

悪臭物質 アセトアルデヒドのバックグラウンド濃度について

古賀 公泰¹・木村 哲久¹・廣中 博見¹・石田 眞滋²

Background survey of Acetaldehyde concentration in air at industrial/residential/forestal area of Fukuoka City

Kimiyasu KOGA, Norihisa KIMURA, Hiromi HIRONAKA and Shinji ISHIDA

福岡市では、市域全体において悪臭物質 12 物質について臭気強度 2.5 の基準を設定している。大規模工場の少ない本市においては、アセトアルデヒドを主因とした悪臭は少ないと思われるが、道路沿線の事業所では、基準値を超えた値を検出するため、その要因についてバックグラウンド濃度および道路沿道、事業場周辺等調査を行った。その結果、アセトアルデヒドのバックグラウンド濃度としては、0.01 ppm 程度であるが、道路沿道や道路近傍地点では高い値を示した。

Key words : アセトアルデヒド Acetaldehyde, DNPH 2,4-dinitrophenylhydrazine
カルボニル化合物 Carbonyl compound ヒドラゾン誘導体 Hydrazone Derivative
固相抽出カートリッジ Adsorbent Cartridge
高速液体クロマトグラフィー High Performance Liquid Chromatography

I はじめに

本市港湾地区の飼料製造工場Cの敷地境界において、アセトアルデヒド（以後AAと略す）が規制基準（0.05 ppm）を大きく超えて、0.11 ppm検出された。トリメチルアミン、低級脂肪酸等も検出されたが、AAがこの地点のみ極端に高く、C工場以外の発生要因（自動車排ガスの影響）も考えられたので、福岡市におけるAAのバックグラウンド濃度調査を計画し、予備実験として清浄な森林地帯のAAを測定をした。ところが、公定法による湿式捕集においては、ブランク値が高く規制基準以下の濃度では、信頼のおける分析値が得られなかった。そこで最近開発されたSep-Pak DNPHSilicaによる分析法を検討し、充分低いブランク値が得られたので、このミニカートリッジを用いた固相抽出による環境中の低濃度のAAのバックグラウンド調査を行った。

対象地域として、自動車排ガスの影響の大きいところ、工場・事業所の活動による影響の大きいところ、人為的影響の少ないところの3種類の地域に分類し、市内14地点で調査を実施し、高濃度のAAの発生要因の検討を行った。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市環境保全部 大気課

II 材料および方法

1. 試料

1) 大気試料

大気試料は、道路沿道6地点、工場・事業場周辺4地点、一般環境4地点で補集した。

2. 器具及び装置

1) 大気サンプリング用

ポンプ: BO-12B ヤナコ製
ガスメーター: DC-1 品川精器製
フローメーター: 300~3000 ml/min OMEGA製
その他: 三脚、シリコンチューブ

2) 高速液体クロマトグラフ

ポンプ: 島津LC-9A
インジェクター: レオダイン7125
カラム: Inertsil ODS2
(ID 4.6 × 250 mm)
GLサイエンス製
検出器: フォトダイオードアレイ検出器
(Waters 991 J)

3. 試薬

1) アセトニトリル

: 和光純薬（高速液体クロマトグラフ用）

2) Sep-Pak DNPH Silica

: Waters社製

3) 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン

: 和光純薬

4) アセトアルデヒド標準液 1000 mg/l

: 和光純薬 (悪臭物質測定用)

5) アセトアルデヒドヒドラゾン標準試料

アセトアルデヒドとして100 ppmのアセトアルデヒドヒドラゾン標準液になるようにアセトアルデヒド標準液と2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンを加えて誘導体を作成した。アセトアルデヒドとして0.5 ~ 1.0 ppmになるように希釈し、HPLCの標準液とした。図-1にアセトアルデヒドとして0.5 ppm標準溶液のHPLCクロマトグラムを示す。

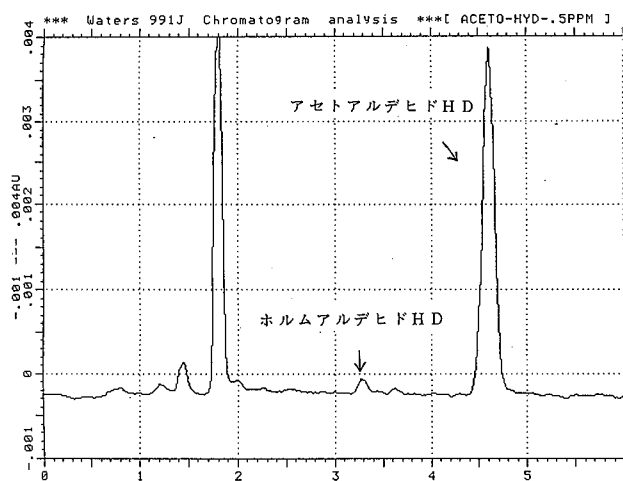


図1 アセトアルデヒドヒドラゾン標準溶液

4. 分析方法

1) 概 説

公定法による大気中のAAの分析は、一般にカルボニル化合物に特異的な誘導体生成反応を利用し、選択的に濃縮している。その誘導体生成法のうち、とくに2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) によるヒドラゾン生成法が最も広く用いられている¹⁾。

DNPH法は、大気中のアルデヒド類をDNPHを含む吸収液中に、インピンジャー湿式のバブリング法で濃縮し、生成したヒドラゾン誘導体 (図2) を各種のクロマトグラフィーで分析する方法であり、悪臭防止法でも発生源周辺大気中のAAの分析にDNPH法と水素フラームイオン化検出器 (FID) を用いることになっている²⁾。

しかし、AAをGCで測定する方法は、高分解能GCやGC/MSのような高度な技術が必要とされるし、DNPHを含む吸収液中のバックグラウンドノイズが大きいこと、補集操作が困難であることなどから、この数年の間に簡易な方法として、ミニカートリッジを用いた固相抽出が

用いられるようになってきている¹⁾。

この方法を用いて大気中のバックグラウンドを測定したところ、充分低いブランク値を得たので、今回はミニカートリッジ用いた固相抽出法によって調査を実施した。

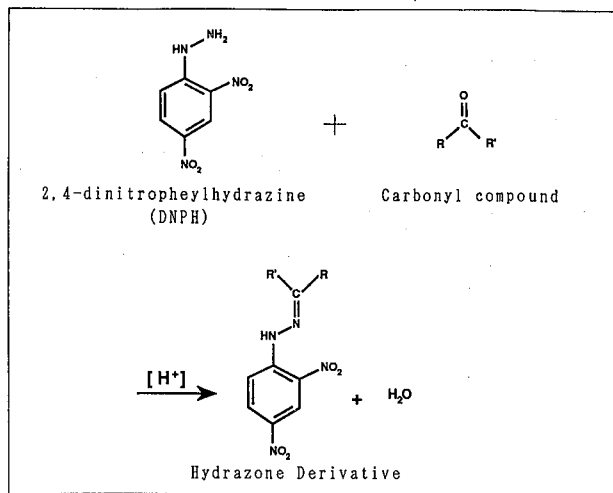


図2 2,4-dinitrophenylhydrazineとカルボニル化合物の反応

2) サンプルの補集方法

ミリポア製Sep-Pak DNPH Silicaカートリッジを用いて、大気サンプリング用ポンプで流量約2 l/min以下、採取量30 ~ 100 l市内各所において補集し、HPLCで分析するまで冷蔵庫に保存し、分析を行った。表1にHPLCの条件を示す。

表1 HPLC分析条件

Column	: Inertsil ODS-2,5 μ m (ID 4.6*250mm)
Column Temp	: 40°C
Mobile phase	: CH ₃ CN/H ₂ O=45/55
Flow rate	: 2.0ml/min
Detector	: U.V./360nm ~ 0.01AUFS
Injection vol.	: 20ul

3) 溶 出

アセトニトリル3 mlでSep-Pak DNPHカートリッジからDNPH誘導体を5 ml/min以下で溶出し、HPLCの試料とした。この試料液20 μ lをHPLCに注入し、保持時間とピークの高さによる全体検量線法を用いAAを定量した。また、何も通気していないカートリッジを用い、上記の操作でブランクテストを行い、そのブランク値をサンプルの値から差し引いた。

表2 福岡市内におけるアセトアルデヒド濃度

	一般環境4地点	道路沿道6地点	工場・事業場周辺4地点
平均濃度 (ppm)	0.010	0.030	0.015
最高濃度 (ppm)	0.017	0.104	0.025
最低濃度 (ppm)	0.002	0.005	0.007

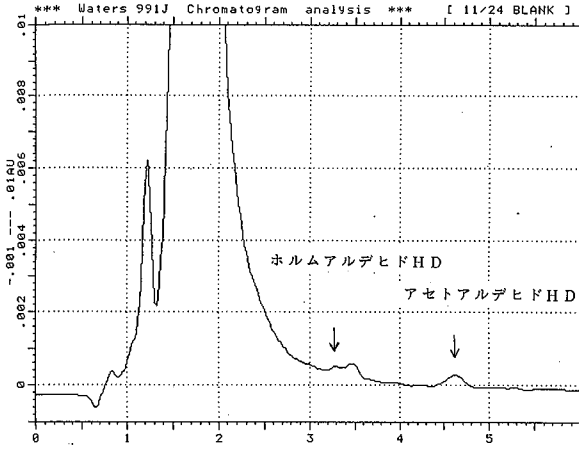


図3 Sep-Pakカートリッジプランクテスト

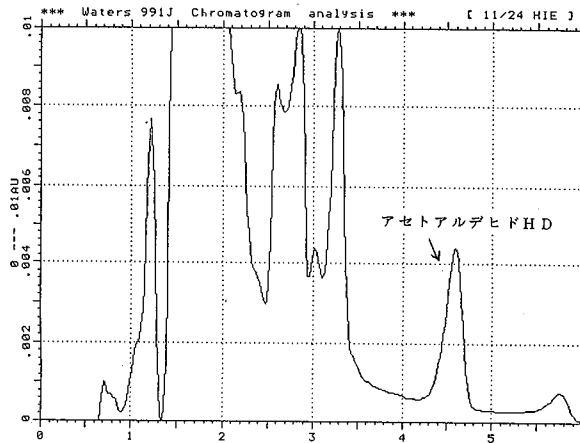


図5 道路沿道

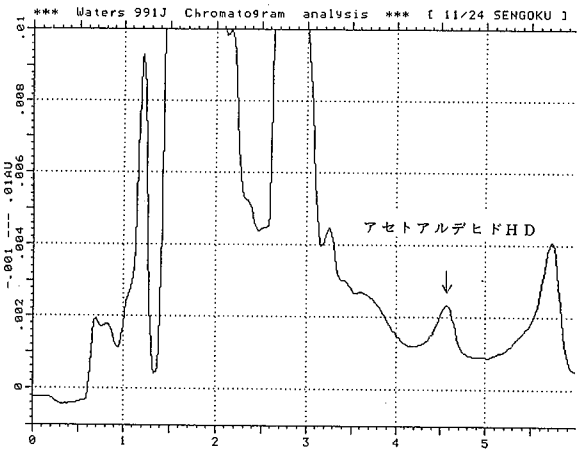


図4 一般環境中

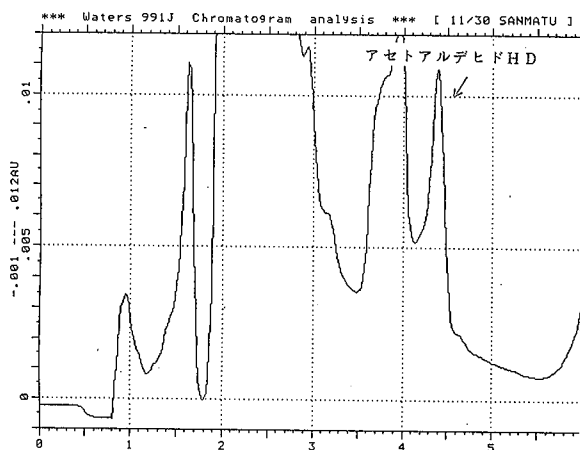


図6 工場・事業場周辺

図3にプランクテストのHPLCクロマトグラムを示す。また、各試料のHPLCクロマトグラムを図4～6に示した。

Ⅲ 結果および考察

自動車排ガス中の強い刺激臭をもつアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アクロレイン等多種のもの含まれており、これらはとくにディーゼル車による排出量が多いとされ、環境に与える要因成分の一つとして挙げられている³⁾。

今回の調査の結果、表2にみられるように、AAの一般環境の濃度としては0.01 ppm程度であったが、道路沿道や道路近傍地点では、最高で0.10 ppmを超える濃度にまでなっていた。

したがって、敷地境界の1地点でAAが規制基準を超えたC工場は、港湾道路に面する地点に位置し、大型車、ディーゼル車の往来が多い地区にあり、自動車排ガスによる影響等と考えられる。

これらのことから、自動車交通量の多い道路に面した工場・事業場敷地境界におけるAAの測定は、測定値のみで発生源と特定するのは適当でない。

IV お わ り に

文 献

環境中の臭気については、対象物質の当該地域でのバックグラウンド濃度、及び主な発生源に留意しながら測定を行うこと。また、今回の事例の様な自動車交通量の多い道路に面した工場・事業場では、敷地境界での結果のみで判断せず、臭突のデータや工場敷地内測定結果などをもとに、総合的に判断する必要がある。

- 1) 金子俊郎：環境化学、1 (2) 371～373、1991
- 2) 柏平伸幸、他：分析化学、36 149～152、1987
- 3) 和田篤也：公害と対策、25 (15) 53～58、1989