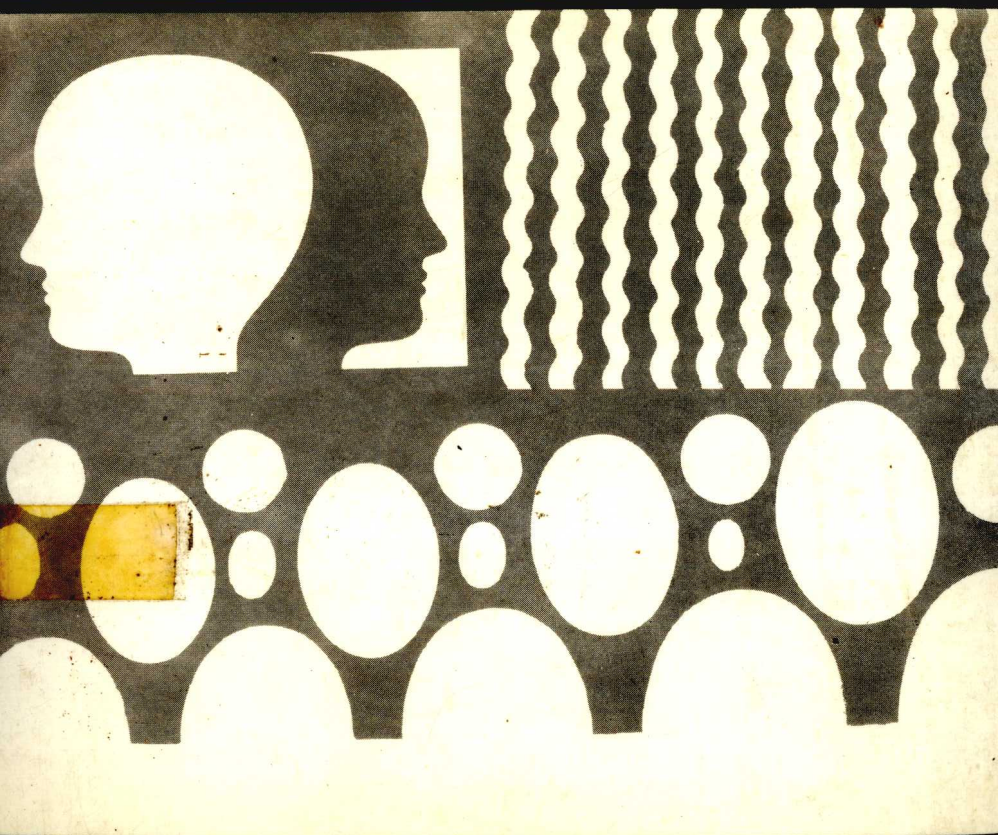


科技用書

惡臭之機器測定

公害防治・環境科學・實用參考

加藤 龍夫
石黒 智彦 著
重田 芳廣



莊萬發譯著

復漢出版社印行

科學叢書

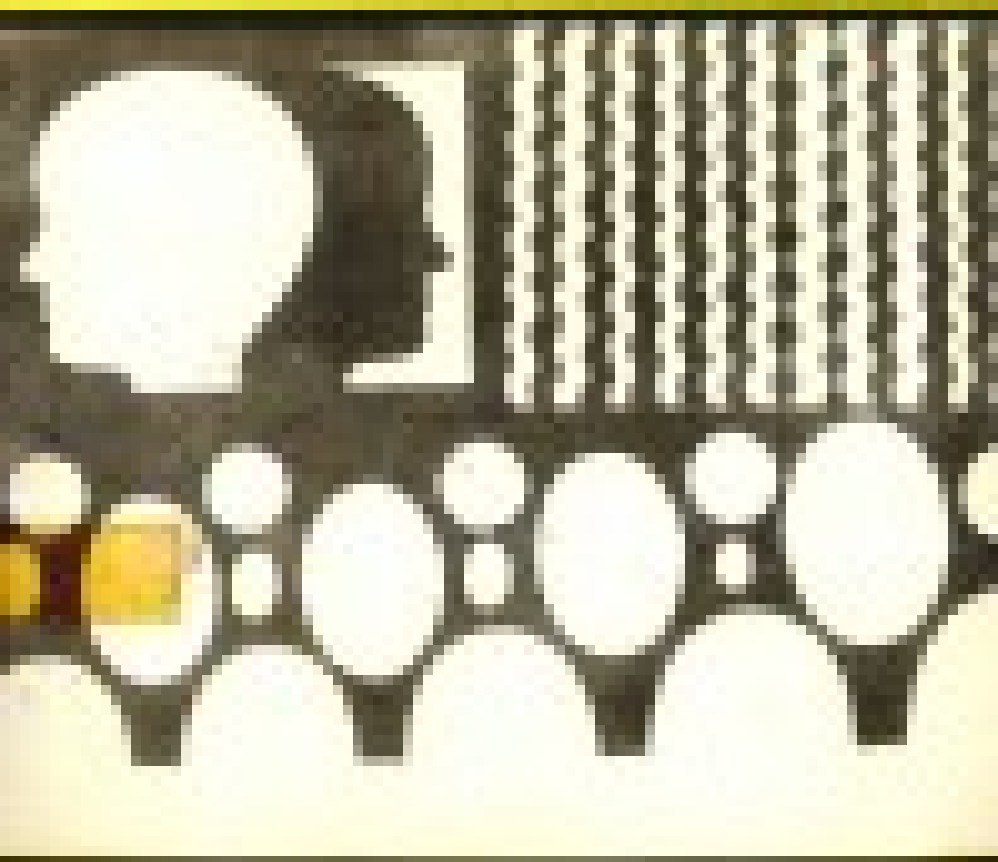
惡臭之機器測定

公團防治・環境科學・實用參考

原著 德夫

石田 國孝 著

監譯 野間



東京科學館

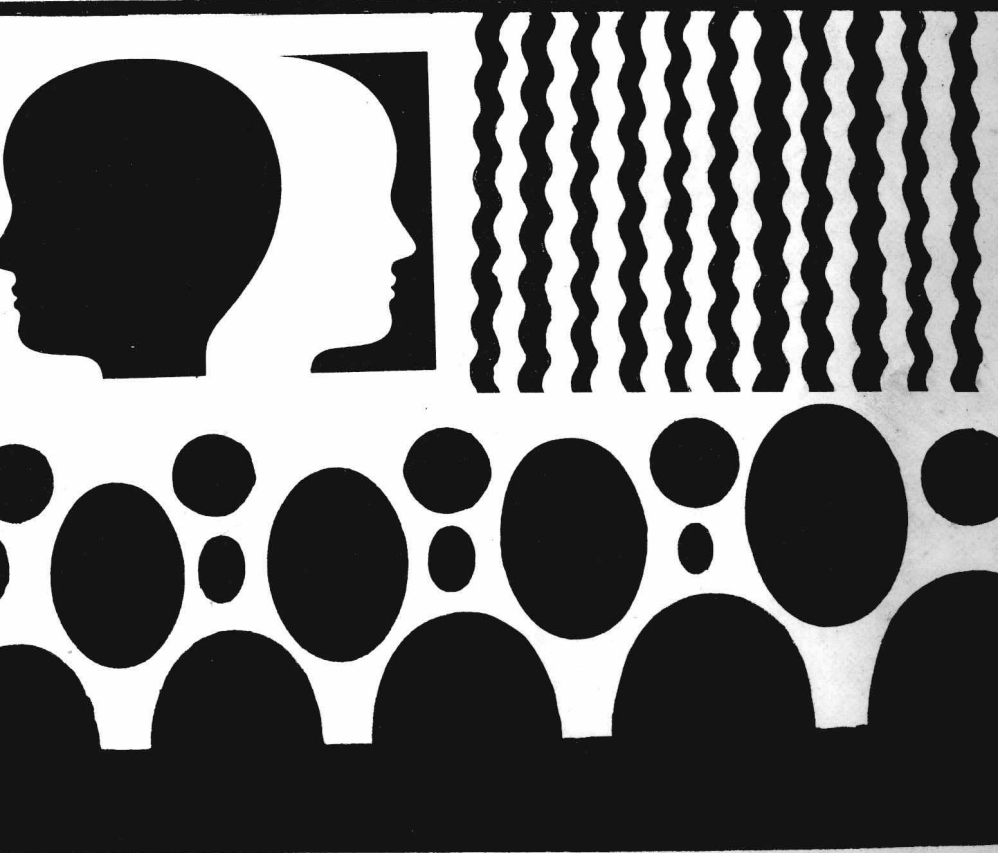
東京大學出版部

科技用書

測定機器之吳悲

公害防治・環境科學・實用參考

加藤 龍夫
石黒 智彦 著
重田 芳廣



莊 萬 發譯著

復漢出版社印行

中華民國七十四年二月一日出版

惡臭之機器測定

版權所有
翻印必究

B 平裝 二四〇元
精裝 二八〇元

原著者：石加

重

藤黑田

龍智芳

譯著者：莊

萬

發

出版者：復漢出版

社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥〇〇三一五九一一號

發行人：沈

岳

林

印刷者：國

發

印

刷

廠

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

惡臭雖是大氣污染的形態之一，却因直接作用於人的感覺機能，所以個別處理。

惡臭現象為化學污染的一種，其測定自應以化學分析為基本。最大的困難在惡臭常要求多成分、極微量或極低濃度的分析技術。化學分析本從多成分測定目的成分，而且濃度愈低時愈難，所以惡臭分析須利用近代化學分析的最高層次。亦即，惡臭問題不能採用簡易或廉價的方法，難免須用目前最高級的機器。這也是本書重要部份專論GC/MS（氣相層析／質譜法）環境分析手法的理由。因本書討論的是機器測定，當然不訴諸官能試驗，取化學測定的長處。

幸好GC/MS及其他機器進步神迅，已相當普及，有助於解決問題

。

本書網羅硫化物、氮化物、碳化氫、低級脂肪酸等惡臭構成成分的分析法，並述及利用GC/MS法的惡臭分析、惡臭的連續分析。

在惡臭時有所聞，而且動輒數村里遭殃的今天，本書出版實具時代意義，但願有助於惡臭的防止。

1985年7月

編者

目 次

第 1 章 總論	1
1.1 惡臭研究的經過	1
1.1.1 有關惡臭的初期研究	1
1.1.2 惡臭訴怨與惡臭公害事件	6
1.1.3 惡臭防止法的施行	8
1.2 惡臭測定技術的基本	18
1.2.1 惡臭分析中機器分析的基本操作	18
1.2.2 機器的概要	21
1.2.3 分析結果與臭氣評價	22
第 2 章 惡臭成分的分析法	25
2.1 碳化氫、酯、醇、氯化物類	25
2.1.1 概要	25
2.1.2 低沸點碳化氫	27
2.1.3 高沸點碳化氫	41
2.1.4 醋酸乙酯、丁醇、丁酮類	52
2.1.5 苯乙烯及烷基苯類	62
2.1.6 有機氯化物	73
2.2 硫化物	81
2.2.1 概要	81
2.2.2 氣相層析法	82
2.2.3 螢光光度法	101

2.2.4 四甲基藍法	104
2.3 酚、甲酚類	107
2.3.1 概要	107
2.3.2 常溫吸着法	107
2.3.3 濾紙法	113
2.4 氨	115
2.4.1 概要	115
2.4.2 草酸濾紙捕集——indophenol 法	116
2.4.3 硼酸溶液吸收——indophenol 法	121
2.5 胺類	124
2.5.1 概要	124
2.5.2 草酸珠法（固體反應管法）	124
2.5.3 利用熱離子化檢出器同時分析氨、胺類	131
2.5.4 酸性濾紙法	136
2.5.5 溶液吸收法	140
2.6 低級脂肪酸	142
2.6.1 概要	142
2.6.2 鹼珠法	143
2.6.3 鹼濾紙法	151
2.7 羰基化合物	154
2.7.1 概要	154
2.7.2 DNPH 法	156

第 3 章 利用 GC/MS 法的惡臭分析..... 168

3.1 概要	168
3.2 裝置與處置	168
3.2.1 裝置	168
3.2.2 GC/MS 裝置的作動	171
3.3 分析操作	172
3.3.1 以質譜確認	172
3.3.2 利用 SIM 法的選擇分析	174

第 4 章 惡臭的連續分析	210
4.1 前言.....	210
4.2 連續自動氣相層析方式.....	211
4.2.1 硫化物.....	211
4.2.2 低沸點碳化氫類.....	216
4.2.3 中高沸點碳化氫類.....	220
4.2.4 有機鹵化物.....	225
4.2.5 氨的自動測定法.....	227
4.2.6 硫化氫的自動測定法.....	234
資料 1 日本惡臭防止法	240
第 1 章 總則.....	240
第 2 章 規制.....	240
第 3 章 雜則.....	242
第 4 章 罰則.....	243
資料 2	245
資料 3	247
資料 4	252
資料 5	254
資料 6	256
資料 7	257

第 1 章 總 論

1-1 惡臭研究的經過

1.1.1 有關惡臭的初期研究

在日本的公害對策基本法，惡臭事象為典型 7 公害（大氣污染、水質污濁、土壤污染、噪音、振動、地盤下陷、惡臭）之一，成為規制的對象。與噪音同為受害訴怨件數最多的公害。因噪音、惡臭都是感覺公害，直接作用於聽覺或嗅覺，常有萬人受害。儘管惡臭早就列為重要的規制對象，對應的技術却比其他公害落後，對惡臭的研究組織也較弱。惡臭事象雖是大氣污染的 1 形態，對象物質却有多種類，嗅覺刺激以極低濃度（ppb）發生，不易處置。但另一方面却有迅速處置防止惡臭公害的社會要求，集相關機構的衆智，推進惡臭的研究。研究課題有對生活環境及健康的影響、惡臭的測定方法、惡臭的評價、惡臭的防止等。其中又以測定方法最受重視，因它不確立的話，就無法建立規制的基準。1971 年 6 月制訂惡臭防止法。

1955～1970 年間發明目前實施的惡臭測定技術，表 1.1 為此期間惡臭測定技術的重要事項年表，可供參考。

【注記】

(1)分析機器的發展有三階段①有熱傳導度 cell 的 GC 普及，②開發氫炎離子化檢出器（FID）、電子捕捉檢出器（ECD）、熒光光度檢出器（FRD）等高感度離子化檢出器，改善毛細管柱、升溫方式的一系列技術，③發明 GC/MS（有 Ryhage 型分離器）。以 GC/MS 確立惡臭研究的基礎技術。

表 1-1 惡臭研究的經過

年 度	歐美的情形	日本的情形	備 考
1954			設立日本環境衛生中心
1955(S.31)		惡臭公害開始表面化	
1956		東京醫科齒科大學山口裕大氣中的醛比色測定	
1957			GC 島津市售
1958	J.S. Nader發表以成爲臨限值所需稀釋倍數表示臭氣濃度的空氣稀釋法 (Air Dilution Method)	神奈川縣衛生研究所福井昭三、管野三郎發表鹼濾紙法	
1959	美國的ASTM注射器法規格化，用於洛杉磯大氣污染防止地域等	東京都立大學加藤龍夫發表利用GC的汽車排氣、大氣分析	發起大氣污染全國協議會
1960(S.35)		6月分析化學討論會(福岡)報告矽藻土耐火磚液態氧的低溫吸着法	
1961		東京都市公害部大平俊男調查魚腸骨處理工場	
1962		對硫化物、胺、脂肪酸類適用GC法	CORONA 出版社發行「大氣污染的測定」
		從香煙的煙測定 90 ppm的乙醛	FID市售
1963	美國C.D. Hansen在craftpulp工程測定硫化氫、甲基硫醇、二甲硫、二甲二硫以官能試驗發表惡臭物質的臨限值資料	加藤龍夫從漆包電線工程的排氣測定 520ppm的酚，並對尿臭分析硫化氫、甲基硫醇、二甲硫	調查東京都煙霧
1964	美國P.D. Kenline, J.M. Hales, I.B. Douglas測定craftpulp發生源氣體	慶應大學柳澤三郎以methylenesblue法測定大氣中的硫化氫 國立公眾衛生院大喜多敏一開發利用硫酸濾紙法的氨、胺分析方法 加藤龍夫開發草酸珠粒法	ECD市售

表 1-1 (續)

年 度	歐美的情形	日本的情形	備 考
1965(S.40)	瑞典 R. Cederolf 測定 craft pulp 工廠蒸解鍋的硫化物	日本環境衛生中心(重田芳廣)、勞動衛生研究所(松下秀鶴)、國立公眾衛生院(大喜多敏一)受國家委託開始研究防止惡臭 日本臭氣 K.K.(宗像善敬社長)市售惡臭濃縮裝置,用 1 m ³ 大氣可行 ppb 的低濃度測定發明 1 l 真空瓶	FPI 市售
1966		宮城縣公害防止條例採用食塩水平衡法(澤谷次男發明),此年惡臭訴怨件數達 3494 件,其後激增	鹿島石化工業區事前環境調查
1967	美國 R. T. Walsh 對獸骨處理工廠(re-rendering plant)的惡臭,測定硫化氫、甲基硫醇、氨、異戊酸等測定醫院廢棄物的燃燒排氣之低級脂肪酸、醛類	制訂公害基本法,惡臭列入典型 7 公害之一。大平俊男測定魚腸骨處理廠的 trimethylamine、氨、methyamine	
1968			大氣污染防治法 公害事件頻發, 1970 年達巔峯 痛痛病公害病認定第 1 號
1969	Leonardos 發表代表性臭氣成分的嗅覺臨限值表	報告利用鹼珠粒法的脂肪酸分析 日本環境衛生中心受厚生省委託開始調查研究特定有害物質及惡臭防止法,調查德山石化工業區的惡臭 11 月厚生省發起「惡臭公害研究會」	

表 1-1 (續)

年 度	歐美的情形	日本的情形	備 考
1970(S.45)		1 月發生東京都自來水惡臭事件，進行世界上最早的 GC/MS 環境調查 以 GC/MS 解明線魚川地區 chloroprene 污染 12 月正式決定 6 階段臭氣強度表示法 大昭和製紙發生 hedro 事件	開發 GC/MS 東京都杉並區發生光化學煙霧危害 11 月公害國會
1971		6 月公佈惡臭防止法	新設環境廳（長官大石武一） 市售 FTD 新潟水俣病公害訴訟判決
1972		5 月施行惡臭防止法，公佈其施行規則及臭氣捕集方法、測定方法的環境廳告示第 9 號	成立自然環境保全法 四日市公害訴訟判決

(2) 1965 年起的日本國家惡臭研究委託費如表 1.2 所示。

(3) 美國規格化的 ASTM (American Society for Testing Materials) 注射器法為最早有關公害的惡臭測定法，以下述的空氣稀釋法操作，在 100 ml 的注射器採取臭氣體，以別的注射器取此氣體 10 ml，以無臭空氣稀釋成 100 ml 而試聞，若有殘臭，再稀釋 10 倍，如此反覆到不覺臭——亦即到達臨限值（閾值）時的稀釋倍率求臭氣濃度。惡臭事象的數量化在歐美是先以官能試驗開始，後來可利用機器測定方法。但是，惡臭的判定需要濃度和臭氣強度的資料。所以，機器測定與官能試驗在惡臭的研究上猶如一車之兩輪。

(4) 食塩水平衡法是東北大學澤谷次男設計的方法，被採用為宮城縣

表 1-2 日本國家的惡臭關係研究委託費

(1)運用公害調查研究委託費的惡臭防止調查研究(厚生省公害部)

課題・	研究委託對象	年次(千圓)						計
		40	41	42	43	44	45	
惡臭防止的研究	日本環境衛生中心	900	1,000	1,500	1,500	1,400		6,400
大規模畜牧場汚物惡臭等的對策研究	靜岡縣			2,000				2,000
家畜處理場等排出臭氣的調查研究	和歌山縣				900	1,000		1,900
畜舍排出臭氣成分測定法與臭度之關係的研究	和歌山縣						1,000	1,000
四日市的惡臭研究	三重縣					1,600	1,500	3,100
惡臭公害的調查研究	惡臭公害的研究會					500		500
惡臭等判定基準的研究	日本環境衛生中心						2,000	2,000
小計		900	1,000	3,500	2,400	4,500	4,500	14,800

(2)運用科學技術廳特別研究促進調整費的惡臭關係研究調查

課題	研究機關	年次(千圓)						計
		40	41	42	43	44	45	
惡臭分類,測定的研究	勞働省勞働衛生研究所	4,410	1,175	2,375				7,960
惡臭物質捕集分析方法的研究	厚生省國立公衆衛生院	1,120	3,160	1,648				5,928
利用化學吸收法的惡臭防止研究	勞働省勞働衛生研究所				3,307	6,511	9,887	19,705
利用活性炭吸着法的惡臭防止研究	通產省資源技術試驗所				3,375	2,464		5,839
利用化學物質的環境惡臭防止研究	"				546			546
利用臭氣處理法的惡臭防止研究	通產省北海道工業開發試驗所				4,014	5,152	8,971	18,137
利用土壤吸着法的惡臭防止研究	厚生省國立公衆衛生院				3,481	13,339	8,288	25,108
小計		5,530	4,335	4,023	14,726	27,516	27,149	83,279

公害防止條例、該縣條例第 25 號(1965 年 10 月)的規制基準,此方法的目的是規制宮城縣內魚加工廠的排氣,應用氣相與液相的 Henry 法則,先在 100ml 採集器(impinger)2 支各裝 1%食鹽水 10 ml,串聯 2 支,以通氣速度 1~2 l/min 使發生源排氣通氣 60 分鐘。其次把第 1 支串聯的惡臭飽和溶液裝入滴定管,將之從另備的 1%食鹽水

100ml廣口瓶上滴下，求感覺食鹽水臭氣時的稀釋倍率——亦即臭氣濃度。規制基準值是用上述方法設臭氣濃度 200，超此基準值時命令改善。

(5)惡臭物質閾值的測定在惡臭研究上很重要。已發表很多文獻，其中，G. Leonardos (1969) 53 物質、T. M. Hellman (1974) 101 物質、日本環境衛生中心 (1980) 58 物質的數據較一致，目前很廣用。另有 Kaiser (1963)、E. R. Stern (Ed) (1963)、R. J. Sullivan (1969)、W. Summer (1971) 的研究，但有的數值不可靠，參考時須加注意。另有松下秀鶴從 1961 年起 3 年間以科學技術廳特別研究費把約 40 物質溶於 Nujol 液（無臭石蠟）而測定的資料、寺部本次譯介 Nader 的測定值等。

1.1.2 惡臭訴怨與惡臭公害事件

(A) 訴怨概況

惡臭公害從 1955 年開始受注目，當時的發生源為魚腸骨、獸骨加工廠、皮革、膠、油脂、魚油、肥料等的市區工廠、下水、垃圾棄置場、火葬場等設施、養豬場、無機化學、橡膠、紙漿工廠等。

1960 年起，養豬場、養雞場、雞糞乾燥場等畜產業、魚飼料工廠、牛皮紙漿製紙廠大型化。岩國 (1958 年 2 月)、新居濱 (同年 3 月)、四日市 (1959 年 3 月)、川崎 (同年 4 月) 的石化工業區開始生產，惡臭訴怨件數日增。

1965 年以後，各種製造業活躍，塗裝廠、纖維廠、一般機械器具製造廠、塑膠製品廠等也成惡臭發生源。

日本從 1966 年才開始統計惡臭訴怨件數，當年件數約 3500 件，其後漸增，1970 年達約 15000 件，1972 年超過 20000 件，達最高峯，其後稍減少，1981 年約 13000 件，今後的動向不明。但 1972 年施行惡臭防止法後，確實顯著抑制惡臭。

(B) 惡臭公害事件

1961 年 8 月晚上 3 次，東京都從大田區到北區，惡臭流遍川崎市、橫濱市北部，驚醒睡夢中的人們，甚至嘔吐，特別是羽田機場的管制官、BOAC 職員、運輸省航空課職員等有不少人昏倒，被害者說是洋葱

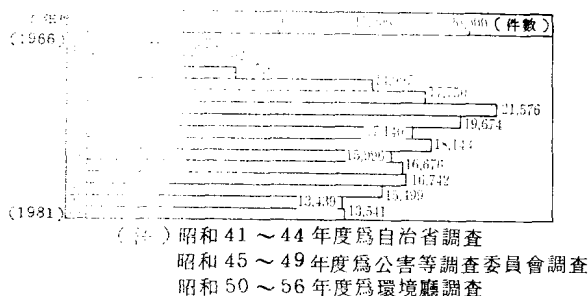


圖 1-1 日本惡臭訴怨件數的年度別推移

的腐臭、瓦斯洩漏臭味，宛如夏夜怪魔。東京都以筆者爲中心究明原因，證實原因爲棄置東京灣內運河及港內的石油廢油中的 methylmercaptan（甲硫醇）等的硫化物，這是 GC 分析用於解決公害事件的首例。

(b) 塩山市飼料廠事件

1969 年 7 月山梨縣塩山市加工魚腸骨、獸骨、皮革等製造魚粉、骨粉、皮粉等飼料的山梨飼肥料（株）發出惡臭襲擊 190 公尺外奧野田小學校用餐中的學童，2 ~ 3 年級學生中正面受害的 6 教室中，約 24 % 無法下嚥，4.3 % 的 12 人嘔吐。當地居民代表向縣知事（縣長）提出陳情書，9 月後當地繼續抗議，變成社會問題，就該工廠的存廢舉行居民投票，投票率 69 %，其中 96 % 要求中止作業，結果，縣府把工廠改組成公社，改善加工工程，加裝脫臭裝置後再開工，大致解決問題，在此調查中，GC 分析檢出 acrolein（丙烯醛）。

(c) 東京都臭水事件

1971 年 1 月 2 ~ 4 日間有 3 次，東京都市自來水發生異臭，受害內容是自來水有洋葱的腐臭，令人喝不下、不敢洗澡，茶、咖啡都變味，110 電話和自來水局都被訴苦的電話占線，東京都委託日本環境衛生中心調查原因。

異臭水在利根川河水的氯殺菌工程發生，所以投入活性炭過濾後供水應急。因而，調查是以吸着氯化水和臭氣的活性炭爲試料，利用 GC/

MS 分析，當時的 GC/MS 裝置是島津製作所試作 Ryhage 型，運轉中，分析結果，檢出大量有機氮化合物，證明工廠排水混入。但被視為最重要原因物質之一的 cyclohexylamine 缺乏原水，無法確認。但此調查却是世界利用 GC/MS 調查環境的首例。

(d) 四日市石化工業區的惡臭受害

1967 年石化工業區鄰接地區居民遭受的人體危害有日本環境衛生中心進行的問卷調查記錄，圖 1.2 為當時的惡臭受害狀況。

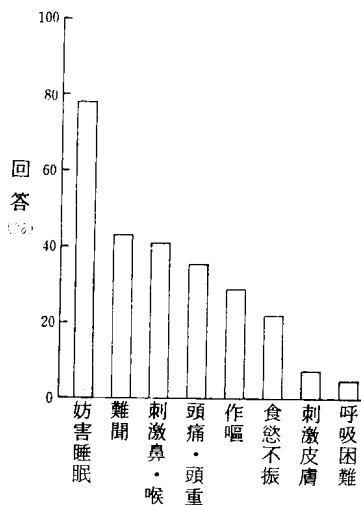


圖 1-2 石油化學工業區的惡臭為害內容

這是回答臭氣有生理不良影響的內容，該市保健人員對公害認定患者 283 名訪問調查的結果，約 40 % 的患者認為惡臭是氣喘發作的誘因。

1.1.3 惡臭防止法的施行

(A) 成立的經緯

1969 年 11 月厚生省的惡臭訴怨件數超出 5000 件，為求對策，設「惡臭公害研究會」，目的在制訂國家惡臭防止法，推進落後的惡臭研

究，檢討今後應付惡臭的基本方針、方法論。委員為各分野的專家，會長高木貞敬（品川大學醫學部教授，生理學）、加藤龍夫（橫濱國大工學部助教授，機器測定）、松下秀鶴（勞動衛生研究所課長，官能試驗）、澤谷次男（東北大學工學部教授，官能試驗）、三浦武夫（大阪府公衆衛生研究所部長，人體影響）、辻章夫（昭和大學藥學部教授，機器測定）6人為常設委員，另有厚生省的橋本道夫課長、服部擔補佐、深谷守平補佐、藤井正美補佐（厚生省公害課）、重田芳廣股長（日本環境衛生中心），另隨時取得耳鼻喉科醫學、心理學、分析化學、香料關係者的協力，慎重檢討。

主要的檢討課題①成為公害的惡臭何所指？②惡臭的測定方法，③惡臭對人的影響如何評價？④作成防止惡臭公害的容許基準（環境基準）。

檢討會在1969年開4次，1970年5次，其間並視察魚腸骨、KP工廠等，人體影響部會檢討嗅覺測定現狀、方法，設定嗅覺測定用10基準臭。測定部會依序檢討低級胺、低級脂肪酸、硫化物的測定方法。1970年3月整理中間報告，對①人體影響的問題，②惡臭分析法的現有成果和技術上的預估，對惡臭規制提案基本見解。當年11月依據研究會的成果，厚生省說明惡臭防止法原案，提交國會，但因執政黨在野黨間的折衝，遲延半年，1971年6月才公佈惡臭防止法，1972年5月發出惡臭防止法施行令、其施行規則及臭氣的捕集方法、測定方法—環境廳告示第9號。

當時正值日本全國公害問題頻發，該研究會的活動決定其後國家對惡臭公害的方向。此惡臭防止法的成立經緯詳述於法案施行時1971年6月厚生省公害部編集的「惡臭防止法解說」。

【解說】

1 有關機器測定的基本觀念

惡臭物質的測定方法為法令規制上最重要的課題，當初對惡臭規制也有是否引用美國ASTM注射器法等官能試驗方法的意見，但最後採用以化學手法的客觀表示方法——亦即GC法為主體的機器測定法。

此決定的理由如下：

①GC法等分析機器顯著發達，高感度而選擇性優秀的GC/MS、