

悪臭事例について

公害室 宮里 秀樹 大山 峰吉
森山 朝孝 佐久川春範

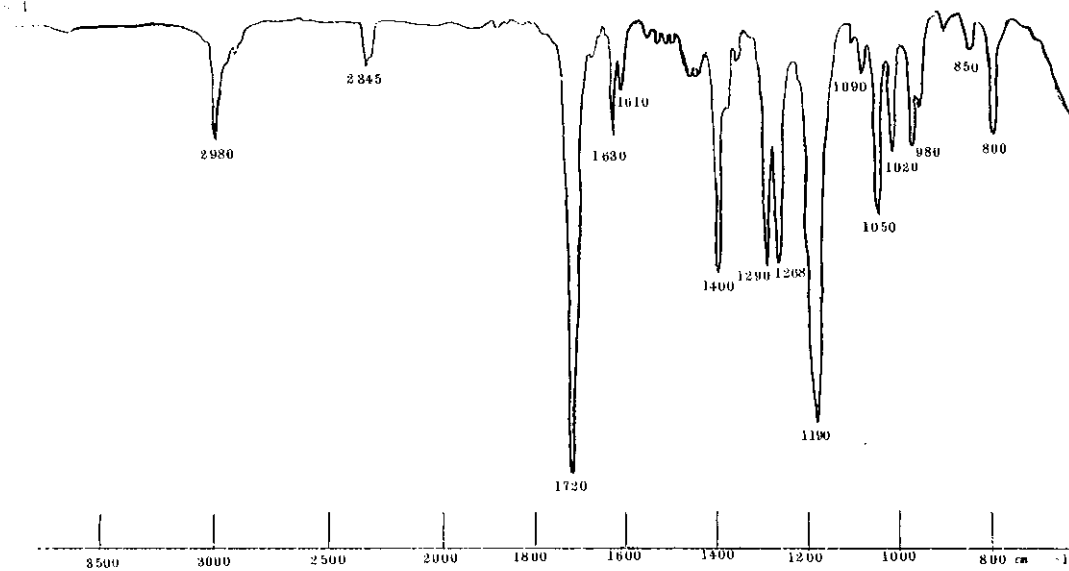
I はじめに

昭和49年12月から翌昭和50年3月末日までに、沖縄県下、大宜味村、久米島、宮古島等に化学物質と思われる強烈な忌避性の悪臭を放つ物質が相次いで漂着した。それはドラム缶入で、ニラ様悪臭、引火性、水に不溶、有機溶媒等に易溶である。しかし乍ら、内容物を表示する手掛りは見当らずドラム缶表面の赤さびがある期間海洋を漂流したことを表わすだけである。昭和50年2月末日久米島に漂着したドラム缶は波間を漂い、岸に打ち上げられるまでに小指大の穴があき、そこから洩れたニラ様悪臭は1000メートル離れた学校にまで影響を及ぼし学童の頭痛、めまい、嘔吐等の為に2日間の休校を余儀なくされたので早急な対策をたてる

必要があった。著者等は久米島に漂着した物質が、忌避性ニラ様悪臭を有していることから、それ以前、大宜味村に漂着した物質と同一であると推定し、その頃には、その物質の官能基、物性等がほぼ確認されていたので焼却処理しても差し支えないと考え、学校に及ぼす被害を重視し、取り急ぎ、その処理を行なった。以下、アクリル酸エチルエステルの同定に関し若干の知見を得たので報告する。

II 分析経過

1. 融点：98℃
2. 比重：0.92
3. 分子量：100前後
4. 元素分析：窒素、イオウは不検出である。
5. 赤外線吸収スペクトルの解析（図I参照）



○二重結合を推定

○エステルを推定

検体をアルカリ加水分解してIRでエチルアルコールを確認することでエチルエステルであることを判定。

6. レーガル反応：活性メチレンを確認

7. ヒドロキサム酸反応：エステルを確認

8. ブロム付加反応（太陽光線下）：二重結合確認。

9. アクリル酸エチルエステルの合成。

アクリル酸を硫酸下、無水、エチルアルコールでエステル化を行ない、アクリル酸エチルエステルを合成したところ検体のもつ忌避性ニラ様悪臭を確認した。

図-1

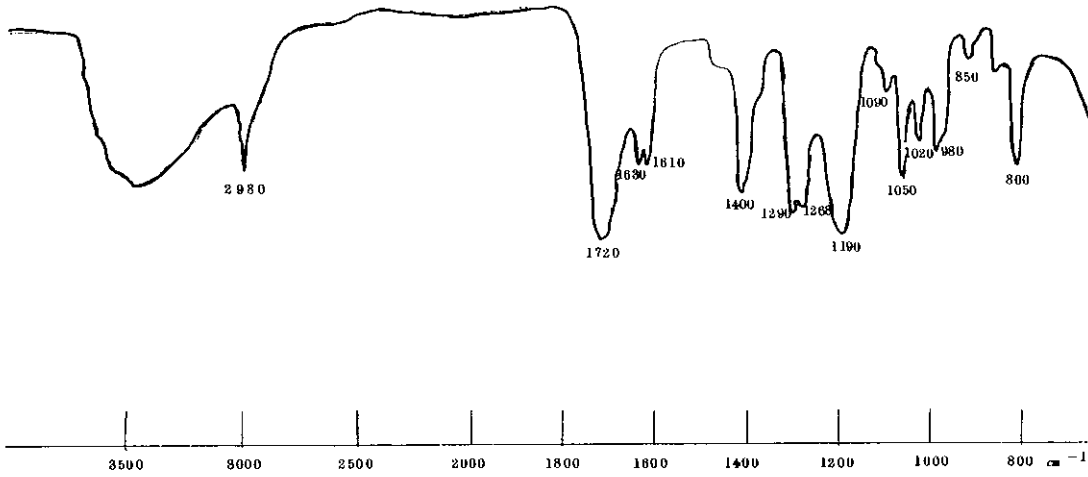
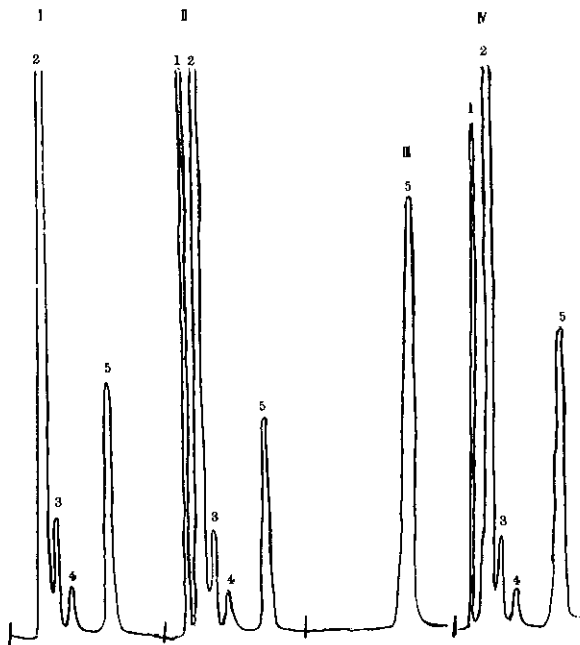


図-3



- I：検体をn-ヘキサンに溶解
 - II：検体をn-ヘキサンに溶解しエチルアルコールを加えた。
 - III：検体単一（気相注入）
 - IV：合成物質をn-ヘキサンに溶解
1. 未反応 エチルアルコール
 2. n-ヘキサン
 3. n-ヘキサン
 4. n-ヘキサン
 5. アクリル酸エチルエステル

10. 同定：(図Ⅰ・Ⅱ参照)

赤外線吸収スペクトル及びガスクロマトグラフ(FID)で検体と合成アクリル酸エチルエステルと照合したところ一致した。

機種：IR 日立215

GC 島津4B

条件 col : DC 550 長さ1.5 m

col.Temp. 50°C injection te-

mp. 60°C range 8 sens.10

キャリアガス N_2 40 ml/min

二重結合確認のブロム付加反応は、加熱するだけでは反応しないが、太陽光線下では容易に反応を起こした。参考までにアクリル酸エチルエステルの検知閾値濃度(やっと感知できるにおい。)は5 ppm で認知閾値濃度(何のにおいであるかが判るにおい)は10 ppmである。悪臭防止法でいう悪臭規制対象5物質(アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、ジメチルサルファイド、トリメチルアミン)の臭いもさることながら、アクリル酸エチルエステルの臭いも忌避性に関しては、それ以上と思われるので、今般の事例が県下で所を変えて三度も発生したことは、注目すべきことであり、化学物質の原料故に何んらかの規制枠内に入れても差し支えないように思われる。(昭和51年1月第2回、環境保全公害防止研究発表会、報告)

■ 考察

アクリル酸エチルエステルの強烈な忌避性悪臭は、分析意欲も消失してしまうほどである。当初このようなニラ様悪臭を放つ物質は、S系化合物かN系化合物と考え、元素分析では、S及び、N検出を試みたが確認出来なかった。亦、

文献

- ① 中西香爾 赤外線吸収ベクトル 定性と演習
- ② 百瀬 勉 有機定性分析
- ③ 実験化学講座I 基礎技術編