

GC-オルファクトメータによる多成分系

臭気中の悪臭物質解明の試み

Application of GC-olfactometer for analysis of mixed odor

竹内 教文* 永田 好男* 岡 安信 二*
仲山 伸次* 重田 芳廣*

Norifumi Takeuchi, Yoshio Nagata, Shinji Okayasu, Shinzi Nakayama
and Yoshihiro Shigeta

はじめに

工場から発生する臭気は、単一臭気物質からなるものは殆んどなく、一般的には多数の臭気物質が相互に関係しあって一つの工場臭を形成している。そこで悪臭の効果的な防止対策を考える際にその悪臭がどのような臭気組成で構成されているか、またにおいの発生量がどの程度であるかを知ることが大切である。ガスクロマトグラフ法は臭気の組成分析法として広く利用されており、現在まで各悪臭発生業種において多数のにおい物質が検出されている。しかしながら、これらの物質ではそれぞれの嗅覚閾値（におい物質を嗅覚で感知できる最小の物質濃度）が大幅に異なるし、個々の物質すべてについて嗅覚閾値を調べることは非常な労力をついやすことになる。また、一般に嗅覚は、においの強さおよび快・不快度を総合的に判断できるという点では広範囲な情報が得られるが、においを成分ごとに分離して、そのにおいの諸特性を個々に判断することは非常に不得意である。

本実験で用いた GC-オルファクトメータ法は、ガスクロマトグラフ法を用いて臭気を成分ごとに分離し、人間の嗅覚によって各分離成分ごとにおいの強さ、質等を判断する方法である。この方法は Parliament¹⁾, Guadagni²⁾ および Fuller³⁾ の報告があるように食品関係あるいは香料関係において、フレーバ、香水等を調香する際の有効な方法として活用されているが、悪臭関係での利用はほとんどなされていない。そこで著者らは、実際の悪臭発生源現場の臭気を GC-オルファクトメータを用いて測定し、そのにおいの主体をなす成分の確認を試

みるとともに、GC-オルファクトメータ法の利用方法ならびに有用性について検討した。

1 装置および方法

1.1 GC-オルファクトメータ

図1に示すように水素炎イオン化検出器（以後 FID と記す）付きガスクロマトグラフのカラム出口を2方に

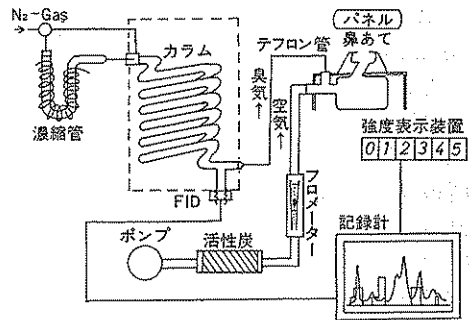


図1 GC-オルファクトメータの概略図

分岐し、1方を FID に、他方を嗅覚測定のための臭気排出口に接続した。カラムによって分離された単成分臭気は、2方に分岐され流量の10%が FID の方に、また90%がオルファクトメータの方に流れるようにする。さらにオルファクトメータ側の臭気は、6 l/min の無臭空気で希釈し官能試験用の試料とした。これはカラム出口からのにおいを直接嗅いだ場合、次のような影響がみられるからである。

- (1) キャリヤーガスの温度が高いため嗅ぎづらい。
- (2) カラム充てん剤のにおいが感じられることが多く、官能試験判定の妨害となる。
- (3) キャリヤーガスの流量は通常100ml/min 以下であり、強いにおいが流出した場合、においが鼻

* 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

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

型	島津 GC-3BF
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)
カラム	PEG 4000 15%担体 chromosorb W, AW, DMCS 80~100メッシュ
カラム温度	100°C
試料気化温度	160°C
キャリアーガス	N ₂ 60ml/min

表2 6段階臭気強度表示法

0	無臭
1	やっと感知できるにおい(検知閾値)
2	何のにおいであるかがわかる弱いにおい (認知閾値)
3	らくに感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

あての部分に漂い、測定を妨げることになる。

なお本試験におけるガスクロマトグラフ分析条件を表1に示す。

1.2 測定方法

1) GC-オルファクトメータによる臭気強度の測定

試料注入前に、パネルは鼻あてから流れるにおいを嗅ぎ、無臭であることをまず確認する。試料注入後パネルは鼻あてより、カラムによって分離されたにおいの強さを6段階臭気強度表示法⁴⁾(表2)で判定し、表示装置の強さのボタンを押すことによって、レコーダに結果を記録する。また、においの質はパネルがそのつど口頭で述べ、オペレータがそれを記録する。

なお試料注入量は、あらかじめ原臭気の臭気濃度を測定することによって決定した。すなわち試料量が多すぎるとカラム内に着臭してにおいが連続して流出したり、また、においが強すぎてパネルが嗅覚疲労を起こす原因となる。また、試料注入量が10ml以上になる場合は、液体酸素で冷却した濃縮管に試料を濃縮してから、GC-オルファクトメータに注入し試験に供する。

2) 臭気強度の測定

そのにおいを清浄空気は何倍に希釈したらにおわなくなるかを調べ、その時の希釈倍数をもって臭気強度とする。

(イ) パネル

パネルは6名(23歳~40歳)で構成した。いずれも当研究室で測定業務を行っている者である。

(ロ) 手法

三点比較式臭袋法⁵⁾に準じて実施した。なお同一希釈

倍数での繰返し試験は、パネル1名あて2回とし、パネル全体の正解数(率)より臭気濃度を求めた。

2 測定事例

2.1 既知試料

1) GC-オルファクトメータの応答

図2に、5物質の有機溶剤(酢酸エチル、トルエン、酢酸n-ブチル、m-キシレン、o-キシレン)の混合ガス

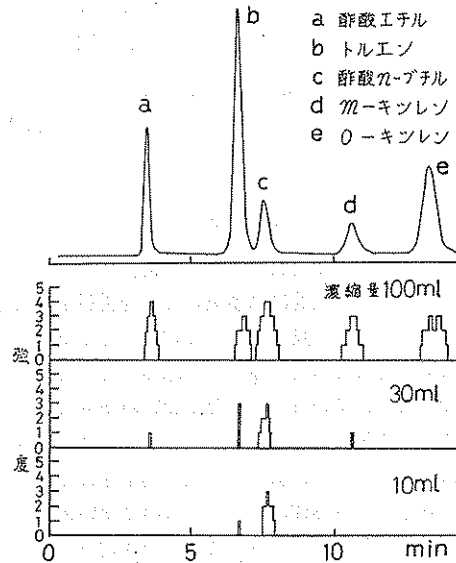


図2 有機溶剤系臭気のGC-オルファクトグラム

を試料としたときの測定記録(GC-オルファクトグラム)を示した。図の上の部分はFIDによるクロマトグラムで、その下は試料の注入に際して濃縮量を100ml、30mlおよび10mlと変えた時の臭気強度のオルファクトグラムである。図2において臭気強度がピークに達した時間と、各成分の保持時間(ピークの最高点における時間)とがほぼ一致していることから、FIDのピークと強度の応答については時間的な対応がみられた。また、臭気強度の応答は、濃縮量(試料注入量)の減少とともに低くなり、においを感知している時間も短くなることが判る。

2) ピークの最高点における成分濃度と臭気強度の関係

鼻あてから吐出される成分濃度は、秒単位で変化するため、成分濃度を直接測定することは困難である。そこで、作図計算法(クロマトグラムのピーク面積を求める方法)に基づき、ピークの最高高さにおける成分濃度を次式による近似値より求めた。

$$C_{MAX} = (W \times K) / (d \times Q)$$

試料濃縮

100

30

1

C

こ

と、

ル

た

身

3

応

一

は、

さ

定

り、

れ

吐

は

持

が

度

強

に

ラ

表 3 ピーク最高高さにおける成分濃度と臭気強度の関係

試料ガス濃縮量	応答	酢酸エチル	トルエン	酢酸n-ブチル	m-キシレン	o-キシレン
100ml	ピーク最高高さにおける濃度	29.4ppm	26.7ppm	8.3ppm	2.22ppm	6.06ppm
	オルファクトメータでの臭気強度	3.3	3	3.7	2.7	2.7
	無臭室法での臭気強度	3.8	3	3.4	2.9	3.5
30ml	ピーク最高高さにおける濃度	8.82ppm	2.31ppm	2.79ppm	0.66ppm	2.07ppm
	オルファクトメータでの臭気強度	1.7	2.0	2.7	1.00	0.3
	無臭室法での臭気強度	3.1	2.3	2.8	2.11	2.1
10ml	ピーク最高高さにおける濃度	2.94ppm	2.67ppm	0.83ppm	0.22ppm	0.606ppm
	オルファクトメータでの臭気強度	0.33	0.33	2.33	0	0
	無臭室法での臭気強度	2.46	1.65	2.25	1.42	1.88

C_{MAX} : ピークの最高高さにおける成分濃度 (g/ml)

W : GC-オルファクトメータに注入した成分重量 (g)

K : オルファクトメータ側に流れるキャリヤ流量 (ml/min) / オルファクトメータ側に流れる流量 (ml/min) + FID 側に流れるキャリヤ流量 (ml/min)

d_t : 半値幅に相当する時間 (min)

Q : 希釈空気流量 (ml/min)

この式から求めたピークの最高高さにおける成分濃度と、そのときのオルファクトメータでの臭気強度 (パネル3名の平均値) および同濃度における無臭室法で求めた臭気強度の測定結果を表3に示した。これより強度3以上では、オルファクトメータと無臭室法での強度の応答に対応がみられるが強度2前後ではオルファクトメータでの応答が低くなる傾向にあった。これについては、GC-オルファクトメータ法の場合、ピークの最高高さにおけるおおいの強さの測定は、かなり短時間で判定が余儀なくされることから、おおいの出現を見逃したり、判定が遅れたりすることが原因の1つとしてあげられる。さらにガスクロマトグラフのピークの形や試料の吐出流量による影響が考えられる。すなわち、本実験ではカラム温度を一定にしているため沸点の高い比較的保持時間の長い成分はピークの幅が広くなり、ピークの形が緩やかになる。この場合、カラムから流出する成分濃度は徐々に増加するため、強度の変化も緩やかとなり、強度2あたりの弱いおおいについては、パネルは感知しにくくなると思われる。この問題は昇温ガスクロマトグラフ法を用いることにより、低沸点成分から高沸点成分

までほぼピーク幅を同じ程度にして測定することにより解決されると思われる。また、試料の吐出流量については、吐出流量が少ないと流出したおおいがパネルの鼻に達するまでに室内空気希釈されることが考えられるため、流量を増すことによりこの誤差は防げると思われる。

3) 各成分の臭気濃度とオルファクトメータの応答との関係

おおいの強さの程度を知る方法として臭気強度の測定とともに臭気濃度の測定がある。すなわち GC-オルファクトメータ法において、試料注入量を減少し続けると、臭気濃度の低い成分から感知されなくなり、最後にもっとも臭気濃度の高い成分の応答が残ると考えられる。

図2から、各分離成分について強度の比較を行うと、濃縮量が100mlでは相互に差はみられないが30ml, 10mlと濃縮量を減らしていくと、FIDでは比較的小さなピークである酢酸n-ブチルがもっとも強いおおいとして残る。そこで原臭気を構成する各成分の臭気濃度の比較を行うため、各成分濃度を三点比較式臭袋法で求めた閾値 (臭気濃度1に相当する濃度) で割り臭気濃度 (計算値) を算出した。その結果を表4に示したが、臭気濃度 (計算値) は酢酸n-ブチル, m-キシレン, トルエンの順に高い値を示し、おおいの強さの一致した結果がでていた。しかし実際には、原臭気を構成する成分の濃度および閾値が未知である場合が多く、また各分離成分のピークの半値幅も大きく異なることもあり、直接臭気強度の応答と臭気濃度を対応付けることは不可能となる。したがってこのような場合

表 4 成分濃度から算出した臭気濃度

試料成分	閾濃度 (ppm)	成分濃度 (ppm)	臭気濃度の計算値*
酢酸エチル	0.87	402	460
トルエン	0.31	507	1,600
酢酸 n-ブチル	0.027	149	5,500
m-キシレン	0.032	66	2,100
o-キシレン	0.38	220	580

*) 臭気濃度の計算値=成分濃度/閾濃度
なお原臭気の臭気濃度は、10,000であった。

には、個々の分離成分について再度臭気を捕集し臭気濃度を測定する必要がある。以下に本試料を用いて分離成分ごとの臭気濃度を測定した結果について述べる。まず原臭気1 lを低温濃縮し、ガスクロマトグラフに注入した後、カラム出口から6 lのマイラーバッグを用いて分離成分ごとに捕集し、全量が無臭空気で6 lとし、これを測定試料とした。また本測定を行うにあたり、同様の方法で30分間カラムから放出されるキャリアーガスを捕集し、カラムの充てん剤の固有臭の測定を行い、臭気濃度が10以下であることを確認した。表5に各成分の成分濃度と臭気濃度を示した。成分濃度の値から各分離

表 5 分取試料の成分濃度および臭気濃度

分取物質	成分濃度 (ppm)	臭気濃度
酢酸エチル	53.6	38
トルエン	67.6	430
酢酸 n-ブチル	19.9	1,600
m-キシレン	8.8	160
o-キシレン	29.3	230
5物質混合	—	2,600

成分はほぼ100%捕集されていることになる。また臭気濃度については、酢酸 n-ブチルの値が最も大きくなり、表4の結果と同様であったが、m-キシレン、o-キシレンについては測定誤差の影響から若干順位に変動が生じた。本測定では各成分の分離状態が良好であったが、現場臭気等では複雑なピークのパターンを示すものが多く、個々の成分について単独に分取することは不可能に近い。そこでこのような場合は、オルファクトグラムをいくつかの部分に分けて分取し、それぞれの試料について臭気濃度の測定を行うことにより、ガスクロマトグラムのどのリテンションタイムの範囲に位置する成分が、おの成分として大きく寄与しているかを調べるといふアプローチの仕方が必要となる。

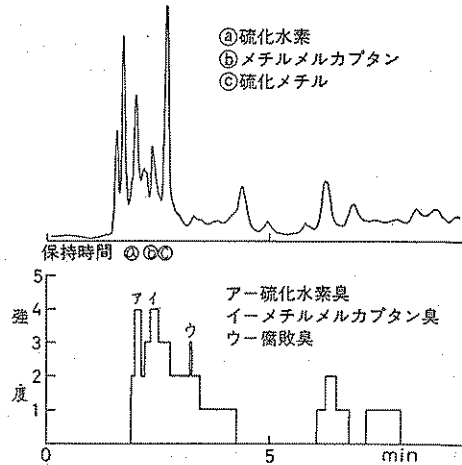


図 3 し尿投入槽臭気の GC-オルファクトグラム

2. 2 現場臭気

1) し尿投入槽臭気

図3に示すように、においては硫化水素臭およびメチルメルカプタン臭の出現時にもっとも強く感じられた。また、強度の応答の主たる部分(保持時間0~3分)とそれ以後の部分とを分割して分取を行い臭気濃度を求めた結果、前者の臭気濃度は原臭気の臭気濃度とほぼ一致した結果が得られた。このことにより、保持時間が0~3分の範囲内にある成分がし尿臭を構成するうえで重要な成分であることが判った。なお、原臭気からアンモニアが50ppm定量されたが、オルファクトグラム上では強度の応答は示さなかった。これはアンモニアの標準ガスを、数千ppm注入して、初めて強度の応答がみられたことから、カラム充てん剤への吸着による影響と考えた。

2) 汚泥濃縮槽臭気

図4に示すようにオルファクトグラム上で硫化水素がとくに強く感じられた。FPD付きガスクロマトグラフ

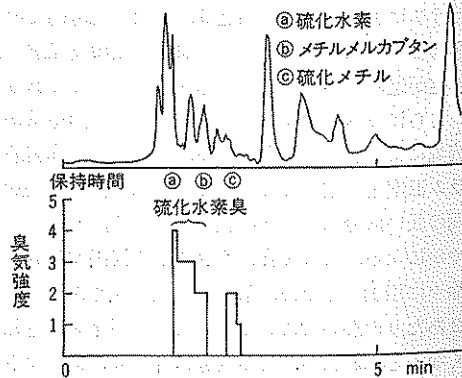


図 4 汚泥濃縮槽臭気の GC-オルファクトグラム

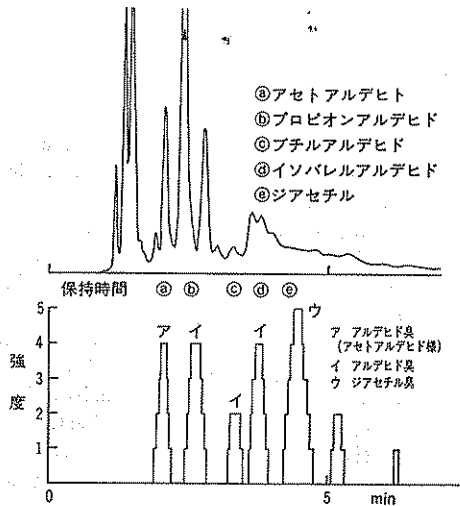


図 5 し尿湿式酸化分解ガスの GC-オルファクトグラム

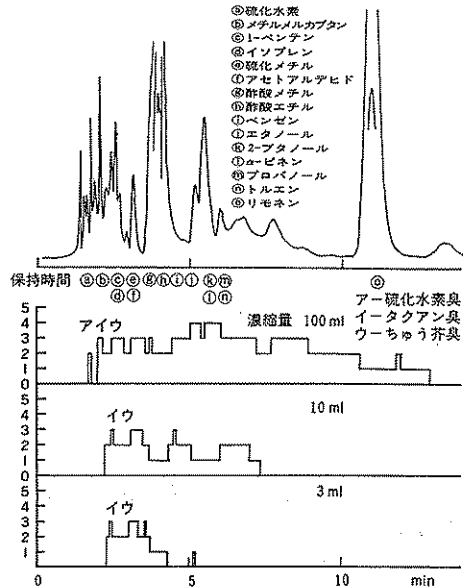


図 6 ゴミピット内臭気の GC-オルファクトグラム

の測定でも 硫化水素が 3 ppm 定量されたが、メチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルの濃度は 0.01ppm 以下であった。したがって、この臭気の強さの大部分は硫化水素で占められていると考えられた。

3) し尿湿式酸化分解ガス

この試料は、焦臭が強く感じられる刺激的なおいであった。

図5は熟練パネルによる応答の記録であるが、パネルがアルデヒド臭と答えたいいくつかの強度のピークについて調べると、それぞれアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒドおよびジアセチルの保持時間と一致していた。これらのアルデヒド類は、GC-MSによっても確認された。次にこの臭気を未熟練パネルを用い測定を行った結果、強度のパターンについては同様の応答が得られたが、においの質の判断では熟練パネルほどはっきりとした識別はできなかった。このことからにおいの質の判断は成分の定性を助けるのに役立つ、この際パネルに対してにおいの質を記憶させる訓練を行っていけばさらに多くの情報を

得られることになる

4) ゴミピット内臭気

図6から、ゴミ臭は硫化水素臭、メチルメルカプタン臭およびちゅう芥臭等で構成されていることが判る。濃縮量を 3 ml にした状態でのオルファクトグラムより、2分30秒～5分の保持時間帯の中に主なゴミ臭のピークが出現している。そこでその保持時間帯をはさんで、0～15分間の保持時間帯を3つに分割して分取を行い、臭気濃度を測定し、その結果を表6に示した。臭気濃度は予想に反して、主な臭気が感じられた部分とその後から分取した部分の値がほぼ等しい結果が得られた。これについてはまず、ゴミの臭気成分がカラムで十分に分離せず、吸着等の影響により、少しずつ流出した成分が後で分取した部分に累積した、あるいは、オルファクトグラム上において単独成分としては、強度的にさほど大きな応答を示さない各種の成分が相乗的に作用して臭気濃

表 6 ゴミ臭気の方取時間別による臭気濃度

分取時間	0～2分30秒	2分31秒～5分	5分1秒～15分	0～15分間
臭気濃度およびにおいの質	2,300 硫化水素とメチルメルカプタンの混ざったにおい 強度 4.0 不快度 -3	9,800 ちゅう芥臭、原ガスにもっとも近いにおい 強度 4.0 不快度 -4	13,000 ちゅう芥臭+エステルまたはアルコール臭 強度 3～3.5 不快度 -2	17,000 ちゅう芥臭 強度 4～5 不快度 -3

度を高めたことが理由として考えられた。

3 ま と め

GC-オルファクトメータを用いて既知試料(有機溶剤系臭気)および現場臭気について、官能試験と機器測定両面から有臭成分の確認を行った結果、以下に述べる内容の知見が得られた。

1) GC-オルファクトメータ法を用い多成分系の臭気を個々の成分に分離してにおいを嗅ぐことにより、嗅覚による応答と機器測定結果とをより直接的に対比させることができた。

2) 分離成分ごとのおいの質のコメントから、臭気成分の定性に役立つ情報が得られた。

3) 各分離成分の臭気濃度を測定することにより、主成分臭気の解明を行ううえでより客観的な評価を行うことができた。

4) ある特定の分析条件下では、カラム充てん剤による臭気の吸着および分離不能という問題が生じることもあり、においの主たる成分を見逃す原因となることから、いくつかの分析条件下での測定が必要であった。

5) 嗅覚で感知した分離成分の定性を完全に行うには、においの質および特定のガスクロマトグラフ分析条件下の保持時間の情報だけでは不十分な場合があり、この際分析条件または異なる原理の検出器をもった測定装置のデータを得ることが必要であった。

これらの測定例から、GC-オルファクトメータの利用は、機器測定と官能試験の両面から同時に有臭成分の確認ができるという点で、におい物質として問題となる成分分析の範囲をしばることができさらには多成分系の臭気中の主たるにおい成分を解明するための有効な手段と

なり得るものと考える。

引用文献

- 1) Parliment, T. H. and S. Richard: Organoleptic techniques in chromatographic food flavor analysis. *J. Agric. Food Chem.* 25: 97~99, 1977.
- 2) Guadagni, D. G.: Correlation of sensory and gas-liquid chromatographic measurements of apple volatiles. *Food Technology*: 518~521, 1966.
- 3) Fuller, G. H., R. Steltenkamp & G. A. Tisserand: The gas chromatograph with human sensor: perfumer model. *Annals New York Academy of sciences*, 711~724, 1964.
- 4) 悪臭物質の測定等に関する研究: 日本環境衛生センター, 昭和49年度~昭和53年度環境庁委託研究報告書.
- 5) 東京都告示第238号, 1977.

Summary

In order to analyze mixed odors, a gas chromatograph and olfactometer were combined (GC-olfactometer). Compounds in odorous air were concentrated on a cold trap. These compounds were separated by gas chromatography and then diluted by air in the olfactometer. Then, odor intensity and the characteristics of the samples were measured by panels. Odorous compounds of night-soil treatment plants, sewage treatment plants and refuse incinerators were measured by this method

著
る
が、
下
で
(緒
内
に
住
住
傾
傾
つ
つ
ら、
い
こ
て
で
き
え
を
キ
キ
る、
か
3
レ
的
的
を