

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420558

研究課題名(和文)濃縮導入式GC/MS-オルファクトメトリーによる環境臭気の評価と発生源探索

研究課題名(英文)Environmental odour evaluation and source identification using GC/MS-olfactometry combined with pre-concentrated injection

研究代表者

樋口 隆哉 (HIGUCHI, Takaya)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40300628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機器分析法と嗅覚測定法の長所を生かして、GC/MS-オルファクトメトリーを用いた環境臭気の評価と発生源探索の方法を確立することを目的とし、主に臭気のGC/MS機器分析における簡便な前処理(濃縮)方法の検討および嗅覚測定における強度評価尺度の改善に関する検討を行った。その結果、3種類の前処理方法の比較データを取得するとともに、実用に適した臭気強度評価方法を示すことができた。本研究による知見は、国内外の臭気測定・評価において有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to establish evaluation and source identification method for environmental odours using GC/MS-olfactometry considering advantages of instrumental analysis and sensory measurement. Three pretreatment operations were compared to investigate simplified, inexpensive and uncomplicated pretreatment method to concentrate environmental odours. Also sensory odour intensity scale was reconsidered and a new practical series of six dilution steps of 1-butanol with explanatory labels were established. These results can be useful for all people related to environmental odour measurement and evaluation around the world.

研究分野：環境衛生工学

キーワード：環境臭気 GC/MS-オルファクトメトリー キュリーポイントインジェクター 固相マイクロ抽出法 シリカモノリス濃縮抽出法 臭気強度

### 1. 研究開始当初の背景

(1)においの感覚は人々の生活に密着しており、悪臭に対する苦情件数は全国で年間15000件を超えている(平成22年度)<sup>1)</sup>。また、経済成長が著しい中国などの新興国や開発途上国では、都市化と工場進出によって悪臭問題が急増してきており、適切な悪臭評価方法や臭気対策技術の開発は世界的にも求められてきている。さらに、東日本大震災後は腐敗水産物や災害廃棄物による被災地の悪臭が大きな問題となり、マスコミでも多く取り上げられたが、現場でなければ把握できない臭気の定量的な評価の重要性が改めて浮かび上がった。

(2)悪臭を評価する方法には大きく二つある。一つは分析機器を用いて悪臭物質の種類と濃度を測定する「機器分析法」であり、もう一つは人間の嗅覚によって直接においを嗅ぎ、においの種類や強さを回答する「嗅覚測定法」である。そこで、機器分析法と嗅覚測定法を組み合わせることによって両者の長所を生かし、短所をなくすことが考えられる。分析機器としてGC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析計)を用いる場合、この組み合わせをGC/MS-オルファクトメトリー(以下、「GC/MS-0」と表記)という。GC/MS-0は、これまで化粧品や食品の香りの評価に多く用いられてきたが、悪臭の評価では、ようやく最近になって悪臭の特徴の把握に使われ始めた状況である。

### 2. 研究の目的

(1)本研究では、機器分析法と嗅覚測定法の長所を生かすために、GC/MS-0を用いた環境臭気の評価と発生源探索の方法を確立することを目的とした。

(2)環境中の臭気は非常に低濃度であるため、そのまま分析装置に導入して結果を得ることは難しい。そこで、導入前の濃縮操作が必要となる。濃縮後にGC(ガスクロマトグラフ)に導入された試料は、キャピラリーカラムで分離された後に二股に分かれ、一方はMS(質量分析計)へ、もう一方はスニффingポート(におい嗅ぎポート)へ導かれる。そして、MSにおける物質の定量結果とスニффingポートにおけるにおいの感知結果を対応づけることによって、どの物質のピークがどのようなにおいであり、その強さがどの程度であるかを把握できる。これがGC/MS-0による環境臭気評価である。

(3)環境臭気の改善を図るためには、その発生源を把握し、対策を立てる必要がある。例えば、工場地帯で多くの事業場が集積しており、しかも様々な工程が含まれる場合には発生源の決定は容易ではない。そこで、GC/MS-0による環境臭気測定に加えて、発生源候補地点での臭気についても同様にGC/MS-0による

測定を行う。そして、両者の結果について解析を行い、環境臭気に影響している発生源を明らかにする。これがGC/MS-0の結果に基づく臭気発生源探索である。

### 3. 研究の方法

(1)本研究では、主に臭気のGC/MS機器分析における簡便な前処理(濃縮)方法の検討、嗅覚測定における強度評価尺度の改善に関する検討を行った。

(2)まず、GC/MS機器分析における環境臭気の濃縮導入方法の検討では、キュリーポイントインジェクターによる加熱脱着法(CPI)、固相マイクロ抽出法(SPME)、シリカモノリス濃縮抽出法(MMSE)の比較を行った。CPIは、吸着剤(Tenax GR)を充てんした捕集管に試料を常温で吸着捕集し、パイロヒール(所定の温度に急速昇温が可能な金属箔)でGCに加熱導入するものである。CPIは本来ポータブル熱分解導入装置であるが、捕集管をセットすることでガスの濃縮とGCへの直接導入が可能となる。SPMEは、シリンジ状のファイバーに試料を吸着捕集し、GCの注入部で加熱導入するものである。MMSEは、高純度シリカを母材としたモノリス構造の吸着剤で試料を捕集し、溶媒抽出することで濃縮し、GCに注入するものである。これらの方法は、いずれも操作が簡便に行え、濃縮導入にかかる時間が短いという特徴がある。

(3)濃縮導入方法の比較実験は以下のように行った。まず、CPIとSPMEを比較検討した。CPIでは、捕集管(日本分析工業製 mini-PAT)に流量0.1L/min、通気時間30分間の条件で試料臭気を濃縮し、コントローラー(日本分析工業製 JCI-22)を用いて加熱導入を行った。SPMEでは3種類のファイバー(Sigma-Aldrich製 PDMS/DVB、CAR/PDMS、DVB/CAR/PDMS)を用い、試料臭気を30分間曝露させて濃縮した。濃縮後はそれぞれGC/MSによる分析を行った。試料臭気としては、代表的な悪臭物質の一つであるスチレンを用いた。また、スチレンが排出されていると考えられている事業所の風下側敷地境界付近で環境臭気を採取して分析し、上記方法の適用可能性について検討した。

(4)次に、MMSEの最適な分析条件を探索するとともに、SPMEによる環境臭気の実験を行った。MMSEの捕集剤としては、オクタデシルシリル(ODS)基のみを有するものと、ODS基に加えて活性炭も含むものの2種類(ジーエルサイエンス製 DSC18、DCC18)を用いた。操作に際しては、試料臭気を60分間曝露させた捕集剤に溶媒を加え、超音波照射を5分間行って抽出した。溶媒としては、ジエチルエーテルとジクロロメタンの2種類を用いた。MMSEにおける試料臭気としては、代表的な悪臭物質の一つであるスチレンを用いた。また、

SPME ではファイバー (CAR/PDMS) に試料臭気を 30 分間曝露させて濃縮した。濃縮後はそれぞれ GC/MS による分析を行った。

(5) 臭気強度評価尺度の改善に関する検討は以下のように行った。まず、既往の研究<sup>2,3)</sup>で提案された 1-ブタノール尺度 (表-1) の有用性を検討するために、繰り返し測定を行ったときのばらつきの変化を把握した。実験では、500mL 三角フラスコを用いて、1-ブタノール基準臭を 200mL ずつ作成した。各フラスコには番号 (No.)、程度表現語を書いたラベルを貼った。パネルに作成した 1-ブタノール基準臭のにおいを 1 分間隔で嗅いでもらい、基準臭の番号、においの強さ、程度表現語の対応関係を覚えてもらうように指示した。すべての基準臭を嗅ぎ終わった後、嗅覚疲労の影響を軽減するために 3 分間の休憩をとった。次に、パネルに測定対象臭気のおいを嗅いでもらい、そのにおいの強さが 1-ブタノール基準臭 No.0~5 のどの段階に相当するかを 0.5 刻みで回答してもらった。実験は 5 回行い、パネルは嗅覚測定の実験がない学生 20 名 (5 回すべての実験に参加したパネルは 15 名) であった。試料として、強度段階 1、3、5 に相当する 1-ブタノール水溶液を用いた。

表-1 1-ブタノール尺度

No.	1-ブタノール濃度 (ppm)	程度表現語
0	0	無臭
1	10	弱いにおい
2	600	楽に感知できるにおい
3	2600	少し強いにおい
4	9000	強いにおい
5	22500	非常に強いにおい

(6) 三角フラスコで基準臭を呈示するのは実用面から破損の危険性やスペースの確保困難が懸念されることから、次に、1-ブタノール基準臭を作成する適切な容器の選定を行った。容器の条件として、容器自体においがなく、においの付着がないこと、安価で入手が容易であること、容器の口径が三角フラスコの口径と同程度であること、繰り返し利用できることを考慮し、容量 530mL、口径 40mm のポリエチレン製のボトル (以下、「PE ボトル」と表記) を用いることとした。この容器を用いて、臭気強度の評価実験を行った。実験では、PE ボトルに強度段階 1、3、5 に相当する 1-ブタノール水溶液を入れ、三角フラスコの基準臭と比較することで臭気強度を回答してもらった。実験は 5 回行い、パネルは嗅覚測定の実験がある学生 26 名であった。

#### 4. 研究成果

(1) CPI と SPME の比較実験の結果、両方法ともにスチレンの嗅覚閾値レベルの濃度 (0.03ppm) が分析可能であることが分かった。また、CPI による加熱脱着法の方が SPME

法よりも低濃度域で分析が可能であることが明らかになった。さらに、環境臭気を採取して分析した結果、試料採取時ににおいを感じても分析で得られたスチレン濃度は嗅覚閾値に満たなかったため、悪臭原因物質の解明のためには他の物質も把握する必要があると考えられた。

(2) 次に、MMSE の最適な分析条件を検討した結果、図-1 から分かるように、捕集剤と溶媒の種々の組み合わせの中で、活性炭を含む捕集剤 (DCC18) をジクロロメタンで抽出した場合に最も高感度で分析が可能であった。しかし、SPME の結果 (図-2) との比較では、SPMEの方が感度の面で優れていることが分かった。一方、SPME を用いて、スチレンが排出されていると考えられている事業所の風下側敷地境界付近で環境臭気を採取して分析した結果、スチレン濃度として 0.02ppm という値が得られた。

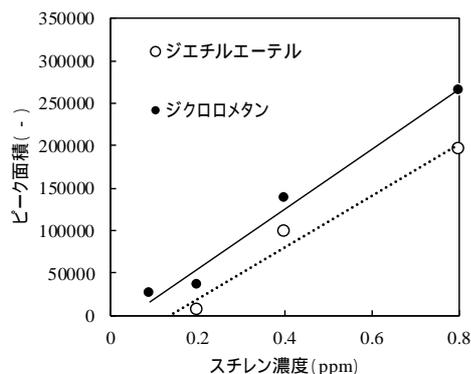
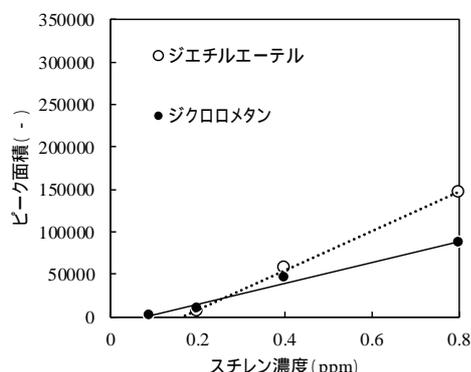


図-1 MMSE によるスチレン分析結果 (上: DSC18、下: DCC18)

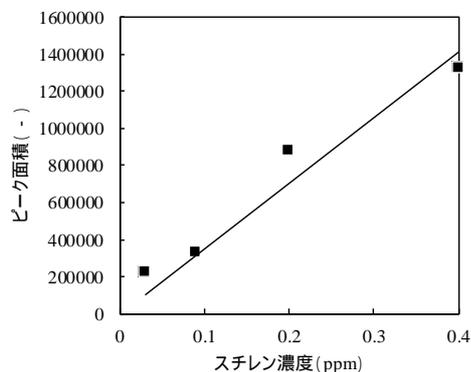


図-2 SPME (CAR/PDMS) によるスチレン分析結果

(3)1-ブタノール尺度を用いて臭気強度の繰り返し測定を行った結果、5回の実験すべてにおいて平均値は所定の強度段階に近い値を示し、3回目以降はすべての強度段階において設定した臭気強度が有意水準5%で有意に選択された結果となった。また、回答の収束をばらつき観点から評価すると、図-3から分かるように、すべての強度段階で3回目まで標準偏差が小さくなる傾向を示した。4回目の標準偏差はいずれも大きくなっているが、これは1~3回目の測定間隔がそれぞれ約1週間であったのに対して、3回目と4回目の間隔が約5ヶ月空いたためであると考えられる。5回目の測定は4回目から約1週間後に行ったため、標準偏差の上昇は見られなかった。以上のことから、パネルは一定の時間間隔で嗅覚測定の経験を積むことによって、より安定した評価をすることが可能になると考えられた。

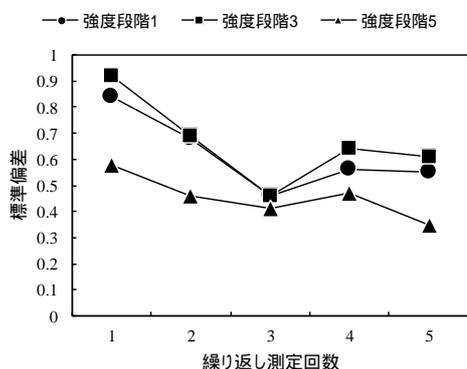


図-3 臭気強度繰り返し測定における標準偏差

(4)PE ボトルに入れた試料の臭気強度を繰り返し測定した結果、5回の実験すべてにおいて、すべての強度段階で、設定した臭気強度が有意水準5%で有意に選択された結果となった。また、回答の収束をばらつき観点から評価すると、図-4に示すように、すべての強度段階で5回目には標準偏差が0.3前後の小さな値を示した。このことから、PE ボトルは1-ブタノール基準臭を作成する容器として適していると考えられた。

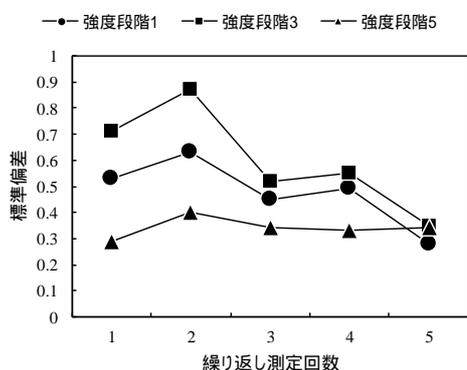


図-4 PE ボトルを用いた臭気強度繰り返し測定における標準偏差

(5)以上述べたように、臭気の GC/MS 機器分析における簡便な前処理（濃縮）方法および嗅覚測定における強度評価尺度の改善に関して、有用な知見を得ることができた。本成果が国内外の臭気測定・評価に生かされることが期待できる。

#### <参考文献>

- 1) 環境省水・大気環境局大気生活環境室：平成 22 年度悪臭防止法施行状況調査について，2011．
- 2) 山崎一輝，樋口隆哉：1-ブタノール基準臭を用いた臭気強度評価における濃度段階の検討，第 25 回におい・かおり環境学会講演要旨集，2012，36-39．
- 3) 山崎一輝，樋口隆哉，朴商珍：1-ブタノール基準臭を用いた臭気強度評価における程度表現語の選定，第 26 回におい・かおり環境学会講演要旨集，2013，52-55．

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

内田直哉，内山元気，樋口隆哉：1-ブタノール基準臭を用いた臭気強度尺度の実用性に関する検討，大気環境学会中国・四国支部発表会，2016年1月23日，愛媛大学農学部（愛媛県松山市）。

T. Higuchi, M. Sekine, T. Imai, K. Yamamoto, A. Kanno: Comparative study on pretreatment methods for instrumental analysis of environmental odours in industrial area, 6<sup>th</sup> IWA International Conference on Odours & Air Emissions, 16/November/2015, Paris (France).

T. Higuchi, N. Uchida, M. Sekine, T. Imai, K. Yamamoto, A. Kanno: Improvement of sensory odour intensity scale using 1-butanol for environmental odour evaluation, 14<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, 3/September/2015, Rhodes (Greece).

矢羽田亮介，樋口隆哉：GC/MS を用いた大気中の悪臭物質の分析における簡便な前処理方法の検討，大気環境学会中国・四国支部発表会，2014年1月25日，愛媛大学城北キャンパス（愛媛県松山市）。

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

樋口 隆哉 (HIGUCHI, Takaya)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：40300628