

悪臭物質の採取方法に関する研究

第1報 トリメチルアミンとイオウ化合物の採取
容器内における安定性

Studies on sampling methods of odor materials in
atmospher 1. Stability of trimethyl amine and sulfur
compounds in sampler

竹 内 教 文* 長谷川 隆* 石 黒 智 彦*
永 田 好 男* 重 田 芳 廣*

Norihumi Takeuchi, Takashi Hasegawa, Tomohiko Ishiguro,
Yoshio Nagata and Yoshihiro Shigeta

はじめに

悪臭物質は、化学的に活性で、経時的に不安定な物質が多く、環境大気においてはごく微量で存在している場合が多い。

そこで試料採取方法として、真空ビン、注射器、プラスチックバッグなどの容器を用いる採取方法をとる場合、とくに被検成分の吸着、変化、反応等の各現象を十分考慮して適切な採取条件を選ぶ必要があると考えられる。

これらの採取容器内における悪臭物質の安定性に関する報告は、大気汚染物質関係のものと比較して、きわめて少ないのが現状である。

そこで本実験で、容器材質、雰囲気ガス、試料の濃度、および時間の変化による悪臭物質の安定性を調べた結果、いくつかの知見が得られたのでここに報告する。

標準試料の調製方法と分析方法

1) トリメチルアミン

トリメチルアミン水溶液(30%) 30 μ lを、5 lの窒素ガスを満たしたポリプロピレンバッグに注入後、加温し気化させて試料ガスを作った。この試料ガスをガスクロマトグラフを用いて、あらかじめ濃度検定を経時的に行い、標準試料濃度とした。

その後、ただちに標準試料の入ったポリプロピレンバッグを各採取容器(硬質すり合わせ注射器、パイレックス製注射器、パイレックス製すりなし注射器〔図中ではスペシャルシリンジと表記してある〕、ポリプロピレン

袋)に連結し、袋中の標準試料を採取容器におし出し移行したものを分析に用いた。

このように調製された採取容器中の標準試料について、ガスクロマト法によって経時変化を測定した。

なお、ガスクロマト分析は、ハミルトン製ガスタイトシリンジを用いて数mlの試料を採取し、直接ガスクロマトグラフに注入してトリメチルアミンの濃度を測定した。分析条件は下記のとおりである。

ガスクロマトグラフ; 日電バリアン 2700 型
検出器; 熱イオン化検出器(AFID) 水素炎イオン化検出器(FID)

カラム; クロムソルブ 103 80~100メッシュ
1/8インチ×2m ステンレスカラム

カラム温度; 150℃

検出器温度; 200℃

キャリアーガスN₂ 流速; 20 ml/分

水素流速; 30 ml/分 } FID

空気流速; 300 ml/分

水素流速; 43 ml/分 } AFID

空気流速; 177 ml/分

2) イオウ化合物

注射器に硫化水素およびメチルメルカプタンを各1 ml採取し、これをそれぞれ窒素ガスを満たした1 lのガラス容器に注入した。

また、ジメチルサルファイド、エチルメルカプタン、ジエチルサルファイド、ジメチルジサルファイドをマイクロシリンジで、それぞれ3.3 μ l, 3.3 μ l, 4.8 μ l, 4.0 μ l採取し、窒素ガスを満たした1 lのガラス容器に注入した後加温気化させ、約1,000 ppmの標準ガスを作製した。

この約1,000 ppmの標準ガスの一定量を、適時窒素

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課

Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center.

ガス、空気および川崎の大気等の3種をバランスガスとして、100 Lのマイラーバッグ中に入れ標準ガスと混合希釈して用いた。

このように調製されたマイラーバッグ中の試料ガスを、あらかじめガスクロマトグラフを用いて濃度検定を行い、これを標準試料とする。その後、ただちにこれを採取容器に移行して、経時的にガスクロマトグラフを用いて被検成分の濃度変化を測定した。

これらイオウ化合物の分析は官報告示第9号に基づいて行った。

結果と考察

1) トリメチルアミンの保有性

濃度約 300 ppm のトリメチルアミンの標準ガスの保有性はポリプロピレンバッグ内では比較的高く、20時間を経過した時点で80%の保有率を示した。

これに対して、各種注射器(パイレックス製注射器、硬質すり合わせ注射器、硬質封印すり合わせ注射器、パイレックス製すりなし注射器)中での保有性は低く、20時間を経過した時点で50%以下の保有率であった。このうちで最も保有率の高かったものは、内筒と外筒との間のもれを防ぐために、シールテープで封印した注射器であった。これらことから注射器の保有率の悪い原因としては、注射器のすり合わせ部分からの試料のもれ、注射器すり合わせ部分への吸着が考えられた。

以上の結果から、トリメチルアミンの採取には注射器は不適當であり、ポリプロピレンバッグ等のプラスチックバッグの方が優れていると考えられた。なお、本実験は、高濃度でかつ保有条件もよいときのデータであるので、今後低濃度で保存条件を悪くした実験を行う必要がある。

2) イオウ化合物の保有性

1.3 ppmの硫化水素標準ガス(バランスガス窒素)を用いて、ポリプロピレンバッグと各種注射器(パイレックス製注射器、硬質すり合わせ注射器、パイレックス製すりなし注射器)の安定性を調べた結果、ポリプロピレンバッグは20時間経過した時点で72%の保有率を示した。これに対して、各種注射器はこの時間を経過した時点で硫化水素を検出することができず、採取容器として不適當であることがわかった。

注射器の材質としては、パイレックスガラスの方が硬質ガラスと較べて良好な成績を示した。

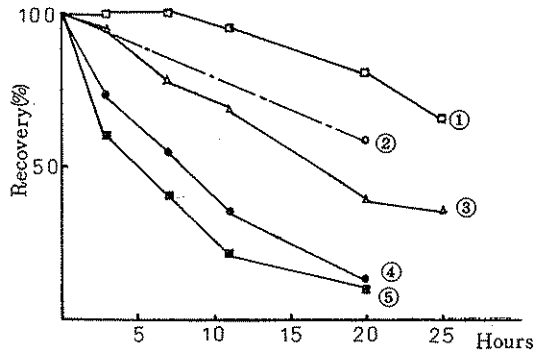


Fig. 1 Persistence of $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in samplers (Dilution gas: N_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: 300ppm)

- ① Polypropylene bag ② Closed hard glass syringe
- ③ Special pyrex glass syringe
- ④ Hard glass syringe ⑤ Pyrex glass syringe

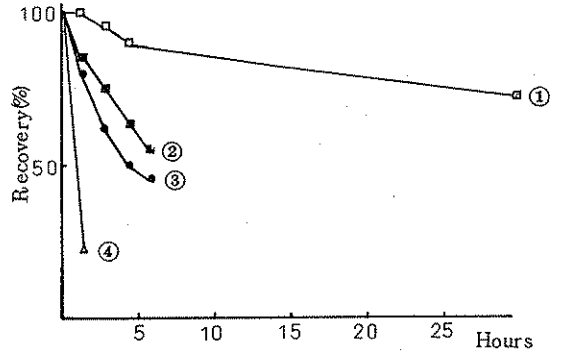


Fig. 2 Persistence of hydrogen sulfide (Dilution N_2 , hydrogen sulfide: 1.4ppm)

- ① Polypropylene bag ② Pyrex glass syringe
- ③ Hard glass syringe ④ Special pyrex glass syringe

また、塩酸処理した1 L硬質ガラス容器と200 mlの硬質ガラス注射器に、バランスガスとして乾燥空気を満たし、この中に500 ppbのイオウ化合物(硫化水素、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ジメチルサルファイド)を混合してその保有性を調べた。

その結果、注射器に比較して1 Lの硬質ガラスはきわめて良好な保有性を示し、65時間後におけるイオウ化合物の保有率はすべてがおおむね70%以上であった。

またバランスガスとしては窒素ガスが安定であり、空気の場合にはイオウ化合物の空気酸化が起こるためか、その保有率は悪かった。

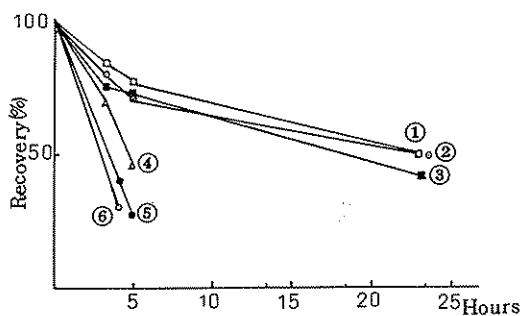


Fig. 3 Persistence of sulfur compounds in hard glass syringe (Dilution gas: air, sulfur compounds: 500ppb)

① $(C_2H_5)_2S$ ② $(CH_3)_2S_2$ ③ $(CH_3)_2S$
④ CH_3SH ⑤ C_2H_5SH ⑥ H_2S

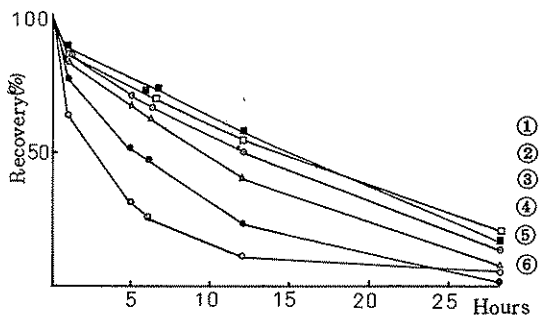


Fig. 4 Persistence of sulfur compounds in hard glass syringe (Dilution gas: N_2 , sulfur compounds: 500ppb)

① $(C_2H_5)_2S$ ② $(CH_3)_2S$ ③ $(CH_3)_2S_2$
④ CH_3SH ⑤ H_2S ⑥ C_2H_5SH

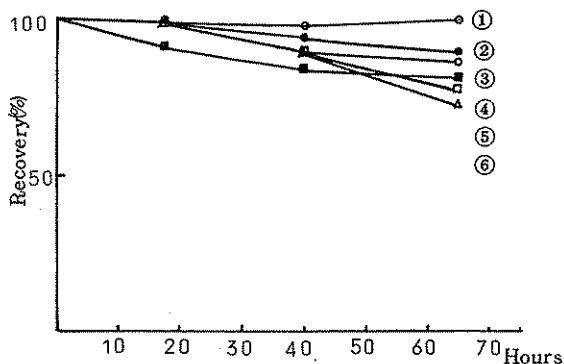


Fig. 5 Persistence of sulfur compounds in hard glass bottle (Dilution gas: N_2 ; Sulfur compounds: 500ppb)

① $(CH_3)_2S_2$ ② C_2H_5SH ③ H_2S
④ $(CH_3)_2S$ ⑤ $(C_2H_5)_2S$ ⑥ CH_3SH

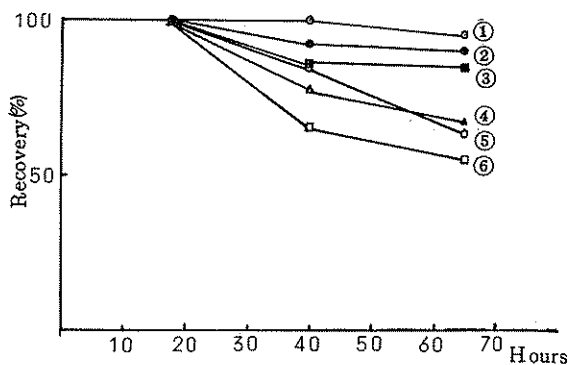


Fig. 6 Persistence of sulfur compounds in hard glass bottle (Dilution gas: air, sulfur compounds: 500ppb)

① $(CH_3)_2S_2$ ② C_2H_5SH ③ $(CH_3)_2S$
④ CH_3SH ⑤ H_2S ⑥ $(C_2H_5)_2S$

次に、川崎の大気をバランスガスとして、ppbレベルの標準混合ガス(硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイド)をリン酸処理ガラス容器、プラスチックバッグおよび金属製バッグ(アルミバッグ)に調製してその保有性を調べた結果、アルミバッグは試料ガスの減衰がいちじるしく、減衰と同時にクロマトグラム上に二硫化炭素であると思われる成分の増加がみられたので、採取容器としては不適當であると思われた。

採取容器として良好な成績を示したものは、テトラバッグおよびリン酸処理のガラス容器であり、20時間後の保有率が80%以上であった。また、マイラーバッグでもかなりの保有性を示したが、テトラバッグおよびリン酸処理ガラス容器に比較して、標準試料の減少とともに二硫化炭素と考えられる物質の増加が多くみられた。

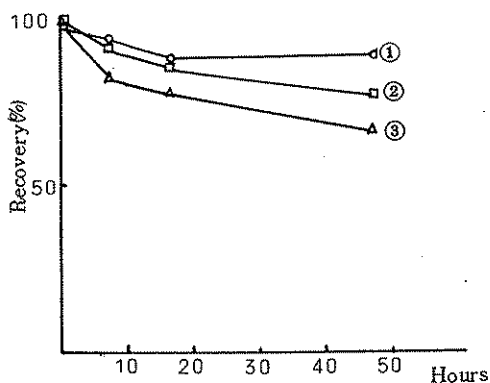


Fig. 7 Persistence of sulfur compounds in glass bottle (Dilution gas: air)

① H_2S : 15ppb ② $(CH_3)_2S$: 4ppb ③ CH_3SH : 3ppb

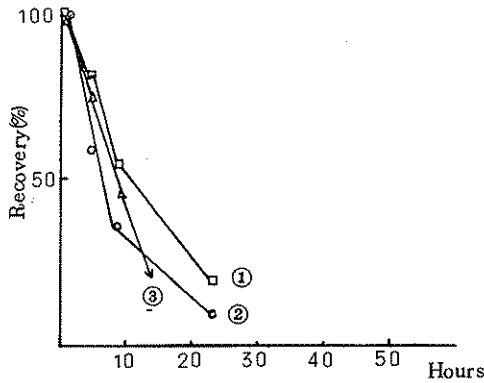


Fig. 8 Persistence of sulfur compounds in aluminum bag (Dilution gas: air)

① (CH₃)₂S: 4ppb ② H₂S: 15ppb ③ CH₃SH: 3ppb

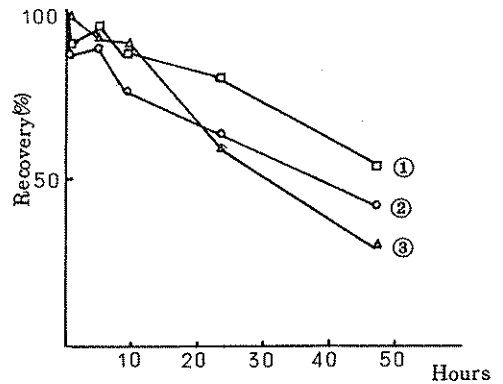


Fig. 11 Persistence of sulfur compounds in polypropylene bag (Dilution gas: air)

① (CH₃)₂S: 4ppb ② H₂S: 15ppb ③ CH₃SH: 3ppb

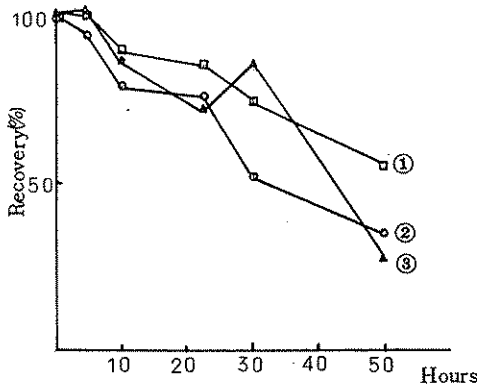


Fig. 9 Persistence of sulfur compounds in Maylar bag (Dilution gas: air)

① (CH₃)₂S: 4ppb ② H₂S: 15ppb ③ CH₃SH: 3ppb

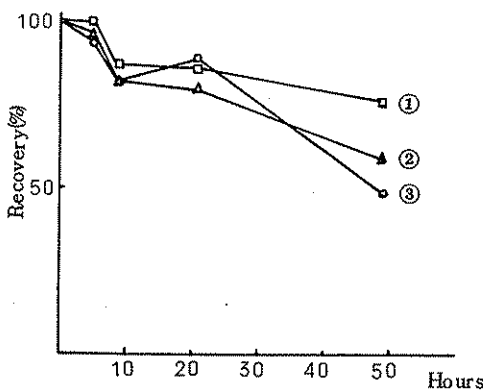


Fig. 10 Persistence of sulfur compounds in Tedlar bag (Dilution gas: air)

① (CH₃)₂S: 3ppb ② CH₃SH: 4ppb ③ H₂S: 15ppb

結 語

トリメチルアミン、硫化水素などの代表的悪臭物質について試料の安定性に関する種々の実験を行い、テドラバッグ等のプラスチックバッグあるいは、処理ガラス容器が臭気捕集容器として優れている結果を得た。

しかし、結論をだすにはまだ多くの課題があるので、検討を重ねていきたい。

引用文献

- (1) 大平俊男・石黒辰吉・小山 功・小林温子・岩崎好陽・福島 悠；悪臭の評価，147～163，東京都公害研究所大気部，1972
- (2) 西田耕之助・森田常夫・安藤忠男；臭気度測定装置について(Ⅲ)，悪臭の研究 12 (10) 27～40, 1973
- (3) 環境庁告示第九号，官報第 13628 号 6～12, 1972

Summary

The sampling apparatus such as glass bottles, glass syringes and plastic bags are being used commonly in field surveys of odor and gas in atmosphere. In order to establish standard apparatus, the experiments were conducted to seek for the sampling apparatus which keep

odorants unvariably prior to analysis. Trimethyl amine and sulfur compounds were used as testing samples.

The testing samples, which were vaporized in Maylar bags, were transferred to each different sampling apparatus. Then the concentration of the testing materials in each apparatus were analysed by gas chromatograph. The persistences of these odorants in glass bottles and plastic bags were shown to be better than in

syringes.

Persistence efficiency of trimethyl amine was about 80% in polypropylene bag after 20 hours, whereas about 50% in glass syringe. When the sulfur compound gases in the concentration of 500 ppb put into the sampling apparatus, tetra bag and hard glass bottle kept more than 80 percent of initial concentration and glass syringe under 50 percent after 20 hours.