駅設備空気中の臭気成分の評価

川﨑　たまみ*　　京谷　　隆*　　潮木　知良*

Analysis of Odorous Chemicals Collected in the Air of Railway Facilities

Tamami KAWASAKI　　Takashi KYOTANI　　Tomoyoshi USHIOGI

From the customer's point of view, providing a more comfortable station environment is important. As a result of our previous research on indoor air quality of railway facilities, customers have shown a keen interest in the indoor air quality and odor in stations. In this report, we introduce a method how we can find out the odorous chemicals in air of railway facilities using GCMS-O (Gas Chromatography Mass Spectrometry-Olfactometry). As a result of analysis by GCMS-O, many volatile chemicals were detected in the samples of air in railways stations and we could find out the chemicals that were related to unpleasant odors. Therefore, GCMS-O is a very useful apparatus for analyzing chemicals that affect odor in railway facilities.

キーワード：におい，駅，GCMS-O（ガスクロマトグラフ―質量分析―におい嗅ぎ）装置，トイレ

１．はじめに

鉄道施設の衛生環境を評価･把握し，改善することは，より安心で快適な鉄道空間を提供する上で重要であると考える。このため，駅の衛生環境に影響を与える要因の一つとして，駅構内に浮遊している微生物に注目し，その種類・量に関する調査を行った。その結果，地上に比べ，地下空間では，真菌が多く浮遊している傾向があり，その種類も地上と地下では異なることが分かった[1) 2)]。また，モニター調査による駅空間のにおいに対する主観評価と空中浮遊真菌量の間に高い相関を見出した[3)]。以上のことから，真菌が，駅空間，特に地下空間のにおいや，利用者の不快感に影響を与えていると考え，真菌が放出する揮発性物質の調査を行った。

これまで，駅空間中の揮発性物質の分析にはGCMS（ガスクロマトグラフ―質量分析）装置を利用してきた。しかし，この装置ではどのような物質が含まれているかはわかるが，においに関する情報を得ることはできない。駅設備のにおいの原因を知るためには，駅設備の空気試料中のどの物質ににおいがあるのかを調べ，においの原因物質を把握する必要がある。そこで，GCMS装置ににおい嗅ぎ装置をつけたGCMS-O（ガスクロマトグラフ―質量分析―におい嗅ぎ）装置を用いて，試料中の各成分のにおい情報も同時に得られるようにした。

本報告では，駅設備空気中に含まれる多種類の揮発性物質の中からにおい物質の絞込みを行った結果を報告する。

＊　人間科学研究部　生物工学研究室

２．対象駅および対象空間

臭気試料は，ターミナル駅であるA駅の地上ホームと地下ホームで採取した。また不快なにおいがすると言われていたB駅トイレの排水管から尿石を採取し，この尿石から放出される揮発性物質を採取し分析した。

３．揮発性物質の採取方法

駅設備空気中の揮発性物質の採取には，SPME（solid phase microextraction: 固相マイクロ抽出）法を用いた。これは，液相や吸着剤をコーティングしたファイバー（図1）を試料（気体又は液体）に曝露して，測定対象物質を吸収または吸着させるという方法である。駅構内では，利用者の通行を妨げない試料採取方法が求められる。SPMEファイバーはサイズが小さい（直径：65-100 μm，長さ：1cm）ため，駅構内での使用に適し，高い吸着力は，微量な揮発性成分を捕集・濃縮することに適している。さらに試料採取後のSPMEファイバーはそのまま分析装置（GCMS）に導入できるため，試料のロスもなく，高感度に測定できると期待される。SPMEファイバーにコーティングされている液相，吸着剤にはいくつかの種類があるが，これまでの検討結果[4)]から，DVB/PDMS（Divinylbenzen/Polydimethylsiloxane：ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン）を使用したSPMEファイバーを使用することにした。

駅構内の空気試料採取は，以下の様に行った。A駅では地下ホーム端部及び地上ホーム端部に，SPMEファイバーを人の鼻付近の高さである約150cmの位置に三脚を

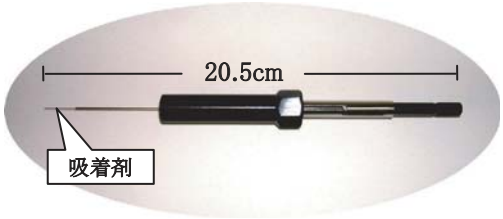

図１　SPME ファイバー

図２　SPME ファイバーを使った空気中の揮発性物質の採取の様子

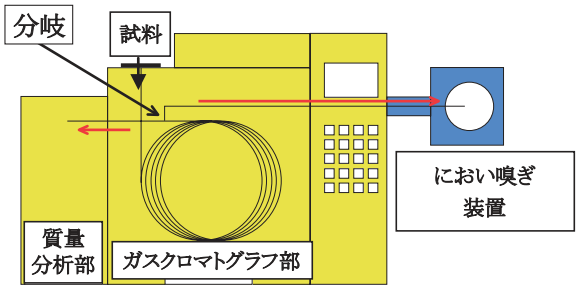

図３　GCMS-O 装置の概略図
（矢印が試料の流れを示す）

図４　におい嗅ぎ装置を使った官能評価の様子

用いて設置した（図2）。曝露時間は，3時間とした。また，B駅の男子トイレ内の排水管から採取した尿石は，50mlのガラス試料ビンに入れアルミ箔で蓋をした後室温で数十分放置し，ヘッドスペースに揮発性物質を充満させた。その後，ヘッドスペースにSPMEファイバーを挿入し，10分間曝露して試料を採取した。

４．臭気成分分析

4.1　GCMS 装置の分析条件

SPMEファイバーで採取した試料中に含まれる揮発性物質の分析には，GCMS（6890N-5975B: Agilent Technologies., Inc.）を使用した。GC注入口におけるファイバーからの試料脱着温度は250℃，脱着時間は1分とした。GCのオーブン温度等の分析条件は，以下の通りである。

- 45℃（9分間保持）→（5℃/minで昇温）→250℃（3分間保持）
- キャリアーガス：ヘリウム，流量：1.4 ml/min
- GCカラム：HP-INNOWax（長さ：30m，内径：0.25mm，膜厚：0.25μm）

GCへの試料注入は，スプリットレス法にて行った。

4.2　GCMS-O 装置

SPMEファイバーで採取した試料をGCMS装置にて分析を行うことで，試料に含まれる個々の物質の種類を推定することができる。しかし，推定された物質の全てがにおいをもつわけではないため，「におい」を考慮する場合は，GCMS装置で検出された物質を，「鼻で嗅いでみる」，という官能評価が必要になる。そこで考案された装置がGCMS-O（図3）装置である。通常のGCMS装置では，ガスクロマトグラフ部で個々に分離された物質が質量分析装置に送られ，質量分析装置内で解離されたイオン（フラグメントイオン）のパターンを解析し，物質の推定を行う。GCMS-Oでは質量分析装置に送る経路を分岐し，1:1の比で，におい嗅ぎ装置にも送るようにしている。その結果，質量分析と同時に，におい嗅ぎ装置に鼻をあてることで，におい検知を実施することが可能となっている（図4）。分析者は，においを感じたことを，ボタンを押すことで記録していく。各物質は，質量分析装置とにおい嗅ぎ装置それぞれに同一のタイミングで送られるため，クロマトグラムとにおい嗅ぎデータを照合させることで物質とにおいの対比を行い，試料中のにおい原因物質を調べることができる。なお，においは人によって感じ方が異なるため，可能な限り複数の分析者によるにおい検知作業を行い，個人差の問題を克服することとした。本報告におけるにおい検知は，駅構内の試料は3人で，駅トイレの試料は1人で実施した。

５．分析結果

5.1　A駅地下ホーム端部

図5に，A駅地下ホームの空気中から採取した試料の分析結果を示す。（A）はGCMS分析で得られたクロマトグラムであり，地下ホーム空気中には多数の物質が存

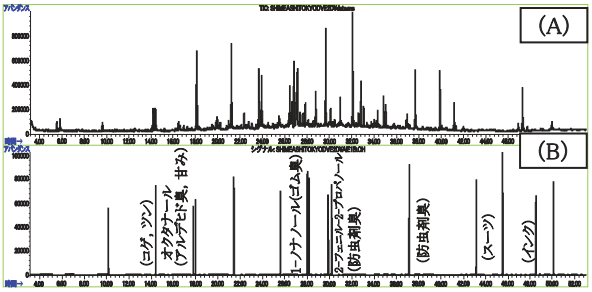

図５　GCMS-O 分析結果（A 駅地下ホーム）
（A）GCMS クロマトグラム，（B）におい検知シグナル

表１　３人中２人以上がにおい検知した物質とにおいの表現一覧（A 駅地下ホーム試料）

物質名	３人がにおい検知：◎ ３人中２人がにおい検知：○	においの表現
オクタナール	◎	アルデヒド臭，甘み，ナール系
2−エチル−1−ヘキサノール	○	?
メンソール	○	酸臭
アセトフェノン	○	ゴム臭，カビ臭
1−ノナノール	◎	ゴム臭，カビ臭
2−フェニル−2−プロパノール	○	防虫剤臭，刺激臭

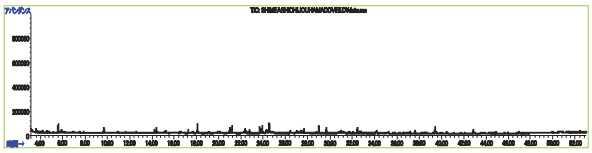

図６　A 駅地上ホーム試料の GCMS クロマトグラム

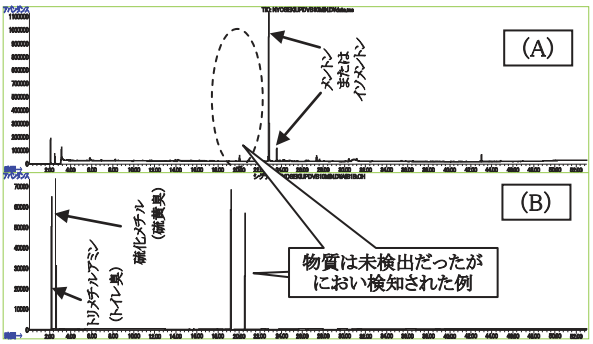

図７　GCMS-O 分析結果（尿石放出臭気試料）
（A）GCMS クロマトグラム，（B）におい検知シグナル

在することが分かった。におい検知シグナルは，３人の分析者毎に異なるため，例としてにおい検知シグナル数が最も少なかった結果を（B）に示した。横軸は，分析開始時からの経過時間を示す。両図の同じ時間にクロマトグラムのピークとにおい検知を示すシグナルが存在する場合には，そのピークに対応する物質がにおいを有していると考える。例えば，オクタナールについては，AB 両図の同じ時間にピークとにおい検知シグナルが検出され，かつそのにおいはアルデヒド臭，甘みと表現されたことを示す。

このにおい検知作業を３人で独立して行い，その結果をもとにGCMS分析で検出された全物質の中からにおいを有する物質を絞り込んだ。表１に，分析者３人中２人以上がにおいを感じた物質の名称と，その際感じたにおいの表現を示す。またにおいを検知したものの，どのようなにおいか即座に表現できなかった場合は，？とした。なお，2-エチル-1-ヘキサノールおよび2-フェニル-2-プロパノールは，真菌が放出する揮発性物質であるという報告が存在する[5)6)]。

5.2　A 駅地上ホーム端部

図６に，A 駅地上ホームの空気中で採取した試料のクロマトグラムを示す。同じA駅でも，地上ホームと地下ホームとでは，検出される物質ピーク数及び強度に差があることがわかる。地上ホームの空気から採取した試料に対しても，３人の分析者がにおい検知を実施したが，３人中２人以上の分析者がにおいを検知した物質はなかった。これはクロマトグラムからも分かるように，地上ホーム空気中の揮発性物質の濃度が低いため，においとして感じられる物質が存在しなかったためと考えられる。

5.3　尿石から放出される臭気物質

図７に，尿石から放出された揮発性物質の分析結果を示す。（A）にクロマトグラムを，（B）ににおい検知シグナルを示す。A 駅地下および地上ホームの空気試料の分析結果（図５，６）と比べ，分析ピーク数およびにおい検知シグナル数が少なかった。においとして検知したものは，トリメチルアミン（「トイレ臭」と表現），硫化メチル（「硫黄臭」と表現）の２物質のみであった。なおトリメチルアミンは公衆トイレの臭気成分，硫化メチルは下水の臭気成分としてそれぞれ報告されている物質である[7)8)]。クロマトグラム中央部にみられる突出したピークおよびその右隣の低いピークは，それぞれメントンまたはイソメントンであると推定された。しかし，そのピークと対応した位置には，におい検知シグナルは検出されなかった。また，においを検知してはいるが，クロマトグラム上ではそれに対応するピークが存在しない例もみられた。

６．考察

GCMS-O装置を導入し，クロマトグラムの分析データと，におい嗅ぎ装置で得られたにおい検知シグナルを照合することで，試料中に含まれる臭気物質を絞り込むことができた。また，においの質が異なる試料間では，におい検知シグナルの検出パターンも異なることから，こうしたデータを集めることで，その場のにおいの質に大

表２　駅設備関連臭気物質の標準物質の閾値[9）10）]とにおいの印象

駅設備空気中および駅トイレから採取した尿石由来のにおい検知物質	閾値（ppm）	標準物質のにおいの印象＊
オクタナール	0.000010	柑橘類の臭い，体臭
１－ノナノール	0.00090	花の臭い
2–エチル–1–ヘキサノール	0.013	カビ臭
トリメチルアミン	0.000032	公衆トイレ臭，腐敗した魚の臭い
硫化メチル	0.0030	下水臭

＊物質の濃度及び人によりにおいの印象は異なる。

きく関与する物質をさらに絞り込むことが可能であると考える。

表2に，本報告でにおい検知した物質の一部のにおいの閾値（人が嗅覚でにおいを感じることのできる最小濃度）を示す。におい検知された各物質の閾値濃度はそれぞれ異なり，閾値の低いオクタナールと，閾値が高い2-エチル-1-ヘキサノールとの間では，3桁も濃度が異なることがわかる。特にオクタナールやトリメチルアミンは，閾値が低い物質であると報告されおり[9)]，このことは低濃度であってもその空間のにおいに影響を与える可能性を示している。閾値が低い物質のにおいを検知できたことから，本報告で紹介した方法は，駅設備において，におい寄与率が高いと考えられる物質の分析に有効であると考えることができる。

一方，尿石から放出される物質の分析の結果，クロマトグラム中のピークとしては検出されたものの，におい検知ができなかった物質としてメントンがある（図7(A)）。メントンの閾値は0.3～0.6 ppm[11)]と言われ，表2に挙げた物質より高濃度である。したがって，におい嗅ぎ装置に送られたメントン濃度が0.3 ppm未満であったとすると，においを検知できなかった可能性が考えられる。このようにGCMS-O装置では，カラムで分離された各物質が，におい嗅ぎ装置と質量分析装置の両方に送られるため，それぞれに送られる各物質の量が減り，閾値が高い物質に対しては感度が落ちるということが課題となっている。また物質は未検出であるが，においが検知された例（図7）もみられ，これについては現在解析中である。

以上のように克服すべき課題もあるが，GCMS-O装置によるにおい物質の解析は，空気中に含まれている，閾値が低くにおいへの寄与率が高い物質を探る方法として，有効であると考える。

７．まとめ

A駅地下ホーム，地上ホームの空気試料およびB駅トイレの排水管から採取した尿石に由来する揮発性物質を，SPMEファイバーを用いて採取しGCMS-O装置を用いて分析した。その結果，試料中の多数の化学物質の中で，においを感じる物質は限られることがわかった。A駅地下ホームからは，カビ臭と関連した2-エチル-1-ヘキサノールと2-フェニル-2-プロパノールが，B駅トイレの尿石からは，公衆トイレや下水の臭気成分であるトリメチルアミンと硫化メチルが，におい物質として検出された。

８．おわりに

分析条件の改良や分析者の熟練等，課題は残されているが，本報告で述べたにおい物質の探求は，においの発生メカニズムや発生源の追究に有用であると考える。今後は，駅トイレ臭や車内臭に対しても本手法を応用していく予定である。

文　献

１）T. Kawasaki *et al*.: Distribution and identification of airborne fungi in railway stations in Tokyo, Japan, Journal of Occupational Health, Vol. 52, pp.186-193, 2010.

２）川﨑たまみ 他：駅構内の空気質に与える微生物の影響評価，鉄道総研報告，Vol.22，No.5，pp.35-40，2008

３）川﨑たまみ 他:駅における浮遊微生物量と衛生環境に関する主観評価との相関，鉄道総研報告，Vol.24，No.9，pp.45-50，2010

４）京谷　隆 他:駅構内等のにおいに関する揮発性物質分析手法，鉄道総研報告，Vo.23, No. 7, pp. 29-32，2009

５）Nalli S. *et al*. : Origin of 2-ethylhexanol as a VOC, Environ Pollut. Vol. 140, pp. 181-185, 2006.

６）T. Takeuchi, *et al*.: Analysis of volatile metabolites emitted by soil fungi using head space solid-phase microextraction GC/MS and ion mobility spectrometry, Proceeding of the 59th ASMS conference on mass spectrometry and allied topics, pp. 69, 2011.

７）山本政宏 他：ヘッドスペースガスクロマトグラフィー-表面イオン化検出器による大気中の微量トリメチルアミンの定量 , 分析化学 , Vol. 56, pp. 573-577, 2007

８）青木眞一 他:下水処理水の工程別臭気の解析と臭気低減対策，水環境学会誌，vol. 27, pp. 643-649, 2004

９）川崎通昭，堀内哲嗣郎：嗅覚とにおい物質，社団法人におい・かおり環境協会発行，p. 14，1998

10）公益社団法人　におい・かおり環境協会：http://www.orea.or.jp/about/ThresholdsTable.html

11）吉屋正信，下泉雅宥：甘味食品，公開特許広報（A），特開平 10-313819