

塗装工場からの臭気物質について

辰 市 祐 久 岩 崎 好 陽 上 野 広 行

1 はじめに

塗装工場からは、吹付け塗装などにより塗料中の成分や有機溶剤が気化して臭気の被害を起こしたり、製品の焼付け工程で溶剤や樹脂成分が縮合して分解をおこし、いわゆる「こげ臭」が発生することが多い。

悪臭防止法では平成6年4月1日から塗料に使用されるトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤及びこげ臭とされるプロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類を従来の悪臭物質の項目に追加して施行令の一部を改正¹⁾した。

そこで、塗装工程を持つ事業所では、個々の悪臭物質について排出実態を把握すると共に、その脱臭対策を一層進めることが求められている。

東京都内の塗装関連業種の事業所は5万か所を超え、そのうち80%以上は従業員数10人以下の小規模事業所である。

これらの事業所では、脱臭装置の設置を検討することが考えられるが、設置面積、イニシャルコスト等の経済的問題のため、その対策は難しい状況にある。そのため、溶剤の使用量の削減や無溶剤型、水系型、ハイソリッド型などの低公害型の塗料を一部使用してはいるが、コストの面や作業性の面から必ずしも普及が進んでいるわけではない。

今回の調査では、塗装工場から出る排ガス中の炭化水素類、アルデヒド類の排出実態を明らかにするため、悪臭防止法で追加された物質を含め、有機溶剤、アルデヒド類の測定を行った。その結果を報告する。

2 調査内容

(1) 調査施設の概要

測定工場の吹付け塗装行程及び焼付け工程の内容及び排ガスの状況を表1に示した。

(2) 測定方法 吹き付け塗装工程から出た溶剤等の炭

化水素類については、最終の排出口でバッグサンプリングし、直接または、TENAX-GC、活性炭系吸着剤で濃縮してガスクロマトグラフに注入し測定した。

焼付け工程からの排ガスは、脱臭装置のある場合はその前後、無い場合は最終の排出口よりバッグサンプリングし炭化水素類を測定した。また、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドについては、排ガスを直接、塩酸酸性の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以下DNPHとする。）溶液に吸収させ、クロロホルムを用いて抽出し、ガスクロマトグラフで分析した。その他のアルデヒド類の測定は、環境庁の告示法²⁾に準拠し、バッグサンプリングした排ガスをDNPH-シリカカートリッジ（Waters製）に通じて、カートリッジと強カチオン交換樹脂を接続し、アルデヒド類-2,4-ジニトロヒドラゾンをアセトニトリルで溶出させ、酢酸エチルに転溶した後、ガスクロマトグラフで分析した。ここで2つの方法によりアルデヒド類を採取したのは、排ガス温度が高い場合、サンプリング時に凝縮水にホルムアルデヒド等が吸収される可能性があったためである。標準のアルデヒド類-2,4-ジニトロヒドラゾンはそれぞれ再結晶を行って、酢酸エチルに溶解し使用した。

各項目のガスクロマトグラフィーの条件は以下のとおりであった。

炭化水素類；

ガスクロマトグラフ HP-5890

カラム DB-5 30 m×0.25 mmID

カラム温度条件

40℃ → 70℃ → 120℃

(3 min) 6℃/min (3 min) 20℃/min (15 min)

キャリアーガス He 12 ml/min

注入方法 スプリットレス注入

注入口温度 220℃ 検出器温度 220℃

検出器 水素炎イオン化検出器(以下FIDとする。)

表1 調査施設の概要

吹付け塗装工程

工場	主な樹脂塗料	ブース形式	ブース排ガス流量	排出速度	排ガス温度	排ガス出口の高さ
A	メラミン	乾式ブース	50Nm ³ /min	3m/sec	19 °C	10m
B	メラミン	水洗ブース	450Nm ³ /min(焼付け含む)	8m/sec	20 °C	22m
C	メラミン	オイルブース	-	-	-	6m
D	アクリル	乾式ブース	78Nm ³ /min	4m/sec	21 °C	8m
E	メラミン	オイルブース	280Nm ³ /min	6m/sec	23 °C	12m
F	メラミン	水洗ブース	110Nm ³ /min	8m/sec	28 °C	6m

焼付け工程

工場	乾燥炉形式	脱臭装置の方式	焼付け排ガス流量	排出速度	排ガス温度	排ガス出口の高さ
A	連続式	鉄塩と過酸化水素水により酸化し中和する。	2.8Nm ³ /min	13m/sec	22°C	10m
B	バッチ式	触媒脱臭方式(温度320 ~330 °C)	5.0 m ³ /min	-	-	-
C	バッチ式	アンモニアを含む土壌+活性炭	-	-	-	-
D	連続式	無し	1.4Nm ³ /min	0.2m/sec	60°C	8m
E	バッチ式	無し	18 Nm ³ /min	2.5m/sec	81°C	12m
F	連続式	無し	4.3Nm ³ /min	0.5m/sec	35°C	6m

アルデヒド類:

ガスクロマトグラフ HP-5890
 カラム DB-5 30 m×0.25 mmID
 カラム温度条件
 50°C $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 170°C $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C
 (1.5 min)
 キャリヤーガス He 12 mℓ/min
 注入方法 スプリットレス注入
 注入口温度 200°C 検出器温度 280°C
 検出器 FID

なお、B工場については焼付け工程を含む吹付け塗装工程からの排ガスを全炭化水素測定器で連続測定した。

3 結果と考察

(1) 炭化水素類、アルデヒド類の排出濃度について

表2には各工場の塗装ブース排出口の炭化水素類濃度を測定したときの2~3検体分の平均値を示し、表3には各工場の乾燥炉出口、処理装置出口の炭化水素類濃度の平均値、表4には各工場の乾燥炉出口、処理装置出口のアルデヒド類の濃度の平均値を示した。

A工場の溶剤成分については、塗装ブース出口からトルエン、キシレン、イソブチルアルコール、エチルベンゼンが高い濃度で排出されていた。また、乾燥炉からの排ガス中には、イソブチルアルコールが塗装ブース出口より高い濃度で検出されていた。

A工場の脱臭装置において、溶剤成分の濃度は入口と出口とでほとんど変化していなかった。また、ホルムアルデヒドはこの脱臭装置によって40~70%除去されていたが、他のアルデヒド類はほとんど除去されてい

かった。なお、この脱臭装置は半年以上にわたり運転され、アルデヒド類が吸着し、過酸化水素と反応する鉄塩の交換直前の測定であった。

表2 塗装ブース排出口の炭化水素類濃度

単位 ppm

工場	イソブチルアルコール	n-ブチルアルコール	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	1,3,5-トリメチルベンゼン	o-エチルトルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン
A	21	0.4 >	100	49	58	20	-	-	-	-
B	3.5	0.35	1.2	5.3	4.3	1.1	-	-	-	-
C	8.6	0.85	17	5.9	4.6	1.5	0.61	0.13	0.25	0.87
D	5.6	5.4	1.1	11	8.6	3.0	13	4.6	3.1	14
E	1.1	0.4 >	18	6.9	4.7	1.7	0.12	0.1 >	0.14	0.26
F	6.3	0.4 >	3.2	15	18	5.9	2.0	0.1 >	0.1 >	1.9 -

表3 乾燥炉排出口（処理装置入口）、処理装置出口の炭化水素類濃度

単位 ppm

工場	イソブチルアルコール	n-ブチルアルコール	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	1,3,5-トリメチルベンゼン	o-エチルトルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン
A 処理装置入口	44	0.4 >	0.97	1.1	1.3	0.62	-	-	-	-
出口	49	0.4 >	0.9	1.0	1.5	0.64	-	-	-	-
B 処理装置入口	34	8.5	0.2 >	0.39	3.5	1.6	-	-	-	-
出口	0.4 >	0.4 >	0.2 >	0.2 >	0.28	0.1 >	-	-	-	-
C 乾燥炉排出口	19	1.3	4.0	1.7	1.7	0.86	0.73	0.26	0.35	1.2
D 乾燥炉排出口	37	25	0.48	1.1	5.3	1.6	17	10	7.3	46
E 乾燥炉排出口	26	1.3	6.2	5.4	6.0	3.1	0.09	0.1 >	0.37	0.25
F 乾燥炉排出口	1.9	0.4 >	0.2 >	0.5	1.7	0.43	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1

B工場の屋上排出口で測定された溶剤成分はイソブチルアルコール、トルエン、キシレンとも10 ppm以下であった。乾燥炉出口からの溶剤成分はイソブチルアルコール（最大54 ppm）、n-ブチルアルコール（最大14 ppm）が検出されたが、これらは触媒脱臭装置によってほぼ分解されていた。また、アルデヒド類についても、ホルムアルデヒドが処理装置入口で最高43 ppmを示し

た場合に出口で多少検出された程度で、ほとんどの成分は触媒脱臭装置によって分解されていた。

図1にB工場屋上の排ガスの全炭化水素濃度の連続チャートを示す。これより吹付け工程の作業手順により溶剤の排出濃度が大きく変動することが分かる。溶剤のバッグサンプリングは11時過ぎの比較的低い濃度で行われたため、時間帯によっては表2で示した値より2倍

表4 各排出口のアルデヒド類濃度

単位 ppm

工場		ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	プロピオンアル デヒド	イソブチル アルデヒド	n-ブチル アルデヒド	イソパル アルデヒド	n-パル アルデヒド
A	処理装置入口	44	0.24*	0.05 >	0.61	0.05 >	0.05 >	0.09
	出口	20	0.31*	0.6	0.97	0.05 >	0.05 >	0.09
B	処理装置入口	21	5.3	0.28	1.9	0.58	0.05 >	0.07
	出口	1.2	0.32	0.05 >	0.05 >	0.05 >	0.05 >	0.05
C	処理装置入口	1.9 *	0.17*	0.02 >	0.10	0.02	0.02 >	0.02 >
	出口	0.68*	0.07*	0.02 >	0.02	0.02 >	0.02 >	0.02 >
D	乾燥炉排出口	27	0.58*	0.05 >	0.39	0.05	0.05 >	0.05 >
E	乾燥炉排出口	19	0.81	0.15	1.0	0.09	0.05 >	0.05 >
F	乾燥炉排出口	6.3	1.8	0.05 >	0.27	0.05 >	0.05 >	0.05 >

* : Cのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びDのアセトアルデヒドはカートリッジ法による。

以上の濃度で溶剤が出ていたことも考えられる。

C工場からの溶剤成分は塗装ブース出口から表2のイソブチルアルコール等の他に、酢酸エチル(3.2 ppm)、n-ブチルセルソルブ(0.52 ppm)が排出されていた。

C工場の脱臭装置において、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等で60~80%の脱臭効果が見られた。ただし、入口濃度が数ppm以内と低かったため、高濃度時の脱臭効果については不明であった。

D工場の塗装ブースからは、キシレン等以外に、分子量の大きい炭化水素類のエチルトルエンが13 ppm以上、トリメチルベンゼンが15 ppm以上排出していた。

E工場からの溶剤成分は塗装ブース出口からもイソブチルアルコール、トルエン、キシレンが多く排出されていた。乾燥炉の出口では図2に示すように炉内温度が高くなるに従ってイソブチルアルコールの発生濃度が高く

なっていた。乾燥炉からのアルデヒド類はホルムアルデヒドのほかイソブチルアルデヒドが検出された。

F工場についても、乾燥炉出口でイソブチルアルコールが塗装ブース出口より低い値であったことを除いて、他工場と同様な成分が検出された。

以上のように各工場とも、乾燥炉出口からはホルムアルデヒドの他、イソブチルアルコール、イソブチルアルデヒドが多量に排出されているが、これらは辻ら³⁾が述べているようにブチル化メラミンのブチル鎖の切断によって発生していたと考えられる。

(2) 排出口の規制基準値について

悪臭防止法では6段階臭気強度表示法の臭気強度2.5から3.5の間に相当する悪臭物質の濃度を敷地境界の規制基準としている。更に、煙突等の気体排出口については、この敷地境界の規制基準を基に、排出口の高さによ

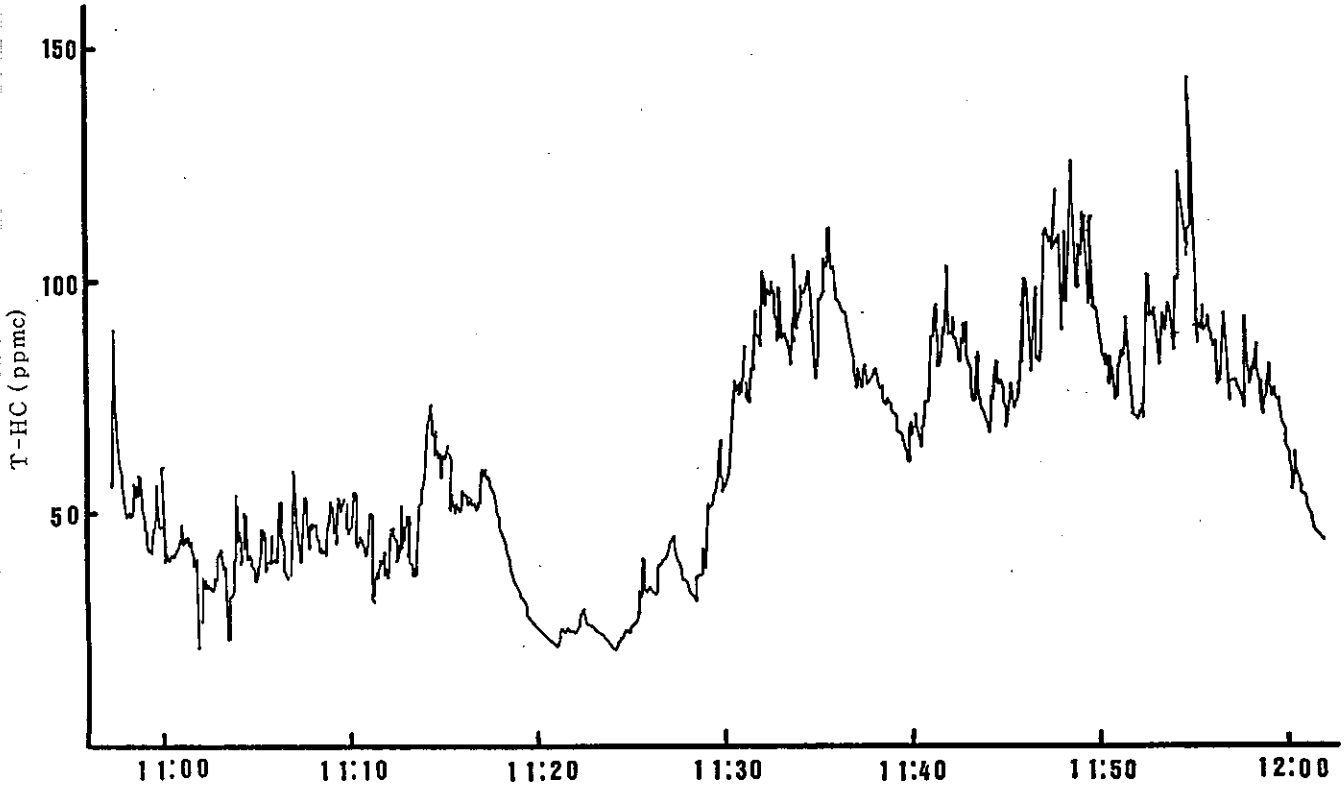


図1 B工場の屋上排出口のT-HC

る拡散を考慮して総理府令に定める換算式により算出した値を規制基準としている。すなわち、

$$q = 0.108 \times H_e^2 \cdot C_m$$

q : 流量 (Nm³/h) H_e : 補正された排出口高さ (m)

C_m : 敷地境界の規制基準 (ppm)

によって規制基準の流量が計算される。

ここでは、測定した工場が準工業地域に存することから、臭気強度3に相当する悪臭物質の敷地境界の規制基準値を用いた。

表5は塗装ブースからの各悪臭物質の排出量測定値(排ガス流量×測定濃度)と排ガスの流量、排出速度、排出温度、排出口の高さ及び敷地境界の規制基準値から算出された基準の流量とを比較している。また、表6は乾燥炉出口あるいは処理装置出口からの各悪臭物質の排出量測定値と排ガスの基準の流量とを比較している。

表5より、測定された各悪臭物質の排出量(Nm³/h)は算出された基準の流量の2桁以上小さな値であり、これらは規制基準値に適合していた。

表6でも測定された排出量は基準の流量の3桁以上小さな値であり、乾燥炉出口あるいは処理装置出口についても規制基準値に適合していた。

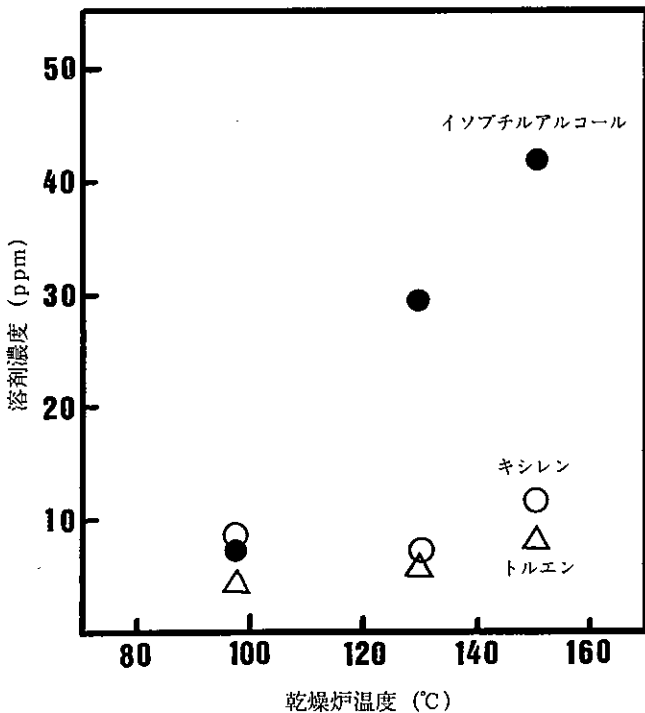


図2 乾燥炉出口の溶剤濃度と乾燥炉温度の関係

表5 塗装ブース排出口からの各悪臭物質の流量 単位 Nm^3/h

工場		イソブチル アルコール	トルエン	キシレン	メチルイソブチル ケトン
A	規制基準	47.4	356	23.7	35.6
	排ガス量	0.063	0.30	0.23	ND
B	規制基準	277	2080	138	208
	排ガス量	0.095	0.032	0.15	ND
D	規制基準	33.4	251	16.7	25.1
	排ガス量	0.026	5×10^{-3}	0.054	2.7×10^{-3}
E	規制基準	86.8	651	43.4	65.1
	排ガス量	0.018	0.30	0.11	3.0×10^{-3}
F	規制基準	25.5	191	12.8	19.1
	排ガス量	0.042	0.021	0.158	ND

表6 乾燥炉排出口または処理装置出口からの各悪臭物質の流量 単位 Nm^3/h

工場		イソブチル アルコール	トルエン	キシレン	アセト アルデヒド	プロピオン アルデヒド	イソブチル アルデヒド	n-ブチル アルデヒド
A	規制基準	46.2	346	23.1	1.15	1.15	0.808	0.346
	排ガス量	8.2×10^{-3}	1.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	5.2×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}	ND
D	規制基準	27.8	208	13.9	0.694	0.694	0.486	0.208
	排ガス量	3.1×10^{-3}	4.0×10^{-5}	5.7×10^{-4}	4.9×10^{-5}	ND	3.3×10^{-5}	4.2×10^{-5}
E	規制基準	66	495	33	1.65	1.65	1.16	0.495
	排ガス量	0.028	6.6×10^{-3}	9.8×10^{-3}	8.7×10^{-4}	1.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}	9.7×10^{-5}
F	規制基準	15.7	118	7.86	0.393	0.393	0.275	0.118
	排ガス量	4.9×10^{-4}	ND	5.5×10^{-4}	4.6×10^{-4}	ND	7.0×10^{-5}	ND

(3) 各臭気成分の寄与について
測定された炭化水素類、アルデヒド類の濃度をその成分の嗅覚閾値で除することによって、閾希釈倍数値が求

められる。つまり、個々の成分を無臭の空気希釈したとき、臭気として感じられなくなるまで希釈に要する空気の倍率が求まる。

この閾希釈倍数値によって、各成分の臭気としての強弱を比較することができる。ここでは永田ら⁴⁾が発表した嗅覚閾値を用いて、表2、表3、表4の各成分の平均値を嗅覚閾値で除したときの、塗装ブース出口からの閾希釈倍数値の結果を図3、乾燥炉出口からの結果を図4に示した。なお、増田ら⁵⁾の塗装臭気の測定では、今回と同様な臭気成分の閾希釈倍数値の合計値が測定された臭気濃度の値とほぼ一致していた。

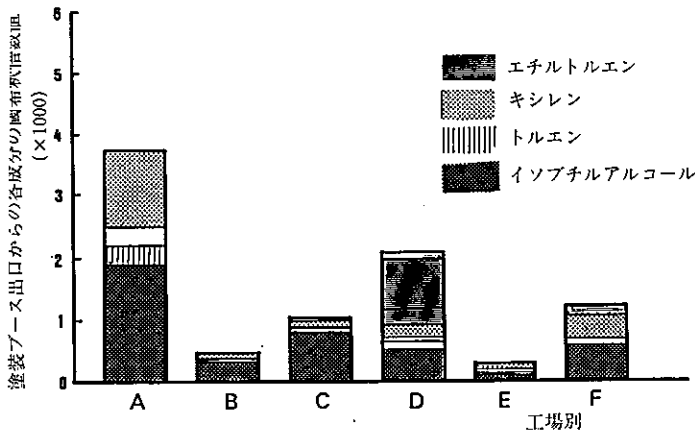


図3 塗装ブース出口からの工場別閾希釈倍数値

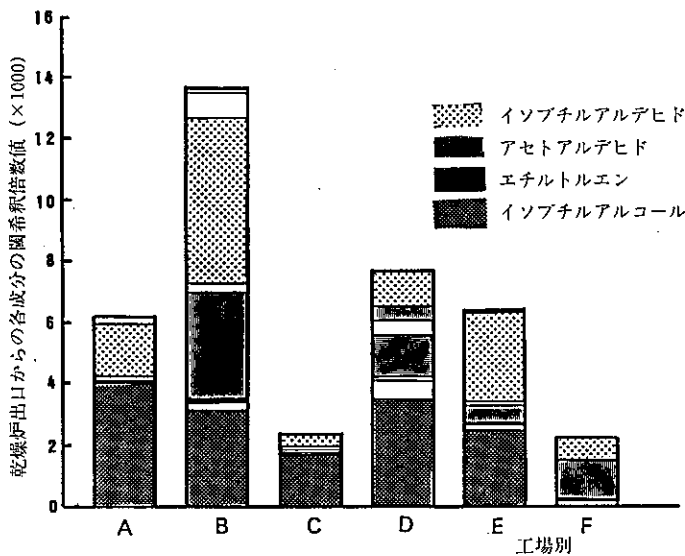


図4 乾燥炉からの工場別閾希釈倍数値

A工場の塗装ブース出口からは、臭気としてイソブチルアルコール(閾希釈倍数値1900)及びキシレン(同1250)の寄与が高く、乾燥炉出口からはイソブチルアルコール(同4000)、イソブチルアルデヒド(同1700)の寄与が高かった。また、処理装置入口の閾希釈倍数値に比べ

て処理装置出口の閾希釈倍数値の合計は8400と同程度であり、臭気は低下していなかったと考えられる。

B工場の屋上排出口ではイソブチルアルコール(同320)の寄与が高く、乾燥炉出口からはイソブチルアルコール(同3100)、アセトアルデヒド(同3500)、イソブチルアルデヒド(同5400)が高い閾希釈倍数値を示した。また、検出限界以下の成分の閾希釈倍数値をゼロと考えたとき、触媒による処理装置出口の閾希釈倍数値の合計値は220となり、装置入口の合計の約1/60まで低下していた。

C工場の塗装ブース出口と乾燥炉出口からは、イソブチルアルコールの寄与が高く出ている。

D工場の塗装ブース出口からは、エチルトルエン(同1000)の寄与が高く、それ以外は他工場と同様な傾向を示した。

E工場の塗装ブース出口はキシレン、イソブチルアルコールがそれぞれ閾希釈倍数値100程度で、臭気のレベルは他の工場に比べて低かった。

F工場の塗装ブース出口からもイソブチルアルコールの寄与が高く、乾燥炉出口からアセトアルデヒド(同1200)の寄与が多く出ている。

以上から、成分濃度ではトルエン、ホルムアルデヒドが高い場合があったが、嗅覚閾値がそれぞれ0.33, 0.50 ppmと比較的高い値のため、臭気に対する寄与では低くなり、イソブチルアルデヒドの嗅覚閾値は0.07 ppmと低い値のため、臭気に対する寄与が高くなっていた。

4 まとめ

塗装工場の塗装ブース出口からはイソブチルアルコール、トルエン、キシレンの溶剤成分が多く排出され、乾燥炉出口からは、イソブチルアルコール、ホルムアルデヒド等が主に排出されていた。過酸化水素による処理ではホルムアルデヒドについて効果が認められたが、他のアルデヒド類は効果がなかった。また、触媒処理装置によって、乾燥炉出口から排出された炭化水素類、アルデヒド類はほぼ分解されていた。

測定された各悪臭物質の排出量は算出された基準の流量よりかなり小さな値となり、いずれの物質も規制基準値に適合していた。

塗装工場からの排ガス臭気を閾希釈倍数値として換算すると、塗装ブース出口からはイソブチルアルコールと

キシレン、乾燥炉出口からはイソブチルアルコール、イソブチルアルデヒドの寄与が大きかった。

参考文献

- 1) 官報、環境庁政令 201 号、悪臭防止法施行令の一部を改正する政令、第 1178 号、平成 5 年 6 月 18 日。
- 2) 官報、環境庁告示第 72 号、悪臭物質の測定方法の一部を改正する件、号外第 155 号、平成 5 年 9 月 8 日。
- 3) 辻 正彦ら：焼付け塗装工程から発生する臭気物質の特性、兵庫県立公害研究所研究報告、20, p. 52~56(1988)。
- 4) 永田好男、竹内教文：三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果、第 29 回大気汚染学会講演要旨集、528(1988)。
- 5) 増田淳二ら：金属塗装工場からの臭気発生実態に関する調査研究、大阪市立環境科学研究所報告、52、p 50~55 (平成元年度)。