

悪臭物質の採取方法に関する研究

第2報 光照射によるテドラーバッグ中の生成物について

Studies on sampling methods of odor materials in atmosphere.

2. Notes on materials produced in Tedlar bags by the photochemical reaction

長谷川 隆* 石黒 智彦*
永田 好男* 竹内 教文*

Takashi Hasegawa, Tomohiko Ishiguro,
Yoshio Nagata and Norihumi Takeuchi

1 はじめに

著者らは、環境大気について移動用光化学スモッグチャンパーを用いて、人工的な光化学発生条件下での炭化水素類の変化や二次汚染物質の生成等調査しているが、紫外線照射した試料をテドラーバッグで採取し、ガスクロマトグラフ（以下 GC とする）分析を行ったところ、挙動不明な成分が現われた。

また、テドラーバッグで試料を採取した後、分析時までの保存において、運搬するときバッグが日光にさらされたり、バッグを遮光してもとくに夏期の場合外気温が高く、バッグ中温度が上昇すると上記と同様に、挙動不明な成分が現われた。そこで GC 法とガスクロマトグラフ質量分析（以下 GC-MS とする）法、および官能試験法を用いて、挙動不明な成分を同定することを目的として本実験を行った。

2 器具および装置

2-1 器具

テドラーバッグ：サンエー工業より購入した 20L, 3L テドラーバッグを使用した。

2-2 装置

GC：島津製ガスクロマトグラフ GC-4 BMPF 型を使用した。

GC-MS：島津製 LKB-9000型を使用した。

試料濃縮管：図1に示す試料濃縮管で、濃縮管の中に

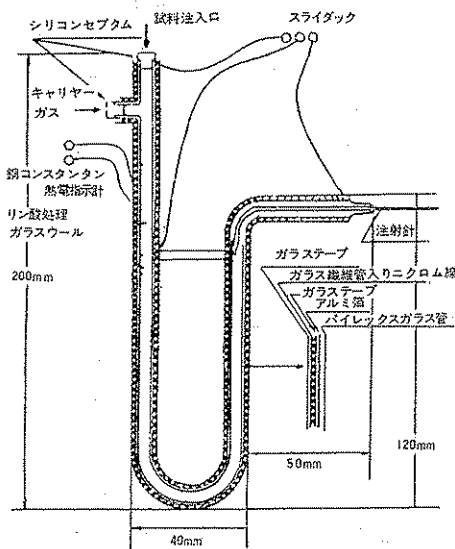


図1 試料濃縮管

は、カラム充てん剤と同種の25%アピエゾングリースL、クロモソルブW, AW, DMCS 処理、80~100メッシュを充てんして使用した。

3 測定操作

3-1 試料調製と未知成分の確認方法

テドラーバッグ中に含まれる未知物質と、日光照射による出現成分の確認を次のような操作で行った。

(1) あらかじめ空試験を行った純窒素ガス（純度 99.999%）を20L テドラーバッグに充てんした後、ただちに GC 分析を行い、テドラーバッグのバックグラウンドを調べた。

* 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

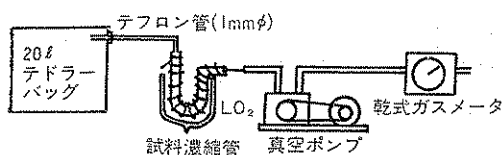


図2 試料濃縮方法の概略図

(2) (1) で調製したテドラーバッグを、1時間30分日光照射 (34°C) した後、GC 分析、GC-MS 分析および官能試験を行い、テドラーバッグから発生する未知成分と臭気を測定した。

3-2 GC 法による未知成分分析方法

3-1 で調製した試料を 図2 に示す装置によって、液体酸素で冷却された試料濃縮管に、毎分300mlの吸引速度で被検成分を1 l 採取濃縮する。被検成分を捕集した試料濃縮管と、液体酸素で冷却した状態で GC に接続する。その後キャリヤガスの流量が安定し、かつ検出器の応答のないことを確認した後、試料濃縮管の温度を -183°C ~ 200°C まで約2分間で加熱昇温させ、被検成分を GC に算入する。

なおここで用いた分析条件は、次のとおりである。

GC 分析条件

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

カラム：ステンレス製 3 mmφ × 6 m

充てん剤：25%アピエゾングリース L クロモソルブ

W, AW, DMCS 処理80~100メッシュ

カラム温度：50°C ~ 200°C 8°C/分昇温

検出器温度：250°C

試料導入口温度：250°C

キャリヤガス：窒素ガス50ml/分

3-3 GC-MS 法による未知成分分析方法

3-1 で調製した試料を塩化カルシウムとソーダライムで脱水脱炭酸後、液体酸素で冷却された試料濃縮管に低温濃縮する。その後3-2と同様の操作で GC-MS に試料を導入し、次の分析条件で未知成分の同定を行った。

GC-MS 分析条件

検出器：全イオン化検出器 (TIC)

カラム：ガラス製 3 mmφ × 3 m

充てん剤：25%アピエゾングリース L

クロモソルブ W, AW, DMCS 処理, 80~100メッシュ

カラム温度：50°C で5分間放置後、200°C まで10°C/分昇温

セパレータ温度：270°C

イオン源温度：290°C

加速電圧：3.5kV

イオン化電圧70eV

トラップ電流：60μA

キャリヤガス：ヘリウム30ml/分

3-4 臭気濃度の測定

三点比較式におい袋法によった。

4 結果および考察

純窒素ガスをテドラーバッグに充てんし、直ちに GC 分析を行った結果、ベンゼン・トルエン・キシレンなどの芳香族炭化水素とフェノールが検出された。ベンゼン・トルエン・キシレンなどは、純窒素ガスからも同程度の濃度で検出されていることから、テドラーバッグから発生したものは考えられなかったが、フェノールはテドラーバッグに由来するものと考えられた。

次にテドラーバッグに窒素ガスを充てんした試料を1

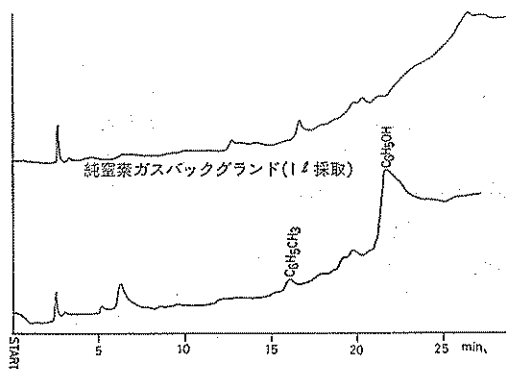


図3 日光照射前純窒素ガスを充てん後のテドラーバッグのバックグラウンド (テドラーバッグ20 l 中1 l の採取)

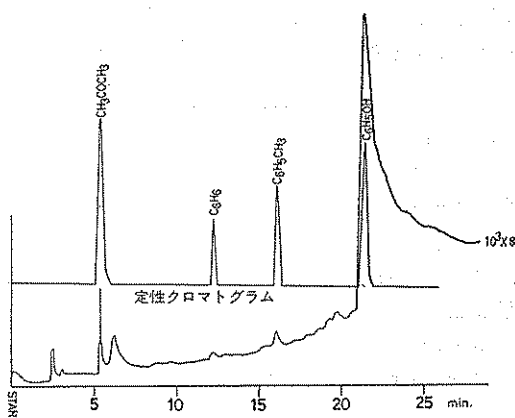


図4 日光照射後1時間30分後のテドラーバッグのバックグラウンド (テドラーバッグ20 l 中の1 l 採取)

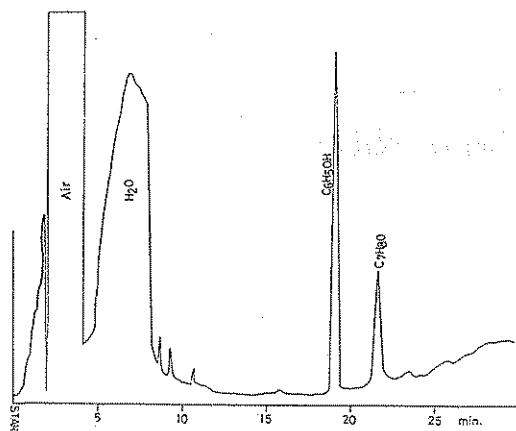


図 5 ガスクロマトグラフ質量分析テドラーバッグ中の不純物の分析 (20l 採取)

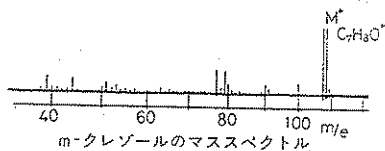
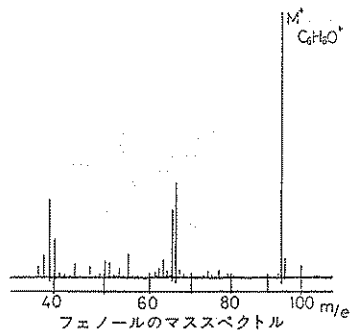


図 6 フェノールおよび m-クレゾールのマススペクトル

時間30分、屋外で日光照射し、GC法、GC-MS法および官能試験法で分析を行った。この結果、図4から明らかなようにフェノールが増加することがわかり、また官能試験法でも臭気濃度が、日光照射前に比べ、数倍~30倍程度増加する傾向が認められ、臭気の質も青インク臭

(フェノールの特有な臭)と判定された。このことはテドラーバッグに試料ガスを入れて、数時間放置すると、テドラーバッグ内面に付着した不純物からフェノールが脱離することを示唆するものであり、この原因は紫外線照射による脱離現象か、温度上昇によるのが原因かは、この実験では判定できなかった。GC-MS法で同様に日光照射した試料を分析した結果、多量の水とフェノール、m-クレゾールが同定された(図5)。このマススペクトルを図6に示す。

本実験から日光照射によって増加するフェノールは、スモッグチャンバー実験で挙動不明な成分とGCの保持時間が一致し、またチャンバーからバッグ等を使用せず、直接試料濃縮管に低温濃縮してGC分析を行ったところ、挙動不明の成分が検出されなかったことから、環境大気中の光化学反応によって生成した2次物質ではないことが判明した。

5 結 語

環境大気中の ppb オーダの極微量揮発性有機物成分の定量を行う場合、試料採取バッグ中での試料の安定性や、バッグ中に含まれる不純物の影響を十分考慮して行わなければならない。

著者らの実験の結果テドラーバッグのロットによっては、ベンゼン・トルエン等の芳香族炭化水素・MEKなどのケトン類がとくに多量に検出されることを知った。使用にあたっては、事前にテドラーバッグのバックグラウンドを調べる必要があることを指摘したい。

Summary

Tedlar bags are generally employed for the procurement of samples of air pollutants and odorants in ambient air. When the photochemical reaction was examined under experimental conditions in a movable smog chamber, certain unknown chemicals evolved and were detected from samples of air kept in new Tedlar bags. They were identified as phenol and m-cresol by GC-MS and GC methods. It was concluded that the chemicals probably arose while Tedlar bags were exposed to sunshine and heated to a temperature about 40°C.