

金属印刷工場から排出される臭気の分析

Odor survey of exhaust gases in metal printing factory

石黒 智彦* 永田 好男* 長谷川 隆*
竹内 教文* 古川 修* 重田 芳廣*

Tomohiko Ishiguro, Yoshio Nagata, Takashi Hasegawa, Norifumi
Takeuchi, Osamu Furukawa and Yoshihiro Shigeta

1 緒 言

悪臭公害は、一般に多成分で極微量のガス状物質が人間の嗅覚を刺激することによって起る感覚公害であり、悪臭に係る苦情は、騒音に次いで多いとされている。

昭和47年に施行された悪臭防止法は、アンモニア、メチルメルカプタンなどの5物質を悪臭物質と定め、不快なおい原因となる代表的な悪臭物質の排出を規制することによって生活環境を保全し、国民の健康を保護しようというものである。政令に指定された悪臭5物質で規制のおよぶ範囲は、環境庁の調査では悪臭苦情の46.8%とされているが、規制の及ばない業種で被害範囲が広く、早急に対策を要する業種は、石油化学、塗装印刷業、鋳物業、プラスチック製品製造業であるといわれている。未規制業種の中で塗装印刷業の悪臭苦情の占める割合は、悪臭公害に係る総苦情件数の約5%に当り、排出される悪臭物質は、トルエン、酢酸エステル等の溶剤であると考えられている。

著者らは、溶剤の排出状況を調査するため金属印刷工場から排出される臭気をガスクロマトグラフ法（以下GC法という）、ガスクロマトグラフ—質量分析法（以下GC-MS法という）および三点比較式におい袋法を用いて調査した一例¹⁾を報告する次第である。

2 調査方法

2-1 概要

調査工場の臭気の排出状況をより効果的に調べるため、工場の事業内容、作業工程および使用原料等の聞きとり調査を事前に行い、試料の採取場所、検体数、分析方法を選定した。また官能試験場所についても、事前に

調査に支障がないように下調べを行った。

作業工程を図1に示し、測定場所、測定方法および検体数を表1に掲げる。

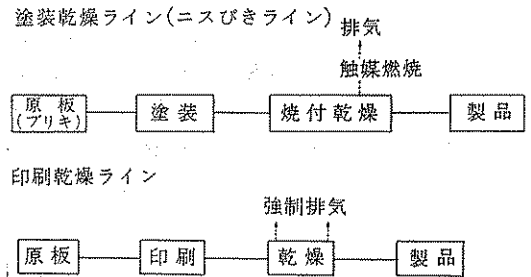


図1 工程概略図

表1 試料採取箇所、測定方法および検体数

試料採取箇所	臭気濃度	GC-MS法	GC法
ニスびきライン乾燥機入口フード下	2	1	1
ニスびきライン触媒燃焼脱臭装置出口	2		1
印刷乾燥ライン強制排気口	1		
ニスびきライン強制排気口	1		
工場敷地境界線	1		

2-2 測定方法

2-2-1 試料の採取

図2に示すように10Lのテドラーバッグを約20Lのアクリル樹脂製容器に入れ、ダイアフラム式吸引ポンプで容器内を減圧にすることによって試料ガスをバッグに導入する。その後、さらにダイアフラムポンプを用いてアクリル樹脂製容器に空気を入れ、バッグの中の試料

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

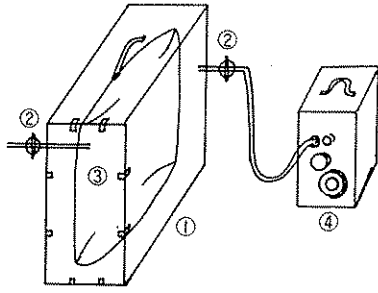


図2 試料採取方法

- ① アクリル製試料採集器
- ② テフロンコック
- ③ テドラーバッグ
- ④ ハンディサンプラー

ガスを排気し、再びアクリル樹脂製容器内を減圧することによって試料ガスをバッグに採取する。

2-2-2 GC-MS 分析

1) 試料濃縮方法

テドラーバッグに採取した試料のうち、約500mlをテナックス GC (ポーラスポリマービーズ) を充てんした試料濃縮管に毎分200mlの速度で通して試料ガス中の成分を吸着濃縮する。この濃縮系統図を図3に示す。

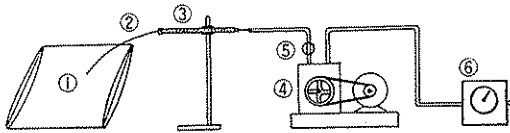


図3 GC-MS 用試料ガス濃縮系統図

- ① テドラーバッグ
- ② テフロン管
- ③ 試料濃縮管
- ④ 真空ポンプ
- ⑤ ニードルバルブ
- ⑥ 乾式流量計



図4 試料濃縮管と加熱炉

- ① 注射針
- ② 試料濃縮管
- ③ シリコン栓
- ④ 加熱炉
- ⑤ 熱電対
- ⑥ ニクロム線
- ⑦ 熱電指示計

2) 分析方法

試料濃縮管をGC-MSに接続し、GC-MSのトータルイオンコレクター(以下TICという)の応答が安定したことを確認後、試料濃縮管を加熱することによってGC-MSに試料ガスを導入する。

試料濃縮管と加熱炉を図4に示し、分析条件を表3に示す。

表3 GC-MS 測定条件

型	島津 LKB 9000 GC-MS
カラ ム	25%アピエゾングリースL クロモソルブ W. AW. DMCS 3m×3mmφ
カラ ム 温度	30°C→150°C (5分間後10°C/分昇温)
キャリヤガス	He 30ml/分
検 出 器	TIC(トータルイオンコレクター)
セパレーター温度	270°C
イオン源温度	290°C
加 速 電 圧	3.5 KV
イオン化電圧	70 eV
トラップ電流	60 μA

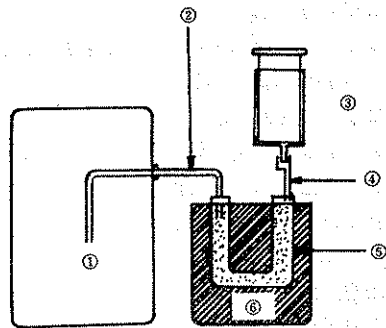


図5 GC 用試料濃縮系統図

- ① テドラーバッグ
- ② テフロン管
- ③ 200 ml 注射器
- ④ ステンレス管
- ⑤ 試料濃縮管
- ⑥ 液体酸素

表4 ガスクロマトグラフ分析条件

型	島津 GC-4 APTF
検 出 器	水素炎イオン化検出器(FID)
カラ ム	25%アピエゾングリースL Chromosorb W. AW. DMCS 処理 80~100 mesh ステンレス製 3mmφ×6m
カラ ム 温度	50°C→200°C 8°C/分 昇温
検 出 器 温 度	250°C
試 料 気 化 室	250°C
キャリヤガス	N ₂
キャリヤガス流量	48ml/分
試料濃縮管上昇温度	-180°C→200°C(2分)

表 5 金属印刷工場ニスびきライン乾燥機排気ガスの GC-MS 分析結果

ピーク番号	質量数	物質名または構造式	ピーク番号	質量数	物質名または構造式
1	58	n-ブタン	7	106	エチルベンゼン
	62*	塩化ビニル		8	106
2	86	n-ヘキサン	9		87
	84*	ジクロロメタン		10	120
3	86	n-ヘキサン	11		120
	78	ベンゼン		11	120
5	100	C ₇ H ₁₆	12		134
	114	C ₈ H ₁₈		13	146*
	100	C ₇ H ₁₆	12		134
	130*	トリクレン		13	134
6	92	トルエン			
	100*	メチルイソブチルケトン			

注 * trace

2-2-3 GC 分析

1) 試料濃縮方法

試料ガスが入ったテドラーバッグを図5のように液体酸素で冷却した試料濃縮管に接続し、注射器を用いて数10mlの試料を吸引濃縮する。試料濃縮管には、分離充てん剤と同一のものを充てんした。

2) 分析方法

GC 導入方法は昭和47年度環境庁告示9号に定める方法と同一である。なお GC 分析条件は、表4に示す。

2-2-4 臭気濃度の測定

発生源試料は、テドラーバッグに採取した試料を三点比較式におい袋法の簡便法を用いて測定した。

工場敷地境界線で測定する試料は、8lの真空ビンに採取し、三点比較式におい袋法の低濃度試料測定法を用いて臭気濃度を求めた。

3 結果と考察

3-1 GC-MS 分析による臭気物質の同定

GC-MS 法によって同定された物質は、表5に示す23物質であり、量的に多い物質は、n-ブタン、トルエン、キシレン、エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンおよびN-N-ジメチルアセトアミドであった。TICクロマトグラムを図6に示し代表的なマススペクトルを図7, 8, 9に示す。

検出成分のうちでn-ブタンは、触媒燃焼脱臭装置の燃料として用いられており、トルエン、キシレン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、およびメチルイソブチルケトンは、塗料の溶剤として用いられている。

また、N-N-ジメチルアセトアミドの由来は不明であるが、トリクレン、ジクロロメタン、および塩化ビニ

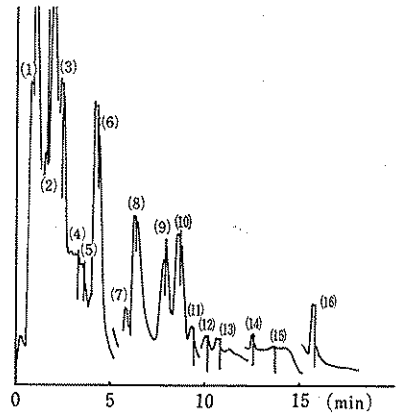


図6 金属印刷工場乾燥機排気ガスの TIC クロマトグラム

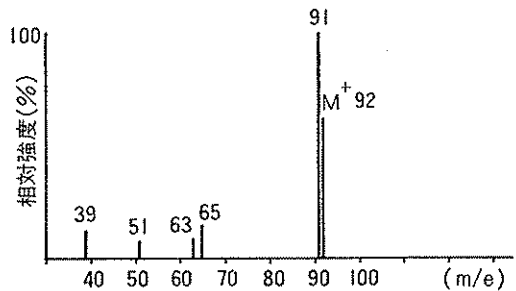


図7 トルエンのマススペクトル(ピーク No. 6)

ル等は、量的にきわめて少ないものであるので、環境大気中に含まれるバックグラウンド成分が発生源からの成分かは不明であった。

3-2 GC 分析

GC-MS 分析によって同定された物質を GC 分析し

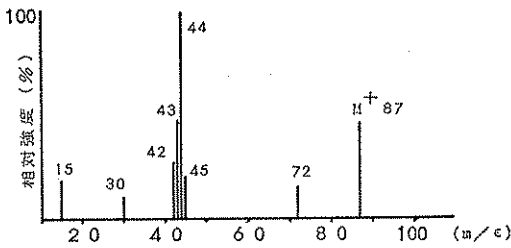


図8 N-N-ジメチルアセトアミドのマススペクトル (ピーク No. 8)

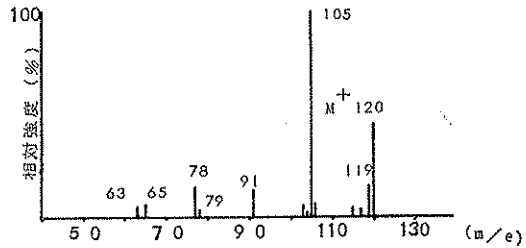


図9 1,2,4-トリメチルベンゼンのマススペクトル (ピーク No. 14)

表 6 金属印刷工場排気ガスの GC 分析結果

単位 ppm

試料採取箇所	MIBK	トルエン	エチルベンゼン	m, p-キシレン	o-キシレン	m, p-エチルトルエン	o-エチルトルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン
ニスびきラインNo. 10 乾燥機入口フード下	1.23	23.90	0.74	1.69	6.86	6.99	4.23	9.19
ニスびきライン No. 9 脱臭装置出口	0.73	23.74	12.70	28.18	23.82	64.01	70.42	72.94

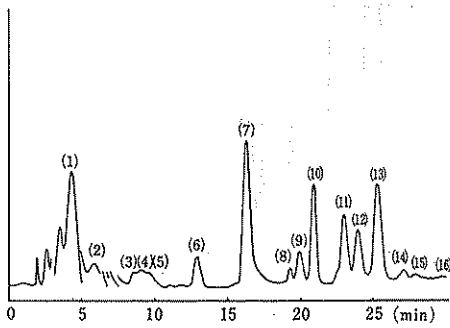


図10 金属印刷工場塗装乾燥機排気ガスのガスクロマトグラム

peak: (1) ブタン, (2) ペンタン, (3) 2-メチルペンタン, (4) 3-メチルペンタン, (5) n-ヘキサン, (6) メチルイソブチルケトン, (7) トルエン, (8) エチルベンゼン, (9) m, p-キシレン, (10) o-キシレン, (11) m, p-エチルトルエン, (12) o-エチルトルエン, (13) 1,2,4-トリメチルベンゼン, (14) C₁₀H₁₄, (15) C₁₀H₁₄, (16) C₁₀H₁₄

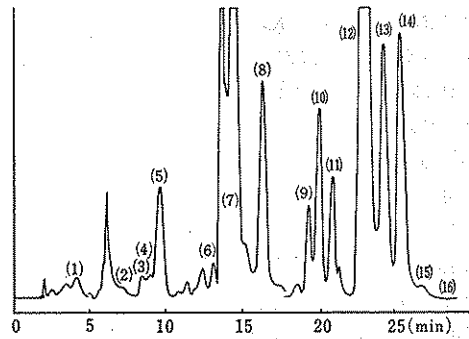


図11 金属印刷工場塗装乾燥機排気ガスの触媒燃焼脱臭後排気ガスのガスクロマトグラム

peak: (1) ブタン, (2) ペンタン, (3) 2-メチルペンタン, (4) 3-メチルペンタン, (5) n-ヘキサン, (6) メチルイソブチルケトン, (7) トリクレン, (8) トルエン, (9) エチルベンゼン, (10) m, p-キシレン, (11) o-キシレン, (12) m, p-エチルトルエン, (13) o-エチルトルエン, (14) 1,2,4-トリメチルベンゼン, (15) C₁₀H₁₄, (16) C₁₀H₁₄

た結果、表6に示すとおり ppm オーダーの芳香族炭化水素と MIBK が検出された。ガスクロマトグラムを図10, 11に示す。

ニスびきラインの入口臭気よりも触媒燃焼脱臭炉の出口臭気の濃度が、全般的に高い傾向を示しているのは、触媒燃焼炉出口臭気を煙道中から採取したのに対し入口臭気についてはフード下で試料採取せざるを得なかったため、雰囲気中の空気で希釈された試料が採取されたのが

原因である。

この工場で用いられている触媒燃焼脱臭装置の物質除去率を測定結果からは考察できないものの燃焼脱臭装置の出口の濃度が高くかつ入口、出口のクロマトグラムのパターンがきわめて類似していることから本装置の脱臭効率はいわゆる低いものであることが示唆された。

3-3 官能試験結果

臭気濃度測定結果を表7に示す。

表 7 金属印刷工場の官能試験結果

試料採取箇所	臭気濃度の測定				臭気排出強度 (Nm ³ /分)	試料採取時の状況
	パネル人数	希釈倍数の調製範囲	臭気濃度	比 ¹⁾		
塗装乾燥ライン No. 9 乾燥機入口フード下	6	100~3,000	9.8×10 ²	3	/	溶剤臭, 臭気強度 4, 塗装オープンで入口で試料採取したので室内空気で希釈された試料を採取した
塗装乾燥ライン No. 10 乾燥機入口フード下	5	300~30,000	5.5×10 ³	10	/	同上
塗装乾燥ライン No. 9 脱臭装置出口	5	300~30,000	2.2×10 ³	30	2.0×10 ⁵	溶剤臭にこげ臭が加わった刺激性の臭気であった。排気温度 216°C, 煙突の高さ 8m, 排気量約 90Nm ³ /分
塗装乾燥ライン No. 10 脱臭装置出口	5	300~10,000	3.5×10 ³	3	2.8×10 ⁵	溶剤臭にこげ臭が加わった刺激性の臭気であった。排気温度 216°C 煙突の高さ 8m, 排気量 80Nm ³ /分
印刷乾燥ライン No. 3 強制排気出口	6	100~10,000	1.2×10 ³	10	9.6×10 ⁴	溶剤臭, 臭気強度 4, 煙突の高さ 8m, 排気量 80 Nm ³ /分×6基+100Nm ³ /分+170Nm ³ /分=750Nm ³ /分
塗装乾燥ライン棟上強制排気口	6	30~10,000	1.7×10 ² ²⁾	100		溶剤臭, 臭気強度 3
敷地境	6	5~30	5~15 ³⁾	3	/	溶剤臭, 臭気強度 2~3

- 注 1) 同一試料におけるパネル間の臭気濃度の最大値と最小値の比
 2) 中央値
 3) 5倍希釈試料では差が有意であり, 15倍希釈試料では差は有意ではない。(p=1/3の二項検定, 危険率5%)

表 8 O.E.R. 値と悪臭公害発生状況の関係

臭気排出強度(Nm ³ /分) (Total O.E.R.)	悪臭公害の起り具合	発生業種の代表例	備 考
10 ⁴ 以下	特殊な場合を除いて起らない	パン工場, 醸造工場	
10 ⁵ ~ ⁶	現在小規模の公害が起こっているかその可能性を内在している	塗装, 塗料工場, 印刷, インク工場, 皮革工場, FRP工場, 飼・肥料工場	
10 ⁷ ~ ⁸	小中規模の公害が起こっている	鑄造工場, し尿処理場, 養豚, 養鶏場, 石油化学工場	
10 ⁹ ~ ¹⁰	大規模の公害が起こっている	KP工場, セロファン工場, へい獣処理場, レイヨン工場	
10 ¹¹ ~ ¹²	最大の発生源でその例は少ない	公害対策をしていない大規模のKP工場	悪臭の最大到達距離は数10kmに及び被害も4~6kmの範囲に及ぶ

発生源の臭気濃度は, 170から5,500の範囲であった。また触媒燃焼脱臭装置の脱臭効率は, GC 分析結果の項で述べたと同様の理由で求めることのできなかつたものの脱臭装置出口の臭気濃度が, 2,200, 3,500であることから十分な脱臭効率を示しているとはいえなかつた。

次に臭気排出強度(以下O. E. R. という)を臭気濃度から推定すると, ニスびキラインが, 2ライン, 塗装ラインが8ラインあることから, OER は, 約1.38×10⁹Nm³/min であった。日本環境衛生センターが調査し

た例から推定した OER の強度別ランクを表 8 に示し, 本測定結果から推定した OER を対比すると OER が 10⁶ であるので悪臭公害の起り具合としては, “現在小規模の公害が起こっているかその可能性を内在している” という判定であった。

文 献

- 1) 浅野 登, 渡辺和夫: 悪臭評価法調査委員会調査報告(中間報告)の概要, 悪臭の研究 5(24): 1-12, 1976.
- 2) 東京都公害研究所大気部: 三点比較式臭袋法の

手引書, 東京都公害研究所, 30pp. 東京, 1974.

- 3) 重田芳廣: 悪臭公害と処理技術(基礎・測定編), 1063-1069, IPC, 東京, 1976.

Summary

Odor from a metal printing factory was investigated using the GC, GC-MS and sensory methods. It was found that the source of the

odor was a drying process for paints, and that toluene, ethyl benzene, xylene, ethyl toluene, methy isobuthyl ketone and 1, 2, 4-trimethyl benzene were identified as the odor pollutants. Between 0.73 ppm and 72.9 ppm of these odor pollutants were detected. Odor concentration of the exhaust gases were measured, and they ranged between 170 and 5,500. The odor emission rate of the factory was 1.38×10^6 Nm³/min.

現
般的
スボ
る。
トグ
たは
導入
を巻
小型
コン
max-

注

こ
節器
体化

本
時と
動的
図を

* 1

(

t

(