

## 悪臭物質類による相互作用の評価に関する研究 —業種別の適正な規制方法について—

多田納 力

悪臭実態を把握し悪臭防止対策を推進するうえで、特定悪臭物質による規制方法と嗅覚測定法を用いた臭気指数による規制方法のうち、業種別にみたときどちらの方法を選択することが適切であるか検討した。

特定悪臭物質による規制方法によって監視することが適当な業種とその主要成分は、次のとおりであった。養豚場：ノルマル酪酸等の低級脂肪酸、養鶏場：アンモニア、水産加工場：トリメチルアミンとメチルメルカプタン、食品加工場と化成場：メチルメルカプタン、し尿処理場：硫化水素。レーヨン工場では硫化水素が主要成分であり、大気拡散式に基づく工場周辺の濃度分布から風向別の高濃度出現地点を推定した。

亜硫酸パルプ製造工場における主な臭気発生源は、木釜ブローア、ブローチェストおよび洗浄施設の3施設で、臭気はアセトアルデヒドと未知の臭気成分からなっていると推定されたことから、それらの複合臭気に対して臭気指数による規制方法が必要と考えられた。

オガライト炭製造施設からの排ガスには、多種類の臭気物質が含まれており臭気指数も大きな値を示した。それらの臭気成分のうちアセトアルデヒドを含む炭化水素類は、硫化水素とメチルメルカプタンの混合臭気のもつ不快感を緩和していることが不快度についての官能試験によって示された。また、臭気質の官能試験によって、魚腸骨処理場の周辺地域の悪臭苦情として感知される“吐き気”や“嫌悪臭”の臭気原因が、トリメチルアミン、メチルメルカプタン、硫化水素の相互作用に由来していることが示された。

キーワード：特定悪臭物質、嗅覚測定法、三点比較式臭袋法、臭気指数、臭気濃度、臭気強度、不快度、臭気質、大気拡散式

### 1. はじめに

島根県では昭和40年代後半より悪臭苦情件数が増加したため、益田、浜田、江津の3市に対し、特定の悪臭物質について悪臭防止法に基づいた規制地域の指定および規制基準の設定を行い（昭和48年、49年）、昭和50年度～57年度には悪臭の実態を把握するための調査を精力的に実施した<sup>1)</sup>。昭和58年度～62年度には追加指定物質の測定および複合臭気の官能試験測定によって実態調査を継続した<sup>2)</sup>。これらの調査結果をもとに、未規制の物質への対応や複合悪臭を評価するために、嗅覚を用いる三点比較式臭袋法を導入し、指導指針を作成した<sup>3)</sup>。さらに、特定悪臭物質に追加された低級脂肪酸類による悪臭実態について平成2年度に畜産事業場の調査を行った。このような悪臭対策の取り組みを経て、平成3年に新たに規制地域に4市1町が指定され、特定悪臭物質12物質の規制基準が設定された。なお、その後の有機溶剤成分等10物質の追加により特定悪臭物質は現在、計22物質であり、規制地域は市町村合併により松江、安来、出雲、江津、浜田、益田の6市である。

環境省は、特定悪臭物質による規制基準では十分な規制が見込まれない区域に対しては、機器測定法に代

えて嗅覚測定法を用いた臭気指数による規制が適当であると、平成7年の悪臭防止法<sup>4)</sup>の改正において臭気指数による規制を導入した。ただし、同一の区域には、特定悪臭物質の規制又は臭気指数のいずれか一方を適用することとしている。島根県で導入した嗅覚測定法による指導指針は、特定悪臭物質の濃度規制を補完するものとして位置づけており、現行では濃度規制法からの変更を行っていない。しかし、今後、悪臭問題の状況変化によっては臭気指数規制の導入が必要となることも考えられる。そこで、多種類の悪臭物質による複合臭気の評価について、機器測定法と嗅覚測定法とではどのような相違があるのか検討するために、島根県の過去の悪臭調査結果をもとに解析を行ったので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2.1 特定悪臭物質の濃度測定

悪臭防止法による特定悪臭物質について気体の濃度を、悪臭発生の実態に応じてその定める機器分析法によって測定した。特定悪臭物質濃度から推定される臭気強度は、同法の「臭気強度と濃度の関係」に基づき算出した<sup>4),5)</sup>。

## 2.2 臭気指数の測定

悪臭防止法に定める三点比較式臭袋法の嗅覚測定法<sup>6)</sup>によって臭気濃度を測定し、その対数で表示した臭気指数を求めた。判定試験は、嗅覚についての適正検査に合格した県・市町の環境行政担当職員6名のパネルにより実施した。(臭気濃度：においのある空気は無臭空気まで希釈した場合の希釈倍数)

悪臭物質ごとに推定される臭気濃度および臭気指数は、それぞれの閾値から算出した。

## 2.3 臭気強度・臭気質・不快度の測定

現地判定の方法は、試料採取担当者および行政担当者の数名による臭気強度判定(6段階臭気強度表示法)とし、試験室での官能試験では、試料採取袋に捕集した試料を6名のパネルが三点比較式臭袋法の判定試験に併せて、臭気強度と不快度判定(9段階快・不快度表示法)を行った。

臭気質測定は高濃度臭気を臭気強度2.5~3.5程度に希釈した試料について、6名のパネルが臭気用語表から該当する用語を選択した。臭気用語は網羅性を確保し、該当する用語選択を容易にするため、A表99個(明確な分類と具体的用語、西田：環境技術, 9, 545, 1980)とB表95個(抽象的用語・具体的用語、飯田：悪臭公害セミナー講演集, 1983年12月)の二つの臭気用語欄を設け、A表とB表のそれぞれから選択するように指示をした。

## 3. 調査結果および考察

### 3.1 畜産業における臭気の特徴

島根県の畜産統計によると1988年の主要家畜の飼養戸数と頭羽数は、乳用牛(710戸、14500頭)、肉用牛(9820戸、44200頭)、豚(390戸、61100頭)、鶏(120戸、1306000羽)であった。しかし、2008年は、乳用牛(195戸、10000頭)、肉用牛(1860戸、34800頭)、豚(15戸、39700頭)、鶏(29戸、1175000羽)である。飼養戸数の経年推移をみると対1988年比で牛・鶏は20~30%に減少し、特に豚は約4%に激減した。これに対し、飼養頭羽数の場合の対1988年比は、牛約80%、鶏約90%、豚は約65%で、1戸当たりの飼養頭羽数が多く、大規模経営に移行していることが分かる。中小規模農家の廃業の増加は、経営者の高齢化・後継者不足、飼料価格の高騰などが原因とされる<sup>7)</sup>。

この畜産業の大規模経営への移行は全国的な動向であり、排せつ物の農地還元や野外貯留を由来とする悪臭苦情の発生率が上昇傾向にあると報告されている<sup>8)</sup>。そこで、今後の悪臭苦情の変化と対策に役立てるために本県のこれまでの中小規模経営における悪臭

実態について取りまとめを行った。

養豚業は1984年~1993年に調査した13事業所の計23検体を、養鶏業は11事業所の計22検体(1986年~1997年)を、養牛業は6事業所の計8検体(1991年~1999年)についてまとめた。これらはいずれも畜舎内や敷地境界での採取試料であり、臭気強度は現地における判定結果である。それぞれの業種の臭気について、何が主要な悪臭物質であるか、その臭気成分の強さは現場で感知された臭気の強さを示しているか検討した。悪臭物質の濃度と臭気強度の関係から推定される「成分別推定臭気強度」と、現地における「嗅覚パネルによる平均臭気強度」の関係について、養豚業を図1に、養鶏業を図2に、養牛業を図3に示した。なお、検出下限値未満となった物質については、検出下限値の濃度に対応する臭気強度をプロットした。採取時間5分以内という捕集量の制約とブランク値など分析条件の原因により、検出下限値の高い物質もみられる。従って、主要臭気成分については、悪臭防止法に定める敷地境界線における規制基準値の臭気強度2.5~3.5に相当する物質濃度に対して、適否判定のできる濃度レベル以上を評価対象とする。

養豚業では、低級脂肪酸、特にノルマル酪酸が主成分で、その推定臭気強度が現地判定の臭気強度に対応している濃度レベルであることを示した。養鶏業の場合は、アンモニアが主要成分である。また、ノルマル酪酸も高濃度の場合がみられるが、現地判定の臭気強度とノルマル酪酸の推定臭気強度との一致性は低かった。一方、養牛業では臭気強度の大きな事例が少なく、特徴的な悪臭成分を見いだすことはできなかった。以上の結果より、畜産業において苦情の発生する強い悪臭に対しては、低級脂肪酸やアンモニア等の特定悪臭物質の濃度による評価が可能であった。

### 3.2 業種別の臭気排出量

畜産業以外に島根県で臭気発生源となる主な業種について、過去の臭気発生源を含め、排ガス流量が明確な施設を対象として業種別のトータルO.E.Rを表1に示した。トータルO.E.Rは、嗅覚測定法により測定した臭気濃度に排出流量(m<sup>3</sup>/分)を乗じた臭気排出量のトータル値であり、言い換えれば、1分間に排出された臭気が拡散し臭気を感じなくなるまで希釈された容積を示す。表1-1の益田市のビスコースレーヨン製造するレーヨン工場については、原料パルプ(セルロース)との反応に使用した二硫化炭素と副反応で生成する硫化水素の2成分が主要な臭気成分である。そこで臭気濃度については、発生源が多数に及んでいることから嗅覚測定法によらず、物質濃度とニオイの閾値から推定した。なお、硫化水素と二硫化炭素

との複合臭気の評価と閾値については後述する。

表 1-2 に示した 6 業種の臭気濃度については嗅覚測定法による測定値である。水産加工業、魚肥製造業および魚腸骨処理業のトータル O.E.R は、魚肥製造工程のドライヤー臭気の臭気排出量であり、いずれの事業所もその後に廃業している。

最も大規模の臭気発生源はレーヨン工場（9 施設のトータル O.E.R :  $1.1 \times 10^7$ ）で、2 番目は江津市の溶解パルプ工場（5 施設のトータル O.E.R :  $6.9 \times 10^6$ ）、3 番目は浜田市にあった缶詰製造の 2 工場にトータル

O.E.R は  $10^6$  のオーダーであった。これらの工場ではディスクドライヤーからの臭気について脱臭対策を講じていなかったため、燃焼脱臭施設を有する魚肥製造業および魚腸骨処理業に比較して大きかった。出雲市のし尿処理場では、し尿野留槽等の強臭気と消化槽等の弱臭気の混合臭気に対し、アルカリ洗浄法による脱臭対策にも拘わらずトータル O.E.R が  $10^6$  のオーダーと大きな値を示した。

以上のように、臭気成分の違う業種や、未知成分を含み複数の臭気成分による複合作用のある業種について

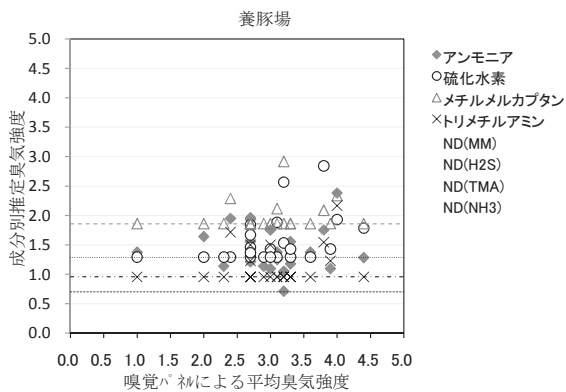


図 1 a 養豚業における主要臭気成分の評価（特定悪臭 4 物質）

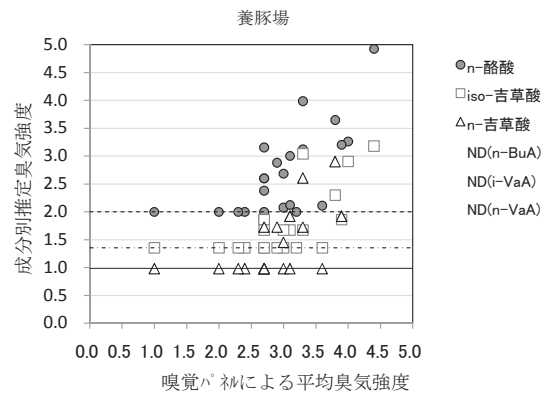


図 1 b 養豚業における主要臭気成分の評価（低級脂肪酸類）

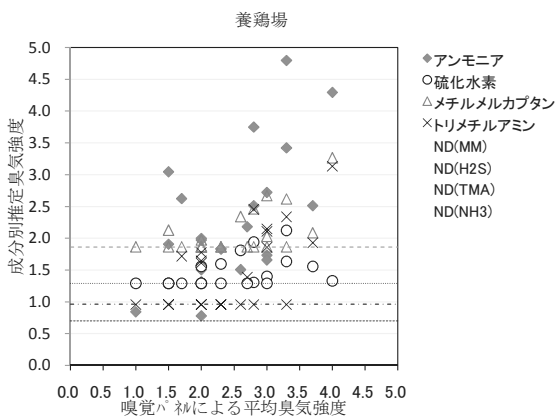


図 2 a 養鶏業における主要臭気成分の評価（特定悪臭 4 物質）

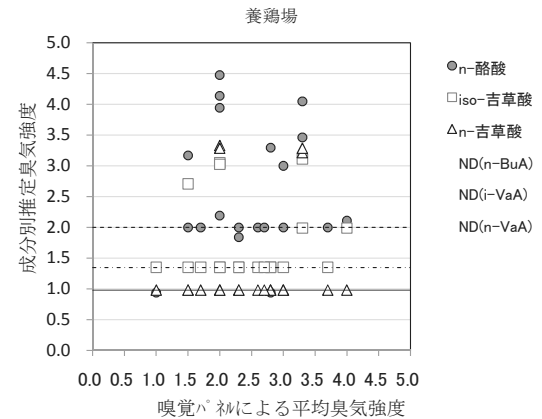


図 2 b 養鶏業における主要臭気成分の評価（低級脂肪酸類）

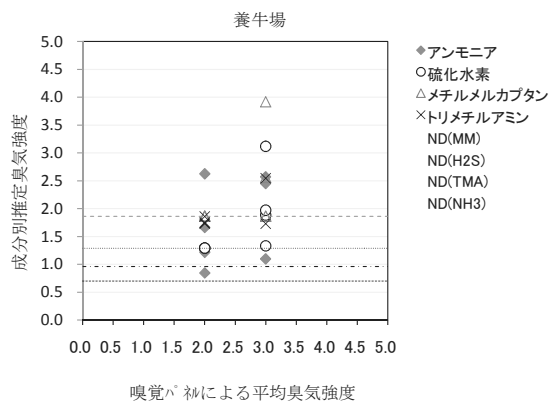


図 3 a 養牛業における主要臭気成分の評価（特定悪臭 4 物質）

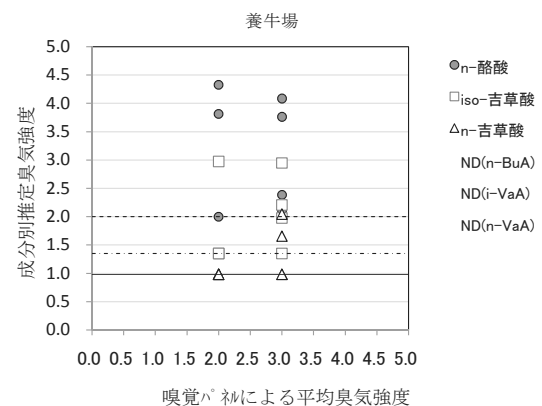


図 3 b 養牛業における主要臭気成分の評価（低級脂肪酸類）

表 1-1 トータルO.E.Rによる業種別臭気排出量

## (1) レーヨン工場における推定値

地点	施設名	H <sub>2</sub> S濃度 ppm	CS <sub>2</sub> 濃度 ppm	成分別臭気濃度		推定臭気濃度	排ガス流量 m <sup>3</sup> /min	臭気排出量 Total OER	脱臭対策
				H <sub>2</sub> S, ppm	CS <sub>2</sub> , ppm				
1	トウ精錬施設	5.12	320	12488	542	12400	210	2.6E+06	アルカリ湿式洗浄
2	精錬施設	2.75	477	6707	808	6700	135	9.0E+05	アルカリ湿式洗浄
3	紡糸施設	2.45	64	5976	108	5970	690	4.1E+06	アルカリ湿式洗浄
4	精錬室内排気R	7.87	46	19195	78	19100	140	2.7E+06	
5	精錬室内排気C	0.19	30	473	50	473	82	3.9E+04	
6	排水処理施設	1.04	39	2537	66	2530	120	3.0E+05	
7	CS <sub>2</sub> 回収施設	-	340	-	576	576	700	4.0E+05	活性炭
8	酸化塔	-	310	-	525	525	19	1.0E+04	S回収
9	焼却炉	-	49	-	83	83	36	3.0E+03	
合計								1.1E+07	

(備考) 閾値 ; H<sub>2</sub>S 0.00041ppm, CS<sub>2</sub> 0.59ppm

表 1-2 トータルO.E.Rによる業種別臭気排出量

## (2) 臭気試験法による測定結果

業種	施設名	臭気濃度	臭気指数	排ガス流量 m <sup>3</sup> /min	臭気排出量 Total OER	脱臭対策	
A 溶解バルブ工場				合計	6.91E+06		
		木釜ブロー	12800	41	17	2.18E+05	
		ブローチェスト	30900	45	62	1.91E+06	
		廃液専焼ボイラー	1730	32	1690	2.92E+06	
		酵母ドライヤー	17300	42	88	1.52E+06	
B し尿処理場		クラリファイヤー	22900	44	15	3.34E+05	水洗浄
		合計			1.88E+06		
		前処理・消化槽	7300	39	190	1.39E+06	アルカリ湿式洗浄
C 廃棄物焼却場		ロータリーキルン	1300	31	380	4.94E+05	燃焼脱臭
		焼却排ガス	73	19	300	2.19E+04	脱臭剤噴霧
D 水産加工業		A缶詰ドライヤー	170000	52	34	5.80E+06	
		H缶詰ドライヤー	98000	50	45	4.41E+06	
E 魚肥製造業		Sミールドライヤー	410	26	160	6.56E+04	燃焼脱臭
		Iミールドライヤー	3100	35	16	4.96E+04	燃焼脱臭
F 魚腸骨処理業		G魚肥ドライヤー	13000	41	52	6.80E+05	燃焼脱臭
		M魚肥ドライヤー	97.5	20	15	1.46E+03	燃焼脱臭

ても、トータルO.E.Rによって臭気の影響を比較することができる。また、排ガス中に測定が難しい低濃度の物質が含まれる燃焼脱臭や、マスクング消臭剤の散布等による悪臭防止対策の効果判定に対して、嗅覚測定法による評価が有効であった。臭気試験法によって脱臭効率を測定した結果を表2に示す。魚肥製造におけるドライヤー臭気に対してはボイラー燃焼による脱臭方法が効果的であり、ほぼ95%以上の脱臭効率を期待できる。一般廃棄物焼却場の燃焼ガスの場合は、処理前の臭気が嫌悪性の低い臭気質でトータルO.E.Rは10<sup>5</sup>のオーダーと小さく、消臭剤噴霧によって10<sup>4</sup>のオーダーに低減された。しかし、し尿処理場の前処理・消化槽の臭気については、脱臭処理前の臭気のトータルO.E.Rが大きく、脱臭方法あるいは脱臭施設の保守管理上に問題があると考えられる。

## 3.3 レーヨン工場周辺の悪臭の実態

レーヨン工場における硫化水素H<sub>2</sub>Sおよび二硫化炭素CS<sub>2</sub>の発生施設(表1-1参照)の位置を図4に示した。臭突から排出されるこれらのガス成分による工場周辺への影響をみるために、プルーム式による大気拡散式によって濃度分布を調べた。気象パラメータ、評価時間等の計算条件、およびCS<sub>2</sub>についての解析結果は既報に示している<sup>9)</sup>。排出量は酸化塔と焼却炉を除く7施設の1985年のデータを使い、風向別の拡散計算により最大値となった地点を図4の100mメッシュ座標で表した。H<sub>2</sub>Sについては、B0地点(風向N、0.003ppm)、C2地点(風向NW、0.008ppm)およびE7地点(風向W、0.005ppm)が高濃度となる。二硫化炭素CS<sub>2</sub>については、C3地点(風向N、0.45ppm)、C2地点(風向NW、0.42ppm)、E7地点(風向SW、

表2 臭気試験法による脱臭効率の測定

脱臭方法	施設名	Total OER	脱臭効率		
			処理前	処理後	
燃焼脱臭(ボイラー)	Sミール	ドライヤー	1.47E+07	6.56E+04	99.6
燃焼脱臭(ボイラー)	Iミール	ドライヤー	8.03E+05	4.96E+04	93.8
燃焼脱臭	M魚肥	ドライヤー	1.46E+05	1.46E+03	99.0
アルカリ洗浄	I衛生処理場	前処理・消化槽	8.36E+06	1.39E+06	83.4
消臭剤噴霧	M廃棄物焼却場	焼却炉	1.23E+05	2.19E+04	82.2

表3 レーヨン工場における臭気濃度に対する臭気成分の寄与

試料名	物質濃度C ppm		臭気測定		物質濃度/臭気濃度	
	H <sub>2</sub> S	CS <sub>2</sub>	臭気濃度Y	臭気指数Z	C(H <sub>2</sub> S)/Y	C(CS <sub>2</sub> )/Y
精錬施設	7.17	1050	3100	35	0.0023	0.34
紡糸施設	29.3	1210	13000	41	0.0023	0.09
環境	0.062	1.14	30	15	0.0021	0.04

表4 溶解パルプ製造工場における臭気発生場所

施設名	現場臭気判定		臭気質
	場所	臭気強度	
木釜ブロー	建屋内	4	いわゆる“〇〇のニオイ”
ブローチェスト・エバボレータ	建屋外	3	いわゆる“〇〇のニオイ”
洗浄施設	建屋内	4	いわゆる“〇〇のニオイ”
酵母発酵室	建屋内	5	不快なニオイ
メタン発酵	建屋外	1	あまいニオイ
クラリファイヤー	建屋外	2	硫化水素臭
チップヤード・パーク処理	建屋外	2	木材のニオイ

注) 〇〇は企業名で呼ばれる

0.37ppm)、C 7 地点(風向S、0.55ppm)で高濃度である。この拡散計算の条件下ではH<sub>2</sub>S濃度が0.02ppm(臭気強度2.5に相当)を超えることはなかった<sup>10)</sup>。益田市は大気中のH<sub>2</sub>S濃度を常時監視するために、図4に示す2地点に酢酸鉛テープ式光透過法H<sub>2</sub>Sモニターを設置している。大気安定度D、風速2m/secの気象条件のとき、H<sub>2</sub>SモニターB地点でH<sub>2</sub>S 0.02ppmを超えることが分かった。

このH<sub>2</sub>Sモニターの採取時間は30分間で、悪臭防止法における試料ガス採気時間5分間(試料採取袋では30秒以内)に比べて長い公定法に採用されていないが、高濃度の発生状況の把握に役立っている。1986年1月～3月の各月の脱臭装置整備日にはH<sub>2</sub>SモニターBで敷地境界基準0.025ppmを超える高濃度となっており、大気への直接放出が原因と考えられた<sup>11)</sup>。

H<sub>2</sub>SとCS<sub>2</sub>の混合臭気において、複合臭気としての臭気濃度に対する各成分の寄与を調べた。H<sub>2</sub>SとCS<sub>2</sub>の濃度比の異なる3試料(精錬施設、紡糸施設、敷地境界)の成分濃度Cと臭気濃度Yの測定結果(1985年)を表3に示す。H<sub>2</sub>Sの場合には3試料のC/Y値が0.0023とほぼ一致しており、レーヨン工場における臭気濃度は、H<sub>2</sub>S濃度によって決定されていることが判明した。しかし、この値はH<sub>2</sub>Sの臭袋法の閾値0.00041ppmに比べ大きく、CS<sub>2</sub>が影響している可能性もある。一方、CS<sub>2</sub>については閾値が不明であったことから、CS<sub>2</sub>試薬を使いポリエステルバッグ内に調製した原臭気について嗅覚測定法を行い、CS<sub>2</sub>閾値として0.59ppmを得た。

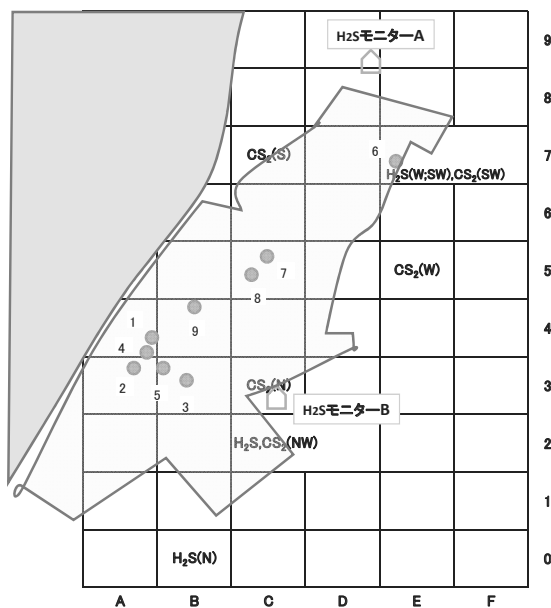


図4 レーヨン工場周辺における硫化水素および二硫化炭素の風向別の高濃度地点 ( )内は風向を示す

3試料のCS<sub>2</sub>のC/Y値はいずれもCS<sub>2</sub>閾値0.59ppmより小さく、CS<sub>2</sub>濃度は臭気濃度に影響しなかったと考えられる。また、上記の排出ガス2試料について、H<sub>2</sub>S濃度から推定される臭気強度と嗅覚パネルの判定した臭気強度との関係を見ると、精錬施設からの臭気の場合に悪臭防止法の基準値設定に関わるH<sub>2</sub>Sの関係式とほぼ一致した。以上の結果より、レーヨン工場周辺ではH<sub>2</sub>SとCS<sub>2</sub>が高濃度となる場合があるが、臭気については複合臭気としての相乗作用はみられず、H<sub>2</sub>S濃度によって評価できることが示された<sup>12)</sup>。

### 3.4 溶解パルプ製造工場周辺の悪臭の実態

2番目にトータルO.E.Rの多かったパルプ工場では亜硫酸パルプ(SP)法により溶解パルプを製造しており、クラフトパルプ工場にみられる硫黄化合物系の強い臭気は発生しない。工場内で感知された臭気の強さや臭気質を表4に示す。また、臭気発生箇所7施設について、嗅覚測定法で測定した臭気指数、主要な臭気成分名およびその推定臭気指数を図5に示した。当該工場に特徴的な臭気質の発生源は、木釜ブロー、ブローチェストおよび洗浄施設であり、これらの施設の臭気指数については、嗅覚測定法による測定値の方が臭気成分の推定臭気指数より大きい値を示した。測定した臭気成分によって全体の臭気濃度を示すことのできた施設は、廃液専焼ボイラーとクラリファイヤーの2施設であった。したがって、パルプ臭気には特定悪臭指定質以外の臭気成分が含まれ、複合臭気としての影響も推定されることから、嗅覚測定法による評価の必要な業種であることが分かった。

表5 業種別の臭気濃度、臭気強度、臭気指数との関係

業種	施設	臭気濃度 (x)と臭気強度(y)との関係	臭気強度(O.I.)に対応する臭気指数		
			OI 2.5	OI 3.0	OI 3.5
レーヨン製造	精練施設、紡糸施設	$y = 1.161\text{Log}(x) + 1.281$ $R^2 = 0.951$	11.5	16.5	21.5
溶解パルプ製造	ブローチェスト、木釜ブロー、洗浄施設	$y = 1.382\text{Log}(x) + 0.902$ $R^2 = 0.835$	14.6	19.6	24.6
し尿処理	前処理・消化槽	$y = 1.437\text{Log}(x) + 0.500$ $R^2 = 0.936$	18.4	23.4	28.4
食品加工	乳製品、米飯加工、漬物製造	$y = 1.658\text{Log}(x) + 0.867$ $R^2 = 0.715$	14.1	19.1	24.1
水産加工	缶詰工場ドライヤー	$y = 1.732\text{Log}(x) + 0.725$ $R^2 = 0.865$	15.4	20.4	25.4
魚肥製造	ドライヤー	$y = 1.363\text{Log}(x) + 1.054$ $R^2 = 0.696$	13.1	18.1	23.1
魚腸骨処理	ドライヤー	$y = 1.418\text{Log}(x) + 1.609$ $R^2 = 0.839$	7.4	12.4	17.4
化成場	クッカー、ホットウェルタンク	$y = 1.055\text{Log}(x) + 1.422$ $R^2 = 0.521$	10.5	15.5	20.5
オガライト炭製造	炭窯排ガス	$y = 1.080\text{Log}(x) + 0.850$ $R^2 = 0.980$	16.2	21.2	26.2
燃焼排ガス	パルプ製造、ミール製造、廃棄物焼却	$y = 1.759\text{Log}(x) + 0.522$ $R^2 = 0.688$	17.3	22.3	27.3
平均値			13.5	18.5	23.5

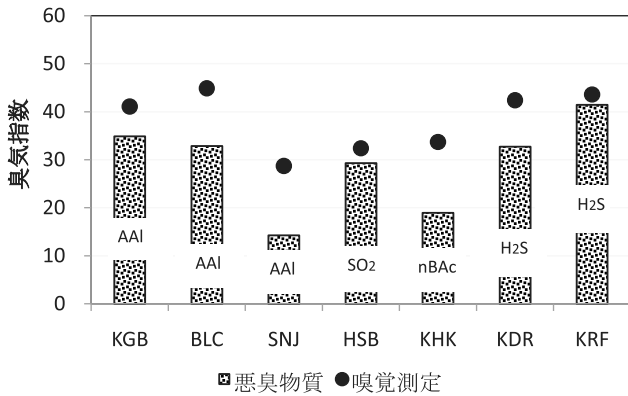


図5 溶解パルプ工場における臭気指数と主な臭気成分  
 KGB: 木釜ブロー, BLC:ブローチェスト, SNJ:洗浄施設, HSB: 廃液専焼ボイラー  
 KHK: 酵母発酵室, KDR 酵母ドライヤー, KRF: クラリファイヤー  
 アセトアルデヒドAAI, 二酸化硫黄SO<sub>2</sub>, n-酪酸nBAC, 硫化水素H<sub>2</sub>S

表6 特定悪臭物質の複合臭気への寄与

業種	工場又は施設	NH <sub>3</sub>	TMA	H <sub>2</sub> S	MM	DMS	DMDS	AAI	nBAC	i-VAc	n-VAc
し尿処理場	前処理施設			◎	△						
	排水処理			◎	△			+			
	キルン出口				◎			◎			
食品加工	乳製品	+		◎	○						
	米飯加工			○	◎	+			□	□	◎
	漬物製造			△	◎		+				
	水産加工	A 缶詰			○	△	◎		○		+
化成場	H 缶詰			◎	+	○		□			
	S ミール			◎	△	□		□			
	I ミール			◎	△	○		□			
	M 魚肥			◎	△	◎		○	△	△	+
	油温式クッカー			□	○	◎		△	△	△	+
	プレス			○	○	◎		△	+	+	
	ホットウェルタンク			+	○	◎		△			

記号分類 臭気指数(嗅覚測定法)に対する悪臭物質別の推定臭気指数の比について区分した階級  
 ◎: 0.9以上, ○: 0.8~0.9, □: 0.7~0.8, △: 0.6~0.7, +: 0.5~0.6

閾値 アンモニア(NH<sub>3</sub>) 1.5ppm、トリメチルアミン(TMA) 0.0001ppm、  
 硫化水素(H<sub>2</sub>S) 0.00041ppm、  
 メチルメルカプタン(MM) 0.00007ppm、  
 硫化メチル(DMS) 0.003ppm、  
 二硫化メチル(DMDS) 0.0022ppm、  
 アセトアルデヒド(AAI) 0.0015ppm、  
 n-酪酸(nBAC) 0.00019ppm、i-吉草酸(i-Vac) 0.000078ppm、  
 n-吉草酸(n-VAc) 0.000037ppm、

### 3.5 業種別にみた臭気指数と臭気強度との関係および主要な臭気成分

悪臭防止法では嗅覚測定法の導入にあたっては、特定悪臭物質の濃度規制と同様に臭気強度2.5~3.5に対応する臭気指数の設定が必要であり、敷地境界線における規制基準の臭気強度2.5に対応する臭気指数の範囲は、10~15とすることが適当とされている。そこで、本県の主な悪臭発生業種における臭気指数と臭気強度との関係について調査を行った。臭気濃度と臭気強度との回帰式と、その回帰式から得られる臭気強度2.5~3.5に対応する臭気指数を表5に示した。臭気強度2.5に対応する全業種の平均臭気指数は13.5となったが、業種間で違いがみられ、魚腸骨処理場や化成場の臭気では小さく、これらの臭気は低濃度であっても強いニオイとして感知される。これらの調査結果をもとに、本県の指導指針において、第1種地域における敷地境界線の指導基準値を臭気指数10とした。条例、指導要綱、指導指針、指導基準によって嗅覚測定法を採用している他の地方公共団体においても、臭気指数10(または臭気濃度10)に設定しているところが多い。

臭気指数の規制基準の導入は、特定悪臭物質の規制基準では環境保全が困難な場合に代えて行うものであり、機器分析法による特定悪臭物質の測定と比べどちらが適当であるか把握する必要がある。臭気強度2.5に対応する臭気指数については業種間に違いがみられたことから、業種別に、複合臭気に対する特定悪臭物質の寄与を調べた。嗅覚測定法で測定した臭気指数に対する特定悪臭物質の推定臭気指数の比を求め、特定悪臭物質の複合臭気への寄与について表6に示した。水産加工: トリメチルアミンとメチルメルカプタン、食品加工: メチルメルカプタン、し尿処理場: 硫化水素、化成場: メチルメルカプタンについては臭気指数の比が0.9以上を示し、これらの業種では、特定悪臭物質の濃度によって評価できることが分かった。

しかし、同業種であっても施設や原料の違いによっ

表7 魚肥製造工程のドライヤーから臭気排出量の原単位

工場名	排ガス流量 m <sup>3</sup> /min	原料 ton/hr	悪臭物質排出量の原単位					臭気排出量の原単位	
			NH <sub>3</sub> ml/kg	TMA ml/kg	H <sub>2</sub> S ml/kg	MM ml/kg	AAI ml/kg	O.E.R 臭気濃度/min	原単位 O.E.R/kg
A 缶詰	34	3.1	1.2	2.2	0.72	2.3	44	5.8E+06	1.1E+05
H 缶詰	43	5.0	6.2	2.6	0.19	0.77	5.2	4.2E+06	5.1E+04
S ミール	150	13	32	100	0.86	0.30	4.1	1.5E+07	7.1E+04
I ミール	11	8.8	2.2	12	0.05	0.05	0.32	8.0E+05	5.5E+03
M 魚肥	13	0.6	180	28	1.5	2.7	40	9.0E+05	9.0E+04

て、主要な臭気成分が異なる場合があることを考慮しておく必要がある。過去に広範囲・長期間に渡り悪臭苦情のあった代表的な悪臭公害は、缶詰工場、ミール工場、魚腸骨処理場からの臭気であった。缶詰工場の場合に主な悪臭発生源は10施設あり、その主要臭気成分はトリメチルアミンとメチルメルカプタンであった<sup>13)</sup>。魚肥製造工程の原料について、AとHの缶詰工場ではサバ・イワシの頭・尾・内蔵を、SとIのミール工場ではイワシ全部を使用しており、いずれも鮮度が高い。しかし、Mの魚腸骨処理場では魚店から出る廃棄物を使用しており、原料は腐敗の進行している状況にある。原料使用量あたりの特定悪臭物質の排出量原単位について表7に示す。なお、乾燥方式は、缶詰工場とミール工場では間接加熱式のディスクドライヤーを、魚腸骨処理場では直火式のロータリーキルンを使

用していた。トリメチルアミンの原単位は、魚体全部を原料とするミール工場がアラ部分を処理する缶詰工場より大きく、トリメチルアミンは鮮度低下の指標<sup>14)</sup>ではあるが、この場合は魚の部位の影響と考えられた。腐敗の影響については、魚腸骨の処理場で、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素の原単位が大きい結果となって現れている<sup>15)</sup>。

### 3.6 不快感の評価

特定悪臭物質の規制基準は、悪臭の強さと物質濃度との関係を基礎としており、その悪臭の強さ（6段階臭気強度表示法）は不快感（9段階不快度表示法）との関係より設定されている。したがって、特定悪臭物質の濃度や臭気指数のほか“不快感”も悪臭評価のパラメータのひとつで、複合臭気の不快感が臭気に含まれる特定悪臭物質のもつ不快感と大きく異なったオガライト炭製造における調査事例を示す。オガライト炭製造はおがくずを原料に、炭窯に空気を遮断し“炭化工程”約4日間、空気を入れた“ねらし工程”1日、冷却・取り出し1日、計6日を要する。そこで、炭化工程における開始時（S）、中間時（M）、終了時（E）の臭気について、臭気成分濃度と臭気指数の測定および臭気強度・不快感の判定を行った。さらに、中間時の臭気試料について、アセトアルデヒド検知管を通すことによってアルデヒド類を除去し、この処理前後の不快感の違いを調べた。

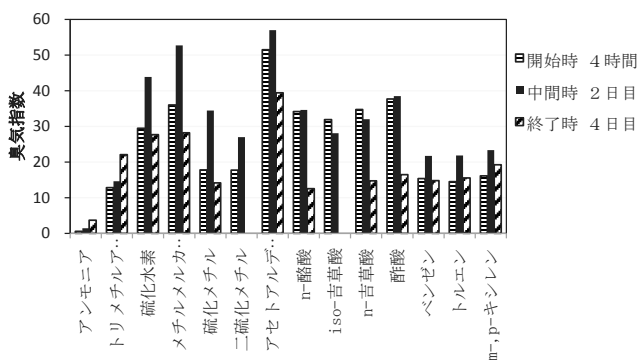


図6 オガライト炭製造排ガス中の悪臭物質別推定臭気指数

炭化工程の経過時間別に臭気成分の推定臭気指数を図6に示した。硫黄系化合物と炭化水素類は中間時に

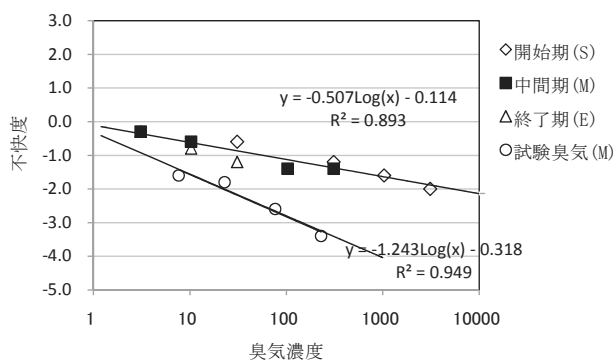


図7 オガライト炭製造排ガスの臭気濃度と不快度との関係

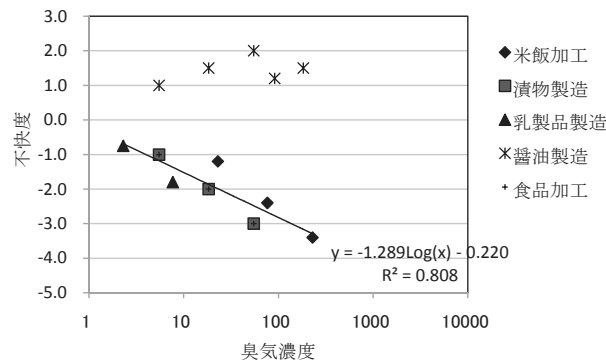


図8 食品加工における臭気濃度と不快度との関係

高濃度であり、アルデヒドと低級脂肪酸・酢酸は開始時と中間時に高濃度となった。開始時と中間時は共に、臭気濃度 $3.1 \times 10^6$  (臭気指数65) と高濃度で、他の業種と比較して最も高い値であった。この中間時の試料をアセトアルデヒド検知管に通した試験臭気 (M) ではアルデヒド類・ケトン類が除去され、炭化水素類も坦体のモレキュラーシーブに吸着して低濃度となった。また、硫化メチル・二硫化メチルも低濃度となったが、硫化水素とメチルメルカプタンの濃度は同じ値を示した。臭気濃度と不快度との関係は、図7に示すとおり、炭化工程の経過時間に影響されずに同じであったが、

表8 臭気質試験に使用した臭気の調製条件

試料名	臭気成分の調製臭気強度				臭気強度判定結果
	TMA	MM	H <sub>2</sub> S	AAI	
① TMA	3	-	-	-	3.0
② MM	-	3	-	-	3.2
③ TMA+MM	2.5	2.5	-	-	3.0
④ TMA+MM+H <sub>2</sub> S	3	2.5	2.5	-	4.2
⑤ TMA+AAI	2.5	-	-	2.1	2.3

(備考) トリメチルアミンTMA : O.I 3 (0.019ppm) TMA : O.I 2.5(0.0052ppm)  
 メチルメルカプタンMM : O.I. 3 (0.0041ppm) MM : O.I. 2.5(0.0016ppm)  
 硫化水素H<sub>2</sub>S : O.I. 2.5(0.019ppm) アセトアルデヒドAAI : O.I. 2.1(12ppm)

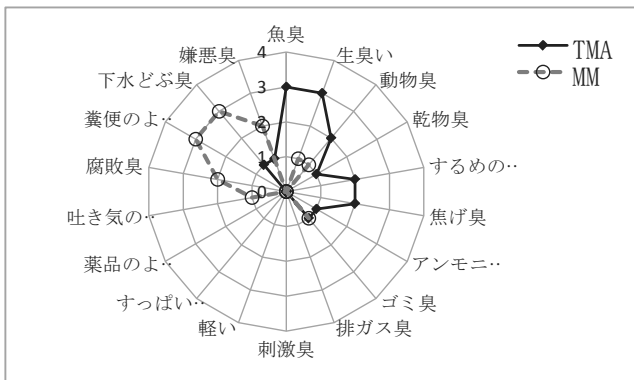


図9a 単一臭気において選択された臭気質用語 (TMA、MM)

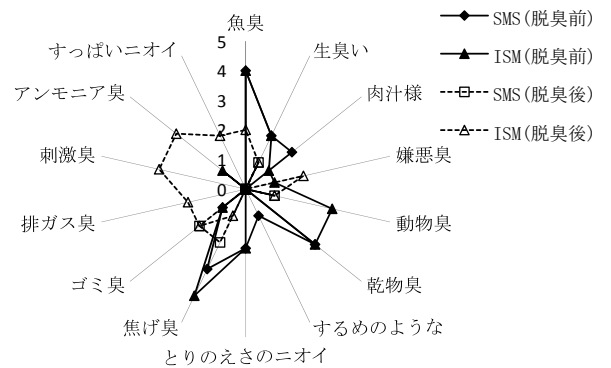


図10 ミール工場ドライヤー臭気の脱臭効果

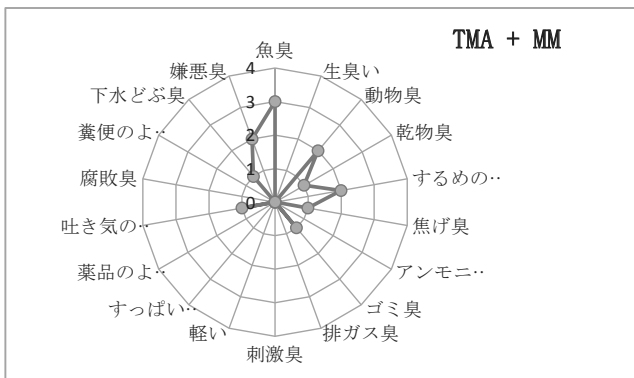


図9b TMAとMMの混合臭気において選択された臭気質用語

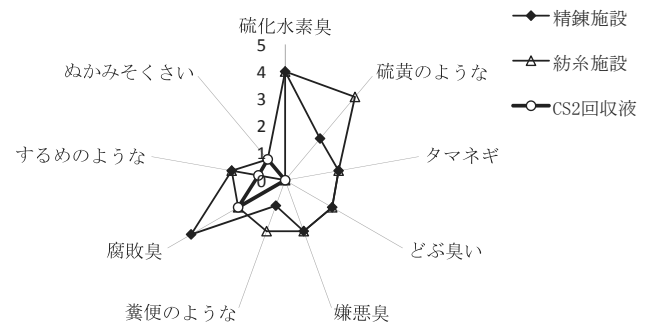


図11 レーヨン工場の臭気質の特徴

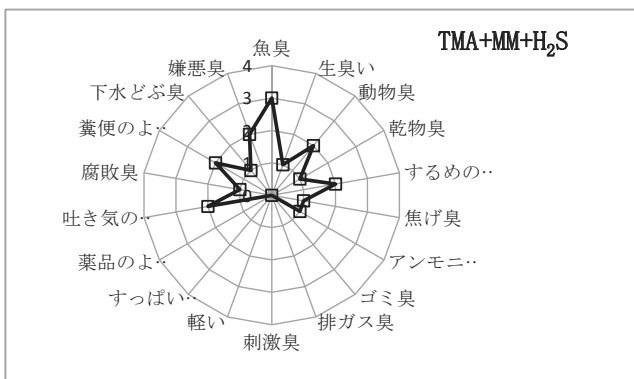


図9c TMA, MM, H<sub>2</sub>Sの3成分混合臭気において選択された臭気質用語

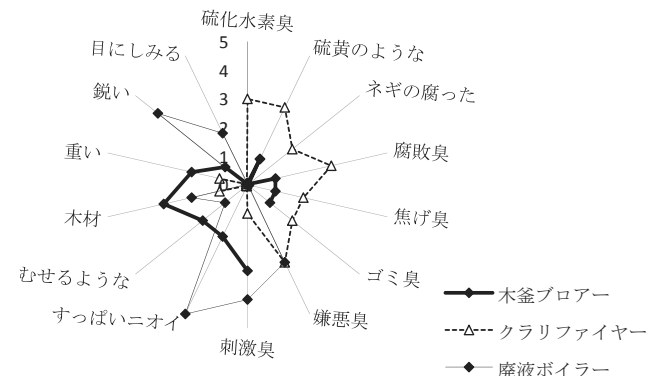


図12 パルプ工場の臭気質の特徴



アルデヒド類や炭化水素類を除去した試料では、同じ臭気濃度に対し不快度が増す結果となった。この処理臭気については硫黄化合物が主要な臭気成分となった食品加工の臭気の場合と同様であったことから（図8を参照）、炭化工程の臭気では高濃度のアルデヒド類や炭化水素類によって不快感を緩和していることが判明した。臭気指数65は他の業種と比較しても高濃度であり、未知成分を含む多数の臭気成分による影響を調べることが課題である。

### 3.7 臭気質による複合臭気の評価

臭気質試験において、パネルの違い等の測定条件が異なっても類似した臭気には同様の用語が選択され、また、臭気成分に対応した用語が選択されたことから、臭気質試験結果の再現性と代表性が確認された。様々な業種の臭気質試験で選択された用語は約35語であり、業種別に特徴的な臭気質を選択することができた<sup>16),17)</sup>。臭気質試験によって明らかになったことを下記に示す。

悪臭苦情の多かった魚肥製造工場の周辺の環境では、臭気強度の変化とともに微弱な“こうばしい”においや“吐き気”を感じるほどの強烈な“嫌悪臭”など臭気質にも変化がみられた。魚肥製造工程における主要な臭気成分の臭気質とそれらの相互作用による臭気質の変化を調べ、住民の感知するニオイと特定悪臭物質による監視調査結果との対応をみるために、表8に示した5種類の単・複合臭気の臭気質について6人の嗅覚パネルにより試験を行った。トリメチルアミンおよびメチルメルカプタンの単一臭気の臭気質レーダーチャートは、図9aに示すように両成分に明確な違いが見られる。しかし、これらの2成分を混合した場合はトリメチルアミンの臭気質の方が優位となった（図9b参照）。更に硫化水素を追加し3成分とすることで、メチルメルカプタンの単一臭気質が復活し、“吐き気のしそうな”臭いが強まった（図9c参照）。したがって、鮮度の悪い原料を処理する魚腸骨処理場周辺で感知される“吐き気”や“嫌悪臭”の臭気原因が、トリメチルアミン、メチルメルカプタン、硫化水素の複合臭気によるものと推定された。ドライヤーの臭気に特徴的な“焦げ臭”にアセトアルデヒドは対応せず、由来成分を推定できなかった。

ミール工場のドライヤー臭気について脱臭前後の臭気質を比較した。図10に示すように脱臭前ではトリメチルアミン単一臭気にはほぼ一致し、さらに“焦げ臭”が特徴的に感知されていた。臭気濃度に関して高い脱臭効率が得られていたが、臭気質については脱臭後になお“魚臭”が感知されており、悪臭対策の難しい面がみられる。硫化水素が主要成分のレーヨン工場につ

いて、臭気質の特徴は図11に示される。二硫化炭素について特徴的な臭気質は選択されず、CS<sub>2</sub>回収溶液の“腐敗臭”は微量に混入している硫化水素の影響と思われる。溶解パルプ工場の木釜ブローアの臭気については、図12の臭気質試験結果からも特定悪臭物質の影響はみられず、この特徴的な臭気質に対して嗅覚測定法が有効と考えられた。

臭気質の特徴をより正確に把握した業種別の臭気質プロファイルを作成するためには、臭気用語の中から評価用語として適切なものを選択し、それらの評価用語に対するスコア付けした官能評価データについて統計解析することが必要である<sup>18)</sup>。

## 4. まとめ

(1) 畜産業では畜舎等の敷地内および敷地境界の臭気について、主要な悪臭物質から推定される「成分別推定臭気強度」と現地における「嗅覚パネルによる平均臭気強度」との関係を調べた。養豚業ではノルマル酪酸等の低級脂肪酸が、養鶏業の場合はアンモニアが主成分であり、苦情の発生する強い悪臭に対する影響調査では、機器測定法によるこれらの特定悪臭物質の測定が必要である。

(2) 島根県における畜産業以外の主な臭気発生源は、三点比較式臭袋法により測定した臭気濃度から算出したトータルO.E.R（臭気排出量）により、益田市のレーヨン工場、江津市の溶解パルプ工場、浜田市の缶詰製造工場（現在、廃業）であった。

(3) レーヨン工場から排出される硫化水素と二硫化炭素の複合臭気について、臭気濃度は硫化水素濃度によって決定されていることが判明した。工場周辺の悪臭監視調査の方法は、大気拡散式による工場周辺の風向別濃度分布図に基づき、高濃度出現地点における硫化水素の濃度測定が適当であることが分かった。

(4) 溶解パルプ製造工場周辺に特徴的な臭気質は、木釜ブローア、ブローチェストおよび洗浄施設が発生源で、未知臭気成分による複合臭気の影響と推定されたことから、嗅覚測定法による評価の必要な業種であることが判明した。

(5) 敷地境界線における規制基準に対する嗅覚測定法の導入にあたっては、特定悪臭物質の濃度規制と同様に臭気強度2.5~3.5に対応する臭気指数の設定が必要であり、本県の主な悪臭発生業種における臭気指数と臭気強度との関係を調べた結果、臭気強度2.5に対応する全業種の平均臭気指数は13.5であった。本県の指導指針作成にあたり、第1種地域における敷地境界線の指導基準値を臭気指数10とした。

(6) 特定悪臭物質の複合臭気に対する寄与につい

て、嗅覚測定法で測定した臭気指数に対する特定悪臭物質の推定臭気指数の比が0.9以上を示した次の業種では、機器分析法による特定悪臭物質の測定によって評価できると考えられた。水産加工：トリメチルアミンとメチルメルカプタン、食品加工：メチルメルカプタン、し尿処理場：硫化水素、化成場：メチルメルカプタン

(7) 同業種であっても施設や原料の違いによって主要な臭気成分が異なる場合があり、魚肥製造工程における原料使用量あたりの特定悪臭物質の排出量原単位を比較すると、腐敗した魚腸骨原料において、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素の原単位が大きかった。

(8) オガライト炭製造の排ガス成分には、硫化水素・メチルメルカプタン等の硫黄系化合物、アルデヒド類・炭化水素類および酢酸・低級脂肪酸類が含まれており、アルデヒド類や炭化水素類を除去すると不快度が増大することから、高濃度のアルデヒド類や炭化水素類は不快感を緩和する効果のあることが示された。臭気指数は他の業種と比較して最も高濃度であり、嗅覚測定法による評価が必要であるとともに、未知の臭気成分の寄与について検討すべき業種である。

(9) 水産加工工場や魚腸骨処理場の周辺地域の悪臭苦情について、住民の感知するニオイと特定悪臭物質による監視調査結果との対応をみるために、6人の嗅覚パネルによって5種類の単・複合臭気を調製しその臭気質を調べた。鮮度の悪い原料を処理する魚腸骨処理場周辺で感知される“吐き気”や“嫌悪臭”の臭気原因が、トリメチルアミン、メチルメルカプタン、硫化水素の複合臭気によるものと推定され、臭気質の評価からもこれらの成分によるモニタリングの妥当性が示された。しかし、ドライヤー臭気の特徴の“焦げ臭”の由来を同定するには至らなかった。また、臭気質試験によってレーヨン工場とパルプ工場の臭気質の特徴を把握した。

## 文 献

- 1) 島根県環境保健部環境保全課編：業種別悪臭実態調査結果報告書，(昭和60年3月)
- 2) 島根県環境保健部環境保全課編：悪臭調査報告書(昭和58年度～昭和62年度)，(平成元年3月)
- 3) 島根県環境保健部編：官能試験法による悪臭防止に関する指導指針-三点比較式臭袋法実施マニュアル，(平成元年8月)
- 4) 悪臭法令研究会編：ハンドブック 悪臭防止法四訂版，ぎょうせい
- 5) (財)日本環境衛生センター：悪臭物質の測定等に関する研究(昭和54年度環境庁委託研究報告書)，(昭和55年3月)
- 6) 環境省環境管理局大気生活環境室編：嗅覚測定法マニュアル，(社)臭気対策研究協会
- 7) 農林省島根統計調査事務所編：島根農林水産統計年報，島根農林統計協会
- 8) 黒田和孝：畜産経営における悪臭問題の現状と課題，*におい・かおり環境学会誌*，40，212-220(2009)
- 9) 多田納力、山崎三美紀雄、田中文夫、中尾允、斎藤孝一：レーヨン工場からの悪臭(二硫化炭素について)，*島根衛公研所報*，25，31-35(1983)
- 10) 多田納力、山口幸祐、田中文夫、中尾允、五明田：ビスコースレーヨン工場における悪臭の評価，第13回環境保全・公害防止研究発表会講演集(環境庁)，48-49(1986)
- 11) 多田納力、山口幸祐、田中文夫、中尾允：ビスコースレーヨン工場における悪臭の評価(第3報)，第27回大気汚染学会講演要旨集，406(1986)
- 12) 多田納力、山口幸祐、田中文夫、中尾允：ビスコースレーヨン工場における悪臭の評価(第2報)，第26回大気汚染学会講演要旨集，391(1985)
- 13) 多田納力、橘親男、田中文夫、中尾允、斎藤孝一：水産加工・魚肥製造業からの複合臭気の解析，*島根衛公研所報*，24，38-41(1982)
- 14) 日本水産学会編：魚の品質 水産学シリーズ4，恒星社厚生閣(1974)
- 15) 福山丈二、本田淳裕：悪臭の研究，7，39(1979)
- 16) 多田納力、山口幸祐、田中文夫、中尾允：臭気質による悪臭の評価，第29回大気汚染学会講演要旨集，530-531(1988)
- 17) 多田納力：臭気質による悪臭の評価，第30回大気汚染学会講演要旨集，155-156(1989)
- 18) 中田勇二、下田満哉、箆島豊：ごま油フレーバの官能評価用語および評価データの多変量解析，*日本食品科学工学会誌*，44，848-854(1997)

# **Evaluation study of interactions between odor causing substances - An appropriate regulation method for each type of industry -**

**Tsutomu TATANO**

We examined whether it was appropriate for a variety of industries to select which method of regulation for offensive odor substances and the regulation method using the odor-index with an olfactory sensory test, respectively in understanding the actual odor situation and in promoting odor prevention measures.

It turned out that that each type of industry showed the following odor compounds were responsible for the offensive odor substances in the regulation method. The hog raising farms: short chain fatty acids (ex. n-butyric acid), the poultry farms: ammonia, the marine products processing industry: trimethylamine and methyl mercaptan, the food processing plants and the rendering plants: methyl mercaptan, and the raw sewage treatment plants: hydrogen sulfide. The causative substance of odor at rayon factories was hydrogen sulfide, and the high concentration point around the factory was presumed to be the concentration distribution from specific atmospheric diffusion and wind direction.

The main odor outbreak sources in the sulfite pulp manufacturing industry were the following three facilities, the cooking pot, the blow chest, and the washer, and it was estimated that the odor components were acetaldehyde and some unknown materials. So, it was thought necessary to observe the interaction of the odor from those compounds with the odor-index in the regulation method.

Many kinds of odorous compounds were contained in the exhaust gas of the sawdust charcoal manufacturing plant with a high odor-index value, and the mixture of hydrocarbons, including acetaldehyde showed an easing of the unpleasantness of the mixture of hydrogen sulfide and methyl mercaptan using the sensory nuisance test. In addition, it was shown by the sensory test for odor quality that odor complaints of “nausea” and “the hatred smell” from a neighboring area of a fish meal plant was caused by the interaction of trimethylamine, methyl mercaptan, and hydrogen sulfide.

Key Words: offensive odor substances, olfactory sensory test, triangle odor bag method, odor index, odor concentration, odor intensity, odor nuisance, odor quality, equation of atmospheric diffusion