

# 有機溶剤系特定悪臭物質の測定について (第2報)

## Measurement of Organic Solvents in Offensive Odor Control Law (II)

鈴木 佳代子  
Kayoko SUZUKI

合田 順一  
Junichi GOUDA

塚本 武  
Takeshi TSUKAMOTO

### はじめに

悪臭防止法で規制されている特定悪臭物質のうち有機溶剤系の物質は8物質ある。これらの有機溶剤系特定悪臭物質の分析方法として、告示法<sup>1)</sup>には、①酢酸エチル・メチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略す。), ②イソブタノール, ③トルエン・キシレン・スチレンの3つに分類し、充填剤の異なる3本のカラムを用いたGC-FIDによる方法が示されている。

しかし、有機溶剤を使用している事業場等ではこれらの物質が同時に使用されている場合も多く、迅速な分析を行うためには有機溶剤系特定悪臭物質の一斉分析が望まれる。

平成6年4月に有機溶剤臭が追加指定されて以来、これらの物質の分析方法が数多く検討され、キャピラリーカラムによる一斉分析を行う方法<sup>2)</sup>やGC/MSによる一斉分析法<sup>3) 4) 5) 6) 7)</sup>が報告されている。

これらの方法は、迅速にしかも高い精度で分析できるということで悪臭物質の分析方法の主流になると思われるが、GC/MS等の装置が整備されていないところでは従来のパックドカラムによる方法で分析を行う必要がある。

前報<sup>8)</sup>ではこれら有機溶剤系特定悪臭物質8物質のうち、酢酸エチル、MIBK、イソブタノールについて、酢酸エチル・MIBK分析用カラム(25% Ucon oil LB550X)を用いた同時分析条件を求めたが、このカラムではトルエン、キシレン、スチレンを含む8物質の同時分析は難しいことを報告した。

そこで、今回は、トルエン・キシレン・スチレン分析用カラム(5% SP-1200 + 1.75% Bentone 34)を用いて、有機溶剤系特定悪臭物質8物質の同時分析条件について検討を行ったので、その結果について報告する。

### 方 法

#### 1. 試 薬

表1 試 薬

	試 薬	規 格 等	
い る 有 機 溶 剤 系 特 定 悪 臭 物 質 に よ り 規 制 さ れ て い る	酢酸エチル	99%	ジールサイエンス(株)
	MIBK	99%	ジールサイエンス(株)
	イソブタノール	99%	ジールサイエンス(株)
	トルエン	特級	和光純薬工業
	o-キシレン	特級	和光純薬工業
	m-キシレン	特級	和光純薬工業
	p-キシレン	特級	和光純薬工業
	スチレンモノマー	99%	ジールサイエンス(株)
規 制 対 象 外 の 物 質	酢酸メチル	1級	和光純薬工業
	酢酸 n-プロピル	特級	和光純薬工業
	酢酸 イソプロピル	特級	和光純薬工業
	酢酸 n-ブチル	特級	和光純薬工業
	酢酸 イブチル	特級	和光純薬工業
	メチルエチルケトン	特級	和光純薬工業
	エチルベンゼン	特級	和光純薬工業
	ベンゼン	特級	和光純薬工業

#### 2. 標準ガスの調製

##### 2-1 有機溶剤系特定悪臭物質混合標準ガス

有機溶剤系特定悪臭物質8物質を、一定量マイクロシリリングに取り、校正用ガス瓶(容量1000ml、希釈ガス:窒素)にシリコンゴム栓を通して注入し、加温して気化させ約1000ppmの標準ガスを調製した。

##### 2-2 有機溶剤系物質混合標準ガス

2-1の混合標準ガスの上に、表1に示した規制対象外の有機溶剤系物質8物質を一定量加えて、16物質の混合標準ガスを調製した。

#### 3. 分析方法

混合標準ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、低温濃縮した。その後、試料濃縮管をGCに接続し、キャリアーガスを流しながら-193°Cから200°Cまで約2分間で加熱脱着させてカラムに導入し、恒温分析した。

表2. 告示法の分析条件

物質名	GC分析条件	試料の濃縮
酢酸エチル MIBK	カラム：ガラス製，内径3mm，長さ3m カラム充填剤：25% Ucon oil 50LB 550X 注入口温度：110°C カラム温度：90°C キャリアーガス：N <sub>2</sub> ，50ml/分	低温濃縮法  常温吸着法 (Tenax GC)
イソブタノール	カラム：ガラス製，内径3mm，長さ3m カラム充填剤：25% PEG-1500 注入口温度：180°C カラム温度：30~120°C 4°C/分昇温 キャリアーガス：N <sub>2</sub> ，50ml/分	低温濃縮法
トルエン キシレン スチレン	カラム：ガラス製，内径3mm，長さ3m カラム充填剤：5% SP-1200+1.75% Bentone 34 注入口温度：120°C カラム温度：40~100°C 5°C/分昇温 キャリアーガス：N <sub>2</sub> ，50ml/分	低温濃縮法  常温吸着法 (Tenax GC)

#### 4. GC分析条件

装置 : 島津GC-4BM (FID)  
 カラム : 5%SP-1200 + 1.75% Bentone 34  
 Chromosorb WAW DMCS  
 ガラス製，内径3mm，長さ3m  
 注入口温度 : 170°C  
 カラム温度 : 70°C 恒温  
 キャリヤーガス: N<sub>2</sub> 40ml/分

タノール，MIBKのように保持時間の早い物質は溶媒ピークの影響を受けて分離があまりよくなかった。

### 結果および考察

#### 1. 有機溶剤系特定悪臭物質8物質の分離条件の検討

告示法<sup>1)</sup>の分析条件を表2に示す。

これら3種類の方法のうち，酢酸エチル・MIBK分析用カラムとイソブタノール分析用カラムは極性が強く，酢酸エチル，MIBK，イソブタノールの分離はよいが，トルエン，キシレン，スチレンの分離がよくないため，今回はトルエン・キシレン・スチレン分析用カラムを用いて8物質の同時分析条件を検討した。

濃縮方法は，常温吸着法と低温濃縮法の2つの方法が可能であるため，それぞれの方法について調べた。

Tenax GCによる常温吸着法では，溶媒にn-ペンタンを使用することになっているが，酢酸エチル，イソブ

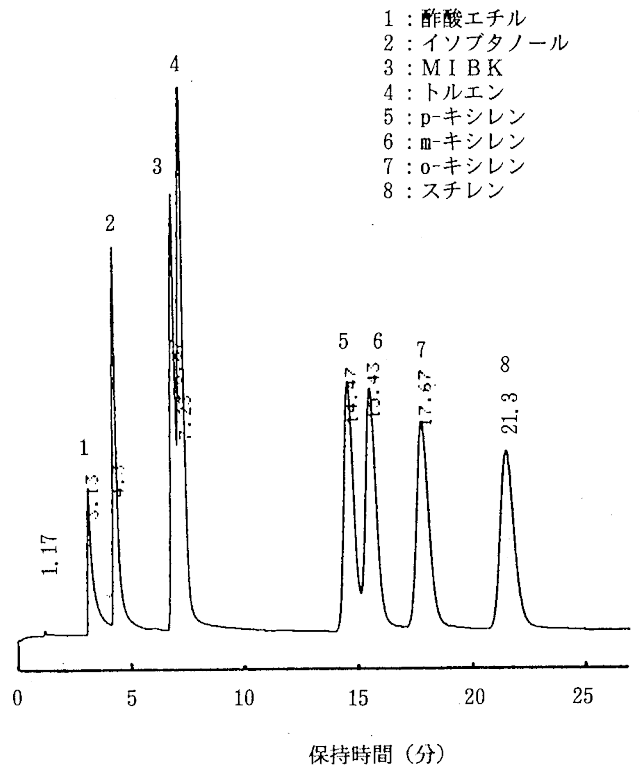


図1 有機溶剤系特定悪臭物質のクロマトグラム

表3. 繰り返し精度

物質名	酢酸エチル	イソブタノール	MIBK	トルエン	p-キシレン	m-キシレン	o-キシレン	スチレン	
繰り返し	1	0.101ml	0.112ml	0.121ml	0.094ml	0.100ml	0.093ml	0.091ml	0.099ml
	2	0.098	0.086	0.098	0.102	0.107	0.102	0.101	0.089
	3	0.125	0.114	0.092	0.096	0.095	0.092	0.095	0.100
	4	0.106	0.111	0.104	0.104	0.098	0.093	0.092	0.087
	5	0.087	0.084	0.090	0.101	0.095	0.091	0.091	0.084
平均値(ml)	0.103	0.101	0.101	0.099	0.099	0.094	0.094	0.092	
標準偏差(ml)	0.0139	0.0150	0.0124	0.0042	0.0049	0.0044	0.0042	0.0073	
変動係数(%)	13.5	14.9	12.3	4.2	4.9	4.7	4.5	7.9	

溶媒で希釈せずに標準ガスをTenax管に吸着させる方法では、溶媒ピークの妨害はないが、保持時間の早い物質の分離がよくないことがあった。

また、常温吸着法ではクロマトピークが低温濃縮法に比べてかなりブロードになるという報告<sup>2)</sup>もあった。

低温濃縮法では、カラム温度70°Cの恒温分析で、8物質が分離できた。このときのクロマトグラムを図1に示す。

MIBKとトルエン、p-キシレンとm-キシレンのピークがそれぞれ接近しているが、分離は良好であった。分析時間も約22分と比較的短く、この条件で8物質の分離が可能であると思われた。

面積×10<sup>3</sup>

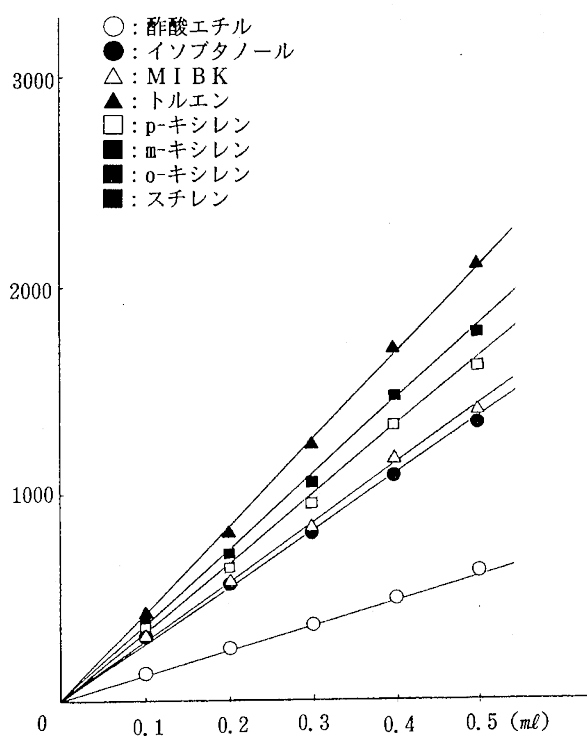


図2 検量線

## 2. 繰り返し精度および定量下限

標準ガス 0.1mlを5回繰り返し測定したときの結果を表3に示す。

トルエン、キシレンの変動係数は、4.2~4.9%と良好であったが、酢酸エチル、イソブタノール、MIBKは各々13.5, 14.9, 12.3%であった。これは酢酸エチル・MIBK分析用カラムを用いたときの変動係数(酢酸エチル、イソブタノール、MIBKが各々4.9, 3.4, 5.6%)<sup>3)</sup>に比べて高くなっており、トルエン・キシレン・スチレン分析用カラムの方がやや精度が劣るという結果になった。

このときの定量下限は、サンプル採取量を1ℓとした場合、酢酸エチル、イソブタノール、MIBKが各々0.04ppm、トルエン、キシレンが各々0.01ppm、スチレンが0.02ppmで、規制基準の下限となる濃度の1/20以下であり十分な感度が得られた。

## 3. 規制対象外の有機溶剤系物質を含めた分離状況

実際のサンプルには、規制の8物質以外に多くの有機溶剤系物質が含まれている。

そこで、塗装工場などで使用されている物質や、サンプルに出る可能性のある物質8物質(表1に示す)について、規制物質との分離状況等を調べた。

図3に示すように、最初の約10分間に16物質中11物質のピークが出た。酢酸エチルと酢酸イソプロピル及びメチルエチルケトン、イソブタノールとベンゼン及び酢酸n-プロピル、MIBKと酢酸イソブチル及びトルエンのピークがそれぞれ接近しているが、ほぼ分離できた。実際のサンプルにもこのような妨害ピークが多数出ることがあるため、特に酢酸エチル、MIBK、イソブタノールのピークを同定する際には、事前に使用されている溶媒を調査しておくなどの注意が必要であると思われた。

表4. 標準ガスとサンプルの保持時間の差

物質名	標準ガスの平均保持時間(分)	サンプルの平均保持時間(分)	平均保持時間の差(分)	サンプルの個数(個)	サンプルの保持時間の変動係数(%)
酢酸エチル	3.38	3.31	0.07	15	4.4
イソブタノール	4.65	4.36	0.29	15	2.5
MIBK	7.25	6.89	0.36	15	4.9
トルエン	7.63	7.51	0.12	15	4.7
p-キシレン	15.26	15.18	0.08	15	4.8
m-キシレン	16.17	15.93	0.24	15	4.3
o-キシレン	18.61	18.48	0.13	13	5.2
スチレン	22.05	21.65	0.40	11	3.6

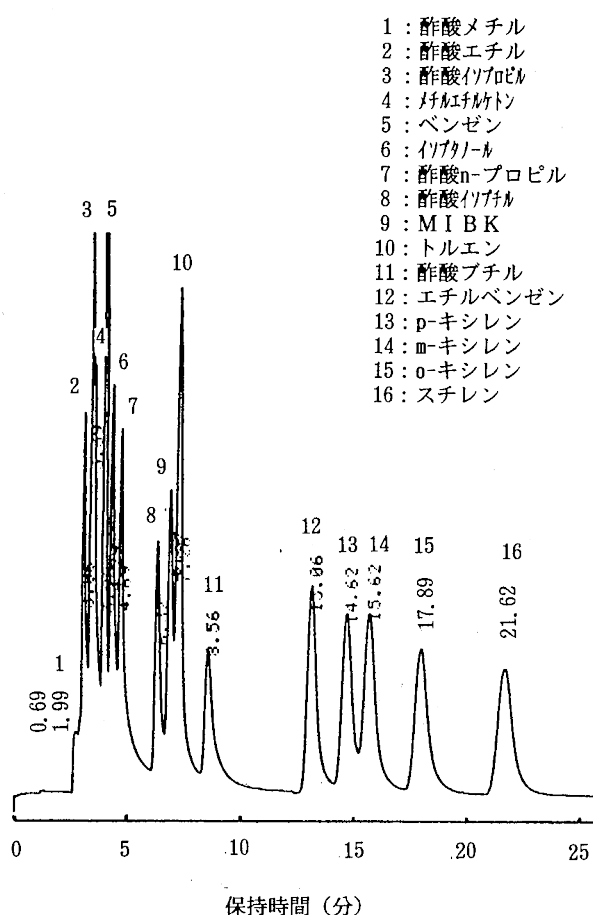


図3. 有機溶剤系物質(規制対象外の物質を含む)のクロマトグラム

また、実際のサンプルでは、表4のように標準ガスとサンプルの保持時間が少しずれることがあり、これも同定を難しくしている原因の一つであるが、ベンゼン、トルエンを内部標準物質として扱うことによって保持時間の修正をしたり、標準添加法で確認することがある程度は可能であるとの報告<sup>3)</sup>もある。

パックドカラムを用いたGC-FIDによる分析は、

キャピラリーカラムやGC/MSによる方法に比べて同定が難しく、精度も低いが、まずトルエン・キシレン・スチレン分析用カラムで8物質を分離し、同定が難しいサンプルについては酢酸エチル・MIBK分析用カラムを併用することで、有機溶剤系特定悪臭物質の分離定量が可能であると考えられる。

しかし、妨害物質の量がかなり多いサンプルではこれらの方法でも分離定量が難しい場合が予想されることから、GC/MSによる測定も必要であると考えられる。

## まとめ

1. トルエン・キシレン・スチレン分析用カラム(5% SP-1200 + 1.75% Bentone 34)を用いた低温濃縮法で、有機溶剤系特定悪臭物質8物質が分離できた。
2. 規制対象外の有機溶剤系物質8物質を含む16物質はほぼ分離できたが、妨害物質が多いサンプルでは同定が難しいと思われる。このようなサンプルを分析する際には、トルエン・キシレン・スチレン分析用カラムと酢酸エチル・MIBK分析用カラムを併用しそれぞれの結果を照合することが必要であると考えられる。

## 文献

- 1) 環境庁大気保全局: 悪臭物質測定マニュアル(1994)
- 2) 宮川茂樹, 小向信明: 石川県保健環境センター年報, 32, 273 (1995)
- 3) 北村江理, 貴戸 東, 徳原 賢, 江口征夫, 安田和彦: 北九州市環境科学研究所報, 22, 83 (1994)

- 4) 千葉県環境研究所年報, 26, 31 (1994)
- 5) 櫻井晋次郎, 谷村俊史, 楊井正和, 宗藤智次: 山口県衛生公害研究所年報, 37, 58 (1994)
- 6) 川田邦明, 向井博之, 横尾保子: 新潟県衛生公害研究所年報, 10, 79 (1994)
- 7) 太田俊也, 房家正博, 梅原鎬市, 竹下昭二, 鈴木宏: 静岡県衛生環境センター報告, 36, 19 (1993)
- 8) 鈴木佳代子, 合田順一, 塚本 武: 香川県環境研究センター所報, 19, 69 (1994)