

におい環境に関する研究

－ 環境臭気用吸着剤の検討 －

辰市 祐久 岩崎 好陽

要 旨

環境中の低濃度の臭気を三点比較式臭袋法で測定するため、グラファイトカーボンブラック系吸着剤とカーボンモレキュラーシーブ系吸着剤を用いた臭気物質の濃縮法について検討した。実験は各吸着剤の臭気物質に対する保持容量を測定した。硫化水素に対して常温で保持能力がない吸着剤と、常温で吸着した後240℃以上の高温でも十分脱着しない吸着剤があった。数種のグラファイトカーボンブラック系吸着剤は炭化水素類に対して大きい保持容量を有し、脱着も可能と考えられた。3種の吸着剤を組み合わせた吸着管の実験では、硫化水素はほとんど回収されず、炭化水素類は回収率が高かった。

キーワード：低濃度臭気、吸着剤、濃縮、三点比較式臭袋法

1 はじめに

平成7年度の悪臭防止法の改正で嗅覚測定法が導入され、平成12年6月に排水に係る規制¹⁾が行われて、工場、事業所等からの嗅覚による悪臭の規制の体系は整ったと考えられる。東京都でも平成14年7月から臭気指数規制が施行されたが、自動車排ガスによる大都市の幹線道路周辺の臭気問題等の一般環境の臭気については未解決のままであり、環境省でも悪臭の環境目標を設定するための検討が行われて来た。

嗅覚測定法では三点比較式臭袋法を用いるが、臭気濃度10程度が測定可能な限界²⁾となっている。環境の臭気はほとんどが臭気濃度10以下と考えられ、嗅覚測定を行うためには、空気中の臭気物質を濃縮して測定する必要がある。

筆者らは環境科学研究所年報(1992)に「一般環境臭気の臭気濃度測定法の検討」³⁾を発表して、テナックスGC、ユニカーボンB、カーボシーブSⅡを重層した吸着管を使用することで一般環境や道路周辺の臭気を測定してきた。しかし、一般的な環境に存在する多くの臭気物質は濃縮できるが、硫化水素などの低分子の硫黄化合物や低分子の窒素化合物などが必ずしも

十分な回収率が得られていなかった。最近、各種の活性炭系の吸着剤(グラファイトカーボンブラック、カーボンモレキュラーシーブ)が市販され、分子量別に臭気物質を濃縮⁴⁾できる可能性が指摘されてきた。特にこれらは使用温度が高くまで設定でき、水分の吸収が少ない利点がある。このため、各種の臭気物質を用いて最近市販されている吸着剤の保持容量を測定して、臭気物質が濃縮できるかを検討したので報告する。

2 実験方法

(1) 保持容量の推定

吸着剤の保持容量の測定は既報³⁾と同様に、臭気物質の保持容量の対数とカラム絶対温度の逆数との間の直線関係⁵⁾⁶⁾を用いることによって、常温の吸着時と高温の脱着時の保持容量を推定するものである。

保持容量の測定実験はガスクロマトグラフの注入口と検出器(FID, FPD)の間に内径4mmのガラス管中に表1に示すスペルコ社製吸着剤0.1gを充填し、ガラス管を短いキャピラリー管でガスクロマトグラフと接続し、試料のガスを注入した。ガスクロマトグラフのカラム温度を40～280℃に変えて順次この操

表1 使用した吸着剤及び試料ガス

吸着剤	検討した試料ガス				
GCB (グラファイトカーボンブラック)					
Carbopack C	炭化水素類	トリメチルアミン	アルデヒド類	硫黄化合物	
Carbopack B	炭化水素類	トリメチルアミン	アルデヒド類	硫黄化合物	
Carbopack X	炭化水素類	トリメチルアミン	アルデヒド類	硫黄化合物	
Carbopack Y	炭化水素類	トリメチルアミン	アルデヒド類	硫黄化合物	
CMS (カーボンモレキュラーシーブ)					
Carboxen 563	硫黄化合物				
Carboxen 1000	硫黄化合物				

作を行った。

試料ガスはガスボンベ等の炭化水素類（ベンゼン、トルエン、O-キシレン）、トリメチルアミン、アルデヒド類（アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンジルアルデヒド）、硫黄化合物（硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル）をバッグ中に100ppm程度の濃度に調整して使用した。キャリアーガスはHeを用い、流速は検出器がFIDの場合30ml/min、FPDの場合11ml/min程度で行った。シリンジで試料ガスを注入後、ピークが検出するまでの時間とキャリアーガスの流速から保持容量を推定した。

(2) 吸着管による回収率の測定

三点比較式臭袋法で臭気濃度1以下まで環境の臭気を測定するためには、臭気ガスを1000ℓ程度捕集し、2ℓのバッグに脱着し、500倍程度の濃縮を行えるように設定することにした。そこで濃縮に十分な量と推定される吸着剤重量を吸着管に充填し、回収率の測定を行った。

1) 低濃度臭気測定用新吸着管の調整

環境臭気測定用の吸着管に吸着剤を充填し、測定するために、φ2.8cm長さ16cmのガラス管に表2のような3種の活性炭系吸着剤を図1の様な形で充填した。これらを充填した吸着管をエージング装置内で窒素ガスを流しながら一昼夜以上250℃で加熱し、元々含まれる吸着物を脱着した。吸着管を冷却後、ガラス管の両端を栓で密封し、保管した。今回、脱着用窒素ガスを通すのにテフロン管を用いているため、耐熱温度を考慮してエージング装置の脱着温度を240℃に設定し

た。

2) 硫化水素の吸脱着

硫化水素100ppmのガス(200ml)を窒素で希釈して10ℓとし、吸着管のCarbopack C側からポンプで吸引し、管内に吸着させた。更に清浄空気を500ℓ近く吸引した後、吸着管をエージング装置内に設置した。240℃の条件で窒素ガスを100ml/minの速度で流し、Carbopack C側の出口に付けた2ℓポリエステルバッグ内に脱着した臭気ガスをFPD付きのガスクロマトグラフに導入し、濃度の測定を行った。

表2 吸着管中の吸着剤の組み合わせ

吸着管No.	吸着剤
1	Carbopack C(2g)+Carbopack B(7g)+Carbopack X(4g)
2	Carbopack C(2g)+Carbopack B(7g)+Carbopack Y(4g)
3	Carbopack C(2g)+Carbopack B(7g)+Carboxen 563(4g)

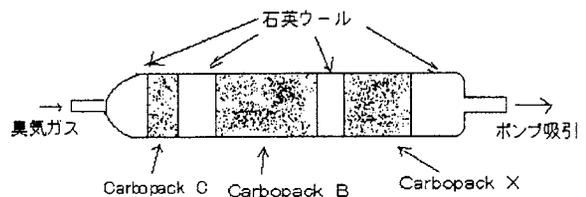


図1 活性炭系吸着剤の吸着管

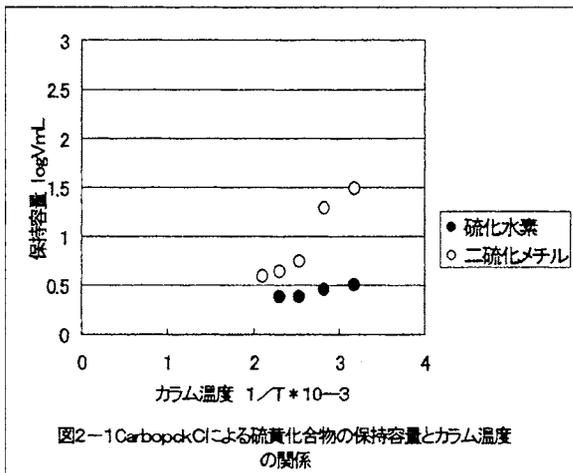
ガスクロマトグラフの測定条件

ガスクロマトグラフ HP5890

カラム	GSQ キャピラリーカラム	30m
注入口温度		130℃
FPD温度		200℃
カラム温度		60℃
キャリアーガス	He	20ml/min
空気		100ml/min
水素		75ml/min

3) 炭化水素類の吸脱着

100ppmのベンゼン、トルエン、O-キシレンガス55mlを窒素で希釈して10ℓとし、吸着管のCarbopack C側からポンプで吸引し、管内に吸着させた。更に清浄空気を1000ℓ近く吸引した後、硫化水素と同様に操作して、2ℓポリエステルバック内の炭化水素類をFID付きのガスクロマトグラフに導入し、濃度の測定を行った。



ガスクロマトグラフの測定条件

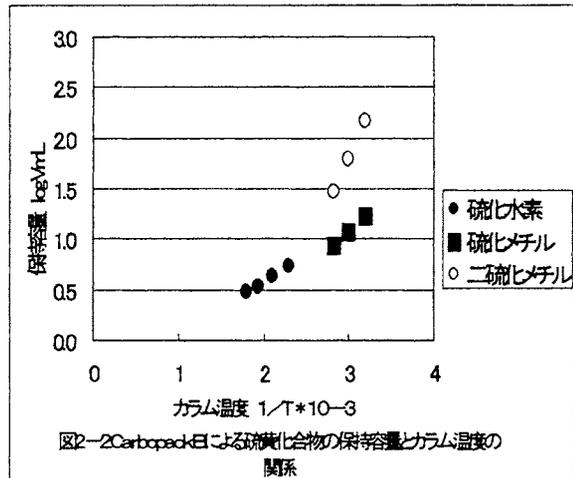
ガスクロマトグラフ HP6890

カラム	DB-5 キャピラリーカラム	30m 530μm
注入口温度		150℃
FID温度		200℃
カラム温度		100℃
キャリアーガス	He	3.6ml/min
空気		400ml/min
水素		40ml/min

3 測定結果

(1) 保持容量の測定結果

各吸着剤の硫黄化合物、炭化水素類、トルメチルアミン、アルデヒド類に対する保持容量の対数値と絶対温度の逆数の関係を図2～図4に示した。各吸着物質の測定点を直線でむすび、常温の273+25℃の逆数である3.36との交点の対数値を推定し、これより、保持容量を求めたものを表3に示した。



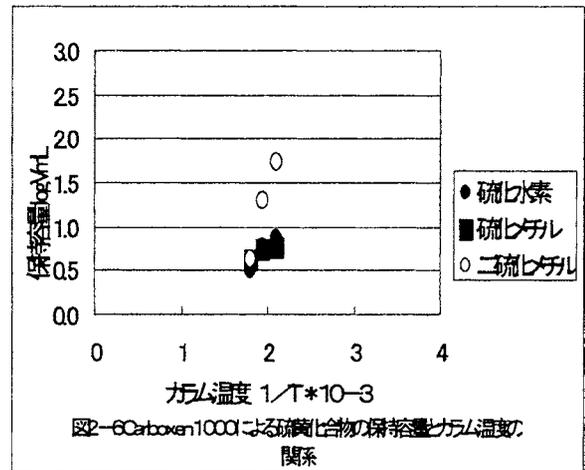
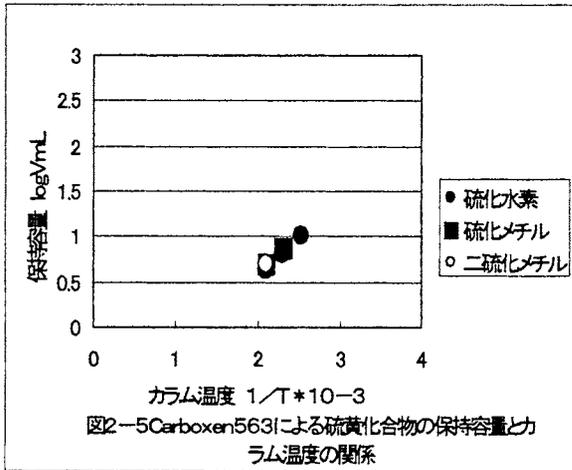
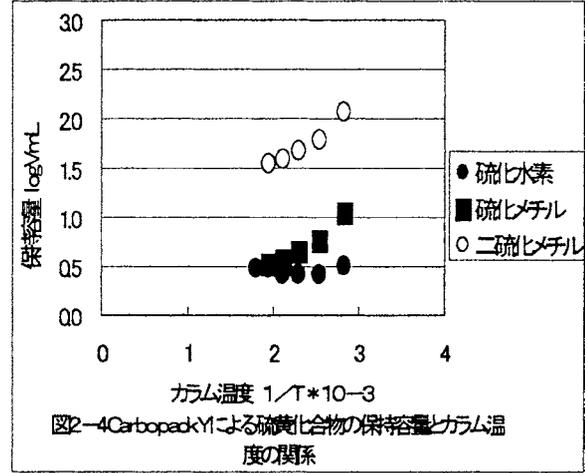
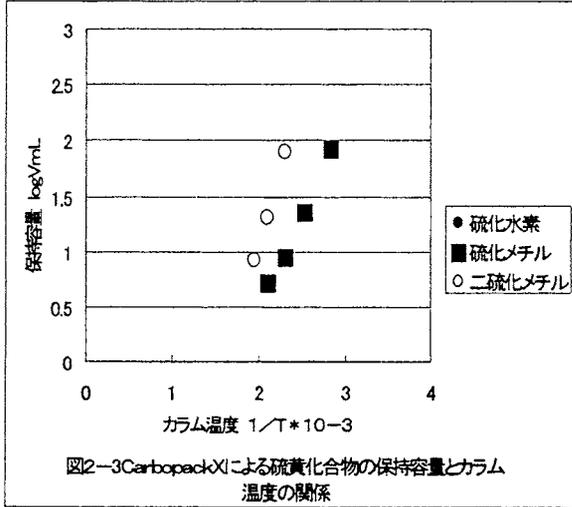
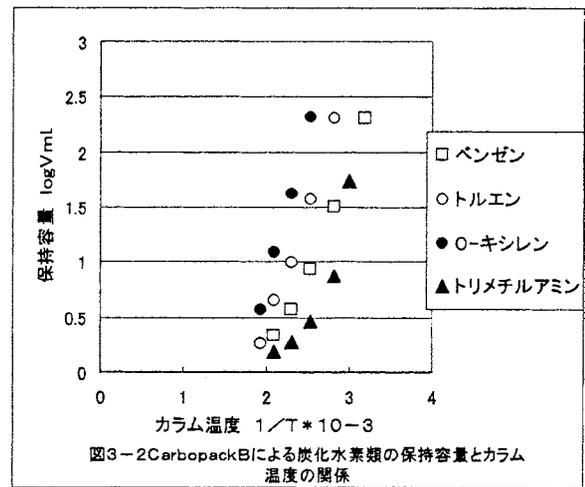
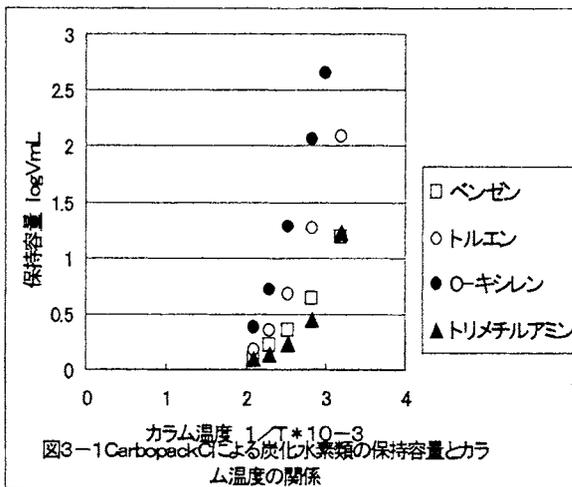


図 2 各吸着剤による硫黄化合物の保持容量と絶対温度の逆数との関係



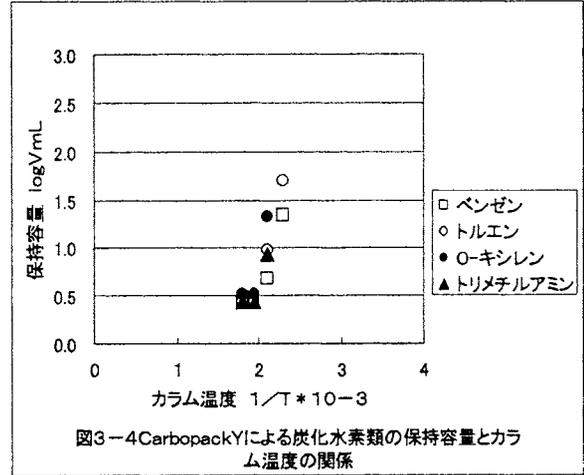
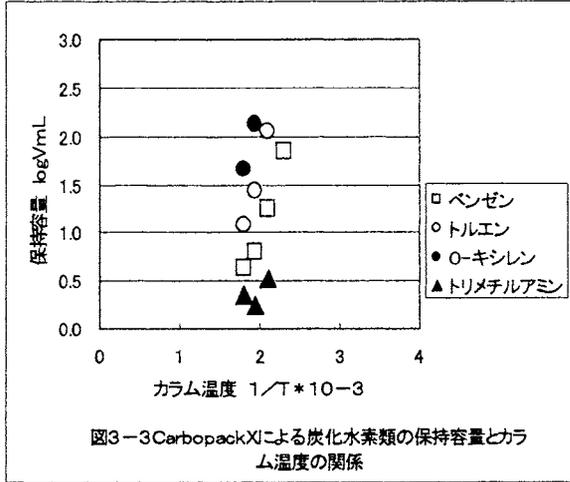


図3 各吸着剤による炭化水素類の保持容量と絶対温度の逆数との関係

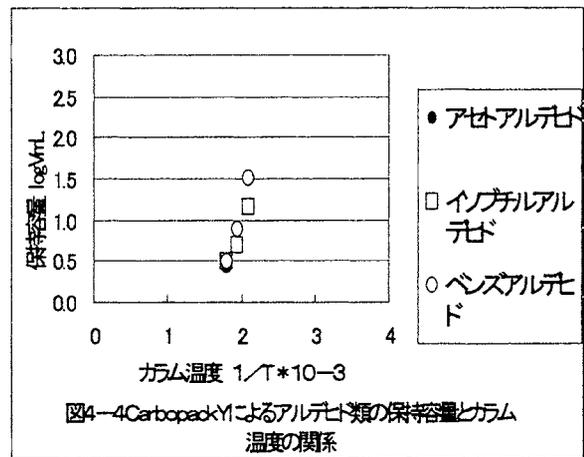
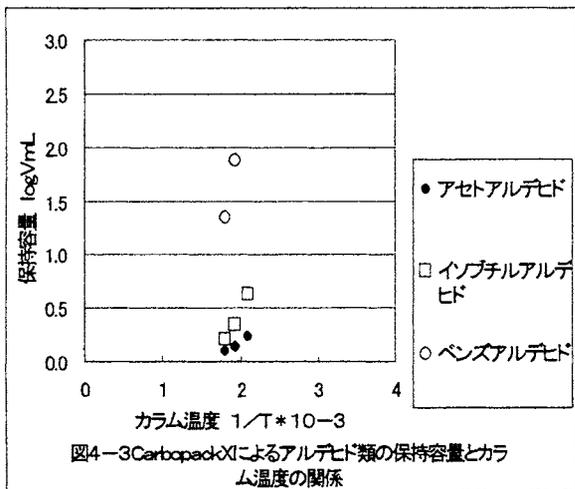
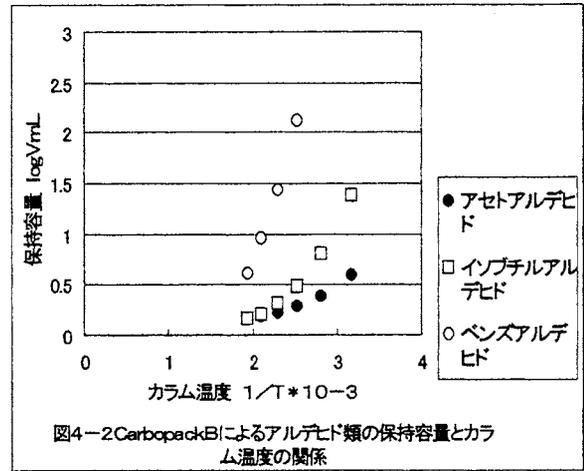
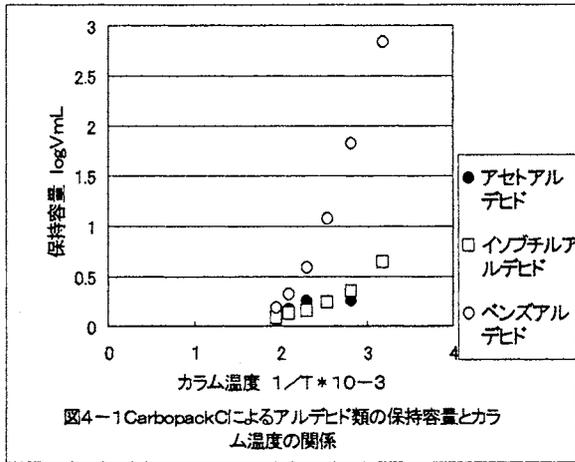


図4 各吸着剤によるアルデヒド類の保持容量と絶対温度の逆数との関係

表3 各吸着剤における臭気物質の保持容量推定値 (gあたりml)

臭気物質	CarbopackC	CarbopackB	CarbopackX	CarbopackY	Carboxen563	Carboxen1000
ベンゼン	3.2×10^2	4.0×10^3	3.2×10^5	4.0×10^5		
トルエン	3.2×10^3	2.5×10^4	6.3×10^6	1.0×10^6		
オーキシレン	6.3×10^4	6.3×10^5	6.3×10^7	1.3×10^7		
トリメチルアミン	4.0×10^2	1.0×10^4	1.6×10^4	6.3×10^5		
アセトアルデヒド	2.0×10	5.0×10	1.6×10^2	4.0×10^3		
イソブチルアルデヒド	5.0×10	3.2×10^2	1.0×10^4	4.0×10^5		
ベンズアルデヒド	2.0×10^4	2.0×10^5	3.2×10^7	1.3×10^7		
硫化水素	3.2×10	2.0×10^2		4.0×10	6.3×10^2	1.6×10^3
硫化メチル		2.0×10^2	6.3×10^3	3.2×10^2		
二硫化メチル	5.0×10^2	3.2×10^3	2.0×10^6	3.2×10^3		1.0×10^6

1) 硫黄化合物

図2-1に示すCarbopackCの保持容量と絶対温度の逆数の関係において、硫化水素は、Carbopack Cに対して40~160℃の測定した条件で吸着されず、大部分が通過していると予想された。又、二硫化メチルについても保持容量が小さかった。CarbopackBでは硫化水素に対し、図2-2の直線関係からは常温におけるgあたりの保持容量が見かけ上小さかった。しかし、ガスクロマトグラフのピークは120℃以下の条件では吸着されたままで検出されなかった。また、280℃の高温の条件では大部分の硫化水素が脱着していた。

図2-3のCarbopack Xでは硫化水素に対して280℃でも吸着したままで、脱着しなかった。二硫化メチルに対する常温におけるgあたりの保持容量は2000ℓと高く、240℃になると大部分が脱着していた。

図2-4のCarbopack Yでは硫化水素に対して常温における保持容量が小さく、120℃以上から大部分が吸着されずそのまま通過していた。二硫化メチルに対する保持容量は見かけ上少なかったが、ガスクロマトグラフのピークが常温で検出されず、80℃以上だと大きく検出されていた。

Carboxen 563やCarboxen 1000では、硫化水素のピークが低温では検出されなかったが200℃以上では大きなピークが得られた。ただし、硫化水素以外のピークであった可能性がある。

以上から硫化水素の吸脱着について、検出したピークから推定すると、硫化水素をあまり吸着しない吸着剤と、常温ではそのまま吸着し、200℃以上のかな

り高温になって脱着を始め、明確な保持容量を計測できない吸着剤がある。このため硫化水素はこの直線関係の保持容量からだけでは吸脱着を推定するのは困難で、実際のガスを用いて回収率の検討を行う必要があった。

また、硫化メチルは比較的分子量のために各吸着剤とも保持容量は小さく、最大のCarbopack Xでも6ℓ程度であった。二硫化メチルはCarbopack Xで1m³越え大きい保持容量と推定されたが、その他の吸着剤では大きい値が得られなかった。

2) 炭化水素類

表3に示す炭化水素類に対する常温におけるgあたりの保持容量は、CarbopackCではオーキシレンに対し60ℓ程度であり、分子量の小さいトルエン、ベンゼンではさらに小さい値となった。CarbopackBのオーキシレンに対する保持容量は630ℓ、トルエンで25ℓであった。Carbopack XやCarbopack Yでは、トルエンやオーキシレンに対し保持容量が1m³を越え、ベンゼンでも320~400ℓと大きい値を示した。

以上からCarbopack Bの後にCarbopack X又はYを組み合わせ、それぞれ4~7g使用すれば、1m³以上の炭化水素類のガスを吸着させることができると考えられた。

図3-1~4の保持容量の対数とカラム絶対温度の逆数との間の直線関係から、保持容量が0となる脱着温度が推定できる。オーキシレン、トルエン、ベンゼンはカラムの絶対温度の逆数がCarbopackCでは2×10⁻³程度(230℃)の温度で保持容量が0になっている。

Carbopack BやCarbopack Xでは保持容量が0になるのはさらに高温側のため、同じ温度で脱着させるためにはCarbopack Cよりガス量が必要なことを示している。しかし脱着温度を240℃程度で設定し、脱着ガス量2ℓを予定しているため、今回の炭化水素試料では脱着が可能と考えられた。

O-キシレンより高分子の炭化水素の場合、常温における保持容量は大きくなると予想される。そして、高温時でも保持容量が大きくなると推定されるため、脱着する時のガス量を多くする必要が出てくると考えられる。

3) トリメチルアミン

表3からCarbopack Yはトリメチルアミンに対して常温において630ℓ程度の大きい保持容量を示したが、他の吸着剤では小さい値を示していた。

4) アルデヒド類

アルデヒド類の保持容量は、Carbopack Cではベンズアルデヒドに対してgあたり20ℓ程度で、その他のアルデヒド類の保持容量はさらに小さかった。又Carbopack Bではベンズアルデヒドに対して200ℓ程度でありCarbopack Xでは3200ℓと大きい値を示していた。

Carbopack Yでは、アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドに対してそれぞれ400ℓ以上の大きい保持容量を示していた。

以上から、Carbopack BとCarbopack X又はCarbopack Yを4~7g組み合わせで使用すれば、炭化水素類、トリメチルアミン、アルデヒド類、二硫化メチル以上の分子量の硫黄化合物で、大きい吸着量と脱着量が得られると推定された。

(2) 回収率の測定結果

表4に各吸着管Noと硫化水素、炭化水素類の回収率を示した。

表4 硫化水素、炭化水素類の回収率

吸着管 No.	硫化水素	ベンゼン	トルエン	O-キシレン
1	2%以下	76%	78%	69%
2	2%以下	84%	81%	72%
3	2%以下	80%	81%	76%

表4から硫化水素については、今回のグラファイトカーボンブラック系吸着剤の組み合わせでは、回収が見込めない結果となった。これは保持容量の測定結果から分かるように、今回の吸着剤ではCarbopack Bで硫化水素がすべて吸着し、後のCarbopack XやCarbopack Yまで達せず、240℃でも脱着されていない可能性が高いためと推定された。吸着管No3のCarboxen563を用いた実験のガスクロマトグラフのチャートでは硫化水素以外の硫黄化合物のピークが見られ、200℃よりも240℃の方が高くなる傾向を示していた。これは吸着剤から試料以外の硫黄化合物が脱着していたことを示している。このため、かなり高温で吸着剤をエージングする必要があると考えられる。

炭化水素類については表4に示した様に各吸着管とも70%程度以上の比較的高い回収率を示していた。保持容量と絶対温度の逆数の関係から、240℃の絶対温度の逆数である 1.9×10^{-3} における保持容量がほとんど無いため、高温ならば少量の窒素ガスで脱着していると考えられる。炭化水素類の中では分子量の高いO-キシレンが最も回収率が高いと予想されたが、実際にはベンゼン、トルエンの回収率の方が高くなる傾向が見られた。これはCarbopack XやCarbopack Yを用いた時、脱着ガス量が2ℓの場合、全部を脱着するのにガス量が少ないためと考えられる。

BALTUSSEN⁴⁾らは硫黄化合物の濃縮を検討してCarbotrap C (Carbopack Cの粗粒度品)、Carbotrap B (Carbopack Bの粗粒度品)、Carbsieve SIIIの組み合わせでは硫黄化合物が脱硫化水素等の反応を起こすが、ポリジメチルシロキサン系のトラップでは吸着が可能なることを報告していた。今後、硫黄化合物の濃縮については、このような他の吸着剤の検討が必要と思われる。

また、今後硫化水素等の低分子化合物については、吸着管の温度を多少低くして吸着のための保持容量を増やしたり、脱着温度を240℃以上にして、回収率を向上するための試験を行ったり、分子量の高い炭化水素化合物や他のアルデヒド類などの回収率も検討して行く。

4. まとめ

グラファイトカーボンブラック系吸着剤のCarbopack

C、CarbopackB、CarbopackX、CarbopackYとカーボレキユラーシーブ系吸着剤のCarboxen563、Carboxen1000について各種の臭気物質に対する保持容量を測定し、それらを組み合わせて回収率を測定した。

(1) 各吸着剤の硫化水素に対する保持容量は見かけ小さく、常温で保持しないか、または常温で吸着するが240℃以上の高温でも脱着しにくかった。二硫化メチル以上の分子量の硫黄化合物ではCarbopack Xを加えた組み合わせが適当と考えられた。

(2) ベンゼン、トルエン、O-キシレンの保持容量からCarbopackBとCarbopackXまたはCarbopackYの組み合わせで1m³の臭気を常温で濃縮できると考えられた。トリメチルアミンやアルデヒド類ではCarbopack Yを加えた組み合わせが適当と考えられた。

(3) Carbopack C(2g)とCarbopack B(7g)とCarbopack X、Carbopack YまたはCarboxen 563 (各4g)を3種組み合わせた吸着管による硫化水素の回収実験では、硫化水素はほとんど回収されなかった。

(4) 炭化水素のベンゼン、トルエン、O-キシレンを用いた吸着管の回収実験では約70%以上の値が得られた。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、環境省環境管理局大気生活環境室の多大なる協力を得ましたことをここに深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 環境庁告示第63号：臭気指数及び臭気排出強度の算定方法
- 2) 岩崎好陽：臭気官能試験方法の確立とその応用に関する研究, 1990年12月
- 3) 辰市祐久ら：一般環境臭気の臭気濃度測定法の検討, 東京都環境科学研究所年報1992, pp.9-14
- 4) Baltusn.E,Sandra.P:On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples, J.Chromatogr.A., 864, 2, 345-350, (1999)
- 5) 田中俊之：常温吸着法による大気中のガス状有機化合物のサンプリングについて その1.基礎原理, 環境と測定技術, 16(1), pp.63-68, (1989)
- 6) Willam.R.Betz,Stephen.G.Maroldo:Characterization of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling, Am.Ind.Hyg.Assoc.J., 50, 4, 181-187, (1989)

Study on the Environmental Odor - Evaluation of the Adsorbent for Environmental Odor -

Sukehisa Tatsuichi and Yoshiharu Iwasaki

Summary

In order to measure the odor of low concentration in environment with Triangle Odor Bag Method, the methods of condensing the odor substance using graphitized carbon black adsorbents and carbon molecular sieve adsorbents were examined. The experiment measured the retention volume to odor substance of each adsorbents. There were adsorbent which does not have retention volume in normal temperature to hydrogen sulfide, and adsorbent which does not carry out the desorption even of the high temperature 240 °C or more enough after adsorbing in normal temperature. Several kinds of graphitized carbon black adsorbent has large retention volume to hydrocarbon, and it was thought that its desorption was also possible. Hydrogen sulfide was not collected in the experiment of the adsorption pipe which combined three kinds of adsorbent, the recovery rate of hydrocarbon was high.

Keywords : odor of low concentration , adsorbent , concentrate method , triangle odor bag method