

悪臭原因物質に関する調査研究 (第1報)

(硫黄化合物について)

Studies on Offensive Odor Substances (I)

(Sulfur Compounds)

串田 光祥 久保 正弘 瀬戸 義久
 Mitsuyoshi KUSHIDA Masahiro KUBO Yoshihisa SETO
 藤岡 博文 中野 智 美澤 昶
 Hirofumi FUJIOKA Satoru NAKANO Takeshi MIZAWA

悪臭原因物質を究明するために、養豚、養鶏、獣骨処理、魚腸骨処理、肥飼料製造の5業種について規制物質、未規制物質を含む硫黄化合物の調査を真空ビン捕集、ガスクロマトグラフ分析により実施した。その結果、養豚業では硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルが排出されており、糞処理が進むと硫化メチル、二硫化メチルが増加することが判明した。養鶏業では硫化水素が多く、糞処理が進むとメチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルが増加する。獣骨処理業では規制4物質の他にエチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、iso-ブチルメルカプタン、硫化n-プロピル、硫化iso-プロピル等が排出されていた。魚腸骨処理業では硫化水素、メチルメルカプタン、二硫化メチルが多く、硫化メチルはわずかではあるが排出されていた。肥飼料製造業では調査を行った事業場からは硫化水素のみが排出されていた。

はじめに

現在、悪臭防止法では悪臭物質として、8種類が指定されているが、業種によってはこの8物質だけでは悪臭の実態を正確にとらえることは困難である。したがって県内における悪臭の代表的発生源である養豚業、養鶏業、獣骨処理業、魚腸骨処理業、肥飼料製造業について、未規制物質も含めた悪臭物質の排出状況を調査した。今回調査を行ったのは硫黄化合物、窒素化合物、低級脂肪酸についてであるが、そのうち硫黄化合物について報告する。

間は昭和57年8月～57年9月の悪臭が最も発生しやすい夏場に行った。測定地点としては悪臭の発生源で工程別に選んだ。

2. サンプリング方法

サンプリング方法は真空ビンによる捕集を行なった。真空ビンは1ℓのものを用い、リン酸処理したものを使用した。サンプリングは午前中に行い午後分析を行なった。サンプリング時間は5分間を原則とし、各工程別に捕集した。

調査方法

1. 調査事業場及び調査期間

調査対象事業場の概要は表1のとおりである。調査期

表1 調査対象事業場の概要

業種名	飼育数または処理量
養豚業	3,000頭
養鶏業	20,000～25,000羽
獣骨処理業	肉つき骨7～8t/日、脂身皮等2～3t/日
魚腸骨処理業	アラ(魚)8t/日、鶏骨2t/日
肥飼料製造業	醬油カス160～200t/日

3. 分析方法

前記で捕集した試料を液体酸素を用い低温濃縮し、ガスクロマトグラフ(検出器はFPD)で分析した。高濃度の試料については、ガスタイトシリンジで適量分取し同様に分析を行った。使用したカラム充てん剤はトリス-2-シアノエトキシプロパン(強極性、以後TCEPと略す。)及びポリフェニルエーテル(微極性、以後PPEと略す。)これらをリン酸処理した3mmφ×3mのガラスカラムに充てんし、分析を行った。カラム温度は一定とし、濃縮管の加熱は-183℃から100℃までが2分間となるように調整をした。標準物質としては硫黄化合物の代表的な31種類を選び、試料と同様に低温濃縮、加熱導

入を行いリテンションタイムを求めた。濃縮管の充てん剤はカラム充てん剤と同じものを使用した。ガスクロマトグラフ分析条件は下記のとおりである。

ガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフ装置	島津GC-4CM
加熱導入装置	島津FLS-1
カラム	TCEP 25%シマライト PPE 5ring 5%クロモノルブ AW DMCS 60/80 WAW DMCS 60/80
カラム温度	75℃ 75℃
注入部温度	130℃ 130℃
N ₂	40 ml 60 ml
Air	1.07 kg/cm ² 1.07 kg/cm ²
H ₂	0.56 kg/cm ² 0.56 kg/cm ²
検出器	FPD (200℃) FPD (200℃)
濃縮管	カラム充てん剤と同じ カラム充てん剤と同じ
加熱導入	-183℃から100℃まで2分 -183℃から100℃まで2分

結果及び考察

1. 分析方法について

1種類のカラムではピークが重なり、分離、同定が困難であった物質¹⁾について、2種類のカラムを用いることにより、標準物質31種類についてはほぼ分離、同定を可能

表2 リテンションタイム比

標準物質名	TCEP	PPE
メチルメルカプタン	0.43	0.45
エチルメルカプタン	0.53	0.52
n-プロピルメルカプタン	0.74	0.68
i-プロピルメルカプタン	0.53	0.56
n-ブチルメルカプタン	1.09	1.04
i-ブチルメルカプタン	0.87	0.85
sec-ブチルメルカプタン	0.77	0.84
tert-ブチルメルカプタン	0.51	0.61
n-アミルメルカプタン	1.64	1.86
i-アミルメルカプタン	1.34	1.33
sec-アミルメルカプタン	1.34	1.30
tert-アミルメルカプタン	0.83	0.93
n-ヘキシルメルカプタン	2.59	3.65
tert-ヘキシルメルカプタン	1.12	—
n-ヘプチルメルカプタン	4.21	6.63
tert-ヘプチルメルカプタン	*	*
硫化メチル	0.59	0.55
二硫化メチル	2.56	1.58
硫化エチル	1.00	1.00
二硫化エチル	4.80	4.50
硫化n-プロピル	2.03	2.73
硫化i-プロピル	1.06	1.47
硫化ブチルメチル	1.67	1.78
硫化ブチルエチル	2.21	2.80
硫化n-ブチル	5.09	10.26
硫化i-ブチル	2.40	4.56
硫化sec-ブチル	2.30	4.20
硫化tert-ブチル	1.60	2.43
チオフェン	1.95	1.08
硫化水素	0.26	0.36
二硫化炭素	0.41	0.55

*分解のため測定できず

とすることができた。表2に硫化エチルを1.00とするリテンションタイム比を示した。前述のガスクロ条件においては、TCEPカラムでは硫化エチルが約10分かかり、最もおそい硫化n-ブチルでは50分を要する。PPEカラムでは硫化エチルが約7分であり、硫化n-ブチルでは74分を要する。iso-アミルメルカプタンとsec-アミルメルカプタンはTCEPカラムでもPPEカラムでもピークは重なり、分離することはできなかった。またtert-ヘプチルメルカプタンは不安定であるため、分解がおこりピークが数本に分れるため正確な値を出すことは不可能であった。

2. 実態調査結果について

各事業場の工程別に発生源において確認された硫黄化合物は表3のとおりである。これによると高濃度物質は硫黄化合物においては、規制物質である硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルがほとんどであることがわかる。しかし獣骨処理業においては、規制物質の他にかなりの硫黄化合物が排出されていることがわかる。各事業場の特徴については次のとおりである。

1) 養豚業

養豚業の悪臭発生源としては主として豚舎、糞処理ハウスである。豚舎においては、糞、尿、体臭、飼料等の臭いが考えられるが、主としては糞、尿などが発生源である。糞処理ハウスではオガクズを用いて発酵処理が行われているが、この過程でかなり強い臭いが排出されている。豚舎、糞処理ハウスにおけるTCEPカラムによるクロマトグラムは図1のとおりである。豚舎においては硫化カルボニル、硫化水素、二硫化炭素、メチルメルカプタン、硫化メチルが排出されているのがわかるが、二硫化炭素を除いてそれ程高濃度ではない。糞の発酵が進むと硫化水素が減り硫化メチル、二硫化メチルが増加することがわかる。前述以外の硫黄化合物については、高濃度ものは排出されていないと思われる。

2) 養鶏業

養鶏業における悪臭発生源としては、養豚業と同様に鶏舎、糞処理ハウスである。鶏糞の処理方法としては、ビニールハウス内における天日乾燥方法がとられている。臭いの主発生源としては鶏舎においては鶏糞（未乾燥）糞処理ハウスにおいては乾燥途中の鶏糞である。鶏舎、糞処理ハウスにおけるTCEPカラムによるクロマトグラムは図2のとおりである。鶏舎においては養豚業と異なり、かなり高濃度の硫化水素が排出されている。また硫化カルボニル、二硫化炭素、メチルメルカプタン、硫化メチルがわずかではあるが排出されている。糞処理ハウス内のやや乾燥した鶏糞では硫化水素が高濃度となり、メ

チルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化メチルが増加していることがわかる。さらに乾燥が進んでくると硫化水素がやや減りメチルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化メチルが増加することがわかる³⁾。これは硫化水素を除く

と養豚業と同様の傾向を示し, 鶏糞の天日乾燥でもかなり発酵が進んでいるものと考えられる³⁾。他の硫黄化合物についても養豚業と同様に高濃度のものはみられなかった。

表 3 各事業場から排出されている物質

業種	採取地点	物質名 (規制物質)	物質名 (未規制物質)
養豚業	豚舎	硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
	糞処理ハウス	メチルメルカプタン 二硫化メチル ○硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
養鶏業	鶏舎	○硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
	糞処理ハウス	○硫化水素 ○硫化メチル ○メチルメルカプタン ○二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
獣骨処理業	蒸製室	硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素 iso-ブチルメルカプタン n-ブチルメルカプタン 硫化iso-プロピル 硫化n-プロピル
	乾燥室	硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素 エチルメルカプタン iso-ブチルメルカプタン tert-ブチルメルカプタン n-ブチルメルカプタン 硫化イソプロピル 硫化n-プロピル
魚腸骨処理業	クッカー室	◎硫化水素 硫化メチル ◎メチルメルカプタン 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
	乾燥室	硫化水素 硫化メチル ◎メチルメルカプタン 二硫化メチル	硫化カルボニル 二硫化炭素
	洗浄用水槽上	◎硫化水素 硫化メチル ◎メチルメルカプタン ◎二硫化メチル	○硫化カルボニル 二硫化炭素
肥飼料製造業	製造室	硫化水素	硫化カルボニル 二硫化炭素
	臭突	◎硫化水素	硫化カルボニル 二硫化炭素

◎ 非常に高い物質
○ やや高い物質

3) 獣骨処理業

獣骨処理業は肉つき骨, 脂身 (主に豚) を原料とし骨粉, 油脂等の製造を行っている。悪臭の発生源としては蒸製室, 骨の乾燥を行っている乾燥室, 蒸製釜等からの排ガスを水洗後排出している臭突である⁴⁾。今回は乾燥室, 蒸製室について調査を行った。PPEカラムによるクロマトグラムを図3に示した。この結果他の業種と異なりかなり複雑なクロマトグラムを示していることがわかる。規制物質である硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化メチルはそれ程高濃度ではなく他の硫黄化合物の種類が多く濃度もかなり高濃度であることがわかる。特に骨乾燥室においてその傾向が強くてでいる。物質としてはエチルメルカプタン, tert-ブチルメルカプタン, iso-ブチルメルカプタン, n-ブチルメルカプタン, 硫化iso-プロピル, 硫化n-プロピル等がみられる。蒸製室では各物質とも濃度はそれほど高くはなく, 二硫化炭素, iso-ブチルメルカプタンがやや高い傾向にあった。これは蒸製釜から出る臭気は水洗された後, 臭

突からはほとんど排出されているものと推察される。

4) 魚腸骨処理業

魚腸骨処理業では魚のアラを原料として, 魚粕, 骨粉等の製造を行っている。臭いの発生源としてはクッカー室, 乾燥機室, 乾燥機の脱臭用水の水槽, 脱臭用水のクーリング塔である⁵⁾。各工程のTCEPカラムによるクロマトグラムを図4に示した。このチャートは調査を行った事業場が高濃度であるため, 試料量 250 ml を分析したものである。クッカー室においては硫化カルボニル, 硫化水素, 二硫化炭素, メチルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化メチルが排出されているが, 特に硫化水素, メチルメルカプタンの量が多くなっている。乾燥室内では, 排出される物質はクッカー室と同じであるが, かなり濃度としては低くなっていることがわかる。乾燥機の脱臭用水の水槽上でサンプリングしたものは, 物質は同じであるが, 非常に高濃度である。これは乾燥機から排出される臭いが, 脱臭用水が循環使用されるために濃縮されているためだと思われる。全工程において他の硫黄化合物はほとんど

みられず獣骨処理とは異なる傾向を示した。

5) 肥飼料製造業

調査を行った事業場では醤油のしぼりカスを原料として肥飼料の製造を行っている。主な発生源として乾燥機室、乾燥機から排出されるガスを水洗後、排出している臭突である。乾燥機室においては硫黄化合物として

は硫化水素のみみられただけであり、他の物質はほとんど検出することはできなかった。臭いの強いと思われる臭突においては、硫化水素がかなりの量があり、他の硫黄化合物はほとんどみることができなかった。したがってこの事業場では硫黄化合物では硫化水素だけであり、そのほとんどが臭突から排出されていることがわかる。

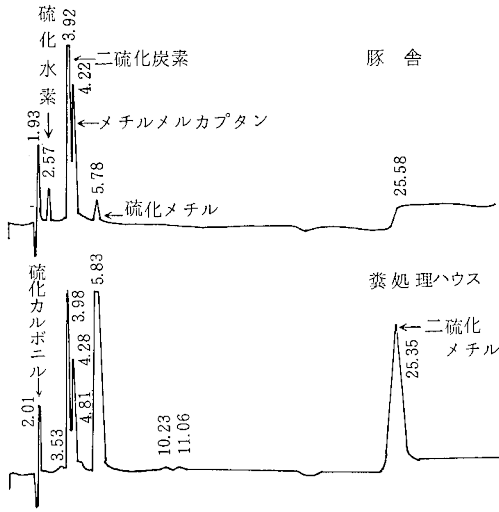


図1 養豚業におけるクロマトグラム (TCEP)

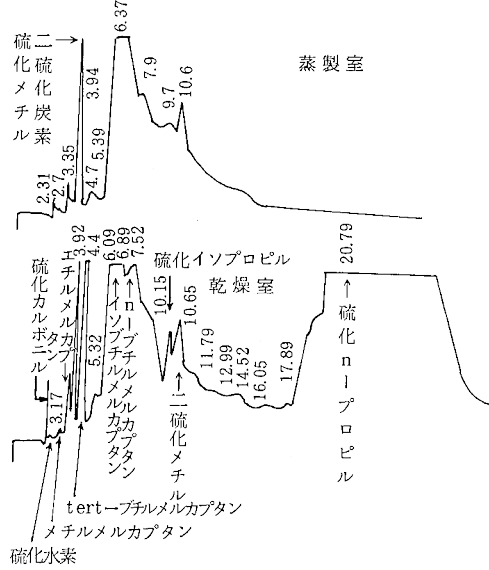


図3 獣骨処理業におけるクロマトグラム (PPE)

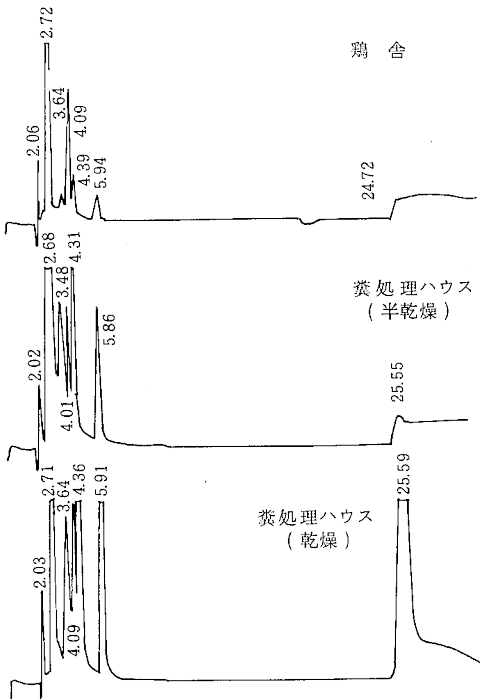


図2 養鶏業におけるクロマトグラム (TCEP)

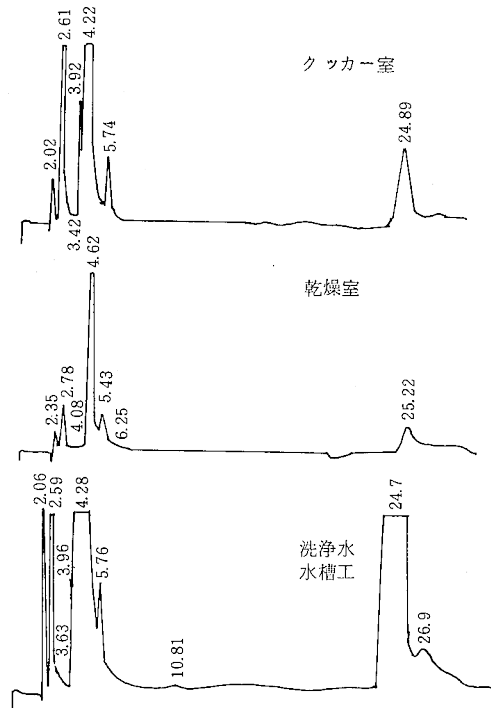


図4 魚腸骨処理場におけるクロマトグラム (TCEP)

ま と め

代表的悪臭発生業種において硫黄化合物の規制物質及び未規制物質について原因物質調査を実施し、次の事が判明した。

1. 養豚業，養鶏業，魚腸骨処理業，肥飼料製造業においては排出されている硫黄化合物は，規制物質がほとんどであった。
2. 養豚，養鶏業では糞処理状態により成分割合が変化し，発酵が進むと硫化メチル，二硫化メチルが増加する。
3. 鶏糞は豚糞と異なり硫化水素の割合が大きく，発酵が進むとメチルメルカプタンも増加する。
4. 魚腸骨処理業では規制物質の中で硫化メチルだけが低く，他は非常に高濃度である。
5. 調査を実施した肥飼料製造業では硫化水素のみが高濃度で臭突から排出されている。
6. 獣骨処理業では規制物質の他にエチルメルカプタン，*n*-ブチルメルカプタン，*iso*-ブチルメルカプタン，

硫化*n*-プロピル，硫化*iso*-プロピル等が排出されている。

なお，本報では硫黄化合物について報告したが，今後他の化合物，官能試験などについて検討してゆくつもりである。

文 献

- 1) 星加安之：公害と対策，16，3，49，（1979）
- 2) 中島敏秋，永井澄男：第23回大気汚染学会講演要旨集，226，（1982）
- 3) 植村達夫，川田邦明，貴船育英，大科達夫，宮崎恭一：第23回大気汚染学会講演要旨集，227，（1982）
- 4) 石黒辰吉，西田耕之助，重田芳廣：悪臭防止技術マニュアル（第1編），191，環境庁大気保全局特殊公害課（1978）
- 5) 石黒辰吉，西田耕之助，重田芳廣：悪臭防止技術マニュアル（第1編），188，環境庁大気保全局特殊公害課（1978）