

## タイトル:パッシブサンプラーによる長時間サンプリングについて

著者:Erik Johnson, CIH and Don Larsen, CIH  
3M JobHealth Highlights 2004 年 5 月発行より

\*この資料は著者らが2002年 American Industrial Hygiene Conference and Exposition におけるパッシブサンプラーに関する部会にて発表した内容を要約したものです。

### 1. はじめに

拡散現象あるいは“Passive(パッシブ)”を利用したサンプリング方法は取扱が簡単であるため、一般作業現場で広く使用され始めている。

パッシブサンプラーはガス・蒸気分子の拡散現象を利用して活性炭などの捕集材に捕集する。従って、吸引ポンプ、バッテリーや接続用チューブなどが不要のため小型軽量にでき、さらにポンプに関するチェックや保守・校正も不要である。サンプリング速度(cc/min)は捕集する化学物質とパッシブサンプラーの構造により決定され、その化学物質については一定の値である。一般の作業時間よりも長い時間サンプリングする場合、例えば、数日間あるいは数週間に渡りサンプリングする場合にも利用することができる。

しかしながら、長時間サンプリングする場合、その濃度レベルは作業現場で見られるような汚染物質濃度レベル、例えば $\text{mg}/\text{m}^3$ より低い $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの低濃度環境下でのサンプリングとなるため、その精度に関する調査が必要である。測定目標となる低濃度空気汚染化学物質には、サンプラーの感度とサンプラー自体に含まれる不純物のバックグラウンドを考慮する必要がある。また、再拡散(Reverse Diffusion)すなわち、サンプリング時に吸着された化学物質が捕集材から離脱する現象を考慮する必要がある。他に、温度、湿度、気流の変化や吸着容量、保管等についても調査する必要がある。高湿度については一番考慮する必要がある。なぜなら、空気中の水分は活性炭に吸着され、ガス・蒸気を吸着する活性炭細孔部を減らしてしまうからである。

個人ばく露基準値と比較すると、OSHA(米国産業安全衛生局)では、特定の化学物質(例えば、エチレンオキシド、ホルムアルデヒド、ベンゼン、塩化ビニル、アクリロニトリル、ジクロルメタンや1,3-ブタジエン)による個人ばく露測定では、 $\pm 35\%$ あるいは $\pm 25\%$ のサンプリング精度を要求している。しかしながら、他の化学物質については精度基準が決められていない。雇用者は従業員に対してばく露限界を超えていないことを測定により示さなければならない。長時間サンプリング測定は職業性疾患の個人ばく露測定とは通常比較されない。また、長時間サンプリング測定についての精度基準は決定されていない。

本資料は長時間サンプリング測定に関する3M 有機ガスモニター3500及び3520についての発表文献や3M 社内評価を要約したものである。

3500は活性炭ディスクが一層となっている。3520は活性炭ディスクが二層となっており高容量のサンプリングが可能であり、揮発性の高い有機ガスのサンプリング測定にも適している。

### 2. 文献要約

以下に過去3M 有機ガスモニターを使用している長時間サンプリング測定に関して発表された文献を要約した。注意書きが無い場合は、3500がサンプリング測定に使用されている。

吸引ポンプと活性炭チューブを使用するアクティブサンプリングについては評価方法の手段としてよく用いられている。しかしながら、文献の著者らは環境空気中モニタリングにはよくみられる低濃度に関して活性炭チューブによる方法が有効であるとする評価については述べていない。読者には長時間サンプリング測定に関する広範囲な記述について引用された論文を読まれることを奨める。

**著者** Elke K. et. al “Determination of Selected Microbial Volatile Organic Compounds by Diffusive Sampling and Dual-Column Capillary GC-FID-a New Feasible Approach for the Detection of an Exposure to Indoor Mould Fungi?” J. Environ. Monit. 1:445-452(1999)

揮発性有機化合物(VOCs)は以前よりカビの成長の指標として利用されてきた。132の家屋について、活性炭チューブとパッシブサンプラー(3500)を使用し4週間サンプリングを実施し、評価した。揮発性有機化合物(VOCs)の濃度は0~15 µg/m<sup>3</sup>と報告された。一番関心のある揮発性有機化合物については、パッシブサンプラーによる測定結果はアクティブサンプリングによる結果の±30%以内であった。4の環境下で1~3ヶ月保管した結果、モニターからの再拡散現象は認められなかった。

**著者** Choen, M. et. al “The Validation of a Passive Sampler for Indoor and Outdoor Concentrations of Volatile Organic Compounds” J. Air Waste Manage. 40:993-997 (1990)

濃度10~100 µg/m<sup>3</sup>のクロロホルム、ベンゼン、ノルマルヘプタン、テトラクロルエチレン、パラジクロルベンゼンについて、21日間のサンプリング測定を湿度25%と75%で実施した。パッシブサンプラーの測定結果はアクティブサンプラーの測定結果との差は25%以内であった。難しい点は高湿度下でのクロロホルムのサンプリングであった。

**著者**: Begerow, J. et. al, “Passive Sampling for Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air at Environmentally Relevant Concentration Levels.” Journal of Anal. Chem. 351:549-554 (1995)

濃度0~65 µg/m<sup>3</sup>のベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロルエチレンについて、7日間サンプリング測定を実施した。家屋内測定ではパッシブサンプラーによる測定結果はアクティブサンプラーの結果と比べ8~25%低かった。屋外測定ではパッシブサンプラーによる測定結果はアクティブサンプラーの結果と比べ33~40%低かった。

**著者**: Oston, R. et. al “Field testing of a Passive Monitor for Airborne VOCs.” Proc. Air & Waste Management Association 85<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, MO (1992)

湿度21~25%、濃度10~6400 µg/m<sup>3</sup>のベンゼン、トルエン、ヘキサン、パラジクロルベンゼン、四円化炭素、クロロホルム、キシレン、ナフタレンの24時間サンプリング測定を実施した。活性炭チューブと3Mモニターとは強い相関(R<sup>2</sup>>0.96)が得られた。モニターの総合精度は活性炭管法の±15%以内であった。

**著者**: Vainiotalo, S. et. al “Passive Monitoring Method for 3-Ethenylpyridine: A Marker for Environmental Tobacco Smoke.” Environ. Sci. Technol 35(9): 1818-1822 (2001)

濃度120~160 µg/m<sup>3</sup>の3-ビニルピリジン(3-ethenylpyridine)にモニターを4~8時間、実験にてばく露させた結果の総合精度は±16.8%であった。喫煙室と禁煙室環境にてモニターを4.5日~5日間サンプリングした。3-ビニルピリジン(3-ethenylpyridine)の濃度は1~5 µg/m<sup>3</sup>であった。アクティブサンプリングは2日間サンプリングであったが、モニターの結果と同様の結果が得られた。

**著者**: Morandi et. al., “Evaluation of a Passive Sampler for VOCs at ppb Concentrations, Varying Temperatures, and Humidities with 24-h Exposures. 1. Description and Characterization of Exposure Chamber System. 2. Sampler Performance.” Environ. Sci. Technol. 33(20):3661-3671(1999)

3M 3520モニターを濃度10~200 µg/m<sup>3</sup>のベンゼン、1,3-ブタジエン、四塩化炭素、クロロホルム、パラジクロルベンゼン、ジクロルメタン、スチレン、テトラクロルエチレン、トルエンを温度10~40℃、湿度12~90%にて24時間サンプリング測定を実施した。総合精度は湿度90%における1,3-ブタジエン、ジクロルメタン、スチレンを除き±25%であった。

### 3. 3M社の評価試験

有機ガスモニター3500及び3520を用いての長時間サンプリングに関する評価試験を行なった。主たる評価項目は再拡散と総合精度の評価である。高湿度の場合およびサンプラー入り口付近の気流が低い場合についての評価試験も実施した。

再拡散についてはいくつかの方法で調査できる。もし、バックアップの吸着層(2層目)のあるモニターを1層目の容量を超えない程度の量でばく露させて、2層目に何も検出されなければ再拡散は起きなかったと判断できる。

もう一つの再拡散の確認方法は、有機ガスにばく露させたモニターを清浄な空気流に一定時間放置して、有機ガスの脱着の有無を調べる。

最後に、モニターの総合精度は1層目、2層目の合計のサンプリング量を計算して求めることができる。予測されるサンプリング吸着量はサンプリング速度、サンプリング時間により求めることができる。精度は以下の式で定義される。

$$\text{総合精度} = \pm ( | \text{Bias} | \pm 1.96 \text{CV} )$$

ここで Bias: 偏り

$$\text{Bias} = \frac{X - X_0}{X_0} \quad (1)$$

X: 測定値、 $X_0$ : 試験濃度、CV: 変動係数

$$\text{CV} = \frac{SD}{M} \times 100 (\%) \quad (2)$$

SD: 測定値の標準偏差、M: 測定値の平均

いくつかの化学物質は2層目にも部分的に吸着されることが予想される。理由は揮発性の高い場合、あるいは高湿度下でのサンプリングの影響が考えられる。

サンプリング結果の有効性は、1層目、2層目の吸着量より下記の式で0.5未満を満たせば適切であったと判断できる。

$$\frac{M_s}{M_p} < 0.5 \quad (3)$$

ここで、 $M_s$ : 2層目の吸着量

$M_p$ : 1層目の吸着量

沸点が40 ~ 121 の範囲にある7種類の化学物質を試験で使用した。一般に活性炭は高沸点物質に対して高い親和力を持っている。

揮発性の高い順に並べると、テトラクロルエチレン、トルエン、メチルエチルケトン、1,1,1-トリクロロエタン、n-ヘキサン、アセトン、ジクロルメタンとなる。

試験ガスは縦127mm、横127mm、奥行き533.4mmのチャンバー内を通過させて、モニターにばく露させた。この時の条件は、温度23、湿度30%、気流速度は5.8m/秒以上であった。十分な気流はモニターに適切なサンプリング速度を与えることが可能となる。もし、気流が十分でないと、サンプラーの入り口近くに存在するガスも分子拡散で制御されるため、通常のサンプリング時より拡散距離が長くなり(見かけ上、サンプリング速度の値が小さくなる)、捕集量が少なくなり濃度を低く評価してしまう。

#### < 実験1 >

12個の3520モニターを濃度2.3ppmに2.75日間ばく露させる。次に6個のモニターを取り除き清浄な空気中に1日、2日あるいは3日間ばく露させた。2層目からは何も検出されなかった。ばく露後、清浄な空気中にばく露させなかったモニターの総合精度は±8.4%以内であった。清浄な空気中にばく露させたモニターの総合精度は±1.7%以内であった。

#### < 実験2 >

4個ずつの3520モニターをそれぞれ濃度0.45ppmの1,1,1-トリクロロエタンに4日間あるいは8日間ばく露させた。4日間ばく露させたモニターの2層目からは何も検出されなかった。8日間ばく露させたモニターの2層目には全量(モニター1層及び2層の合計吸着量)のうちの1%分の吸着量が捕集されていた。両方合わせた、総合精度は±1.5%以内であった。

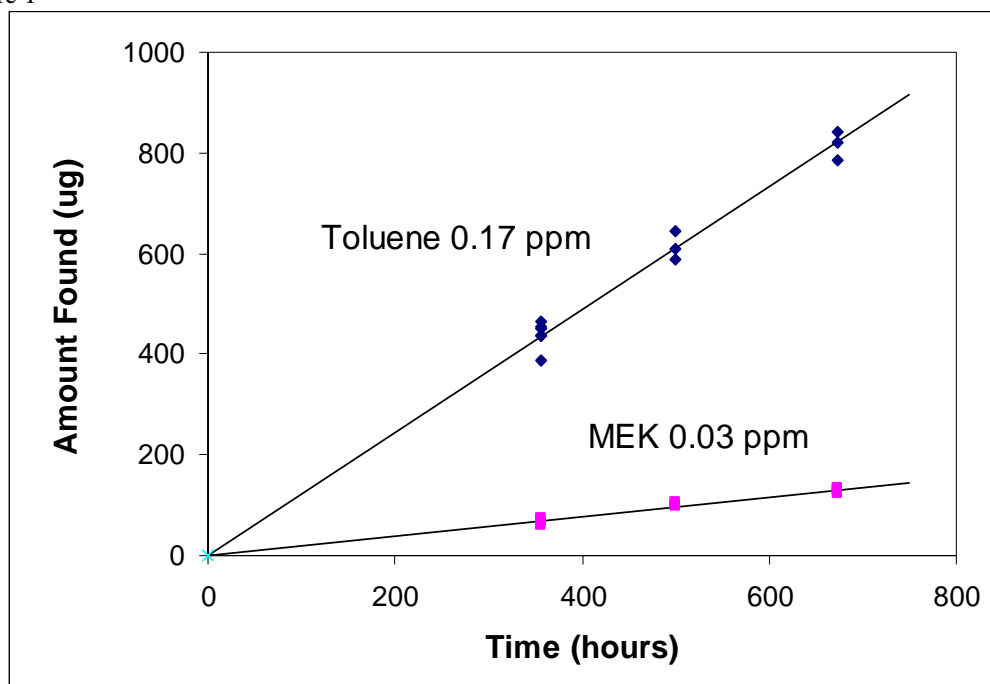
<実験3>

6個の3520モニターを濃度2.9ppmのアセトンに5日間ばく露させた。3520モニター全体吸着量の15%の量が2層目に吸着されていた。総合精度は±17%以内であった。

<実験4>

12個の3520モニターをそれぞれ濃度0.17ppmのトルエンと濃度0.03ppmのメチルエチルケトン(MEK)にばく露させた。6個の3520モニターを2週間ばく露させ、3個の3520モニターを3週間ばく露させ、残りの3個を4週間ばく露させた。2層目からはトルエン、メチルエチルケトン(MEK)は検出されなかった。総合精度はトルエンについては±11%、メチルエチルケトン(MEK)については±12%であった。4週間ばく露(672時間まで)の3520モニターの吸着量とサンプリング時間の直線関係を Figure 1. に示した。

Figure 1



<実験5>

3個の3520モニターを濃度1.9ppmのジクロルメタンに1日、2日、3日、4日、5日ばく露させた。5日間ばく露サンプルのうち1個は2層目の吸着量が全吸着量の50%を超えていたので棄却した。長時間サンプリングにおいてサンプリング速度の減少は認められなかった。また、総合精度は±10%であった。

<実験6>

6個の3520モニターを1日おきに濃度1.9ppmのジクロルメタン及びジクロルメタンなしの空気に交互にばく露させた。5日間で、3日間ばく露させ、2日間はばく露させなかった。総合精度は±15%であった。

<実験7>

3個の3500モニターを濃度1ppmのトルエンに6日間ばく露させた。ばく露試験チャンパー内の3500モニター表面の気流は1.5m/分とした。偏り(Bias)は-2.2%で総合精度は±31.6%であった。

注) ほとんどの作業環境中の平均気流は上記の気流より速い。モニターを着用した作業者の動きによって適切な気流を得ることができる。この実験結果はパッシブサンプラーを気流の無い場所、例えば部屋の隅や壁際などに設置するべきでない事を示している。3Mでは4.6m/分以上の気流での測定を推奨している。

#### <実験8>

6個の3500モニターを濃度1.1ppmのトルエンで湿度80%に7日間ばく露させた。この試験結果の総合精度は±12%であった。

#### <実験9>

3個の3500モニターと3個の3520モニターを濃度0.86ppmのジクロルメタン、湿度80%で7日間ばく露させた。3500モニターの偏り(Bias)は-90%であった。3520モニターにおいては、1層目と2層目の吸着量がほぼ同じで前述(3)式の条件を満たさなかったため、無効とした。この実験結果により、揮発性の高い有機溶剤をサンプリングする場合、モニターの性能は高湿度下においては影響を大きく受けることを示している。

注)高湿度下における作業環境中でのジクロルメタンのばく露を評価する場合は、3Mはサンプリング時間を6時間以内に設定することを推奨している。

#### <実験10>

3個の3500と3個の3520モニターを濃度0.22ppmのヘキサン、湿度80%で7日間ばく露させた。3520の2層目からはヘキサンは検出されなかった。総合精度は±11.4%であった。

<実験11> 6個の3500モニターを濃度0.04ppmのテトラクロルエチレン、湿度80%で4日間、続いて湿度40%で3日間ばく露させた。総合精度は±11.4%であった。

#### <実験12>

4個の3520を濃度0.11ppmのメチルエチルケトン、湿度80%で7日間ばく露させた。2層目には3520全吸着量の2%以下の量が吸着されていた。総合精度は±6%であった。

#### 4. 結論

発表された文献や3M評価試験により、3Mモニター(パッシブサンプラー)はいろいろな長時間サンプリングに使用が可能である。15分間あるいは8時間サンプリングで使用されるサンプリング速度は低濃度での長時間サンプリングにも適用できる。

しかし、特定の有機溶剤(例えば、ジクロルメタン、スチレン、1,3-ブタジエン、クロロホルム)は高湿度下においてはサンプリング時間を延ばすべきではない。一般に、3Mは長時間サンプリングには3520(バックアップの吸着層付き)を推奨している。3520を使用することで吸着容量を増やし、そして再拡散のチェックが可能になる。もし、3520での最初の測定で、2層目に吸着物質が認められない場合は、3500の使用を考慮できる。

また、長時間サンプリングにおいては、モニター表面における十分な気流(4.6m/分以上)が重要である。

以上

#### 参考文献

Baldwin, P.E.J. and A..D.W.Maynard."A Survey of Wind Speeds in Indoor Workplaces." Ann. Occup. Hyg. Vol.42(5):303-313 (1998)