

14. 悪臭物質に関する研究 (第3報)

悪臭物質の測定に対する水分の影響について

坪内 彰 山口 慎一

小玉 博英 安井 新

I 緒 言

現在、悪臭物質の分析方法としては、環境庁告示によりアンモニアを除く7物質、つまりメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、スチレンに関して、すべてガスクロマトグラフ法を採用することになっている。¹⁾²⁾

ところが、ガスクロマトグラフ法においては、液相をコーティングした充填剤を分離カラム用として使用することが多く、再現性の悪化など水分の影響を無視できない。しかし、告示法においては悪臭物質の分析時における水分の影響についてはほとんど考慮されていない。

このような観点から、今回、いおう系悪臭物質およびトリメチルアミンの測定に対する水分の影響について若干の検討を加えたので報告する。

II 実験方法

1. 試 薬

1) 硫化水素標準溶液：製鉄化学製硫化水素ガス50 mlを200 ml注射筒に採取し、別にあらかじめ純水30～50 mlを入れておいた100 mlコック付注射筒に接続し、振りまぜることによってガスを溶解させて標準原液とする。

標準原液2 mlを分取し、残留農薬試験用エチルアルコールにて50 mlにメスアップし、さらに、その5 mlを分取し、残留農薬試験用ベンゼンにて50 mlにメスアップすることにより標準溶液とする。別に、上記エチルアルコールにて同様に操作することにより作製した標準溶液の1～2 mlを正確に分取し、メチレンブルー法³⁾によりその硫化水素含有量を決定する。

2) メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン標準溶液：和光純薬製標準溶液(メチルメルカプタン 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 硫化メチル 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 二硫化メチル 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, トリメチルアミン 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)を残留農薬試験用ベンゼンあるいは残留農薬試験用エチルアルコールにて適宜希釈することにより作製する。

3) 二硫化炭素標準液：メルク社製二硫化炭素1 mlを残留農薬試験用ベンゼンにて100 mlにメスアップし、標準原液とする。さらに、標準原液を上記ベンゼンを用い1000倍に希釈し、標準溶液とする。標準溶液は、その2 mlを正確に分取し、ジエチルアミン銅法⁴⁾によりその二硫化炭素含有量を決定する。

4) いおう系混合標準ガス：製鉄化学製硫化水素ガス2 mlおよびメルク社製二硫化炭素1 μl を1 l真空びん中に注入し、ヘアードライヤーにて加熱、均一化することにより標準原ガスとす

る。標準原ガスの一部をガスタイトシリンジにより分取し、1ℓ真空びんを用いて適宜希釈することにより標準ガスを作製する。標準ガスは使用時においてガスクロマトグラフ法により、その硫化水素及び二硫化炭素濃度を確認する。

- (5) トリメチルアミン標準ガス：和光純薬製30%トリメチルアミン水溶液を高純度窒素ガスでバブリングすることによりトリメチルアミンをマイラーバッグ中に充填し、標準原ガスとする。標準原ガスの一部をガスタイトシリンジにより分取し、1ℓ真空びんを用いて適宜希釈することにより標準ガスを作製する。標準ガスは使用時においてガスクロマトグラフ法により、そのトリメチルアミン濃度を確認する。

2. 器具・装置

- (1) ガスクロマトグラフ：島津 GC-5A

ガスクロマトグラフの分析条件については、本年報中の「悪臭物質実態調査（昭和52年度—その1—）」を参照されたい。

- (2) 分光光度計：日立 101型

- (3) 1ℓ真空びん：島津製、日本クロマト製あるいは中村硝子製のもの

- (4) ガスタイトシリンジ：PRECISION SAMPLING CO. 製あるいはテルモ製のもの

3. 実験方法

- (1) 直接注入法と濃縮管法について

悪臭物質のガスクロマトグラフ分析法には直接注入法と、液体酸素や液体アルゴンなどの冷媒を用いる濃縮管法とがある。ここでは、以下の充填剤をつめた濃縮管を用い、常法に従って回収率などについて検討した。

- 1) いおう系悪臭物質分析用濃縮管充填剤

- a) 1, 2, 3-TCEP 25% on Shimalite (AW-DMCS) 60~80 mesh (以下においてはTCEPと略す)

- b) Shimalite (AW) 60~80 mesh (以下においてはShimaliteと略す)

- c) Glass Beads (AW) 30~60 mesh (以下においてはG.B.-AWと略す)

- 2) トリメチルアミン分析用濃縮管充填剤

Glass Beads (アルカリ洗じょう) 30~60 mesh (以下においてはG.B.-BWと略す)

- (2) 濃縮管法に対する水分の影響について

通常、環境大気中には0.004~4%相当量の水分が含まれており、その水分は濃縮操作時において、ほぼ全量が濃縮管中に固定されると考えられる。たとえば、20℃において相対湿度57.8%の環境大気1ℓを濃縮すると10%の水分が濃縮管中に固定される。固定された水分は、加熱追い出し操作によりガスクロマトグラフに注入され誤差の要因となる。

ここでは、冷媒に浸漬した濃縮管中にマイクロシリンジを用いて、一定量の水分を注入しさらに標準ガスを添加後、加熱追い出し操作を実施することにより水分の影響を検討した。

(3) 水分の影響を除去することについて

水分あるいは水分の影響を完全に除去することは困難であるが、ここでは若干の水分の除去方法について検討した。

1) 煙道排ガス採取時における水分の除去について

図-1 に示すように、長谷川ら⁵⁾が提案している煙道と真空びんの間に12規定硫酸を入れたトラップを設けて、試料ガスを採取することによる水分除去法について検討した。

2) 環境大気中の悪臭物質分析時における水分の除去について

図-2 に示すように真空びんと濃縮管の間に、いおう系悪臭物質についてはMolecular Sieve 3A (1/16 inch)あるいは Silicagel 30-60 mesh を、トリメチルアミンについては試薬1級ソーダ石灰を充填した硬質ガラス製トラップを設置して脱水することについて検討した。

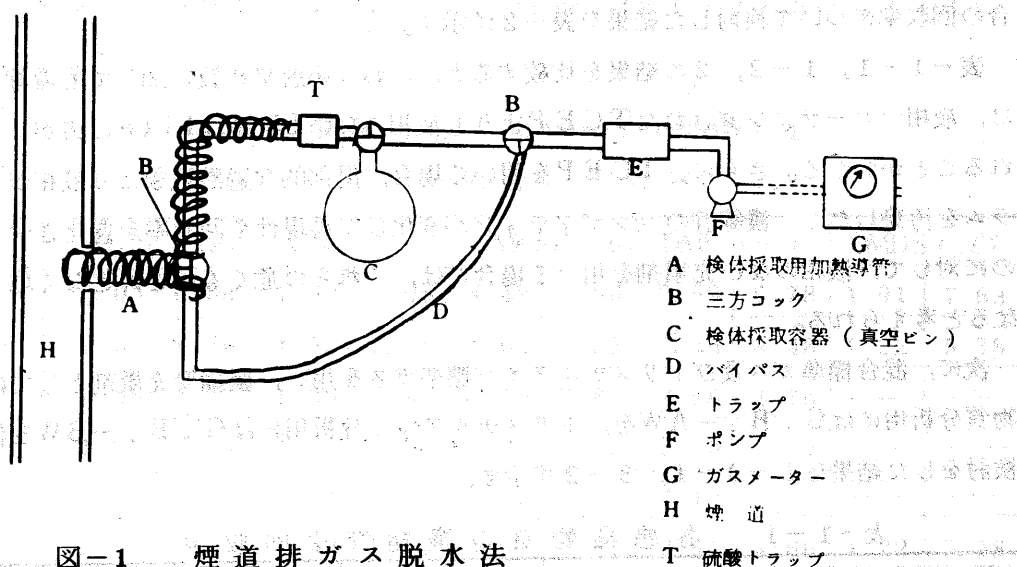


図-1 煙道排ガス脱水法

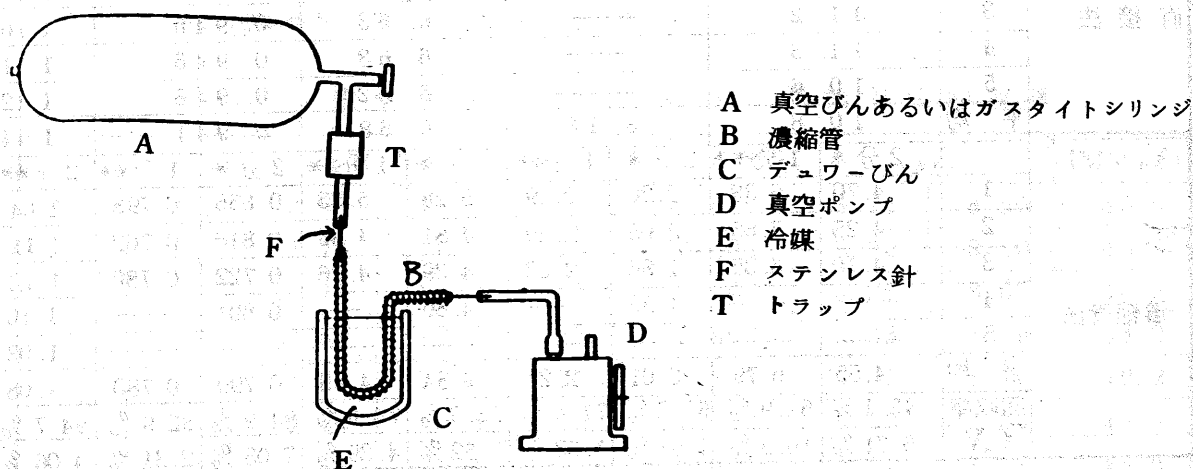


図-2 悪臭物質濃縮時の脱水法

■ 実験結果と考察

1. 直接注入法と濃縮管法について

まず、環境庁告示法にもとづいて各悪臭物質の標準溶液を用いて濃縮管法の回収率について検討した結果を、表-1-1、1-2に示す。これらの表から、標準物資の注入量が多くなるほど回収率が高くなる傾向がみられ、また加熱追い出し操作は2分間で行なうよりも1分間で実施した方がよいことがわかったので以後の実験においては原則として1分間加熱追い出し法により実施した。

表中、悪臭物質名は次のように略記し、以下の図表においても同様に取り扱った。

H_2S (硫化水素), CS_2 (二硫化炭素), $MeSH$ (メチルメルカプタン), DMS (硫化メチル), $DMDS$ (二硫化メチル), TMA (トリメチルアミン)

ついで、いおう系悪臭物質に関して、濃縮管充填剤をTCEPからShimaliteにかえた場合の回収率について検討した結果を表-2に示す。

表-1-1、1-2、2の結果を比較すると、いおう系悪臭物質に関しても濃縮管充填剤としては、液相のコーティングされたTCEPよりも液相のないShimaliteの方がよい回収率が得られることがわかる。さらに、TCEPを用いる場合、局部的な過熱現象より液相が揮散して分離カラムを汚染したり、濃縮管のコンディションが変化して再現性や回収率を悪化させるおそれがあるのに対して、液相のない充填剤を用いる場合には、それらの危ぐもほとんどなく取り扱いも容易になると考えられる。

次に、混合標準ガス及びトリメチルアミン標準ガスを用い、濃縮管充填剤としてはいおう系悪臭物質分析用にはG.B.-AWを、トリメチルアミン分析用にはG.B.-BWを使って回収率の検討をした結果を表-3-1、3-2に示す。

表-1-1 各悪臭物質の濃縮管法回収率

注 入 方 法		H ₂ S(<i>nl</i>)		CS ₂ (<i>nl</i>)		MeSH(<i>nl</i>)		DMS (<i>nl</i>)		TMA(<i>μl</i>)
直 接 法	1	1 0. 3		3. 1 8		6. 5 8		0. 9 3 5		1. 13
	2	1 0. 7		3. 1 8		6. 6 8		0. 9 3 1		1. 18
	3	1 1. 2		—		6. 6 3		0. 9 4 6		1. 16
	4	1 1. 3		—		6. 6 8		0. 9 4 6		1. 11
	5	1 0. 6		—		6. 8 2		0. 9 4 6		1. 12
	平 均	1 0. 8		3. 1 8		6. 6 8		0. 9 4 1		1. 14
濃 縮 管 法		2 分 *	1 分 **	2 分 *	1 分 **	2 分 *	1 分 **	2 分 *	1 分 **	2 分 ***
	1	4. 70	6. 38	2. 20	2. 29	5. 28	5. 23	0. 856	0. 798	1. 04
	2	4. 25	7. 65	2. 05	2. 29	4. 81	4. 86	0. 816	0. 762	1. 12
	3	4. 70	6. 35	1. 86	2. 23	4. 39	4. 86	0. 722	0. 780	1. 12
	4	—	—	1. 92	—	4. 86	—	0. 801	—	1. 10
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	1. 03
	平 均	4. 55	6. 79	2. 01	2. 27	4. 84	4. 98	0. 799	0. 780	1. 08
	回 收 率	42. 1 %	62. 9 %	63. 2 %	71. 4 %	72. 5 %	74. 6 %	84. 9 %	82. 9 %	94. 7 %
	C.V	5. 71 %	10. 9 %	7. 51 %	1. 53 %	7. 52 %	4. 29 %	7. 03 %	2. 31 %	4. 06 %

(註) 濃縮管充填剤はいおう系悪臭物質に対してはTCEP, TMAに対してはG.B.-BWである。

* 約2分間で-183℃から100℃まで昇温 ** 約1分間で-183℃から100℃まで昇温 *** 約2分間で-183℃から150℃まで昇温

表-3-1の結果を表-2と比較してみると、全体的に回収率の向上がみられるが、とくに硫化水素に関してその傾向が著しい。このことについては今後の検討をまたねばならないが、悪臭物質の分析に際して用いる標準品は有機溶剤溶液よりも標準ガスを採用した方が望ましいことを意味していると考えられる。

表-1-2 標準物質の注入量と濃縮管法回収率の関係

	H ₂ S (nl)		CS ₂ (nl)			MeSH (nl)			DMS (nl)		
注 入 量	5.12	10.24	0.96	1.60	3.20	2.69	4.48	8.97	1.73	2.89	5.78
回 収 量	2.38	5.44	0.66	1.16	2.47	1.98	3.36	7.21	1.28	2.18	4.51
回収率(%)	46.5	53.1	68.8	72.5	77.2	73.6	75.0	80.4	74.0	75.4	78.0
平 均(%)	49.8		72.8			76.3			75.8		

(注) 濃縮管充填剤はTCEPであり、追い出し操作は約1分で-183℃から100℃まで昇温した。

表-2 濃縮管充填剤として Shimalite(AW) を用いた場合の回収率

		H ₂ S (nl)		CS ₂ (nl)		MeSH(nl)		DMS (nl)		DMDS (nl)	
注 入 量		3.03	6.06	1.53	3.06	4.48	8.96	2.89	5.78	1.91	7.63
回 収 量	1	2.07	5.26	1.53	2.95	4.04	7.85	2.46	4.48	1.22	5.38
	2	2.09	4.77	1.39	2.82	4.10	7.85	2.58	4.76	—	—
	3	1.95	4.44	1.35	2.99	3.80	7.73	2.50	4.74	—	—
	4	—	—	1.44	—	3.92	—	2.49	—	—	—
	平 均	2.04	4.82	1.43	2.92	3.97	7.81	2.51	4.66	1.22	5.38
量	回収率	67.2%	79.5%	93.5%	95.4%	88.6%	87.2%	86.9%	80.6%	63.9%	70.5%
	C.V	3.71%	8.56%	5.43%	3.04%	3.35%	0.89%	2.04%	3.35%	—	—

(注) 標準物質の注入には標準溶液を用いた。

表-3-1 標準ガスを用いた場合の濃縮管法回収率

		H ₂ S (nl)			CS ₂ (nl)			TMA(nl)
注 入 量		2.85	11.4	28.0	0.819	3.28	8.56	45.6
回 収 量	1	2.75	10.6	24.1	0.808	3.30	8.10	46.3
	2	2.72	10.2	25.8	0.805	3.26	8.67	46.2
	3	2.60	10.2	25.6	0.807	3.33	8.19	44.2
	4	2.59	10.6	25.3	0.789	3.32	8.10	49.2
	5	2.54	10.6	26.2	0.798	3.32	8.33	43.4
	平 均	2.64	10.4	25.4	0.801	3.31	8.28	45.9
	回収率	92.6%	91.2%	90.7%	97.8%	100.9%	96.7%	100.7%
	C.V	3.06%	1.88%	2.81%	0.89%	0.76%	2.58%	4.90%

表-3-2 真空びん法を用いて低温濃縮した場合の回収率

		H ₂ S (nl)		CS ₂ (nl)
注 入 量		1.84	23.7	4.46
回 収 量	1	1.54	22.6	4.21
	2	1.54	21.4	4.31
	3	1.53	26.0	4.76
	4	1.45	23.5	4.36
	5	1.35	23.1	4.30
	平 均	1.48	23.3	4.39
	回 収 率	80.4 %	98.3 %	98.4 %
C.V		5.01 %	6.50 %	4.38 %

2. 濃縮管法に対する水分の影響について

濃縮管法による悪臭分析において水分が影響を及ぼすということは、直接注入法においても同様と考えられるので、ここでは濃縮管法についてのみ検討した。その結果を表-4に示す。表中、いおう系悪臭物質として、硫化水素、二酸化炭素の2成分についてのみ実験したが、二酸化炭素はメチルメルカプタンや硫化メチルと化学的性質が近似しており、これらの悪臭物質をかなり代表しうると考えられる。実験は、水分5~30mgをマイクロシリンジで添加することによって実施したが、1真空びんにおいて、水分10mgは21.5℃における相対湿度52.6%に相当し、また水分19mgは21.5℃における相対湿度100%に相当する。

表からわかるように、水分の存在は、まず測定値に大きなバラツキをもたらす要因となり、とくにトリメチルアミンや硫化水素においてその傾向が著しく、はなはだしい場合には濃縮管中で水分が結氷し、欠測となることさえある。

表-4 濃縮管法に対する水分の影響について

		H ₂ S (nl)						CS ₂ (nl)						TMA(nl)	
水 分 量		10 mg			19 mg			10 mg			19 mg			5 mg	30mg
注 入 量		2.85	11.4	28.0	2.85	11.4	28.0	0.819	3.28	8.56	0.819	3.28	8.56	45.6	45.6
回 収 量	1	2.35	10.3	22.1	*** 欠測	8.56	20.6	0.812	3.03	7.91	*** 欠測	3.16	7.66	38.3	38.2
	2	2.40	8.84	20.9	1.99	8.66	22.7	0.854	3.22	7.22	0.759	3.18	7.86	41.8	41.2
	3	1.67	8.27	20.6	2.00	7.98	19.6	0.825	3.17	7.67	0.797	3.14	7.75	35.5	4.7
	4	2.35	—	—	*** 欠測	—	—	0.787	—	—	*** 欠測	—	—	22.9	18.7
	5	2.15	—	—	—	—	—	0.819	—	—	—	—	—	35.2	33.5
	6	1.83	—	—	—	—	—	0.748	—	—	—	—	—	—	—
	平 均	2.13	9.14	21.2	2.00	8.40	21.0	0.808	3.14	7.60	0.778	3.16	7.76	34.8	27.3
回 収 率*		74.7 %	80.2 %	75.7 %	70.2 %	73.7 %	75.0 %	98.6 %	95.7 %	88.8 %	95.0 %	96.3 %	90.7 %	76.2 %	59.8 %
回 収 率**		80.7 %	87.9 %	83.5 %	75.8 %	80.8 %	82.7 %	100.9 %	94.9 %	91.8 %	97.1 %	95.5 %	93.7 %	75.7 %	59.4 %
C.V		13.2 %	9.35 %	3.06 %	—	3.57 %	6.15 %	4.10 %	2.56 %	3.76 %	—	0.52 %	1.05 %	20.6 %	56.0 %

* 直接法に対する回収率 ** 水分が存在しない場合の濃縮管法に対する回収率

*** 濃縮管中で水分が結氷したため目詰まりし、追い出し操作が不可能のため欠測とした。

3. 水分の影響の除去について

(1) 煙道排ガス中の硫化水素測定時における水分除去法について

段ボール原紙を製造しているB事業場の気体排出口にて、排ガス採取時における水分除去法について検討した結果を表-5に示す。表からわかるように、12規定硫酸によりトラップ後採取した試料の測定結果は、補正2による測定結果及びメチレンブルー法による測定結果とよく一致しており、硫化水素のみの測定を目的とする気体排出口における試料採取方法としては非常にすぐれている。

しかし、現在のところこの硫酸トラップ法は、硫化水素以外のいおう系悪臭物質のサンプリングには適用できない欠点が残されている。

表-5 煙道排ガス採取時における水分除去法について（硫化水素）

測定方法	補正 1*	補正 2**	硫酸トラップ法	メチレンブルー法
測定時刻	14:41～14:44	14:41～14:44	14:33～14:38	14:03～14:25
測定結果	139	120	103	112
	134	115	113	118
	138	119	117	113
	130	112	108	
	—	—	108	—
	—	—	117	—
平均	135	117	111	114

* 当該施設排ガス中の水分量（16.1％）で乾きガス中濃度に補正したもの。

** 試料ガス採取時の外気温度における飽和水蒸気圧で水分補正したもの。

(2) 環境大気中の悪臭物質分析時における水分の除去について

1) いおう系悪臭物質分析時における水分の除去方法について

(a) トラップ中にMolecular Sieve 3A(1/16 inch)を充填した場合

混合標準ガスを用いて検討した結果、Molecular Sieve 3Aは二硫化炭素はほとんど吸着しないが、硫化水素を大部分吸着してしまい、脱水剤としては不適當であった。

(b) トラップ中にSilicagel (60～80 mesh)を充填した場合

混合標準ガスを用いて検討した結果、Silicagelは硫化水素及び二硫化炭素に対して同様な挙動を示した。つまり、回収率のバラツキが著しく大きく、やはり脱水剤としては不適當であった。

(a)、(b)で検討した結果から、現時点ではいおう系悪臭物質分析時における適切な脱水剤は見出されていないが、今後とも水分の影響の除去法については、脱水剤の開発あるいは水分を除去できなくとも影響を受けない分析方法の開発の両面から検討を進めてゆく必要があろう。

2) トリメチルアミン分析時における水分の除去方法について

文献⁶⁾によると、ソーダライムの脱水効率は99 %程度であり、トラップ中にソーダライムを充填して、窒素バブリングによる追い出しをおこなう場合に、濃縮管中には1 mg以下の水分しか捕集されないと考えられ、ガスクロマトグラフ分析時においてはほとんど影響を及ぼさないと思われる。ここで、トリメチルアミン標準ガスを用いて、ソーダライムトラップ使用時の回収率について検討した結果を表-6に示す。表からわかるように、トリメチルアミンの回収率について、ほぼ満足する結果がえられ、以後のトリメチルアミン分析時の脱水剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムよりも取り扱いの容易なソーダライムを使用することにした。

表-6 トリメチルアミンの回収率

注 入 量 (nℓ)	45.6
回 収 量 (nℓ)	36.9
	41.3
	42.4
	39.7
平 均	40.1
回 収 率	87.9 %
C. V	5.96 %

結 語

今回、悪臭物質分析時における水分の影響などについて検討した結果、次の知見をえた。

1. いおう系悪臭物質を濃縮管法により分析する場合、濃縮管充填剤は液相のコーティングされた充填剤より液相のないShimalite (AW)やGlass Beads (AW)の方が適当である。
2. 濃縮管法による悪臭物質の検量線の作成時には、標準溶液を用いるよりも標準ガスを用いる方が、回収率についての検討結果などから、より適当であろう。
3. いおう系悪臭物質及びトリメチルアミンを濃縮管法により分析する場合に、水分の存在は再現性の悪化や回収率の低下をもたらす、とくにトリメチルアミンや硫化水素においてその影響が著しい。
4. 煙道排ガス中の硫化水素測定時には、12規定硫酸トラップを用いる脱水法が非常に有効であるが、煙道における他のいおう系悪臭物質の測定時及び環境大気中の硫化水素を含むいおう系悪臭物質の測定時には、適切な脱水方法は見出されていず、今後の課題としたい。
5. トリメチルアミンの測定時には、濃縮管の直前にソーダライム充填トラップを設置することにより水分を除去することができる。
6. 分析操作上から、水分の影響を最小限にとどめる方法としては、濃縮管よりの加熱追い出し時において、100℃程度に昇温後、約1分で窒素ガス流路を切りかえたのち、濃縮管を取りはずし、分析系路外において充分に空焼き (エージング) をして水分を追い出すことが有効であろう。

V 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、いろいろと貴重な御助言をいただいた(財)日本環境衛生センターの長谷川 隆氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境庁告示第9号(昭和47年5月)
- 2) 環境庁告示第47号(昭和51年9月)
- 3) JIS K 0108 (1967)
- 4) 昭和51年度有害物質追加設定調査報告書, 福井県, 昭和52年3月
- 5) 長谷川 隆氏との私信
- 6) 実験化学講座 2, 13, 日本化学会(丸善)