

〔原 著〕

獣脂骨処理施設から発生する臭気について

Notis on the odor produced in rendering plants

田 中 喜 恵* 石 黒 智 彦*

Yoshie Tanaka and Tomohiko Ishiguro

1 はじめに

獣脂骨処理施設（レンダリング工場）は、化製場と言われる業種の一部門であり、我国の悪臭防止技術の発展および法的な確立において重きをなしている。近年においては、製造工程の近代化および事業者の悪臭防止に対する意識の向上に伴い、この業種に対する悪臭苦情は減少傾向にあるものの、施設によりその近代化等に差があるが、今だに近隣住民からの悪臭苦情は依然として有り、少なからぬ問題を抱えている施設が存在するのが現状である。また、これらの業種について、発生する臭気の状態および臭気対策等の報告は、少ないのが現状である。したがって、本報告では、獣脂骨処理施設から発生する臭気についてその状況に重点をおき、報告するものである。

化製場とは、獣畜の肉、皮、骨、臓器等を原料とし、皮革、油脂、にかわ、脂料、飼料、その他の物を製造するために設けられた施設であり、その原料により数種の業種に別けられる。したがってこれらの施設は、廃棄物を再び製品としての価値まで高めるという極めて有意義な意味を持っている。獣脂骨処理施設は、動物体（主に豚、牛など）から蛋白質、油脂およびそれらの関連物質を回収する施設である。製造方法、加工方法および製品等からこれらの施設をレンダリング工場ともいわれている。

本報告は、過去5年間に行った獣脂骨処理施設の悪臭調査についてまとめたものである。施設は3施設であり、内2施設がダップス社のレンダリングプラントが設置されている。

2 施設の概要

* 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

獣脂骨処理施設の概略を図1に示す。原料を適当な大きさに粗碎し、クッカー（蒸製釜）に入れる。この工程にはバッチ式と連続式がある。クッキング（蒸製）には、加圧・常圧・減圧のいずれの場合があり、クッカー中で大部分の水分が除去され（蒸製処理）、次いで乾燥処理および油分との分離が行なわれる。固形物は、粉碎・篩にかけられ製品として貯蔵されその後運搬される。また、油分は、精製・脱臭等を行い油脂製品となる。臭気としては、蒸製処理より水蒸気を含む高濃度臭気が排出される。この排ガスは、冷却・凝縮あるいは水洗等をし水分等を分離した後、燃焼脱臭等の脱臭方法により除去される。

3 調査対数および方法

過去5年間に行った獣脂骨処理施設の悪臭調査のデータを次の四つに分類し、臭気濃度および物質濃度について検討を加える。

- ① 原料、原料ピットおよび原料置場の原料系臭気
- ② 乾燥および分離工程より室内に排出されるクッカー周り臭気
- ③ 粉碎・篩工程より室内に排出される製品系臭気
- ④ 蒸製処理より排出され水分除去された高濃度のクッカー排ガス臭気

さらに、これらの分類したものについて、臭気濃度と物質濃度との関係について検討を加える。

4 分析方法

過去5年間に行なわれた調査の臭気濃度および分析方法は以下の通りである。

- 1) 臭気濃度
 - 三点比較式臭袋法
- 2) 硫黄化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル）・アンモニアおよびトリメチルアミン

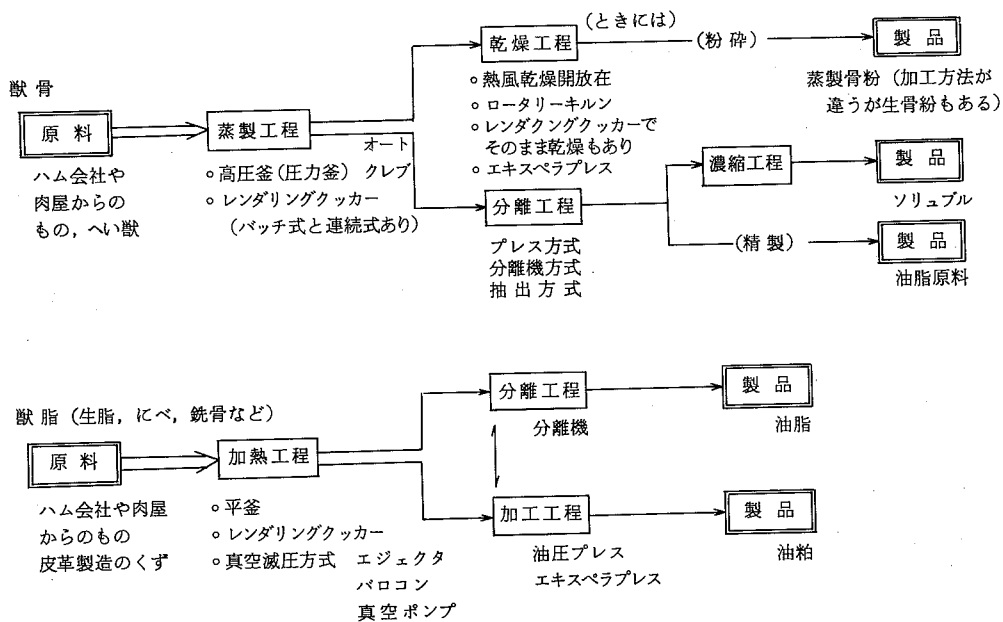


図1 獣脂骨処理施設の概略 (1)

表1 硫黄化合物のガスクロマトグラフ分析条件

分析機器	島津GC-6A
検出器	炎光光度検出器 (EPD)
充填剤	25%β, β-ODPN Uniport HP 60~80mesh
カラム	3 m × 3 mm φ ガラス製
カラム温度	30°C~90°C 5°C/min昇温
検出器温度	230°C
試料気化室温度	130°C
キャリアーガス	N ₂ 50ml/min
水素ガス流量	50ml/min
空気流量	50ml/min
試料濃縮管温度	-183°C~70°C (1分間)

表2 トリメチルアミンのガスクロマトグラフ分析条件

検出器	水素炎イオン化検出器 (FID)
充填剤	20%PEC+10%PEG, 1,000+1%KOH シマライト WAW DMCS 80~100mesh
カラム	3 m × 3 mm φ ガラス製
カラム温度	70°C
検出器温度	150°C
試料気化室温度	150°C
キャリアーガス	N ₂ 50ml/min

昭和47年度環境庁告示第7号による方法

3) 低級脂肪酸

パイレックスガラス管に、1%水酸化ストロンチウムを

塗布したアルカリビーズを12cmの長さに充てんし、これを捕集管とする。試料採取した捕集管に注射針およびシリコン栓を付ける。これを180°Cに加熱し、この中を窒素ガスで1ℓ流し不純物を取り除く。次いでシリコン栓の側から、マイクロシリンジでギ酸を20ml注入する。そして、加熱、追い出し操作でGCに注入分析を行う。表3にガスクロマトグラフの分析条件を示す。

表3 低級脂肪酸のガスクロマトグラフ分析条件

型	日立063型
検出器	水素炎イオン化検出器
カラム	リン酸2% Chromosorb 101 60~80mesh 2 m × 3 mm φ ガラスカラム
カラム温度	50~200°C 15°C/min
検出器温度	250°C
試料気化室温度	250°C
キャリアーガス	N ₂ 110ml/min

4) アルデヒド類

Tenax-GCを充填した試料管に試料を捕集し、これをGC-MSに接続し、室温から200度まで約1分間で加熱昇温し、マスキング法により分析を行った。表4に分析条件を示す。

なお、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドは、昭和59年度環境庁告示第7号により行った。

表4 アルデヒド類の分析条件

装置	島津LKB 9,000, PAC-300DG
分離カラム	20%TCEP Chromosrb W, AW, DMCS, 60~80mesh. 3m×3mmφ ガラス製
カラム温度	30~100°C 6°C/min
導入口温度	280°C
セパレータ温度	280°C
イオン源温度	310°C
キャリアーガス	ヘリウム 30ml/min
トラップ電流	60μA
加速電圧	3.5KV
イオン化電圧	70eV
スキャンスピード	9
検出器	トータルイオンコレクター (TIC)

5 結果および考察

5.1 臭気濃度と物質濃度

原料系臭気・クッカー周り臭気・製品系臭気およびクッカー排ガス臭気の4区分の臭気を臭気濃度および各物質濃度についてまとめた表が表5である。

原料系臭気は、主に原料の腐敗分解に起因する生ぐさいあるいは、スッパイ臭質である。臭気濃度は390程度であり、物質濃度は、硫黄化合物（主に二硫化メチル）、アンモニア、トリメチルアミン、酢酸が高い値を示している。臭質、臭気濃度および物質濃度は、原料の腐敗の割合に影響されるため、試料により各々の変化が大きい。

クッカー周り臭気は、室内臭気であり焦げ臭が主たる臭質を示す。臭気濃度は3,100程度であり、物質濃度は、硫黄化合物（主に硫化水素）、アンモニア・トリメチルアミン・酢酸およびアルデヒド類が高い値を示し、アルデヒド類ではアセトアルデヒドが最も高い値を示しており、この類が焦げ臭の主たる原因になっていると考える。処理工程が生体系の熱処理であるため、それに起因する物質が検出されており、加熱温度や処理時間の変化により臭気濃度や物質濃度も変化するであろう。また、クッカー周り臭気は、比較的高い温度を示すため濃度的にみて室内での垂直方向の変化があると考えられる。

製品系臭気は、同じく室内臭気であり、香ばしいあるいは、粉っぽい焦げ臭を示す。臭気濃度は、クッカー周り臭気と同程度の2,480程度であるが、物質濃度は、アルデヒド類がクッカー周り臭気と比較して高い値を示しているものが多い。他の物質については同程度であった。アルデヒド類の内でも特に*i*-パラレルアルデヒドが高い値である。粉碎や篩により排出されるこの臭気は、細かな製品のミスト等を含んでいるため、それらが臭気濃度や物質濃度に大きな影響を与えているであろう。

クッカー排ガス臭気は、臭質的にはクッカー周り臭気と同様であるが、臭気濃度・物質濃度はそれぞれ高い値を示している。臭気濃度は25倍程度の高い値を示している。物質濃度は10~100倍程度の高い値を示しており、特にアンモニアが顕著であった。なお、他の物質については、組成的な割合において大体クッカー周り臭気と同様である。クッカー排ガス臭気も原料の腐敗の度合や加熱温度等による影響を受けると考える。

化製場原料（骨・蹄角・骨筋）で、加圧蒸煮により原料中の硫黄・窒素の生成物への移行率において、硫黄と窒素のガス化率の割合を比較すると、硫黄の方がガス化率が大きくなるという報告²⁾があり、本報告において、クッカー周り臭気についてこれがいえると思われる。

5.2 臭気濃度と各物質の推定臭気濃度

多成分系の混合臭気において、においの原因物質を検討する場合、また官能値と物質濃度との対応を考える場合、臭気を構成する物質の濃度(T_i)をその閾値濃度(C_i)で割った数を推定臭気濃度($X_i = T_i / C_i$)とし、これに検討を加えることは良い手法である。ただし、ここにおいても構成する臭気成分間のおいの強さに対する相互作用の影響も考慮する必要がある。しかし、現段階において不明な点が多い。表6に4区分の臭気濃度と各物質の推定臭気濃度を示す。なお、推定臭気濃度は、表5の各物質濃度の平均値を用いて算出した。表7には各物質の閾値濃度を示した。

原料系臭気およびクッカー周り臭気では、トリメチルアミンが最も高い推定臭気濃度を示し、臭気濃度に対する割合は、それぞれ105%、41.9%を占めているが、クッカー周り臭気は、アルデヒド類特に*i*-パラレルアルデヒドが次いで高い値を示している。これらのことは、クッカー排ガス臭気についても同様である。製品系臭気では、*i*-パラレルアルデヒドが最も高い推定臭気濃度を示しており、臭気濃度に対して45.8%である。また全ての臭気においてメチルメルカプタンは、高い値を示している。これらのことより、原料系臭気・クッカー系臭気（クッカー周り臭気・クッカー排ガス臭気）、製品系臭気は、少なからず区別することができるであろう。また、クッカー系臭気は、原料系と製品系の両方の傾向を示している。推定臭気濃度(X_i)をある刺激量と考え、これが臭気濃度(Y)を説明する方法として3つのモデルが想定されている。³⁾

- ① 最大値モデル $\log Y = \log (X_i) \max$
- ② 付加モデル $\log Y = \log \sum X_i$
- ③ 重回帰モデル $\log Y = a_0 + a_1 \log X_1 + \dots + a_n \log X_n$

岡安ら⁴⁾は、3つのモデルを用い数種の業種において統計的検討を加えた結果、へい獣処理施設を含む数種の業種で物質濃度からみた刺激量と臭気濃度の間に高い相関関係があることを示した。これより最大値モデルおよび

付加モデルを用い、3区分の臭気(原料系臭気、クッカー系臭気、製品系臭気)について統計的検討を加えた。

クッカー系臭気が原料系と製品系の両方の傾向を示していることから、3区分の臭気を原料系+クッカー系と

表5 4区分の臭気の臭気濃度と各物質濃度

物質濃度の単位: ppb

	原料系臭気	クッカー周り臭気	製品系臭気	クッカー排ガス臭気
臭気濃度	390 (160~730)	3,100 (2,500~5,500)	2,400 (730~9,800)	66,000 (9,800~550,000)
硫化水素	9.2 (0.9~20)	111 (3~238)	95 (28~274)	7,700 (120~33,000)
メチルメルカプタン	8.1 (4~17)	9.0 (2~16)	24 (4~48)	1,300 (36~5,200)
硫化メチル	2.0 (0.3~6.0)	7.0 (-)	15 (1~41)	17 (~96)
二硫化メチル	37 (4.2~84)	4.6 (1.2~9)	8.7 (6~10)	7.3 (~40)
アンモニア	33 (-)	216 (-)	-	130,000 (-)
トリメチルアミン	11 (0.2~29)	35 (-)	6.5 (1.0~10)	346 (57~530)
酢酸	15 (-)	21 (-)	45 (20~95)	1,300 (41~2,700)
プロピオン酸	1.0 (-)	4.6 (-)	10 (3.8~20)	309 (6.5~770)
i-酪酸	1.1 (-)	1.4 (-)	6.0 (0.38~17)	44 (0.29~120)
n-酪酸	1.2 (-)	9.7 (-)	6.6 (0.78~15)	167 (11~370)
i-吉草酸	0.8 (-)	2.6 (-)	2.3 (0.72~4.6)	66 (2.2~180)
n-吉草酸	0.3 (-)	3.9 (-)	1.2 (0.43~2.8)	34 (4.8~70)
i-カプロン酸	0.2 (-)	2.3 (-)	1.0 (~2.3)	33 (2.3~81)
n-カプロン酸	0.4 (-)	7.5 (-)	2.6 (0.04~6.9)	31 (9.0~74)
ホルムアルデヒド	-	12 (-)	3.0 (-)	33 (-)
アセトアルデヒド	-	120 (-)	29 (-)	6,000 (-)
プロピオンアルデヒド	-	9.9 (-)	35 (-)	26 (-)
i-ブチルアルデヒド	-	12 (-)	28 (-)	73 (-)
i-バレールアルデヒド	-	93 (-)	200 (-)	1,750 (-)
n-バレールアルデヒド	-	16 (-)	87 (-)	457 (-)

※ 各数値は平均値、()内前項は最小値、後項は最大値(-)は資料数が3個以下を示す。尚臭気濃度は、幾何平均である。

表6 4区分の臭気の臭気濃度と各物質の推定臭気濃度

	原料系臭気	クッカー周り臭気	製品系臭気	クッカー排ガス臭気
臭気濃度	390	3,100	2,400	66,000
硫化水素	22	270	230	19,000
メチルメルカプタン	120	130	340	19,000
硫化メチル	0.9	3.2	6.8	7.7
二硫化メチル	17	2.1	4.0	3.3
アンモニア	0.01	0.1	—	87
トリメチルアミン	410	1,300	240	13,000
酢酸	3.6	5.0	11	310
プロピオン酸	0.2	0.8	1.8	54
i-酪酸	0.7	0.9	4.0	29
n-酪酸	6.3	51	35	880
i-吉草酸	10	33	29	850
n-吉草酸	8.1	110	32	920
アセトアルデヒド	—	80	19	4,000
プロピオンアルデヒド	—	15	52	39
i-ブチルアルデヒド	—	22	51	130
i-パレルアルデヒド	—	490	1,100	9,200
n-パレルアルデヒド	—	36	200	1,000

表7 各物質の閾値濃度

悪臭物質	化学式	閾値 (単位:ppb)
硫化水素	H ₂ S	0.41
メチルメルカプタン	CH ₃ SH	0.07
硫化メチル	(CH ₃) ₂ S	2.2
二硫化メチル	(CH ₃) ₂ S	2.2
アンモニア	NH ₃	1,500
トリメチルアミン	(CH ₃) ₃ N	0.027
酢酸	CH ₃ COOH	4.2
プロピオン酸	C ₂ H ₅ COOH	5.7
イソ酪酸	(CH ₃) ₂ CHCOOH	1.5
n-酪酸	C ₂ H ₅ CH ₂ COOH	0.19
イソ吉草酸	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	0.078
n-吉草酸	C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ COOH	0.037
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	1.5
プロピオンアルデヒド	C ₂ H ₅ COH	0.67
イソブチルアルデヒド	(CH ₃) ₂ CHCOH	0.55
イソパレルアルデヒド	(CH ₃) ₂ CHCOH	0.19
n-パレルアルデヒド	C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ COH	0.44

閾値は、三点比較式において袋法で求めた値

クッカー系+製品系に分け、最大値モデルを用いて統計的解析を行ったものが図2、図3である。ここで推定臭気濃度(Ti)の物質としては、原料系臭気での最大値を示すトリメチルアミン(図2)を用い、製品系臭気と同様にi-パレルアルデヒド(図3)を用いている。さらに図4には付加モデルを用い、クッカー系臭気の統計的解析を行ったものを示す。それぞれの回帰式と相関係数

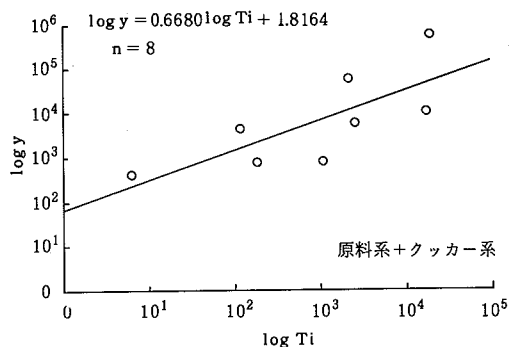


図2 臭気濃度と推定臭気濃度(トリメチルアミン)との関係

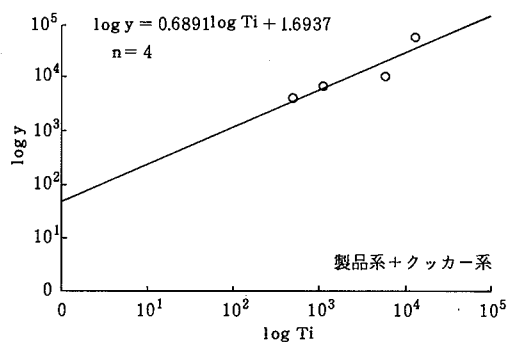


図3 臭気濃度と推定臭気濃度(i-パレルアルデヒド)との関係

表 8 各臭気の回帰式と相関係数

臭 気	回 帰 式	相 関 係 数	備 考
原料系+クッカー系	$\log y = 0.6680 \log Ti + 1.8164$	$r = 0.7379$ ※	最大値モデル トリメチルアミン (n = 8)
製品系+クッカー系	$\log y = 0.6891 \log Ti + 1.6937$	$r = 0.8999$	最大値モデル i-バレラルデヒド (n = 4)
ク ッ カ ー 系	$\log y = 1.1809 \log \Sigma Ti - 0.1446$	$r = 0.9775$ ※	付加モデル (n = 6)

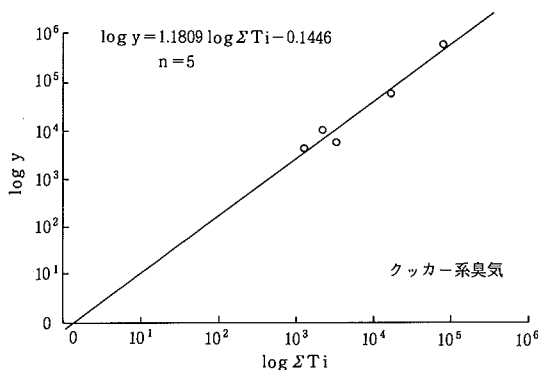


図 4 臭気濃度と推定臭気濃度 (付加モデル) との関係

等を表 8 に示す。

最値モデルにおいては、原料系+クッカー系臭気に、またクッカー系臭気では、付加モデルにおいて相関が認められた。

6 ま と め

過去 5 年間に実施した獣脂骨処理施設の臭気調査データを用いて臭気濃度および物質濃度について特性等の検討を行った。また測定された各物質濃度をその閾値で割った推定臭気を用い、臭気濃度との関係を検討した。その結果次のような知見を得た。

- 1) 獣脂骨処理施設の臭気は、質的には原料系臭気・クッカー系臭気・製品系臭気に 3 区分することができる。さらにクッカー系臭気は量的にクッカー周り臭気とクッカー排ガス臭気に区別できる。
- 2) 臭気構成物質の組成的な傾向としては、原料系は、生体系の腐敗に起因する物質が多く、製品系臭気は、生体系の熱分解の結果として発生する物質が多い。また、クッカー系臭気は二つの臭気の中に位置している。
- 3) 臭気に与える各物質の影響としては、原料系臭気は、トリメチルアミンおよびメチルメルカプタンが、製品系臭気は、アルデヒド類、特に i-バレラルデヒドの関与が考えられる。

4) 推定臭気濃度と臭気濃度との関係では、原料系+クッカー系臭気において、トリメチルアミンを用いた最大値モデルで相関が認められ、クッカー系臭気では、付加モデルで相関が認められた。

調査にあたり機器分析を担当していただいた日本環境衛生センター特殊公害課の長谷川、古川、仲山、伊藤の各氏ならびに官能試験を担当していただいた永田、竹内両氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 石黒辰吉：化製場の悪臭対策，悪臭公害セミナー，悪臭公害研究会，1974
- 2) 福山丈二・伊藤尚夫・本多淳裕：化製場原料の S・N 含量と臭気発生量との関係，悪臭の研究，Vol 10, No.46, P 7, 1981, 悪臭公害研究会
- 3) Sullivan, R.J. : Air pollution aspects of odorous compounds, US. Dept. of Commerce, 1969
- 4) 岡安信二，永田好男他：悪臭調査における物質濃度と官能試験値との関係，日本環境衛生センター所報，No.6, 1976

Summary

The properties of order in relation to order concentration and chemical composition produced at rendering plants were examined by analyzing the data for past five years.

Results were as follows :

1. The order at the rendering plants surveyed seemed to divided qualitatively into three categories i.e., the orders of raw materials, cookery process and products.
2. Chemical compositions of order substances obtained at each category originated mainly from putrefaction in the raw materials and decomposition by heating in the products,

while in the cooking process, the composition showed intermediate between two other categories.

3. Main chemicals which affected on the orders considered to be trimethylamin and methylmelkaptan in raw materials and the aldehydes, especially i-valic aldehydo in the pro-

ducts.

4. In relationship between sensory order concentration and presumptive one, only trimethylamin well correlated by the Maximum Model for the order of raw materials + cookery process as well as by the Addition Model for cookery process.