

# 悪臭物質に関する調査研究 (第3報)

(低級脂肪酸について)

Studies on Offensive Odor Substances (Ⅲ)

(Lower Fatty Acids)

久保 正弘                      串田 光祥                      藤岡 博文                      瀬戸 義久  
 Masahiro KUBO   Mitsuyoshi KUSHIDA   Hirofumi FUJIOKA   Yoshihisa SETO  
 中野 智                              辻 正徳                              美澤 颯  
 Satoru NAKANO                      Masanori TSUJI                      Takeshi MIZAWA

悪臭原因物質の究明のため、今回は、低級脂肪酸(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>の8種類)を対象物質とし、養豚業、養鶏業、獣骨処理業、魚腸骨処理業、肥飼料製造業の5業種について、悪臭発生源および周辺環境での実態調査を実施した。その結果、どの業種についても酢酸が最も多く検出され50~90%を占め、つづいて、n-プロピオン酸またはn-酪酸であった。また臭気への寄与は、全般的には、n-酪酸が最も大きく、つづいて、i-吉草酸、プロピオン酸であることが示唆された。

## はじめに

悪臭物質のイオウ化合物、窒素化合物を対象とした調査については、当所報で、悪臭物質に関する調査研究、第1報、第2報として報告した。

今回は、閾値が低く、畜産事業場、化製場等からの発生量が多いと言われている低級脂肪酸<sup>1)~4)</sup>について調査を実施した。調査対象は、第1報、第2報と同業種、同事業場とし、分析法は、処理が簡便なアルカリビーズ捕集、ガスクロマトグラフ分析とした。なお、調査時期は8~10月、調査地点は各事業場の悪臭発生源および周辺環境とした。

## 調査方法

### 1. アルカリビーズ管の調整

ガラスビーズ(20~40メッシュ)を塩酸で洗浄し、次に、蒸留水で洗浄後乾燥させる。このガラスビーズに水酸化ストロンチウムを1wt%の割合で混合し、水を加えて、攪拌しながら、加熱を行い水分を除く。次にこれを乾燥機に入れて十分乾燥させる。さらに、コーティングを行ったガラスビーズを窒素ガスを流しながら約3時間エージング<sup>1),4)</sup>する。出来上がったアルカリビーズは、すり合わせのガラスびんに入れて保存した。ビーズを充てんするガラス管は、スチレン用テナックス管を長さ10cm(内径5mm)にしたものを用いた。また、ビーズを充

てんする前には、リン酸処理を行なった。上記で調整したビーズをガラス管に約6cmの長さ<sup>2)</sup>に充てんし、窒素ガスを流しながら180℃で約1時間エージング後、5%ギ酸溶液を10μl<sup>2)</sup>注入、その後、約30分エージングを行い、冷却し、パラフィルムで密封して、現場へ持参した。なお、アルカリビーズ管の調整は、原則として、サンプリングの前日に行った。

### 2. サンプリングおよび分析法

サンプリングは、アルカリビーズ管にダイヤフラムポンプを接続し、1~1.5 l/minで吸引捕集した。分析は、サンプリングを行ったアルカリビーズ管を窒素ガス(約100ml/min)を流しながら、180℃で5分間加熱後、冷却し、ガスクロマトグラフに接続、加熱導入装置でアルカ

### G C 条件

ガスクロマトグラフ	島津GC-4 BM
加熱導入装置	島津FLS-3
データ処理装置	島津クロマトパックC-RIA
カラム	FAL-M10%シマライトTPA 30~60メッシュ, 3mmφ×1m+ クロモゾルブ101 60~80メッシュ, 3mmφ×2m
カラム温度	165℃
注入部温度	250℃
キャリアーガス	N <sub>2</sub> , 40ml/min
空気	1.0kg/cm <sup>2</sup>
水素	0.65kg/cm <sup>2</sup>
検出器	FID

リビーズ管を200℃に加熱してGC分析をスタートする。スタート4分後に、アルカリビーズ管のシリコンゴム栓部よりギ酸6 $\mu$ lを注入し、サンプルをGCに導入、分析した。また、ブランクについても同様な操作により分析を行った。GC分析条件は下記のとおりである。

### 3. 検量線

低級脂肪酸標準液は、酢酸(C<sub>2</sub>)、プロピオン酸(C<sub>3</sub>)、i,n-酪酸(i,n-C<sub>4</sub>)、i,n-吉草酸(i,n-C<sub>5</sub>)、i,n-カプロン酸(i,n-C<sub>6</sub>)の和光特級試薬(ただし、n-カプロン酸は一級)をサンプルの組成に近い割合で混合し、下記の水溶液濃度を調整した。分解用試薬のギ酸は、半井化学(ガスクロマト用特製試薬)を用いた。

C <sub>2</sub>	3.15 $\mu$ g/ $\mu$ l
C <sub>3</sub>	0.993 "
i-C <sub>4</sub>	0.288 "
n-C <sub>4</sub>	0.959 "
i-C <sub>5</sub>	0.378 "
n-C <sub>5</sub>	0.189 "
i-C <sub>6</sub>	0.278 "
n-C <sub>6</sub>	0.186 "

この標準液を段階的にガラスビーズ管に注入し、前記同様の分析を行ない、得られたインテグレート値より、検量線を作成した。

## 調査結果および考察

### 1. 分析法について

捕集用アルカリビーズ管は、日本環境衛生センターにより開発された方法により調整したが、今回は、ビーズメッシュをやや小さくし、ビーズ充てん量を半分程度とした。これにより、分解ギ酸注入量も減らすことができ、ブランクを減少させることができると思われる。また、ビーズ管調整時の5%ギ酸溶液注入により、酢酸位置のブランクを減ずることができた<sup>2)</sup>。GC分析用カラムは当初、FAL-M10%シマライトTPAのみを充てんしたものをしていたが、このカラムの場合、各脂肪酸のピークはシャープであり、分離もよいが、酢酸が分解用試薬であるギ酸と分離できなかった。そこで、ギ酸と酢酸を分離することができるクロモゾプル101を、FAL-M10%シマライトTPAの後方へ、充てんすることにより、8低級脂肪酸の分離、定量が可能となった。このカラムを用いると、カラム温度165℃一定で、8物質を約30分で分析できた(図1)。ブランクについては、酢酸、プロピオン酸、i-酪酸とn-酪酸の間の位置に出てくる(図1)。後者の2つの位置のものは、ピークは小さく、変動も少なか

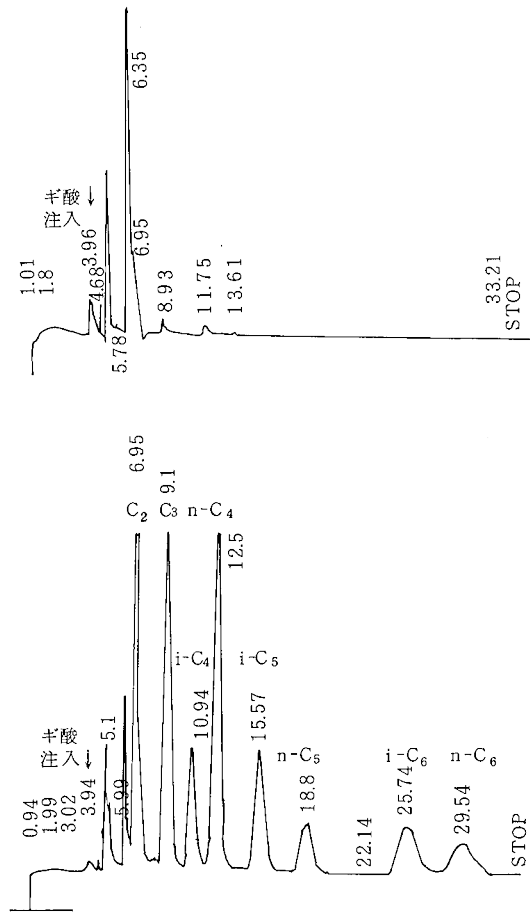


図1 低級脂肪酸の標準およびブランクのクロマトグラム

ったが、酢酸位置のものは、前述の処理によりいく分小さくできたが、他の2つのよりは面積、その変動ともに大きかった。捕集効率については、アルカリビーズ管を2本連結し、標準液15 $\mu$ lを加熱気化させ、50 $\ell$ 吸引捕集(1.3 $\ell$ /min)して、1本目ではほぼ100%捕集できることを確認した。また、検量線は、標準液量15 $\mu$ l程度まで直線性があり、この範囲内で定量を行った。

### 2. 実態調査結果について

5業種の測定結果を表1に示す。各脂肪酸の検出限界は、ブランク等の関係から、50 $\ell$ 捕集で、C<sub>2</sub> 2.4 ppb、C<sub>3</sub> 0.6 ppb、その他は0.2 ppbとした。また、測定値の平均値にもとづく組成割合を業種別に示したのが図2である。さらに、臭気強度に対する物質濃度の分かっている4物質<sup>1)</sup>について、業種別に、最高、最低、平均値をプロットし、臭気強度2.5 または3.5 に対応する濃度との比較

表1 業種別低級脂肪酸測定結果

業種名	採地 取点	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	i-C <sub>6</sub>	n-C <sub>6</sub>	合計	サンプル数
養豚業	糞処理ハウス	16.2 (13.7~21.2)	2.0 (1.2~2.7)	0.4 (ND~0.6)	0.9 (0.8~1.0)	1.0 (0.8~1.1)	ND ( ND )	0.4 (ND~0.6)	0.4 (ND~0.7)	21.3	2
	豚舎	20.6 (11.8~30.8)	4.8 (2.7~7.0)	0.7 (0.3~1.1)	2.6 (1.5~4.1)	1.0 (0.5~1.7)	0.5 (0.3~0.8)	0.2 (ND~0.3)	0.2 (ND~0.5)	30.6	4
	境界	14.3 (7.7~20.9)	2.2 (1.8~2.5)	0.2 (ND~0.3)	1.2 (0.8~1.5)	0.5 (0.3~0.6)	0.5 (0.3~0.6)	ND ( ND )	ND ( ND )	18.9	2
養鶏業	糞処理ハウス	79.8 (26.9~126)	24.2 (8.6~49.6)	9.2 (2.1~14.0)	23.4 (5.4~49.4)	11.9 (1.6~17.8)	2.3 (0.9~5.0)	1.5 (ND~3.8)	0.5 (ND~0.7)	153	3
	鶏舎	10.8 (6.2~17.5)	1.8 (0.6~3.3)	0.3 (ND~0.6)	1.2 (0.4~2.7)	0.4 (ND~0.8)	0.2 (ND~0.5)	ND (ND~0.3)	0.2 (ND~0.3)	14.9	5
	境界	9.7 (5.5~20.2)	1.9 (0.7~3.9)	0.4 (ND~0.7)	1.1 (0.3~2.1)	0.4 (ND~0.8)	0.2 (ND~0.4)	ND ( ND )	ND ( ND )	13.7	4
獣骨処理業	蒸製室	116 (114~118)	19.3 (15.0~23.5)	5.7 (5.5~5.9)	11.6 (9.6~13.6)	5.3 (5.2~5.4)	1.3 (1.1~1.4)	0.4 (0.2~0.6)	3.1 (2.8~3.3)	163	2
	乾燥室	25.8 (2.5~49.1)	2.2 (ND~4.3)	1.0 (ND~1.9)	2.4 (ND~4.6)	1.3 (ND~2.4)	0.9 (ND~1.7)	0.2 (ND~0.2)	2.6 (0.6~4.5)	36.4	2
	臭突	6.8 (4.7~8.9)	ND ( ND )	ND ( ND )	ND ( ND )	ND ( ND )	ND ( ND )	ND ( ND )	ND ( ND )	6.8	2
	境界	6.1 (ND~14.1)	ND ( ND )	ND ( ND )	0.5 (ND~1.2)	ND (ND~0.2)	0.2 (ND~0.5)	ND ( ND )	0.5 (ND~1.3)	7.3	4
魚腸骨処理業	クッカ室	149 (133~166)	44.5 (34.6~54.3)	12.3 (8.7~15.8)	50.6 (40.8~60.4)	14.9 (12.9~16.9)	1.0 (0.9~1.1)	9.6 (7.8~11.4)	0.4 (ND~0.7)	282	2
	乾燥室	546 (496~597)	126 (116~136)	29.7 (26.3~33.0)	121 (105~137)	27.2 (22.5~31.9)	2.3 (1.7~2.8)	9.2 (6.0~12.3)	0.3 (ND~0.4)	862*	2
	洗浄用水槽上	246 (229~264)	52.1 (47.3~56.9)	13.4 (10.3~16.5)	50.0 (45.7~54.3)	11.2 (9.6~12.7)	0.6 (0.5~0.6)	4.0 (3.4~4.5)	0.2 (ND~0.3)	378	2
	クーリング塔上	76.3 (25.6~127)	17.3 (5.8~28.8)	4.1 (1.4~6.7)	18.3 (6.2~30.4)	4.2 (1.5~6.8)	0.3 (ND~0.4)	1.7 (0.8~2.6)	ND ( ND )	122	2
	境界	51.5 (18.1~120)	9.1 (2.1~23.8)	1.9 (0.4~5.2)	8.9 (2.2~23.2)	1.9 (0.5~4.7)	0.2 (ND~0.3)	1.0 (0.5~2.0)	ND ( ND )	74.5	4
肥飼料製造業	製造室	79.4 (54.1~127)	2.0 (1.5~2.5)	1.1 (0.6~1.6)	0.8 (0.3~1.4)	2.2 (1.1~3.7)	ND ( ND )	ND ( ND )	0.7 (ND~1.2)	86.2	4
	煙突	587 (440~734)	31.1 (28.8~33.3)	36.7 (7.5~65.9)	12.4 (10.9~13.8)	64.6 (16.5~113)	ND ( ND )	ND ( ND )	8.2 (5.4~11.0)	740	2
	境界	14.8 (2.6~33.0)	ND ( ND )	0.2 (ND~0.4)	ND (ND~0.2)	0.4 (ND~0.9)	ND ( ND )	ND ( ND )	0.3 (ND~0.6)	15.7	4

単位：ppb, 上段：平均値, 下段：(最低~最高値), ND：C<sub>2</sub> 2.4, C<sub>3</sub> 0.6, その他0.2 ppb未満  
\*：検量線越えを含む

を行ったのが図3である。測定8物質のなかで、最も濃度が高いのは、どの業種においても酢酸であり、割合としては、50~90%を占めていた。つづいて、プロピオン酸またはn-酪酸が高い傾向にあり、濃度パターンとしては、肥飼料製造業を除いて、ほぼ同じであった。

業種別に検討を行なってみると、まず、養豚業では、発生源として、糞処理ハウス、豚舎を調査した。糞処理の方法は、オガクズを用いた発酵処理である。各地点を比較すると、組成割合では、どの地点も酢酸が最も大きく、約70%、つづいて、プロピオン酸、n-酪酸の順となった。濃度はあまり高濃度なものは検出されなかった。物質別の臭気強度との対応状況では、豚舎でのn-C<sub>4</sub>およ

びi-C<sub>6</sub>が2.5を越えたが、臭気への影響度としては、n-C<sub>4</sub>が大き<sup>1),4)</sup>いと思われる。

養鶏業の発生源としては、糞処理ハウス、鶏舎を調査した。糞処理は、天日乾燥処理である。各地点の濃度パターンは、養豚業と同様であった。濃度としては、糞処理ハウスで高濃度が検出され、C<sub>3</sub>が臭気強度2.5、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>が3.5を越えたが、その他の地点では、あまり濃度の高いものは検出されなかった。したがって、この業種でも、養豚業同様に臭気への影響度としては、n-C<sub>4</sub>が最も大きく、つづいて、i-C<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>であろうと思われ<sup>1),4)</sup>る。

獣骨処理業の発生源としては、蒸製室、乾燥室および

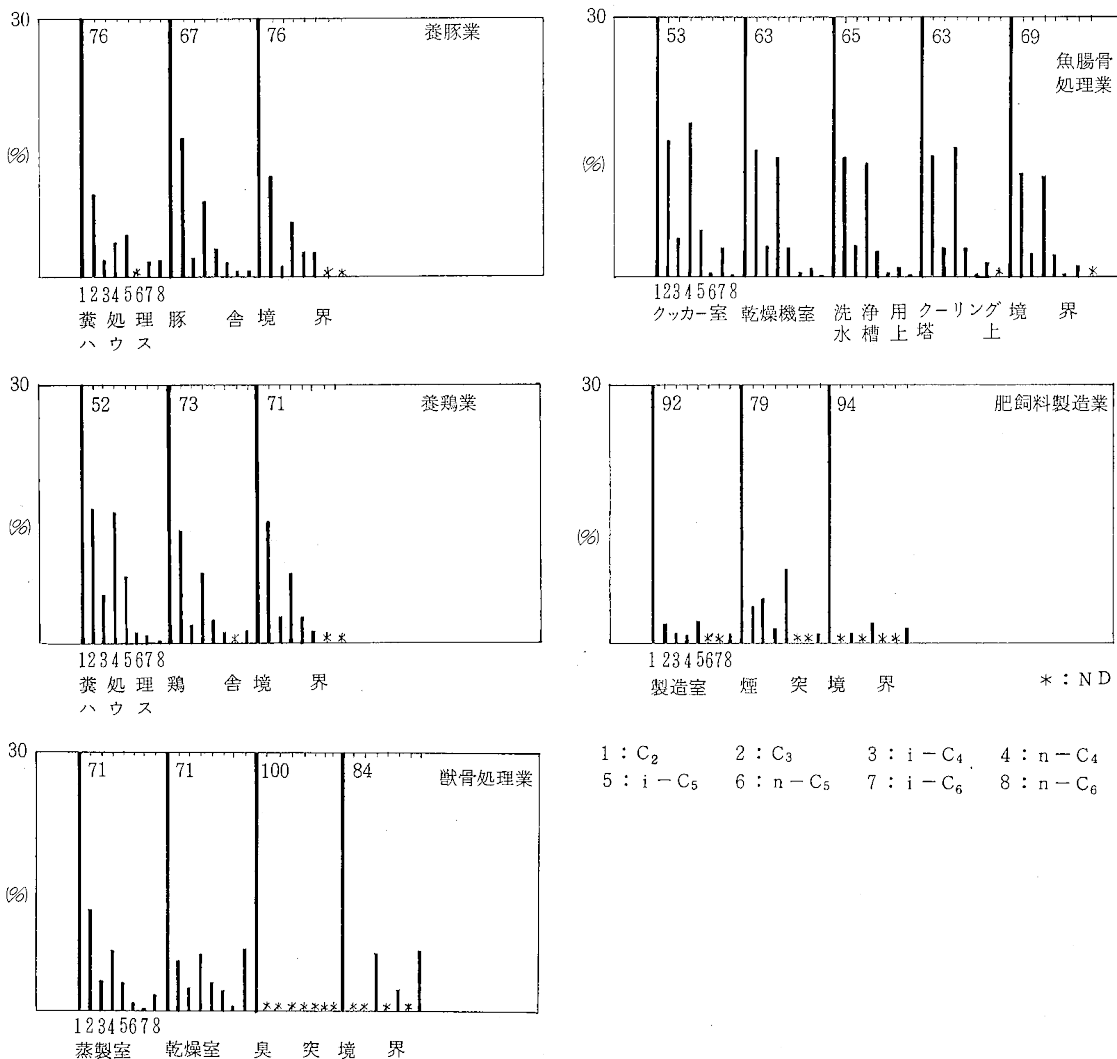


図2 業種別組成割合

蒸製釜等からの発生ガスを水洗後排出している臭突について調査した。調査を行った事業場では、肉つき骨、脂身（主に豚）などを原料として、骨粉、油脂等の製造を行っている。濃度組成は、ほぼ前記同様であったが、この業種の場合、他業種に比べn-C<sub>6</sub>の占める割合が大きかった。特に乾燥室（骨の乾燥）で顕著であった。濃度としては、蒸製室が比較的濃度が高く、C<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>で臭気強度2.5を越えた。乾燥室では、あまり濃度は高くなかったが、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>が2.5を越えた。したがって、この業種でも、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>の影響が大きいものと思われるが、臭突、境界ではほとんど検出されなかった。

魚腸骨処理業の発生源としては、クッカー室、乾燥機

室、乾燥機の脱臭用水槽およびクーリング塔で調査を行った。調査を行なった事業場では、魚のアラを原料として、魚粕、骨粉等の製造を行っている。組成としては、前記と同様であったが、濃度としては、どの地点も濃度が高く、特に、乾燥機室が高い。乾燥機室では、i-C<sub>4</sub>以外のC<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>では臭気強度3.5を大きく上回った。この業種では、敷地境界でも、n-C<sub>4</sub>が3.5を越えた場合もあった。また、この業種では、他業種に比べて、低級脂肪酸の臭気への影響度が大きいと思われる。なかでも、n-C<sub>4</sub>、i-C<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>などの寄与が大きいと思われる。

肥飼料製造業の発生源としては、製造室、乾燥機からの排ガスを水洗後排出している煙突で調査を行った。調査を行った事業場では、醤油のしぼりカスを原料と

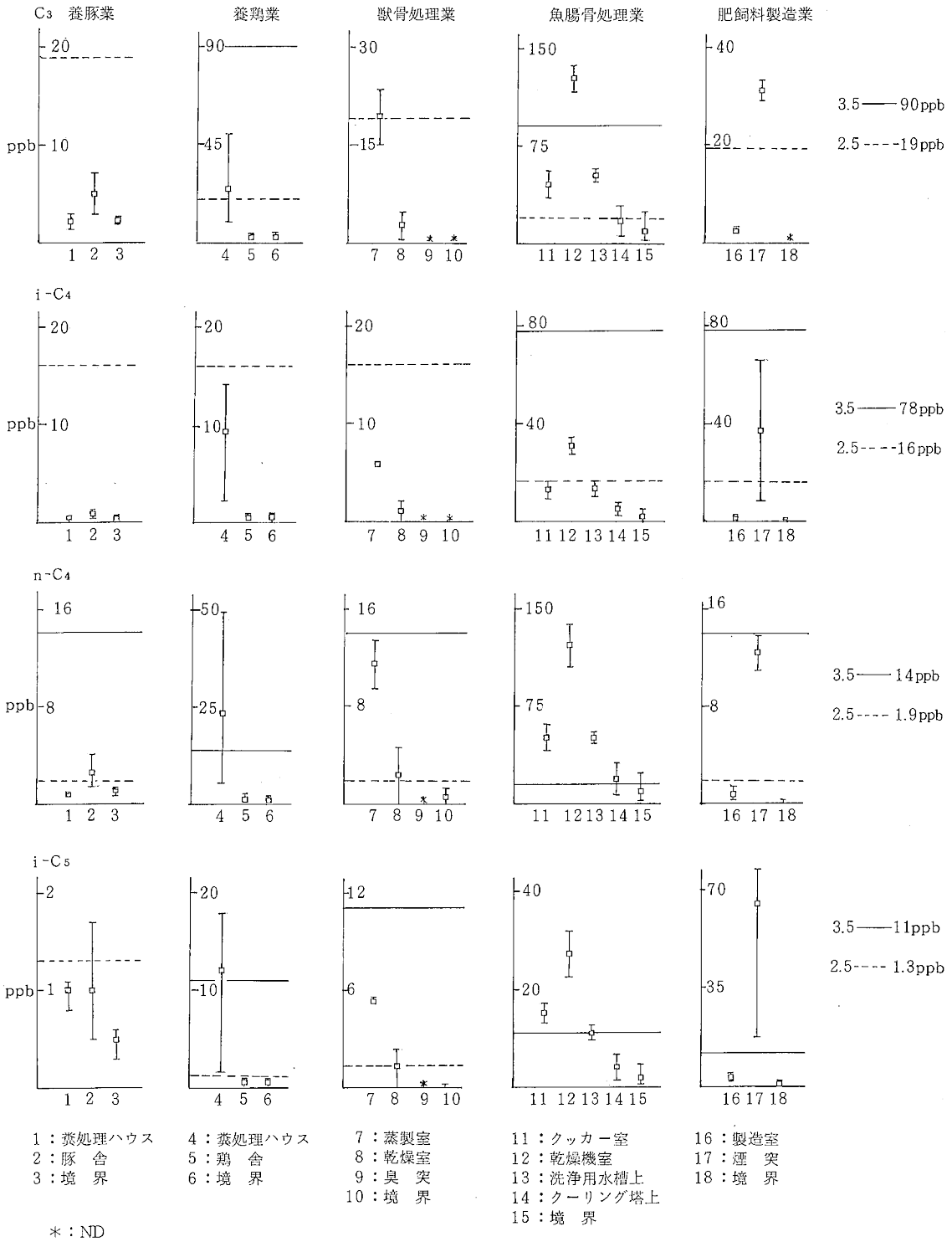


図3 業種別臭気強度比較

して、飼料の製造を行っている。組成としては、ほとんどがC<sub>2</sub>であり、他の物質は、煙突以外では、ほとんど検出されなかった。煙突でもC<sub>2</sub>の割合が大きく、他の物質の組成も、他業種とは異なっており、i-C<sub>5</sub>の割合が大きく、臭気強度3.5を上回っており、臭気への寄与もi-C<sub>5</sub>が最も大きいと思われる。

以上、業種別に特徴を述べたが、一般的に低級脂肪酸のなかで、臭気への寄与の大きいものとしては、n-C<sub>4</sub>であり、つづいて、i-C<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>の順であろうと思われる。なお、酢酸については、濃度は他の低級脂肪酸よりはるかに高濃度であるが、検知閾値が1 ppmであり、酢酸の全測定値を通して、この濃度を越えるものは検出されていないことから、ほとんど影響はないものと思われる。

## ま と め

5業種について、低級脂肪酸を対象物質として、実態調査を行なった結果次のとおりであった。

1. 低級脂肪酸の割合では、どの業種についても、酢酸が最も多く、50~90%を占めていた。
2. 低級脂肪酸の濃度パターンは、肥飼料製造業以外は、ほぼ同様なパターンであり、酢酸につづいて、プロピ

オン酸またはn-酪酸が高い傾向にあった。肥飼料製造業では、酢酸がほとんどであったが、次に多い物質はi-吉草酸であった。

3. 臭気への寄与の大きい物質としては、一般的に、n-酪酸が最も大きく、つづいて、i-吉草酸、プロピオン酸であろうと推定された。なお、酢酸については、濃度は他の物質よりはるかに高濃度であるが、検知閾値濃度が高く、測定値でこれを越えたものがなかったことから、臭気への寄与はほとんどないものと推定された。

## 文 献

- 1) 日本環境衛生センター、悪臭物質の測定等に関する研究, 96 (1980)
- 2) 星加安之, 村山忍三, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 237 (1982)
- 3) 高原康光, 加藤紀道, 形見武男, 大野勝弘, 早川友邦, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 229 (1982)
- 4) 篠崎由紀, 林 弘, 愛媛県公害技術センター所報, 4, 24 (1982)
- 5) 化学工学協会編, 悪臭・炭化水素排出防止技術(1), 6, 技術書院 (1978)