

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

星 純也 樋口 雅人

要 旨

大気中の揮発性有機化合物 (VOC) のうち都内排出量が多いと推定されている含酸素化合物は環境大気の測定に適応した測定法が開発されていないこともあり、環境実態がほとんど把握されていない。本研究は「容器 (キャニスター) 採取—ガスクロマトグラフ質量分析法」により、大気中のイソプロピルアルコール、アセトン等 11 種の含酸素化合物の測定手法を確立すること目的に実施したものであり、次のような採取・分析条件を明らかにした。

- ① キャニスター添加水の適正な管理法や希釈用ゼロガスの精製法により、極性が高く、かつ実験室での汚染を受けやすい成分のブランク低減手法を明らかにし、有効なブランク管理を可能とした。
- ② 検量線の直線性を検討し、検出下限値、定量下限値を求めた。
- ③ 試料のキャニスターからの回収率、キャニスター内での保存性、キャニスター内の相対湿度の影響について検討を行い、適正条件を明らかにした。

この結果、現状の有害大気汚染物質モニタリングのシステムを活用し、別系統の試料採取を行わずに、大気中の含酸素化合物を有害大気汚染物質と同時にモニタリングすることが可能となった。

キーワード：揮発性有機化合物 (VOC)、含酸素化合物、キャニスター、ブランク管理

Study on measurement of oxygenated volatile organic compounds in ambient air using canister method

HOSHI Junya, HIGUCHI Masato

Summary

Oxygenated compounds which are part of volatile organic compounds (VOC) are estimated to have been exhausted to large amounts in Tokyo. However, the method that adjusts to the measurement of ambient air is not developed, and concentrations of the oxygenated compounds in atmosphere are hardly measured. In this study, it made a purpose to establish the measurement method of kinds of 11 oxygenated compounds such as the isopropyl alcohol, acetone in ambient air by Canister collection — Gas Chromatograph mass spectrometry method as followed.

- ① The appropriate control of canister addition water and refinement technique of zero gas was established. It was clarified blank reduction technique of those compounds that are high polarity and easy to catch pollution in a laboratory.
- ② A linearity of calibration curve was checked, and detection limits and quantitative limit were calculated.
- ③ Recovery of sample air from canister, preservation of sample in canister and influence of the relative humidity inside a canister was clarified.

By utilizing the present system of the Hazardous Air Pollutants (HAPs) monitoring, it became possible to make the monitoring of oxygenated compound in atmosphere simultaneously HAPs without doing the sampling by different system.

Key word : oxygenated volatile organic compound, canister, blank reduction technique

1 はじめに

大気中の揮発性有機化合物 (VOC) は人の健康への影響¹⁾や光化学オキシダントの生成^{2), 3)}、大気中の二次生成粒子の原因物質⁴⁾となるなど、様々な環境汚染の原因物質である。しかし、VOCの大気放出に関する規制や対策はNO₂などの大気汚染物質に比べ遅れており、平成18年4月からようやく固定発生源に対する規制が始まったところである。国や都ではVOC削減対策として、平成22年度までに平成12年度比で30%の削減を目標としている。法規制と事業者による自主的取組の推進のベストミックスを基本とした施策においては、その効果の把握が重要となってくる。

現在、推進されているVOC削減対策では大気中のトータルVOCを基準にした削減目標を掲げている。しかし、光化学オキシダントの生成などは個々のVOC成分によってその寄与割合は大きく異なることが知られており⁵⁾、大気中成分濃度の把握が規制効果の検証には不可欠である。都民の健康と安全を確保する環境に関する条例(環境確保条例)による都内事業者からのVOCの届出排出量(平成16年度)⁶⁾のうち最も多いものはトルエン(1418t/年)であり、続いてイソプロピルアルコール(1024t/年)、酢酸エチル(795t/年)、ジクロロメタン(683t/年)となっている。このうちトルエンやジクロロメタンについては大気中濃度のモニタリングが継続的に行われてきたが⁷⁾、イソプロピルアルコール、酢酸エチルなどの届出大気排出量の約44%を占める含酸素化合物については大気濃度の把握はほとんど行われていない。

含酸素化合物の測定手法の開発は過去にも報告があるが⁸⁾⁻¹⁰⁾、多くは標準ガスを用いて測定条件の検討を行い、試験的に環境大気の測定を行ったものであった。含酸素化合物は極性が高いため、継続的な大気のモニタリングに活用するためには対象成分の容器からの回収や、容器への吸着、容器内での保存性について十分に検討する必要がある。また、実験用溶剤として汎用されている成分も多いため、実験室内での汚染の影響やその対策を明らかにすることも必要である。本研究では従来、有害大気汚染物質モニタリングで用いられている容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法により、含酸素化合物の一斉分析法の最適化を図り、環境大気モニタリングに適応した採取・分析条件を確立したので報告する。

2 調査方法

(1) 検討対象物質

環境確保条例による届出排出量の多い含酸素化合物を中心に表3に示した11成分を対象として選定した。

(2) 試料採取

試料の採取、保存には内面をフューズドシリカでコーティングした6Lのステンレス製容器(キャニスター)(ジーエルサイエンス製)を用いた。環境大気の採取時には採取流量を調節するためのマスフローコントローラ(ヘンミ計算尺製)を用い、3.0ml/minで採取を行った。

(3) 分析

分析には2種の大気測定システムを用いた。測定条件や回収率、ブランク管理手法など試料採取・分析における含酸素化合物の測定法の検討は大気濃縮装置Entech-7000(Entech製)およびガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS):GC6890/MSD5972A(Agilent製)を用いて同定・定量を行った。分析に用いたカラムは中極性の揮発性有機化合物分析用カラム(AQUATIC:ジーエルサイエンス製)で液相は25%Diphenil-75%Dimethylpolysiloxaneのものを用いた。分析条件を表1に示した。

異なる濃縮システムを用いた場合の測定値への影響を検討するため、大気濃縮装置AutoCan(Tekmer製)およびGC/MS:GC17A/QP-5000(島津製作所製)を用いた。なお、分析に用いたカラムは上記と同じものを使用した。分析条件を表2に示した。

(4) 標準ガス・試薬

測定法の検討に用いた標準ガスは検討対象11成分を含む市販の25成分混合ガス(高千穂化学製、各成分1ppm)を用いた。標準ガスの希釈、ブランク測定用のゼロガスはVOCフリー窒素ガス(住友精化製)を用いた。キャニスターの加湿に用いる添加水はパージ&トラップ分析用のアンプル入りVOCフリー水(標準水II:ジーエルサイエンス製)を用いた。また、内部標準ガスとしてトルエン-d₈(住友精化製、10ppb)を用いた。

表 1 Entech-7000 による分析条件

大気濃縮装置 モジュール1 モジュール2 モジュール3	Entech-7000 ガラスビーズ -155℃(濃縮 150ml/min)→20℃(脱着) Tenax TA 15℃(移送 30ml/min)→180℃(脱着) 溶融シリカキャピラリーカラム -160℃(再濃縮 キャリアーガス流量)→80℃(脱着)																																							
ガスクロマトグラフ質量分析計 カラム カラム温度 キャリアーガス 試料注入法 測定モード 測定イオン	GC6890/MSD5972A AQUATIC 長さ60m×内径0.32mm×膜厚1.4μm 40℃(4min)→5℃/min→140℃→15℃/min→220℃(5min) He 1.0ml/min パルスドスプリット 15psi (1min) SIM <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>定量イオン</th> <th>確認イオン</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>イソプロピルアルコール</td><td>45</td><td>59</td></tr> <tr><td>アセトン</td><td>58</td><td>43</td></tr> <tr><td>酢酸メチル</td><td>74</td><td>59</td></tr> <tr><td>メチルtertブチルエーテル</td><td>73</td><td>57</td></tr> <tr><td>n-プロピルアルコール</td><td>31</td><td>59</td></tr> <tr><td>メチルエチルケトン</td><td>72</td><td>43</td></tr> <tr><td>酢酸エチル</td><td>70</td><td>61</td></tr> <tr><td>イソブチルアルコール</td><td>74</td><td>43</td></tr> <tr><td>n-ブチルアルコール</td><td>31</td><td>56</td></tr> <tr><td>メチルイソブチルケトン</td><td>100</td><td>85</td></tr> <tr><td>酢酸ブチル</td><td>73</td><td>56</td></tr> <tr><td>トルエン d8 (内部標準)</td><td>98</td><td></td></tr> </tbody> </table>		定量イオン	確認イオン	イソプロピルアルコール	45	59	アセトン	58	43	酢酸メチル	74	59	メチルtertブチルエーテル	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	トルエン d8 (内部標準)	98	
	定量イオン	確認イオン																																						
イソプロピルアルコール	45	59																																						
アセトン	58	43																																						
酢酸メチル	74	59																																						
メチルtertブチルエーテル	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																																						
トルエン d8 (内部標準)	98																																							

表 2 AutoCan による分析条件

大気濃縮装置 ライン温度 バルブ温度 MCSライン温度 トラップ冷却温度 濃縮流速 トラップ脱着温度 トラップ脱着時間 クライオフォーカス冷却温度 クライオフォーカス脱着温度 クライオフォーカス脱着時間	AutoCan 200℃ 200℃ 40℃ -100℃ 65ml/min 275℃ 5min -190℃ 130℃ 1min
ガスクロマトグラフ質量分析計 カラム カラム温度 キャリアーガス 測定モード 測定イオン	GC17A/QP-5000 AQUATIC 長さ60m×内径0.32mm×膜厚1.4μm 40℃(4min)→5℃/min→150℃→15℃/min→210℃(5min) He 1.0ml/min SIM (Entech-7000と同じ)

3 結果と考察

(1) ブランク

含酸素化合物は実験室で高頻度に使用されているため、分析過程で汚染を引き起こすおそれのある添加水、希釈用ゼロガスのブランク濃度やキャニスターへの吸着・残留の影響を検討した。

有害大気汚染物質測定で規定されているブランク管理を行ったところ、対象 11 成分のうち、特にアセトンやメチルエチルケトン、n-ブチルアルコールで高いブランクが検出された(図 1)。そこで、VOC フリーの添加水を活性炭とシリカゲルを入れたデシケータ内で保存し、保存期間を 1 ヶ月以内とした。また、VOC フリー規格のゼロガスはチャコールフィルター (GL サイエンス製) を用い

てさらに精製して使用した。その結果、一定程度までブランクを低減することができた(図 1)。

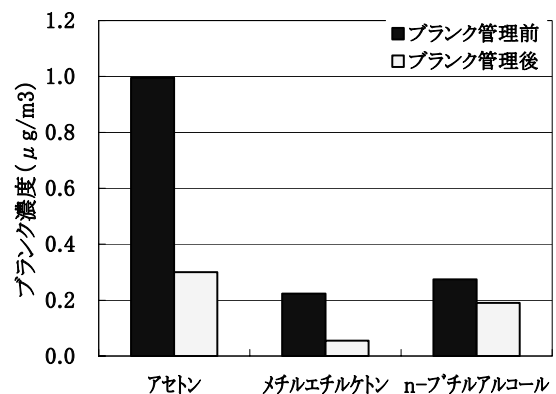


図 1 ブランク管理手法の変更によるブランク低減効果

上記の管理で一定レベルまで低減した後のブランクの変動幅を確認するため、平成17年7月～平成18年3月の期間に毎月9個のキャニスターブランクを分析した。表3にその平均値、標準偏差、最大値を示した。長期にわたるブランク測定においてもアセトン、*n*-ブチルアルコールは高めの値を示したがその標準偏差は検出されたブランク値の半分程度であり、測定月によって大きく変動しないことがわかった。また、図2に同一キャニスターのブランク値の変化を示した。キャニスター内のブランク値は試料採取－測定－洗浄を繰り返しても増加する傾向は見られず、キャニスターへの吸着はなかった。

表3 含酸素化合物のブランク

成分名	検出数	平均値*	標準偏差*	最大値
イソプロピルアルコール	78	0.04	0.02	0.09
アセトン	81	0.30	0.11	0.73
酢酸メチル	9	0.005	0.003	0.011
メチルセブチルエーテル	0	ND	ND	ND
<i>n</i> -プロピルアルコール	29	0.03	0.02	0.10
メチルエチルケトン	67	0.06	0.02	0.13
酢酸エチル	5	0.05	0.04	0.10
イソブチルアルコール	0	ND	ND	ND
<i>n</i> -ブチルアルコール	81	0.19	0.10	0.80
メチルイソブチルケトン	0	ND	ND	ND
酢酸ブチル	0	ND	ND	ND

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

* 検出データの平均値、標準偏差

これらの結果から大気中の含酸素化合物の測定には、添加水の適正管理、希釈用VOCフリーガスの精製を行った上で、試料採取毎にブランクの測定を行い、試料測定値からブランク値を差し引くことによって有効なブランク管理が可能であると考えられる。

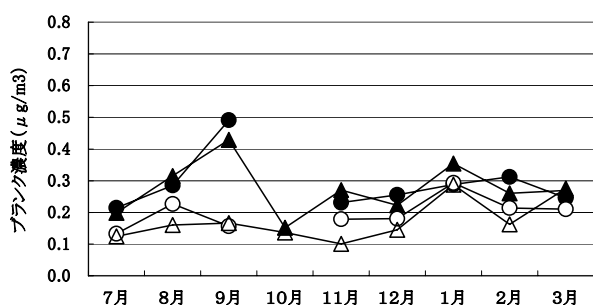


図2 同一キャニスターにおけるブランク値の経月変化

●アセトン(キャニスターNo.2499) ▲アセトン(No.2592)
○*n*-ブチルアルコール(No.2499) △*n*-ブチルアルコール(2592)

(2) 検量線

検量線作成用の希釈標準ガスは2(4)で示した混合標準ガスをゼロガスで希釈して作成した。作成濃度は0.01ppb、0.05ppb、0.1ppb、0.5ppb、1.0ppb、5.0ppbの6点とした。表1の分析条件で各々の希釈標準ガス400mlを濃縮・分析して検量線を作成した(図3-1～3-3)。

いずれの成分も直線性は良好($r=0.999\sim 1.000$)であったが、ブランクの高いアセトン、*n*-ブチルアルコールは低濃域で直線性が悪化している(図3-3)。これは希釈標準ガスにおいても完全に汚染を除去できず、低濃度域ではブランク値が加算された値として検出されている結果と考えられる。

実際にはブランクの影響を受ける低濃度域では定量は困難なため、ブランクが検出される成分については低濃度域のデータを用いずに検量線を作成した。検量線の直線性評価の指標としてアメリカ環境保護庁の大気中VOC測定メソッド¹¹⁾では相対感度係数(RRF)の変動を用いた評価(30%>C.V)が示されている。本測定の検量線も想定される環境大気濃度範囲ではRRFの変動は7.4～28%となり、11成分全てで良好な検量線が得られた。

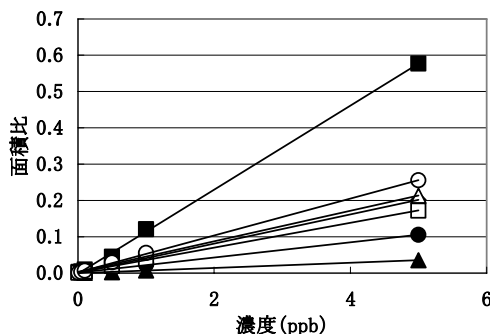


図3-1 含酸素化合物の検量線

■*n*-プロピルアルコール ○酢酸メチル ◇酢酸エチル
△メチルエチルケトン □メチルイソブチルケトン ●酢酸エチル
▲イソブチルアルコール

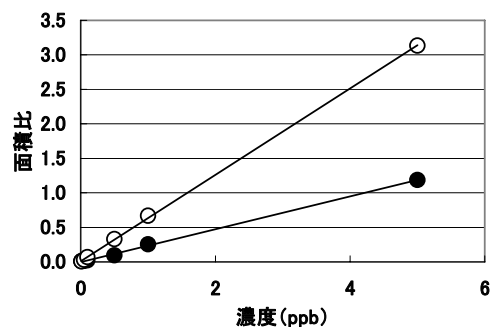


図3-2 含酸素化合物の検量線

○メチルセブチルエーテル ●イソプロピルアルコール

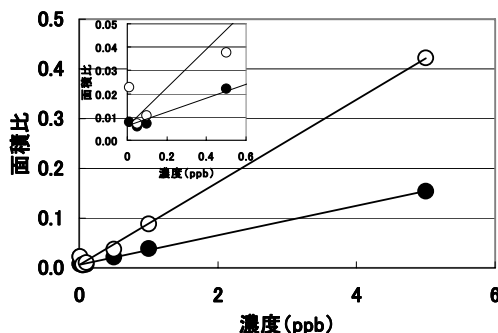


図3-3 含酸素化合物の検量線

○*n*-ブチルアルコール ●アセトン

(3) 検出下限線、検量下限線

検量線の最低濃度の希釈標準ガスを6回繰り返し分析し、その標準偏差の3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした。また、ブランクが検出される成分についてはブランク値の測定を5回繰り返し行い、その標準偏差を求め、希釈標準ガスから求めた標準偏差と比較して大きい方を下限値として採用した(表4)。

表4 検出下限線、定量下限線

	検出下限値	定量下限値
イソプロピルアルコール	0.05	0.15
アセトン	0.1	0.3
酢酸メチル	0.02	0.07
メチルセブチルエーテル	0.004	0.014
n-プロピルアルコール	0.02	0.07
メチルエチルケトン	0.01	0.04
酢酸エチル	0.01	0.03
イソブチルアルコール	0.03	0.11
n-ブチルアルコール	0.07	0.23
メチルイソブチルケトン	0.006	0.021
酢酸ブチル	0.03	0.11

(μg/m³)

*イタリックはブランク測定による下限値

(4) キャニスターからの試料の回収率

極性の高い含酸素化合物が試料を採取した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回収率試験を行った。回収率試験は、洗浄後に減圧し、あらかじめ混合標準ガス(1ppm)を12ml添加したキャニスターと添加しないキャニスター(各4個)を用意し、同時に大気試料の採取を行った。

各成分の回収率(Rec)の算出は下記の式に従った。

$$Rec(\%) = (A_{std} - A_{air}) / A_{add} \times 100$$

Rec: キャニスターの回収率(%)

A_{std}: 標準ガス添加キャニスター内の対象物質質量(μg)

A_{air}: 標準ガス無添加キャニスター内の対象物質質量(μg)

A_{add}: 標準ガス添加量(μg)

測定された回収率は89~112%となり、対象11成分はいずれも良好な結果となった(表5)。そのため、対象とした含酸素化合物は測定値に影響するようなキャニスターへの吸着は見られず、採取試料は十分に回収されることがわかった。

表5 キャニスターからの試料の回収率

	回収率測定時の環境データ*		キャニスター回収率(%)
	大気濃度(μg/m ³)	標準偏差(μg/m ³)	
イソプロピルアルコール	2.7	0.50	101
アセトン	24	1.4	89
酢酸メチル	ND	—	104
メチルセブチルエーテル	ND	—	98
n-プロピルアルコール	0.16	0.13	98
メチルエチルケトン	2.5	0.25	112
酢酸エチル	2.8	0.22	101
イソブチルアルコール	ND	—	105
n-ブチルアルコール	ND	—	109
メチルイソブチルケトン	0.49	0.04	107
酢酸ブチル	0.63	0.15	104

(n=4)

*試験時の大気濃度(標準ガス無添加キャニスターの測定値)

(5) キャニスター内での試料の保存性

大気試料を採取したキャニスターを一定期間実験室で保存し、定期的に分析を行った。大気中から検出されない成分についても対象とするため3(4)で用いた標準ガス添加キャニスターを用い、各成分を一定濃度含み、かつ実際の環境大気のマトリックスを含む試料について評価を行った。試料採取直後を100%として14日後までのキャニスター内の残存割合を図4に示した。いずれの成分についても14日後まで大きな増減は認められず、試料採取直後に比べて80~120%の範囲で保存できることが確認された。

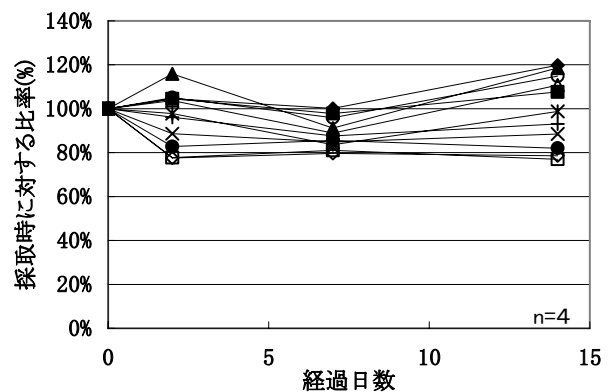


図4 キャニスター内での試料の保存性

●イソプロピルアルコール ■アセトン ▲酢酸メチル ○メチルセブチルエーテル
□n-プロピルアルコール △メチルエチルケトン ◆酢酸エチル ×イソブチルアルコール
◇n-ブチルアルコール *メチルイソブチルケトン +酢酸ブチル

(6) キャニスター内の相対湿度の影響

極性の高い成分の測定ではキャニスター内の水分が分析に影響を与えることが考えられた。そのため相対湿度を変化させた希釈標準ガスをキャニスターで作成して分析を行った。真空にしたキャニスターにブランク水を添

加し、実験室の温度（25℃）でのキャニスター内の相対湿度を100%（140 μ L 添加）、50%（70 μ L）、25%（35 μ L）、0%（無添加）とした。ブランク水添加後、混合標準ガス（1ppm）を18ml 添加し3atm（絶対圧）まで加圧して1ppbの希釈標準ガスを作成して試験を行った。個々のキャニスターによる影響も考えられたため、同一のキャニスターを用いて相対湿度を0~100%まで変化させた試験を4組のキャニスターで行った（図5）。その結果、室内実験ではキャニスター内の相対湿度が低い状態では測定値が大きく低下する成分があることが明らかになった。環境大気の湿度が50%以下となるような試料では、試料の加圧・希釈時にVOCフリー水を添加し、キャニスター内相対湿度を上げる必要があることがわかった。

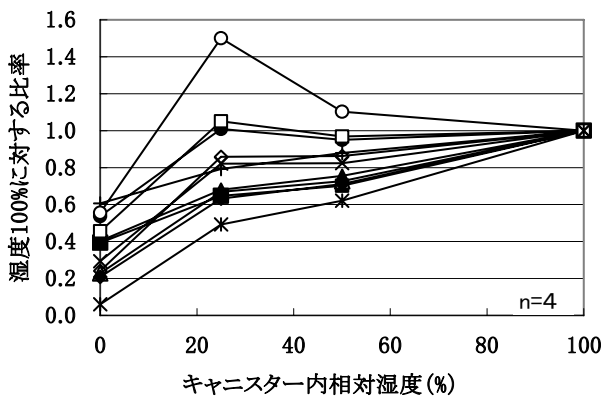


図5 キャニスター内の相対湿度の影響

●イソプロピルアルコール ■アセトン ▲酢酸メチル ○メチル-*t*-ブチルエーテル
 □*n*-プロピルアルコール △メチルエチルケトン ◆酢酸エチル ×イソブチルアルコール
 ◇*n*-ブチルアルコール *メチルイソブチルケトン +酢酸ブチル

(7) 異なる濃縮システムによる測定値の比較

有害大気汚染物質の測定では Entech 社の濃縮装置とともに濃縮機構の異なる Tekmer 社の濃縮装置も全国で汎用されている。本測定法で用いた Entech-7000 は3つの濃縮管（モジュール）を用いて試料の濃縮・脱着を繰り返し、大気試料中の水分、二酸化炭素等を除去してGC/MSに導入する機構となっている。一方、Tekmer社のAutoCanは濃縮管に試料を濃縮した後、MCSと呼ばれるコイル状の金属管を通すことによって水分を除去している。この試料濃縮機構が測定値に与える影響を確認するため、同一の大気試料を双方で分析して比較した。比較試験には平成18年2月に採取した一般環境1地点、道路沿道2地点の計3試料を用いた。検量線作成のための希釈標準ガスも同一のものを使用し、各々の機器で作成した検量線を用いて定量を行った。その結果、多くの成分では両者の値は近似した結果となった（表6）。このうち、メチル-*t*-ブチルエーテルと *n*-ブチルアルコールは大気濃度に差が見られた。メチル-*t*-ブチルエーテルは絶対値の差はそれほど大きくないことから測定精度が悪いのではないと考えられる。一方、*n*-ブチルアルコールは両者に比較的大きな差異が見られた。AutoCanでのブランク測定時に比較的高い *n*-ブチルアルコールのブランクが検出され、その影響を受けていることが一因と考えられる。しかし、AutoCanによる分析はデータ数が少ないことから、今後さらに比較データを蓄積していく必要があると考えられる。

表6 異なる濃縮システムでの測定値の比較

	地点1(一般環境)		地点2(沿道)		地点3(沿道)	
	Entech	AutoCan	Entech	AutoCan	Entech	AutoCan
イソプロピルアルコール	75	55	31	32	11	12
アセトン	16	14	9.1	10	6.0	6.0
酢酸メチル	0.91	0.77	0.39	0.36	0.21	0.33
メチル <i>t</i> -ブチルエーテル	0.05	0.09	0.02	0.06	0.02	0.05
<i>n</i> -プロピルアルコール	6.5	4.6	1.8	1.6	0.64	0.82
メチルエチルケトン	41	32	18	17	9.7	10
酢酸エチル	98	70	42	38	21	21
イソブチルアルコール	3.7	2.2	2.5	2.0	0.99	0.85
<i>n</i> -ブチルアルコール	3.4	1.9	1.6	1.2	1.1	0.55
メチルイソブチルケトン	3.9	3.0	1.4	1.4	1.2	1.0
酢酸ブチル	5.1	4.6	2.0	2.4	1.8	2.2

(μ g/m³)

4 おわりに

含酸素化合物の多くは化学物質排出移動量届出制度 (PRTR 制度) の対象外物質であり、全国的な排出量は把握されていない。また、東京都のように条例による排出量把握が行われていない多くの自治体においても、東京都同様に排出量は大きいことが予想され、VOC 対策を推進していく上では大気中濃度の把握は不可欠と考えられる。

本研究で確立した測定法は全国の有害大気汚染物質モニタリングで使用されているキャニスターによる採取試料と分析システムを活用できる。ただし、排出量の多いメタノールについては濃縮機構の制約から本法が適用できず、環境大気濃度のモニタリングに適応した測定法も開発されていない。

本手法はメタノールの測定法の課題は残るものの、別系統の試料採取を行わずに含酸素化合物の大気中濃度の測定を行うことができるという利点があり、今後広く活用が期待される。

参考文献

- 1) WHO : Guidelines for air quality (1999).
- 2) B. J. Finlayson and J. N. Pitts : Photochemistry of the polluted troposphere. *Science* 192, pp.111-119(1976).
- 3) Roger Atkinson : Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 24A, pp.1-41 (1990).
- 4) Roger Atkinson : Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* 34, pp.2063-2101 (2000).
- 5) William P. L. Carter : Chemical mechanism for VOC reactivity assessment. *Report to California Air Resources Board* (2000).
- 6) 東京都 : 平成 16 年度適正管理化学物質使用量等の集計結果について
http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/tekisei/16jo_ureitop.htm
- 7) 東京都 : 平成 10~15 年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書
- 8) 環境庁環境保健部環境安全課:平成 11 年度化学物質分析法開発調査報告書(その 1)、2000 年 8 月
- 9) N. Ochiai et al : Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions. *J. Environ. Monit.*, 4, pp.879-889(2000).
- 10) 村山等ら : キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の測定における減圧採取法と加圧採取法の比較、環境化学、10、pp.27-34(2000).
- 11) U.S.EPA : TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air collected in specially-prepared canister and analyzed by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS) (1999).