

# 加熱脱着 GC/MS による悪臭物質の一斉分析

木下誠

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Simultaneous Determination of Odor Substance by Thermal Desorption GC/MS

Makoto KINOSHITA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

特定悪臭物質などのスクリーニング分析として、加熱脱着装置付き GC/MS による一斉分析法を検討した。その結果、特定悪臭物質のうち、硫黄化合物の硫化メチルおよび二硫化メチル、アルデヒド類 6 種および有機溶剤類 6 種の 14 種類については、大気試料 1L で検知閾値濃度程度の試料の一斉分析が可能であることがわかった。また、カビ臭原因物質 3 物質については、大気試料 10L で検知閾値濃度程度の試料の一斉分析が可能であることがわかった。

**Key Words** : 悪臭物質 Odor Substance, 加熱脱着 Thermal Desorption, ガスクロマトグラフ質量分析装置 GC/MS

### 1 はじめに

現在悪臭防止法では、アンモニア、硫黄化合物、トリメチルアミン、アルデヒド類、有機溶剤類、低級脂肪酸類の計 22 物質が特定悪臭物質として規制されている。そして、これらの特定悪臭物質の分析の公定法は、成分により分析法が異なっており、苦情への対応から迅速さが求められることが多い悪臭分析では実用上の問題がある。また、悪臭苦情の現場では、工場又は農業関係と考えられる悪臭苦情でも、現場調査では悪臭を感じるものの事業所の否認などで発生源の特定には至らず、苦情が長期化している場合がある。

一方、平成 17 年度から平成 22 年度における、福岡市の悪臭苦情の発生源別件数を調査したところ、様々な悪臭物質が原因となる飲食店の他に、主に有機溶剤類が原因と考えられる印刷工場・塗装工場等の苦情や、硫黄化合物などが原因と考えられる畜産等の苦情が多かった。

そこで、悪臭発生時の発生源推定に活用できるように、特定悪臭物質のスクリーニング分析として、加熱脱着装置付き GC/MS による一斉分析法を検討した。悪臭防止法における特定悪臭物質のうち、GC/MS 分析が可能な硫黄化合物、アルデヒド類、有機溶剤類の 16 物質について吸着剤の検討や定量下限測定などの検討を行い、一斉分析が適用可能かについて検討した。また、特定悪臭物質ではないが、カビ臭様の悪臭苦情の事例もあったので、カビ臭原因

物質 3 物質についても同様の検討を行ったので報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 GC/MS 条件

GC/MS は、Agilent 製 7890A/5975C を使用した。GC/MS の測定条件を表 1 に示す。なお、検出モードは特定悪臭物質の 16 物質については SCAN モード、カビ臭原因物質については SIM モードで測定した。

表 1 GC/MS の測定条件

カラム	Agilent 製 HP-5MS (30m×0.25mm, 0.25μm)
カラム温度	40°C (4min) -5°C/min -140°C (0min) -20°C/min -280°C (1min)
イオン源温度	200°C
インターフェース温度	190°C
検出モード	SCAN(0~10min, 20~32min), SIM(10~20min)

#### 2.2 加熱脱着装置条件

加熱脱着装置は、Markes 製 TD-100 を使用した。なお、捕集管およびコールドトラップからの脱着温度を 200°C 以上にするとアセトアルデヒドが分解するため<sup>1)</sup>、脱着温度を 200°C とした。加熱脱着の条件を表 2 に示す。

#### 2.3 調査物質

悪臭防止法における特定悪臭物質のうち、GC/MS 分析

表2 加熱脱着の条件

捕集管からの脱着温度	200℃
捕集管からの脱着時間	10min
コールドトラップ温度	-30℃
コールドトラップからの脱着温度	200℃
コールドトラップからの脱着時間	10min
トランスファー温度	190℃
捕集管からの脱着流量	25 mL/min
コールドトラップからの脱着流量	10 mL/min

が可能な硫黄化合物(メチルメルカプタン, 硫化水素, 硫化メチル, 二硫化メチルの計4物質), アルデヒド類(アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, ノルマルブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, ノルマルバレールアルデヒド, イソバレールアルデヒドの計6物質), 有機溶剤類(イソブタノール, 酢酸エチル, メチルイソブチルケトン, トルエン, スチレン, キシレンの計6物質)の16物質とカビ臭原因物質(ジオスミン, 2-MIB, トリクロロアニソールの3物質)の計19物質について検討した。

## 2.4 標準試薬および捕集管への吸着方法

硫黄化合物については, パーミエーションチューブ(ガステック製 P-4, P-71-5, P-73-H, P-74-H) およびパーミエーター(ガステック製 PD-1B)を用いて調製した。ガスタイトシリンジを用いて分取し, 窒素気流下で捕集管に吸着させた。

アルデヒド類については, アセトアルデヒド類については, アセトアルデヒドは和光純薬製の水質試験用試薬, その他の5物質については関東化学製の特級を使用した。有機溶剤類については, 和光純薬製の8種悪臭有機溶媒混合標準液を使用した。カビ臭原因物質については和光純薬製の水質試験用試薬を用いた。アルデヒド類とカビ臭原因物質については, 各標準原液をメタノールにより適宜希釈し, アルデヒド類混合標準液とカビ臭原因物質混合標準液を作成した。アルデヒド類, 有機溶剤類, カビ臭原因物質の各々の混合標準液を窒素気流下で捕集管に吸着させた。

## 3 結果および考察

### 3.1 捕集管の検討

捕集管は, Markes製のTenax TAと, 吸着剤に活性炭を含むTenax TA/Carbograph, および低沸点物質用のTenax TA/SulfiCarbの3種類を検討した。

有機溶剤類については3種類の捕集管とも6物質の検出感度はほぼ同じであった。アルデヒド類については, アセトアルデヒドを除く5物質については3種類の捕集管とも検出感度はほぼ同じであったが, 沸点の低いアセ

トアルデヒド(b.p.=21℃)では, Tenax TA/SulfiCarbの検出感度が他の2種に比べて高く, アルデヒド類についてはTenax TA/SulfiCarbが最も良いと考えられた。硫黄化合物については, 沸点の低いメチルメルカプタン(b.p.=6.0℃)および硫化水素(b.p.=−61℃)では3種類の捕集管いずれも検出できなかったが, 硫化メチルと二硫化メチルではTenax TA/SulfiCarbの検出感度が他の2種に比べて高く, 硫黄化合物についてもTenax TA/SulfiCarbが最も良いと考えられた。

カビ臭原因物質については, 3物質ともTenax TA/Carbographが最も検出感度が高かったが, カビ臭は検出閾値濃度(人が臭いを感じる濃度)が0.0000065ppmと非常に低濃度で, 検出閾値濃度を検出するためには大気試料が20L必要なため, 大気試料中の水分を吸着しやすい活性炭を含むTenax TA/Carbographでは測定に水分の影響が出ることが考えられた。また, 悪臭物質の硫黄化合物, アルデヒド類および有機溶剤類については捕集管にTenax TA/SulfiCarbを使用したため, 一斉分析という目的からTenax TA/SulfiCarbが最も良いと考えられた。

以上のことから, 今回調査対象とした19物質については, 捕集管にTenax TA/SulfiCarbを用いて検討することとした。

### 3.2 有機溶剤類の分析

有機溶媒類の敷地境界基準濃度および検出閾値濃度を表3に, 低濃度繰り返し測定結果による検出下限および定量下限の結果を表4に, 有機溶媒類の測定クロマトグラムを図1に示す。有機溶媒類の6物質全てで定量下限値が検出閾値濃度を下回っており, 検出閾値濃度の測定が可能であった。なお, 低濃度繰り返し測定は, 標準物質5ngを大気試料1Lに換算した濃度で行った。

表3 有機溶媒類の敷地境界基準および検出閾値濃度

	敷地境界基準	検出閾値濃度
	(ppm)	(ppm)
イソブタノール	0.9	0.01
酢酸エチル	3	0.3
メチルイソブチルケトン	1	0.2
トルエン	10	0.9
スチレン	0.4	0.03
キシレン(m, p-, o-)	1	0.1

表4 有機溶媒類の検出下限・定量下限

	繰り返し測定濃度	検出下限	定量下限	測定質量数
	(ppm)	3σ (ppm)	10σ (ppm)	(m/z)
イソブタノール	0.0014	0.00019	0.00064	74 (43)
酢酸エチル	0.0016	0.00028	0.00095	70 (43)
メチルイソブチルケトン	0.0012	0.00023	0.00077	100 (58)
トルエン	0.0013	0.00036	0.0012	91 (92)
スチレン	0.0011	0.00026	0.00086	104 (78)
キシレン(m, p-, o-)	0.0012	0.00030	0.0010	106 (91)

### 3.3 アルデヒド類の分析

アルデヒド類の敷地境界基準濃度および検知閾値濃度を表5に、低濃度繰り返し測定結果による検出下限および定量下限の結果を表6に、アルデヒド類の測定クロマトチャートを図2に示す。アルデヒド類のうち、アセトアルデヒドを除く5物質は定量下限値が検知閾値濃度を下回っており、検知閾値濃度の測定が可能であった。アセトアルデヒドについては、定量下限値が検知閾値濃度を超過しているが、敷地境界基準の1/10を下回っており、悪臭の苦情への対応は可能であると考えられた。なお、低濃度繰り返し測定は、標準物質1ng(アセトアルデヒドのみ10ng)を大気試料1Lに換算した濃度で行った。

表5 アルデヒド類の敷地境界基準および検知閾値濃度

	敷地境界基準 (ppm)	検知閾値濃度 (ppm)
アセトアルデヒド	0.05	0.002
プロピオンアルデヒド	0.05	0.002
ノルマルブチルアルデヒド	0.009	0.0003
イソブチルアルデヒド	0.02	0.0009
ノルマルバレールアルデヒド	0.009	0.0007
イソバレールアルデヒド	0.003	0.0003

表6 アルデヒド類の検出下限・定量下限

	繰り返し測定濃度 (ppm)	検出下限 3σ (ppm)	定量下限 10σ (ppm)	測定質量数 (m/z)
アセトアルデヒド	0.006	0.0014	0.0047	44 (43)
プロピオンアルデヒド	0.0004	0.00015	0.00049	58 (57)
ノルマルブチルアルデヒド	0.0003	0.00008	0.00028	72 (44)
イソブチルアルデヒド	0.0003	0.00012	0.00039	72 (43)
ノルマルバレールアルデヒド	0.0003	0.00014	0.00046	58 (44)
イソバレールアルデヒド	0.0003	0.00009	0.00030	71 (58)

### 3.4 硫黄化合物の分析

硫黄化合物の敷地境界基準濃度および検知閾値濃度を表7に、低濃度繰り返し測定結果による検出下限および定量下限の結果を表8に、硫黄化合物の測定クロマトチャートを図3に示す。硫黄化合物のうち、硫化メチルおよび二硫化メチルは定量下限値が検知閾値濃度を下回っており、検知閾値濃度の測定が可能であった。メチルメルカプタンおよび硫化水素は検出できなかった。なお、低濃度繰り返し測定は、標準試料0.1mLを大気試料1Lに換算した濃度で行った。

表7 硫黄化合物の敷地境界基準および検知閾値濃度

	敷地境界基準 (ppm)	検知閾値濃度 (ppm)
メチルメルカプタン	0.002	0.0001
硫化水素	0.02	0.0005
硫化メチル	0.01	0.0001
二硫化メチル	0.009	0.0003

表8 硫黄化合物の検出下限・定量下限

	繰り返し測定濃度 (ppm)	検出下限 3σ (ppm)	定量下限 10σ (ppm)	測定質量数 (m/z)
メチルメルカプタン	0.000	-	-	-
硫化水素	0.0007	-	-	-
硫化メチル	0.0002	0.00003	0.00009	72 (43)
二硫化メチル	0.0000	0.00001	0.00003	58 (44)

### 3.5 カビ臭原因物質の分析

低濃度繰り返し測定結果による検出下限および定量下限の結果を表9に、カビ臭原因物質の測定クロマトチャートを図4に示す。カビ臭原因物質のうち、ジオスミンの検知閾値濃度は0.0000065ppmであるが、大気の採取量を10Lにすると定量下限値が検知閾値濃度を下回り、検知閾値濃度の測定が可能であった。なお、低濃度繰り返し測定は、標準試料0.5ngを大気試料10Lに換算した濃度で行った。

表9 カビ臭原因物質の検出下限・定量下限

	繰り返し測定濃度 (ppm)	検出下限 3σ (ppm)	定量下限 10σ (ppm)	測定質量数 (m/z)
ジオスミン	0.000007	0.0000019	0.0000062	112 (182)
2-MIB	0.000007	0.0000023	0.0000076	95 (135)
トリクロロアニソール	0.000006	0.0000021	0.0000071	195 (210)

### 3.6 試料の保存性

悪臭苦情の分析を当日に分析できない可能性もあるため、試料の保存性を調査することを目的として、2.4と同様の方法で低濃度繰り返し測定の10倍量の標準物質(有機溶媒類50ng, アルデヒド類10ng, 硫黄化合物標準ガス1mL, カビ臭原因物質5ng)をそれぞれ捕集管に吸着させた後、捕集管の両端を密栓して冷蔵庫で1日保存後の各成分の残存率を調べた。その結果を表10に示す。いずれも80%以上で保存性は高く、捕集管に吸着させた後では1日間は試料保存が可能であることが分かった。

表10 悪臭物質の捕集管内での残存率

	残存率 (%)
イソブタノール	95
酢酸エチル	91
メチルイソブチルケトン	96
トルエン	95
スチレン	98
キシレン(m, p-, o-)	98
アセトアルデヒド	93
プロピオンアルデヒド	93
ノルマルブチルアルデヒド	92
イソブチルアルデヒド	92
ノルマルバレールアルデヒド	90
イソバレールアルデヒド	88
硫化メチル	83
二硫化メチル	84
ジオスミン	84
2-MIB	85
トリクロロアニソール	87

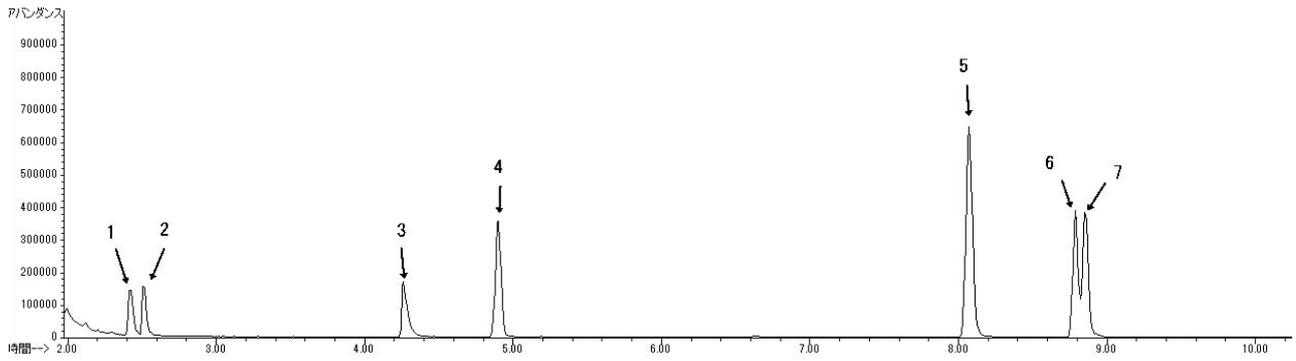


図 1 有機溶媒類のクロマトグラム (std50ng, TIC)  
 1:酢酸エチル, 2:イソブタノール, 3:メチルイソブチルケトン,  
 4:トルエン, 5:m,p-キシレン, 6:スチレン, 7:o-キシレン

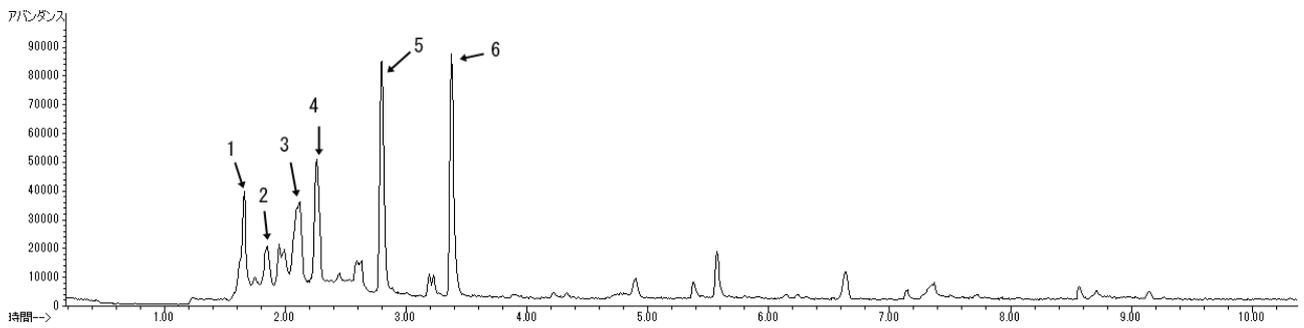


図 2 アルデヒド類のクロマトグラム (std20ng, TIC)  
 1:アセトアルデヒド, 2:プロピルアルデヒド, 3:イソブチルアルデヒド,  
 4:ノルマルブチルアルデヒド, 5:イソバレールアルデヒド, 6:ノルマルバレールアルデヒド

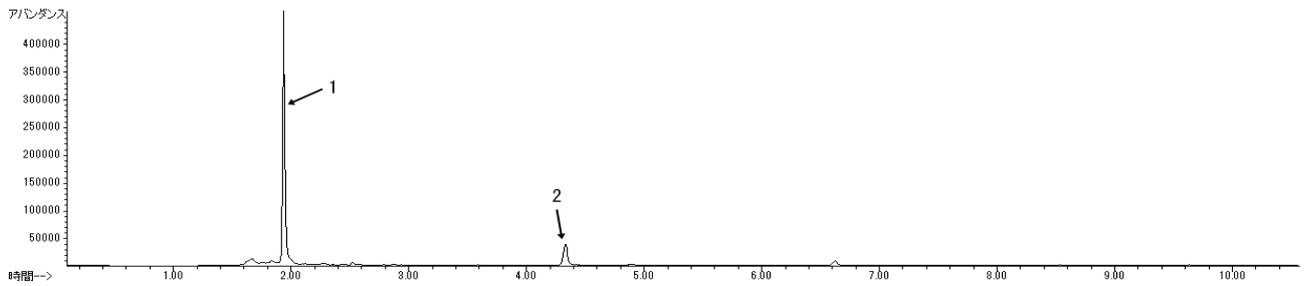


図 3 硫黄化合物のクロマトグラム (標準ガス 2mL, TIC)  
 1:硫化メチル, 2:二硫化メチル

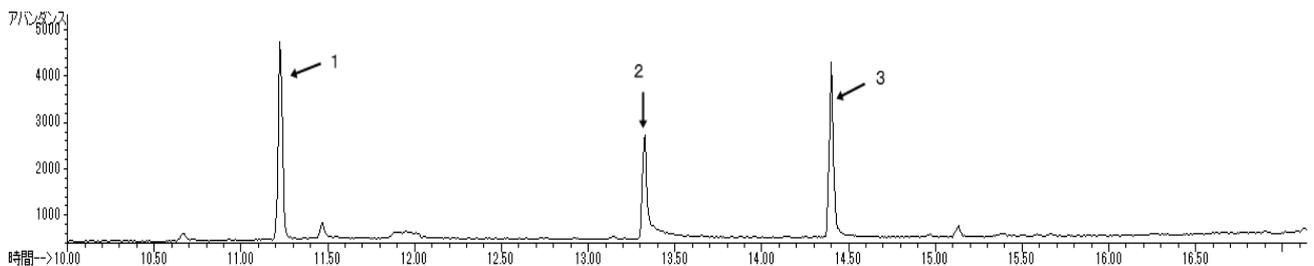


図 4 カビ臭原因物質のクロマトグラム (std2ng, TIC)  
 1:2-MIB, 2:トリクロロアニソール, 3:ジオスミン

#### 4 まとめ

悪臭発生時の発生源推定に活用できるように、特定悪臭物質などのスクリーニング分析として、加熱脱着装置付きGC/MSによる一斉分析法を検討した。悪臭防止法における特定悪臭物質のうち、GC/MS分析が可能な硫黄化合物、アルデヒド類、有機溶剤類の16物質とカビ臭原因物質3物質について吸着剤の検討や定量下限測定などの検討を行い、一斉分析が適用可能かについて検討した。

その結果、硫黄化合物の硫化メチルおよび二硫化メチル、アルデヒド類6種および有機溶剤類6種の14種類については、捕集管 Tenax TA/SulfiCarb を用いて、大気試料 1L で検知閾値濃度程度の試料の一斉分析が可能であることがわかった。また、カビ臭原因物質3物質については、

捕集管 Tenax TA/SulfiCarb を用いて、大気試料 10L で検知閾値濃度程度の試料の一斉分析が可能であることがわかった。

今後は、臭気が発生しやすい施設や、悪臭の苦情があった場合の敷地境界付近の大気試料を採取し、今回対象とした物質以外についても大気試料の悪臭物質の測定を行い、悪臭物質のデータの蓄積を行う予定である。

#### 文献

- 1) 徳原賢他：常温吸着捕集/加熱脱着/キャピラリーガスクロマトグラフィー/質量分析法による悪臭規制アルデヒド類と有機溶剤類の一斉分析, 分析化学, 46, 5, 367~374, 1997