 (m,pキシレンは2物質)

ニスター法で測定した大気中濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) である。昨年度<sup>4)</sup>と同様に6物質について季節や地域によらず、相関係数  $R > 0.95$  の良好な相関が得られた。また、サンプリングレートの妥当性について検証するため、近似直線の傾きからサンプリングレート ( $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{min})$ ) を計算し、取扱説明書<sup>7)</sup>と比較したところ、表2のとおり概ね同程度の値が得られたことから、取扱説明書のサンプリングレートをそのまま用いても概ね妥当な値が算出できると推測された。

次に、パッシブサンプラーを用いて2か月間行った長期サンプリングの8サンプルについて、連続サンプリングと分割サンプリングの相関関係を図3-1及び3-2に示す。横軸は連続サンプリングの試験液の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、縦軸は分割サンプリングに係る各試験液の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) の合計値である。(図3-2は低濃度域の化合物を拡大したもの。) 連続サンプリングは分割サンプリング合計値と季節や地域によらず相関係数  $R > 0.91$  の良好な相関が

得られ、近似直線の傾きは概ね1と、ほぼ1対1であった。これは、通常の大気濃度においては2か月間に及ぶ長期のサンプリングでも、破過することなく定量的な結果が得られることを示していた。なお、1,1,2-トリクロロエタンは低濃度のため連続サンプリングでも定量値が得られず、またジクロロメタンはブランクが大きいため、良好な結果が得られなかった。これは既報<sup>4)</sup>と同様の結果であった。ジクロロメタンでは連続サンプリングよりも抽出等の作業が2倍となる分割サンプリングのほうが高いことが図から読み取れるように、ジクロロメタンに特有の、保存や操作等による汚染が原因ではないかと推定された。

### 3.2 高濃度暴露試験

高濃度暴露試験結果を表3に示し、化合物によって吸着量が異なるため、6時間での吸着量を6と無次元化したものを図4-1～3に示す。相関係数はいずれも極めて1に近く、長時間の暴露ではいずれの化合物も24時間で

表2 サンプリングレート ( $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{min})$ ) 及び相関係数R

	化合物名	傾き	計算値	取扱説明書	相関係数R
1	トルエン	13.426	0.213	0.180	0.9518
2	ベンゼン	15.312	0.158	0.178	0.9917
3	ジクロロメタン			0.211	
4,5	m, p-キシレン/2	13.764	0.239	0.186	0.9875
6	o-キシレン	14.359	0.229	0.186	0.9699
7	1, 2, 4-トリメチルベンゼン				
8	1, 1, 2-トリクロロエタン				
9	1, 3, 5-トリメチルベンゼン				
10	スチレン			0.105	
11	トリクロロエチレン			0.238	
12	1, 2-ジクロロエタン			0.216	
13	エチルベンゼン	12.346	0.267	0.130	0.9721
14	テトラクロロエチレン			0.304	

※サンプリングレートの計算値は、近似曲線の傾きから化合物の分子量とサンプリング時間を考慮に入れて計算した値であり、具体的には「分子量/傾き  $\times 1000/22.4/24/60$ 」である。

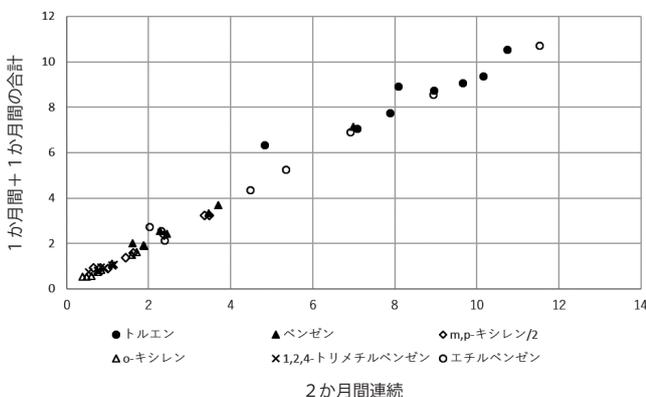


図3-1 連続サンプリングと分割サンプリングとの相関関係 (比較的高濃度で捕集された物質)

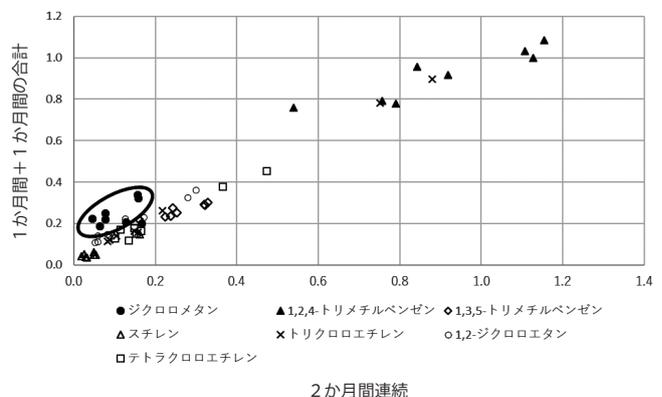


図3-2 連続サンプリングと分割サンプリングとの相関関係 (比較的低濃度で捕集された物質)

も破過することなく定量性良くサンプリング及び測定できていた。本調査における試験液の濃度は100 µg/mLレベルである一方、通常の大気環境下では1か月間の暴露で最大でも濃度は10 µg/mL程度であることから、通常の暴露環境下では1年程度の連続サンプリングでも破過しないと推定される。また、災害時等で通常の100倍濃度の高濃度を想定した場合、概ね1週間程度の連続サンプリングでも破過しないと推定される。

### 3.3 小括

今回の調査結果を表4に示す。通常の大気環境下における24時間の低濃度暴露調査では6物質で、2か月の長期サンプリングでは12物質で、1 ppm混合標準ガスを用いた高濃度暴露試験では14物質全てで良好な相関が得られることがわかった。

災害時等は、一定時間ごとにサンプリングを行うことが難しいことも想定されるが、パッシブサンプラーを用

表3 高濃度暴露試験結果 (左：試験液中濃度 (µg/mL), 右：相対値)

	化合物名	1.5時間	6時間	24時間	1.5時間	6時間	24時間
1	トルエン	3.20	16.00	65.83	1.2	6.0	24.7
2	ベンゼン	4.72	20.65	85.12	1.4	6.0	24.7
3	ジクロロメタン	6.81	25.74	95.38	1.6	6.0	22.2
4,5	m,p-キシレン/2	1.62	10.23	42.26	0.9	6.0	24.8
6	o-キシレン	1.40	9.42	39.69	0.9	6.0	25.3
7	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.34	3.90	17.33	0.5	6.0	26.7
8	1,1,2-トリクロロエタン	4.65	24.30	103.93	1.1	6.0	25.7
9	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.59	5.92	25.98	0.6	6.0	26.3
10	スチレン	0.85	6.03	25.94	0.8	6.0	25.8
11	トリクロロエチレン	7.12	30.62	125.47	1.4	6.0	24.6
12	1,2-ジクロロエタン	6.03	25.85	97.82	1.4	6.0	22.7
13	エチルベンゼン	1.94	11.82	48.81	1.0	6.0	24.8
14	テトラクロロエチレン	5.05	26.33	109.43	1.2	6.0	24.9

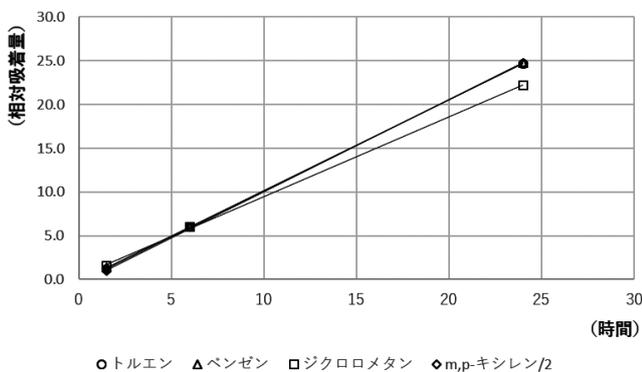


図 4-1 高濃度暴露試験における暴露時間 (横軸) と相対吸着量 (縦軸) との相関関係 (トルエン~m,p-キシレン/2)

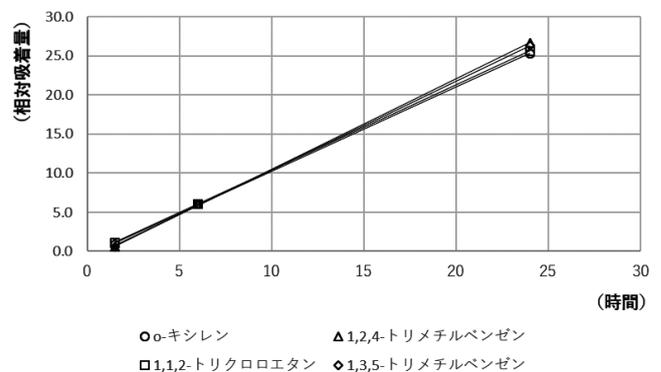


図 4-2 高濃度暴露試験における暴露時間 (横軸) と相対吸着量 (縦軸) との相関関係 (o-キシレン~1,3,5-トリメチルベンゼン)

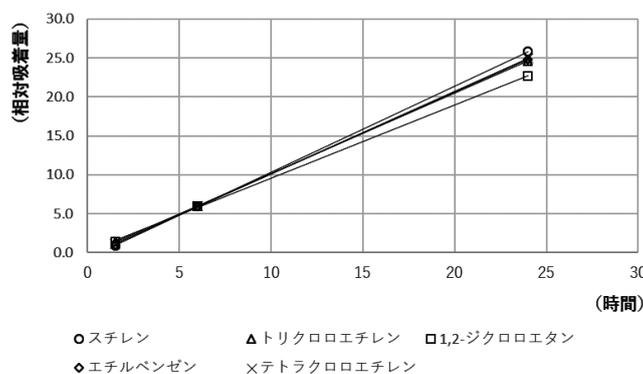


図 4-3 高濃度暴露試験における暴露時間 (横軸) と相対吸着量 (縦軸) との相関関係 (スチレン~テトラクロロエチレン)

表4 結果総括表

	化合物名	低濃度暴露調査	長期サンプリング	高濃度暴露試験
1	トルエン	○	○	○
2	ベンゼン	○	○	○
3	ジクロロメタン	×	△	○
4,5	m, p-キシレン/2	○	○	○
6	o-キシレン	○	○	○
7	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	×	○	○
8	1, 1, 2-トリクロロエタン	×	×	○
9	1, 3, 5-トリメチルベンゼン	×	○	○
10	スチレン	×	○	○
11	トリクロロエチレン	×	○	○
12	1, 2-ジクロロエタン	×	○	○
13	エチルベンゼン	○	○	○
14	テトラクロロエチレン	×	○	○

※○は相関が良好, △はブランクが大きく良好な相関が得られない, ×は低濃度のため定量値が得られなかったことを意味する。

いたサンプリングの場合, サンプリング時間(時刻)さえ把握しておけば, サンプリング期間中の総暴露量(又は平均暴露濃度)が算出でき, 災害時等の状況把握に資することができると思料される。また, ある程度定量的に長期のサンプリングが可能であることから, 災害時のみならず平常時における大気中のVOCs等の濃度に関する調査等にも役立つものと思われた。

## 文 献

- 1) 環境省：平成29年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～,  
[https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/past\\_gaiyoH29.html](https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/past_gaiyoH29.html) (2022.6.17アクセス)
- 2) エコケミストリー研究会：環境管理参考濃度と毒性重み付け係数,  
<http://www.ecochemi.jp/PRTR2018/area/00000-000-006.pdf> (2022.6.17アクセス)
- 3) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(平成31年3月改訂),  
<https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html> (2022.6.17アクセス)
- 4) 赤木正章, 野村茂, 西村佳恵, 山田克明, 平岡諒也, 林隆義：パッシブサンプラーを用いた大気中の揮発性有機化合物(VOCs)の測定について－キャニスター法との比較－, 岡山県環境保健センター年報, 45, 1-4, 2021
- 5) 愛媛大学大学院農学研究科：暴露試験による揮発性有機化合物用パッシブサンプラーのサンプリングレートに関する実験的評価,

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jec/26/4/26\\_203/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jec/26/4/26_203/_pdf) (2022.6.17アクセス)

- 6) 榎本佳泰, 木村淳子, 久保田光, 竹本光義, 大原俊彦：パッシブサンプラーを用いた大気中の揮発性有機化合物(VOCs)測定～サンプリングレートの簡易試算～, 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告, 28, 37-43, 2020
- 7) 柴田科学：パッシブガスチューブ取扱説明書