濃縮を前処理とするガスクロマトグラフィーによる大気中の 極微量悪臭成分のキャラクタリゼーションに関する一考察

— その評価と応用 —

星加 安之*， 武藤 義一**

(1979 年 7 月 24 日受理)

大気中に多量存在する悪臭成分を 8 グループ { (I) 硫黄化合物, (II) 低級脂肪族アミン類, (III) カルボニル化合物, (IV) 炭化水素類, (V) 低級脂肪族 1 価アルコール, (VI) フェノール類, (VII) 低級脂肪酸, (VIII) インドール類 } に分類し, 各グループに適する迅速・簡便, かつ選択性の高い濃縮を前処理とするガスクロマトグラフィー (以下 GC と略記) の分析条件, 検出器, 検出限界濃度, 分析時間及び精度を種々検討して, これらを Table 1 のように体系付けた。

又, 新しい単位 pOU (個々の検出成分濃度ときゅう覚認知いき値の比の対数値の総和) をグループごとに計算し, これを指標として各グループの pOU 値を円形チャートにプロット (Fig. 10) して悪臭成分のキャラクタリゼーションを行う方法を試みた。これら一連の手法を 10m³ ステンレススチール製無臭室 (以下無臭室と略記) 内に自然させて得たたばこの煙中の悪臭成分の検索に応用した。

1 緒 言

食品などからの香気や悪臭の測定にはきゅう覚による直接法と機器による間接法があり, 両法を併用しておいに寄与する化学成分の決定などの研究が行われている¹⁾。大気中にきゅう覚いき値レベル (ppt~ppb) で存在するにおい成分の検知にはきゅう覚が最も直接的な測定器で, 強度, 質, 認容性, 快・不快表示などが一瞬にして行われるが, 種類の弁別や感覚強度の再現性などに心理的・生理的要因が作用するため, 測定結果が主観的で画一化が困難である。

実際の大气中悪臭成分のきゅう覚いき値レベルにおける分析法は国内外ともに古くから関心が持たれ, KP 工場からの硫黄系悪臭成分の低温濃縮-GC 分析²⁾³⁾をはじめ, 我が国においても荒木, 加藤ら^{4)~6)}, 大喜多, 重田ら⁷⁾によって研究されてきている。しかしながら, 大気中の悪臭成分は多量かつ極微量であるうえ, 各成分相互の相乗・相殺作用などもあり複雑であるため, 系統的分析法の研究報告はこれまで少なかった。一方, 悪臭の法規制については諸外国ではきゅう覚測定による直接方

Fig. 1 Detection limits of present methods vs. odor recognition values of several odorants

A: Detection limits of present methods; B: Offensive odor control law-1971¹⁰⁾; C: G. Leonards, *et al.*, 1969¹⁶⁾; ① For indoles, 50 1-FID; ② For RSR, 1 1-FPD; ③ For R₃N, 20 1-FID; ④ For RCOR, 1 1-FID; ⑤ For RCOOH(a), PhOH(b), H.C.(c), 1 1-FID; ⑥ For ROH, 1 1-FID; ⑦ Ethyl mercaptan; ⑧ Methyl mercaptan; ⑨ Butyric acid; ⑩ Trimethylamine; ⑪ *iso*-Butyric acid; ⑫ *p*-Cresol; ⑬ Dimethyl sulfide; ⑭ *m*-Cresol; ⑮ Butyl acrylate; ⑯ Dimethyl disulfide, diethyl sulfide; ⑰ Butyraldehyde; ⑱ *o*-Cresol, hydrogen sulfide; ⑲ Propionic acid; ⑳ Acetaldehyde; ㉑ Trimethylamine; ㉒ Ethyl acrylate, hydrogen sulfide; ㉓ Butyric acid, dimethyl sulfide, *p*-cresol, sulfur dichloride, ethyl mercaptan; ㉔ Methyl mercaptan, benzyl sulfide; ㉕ Diphenyl sulfide, nitrobenzene, hydrogen sulfide (from sodium sulfide); ㉖ Methylamine, phosphine, pyridine

* 愛知県公害調査センター：愛知県名古屋市北区辻町流 7-6

** 埼玉工業大学：埼玉県岡部町普濟寺 1690

式⁸⁾が採用されているが, 我が国では悪臭防止法⁹⁾により大気中の悪臭物質測定法の研究が活発に行われている¹⁰⁾こともあって, 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¹¹⁾, それらの測定法¹²⁾も定められ

GCを中心に測定が行われている。

ところが, 現在の8物質のみでは全国の悪臭公害苦情の総計¹³⁾のうち上位を占める畜産・農業, 製造工場, サービス業などからの動物の体臭, 汗臭, ふん便臭, 酸敗臭, 医薬品臭, 甘臭などには対処できず効果の上げられる発生源は限定される。更に, 悪臭感覚は単に濃度ばかりで

Table 1 Systematic gas chromatographic analysis for eight odorant groups

Group	Preconcn. method	Concd. volume	Gas chromatographic conditions	Detector	Detection limit	Anal. time	Anal. accuracy	Ref.
(I) RSR 33 odorants	cold trap with liq. O ₂ (cooled precolumn)	1 liter	Packing: main and precolumn, 25% TCEP (or TCP) on Shimalite (AW, DMCS) 60/80 mesh column size: main, 3 m×3 mm i. d. glass precolumn, 31 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 75°C; precolumn, (-183~100)°C (2.5 min); injection port, 150°C; detector, 200°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 40 ml/min; air 40 ml/min	FPD	ca. 0.1 ppb	ca. 30 min	ca. >10%	12)17)~23)
(II) R ₃ N 24 odorants	0.5% H ₃ BO ₃ aq. soln. trap after alkaline decomposition of trap, then cold trap with liq. O ₂ (cooled precolumn)	20	packing: main, 4% PEG-20 M+0.8% KOH on Carbowack B 60/80 mesh; precolumn, 20% KOH on Shimalite W (AW) 60/80 mesh column size: main, 1.5 m×3 mm i. d. glass precolumn, 31 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 105°C; precolumn, (-183~150)°C (3 min); injection port and detector, 150°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	0.4	40	>5	12)17)20)24)~27)
(III) RCOR 26 odorants	cold trap with liq. O ₂ (cooled precolumn)	1	packing: main, 5% TCEP (or 0.4% Triton X-100) on Carbowack B 60/80 mesh; precolumn, 25% TCEP on Shimalite (AW, DMCS) 60/80 mesh column size: main, 1.5 m×3 mm i. d. glass precolumn, 31 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 70°C or 75°C; precolumn, (-183~100)°C (2.5 min); injection port and detector, 150°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	0.5	30	>11	12)28)~35)
(IV) H. C. 30 odorants	adsorption with Tenax-GC at room temp.	1	packing: main, 5% SP-1200+1.75% Bentone 34 on Chromosorb W (AW, DMCS) 60/80 mesh; precolumn, Tenax-GC 60/80 mesh column size: main, 3 m×3 mm i. d. glass precolumn, 18 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 80°C; precolumn, (25~200)°C (24 s); injection port and detector, 150°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	1	25	>6	12)36)37)
(V) ROH 8 odorants	cold trap with liq. O ₂ (cooled precolumn)	1	packing: main, 0.5% PEG-1500+0.2% KOH on Carbowack B 60/80 mesh; precolumn, 2% KOH on Glass beads 30/60 mesh column size: main, 1.5 m×3 mm i. d. glass precolumn, 31 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 135°C; precolumn, (-183~100)°C (2.5 min); injection port and detector, 150°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	2	20	>13	38)
(VI) PhOH 11 odorants	adsorption with Tenax-GC at room temp. and reaction with alkaline	1	packing: main, 0.1% SP-1000 on Carbowack C 80/100 mesh; precolumn, Tenax-GC 60/80 mesh column size: main, 1.75 m×3 mm i. d. glass precolumn, 18 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 220°C; precolumn, (25~250)°C (35 s); injection port and detector, 250°C N ₂ 37 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	1	25	>10	39)~41)
(VII) RCOOH 8 odorants	adsorption with (FFAP + H ₃ PO ₄) at room temp. and reaction with alkaline	1	packing: main, 0.3% FFAP+0.3% H ₃ PO ₄ on Carbowack B 60/80 mesh; precolumn, 0.1% FFAP+0.1% H ₃ PO ₄ on Carbowack C 80/100 mesh column size: main, 1.5 m×3 mm i. d. glass precolumn, 18 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 200°C; precolumn, (25~200)°C (24 s); injection port and detector, 250°C N ₂ 65 ml/min; H ₂ 50 ml/min; air 1.0 l/min	FID	1	15	>11	39)42)
(VIII) indoles 7 odorants	adsorption with Tenax-GC at room temp. re-concentration on OV-17	50	packing, (1~5)% Silicone XE-60 on Chromosorb W (AW, DMCS) 80/100 mesh; precolumn, Tenax-GC 60/80 mesh, 1% OV-17 on Chromosorb W (AW, DMCS) 80/100 mesh column size: main, 3 m×(1~3)mm i. d. glass precolumn, 3 cm×8 mm i. d. glass and 18 cm×4 mm i. d. glass temperature: main column, 160°C or 170°C; precolumn (25~280)°C (50 s); injection port and detector 200°C N ₂ 35 ml/min or 50 ml/min; H ₂ 30 ml/min or 50 ml/min; air 0.9 l/min or 1.0 l/min	FID	0.05	35	>11	39)43)

Total 147 odorants

なく、心理的・生理的要因により個人差があり、特に最近では、一般に芳香と考えられているものまで悪臭公害の苦情として訴えられている事例もあることから、多くの形態の悪臭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。このため大気中悪臭成分の精度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、きゅう覚試験と機器分析の双方によって行ってきた多年にわたる多くの調査結果を対比させ、更に立体化学説¹⁴⁾による14種のにおいの分類、苦情、悪臭発生業種、きゅう覚いき値及び検出の手段をも加味して、大気中の多種多様の悪臭成分を Table 1 の8グループに分類した。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、分析時間及び精度などを検討して、実際試料の分析に役立てうる系統的分析法を体系付けた。ところで、悪臭の強さは検出成分の濃度 (C_n , ppb) とその成分に対応するきゅう覚いき値とに 関係を持つことが知られている。

Guadagni ら¹⁵⁾ はある化合物の試料中における実際の濃度ときゅう覚いき値の比をオーダーユニット数 (OU) とし、加算性のあることを仮定している。しかしきゅう覚いき値は個人差や日変動が大きいため、比較的安定した値であるきゅう覚認知いき値¹⁶⁾ (R. Th. V._n, ppb)

Fig. 2 Typical gas chromatograms of group I (RSR) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Blank gas 1 l; B, C: Sample gas 1 l; Peaks no. ① carbonyl sulfide (23.8 ppb), ② hydrogen sulfide (71.4 ppb), ③ carbon disulfide (0.6 ppb), ④ methyl mercaptan (1.2 ppb), ⑤ sulfur dioxide+dimethyl sulfide (dimethyl sulfide 3.1 ppb from TCP column), ⑥ butyl mercaptan+*sec*- and *iso*-amyl mercaptan+*di-iso*-propyl sulfide (as butyl mercaptan 0.5 ppb), ⑦ butyl ethyl sulfide+*di-iso*-butyl sulfide (as butyl ethyl sulfide 0.8 ppb); 25% TCEP on Shimalite (AW, DMCS) 60/80 mesh, 3 m×3 mm i.d., 75°C, FPD; The sample and blank gases 1 l were concentrated into precolumn cooled with liquid oxygen. The other GC conditions are listed in Table 1, group I.

Fig. 3 Typical gas chromatograms of group II (R_3N) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A, C: Sample gas 20 l; B, D: Blank gas 20 l; E: Authentic amines {(0.1~0.3) µg}; Peaks no. ① methylamine + dimethylamine + ethylamine + trimethylamine (as trimethylamine 2.1 ppb), NH_3 30.1 ppb, ② methylamine, ③ dimethylamine, ④ ethylamine, ⑤ *iso*-propylamine, ⑥ propylamine, ⑦ *tert*-butylamine, ⑧ diethylamine, ⑨ *sec*-butylamine, ⑩ *iso*-butylamine, ⑪ butylamine, ⑫ *di-iso*-propylamine + triethylamine, ⑬ *iso*-amylamine, ⑭ amylamine; 4% PEG 20 M + 0.8% KOH on Carbo-pack B 60/80 mesh, 1.5 m×3 mm i.d., glass, 105°C, FID (TCD); The blank and sample gases 20 l (20 min, 1 l/min) was collected into 0.5% H_3BO_3 aqueous solution 50 ml impinger, decomposed by 40% NaOH aqueous solution in N_2 carrier gas flow-rate, 150 ml/min, 20 min, and then followed by cold trap with liquid O_2 . The other GC conditions are listed in Table 1, group II.

を用いるのが適当である。更に、実際の悪臭公害では大きい OU 値を表す必要のあることから、本研究では新しい単位の pOU {式(1)} を定義した。これを指標にして、8 グループごとに pOU 値を計算し、これらを円形チャートにプロットして悪臭成分のキャラクタリゼーションを試みた。今回は無臭室内において自然させて得たタバコの煙を対象として悪臭成分の検索を行った。

$$(pOU)_m = \sum \log(C_1, \text{ppb/R. Th. V. } 1, \text{ppb} + C_2, \text{ppb/R. Th. V. } 2,$$

Fig. 4 Typical gas chromatograms of group III (RCOR) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 1 l concentration with liquid O₂, peak no. ① acetaldehyde (217.7 ppb); B: Sample gas 1 l concentration with liquid O₂, but passed through 2,4-dinitrophenylhydrazine precolumn (0.05 g 2,4-dinitrophenylhydrazine+0.1 ml H₃PO₄ on glass beads 30/60 mesh, 8 cm×5 mm i.d., glass); C: authentic carbonyl compounds {(39~80) ng}, peaks no. ① acetaldehyde, ② propionaldehyde, ③ acrolein, ④ acetone, ⑤ iso-butyraldehyde, ⑥ butyraldehyde, ⑦ ethylmethyl ketone, ⑧ iso-valeraldehyde, ⑨ valeraldehyde+diethyl ketone; 5% TCEP on Carbowack B 60/80 mesh, 1.5 mm×3 mm i.d., glass, 75°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group III.

$$\text{ppb} + \dots + C_n, \text{ppb/R. Th. V. } n, \text{ppb}) \\ m; \text{group(I)} \sim \text{group(VIII)} \dots (1)$$

2 実 験

装置、試薬及び濃縮管はそれぞれ既報^{17)~43)}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)及び炎光光度型検出器-モニター用 FID 付き(以下 FPD と略記)島津 GC 5A P5 FFPT (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。低沸点悪臭成分 {グループ(I)~(III), (V)} 用濃縮管¹⁷⁾はパイレックス製で内径 4 mm, 長さ 35 cm である。寒剤には液体酸素を用いた。中~高沸点悪臭成分 {グループ(IV), (VI)~(VIII)} 用濃縮管³⁹⁾はパイレ

Fig. 5 Typical gas chromatograms of group IV (H.C.) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 1 l, Tenax-GC precolumn adsorption concentration, peaks no. ① benzene (40.3 ppb), ② toluene (39.4 ppb), ③ ethylbenzene (9.2 ppb), ④ *p*-xylene, (3.4 ppb), ⑤ *m*-xylene (11.5 ppb), ⑥ *o*-xylene (4.6 ppb), ⑦ styrene (5.7 ppb), ⑧ propylbenzene (2.3 ppb); B: Blank gas 1 l, Tenax-GC precolumn adsorption concentration; 5% SP 1200+1.75% Bentone 34 on Chromosorb W (AW, DMCS) 80/100 mesh, 3 mm×3 mm i.d., glass, 80°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group IV.

ックス製で内径 4 mm, 長さ 18 cm であり, 実験室温度で濃縮を行った. 試料の濃縮法, 濃縮試料の GC への導入法も既報^{17)~43)}と同様である.

ただし, グループ(VIII) : インドール類は試料を吸着濃縮した Tenax-GC を熱抽出管 (長さ 20 cm, 内径 9 mm のバイレックス製) に移し, 窒素キャリアガスを流しながら (約 150 ml/min), これを 280°C に加熱して, 熱抽出管と直列に連結した室温の OV-17 導入用試料再濃縮管 (1% OV-17 on Chromosorb W, AW, DMCS, 80/100 mesh, 内径 4 mm, 長さ 18 cm, バイレックス製) に 10 分間の熱抽出を行い, ガスクロマトグ

ラム上で妨害となる多量の低沸点成分をあらかじめ分離した. 次にこの OV-17 再濃縮管を熱抽出管と切り離し, GC のキャリアガス流路に接続した後, 200°C, 30 秒間加熱してインドール類を導入した.

たばこの煙試料は密閉した無臭室内³⁸⁾⁴²⁾⁴³⁾において, 市販両切りたばこ 1 本の片側に点火し, これを約 15 分間で自然させて得た煙を室内のかき混ぜファンで 1 分間かき混ぜて調製した. この室内は中程度の強さの特徴あるたばこの煙臭であった.

Fig. 6 Typical gas chromatograms of group V (ROH) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 1 l concentration with liquid O₂, peaks no. ① methanol (411.6 ppb), ② ethanol (180 ppb), ③ 2-propanol (48.7 ppb), ④ 1-propanol (48.7 ppb), ⑤ 2-butanol (23 ppb), ⑥ 1-butanol (23 ppb); B: Blank gas 1 l concentration with liquid O₂; C: Authentic lower aliphatic mono alcohols {(32~88) ng}, peaks no. ① methanol, ② ethanol, ③ 2-propanol, ④ 1-propanol, ⑤ 2-butanol, ⑥ 1-butanol, ⑦ 2-pentanol, ⑧ 1-pentanol; 0.5% PEG 1500+0.2% KOH on Carbowack B 60/80 mesh, 1.5 m×3 mm i.d., glass, 135°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group V.

Fig. 7 Typical gas chromatograms of group VI (PhOH) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 1 l, Tenax-GC precolumn adsorption concentration, peaks no. ① phenol (23.3 ppb), ② *o*-cresol (9 ppb), ③ *p*-cresol (1.5 ppb), ④ *p*-ethyl phenol (3 ppb), ⑤ *o*-ethyl phenol (7.9 ppb), ⑥ 2,6-xyleneol (0.9 ppb); B: Sample gas 1 l, Tenax-GC precolumn adsorption concentration, but passed through 2% KOH on glass beads (30/60 mesh, 9 cm×4 mm i.d., glass) precolumn; C: Authentic phenols (20 ng), peaks no. ① phenol, ② *o*-cresol, ③ *m*-cresol, ④ *p*-cresol, ⑤ *p*-ethyl phenol, ⑥ *o*-ethyl phenol, ⑦ 2,6-xyleneol, ⑧ 2,5-xyleneol, ⑨ 2,3-+3,5-xyleneol, ⑩ 3,4-xyleneol; 0.1% SP 1000 on Carbowack C 80/100 mesh, 1.75 m×3 mm i.d., glass, 220°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group VI.

3 結果及び考察

3.1 グループ別悪臭成分の系統的 GC 分析条件、濃縮法、検出器、検出限界濃度、分析時間及び精度

本研究の悪臭成分 8 グループの系統的 GC 分析条件などを Table 1 に要約した。対象とした 147 成分については、試料濃縮量 (1~50) l, 検出限界濃度 (0.05~2) ppb, 分析時間 (試料採取を含む) 40 分以内、精度約 10 % 以下であり、十分実用に供しうるものと考えられた。

Fig. 8 Typical gas chromatograms of group VII (RCOOH) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 1 l, (FFAP+H₃PO₄) precolumn adsorption concentration, peaks no. ① acetic acid (40.6 ppb), ② propionic acid (6.6 ppb), ③ *iso*-butyric acid (1.4 ppb), ④ *iso*-valeric acid (1.2 ppb); B: Sample gas 1 l, (FFAP+H₃PO₄) precolumn adsorption concentration, but passed through 5 % NaOH on Shimalite W (AW) 60/80 mesh, 3 cm×5 mm i.d., glass precolumn; C: Authentic lower fatty acids {(6~11) ng}, peaks no. ① acetic acid, ② propionic acid, ③ *iso*-butyric acid, ④ butyric acid, ⑤ *iso*-valeric acid, ⑥ valeric acid; (0.3 % FFAP+0.3 % H₃PO₄) on Carbowack B 60/80 mesh, 1.5 m×3 mm i.d., glass, 200°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group VII.

3.2 悪臭成分 8 グループの検出限界濃度 ときょう覚認知いき値 (R. Th. V.) の関係

本研究の悪臭成分 8 グループの検出限界濃度と各種悪臭物質の認知いき値濃度の文献値¹⁰⁾¹⁶⁾を Fig. 1 に示した。Fig. 1 中横軸は対数目盛で、0.1 ppb (100 ppt) から 30 ppb の範囲のものを引用した。Fig. 1 から明らかなように、8 グループの検出限界濃度はそれぞれ対応するグループの代表的悪臭物質のいき値より左側 (低濃度側) にあり、ほぼ満足な検出感度であると考えられる。

Fig. 9 Typical gas chromatograms of group VIII (indoles) in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette)

A: Sample gas 50 l, Tenax-GC precolumn concentration, then reconcentration with OV-17 precolumn by heating, peaks no. ① 1,2-dimethylindole (0.15 ppb), ② indole (0.64 ppb), ③ 3-methylindole (0.33 ppb), ④ 5-methylindole (0.055 ppb), ⑤ 2-methylindole (0.037 ppb); B: Blank gas 50 l, Tenax-GC precolumn concentration, then reconcentration with OV-17 precolumn by heating; C: Authentic indoles {(25~61) ng}, peaks no. ① 1,2-dimethylindole, ② indole, ③ 3-methylindole, ④ 5-methylindole, ⑤ 2-methylindole, ⑥ 2,3-+2,5-dimethylindole; 1 % Silicone XE 60 on Chromosorb W (AW, DMCS), 80/100 mesh, 3 m×3 mm i.d., glass, 160°C, FID; The other GC conditions are listed in Table 1, group VIII.

3.3 無臭室内 たばこの煙中悪臭成分8グループの分析例

代表的なガスクロマトグラムを Fig. 2~9 に示した。

Fig. 2 のグループ(I) : 硫黄化合物のガスクロマトグラムからは硫化水素 (71.4 ppb, 主成分) 他 12 成分が検出された。Groenen ら⁴⁴⁾ はたばこの煙中から 37 成分の硫黄化合物を検出し、主成分は三硫化ジメチルであることを報告している。

Fig. 3 のグループ(II) : 低級脂肪族アミン類のガスクロマトグラムからはアンモニア (30.1 ppb, 主成分), トリメチルアミン, エチルアミン, ジメチルアミン, メチルアミンの存在が考えられた。しかし、濃アルカリ液を用いるためか、全体のガスクロマトグラムは空試験ピークが大きく、イソプロピルアミンより保持時間の大きい成分の検出はできなかった。たばこの熱分解からはアンモニア, メチルアミン, ジメチルアミン, トリメチルアミン, プチルアミン, アミルアミンの存在が報告⁴⁵⁾⁴⁶⁾されている。

Fig. 4 のグループ(III) : カルボニル化合物は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン-リン酸 プレカラムによる消去クロマトグラムと比較して分析した。その結果, アセトアルデヒドを検出 (217.7 ppb, 主成分) したが, プロピオンアルデヒド, アクロレイン, アセトンは妨害ピークのため同定できなかった。たばこの煙気相中からはアセトアルデヒド, フラン, プロピオンアルデヒド, アクロレイン, アセトンなどの存在が報告^{28)47)~55)}されている。

Fig. 5 のグループ(IV) : 炭化水素類のガスクロマトグラムからはベンゼン (40.3 ppb, 主成分), トルエン, エチルベンゼンなどを検出したが, これらの濃度は空試験時の (2~10) 倍であった。

Fig. 6 のグループ(V) : 低級脂肪族 1 価アルコールのガスクロマトグラムからはメタノール (411.6 ppb, 主成分), エタノール, 1- 及び 2-プロパノール, 1- 及び 2-ブタノールを検出したが, ペンタノールは検出できなかった。

Fig. 7 のグループ(VI) : フェノール類はアルカリプレカラムによる消去ガスクロマトグラムと比較して分析した。その結果, フェノール (23.3 ppb, 主成分), *o*-及び *p*-クレゾール, *o*-及び *p*-エチルフェノール, 2,6-キシレノールを検出した。この他に *m*-クレゾール, 2,3-, 2,5-, 3,4-, 3,5-キシレノールが報告³⁹⁾⁴⁷⁾⁵⁶⁾されている。

Fig. 8 のグループ(VII) : 低級脂肪酸はアルカリプレカラムによる消去ガスクロマトグラムと比較して分析した。その結果, 酢酸 (40.6 ppb, 主成分), プロピオン

酸, イソ酪酸, イソ吉草酸を検出した。この外にギ酸, 酪酸, 吉草酸が報告³⁹⁾⁵⁷⁾⁵⁸⁾されている。

Fig. 9 のグループ(VIII) : インドール類のガスクロマトグラムからはインドール (0.64 ppb, 主成分), 2-, 3- 及び 5-メチルインドール, 1,2-ジメチルインドールを検出した。この他に 1-メチル-, 1-エチル-, 3-エチルインドール, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,5-ジメチルインドールが報告³⁹⁾⁵⁶⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾されている。

3.4 悪臭成分8グループの検出濃度及び pOU 値

Table 2 には, 悪臭成分 8 グループの検出濃度ときゅう覚認知いき値 (R. Th. V.), グループ別 pOU 値を示した。インドール類の認知いき値の測定法は明らかな報告が見当たらないので, 既報⁴³⁾の無臭室内に気化させたインドール類の臭気強度から認知いき値を 0.05 ppb と推定して, 3-メチルインドール (スカトル) のみをデータ処理した。又, 検出濃度が認知いき値より小さい場合及び認知いき値の不明な成分の場合はマイナス, すべての検出成分の OU 値がマイナスのグループの pOU を 0 とした。Fig. 10 には各グループの pOU 値を円形チャートにプロットしたものを示した。Fig. 10 から明らかなように, 本研究の悪臭成分 8 グループの分析結果と悪臭感覚との対応は, グループ(I), (III), (VIII) の寄与が大きく, グループ(IV), (V), (VII) はほとんど寄与がなく, グループ(II), (VI) はわずかに寄与するものと考えられた。

Fig. 10 Circular chart plot of pOU for detected 8 odorant groups in air of 10 m³ stainless-steel odor free room containing cigarette smoke (one cigarette)

Table 2 Detected concentration (ppb), recognition threshold values (R. Th. V._n, ppb), OU, log OU and pOU values of 8 odorant groups in 10 m³ stainless-steel odor free room air containing cigarette smoke (one cigarette smoke)

Group	Compound	Detected concentration (ppb)	R. Th. V. _n ^{a)} (ppb)	OU ^{b)}	log OU	pOU ^{c)}
I RSR	Carbonyl sulfide	23.8	—	—	—	1.51
	Hydrogen sulfide	71.4	6	11.9	1.08	
	Carbon disulfide	0.6	210 ^{d)}	—	—	
	Methyl mercaptan	1.2	0.7	1.7	0.23	
	Dimethyl sulfide	3.1	2	1.6	0.20	
	As butyl mercaptan	0.5	—	—	—	
	As butyl ethyl sulfide	0.8	—	—	—	
II R ₃ N	Ammonia	30.1	600	—	—	0.32
	As trimethylamine	2.1	1	2.1	0.32	
III RCOR	Acetaldehyde	217.7	15	14.5	1.16	1.16
IV H. C.	Benzene	40.3	4680 ^{d)}	—	—	0
	Toluene	39.4	4800	—	—	
	Ethyl benzene	9.2	—	—	—	
	<i>p</i> -Xylene	3.4	470 ^{d)}	—	—	
	<i>m</i> -Xylene	11.5	—	—	—	
	<i>o</i> -Xylene	4.6	—	—	—	
	Styrene	5.7	170	—	—	
V ROH	Propyl benzene	2.3	—	—	—	0
	Methanol	411.6	100000 ^{d)}	—	—	
	Ethanol	180	10000 ^{d)}	—	—	
	2-Propanol	48.7	—	—	—	
	1-Propanol	48.7	—	—	—	
	2-Butanol	23	220	—	—	
	1-Butanol	23	—	—	—	
VI PhOH	Phenol	23.3	59	—	—	0.18
	<i>o</i> -Cresol	9	6.1	1.5	0.18	
	<i>p</i> -Cresol	1.5	1.9	—	—	
	<i>p</i> -Ethyl phenol	3	—	—	—	
	<i>o</i> -Ethyl phenol	7.9	—	—	—	
	2,6-Xylenol	0.9	—	—	—	
VII RCOOH	Acetic acid	40.6	1000 ^{d)}	—	—	0.04
	Propionic acid	6.6	8.4	—	—	
	<i>iso</i> -Butyric acid	1.4	1.3	1.1	0.04	
	<i>iso</i> -Valeric acid	1.2	2.6	—	—	
VIII indoles	1,2-Dimethylindole	0.15	—	—	—	0.82
	Indole	0.64	—	—	—	
	3-Methylindole	0.33	0.05 ^{e)}	6.6	0.82	
	5-Methylindole	0.055	—	—	—	
	2-Methylindole	0.037	—	—	—	

a) Cited from reference 10); b) OU=Detected concentration/R. Th. V._n; c) pOU=Σ log (C₁, ppb/R. Th. V.₁, ppb+C₂, ppb/R. Th. V.₂, ppb+……+C_n, ppb/R. Th. V._n, ppb); d) Cited from reference¹⁶⁾; e) Estimated from reference⁴³⁾

4 結 言

実際の悪臭公害のフィールドにおいて, その大気中にきゅう覚いき値レベルで存在する多種類の悪臭成分のキャラクタリゼーションを行うために, これら悪臭成分を 8 グループに分類し, 迅速・簡便, かつ選択性の高い濃縮を前処理とした分析法を体系付けた. 又, 検出成分濃度とそれらの成分に対応するきゅう覚認知いき値との比の対数値の総和を pOU とし, 各グループごとの pOU 値を円形チャート上にプロットして悪臭感覚に寄与する成分の分類を容易にした. 本研究の一連の手法は多くの発生源からの悪臭に対して応用可能であり, 今後, 悪臭発生源と悪臭物質の関係が明確になり, 各検出成分の悪臭感覚への寄与の程度などについても明らかになるであろう.

終わりに, 本研究に対して多大の御指導を賜った名古屋大学水池 敦教授, (株)日立製作所日立研究所高田芳矩博士並びに種々の御援助と御助言をいただいた愛知県

公害調査センター所長吉本健二博士に深謝します.

(1978 年 10 月 11 日, 日本分析化学会第 27 年会において一部発表)

文 献

- 1) R. Teranishi, I. Hornstein, P. Issenberg, E. L. Wick, 杉沢 博, 小林彰夫訳: “フレーバー研究法—その原理と方法”, (1974), (南江堂).
- 2) D. F. Adams, R. K. Koppe, D. M. Júngroth: *Tappi.*, **43**, 602 (1960).
- 3) G. C. B. Cave: *Tappi.*, **46**, 1 (1963).
- 4) 荒木 峻, 加藤龍夫: 分化, **11**, 533 (1963).
- 5) 荒木 峻, 高橋 昭編: “大気汚染の機器分析”, (化学同人), (1967).
- 6) 加藤龍夫著: “大気汚染のガスクロマトグラフ技術”, (三共出版), (1975).
- 7) 大喜多敏一, 重田芳広: “微量ガス・悪臭の分析” (講談社), (1972).
- 8) G. Leonardos: *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **24**, 456 (1974).
- 9) 法律第 91 号 (1971).
- 10) 環境庁委託研究: “悪臭物質の測定に関する研究

- 報告”, 昭和 46 年度～昭和 53 年度, 継続中.
- 11) 悪臭防止法施行令, 政令 207 (1972), 政令 242 (1976); 悪臭防止法施行規則, 府令 39 (1972), 府令 49 (1976).
 - 12) 環境庁告示第 9 号 (1972); 第 47 号 (1976).
 - 13) 環境庁大気保全局特殊公害課編: “悪臭防止技術マニュアル”, p. 1 (公害対策技術同友会), (1978).
 - 14) E. Amooore 著, 原 俊明訳: “勾いーその分子構造”, p. 31, 37~54 (1972), (恒星社厚生閣版).
 - 15) D. G. Guadagni, S. Okano, R. G. Buttery, H. K. Burr: *Food Technol.*, **166** (518), April (1966).
 - 16) G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard: *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **19**, 91 (1969).
 - 17) 星加安之, 角脇 怜, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 分化, **23**, 917 (1974).
 - 18) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 分化, **23**, 1393 (1974).
 - 19) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 分化, **24**, 400 (1975).
 - 20) 星加安之, 角脇 怜, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 油化学, **24**, 233 (1975).
 - 21) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 油化学, **24**, 317 (1975).
 - 22) 星加安之, 角脇 怜, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二: 油化学, **24**, 685 (1975).
 - 23) Y. Hoshika, Y. Iida: *J. Chromatogr.*, **134**, 423 (1977).
 - 24) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **115**, 596 (1975).
 - 25) Y. Hoshika: *Anal. Chem.*, **48**, 1716 (1976).
 - 26) Y. Hoshika: *Anal. Chem.*, **49**, 541 (1977).
 - 27) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **136**, 253 (1977).
 - 28) Y. Hoshika, Y. Takata: *J. Chromatogr.*, **120**, 379 (1976).
 - 29) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **129**, 436 (1976).
 - 30) 星加安之, 高田芳矩: 分化, **25**, 529 (1976).
 - 31) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **137**, 455 (1977).
 - 32) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **150**, 254 (1978).
 - 33) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **152**, 224 (1978).
 - 34) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **152**, 533 (1978).
 - 35) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **156**, 346 (1978).
 - 36) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **136**, 95 (1977).
 - 37) 星加安之: 分化, **28**, 629 (1979).
 - 38) 星加安之: 分化, **26**, 577 (1977).
 - 39) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **144**, 181 (1977).
 - 40) 星加安之, 武藤義一: 分化, **27**, 273 (1978).
 - 41) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **157**, 277 (1978).
 - 42) 星加安之: 分化, **27**, 381 (1978).
 - 43) 星加安之, 武藤義一: 分化, **27**, 520 (1978).
 - 44) P. J. Groenen, L. J. Van GeMert: *J. Chromatogr.*, **57**, 239 (1971).
 - 45) 鏑木陽一, 三上洋一, 岡林佑子, 宰田順子: 分化, **18**, 1100 (1969).
 - 46) K. D. Brunnenmann, D. Hoffmann: *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 159 (1975).
 - 47) M. R. Guerin, G. Olerich, A. D. Horton: *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 385 (1974).
 - 48) Y. Obi, M. Muramatsu, Y. Shimada: *Agr. Biol. Chem.*, **34**, 1220 (1970).
 - 49) S. G. Zeldes, A. D. Horton: *Anal. Chem.*, **50**, 779 (1978).
 - 50) D. J. Evans, R. J. Mayfield: *Analyst* (London), **100**, 540 (1975).
 - 51) K. Grob: *Chem. Ind.* (London), **17**, 248 (1973).
 - 52) K. D. Bartle, L. Bergstedt, M. Novotny, G. Widmark: *J. Chromatogr.*, **45**, 256 (1969).
 - 53) J. S. Osborne, S. Adamek, M. E. Hobbs: *Anal. Chem.*, **28**, 211 (1956).
 - 54) D. A. Buyske, L. H. Owen, P. Wilder, Jr., M. E. Hobbs: *Anal. Chem.*, **28**, 910 (1956).
 - 55) R. J. Philippe, M. E. Hobbs: *Anal. Chem.*, **28**, 2002 (1956).
 - 56) K. Grob, J. A. Voellmin: *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 218 (1970).
 - 57) D. A. Buyske, P. Wilder, Jr., M. E. Hobbs: *Anal. Chem.*, **29**, 105 (1957).
 - 58) E. T. Oakley, L. Weissbecker, F. E. Resnik: *Anal. Chem.*, **37**, 380 (1965).
 - 59) D. Hoffmann, G. Rathkamp: *Anal. Chem.*, **42**, 366 (1970).
 - 60) M. E. Snook, R. F. Arrendale, H. C. Higman, O. T. Chortyk: *Anal. Chem.*, **50**, 88 (1978).

☆

An investigation on characterization of trace odorants in air by gas chromatography using preconcentration; Its evaluation and application.
Yasuyuki HOSHIKA* and Giichi MUTO** (*Aichi Environmental Research Center, 7-6, Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi; **The Saitama Institute of Technology, 1690, Susaiji, Okabe-machi, Saitama)

In this paper is described on the characterization of the trace odorants in air by gas chromatography using two preconcentration methods, namely, the cold trapping with liquid oxygen and the adsorption trapping with the porous polymer beads (such as Tenax-GC) at room temperature. The odorants (147 odorants) were classified into the following eight groups, i.e., 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; Group(VIII): Indoles. The conditions for the systematic gas chromatography of the eight odorant groups in air are listed in Table 1. The concentration volumes, detection limits, the time required for analysis (including the sampling time) and the accuracy of the present method for the analyses of the eight odorant groups were as follows: the concentration volumes, (1~50) l; the detection limits, about (0.05~2) ppb; the time required, less than about 40 min; the accuracy (in the coefficient of variation), less than about 10 %. A new unit pOU is also proposed for the characterization of the eight odorant groups in some fetid air. The quantity pOU is defined by the following equation: $pOU = \sum \log(C_1, \text{ppb}/R.Th.V._1, \text{ppb} + C_2, \text{ppb}/R.Th.V._2, \text{ppb} + \dots + C_n, \text{ppb}/R.Th.V._n, \text{ppb})$ where $C_1, C_2, \dots, C_n$

are the detected concentrations (in ppb) of the respective odorant group; R. Th. V.₁, R. Th. V.₂..... R. Th. V._n are the corresponding odor perception threshold values (in ppb) of the detected odorant group, respectively. The calculated pOU values of the eight odorant groups {Group(I) to Group(VIII)} were plotted on a circular chart. The present method was applied to the characterization of the eight odorant groups detected for the cigarette smoke odor in the 10 m³ stainless steel odor-free room. The results of the detected concentrations, the pOU values of the eight odorant groups are listed in Table 2, and a circular odor chart for the cigarette smoke odor is illustrated in Fig. 10. As shown in Table 2 and in Fig. 10, it is found that the odorant group(I) contributes most to the perception of the characteristic cigarette smoke odor since the pOU value of the odorant

group(I) is 1.51 which is the largest of the eight odorant groups. As the pOU values of the odor components, acetaldehyde and 3-methylindole are large the odorant groups(III) and (VIII) can also be considered to be the main odor groups, while the contribution of the odorant groups(II) and (VI) is only appreciable, and that of the odorant groups(IV),(V) and (VII) very little.

(Received July 24, 1979)

Keywords

Characterization
Cigarette smoke
Gas chromatography
Odorants

=====

☆

☆