

含イオウ悪臭物質のガスクロマトグラフ分析に関する一考察

稲村正博 宮田年彦 永美敏正
畦崎俊敬 谷口早苗

はじめに

昭和47年5月に施行された悪臭防止法(昭和46年法律第91号)及び関連法規(昭和47年政令第207号、昭和47年総理府令第39号)により、アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチルの5物質が法定悪臭物質に指定され、当該事業場の敷地境界線上での濃度、及び気体排出施設からの排出濃度が規制された。また、これら悪臭5物質の測定法も定められた(昭和47年環境庁告示第9号)。

しかし、その後各測定法において種々の問題点が指摘され¹⁾²⁾ 含イオウ悪臭物質をガスクロマトグラフ(以下GCという)分析(FPD)する場合、TCEP-カラム(褐色硅藻土担体にトリス-シアノエトキシ-プロパンを25%被覆した分離剤を充てんした3mm i. d. × 3mガラスカラム)では二硫化炭素とメチルメルカプタン、及び二酸化イオウと硫化メチルの分離が不充分等、またPPE-カラム(白色硅藻土担体にポリフェニルエーテルを10%被覆した分離剤を充てんした3mm i. d. × 3mガラスカラム)では、二酸化イオウとメチルメルカプタン、及び硫化カルボニルと硫化水素の分離が不充分等、測定精度上改善すべき問題のあることが提示された。鳥取県衛生研究所において

も、畜産農業等から発生する含イオウ悪臭物質をTCEP-カラムで測定しているが、二硫化炭素とメチルメルカプタンの保持時間(以下 t_R という)が近接している為、二硫化炭素がメチルメルカプタンの測定に影響を与える事例、及び二酸化イオウと硫化メチルの t_R が近似している為、硫化メチルの分離測定が不能となる事例を認めている。

そこで、TCEP-カラムでメチルメルカプタンを分析する場合の二硫化炭素の許容濃度、及び補正方法を検討すると共に、各敷地境界線上での濃度を調査した。さらに、硫化メチル等の含イオウ法定悪臭物質の分解能及び分離能の優れた分離剤の選択を試み、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1 試薬

硫化水素：硫化水素ガス99%以上、製鉄化学工業製

二硫化炭素：99.7%、比重1.26、メルク社製

メチルメルカプタン：標準溶液、和光純薬工業製

硫化メチル：同上

二硫化メチル：同上

エチルメルカプタン：試薬1級、和光純薬工業製

二酸化イオウ：亜硫酸ナトリウムと硫酸で発生させたもの（検知管で確認）

2 装置・器具

GC：島津GC-4 BMPF

1ℓ真空ビン：島津製作所製

マイクロシリンジ：テルモ社製

ガスタイトシリンジ：日本クロマト工業製

3 分析方法

試料の採取・濃縮方法は、昭和47年環境庁告示第9号に準じた。また、メチルメルカプタン分析における二硫化炭素の影響等の検討は、適宜希釈した標準物質を、マイクロシリンジまたはガスタイトシリンジで濃縮管（液体酸素で-183℃に冷却）に注入し、GC(FPD)に加熱導入（-183℃→100℃まで約2分間で昇温）して、下記の条件で測定した。

ガスクロマトグラフ分析条件

分離カラム	1.2.3 TCEP 25% Shimalite(80-100mesh) AW・DMCS 処理 3mm i. d. × 3 m (glass)	PPE(5 rings) 10% Shimalite TPA (60-80mesh) 3mm i. d. × 3 m (glass)	1.2.3 TCEP 25% Shimalite(80-100 mesh) AW・DMCS 処理 PPE(5 rings) 10% Shimalite TPA(60-80mesh) 2:1 混合 3mm i. d. × 3 m (glass)
検出器	FPD(Sチャンネル)	FPD(Sチャンネル)	FPD(Sチャンネル)
温度	Col. 70℃ Inj. 150℃ Det. 150℃	Col. 70℃ Inj. 150℃ Det. 150℃	Col. 60or70℃ Inj. 150℃ Det. 150℃
キャリアガス	N ₂ 50ml/min	N ₂ 50ml/min	N ₂ 50ml/min
水素ガス	40ml/min	40ml/min	40ml/min
空気	40ml/min	40ml/min	40ml/min
濃縮管	カラム充てん剤と同一 4mm i. d. × 30cm(glass)	カラム充てん剤と同一 4mm i. d. × 30cm(glass)	TCEP 25% Shimalite (80-100 mesh) 4mm i. d. × 30cm(glass)

結果と考察

1 硫化メチル分析における二酸化イオウの干渉と、メチルメルカプタン分析における二硫化炭素の許容濃度及び補正方法

TCEP-カラムでの含イオウ法定悪臭物質のガスクロマトグラムは、図1-(a)に示す通りであり、各物質ともピークはシャープである。また、

t_R は、硫化水素1.9分、メチルメルカプタン3.1分、硫化メチル4.1分、二硫化メチル（昭和51年追加指定く昭和51年政令第242号、昭和51年総理府令第49号、昭和51年環境庁告示第47号）15.8分であった。また、二酸化イオウは、図1-(b)及び(c)に示すように、t_Rが4.1分付近であり、硫化メチルのピークと重なる。実試料として、養鶏場及び養豚場の敷地境界付近でのガスクロマトグラムにおいて

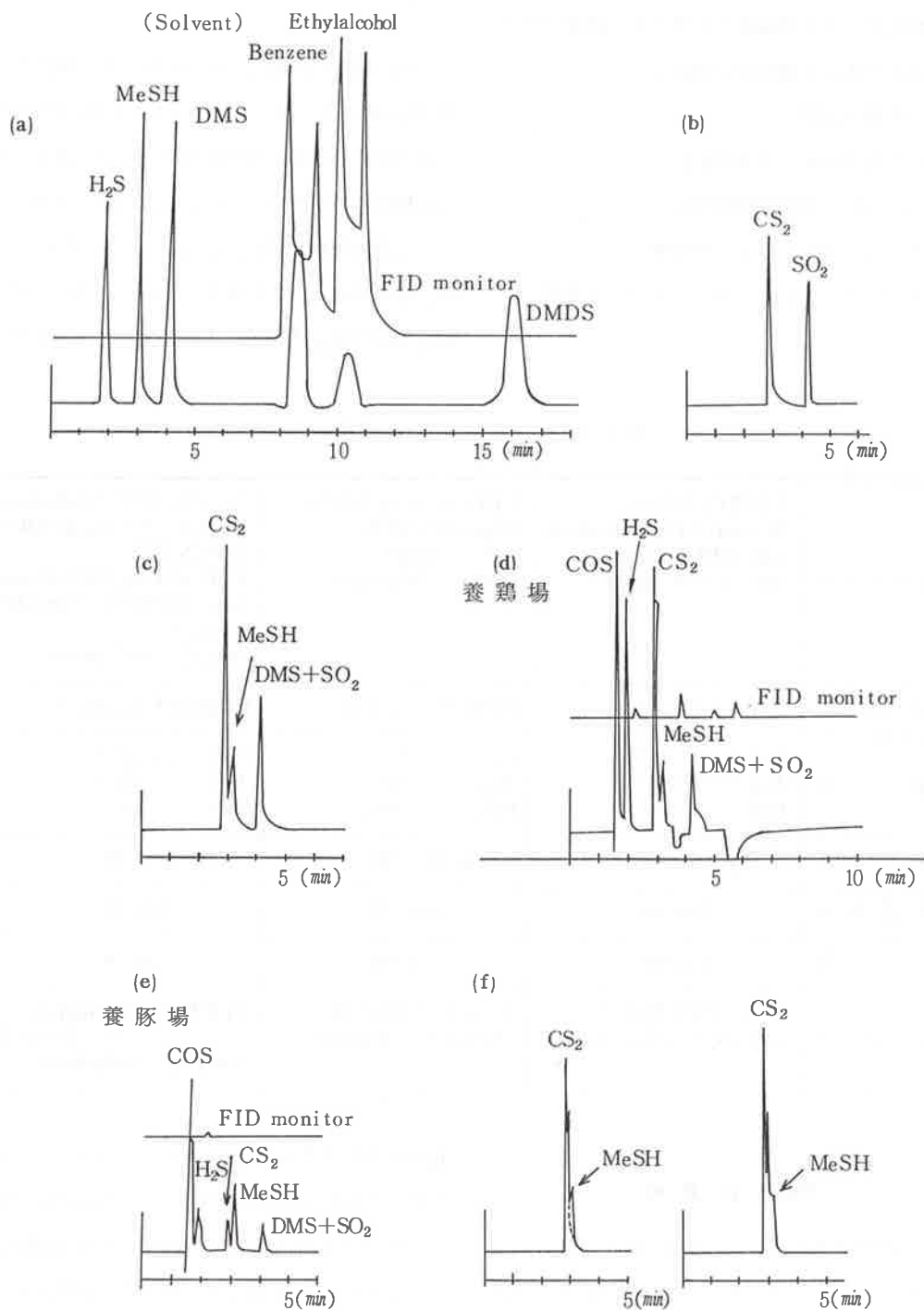


図1 1.23TCEP-カラムによるガスクロマトグラム

物質名 COS: 硫化カルボニル H₂S: 硫化水素 CS₂: 二硫化炭素 MeSH: メチルメルカプタン
SO₂: 二酸化イオウ DMS: 硫化メチル DMDS: 二硫化メチル

いても、図 1-(d)、(e)に見られるように、そのピーク値は、二酸化イオウと硫化メチルの含量を与えることになり、TCEP-カラムでの両物質の分離測定は不可能である。このことについては、後述の分離剤の選択の項で検討する。

二硫化炭素については図 1-(b)及び(c)に見られるように、 t_R が 2.9 分付近であり、メチルメルカプタンの t_R と近接し、且つ直前に溶出している。また、図 1-(d)、(e)の実試料のガスクロマトグラムを見ても同様であり、二硫化炭素がメチルメルカプタンの測定精度に影響を与えることが認められる。二硫化炭素が多量に存在する場合、図 1-(f)に示すように、メチルメルカプタンのピーク高

が見掛け上高くなり正の誤差を生ずること、また定量不能となることがある。

そこで、メチルメルカプタンを 0.60 ng、1.33 ng、3.98 ng とし、その各々に二硫化炭素を 0~14 ng まで任意に添加して GC 分析を行うと、メチルメルカプタンの分析値は、図 2-(a)の ×印で示すように、いずれの場合でも添加量より高い分析値を与えた。ただし、定量許容誤差を標準偏差パーセント 10%以内とすると、表 1 の A (無補正)に示す程度の二硫化炭素が共存しても、メチルメルカプタンの測定は可能である。しかし、二硫化炭素が更に多量に共存する場合にも、メチルメルカプタンを精度良く定量する為に、二硫化炭素によるメ

(a) 二硫化炭素の影響と補正值

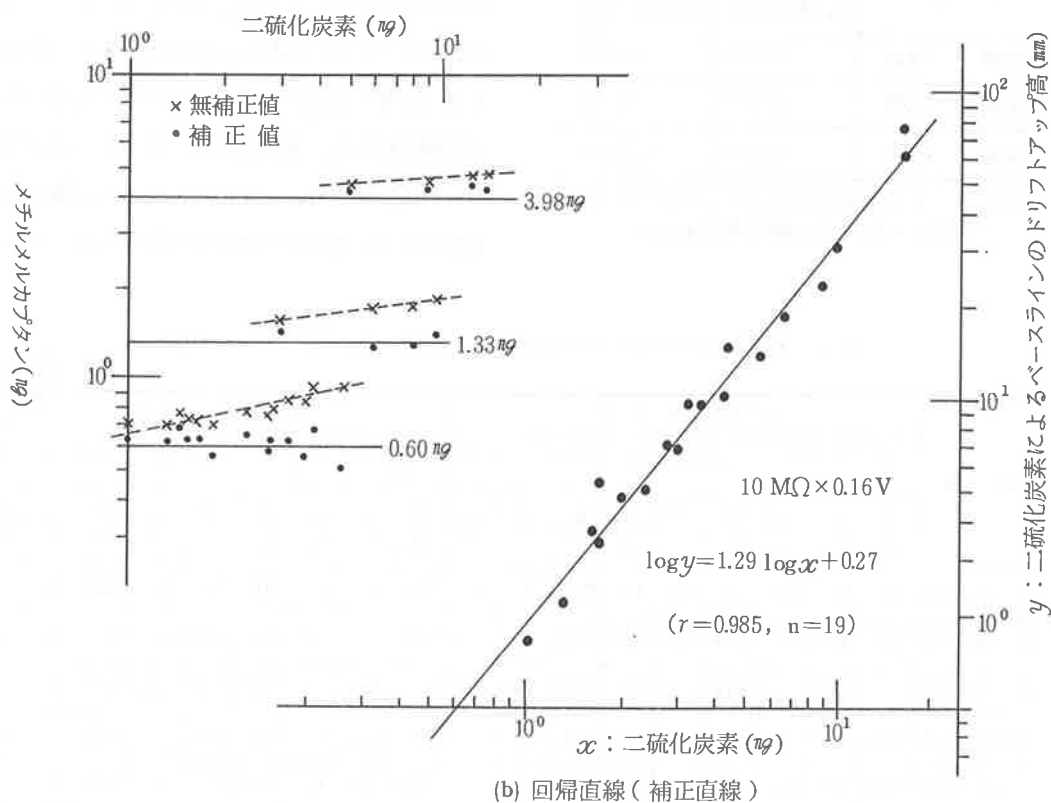


図 2 メチルメルカプタン分析における二硫化炭素の影響

チルメルカプタンの見掛けピーク高を補正し、分析する方法を検討した。

先ず、二硫化炭素の添加量を変えて、メチルメルカプタンの見掛けピーク高を実測し、同時に内部標準とした硫化メチルより算出した実高から、ドリフトアップ高(見掛け高-実高)を求め、このドリフトアップ高と二硫化炭素量との回帰直線を求めた。この回帰直線は、図2-(b)のごとく、 $\log y = 1.29 \log x + 0.27$ ($n=19, r=0.985$; GC感度 $10 \text{ M}\Omega \times 0.16 \text{ V}$) で示される。次にこの式を補正式

表1 メチルメルカプタン分析における二硫化炭素の許容量

単位: ng

メチルメルカプタン	二硫化炭素	
	A(無補正)	B(補正)
0.60 (0.3)	1 (0.3)	5 (1.6)
1.33 (0.7)	3 (1.0)	9 (2.9)
3.98 (2.0)	9 (2.9)	15 (4.8)

注) () 内数値は気温25℃、1ℓ採気(公定法)した場合の換算濃度(ppb)

として、図2-(a)の各分析値(×印)の二硫化炭素によるメチルメルカプタンのドリフトアップ高を求め、見掛けピーク高を補正すると、●印で示す分析値が得られる。この分析値は、メチルメルカプタンの添加量に近似する。しかし、共存する二硫化炭素量が増加すると、メチルメルカプタンのピーク値が取れなくなるので、この補正式は利用できない。この補正式を利用した場合、定量許容誤差を標準偏差パーセント10%とすると、メチルメルカプタンが測定可能な共存二硫化炭素量は、表1のB(補正)に示す通りであり、A(無補正)と比べ、二硫化炭素の影響を低減させることができた。

2 含イオウ悪臭物質の実態調査

昭和54年度、同55年度に実施した事業場の敷地境界線上におけるメチルメルカプタン、二硫化炭素、硫化メチル(ただし、硫化メチルと二酸化イオウの含量を硫化メチルとして分析したもの)の実態調査結果を、業種別に表2に示す。表中の各物質の検出限界は、下記の通りであり、検出限界未満はND、幾何平均値が検出限界未満となる場

表2 業種別のメチルメルカプタン、二硫化炭素、硫化メチル濃度

ppb(STP)

業種	昭和54年度									昭和55年度								
	メチルメルカプタン			二硫化炭素			硫化メチル*			メチルメルカプタン			二硫化炭素			硫化メチル*		
	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高
養鶏場	ND	Tr	0.6	0.1	0.4	1.8	ND	Tr	0.8	ND	Tr	1.9	ND	0.1	0.3	ND	Tr	0.4
養豚場	ND	Tr	0.7	ND	0.4	5.8	ND	Tr	0.8	ND	Tr	0.3	ND	0.1	0.5	ND	Tr	0.8
養牛場		ND		ND	0.6	3.6	ND	Tr	2.5		ND		ND	0.1	0.4	ND	Tr	0.3
魚粉製造所	ND	0.4	2.5	ND	0.1	0.9	ND	Tr	0.3	ND	0.3	1.8	ND	0.1	0.2	ND	Tr	0.3
し尿処理場	ND	Tr	0.7	0.3	0.7	1.4	ND	Tr	0.5	ND	Tr	1.7	ND	0.1	0.5	ND	Tr	0.8
鹿芥焼却場		ND		0.7	0.8	2.0		ND			ND		0.1	0.1	0.4		ND	

* 硫化メチル+二酸化イオウ

合は T_R と表示した。

メチルメルカプタン：0.3 ppb

二硫化炭素：0.1 ppb

硫化メチル：0.3 ppb

表 2 に見られるように、メチルメルカプタンの濃度は ND ~ 2.5 ppb、二硫化炭素の濃度は ND ~ 5.8 ppb の範囲であり、前述の補正式を利用すればメチルメルカプタンの定量は、殆どの施設で可能であった。ただし、全般的にメチルメルカプタンが低濃度であることから、畜産業及び塵芥焼却場の数施設で定量不能となった — メチルメルカプタン 0.3ppb の分析で、二硫化炭素が 1.6ppb 以上共存すると定量不能となる — 。しかし、メチルメルカプタンの規制基準値は、住居地域等で 2 ppb (臭気強度 2.5 に相当) (昭和 47 年環境事務次官通達環大特第 31 号) とされているので、二硫化炭素が表 2 の濃度範囲であれば、メチルメルカプタンの行政上の規制基準値は、充分定量が可能である — メチルメルカプタン 2ppb の分析で、二硫化炭素が 4.8ppb 程度共存しても定量可能である — 。

硫化メチル (硫化メチル + 二酸化イオウ) については、全業種とも ND ~ 2.5ppb の低濃度であり、且つ規制基準値は、住居地域等で 10ppb (臭気強度 2.5 に相当) (昭和 47 年環境事務次官通達環大特第 31 号) とされているので、直ちに行政上の問題となる濃度ではなかった。

以上のように、実態調査において当面メチルメルカプタン及び硫化メチル (硫化メチル + 二酸化イオウ) の定量に、大きな支障はなかった。しかし、被検環境に高濃度の二硫化炭素が存在すると、メチルメルカプタンの分離定量が不能となること、また硫化メチルと二酸化イオウのピークが重なること等から、現在使用している T C E P - カラム

より、分離能の優れた分離カラムが必要とされる。

3 分離剤の選択

含イオウ悪臭物質の分離剤は、種々検討され³⁾⁴⁾⁵⁾、分離能、分解能の優れたものが市販されている。その代表的なものが T C E P 分離剤 (褐色硅藻土担体に T C E P を 25% 被覆したもの) と、P P E 分離剤 (白色硅藻土担体に P P E を 10% 被覆したもの) である。しかし、前述したように用途によっては法定悪臭物質が定量不能となる場合があること、また現測定法のサンプリング方法では再分析が出来ないことから、その使用に注意を要する。そこで著者らは、当面の改善策として既存の分離剤の混合調合により、共存成分から法定悪臭物質のより良好な分離定量 — 特にメチルメルカプタンと硫化メチルの分離定量 — が出来ないかを検討した。

まず、図 3 に示すように、T C E P - カラムと P P E - カラムとを個別に用いたガスクロマトグラムから、メチルメルカプタンと硫化メチルの分離定量に適切な混合比として、T C E P 2 容に対し P P E 1 容とした混合カラム (以下 2 : 1 カラムという) を作成した。次に、この 2 : 1 カラムを用いて、カラム温度 60°C と 70°C とで含イオウ悪臭物質の溶出状況を調べた。

図 4 は、2 : 1 カラムによるガスクロマトグラムである。いずれの温度の場合も、含イオウ法定悪臭物質の分離は、良好であった。しかし、二硫化メチルの溶出時間を考慮すると、カラム温度は 70°C が適当であると考ええる。また、今回は検討していない事項であるが、硫化カルボニルと硫化水素の t_R は、T C E P - カラムを使用した場合よりわずかに近接すると推察されるが、硫化水素の分離定量には、問題はないと考える。しかし、二種の分離剤の混合に当り、両担体の粒径を同一にし、

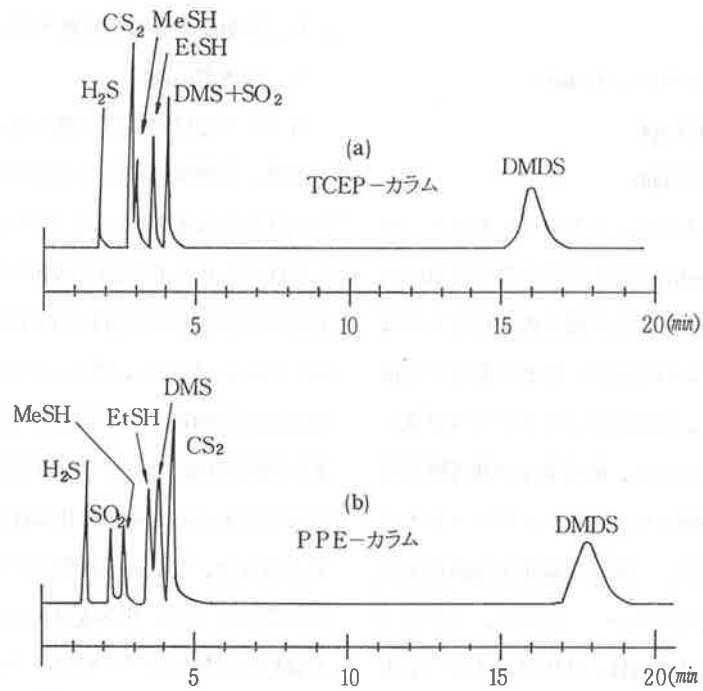


図3 TCEP-カラム、PPE-カラムによるガスクロマトグラム

物質名 EtSH: エチルメルカプタン その他は図1と同じ

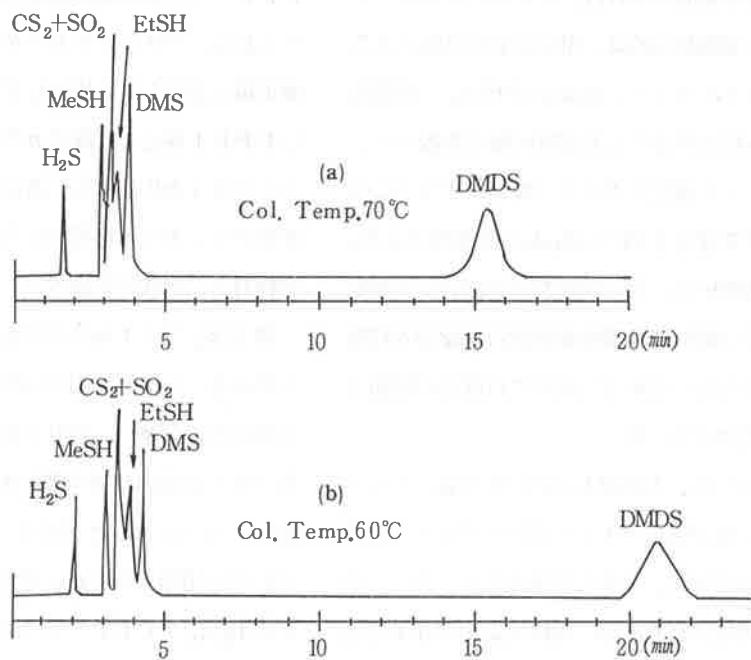


図4 2:1カラムによるガスクロマトグラム

物質名 図1、図3と同じ

混合の均一化を計る必要があること等、更に検討を要する問題がある。

ま と め

1 TCEP-カラムを使用した場合、硫化メチルの分析値は、硫化メチルと二酸化イオウの含量を与える。

2 同様に、メチルメルカプタンのピークは、二硫化炭素のピークと近接し、その影響を受けるが、メチルメルカプタン 2 ppb (臭気強度 2.5 に相当) の分析では、共存する二硫化炭素の濃度が 2.9 ppb 程度までであれば、定量可能である。

3 更に、メチルメルカプタンに対する二硫化炭素の影響は、補正式 $\log y = 1.29 \log x + 0.27$ により補正出来る。この場合、二硫化炭素が 4.8 ppb 程度まで共存しても、定量可能である。

4 諸種の事業場の敷地境界線上におけるメチルメルカプタンと二硫化炭素の濃度は、ND~2.5 ppb と ND~5.8 ppb とであり、ほとんどの事業場で定量可能であった。また、硫化メチル (硫化メチル+二酸化イオウ) の濃度は、ND~2.5 ppb の範囲であり、規制基準値 (10 ppb) と比べ、かなり低濃度であった。

5 カラム充てん剤を TCEP 2 : PPE 1 とした混合カラムでは、メチルメルカプタン及び硫化メチルとも、共存成分からの分離が良好であり含イオウ法定悪臭物質の分離定量に有用であると考えられる。

参 考 文 献

1) 昭和 52 年度環境庁委託研究 (主任研究者 三宅弘文) : 悪臭物質の測定等に関する研究報告書, pp9-12, 48-51, 日本環境衛生センター,

川崎, 1978.

2) 昭和 53 年度環境庁委託研究 (主任研究者 三宅弘文) : 悪臭物質の測定等に関する研究報告書, pp71-76, 日本環境衛生センター, 川崎, 1979.

3) 昭和 46 年環境庁委託調査 : 悪臭規制基準設定に関する調査研究報告書, 日本環境衛生センター, 川崎, 1972.

4) 石黒智彦, 長谷川隆 : 大気中悪臭硫黄化合物の測定方法の検討. 悪臭の研究 5 (No. 24), 23-30, 1976.

5) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二 : ガスクロマトグラフィーによる都市大気中微量イオウ化合物の分析. 分析化学 23, 1393-1398, 1974.