

# GC-MS 法による下水臭とし尿臭の分析： ポーラス ポリマービーズによる常温吸着法の応用

Analysis of organic compounds (odorants) from a sewage treatment plant and a nightsoil treatment plant by GC-MS: An application of the adsorption method using porous polymer beads

石 黒 智 彦\* 長 谷 川 隆\* 重 田 芳 広\*

Tomohiko Ishiguro, Takashi Hasegawa and Yoshihiro Shigeta

## 1 緒 言

一般に大気中の悪臭成分の分析方法としては、低温濃縮法によって試料ガスを捕集し、GC、GC-MS 法で分析する手法が多用されている<sup>1)2)</sup>。冷媒として液体酸素を用いる低温濃縮法は、低沸点成分の濃縮に最適であるが、試料ガス中の水や炭酸ガスも同時に捕集されるため、脱水脱炭酸過程を必要としている。

この過程で十分な脱水脱炭酸が行えないと、GC-MS を適用する場合、これらの成分が MS 系に入るため、分析管の真空度が低下し、マススペクトルを得ることはできない。最近開発されたポーラスポリマービーズによる常温吸着法<sup>3)</sup>は、水や炭酸ガスの保持時間が、有機成分のそれより極端に短いいため、脱水脱炭酸剤を使用しなくても水や炭酸ガスを除去でき、冷媒を用いることなく簡便に試料ガスを濃縮できることが特徴である。

そこで著者らは、ポーラスポリマービーズ(ポラパック Q)の特徴と、加藤らが開発した常温吸着法による GC 分析法<sup>4)</sup>を利用して、下水道臭気およびし尿臭気を GC-MS 分析し、種々の臭気成分が同定できたので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 装置および器具

GC-MS: 島津製 LKB 9000型 GC-MS を使用し、この装置に試料濃縮管が接続できるようにキャリアーガス流路を変更した。またキャリアーガス中の不純物を除去

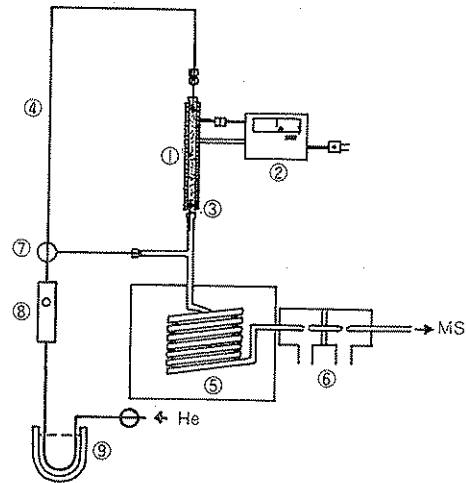


図 1 試料導入系統図

- ① 試料濃縮管と加熱炉, ② 発振式指示調節温度計, ③ ステンレス針, ④ テフロン管, ⑤ カラムとカラム槽, ⑥ リハーゲ型ジェットセパレーター, ⑦ 三方コック, ⑧ フローメータ, ⑨ 不純物除去トラップ

するため、液体酸素または、液体窒素で冷却したモレキュラシーブ充てん管 (3 mmφ×30cm) をキャリアーガス流路に取り付けた。これを図 1 に示す。

試料濃縮管と加熱装置: 試料濃縮管は、注射針を取り付けることができるバイレックスガラス管 (4 mmφ×15 cm) を使用し、この中にアセトン洗浄の後、減圧乾燥したポラパック Q (40~60メッシュ) を充てんした。このように作製した試料濃縮管は、250°C に加熱し毎分 100ml の窒素ガスを送りながら、充てん剤に含まれる不純物を取り除いた後に使用した。また試料追い出しのための加熱炉は、ニクロム線をガラス繊維管に入れ、濃縮

\* 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

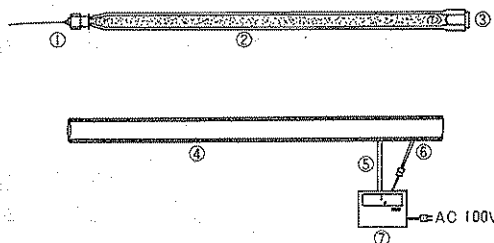


図2 試料濃縮管と加熱炉

- ① 注射針           ④ 加熱炉  
② 試料濃縮管      ⑤ 熱電対  
③ シリコン栓      ⑥ ニクロム線

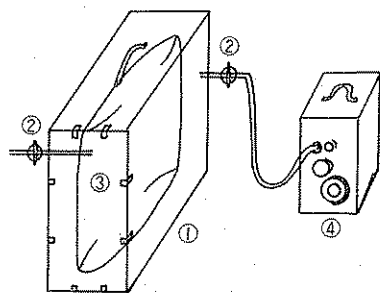


図3 試料採取方法

- ① アクリル製試料採集器   ⑨ テドラーバッグ  
② テフロンコック       ④ ハンディサンプラー

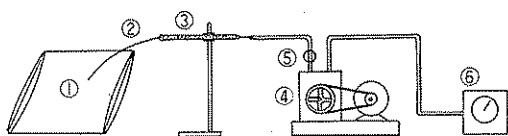


図4 試料ガス濃縮システム

- ① テドラーバッグ       ④ 真空ポンプ  
② テフロン管       ⑤ ニドルバルブ  
③ 試料濃縮管       ⑥ 乾式流量計

管に密着するようにたばね、その温度制御には銅—コンスタンタン熱電対と発振式指示調節温度計を使用した。これらを図2に示す。

試料採取器具：20l のテドラーバッグ（サンエー工業製）とこれを入れるアクリル樹脂容器（高さ50cm，横幅55cm，縦幅30cm）およびダイヤフラム式吸引ポンプを使用した。

### 2-2 試料採取方法

図3に示すようにテドラーバッグをアクリル樹脂容器に入れ、ダイヤフラム式吸引ポンプで容器内を減圧にすることによって試料ガスをバッグに採取する。

### 2-3 試料濃縮方法

テドラーバッグに採取した試料のうち、約1l を試料濃縮管に毎分200ml の速度で通して試料ガス中の成分を吸着、濃縮する。この濃縮装置を図4に示す。

### 2-4 分析方法

臭気成分を捕集した試料濃縮管を図1に示すようにGC-MS に接続し、GC-MS のキャリアーガスセパレータのバルブを閉じ約10分間、キャリアーガスを濃縮管に通して濃縮管中に捕集された空気、水、炭酸ガスを追い出す。その後キャリアーガスセパレータのバルブをやや開き、試料濃縮管を30°C から200°C まで約5分間で加熱昇温させ、臭気成分をGC-MS に導入する。なお試料濃縮管を加熱している約5分間の間、試料濃縮管に若干、残留している空気、水、炭酸ガスがGC-MS に導入されるので、トータルイオンコレクター（以下TIC）の応答量によって、セパレータのバルブを開閉し、水が、カラムから溶出した後、バルブを全開にして臭気成分のGC-MS 分析を行う。

### 2-5 GC-MS 分析の条件

カラム：25%アピエゾン，グリースL（担体クロモソルブW，AW，DMCS 処理，80~100メッシュ）を長さ3m，内径3mm のガラスカラムに充てん。

カラム温度：50°C で5分間放置後、200°C まで10°C/分で昇温分析。

試料注入口温度：250°C

セパレータ温度：270°C

キャリアーガス：ヘリウムガス28ml/分

チャートスピード：10mm/分

検出器：TIC

イオン源温度：290°C

トラップ電流：60 $\mu$ A

加速電圧：3.5KV

スキャンスピード：7

UV レコーダチャートスピード：10cm/sec

## 3 結果および考察

### 3-1 水分と炭酸ガスの影響

臭気成分の吸着に用いたポラパックQは、水分と炭酸ガスの保持時間が小さいため大半の水分、炭酸ガスは、濃縮管を通過し捕集されにくい若干は吸着される。

そこで、この影響によってMS系の真空度が低下するのを防ぐため、試料濃縮管をGC-MSに接続した後、セパレータのバルブを閉じ約10分間、試料濃縮管にキャリアーガスを流すことによって、この影響が少なくなることがわかった。しかしながら、長時間この状態を続けるとキャリアーガスに含まれる不純物が捕集されるので、この影響を防ぐために試料濃縮管の直前に液体酸素、または液体窒素で冷却したモレキュラシーブ5Aトラップ（ステンレス4mm $\phi$ ×30cm）を置いて不純物を

除去した。

### 3-2 下水道臭気の分析

下水道処理場の曝気槽、水面30cm 付近の臭気を GC-MS 分析した結果、得られた TIC によるクロマトグラムを図5に示し、そのピーク番号に対応する同定成分を表1にまとめた。

この結果、15成分が同定でき、トルエンなどの炭化水素や、クロロホルム、4塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素が主体であった。これらの物質は、溶剤臭に合致するものと考えられる。またここで検出されたフェノール、クレゾールは、テドラーバッグから発生する成分であり、下水道臭気由来のもの



図5 下水道処理場曝気槽から発生する臭気のクロマトグラム

ではない。

なお代表成分のマススペクトルは、図6に示すとおりである。

### 3-3 し尿臭気分析

し尿処理場スクリーン槽脱臭前の排ガスを GC-MS 分析した結果、得られた TIC によるクロマトグラムを図7に示し、そのピーク番号に対応する同定成分を表2にまとめた。

この結果、12成分が同定でき、多量のメチルメルカプタン、ジメチルサルファイドとベンゼン、trans-1, 2-ジクロルエタンおよびトリクロルエチレンなどが主成分であり代表成分のマススペクトルは図8に示した。これら検出成分のうち、多量に検出されかつおのの閾値の低いメチルメルカプタンとジメチルサルファイドが、し尿臭に関与するものと考えられた。なおし尿臭の代表成分としてその他、硫化水素やアンモニアがあげられるが、硫化水素は、ポラパックQの保持時間が短いため捕集されにくく、かつ空気、水、炭酸ガスとピークが重なるため検出はできなかった。またアンモニアなどの塩基性成分は、この分析条件では測定できない。

### ま と め

ここで示した実施例と検出物質から本法は、とくにイ

表1 下水道処理場曝気槽排風塔

ピーク番号	質量数	成分名 (構造式)	ピーク番号	質量数	成分名 (構造式)
1		酸素、窒素、水、炭酸ガス、アルゴン	16	106	不明(脂肪族炭化水素?)
2	58	n-ブタン			キシレン
3	136	トリクロロモノフルオロメタン	17		不明(脂肪族炭化水素?)
	72	n-ペンタン	18	94	フェノール(ブランク)
	84	ジクロルメタン	19	94	フェノール(ブランク)
	186	1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロメタン(フレオン113)	20		不明(脂肪族炭化水素?)
4		不明	21		不明
5	96	ジクロルエチレン	22		不明
6	118	クロロホルム	23	108	クレゾール(ブランク)
7	132	ジクロルエタン			
8	152	四塩化炭素			
	78	ベンゼン			
9		不明			
10	130	トリクロルエチレン			
11		不明			
12		不明			
13	92	トルエン			
14	164	テトラクロルエチレン			
15		不明			
	106	エチルベンゼン			

表 2 し尿処理場スクリーン槽脱臭塔前

ピーク No.	質量数	成分名 (構造式)
1		酸素, 窒素, 水, 炭酸ガス, アルゴン
2	48	メチルメルカプタン
3	58	アセトン
4	62	ジメチルサルファイド
	84	ジクロルメタン (trace)
5	72	メチルエチルケトン
	98	1, 1-ジクロルエタン
6	96	trans-1, 2-ジクロロエタン
	82	2-メチルフラン
7	132	1, 1, 1-トリクロルエタン
8	132	1, 1, 1-トリクロルエタン
	152	四塩化炭素
9	78	ベンゼン
10	130	トリクロルエチレン

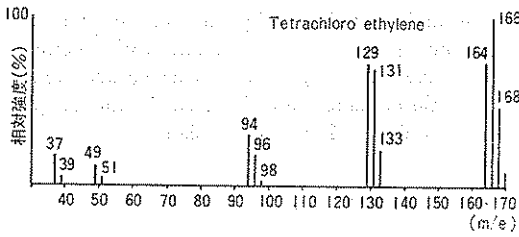
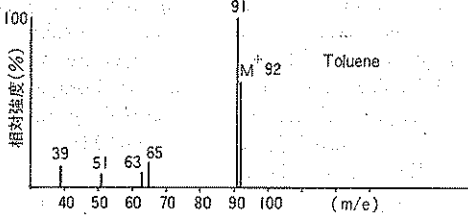
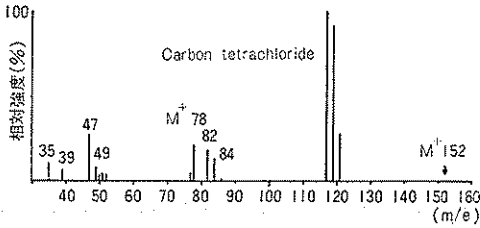
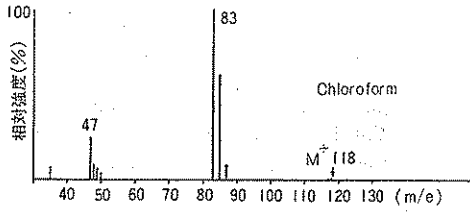


図 6 ピーク 6, 8, 13, 14 のマススペクトル

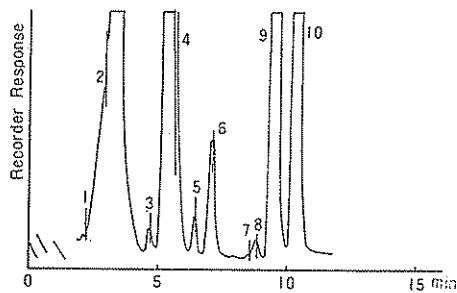


図 7 し尿処理場スクリーン槽から発生する臭気のカロマトグラム

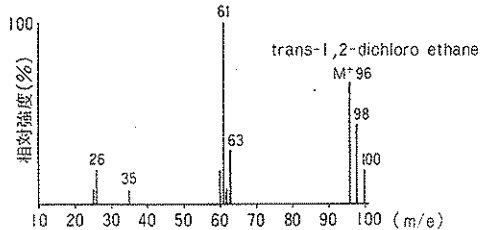
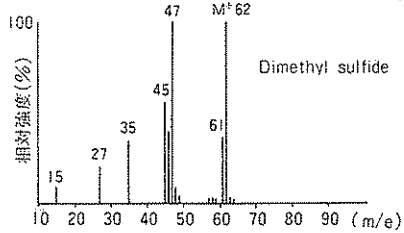
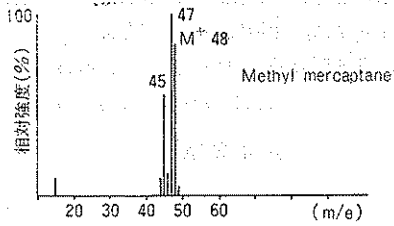


図 8 ピーク 2, 4, 6, 9, 10 のマススペクトル

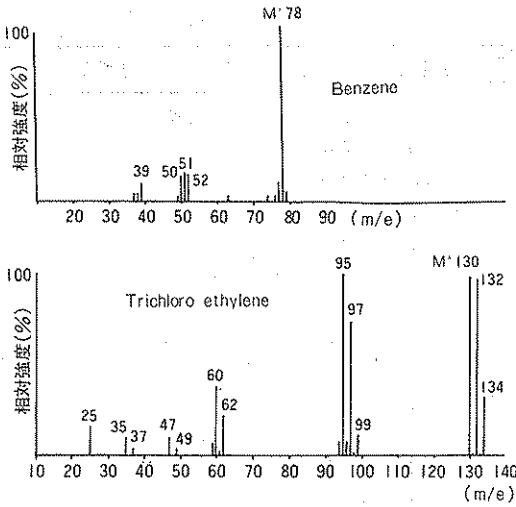


図 8 ピーク 2, 4, 6, 9, 10 のマススペクトル

オウ化合物, ハロゲン化合物, 炭化水素, アルデヒド類に適用でき, 低沸点有機物より比較的沸点の高い物質に適しているものと考えられた。また本法は, 液体酸素等の冷媒を使用せずに, 簡便に濃縮操作を行うことができることから, 各種悪臭発生源から排出される臭気成分の同定方法として十分実用性があるものと考えられた。

#### 参考文献

- 1) 加藤龍夫: ガスクロマトグラフ法による悪臭の

環境分析, 安全工学, 10(2), 1971.

- 2) 村田 武, 高橋誠二, 加藤龍夫: 環境分析に対する GC-MS 技術, 安全工学, 12(1), 1973.
- 3) Wolfgang Bertsch, Ray C. Chang and Albert Zlatkis: The determination of organic volatiles in air pollution studies, J. Chromatogr. Sci., 12, 1974.
- 4) 荒木 峻, 加藤龍夫: 高沸点大気汚染成分のガスクロマトグラフィーによる分析, 分化誌, 12, 1963.

#### Summary

In order to establish an analytical method for identification of odorous pollutants by GC-MS, an adsorption procedure using porous polymer beads was tested and evaluated. According to this process, samples of emitted gas are collected in Tedlar bags, and adsorbed on Porapak Q. The trapped substances are desorbed by heating at 200°C and are injected into a GC-MS unit.

Application of this method was used to evaluate the composition of odorous pollutants emitted from both a sewage treatment plant and a nightsoil treatment plant. Identified substances included toluene, chloroform, carbontetrachloride and tetrachloroethylene for that emitted from the sewage treatment plant, while methylmercaptane, dimethylsulfide, benzene and trans-1, 2-dichloroethane were detected in the sample from the nightsoil treatment plant.

ホ  
感  
被  
物  
の  
を  
の  
い  
成  
あ  
て  
が  
の

源  
魚  
排  
ク  
ミ  
る  
を  
が  
た  
部  
40度  
\*