

# 悪臭物質の保存性に関する研究 (第1報)

— 硫化水素の保存とその経時変化\* —

佐野 悞,\*\* 市川 俊子,\*\*\* 村手 哲雄,\*\*\* 坪井 勇\*\*\*

Studies of Malodor—1. Concentration Change of Hydrogen Sulfide during the Preservation after Sampling

Isamu SANŌ, Toshiko ICHIKAWA, Tetsuo MURATE, Isamu TSUBOI

悪臭物質として硫化水素を選び、これを保存する間の濃度変化を経時的に測定し、採取容器の器壁への吸着の速さ、酸素および水分の影響等を調べた。濃度が変化する原因を容器への吸着と考え、吸着速度を次式  $-\frac{bC}{b_t} = k \cdot S \cdot C$  によって表現し、濃度の変化率を求めた (S:器壁面積)。

## 1 緒 言

大気中の悪臭物質の測定については、環境庁告示第9号(昭和47年5月)によれば試料採取後1時間以内に定量することになっているが、これは操作上不可能に近く、例えば日本環境衛生センターによるアンケート方式の調査結果を見ても——採取後1時間以内にこれを濃縮することには無理がある——との報告が圧倒的に多い\*1。筆者らはこの辺の事情を探り、進んで打開の途を見つける目的で、まず、硫化水素を保存する間の濃度変化を経時的に測定し、あわせて、酸素や水分の存否の影響を追跡することにより採取後の保存に関する問題点を検討した。

## 2 実 験

### 2・1 実験装置

ガスクロマトグラフ：島津GC5 AP<sub>3</sub>FF<sub>3</sub>

インテグレーター：島津ITG-4 AX

試料採取容器：(a) 日本エアウイックサービス製 20 l入りマイラーバッグ および (b) 島津製 1 l入りガラス容器 (SG1-1型, 塩ビ製ケース付)

### 2・2 試 薬

硫化水素：製鉄化学製純ガス

エタノール：和光純薬製特級試薬 (液体クロマトグラフ用)

\* 昭52. 10, 第8回中部化学関係学協会連合秋季大会, 講演

\*\* 愛知工業大学応用化学科 (豊田市八草町)

\*\*\* 春日井市環境分析センター (春日井市気噴町)

\* 1 日本環境衛生センター, 悪臭物質測定委員会, 昭52.9

\* 2 外表面アルミ箔コート

その他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

### 2・3 実験方法

硫化水素の初濃度を正確に知ること、これが今回の実験の一つのポイントであった。試料を採取容器に導入すると同時に濃度は減衰し始める——しかも減衰率は最初大きく、その後次第に弱まるのでこれが認められなくなる頃を待って濃度を測定し、これを初濃度とする方法を採った。その詳細は次の通りである。

20 l入りマイラーバッグ (a) に窒素希釈の硫化水素ガスを充たし、10時間前後、恒温 (20℃あるいは25℃) に放置した後、その一部をガスシリンジに吸引、ガスクロマトグラフに注入して濃度を測定し、これを初濃度とした。初濃度の決まった試料を容器 (a) あるいは (b) に移しかえて保存しながら濃度変化の状況を、容器からガスの一部を取出しガスクロマトグラフに注入することによって調べた。

ガスクロマトグラフの構成および稼動の条件は表1の如くである。

表1 ガスクロマトグラフの構成・稼動の条件

カラム：ガラス製 φ3mm×3m

充填剤 液相 PPE (5 rings), 10%

担体 シマライト (TPA), 30~60

メッシュ

温度：カラム 70℃, 試料注入口 90℃, 検出器130℃

キャリアーガス：窒素, 流量40ml/min

検出器：蛍光光度型検出器 (FPD); ガス流量, 水素 40ml/minおよび空気50ml/min

## 3 実験結果とその考察

## 3・1 実験結果

結果は表2～5の通りで、温度は20°Cおよび25°C、容器はマイラーバッグ(a)あるいはガラス瓶(b)である。

表2 硫化水素の濃度の経時変化(11入りガラス瓶, 25°C)

## 実験 1

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	0.125
20	0.110
60	0.110
120	0.110

## 実験 2

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	0.54
1	0.52
60	0.47
120	0.47
180	0.47
300	0.44
360	0.44

## 実験 3

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	1.45
1	1.40
10	1.35
40	1.25
45	1.25
70	1.25
120	1.25

## 実験 4

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	7.8
3	7.0
15	6.8
60	6.8
120	6.8
240	6.8

表3 硫化水素の濃度の経時変化(11入りガラス瓶, 20°C)

## 実験 1

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	1.35
10	1.28
20	1.20
40	1.20

## 実験 2

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	1.95
6	1.85
30	1.73
45	1.70
60	1.70
150	1.65
210	1.65
270	1.65
360	1.55

## 実験 3

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	5.8
6	5.6
15	5.4
120	5.2
230	5.0

## 実験 4

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	16.6
10	16.0
20	15.2
40	14.6
120	14.6

表4 硫化水素の濃度の経時変化(201入りマイラーバッグ, 25°C)

## 実験A(100%充填)

## (1)

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	5.5
15	5.4
60	5.2
120	5.2

## (2)

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	0.069
30	0.067
60	0.065
120	0.065

## 実験B(50%充填)

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	11.5
13	11.3
23	10.8
75	10.5
150	10.5
215	10.5

表5 硫化水素の濃度の経時変化に及ぼす水分の影響(11入りガラス瓶, 25°Cおよび20°C)

実験 1 25°C, 相対湿度43%<sup>\*3</sup>

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	14.1
1	12.5
30	11.8
60	11.8
120	11.2
240	11.2

\*3 11の試料ガス中に水10 $\mu$ lを添加, 気化させ, 理想気体として算定した値

実験 2 20℃, 相対湿度58%\*3  
(1) (2)

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	16.6
1	16.0
20	14.8
45	13.6
120	13.0
140	12.8

経過時間 (min)	濃度 (ng/ml)
0	5.8
20	5.1
70	4.8
170	4.4
240	4.3

3・2 考 察

温度の影響 表2をグラフにすると図1および2が得られる。

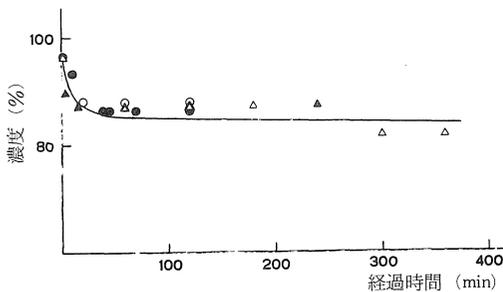


図1 硫化水素の濃度の経時変化(25°C)

○ 実験1    △ 実験2  
● 実験3    ▲ 実験4

図1では初濃度を100として経時変化が示してあるが、この変化を器壁による吸着が原因であると想定し、吸着速度を次式

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot S \cdot C \quad (1)$$

S, C: 経過時間 t における器壁面積, 濃度

k: 比例定数

によって表現することができるならば、経過時間が短い場合には、次式

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = kS_0 \quad (2)$$

が成立するので、図2の如く、縦軸に  $\log C_0/C$  をとると、曲線の原点における接線の勾配が  $\frac{1}{2.3} kS_0$  ( $S_0$ : 器壁総面積) を与える ( $0.24 \text{ h}^{-1}$ )。温度20°Cの場合の結果(表3)が図3で、勾配は  $0.12 \text{ h}^{-1}$  と小さいが、その後の変化は25°Cの方がゆるやかで、1~2時間も経過すると大体のところ平衡に達し、この間に濃度が11~14%程度減少する。これらの場合の初濃度と保存率の関係をま

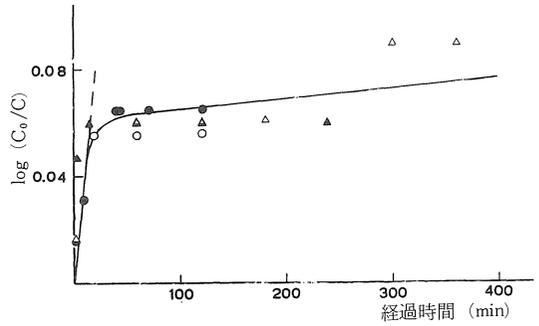


図2 硫化水素の濃度の経時変化(25°C)

○ 実験1    △ 実験2  
● 実験3    ▲ 実験4

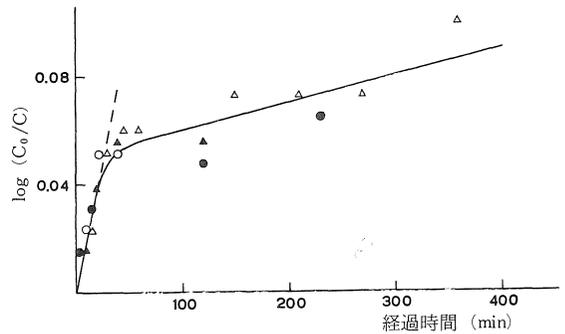


図3 硫化水素の濃度の経時変化(20°C)

○ 実験1    △ 実験2  
● 実験3    ▲ 実験4

とめると表6の通りで、初濃度が0.1~17ng/mlの場合、1~2時間後の残存率が86~88%程度であることが示されている。なお、硫化水素の初濃度と残存率とから器壁面の硫化水素による被覆率を計算したところ、表7の如くになった(25°C)。

表6 初濃度と残存率の間の関係

温度(°C)	初濃度 (ng/ml)	残存率 (%)
25	0.125	88.0
	0.54	86.9
	1.45	86.2
	7.8	87.3
20	1.95	87.2
	5.8	86.2*4
	16.6	88.0

\*4 3時間後の残存率

表7 器壁面被覆率\*5

初濃度 (ng/ml) <sup>1</sup>	被覆率 (%)
0.125	0.1
0.54	0.4
1.45	1
7.8	5

試料の量の影響 試料の量を変えた場合の変化の様子(表4)をグラフにすると図4の通りである。20.1入り

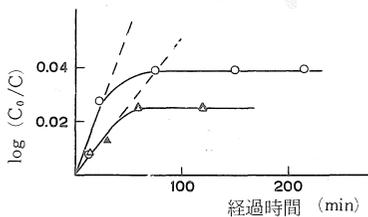


図4 試料の量の違いによる変化の差(25°C)  
 △ 実験A-1 ▲ 実験A-2  
 ○ 実験B

のマイラーバッグに試料を満杯に充たしたとき(A)と10.1入れたとき(B)とをくらべると、Aの場合には $\frac{1}{2.3} kS_0$ が $0.32h^{-1}$ 、残存率は95%であるが、Bの場合には $\frac{1}{2.3} kS_0$ が $0.6h^{-1}$ 、残存率は91%であった。t=0における勾配の比がほとんど1:2に等しいが、これはBの場合の吸着面積( $S_0$ )がAの場合の2倍になっているために他ならない。この結果より、一般に試料はバッグに十分充たして保存する方が残存率が高いように思われる。

温度および湿度の影響 表2(図2)、表3(図3)および表5をグラフでまとめると図5の如くで、水分がない場合には初濃度の変化率は温度の高い方が大きいけれども1~2時間を経過して変化がゆるやかになってからは温度の高い方に保存性がよく、水分のある場合には初期の変化率がさらに大きくなり保存性は悪くなることが見られる。

\*5 硫化水素分子はS原子の半径 $1.85\text{\AA}$ 、H原子の半径 $1.2\text{\AA}$ 、S-H結合の長さ $1.33\text{\AA}$ およびH-S-H結合角 $92^\circ$ であるから分子面積を $2 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ と見做し、また容器(11入りガラス瓶)の内部表面積を $650 \text{cm}^2$ と測定し、表6の値より計算した。

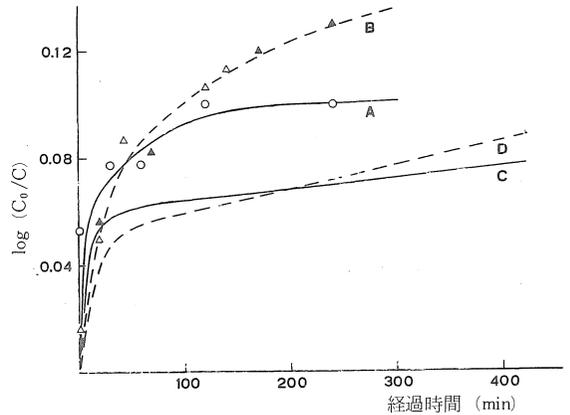


図5 温度と湿度の影響  
 曲線A: 表5, 実験1 (25°C, 43%)  
 曲線B: 表5, 実験2 (20°C, 58%)  
 曲線C: 表2, 図2  
 曲線D: 表3, 図3

酸素の影響 酸素の影響については、酸素10%を含む空素中の場合と80%を含む空素中の場合について実験したが、両者とも酸素を含まない場合との間に差を示さなかった。

以上をまとめると次の通りになる――

1. 試料を保存する温度は高い方がよい
2. 水分の多いときは保存性が悪い
3. マイラーバッグで試料を採取するとき、試料を、十分、袋に充填する方がよい
4. 乾燥した状態では、常温の場合、酸素の影響は認められない。

なお、採取容器の材質の影響、紫外線の照射の影響などを調査する目的で、日本環境衛生センターにより実験が行なわれ、硫化水素の濃度\*6が数ppb~1ppm程度の場合、マイラーバッグやリン酸処理硬質ガラス容器内で4時間後の保存率80~90%以上であることが観察されている\*7。

終わりに臨み、研究の遂行に関し、春日井市環境部の長江不知男、永井三郎、梶田祐三の諸氏その他の方々には種々ご配慮を頂いた旨を記し、謝意を表する。

\*6 乾燥空気あるいは環境空気中

\*7 日本環境衛生センター、悪臭規制基準設定に関する調査研究(昭47.4); 悪臭物質の測定等に関する研究(昭51.3)