

代表的発生源からの微量臭気成分のキャラクタリゼーション と高沸点硫黄化合物(三硫化ジメチル)の挙動

星 加 安 之* · 村 山 忍 三*

Characterization of odorants discharged from typical odor sources
and behavior of high boiling chemical compounds (dimethyl trisulfide)

Yasuyuki HOSHIKA and Ninzo Murayama

ABSTRACT

The odorants discharged from 11 odor sources (viz. a sewage treatment plant, a night soil treatment plant, a fish meal factory, a metal paint dryer, a pig pen, a poultry manure dryer, a kraft pulp factory, a corn-starch manufacturing works, a shell-mould processing plant, a synthetic resin factory and organic solvent factory) were classified into eight compounds groups (group I, sulfur compounds; group II, lower aliphatic amines; group III, carbonyl compounds; group IV, hydrocarbons; group V, lower aliphatic mono-alcohols; group VI, phenols; group VII, lower fatty acids, and group VIII, indoles), and were analysed by a systematic gas-chromatographic technique.

The characterization of trace amounts of the odorants was carried out by using the values for few proposed units (pOUm, pOUa, log OU, OUt and OU; all terms are dimensionless) based on the ratio of the detected concentration to the odor recognition threshold concentration. A pattern display was also proposed for the explanation of relationship between odor quality (or odor intensity) and chemical analysis data of the odorants responsible for each odor discharged from 11 odor sources.

The odor charts illustrated a characteristic pattern and it was found that the shapes and sizes of each odor chart could characterize the quality and intensity of each odor from 11 odor sources.

Furthermore, the gas chromatographic determination of trace amounts of dimethyl trisulfide in air and in exhaust gases from some odor sources such as kraft pulp factory and poultry manure dryer was investigated using two pre-concentration methods, namely, the cold trapping with liq. Ar and the adsorption trapping with a porous polymer beads such as Tenax-GC at room temperature. The maximum concentration volume for quantitative data in the adsorption trapping method was about 400 liter, and the loss of the content of the adsorbed dimethyl trisulfide on the adsorption trapping precolumn (Tenax-GC) was not recognized until the standing time of 88h. The detected concentration ranges of the dimethyl trisulfide in the ambient air over the waste water and in the discharged gas from the recovery furnace of the kraft pulp factory was 17.8 ppb to 193.2 ppb; and that in the exhaust gases from two poultry manure dryers was 0.4 ppb to 74.1 ppb, respectively.

1. 緒 言

我国では悪臭公害が公害苦情に占める割合が高く(例年騒音振動について第二位で、例年22%前後でここ10年ほどほとんど変わらない)、昭和55年度では年間約13,000件にのぼっている。このため政府は、工場・事業場から発生する悪臭物質の排出を規制することを内容とした悪臭防止法を昭和46年に制定した(施行は昭和47年より)。現在8物質(アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、スチレン)を対象に、規制基準濃度範

囲、それらの測定法も定められガスクロマトグラフィー(以下GCと略記)を中心に測定が行なわれている。

ところが、現在の8物質(硫黄化合物が4物質、窒素化合物が2物質、脂肪族アルデヒドが1物質、芳香族不飽和炭化水素が1物質)のみでは対応できる発生源は限定されるとともに、規制物質が含まれない臭気には対処することができない大きな欠点が指摘されている。更に、悪臭感覚は単に濃度ばかりでなく、心理的・生理的要因により個人差があり、とくに最近の悪臭公害の特徴としては、一般に芳香と考えられるものまで苦情の対象として訴えられている事例も多くあることから多くの形態の臭気に対処できる客観的で科学的方法による解析が必要であるとされている。このため大気中の臭気成分の精度

* 信州大学医学部衛生学教室

よい測定法として機器などによる極微量分析の重要性はますます増大している。

そこで、本研究では実際のフィールドにおいて、嗅覚官能試験と機器分析の双方によって行なわれてきた永年の多くの調査結果を対比させ、更に立体化学説¹⁾による14種のおいでの分類、公害苦情、主要発生業種、嗅覚閾値、化学的性質及び検出の手段をも加味して、大気中の多種多様の臭気成分を8つに分類した。すなわち、グループⅠは硫黄化合物；グループⅡは低級脂肪酸アミン類；グループⅢはカルボニル化合物；グループⅣは炭化水素類、グループⅤは低級脂肪酸1価アルコール；グループⅥはフェノール類；グループⅦは低級脂肪酸；グループⅧはインドール類である。

そして、各グループに適する迅速・簡便で、かつ選択性の高い前処理法、GC条件、検出器、検出限界濃度、分析時間及び精度などを種々検討して、実際試料の分析に役立つ系統的分析法を体系付けた²⁾。まとめでTable Iに示した。ところで、臭気の強さは検出成分の濃度(Cn, ppb)とその成分に対応する嗅覚閾値とに關係を持つことが知られている。

Guadagni³⁾はある化合物の試料中濃度と嗅覚閾値の比をOUと定義し、加算性のあることを報告している。しかし嗅覚閾値は個人差や日、時変動が大きく、不安定なため嗅覚認知閾値(R, Th, V, n, ppb)の方が安定した値であるので適当ではないかと考えられる。

更に実際の悪臭公害では大きいOU値を表わす必要のあることから、新しい単位をFig. 2のように定義した。Table IIには三硫化ジメチルのGC分析の諸条件を示した。

2. 実験

装置、試薬及び濃縮管はそれぞれ既報²⁾⁴⁾と同じものを用いた。すなわち、ガスクロマトグラフは水素炎イオン化型検出器(以下FIDと略記)及び蛍光光度型検出器—モニター用FID付き(以下FPDと略記)島津GC5A P5FFpT(デジタルインテグレーター島津ITG-2A付き)。加熱導入装置は島津FLS-1をそれぞれ用いた。低沸点臭気成分{グループ(I)~(III), (V)}用濃縮管はパイレックスガラス製で内径4mm, 長さ35cmで、寒剤には主に液体アルゴンを用いた。中~高沸点臭気成分{グループ(IV), (VI)~(VIII)}用濃縮管はパイレックス製で内径4mm, 長さ18cmであり、室温で濃縮を行なった。試料の濃縮法、濃縮試料のGCへの導入方法も既報^{2),4)}と同様である。

3. 結果及び考察

3. 1 代表的ガスクロマトグラム

Fig. 1には鶏糞乾燥2施設排気ガス中の三硫化ジメチルの代表的なガスクロマトグラムを示した。常温吸着濃縮管に試料ガスを0.8~1ℓ濃縮して分析した。三硫化ジメチルを0.4~74.1ppb検出した。Fig. 1から明らかなように、燃焼脱臭によって三硫化ジメチルはほぼ定量的に消失した。

3. 2 代表的臭気発生源の調査結果

下水、し尿、魚粕、印刷塗装、養豚、養鶏、クラフトパルプ、デンプン製造、鋳造、合成樹脂および有機溶剤など11の代表的臭気発生源を調査した。Table IIIにはクラフトパルプ製造工場排水路マンホールの空間ガスの分析結果、すなわち検出濃度、嗅覚認知閾値、OU, logOU, pOUm, pOUaの値を示した。この空気は強烈な硫黄臭、パルプ臭であった。グループⅠの臭気感覚への寄与が最大で、三硫化ジメチルはメチルメルカプタンと同レベルの寄与率であることが明らかになった。しかしながら、イソプレン、 α -ピネンの検出濃度が高いこと、更に対象とした空気の中にわずかながらテルペン系の芳香が認められることから、今後正確な嗅覚認知閾値の測定が行なわれなければならないものと考えられる。又、悪臭物質としては硫化メチル、二硫化メチルが重要で、これらが臭気感覚に大きく寄与しているものと考えられた。

3. 2 代表的臭気発生源の調査結果

Fig. 2には塗装とクラフトパルプ回収ボイラーにおける臭気成分8グループの円形チャートの例を示した。

Table I. Odorant group, conc. method, volume, detector, limit

group	conc.	V,	ppb
1	cold trap, liq. O ₂	1ℓ	FPD 0.1
2	0.5% H ₂ BO ₃ aq. soln. alk. decomp. cold. t.	20	FID 0.4
3.	cold trap	1	FID 0.5
4.	adsorp. Tenax-GC	1	FID 1
5.	cold trap	1	FID 2
6.	adsorp. Tenax-GC	1	FID 1
7.	adsorp. FFAP+H ₃ PO ₄	1	FID 1
8.	adsorp. Tenax-GC,	50	FID 0.05
	OV-17		

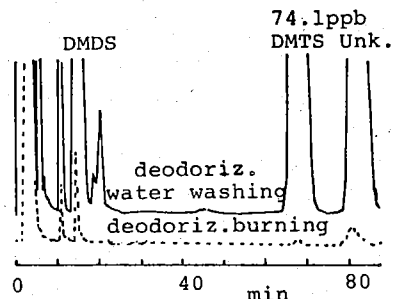


Fig. 1. Typ. GC of DMTS in exhaust gases from 2 poultry manu. dryers (25% TCEP, 3m. 70°C)

Table II. Operating conditions for gas chromatography of dimethyl trisulfide

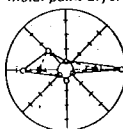
Column size and packings	Main	glass, 3m x 3mm i.d. 25 % TCEP on Shimalite, AW, DMCS, 60/80 mesh
	precolumn for cold trapping	with liq. Ar, glass, 31cm x 4mm i.d. 25 % TCEP on Shimalite, AW, DMCS, 60/80 mesh
	precolumn for adsorption trapping at room temperature	glass, 18cm x 4mm i.d. Tenax-GC 60/80 mesh
Detector	Flame photometric detector (FPD)	
Temperature	Main column	70°C
	Precolumn for cold trapping	-186°C to 120°C (3.5 min), maintaining at 120°C for 1 min
	Precolumn for adsorption trapping	25°C to 250°C (35 sec), maintaining at 250°C for 30 sec.
Flow rates	Carrier gas N ₂ 50 ml/min; for FPD, H ₂ 40 ml/min and air 40 ml/min, respectively	

Table III

RESULTS FOR SEVEN ODORANT GROUPS IN HEADSPACE OVER KRAFT PULP WASTEWATER

Odorant	Detected concentration, p.p.b.	R.Th.V. _m , p.p.b.†	OU	LogOU	pOU _m †
Hydrogen sulphide	357	6	59.5	1.77	12.91 (3.74)
Carbon disulphide	282	210‡	1.3	0.11	
Methanethiol	100	0.7	143	2.16	
Dimethyl sulphide	7310	2	3655	3.56	
Dimethyl disulphide	4140	2.8	1479	3.17	
Dimethyl trisulphide	193	1.4§	138	2.14	
		OU _t	5476		
Acetaldehyde	159	15	10.6	1.03	1.03 (1.03)
Isoprene	2911	—	—	—	0
α-Pinene	1618	—	—	—	
β-Pinene	55.2	—	—	—	
Toluene	6.5	4800	—	—	
o-Xylene	326	—	—	—	
Methanol	1225	100000‡	—	—	0
Ethanol	3152	10000‡	—	—	
Phenol	16.2	59	—	—	0
Acetic acid	122	1000‡	—	—	1.29 (1.29)
Propionic acid	164	8.4	19.5	1.29	
Valeric acid	23.8	—	—	—	
1,2-Dimethylindole	0.93	—	—	—	1.27 (1.27)
Indole	0.94	0.05	18.8	1.27	

Metal paint dryer



\circ pOU_m = logOU₁ + logOU₂ + ... + logOU_n
 \bullet pOU_t = logOU_t
 \circ OU_t = OU₁ + OU₂ + ... + OU_n
 \circ OU_n = C_n p.p.b./R.Th.V._m p.p.b.

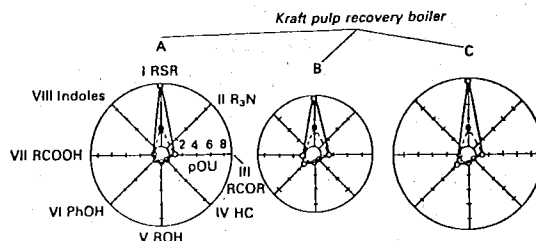


Fig. 2. Circular odor charts

前者は油のやけど臭が強く、印刷塗装乾燥機からの排気ガス中の臭気成分の分析結果と臭気感覚との対応はグループⅢの寄与が最も大きく、グループⅦがこれに付いた。又、臭気性物質としてはアセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、アクロレイン、*n*-酪酸などが重要で、これらが臭気感覚に大きく寄与しているものと考えられた。一方、後者は強烈的な硫黄臭、パルプ臭でグループⅠの寄与が最も大きく、臭気物質としてはメチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、硫化水素が重要で、これらが臭気感覚に大きく寄与しているものと考えられた。3つの回収ボイラーを調査した結果、円形チャートの形状はほとんど似ており、業種を代表する形状が存在するものと推定された。

以上のように、これらの円形チャートは各業種に特徴的で、形状が臭気の質に、大きさが臭気強度に対応し、業種間相互の比較、防除効果の判定などに極めて有効であった。

3. 3 三硫化ジメチルの化学的特性

試料採取後分析に供するまでの間の試料濃度の変化を知ることは、多くの試料をルーチン分析するうえで重要である。そこで、三硫化ジメチルの1ℓバイレックスガラスビン中での経時変化をしらべた。実験室空気を充てんした1ℓびん中に、64ng/ℓの濃度に調製した試料の経時変化について1ℓびんのはだかのみと黒色感光紙保存袋中でしゃ光した場合のいずれも経時変化は著しく2~3時間以内に分析に供する必要があった。約40時間で濃度は半減した。しゃ光による効果が若干認められたが、空気中の酸素による酸化速度が極めて大きいものと推定された。比較のために、二硫化メチルの40ng/ℓを調製し、同様な実験を試みたが、約90時間まではほとんど変化が認められず安定であることがわかった。

一方、Tenax-GCの常温吸着管内に添加された32ng量の三硫化ジメチルは約90分まで変化のないことが明らかになり、また破過容量は400ℓ以上であった。

三硫化ジメチルはこの他たばこの煙、ガソリンおよび都市ガスの中からも検出されたが、これらについては三硫化ジエチルの結果とあわせて別の機会に報告する。

4. まとめと結論

嗅覚官能試験結果と対応づける目的で大気中の多種多様な臭気成分を8グループ(1.硫黄化合物、2.低級脂肪酸アミン類、3.カルボニル化合物、4.炭化水素類、5.低級脂肪酸1価アルコール、6.フェノール類、7.低級脂肪酸、8.インドール類)に分類した。そして、各グループに適する迅速・簡便で、かつ選択性の高い前処理法、GC条件、検出器、検出限界濃度、分析時間及び分析精度な

どを種々検討して、実際の分析に役立てる系統的分析法を体系付けた。新単位pOUm{個々の臭気成分の検知濃度と嗅覚認知閾値の比(OU)の対数値(log OU)の総和}およびpOUa(OU値の合計の対数値)を定義し、これらを指標とする臭気成分のキャラクターゼーション法を確立した。すなわち、8群の各々について両指標を計算し、これらの値を新たに考案した円形チャート上にプロットすることにより多量のデータを圧縮してパターン表示した。

各パターンの形状が臭気の質に、その大きさは臭気の強度に対応することから臭気全体を視覚的にとらえることが可能となったばかりでなく、臭気の嗅覚官能の性質を機器分析の結果から表現するなど実際のフィールドにおける臭気の質と量の特徴づけることが可能となった。一般に、pOUaよりpOUmの値を用いた方が差がはっきりと現われた。

これらの手法で下水、し尿、魚粕、養鶏、クラフトパルプなどの11の実際の臭気発生源をフィールド調査した。その結果、臭気円形チャートの形状は各臭気発生源ごとに特徴的であることから業種間相互の比較、防除効果の判定、などに極めて有効であることが明らかになった。

我国では未規制であるが二硫化メチル、硫化水素、硫化メチルよりも嗅覚認知閾値が低く、ほぼメチルメルカプタンに相当する高沸点硫黄化合物についてはこれまでほとんど検出例は報告されていないが、三硫化ジメチルの大気中微量GC分析法を種々検討し、実際のフィールド調査を実施した。その結果、クラフトパルプ関係、鶏糞乾燥排気ガス中にその存在が認められた。これらのうち、クラフトパルプ製造工場排水路マンホールの空間ガスの臭気感覚に対して三硫化ジメチルはメチルメルカプタンと同レベルの寄与率であることが明らかになった。三硫化ジメチルの化学的特性は、空気中酸素による酸化速度が極めて大きく、空気中では約40時間で濃度が半減するがTenax-GCなどの高分子吸着剤に吸着された状態ではほとんど変化しなかった。

これらの点から、今後、臭気感覚に対しては低沸点化合物ばかりでなく、嗅覚閾値の極めて低い高沸点化合物の挙動と化学変化などによる臭気の質の変化などに関する詳細な研究が切望される。

終わりに、本研究に対して終始ご援助、ご助言いただいた愛知県公害調査センター所長吉本健二先生ならびに関係各位に深謝します。

5. 文 献

- 1) E. Amoore 著、原俊明訳：“匂い—その分子構造” (1972) (恒星社厚生閣版)

- 2) 星加安之, 武藤義一: 分析化学, **29**, T10-T19 (1980); Y. Hoshika, Y. Nihei and G. Muto; J. Chromatographic Sci., **19**, 200-215(1981)
- 3) D.G. Guadagni, S. Okano, R.G. Buttery, H. K. Burr: Food Technol., 166(518), April(1966)
- 4) 星加安之, 角脇伶, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 分析化学, **23**, 917(1974); Y. Hoshika, J. Chromatogr., **144**, 181(1977)