

悪臭物質に関する調査研究（第6報）

Studies on Offensive Odor Substances (VI)

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

悪臭原因物質を究明するために、獣骨処理、養鶏、養豚、肥飼料製造の4業種について官能試験と並行して機器分析（11物質）調査を実施した。これら測定データの付加モデル、最大値モデルへの適応性について検討した。その結果、臭気濃度と臭気物質濃度との間に対数値で比較的良好な1次の相関が認められたので、各臭気物質は相加的に臭気に寄与しているものと推定された。また、各業種では、悪臭防止法では未規制となっているn-酪酸、i-吉草酸などの低級脂肪酸が主要悪臭原因物質となる場合が多いことが明らかになった。

はじめに

本県では、昭和57年度から3ヶ年計画で、代表的悪臭発生業種を対象に悪臭原因物質求明のための調査を実施した。すでに、当研究センター所報で、悪臭物質に関する調査研究として、硫黄化合物（第1¹⁾、5⁵⁾報）、窒素化合物（第2²⁾報）、低級脂肪酸（第3³⁾報）について各業種の特徴を報告し、また、第4⁴⁾報では、官能試験法による調査結果についても報告した。

今回は、昭和59年度に4業種を対象に、行った三点比較式臭袋法による官能試験結果と同時に実施した機器分析測定結果とを、岡安ら⁶⁾の付加モデル、最大値モデルにあてはめ、業種ごとの主要悪臭原因物質について検討したので報告する。

調査方法

1. 調査対象事業場および調査期間

調査対象事業場の概要は表1のとおりである。調査期間は昭和59年7月～9月である。測定地点は、各事業場の悪臭発生源とし、それぞれ3地点を選定した。

2. 分析項目、サンプリング方法および分析方法

分析項目、サンプリング方法および分析方法は表2のとおりである。なお、バックに採取したサンプルについては、臭気濃度を測定すると同時に低級脂肪酸の分析も行った。

表1 調査対象事業場の概要

業種名	飼育数または処理量
獣骨処理業	肉つき骨7～8t/日、脂身皮等2～3t/日
養鶏業	20,000～25,000羽
養豚業	3,000頭
肥飼料製造業	醬油カス160～200t/日
魚腸骨処理業*	アラ（魚）8t/日、鶏骨2t/日

注）*昭和59年度では調査を行っていない。

表2 分析項目および条件等

分析項目	硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル	トリメチルアミン、アンモニア*	酢酸、プロピオン酸、i,n-酪酸、i,n-吉草酸、i,n-カプロン酸	臭気濃度
サンプリング地点および方法	悪臭発生源真空びん法	悪臭発生源ホウ酸溶液吸収法	悪臭発生源アルカリビーズ法	悪臭発生源（排出口）（トレー）
分析条件等	島津GC -4CM 島津FLS-1 TCEP25%シマライトAW DMCS60～80メッシュ3mmφ×3m	島津GC -7AG 島津FLS-1 ジグリセロール15%、ラテエチレンベンタミン5% NaOH2% クロゾメルブW,AW,DMCS80～100メッシュ、3mmφ×3m	島津GC -4BM 島津FLS-3 PAL-M10%シマライトTPA、30～60メッシュ、3mmφ×1m+クロゾメルブ10I 60～80メッシュ、3mmφ×1m	三点比較式臭袋法（排出口測定法） パネル6名
カラム温度	75℃	70℃	155℃	
注入部温度	130℃	130℃	250℃	
キャリアーガス	60ml/min	50ml/min	40ml/min	
流速	1.07kg/cf	0.5kg/cf	1.0kg/cf	
検出器	FID	FID	FID	
装置	カラム充てん剤に同じ	ガラスビーズ	—	

注）*インドフェノールで測定

* 転出（公害課へ） ** 転出（坂出保健所へ） *** 転出（業務食品課へ） **** 退職（KK伏見製薬へ）

結果および考察

調査を行った4業種の硫黄化合物、窒素化合物の物質濃度および臭気濃度の測定結果は表4-1のとおりであり、低級脂肪酸の測定結果は表4-2のとおりである。なお、全測定項目とも同時サンプリングを心掛けたが、必要分析量の違いにより多少の時間のずれはある。また、低級脂肪酸については現地で直接アルカリビーズに捕集した場合と、一度バックにサンプリングし実験室に持ち帰った後にアルカリビーズに捕集した場合とでは、全体的には大きな差は認められなかった。ただ、獣骨処理業の臭突における試料(№7, 8, 9)では、バックから採取した場合の方がかなり高い値となった。これは、臭突が水洗式のため、サンプリング時の凝縮水が多く、現地でサンプリングしたものは凝縮水の影響でアルカリビーズへの捕集が十分でなかったことと、バック試料では水に溶けていた低級脂肪酸がバック内で再気化したためと思われる。

複合臭を物質濃度から評価する手法として、岡安らは付加モデル、最大値モデルを提案している。その後、規制物質を両モデルにあてはめた報告が散見され、ごく最近、宝来らは規制物質以外に低級脂肪酸を加えて両モデルの適合性について報告しており、いずれも有用性を確認している。

表3は無臭室法による各物質の検知閾値濃度(六段階臭気強度表示法による臭気強度1に対応する濃度)および臭気強度と物質濃度との関係式を示したものである。この検知閾値濃度と実測した各臭気物質濃度とを用いて、(1)式より各物質の推定臭気指数を求め、次に、岡安らの付加モデル(3)式および最大値モデル(4)式から求めた総推定臭気指数、最大推定臭気指数と実測臭気指数との関係および各物質の推定臭気指数などより、各業種における主要悪臭原因物質について検討した。なお、本報では臭気濃度、推定臭気濃度などの対数値を臭気指数とする。

$$\text{推定臭気濃度 } X = C_i / \text{Thi}$$

$$\text{各物質の推定臭気指数 } \log(X) \quad (1)$$

$$\text{総推定臭気指数 } \log(\sum X) \quad (2)$$

$$\text{実測臭気指数と総推定臭気指数との関係式 } \log Y = a \log(\sum X) + b \quad (3)$$

$$\text{実測臭気指数と臭気を構成する各臭気物質のうち最大 } \log Y = a \log(X)_{\max} + b \quad (4)$$

の推定臭気指数との関係式

C_i : 各臭気物質濃度, Thi : 各臭気物質検知閾値濃度, Y : 臭気濃度

表4-1, 4-2の11物質濃度のデータを(3)式の付加モデル, (4)式の最大値モデルにあてはめて求めた総推定臭気指数および最大推定臭気指数と実測臭気指数との関

係を図1-1, 1-2に示した。また、表5は業種別に回帰式を求め整理したものである。なお、低級脂肪酸は、バックサンプルの分析を行っていない場合を除き、官能試験に用いたバックサンプリング試料の分析値を用いた。また、全測定項目のうち分析していないものおよび不検出(ND)については濃度0として処理した。

表3 悪臭物質の検知閾値濃度および臭気強度と物質濃度との関係⁹⁾

物質名	検知閾値濃度	臭気強度(y)と物質濃度(x)との関係式 x:ppb	希釈効果係数(D.E.C)
硫化水素	0.5 ^{ppb}	y=0.950 log x + 1.29	0.89
メチルメルカプタン	0.12	y=1.25 log x + 2.24	1.72
硫化メチル	0.12	y=0.784 log x + 1.71	0.52
二硫化メチル	0.28	y=0.985 log x + 1.55	0.98
トリメチルアミン	0.11	y=0.901 log x + 1.86	0.78
アンモニア	150	y=1.67 log x - 2.63	2.5
酢酸	11 ¹⁰⁾	y=1.77 log x - 0.86	2.7
プロピオン酸	1.7	y=1.46 log x + 0.65	2.0
i-酪酸	1.4	y=1.43 log x + 0.79	2.0
n-酪酸	0.096	y=1.16 log x + 2.18	1.4
i-吉草酸	0.053	y=1.09 log x + 2.39	1.2

注) 酢酸等低級脂肪酸の希釈効果係数は岩崎の方法により算出した。¹²⁾

表4-1 悪臭物質濃度および臭気濃度測定結果

業種名	採取地点	№	硫化水素 H ₂ S	メチルメルカプタン MM	硫化メチル DMS	二硫化メチル DMS ₂	トリメチルアミン TMA	アンモニア NH ₃	臭気濃度
獣骨処理業	蒸製室	1	—	—	—	—	0.002	1.1	1,300
		2	ND	0.0004	0.0011	ND	0.002	1.2	550
		3	ND	0.0006	ND	0.0010	ND	2.1	230
	乾燥室	4	—	—	—	—	0.003	6.7	740
		5	0.0012	0.0002	0.0004	0.0040	0.15	110	1,700
		6	0.009	0.023	—	0.0056	0.19	8.9	9,800
	臭突	7	—	—	—	—	ND	0.9	2,300
		8	0.14	0.022	0.0014	0.0007	ND	0.2	740
		9	1.2	0.083	0.021	—	1.2	26	3,100
養豚業	養豚ハウス	10	0.013	0.0022	0.0010	ND	ND	18	31
		11	0.0012	0.0021	0.0018	0.0071	0.001	63	1,300
	豚舎1	12	0.0023	0.0017	0.0008	ND	0.003	3.7	23
		13	0.0037	0.0017	0.0008	ND	0.002	2.8	17
		14	0.024	0.0031	0.0014	ND	ND	5.8	42
養豚業	豚舎2	15	0.019	0.0044	0.0022	0.0003	0.002	9.5	180
		16	ND	0.0006	0.0008	0.0077	ND	21	980
	養豚ハウス	17	ND	0.0003	0.0040	0.0050	0.003	32	74
		18	0.014	0.0002	0.0001	ND	0.001	1.2	55
養豚業	豚舎1	19	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	23
		20	0.0033	0.0003	0.0002	ND	ND	1.4	42
	豚舎2	21	ND	0.0001	0.0001	ND	ND	2.5	98
肥飼料製造業	製造室	22	ND	0.0002	ND	ND	ND	ND	310
		23	ND	ND	0.0002	ND	ND	ND	1,300
	倉庫	24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	230
		25	ND	0.0001	0.0001	ND	ND	ND	550
	煙突	26	—	—	—	—	0.25	69	550
27	5.4	1.2	0.031	0.032	0.037	9.9	42,000		

単位: ppm
 ND: 硫黄化合物0.0001ppm未満, トリメチルアミン0.001ppm未満, アンモニア0.1ppm未満
 —: 分析していない。

表 4-2 悪臭物質濃度測定結果

業種名	採取地点	No.	酢酸 C ₂	プロピオン酸 C ₃	i-酪酸 i-C ₄	n-酪酸 n-C ₄	i-吉草酸 i-C ₅	n-吉草酸 n-C ₅	i-カプロン酸 i-C ₆	n-カプロン酸 n-C ₆
獣骨処理業	蒸製室	1	140 (—)	28 (—)	9.9 (—)	22 (—)	13 (—)	3.6 (—)	1.7 (—)	5.8 (—)
		2	65 (74)	12 (12)	4.2 (4)	9.1 (6)	4.7 (3)	2.5 (1)	1.7 (ND)	3.7 (2)
		3	52 (52)	13 (10)	6.3 (8)	6.0 (5)	6.3 (6)	0.7 (ND)	ND (ND)	1.8 (ND)
	乾燥室	4	— (690)	— (37)	— (8)	— (21)	— (12)	— (27)	— (3)	— (20)
		5	260 (250)	12 (22)	3.1 (11)	13 (27)	2.2 (22)	2.5 (19)	3.1 (3)	1.6 (25)
		6	9.3 (230)	4.1 (43)	3.0 (68)	7.1 (130)	6.3 (92)	0.5 (16)	0.7 (3)	ND (20)
	臭突	7	180 (2,100)	13 (54)	7.7 (13)	27 (43)	12 (5)	5.2 (13)	6.7 (7)	7.2 (3)
		8	190 (1,400)	13 (34)	12 (43)	32 (39)	17 (12)	6.8 (15)	8.7 (6)	8.3 (4)
		9	ND (41)	ND (3)	ND (1)	ND (2)	ND (1)	ND (3)	ND (1)	ND (1)
養糞処理ハウス	10	420 (84)	180 (52)	42 (16)	92 (25)	39 (18)	17 (11)	6.8 (7)	2.5 (5)	
	11	780 (1,200)	390 (610)	94 (150)	180 (370)	91 (140)	30 (45)	24 (30)	5.3 (7)	
鶏舎1	12	42 (55)	13 (15)	2.4 (2)	5.6 (3)	2.6 (ND)	1.5 (ND)	0.6 (ND)	0.5 (ND)	
	13	27 (34)	7.4 (3)	1.3 (ND)	2.9 (ND)	1.5 (ND)	0.8 (ND)	ND (ND)	ND (ND)	
鶏舎2	14	19 (ND)	5.2 (5)	1.3 (1)	3.0 (ND)	1.6 (ND)	1.1 (ND)	0.7 (ND)	0.7 (ND)	
	15	6.2 (26)	1.3 (ND)	ND (ND)	ND (ND)	0.4 (ND)	ND (ND)	ND (ND)	ND (ND)	
養糞処理ハウス	16	410 (250)	55 (41)	25 (25)	47 (35)	32 (32)	3.2 (3)	1.5 (3)	0.4 (2)	
	17	240 (180)	16 (10)	5.8 (4)	15 (11)	10 (8)	1.3 (3)	1.1 (2)	0.5 (1)	
豚舎1	18	35 (73)	5.8 (4)	1.2 (ND)	1.9 (ND)	1.4 (2)	0.5 (3)	ND (1)	ND (ND)	
	19	7.7 (26)	1.8 (2)	ND (1)	0.9 (ND)	0.7 (2)	ND (3)	ND (1)	0.4 (1)	
豚舎2	20	23 (18)	4.6 (6)	0.8 (1)	3.0 (ND)	1.0 (2)	0.5 (3)	ND (ND)	ND (ND)	
	21	5.9 (11)	2.3 (2)	0.6 (1)	1.6 (ND)	0.7 (ND)	0.5 (ND)	ND (ND)	ND (1)	
肥飼料製造業	製造室	22	87 (44)	ND (ND)	0.5 (1)	ND (ND)	1.3 (2)	ND (2)	ND (ND)	0.7 (1)
		23	180 (140)	4.1 (3)	2.4 (2)	ND (ND)	4.9 (5)	1.2 (1)	0.6 (1)	1.1 (1)
	倉庫	24	90 (110)	0.9 (2)	0.8 (1.0)	ND (ND)	1.3 (3)	ND (1)	ND (ND)	0.4 (1)
		25	120 (67)	0.9 (2)	1.1 (1)	ND (ND)	2.7 (3)	ND (1)	ND (ND)	ND (ND)
	煙突	26	42 (64)	10 (7)	1 (2)	2 (5)	3 (2)	3 (4)	1 (1)	1 (2)
		27	2,800 (2,600)	200 (120)	190 (120)	24 (35)	460 (250)	19 (15)	9 (5)	11 (14)

単位: ppb

ND: ()内はバックサンプル分析値; サンプル量50ℓ (20ℓ)

C₂: 3(8), C₃: 0.8(2), i-C₄: 0.4(1), n-C₄: 0.9(2), i-C₅ ~ n-C₆: 0.4(1) ppb未満

—: 分析していない。

ここで、業種別に付加モデルおよび最大値モデルの適合性について検討してみる。獣骨処理業と肥飼料製造業では、表5からみられるように、付加モデル、最大値モデルとも、よく似た関係が認められた。これらの業種で回帰式の傾きが小さく、切片が大きいの、比較的希釈効果が小さく、検知閾値濃度の低い、硫化水素、トリメチルアミン、i-吉草酸などの推定臭気指数が大きいことや測定値項目以外の臭気物質の影響などによるものと思われる。

養鶏業と養豚業では、付加モデルより最大値モデルの方がやや良い関係式が得られた。養豚業では養鶏業に比べて、付加モデルの回帰式の傾きが小さく、切片が大きくなる傾向が認められた。これは、豚舎での臭気物質濃度が低く、検知閾値濃度の低いi-吉草酸の影響が大きく現れたためと思われる。両業種の両モデルでは、獣骨処理業、肥飼料製造業に比べて、傾きが大きい傾向があり、アンモニアのように希釈効果の大きい物質の寄与が大きいものと思われる。

全体では、図1-1、1-2または表5のとおりであり、両モデルとも、業種別あるいは全業種において、対数値で比較的よい1次の相関が認められた。これらのモデルによる検討によって、臭気を構成している各物質は付加的に臭気に寄与していることが確認できた。また、最大値モデルで、最大推定臭気指数を与える物質としては、n-酪酸、i-吉草酸などの低級脂肪酸が多かった。

次に、各業種の各工程における主要悪臭物質について検討するため、図2に業種別に11物質の推定臭気指数および総推定臭気指数を図示した。図3には昭和58年度の調査結果を図示した。図2、3より、各業種の各工程における主要悪臭物質は次のとおりであった。

獣骨処理業の蒸製室では、n-酪酸、i-吉草酸、乾燥室では、トリメチルアミン、アンモニア、n-酪酸、i-吉草酸、臭突（主に蒸製釜の臭気を吸引し水洗後排出）では、硫化水素、メチルメルカプタン；トリメチルアミン、n-酪酸であった。

養鶏業の糞処理ハウス（ビニールハウスを用いた天日乾燥）では、アンモニア、n-酪酸、i-吉草酸、鶏舎では、濃度はやや低いが、硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニアであった。

養豚業の糞処理ハウス（オガクズを用いた醗酵処理）では、アンモニア、n-酪酸、i-吉草酸、豚舎では、濃度は低いが、硫化水素、アンモニア、i-吉草酸であった。

肥飼料製造業の製造室、倉庫では、ともに、分析項目以外の臭気物質を多く含む原料の醬油カスの臭いが主であり、測定物質中では、濃度は低いがi-吉草酸、煙突

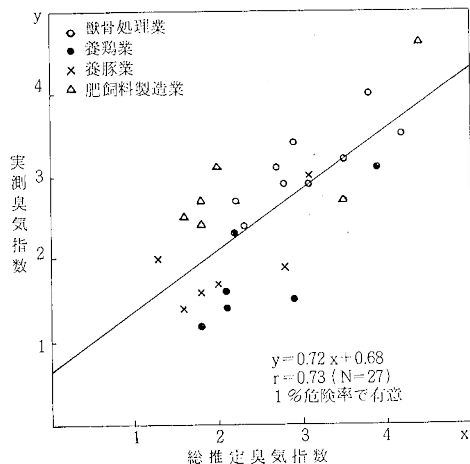


図1-1 付加モデルによる総推定臭気指数と実測臭気指数との関係

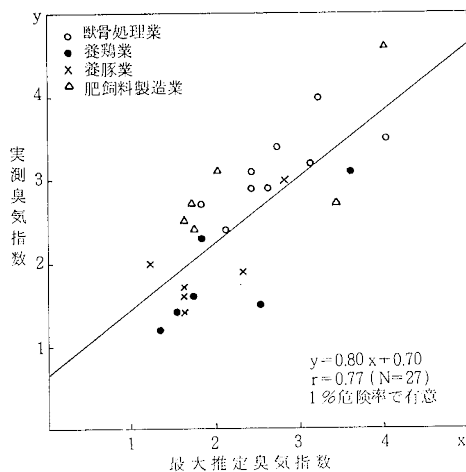


図1-2 最大値モデルによる最大推定臭気指数と実測臭気指数との関係

表5 付加モデル、最大値モデルによる回帰式

業種	付加モデル	最大値モデル	最大値を与える物質名
獣骨処理業	$y = 0.57x + 1.38$ $r = 0.80$ (N=9)	$y = 0.54x + 1.66$ $r = 0.75$ (N=9)	TMA, n-C ₄ , i-C ₅
養鶏業	$y = 0.73x + 0.02$ $r = 0.79$ (N=6)	$y = 0.68x + 0.44$ $r = 0.81$ (N=6)	H ₂ S, TMA, NH ₃ , n-C ₄ , i-C ₅
養豚業	$y = 0.56x + 0.76$ $r = 0.69$ (N=6)	$y = 0.72x + 0.61$ $r = 0.74$ (N=6)	NH ₃ , i-C ₅
肥飼料製造業	$y = 0.57x + 1.57$ $r = 0.80$ (N=6)	$y = 0.61x + 1.54$ $r = 0.77$ (N=6)	H ₂ S, TMA, i-C ₅
全業種	$y = 0.72x + 0.68$ $r = 0.73$ (N=27)	$y = 0.80x + 0.70$ $r = 0.77$ (N=27)	

注) 全業種については両モデルとも1%危険率で有意
y: 実測臭気指数, x: 総推定臭気指数または最大推定臭気指数

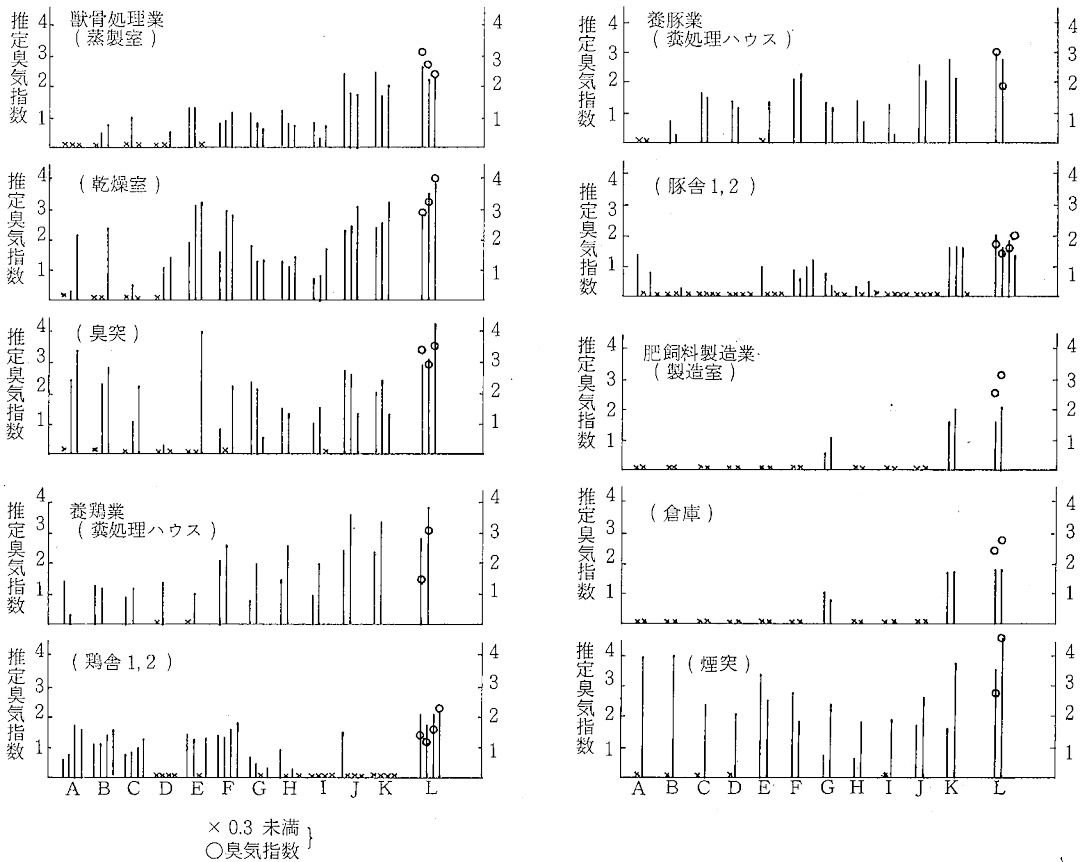


図2 推定臭気指数および総推定臭気指数

(A : H₂S B : MM C : DMS D : DMDS E : TMA)
 (F : NH₃ G : C₂ H : C₃ I : i-C₄ J : n-C₄ K : i-C₅)
 L : Total

(乾燥臭気およびバーナー排ガスを水洗後排出)では、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、i-吉草酸であった。

また、魚腸骨処理業は、昭和59年度では、調査を行っていないが、昭和58年度データから考察すると、クッカー室では、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、n-酪酸、乾燥機室では、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、n-酪酸、i-吉草酸、乾燥機排出ガス水洗用水槽上では、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、n-酪酸であった。

なお、ごく最近、岩崎は、希釈効果の数量化を試み、相対希釈倍数 (R・D・R) や希釈効果係数 (D・E・C) を提案しており (表3)、今後、モデルの適合性を向上させるためには、この希釈効果を反映したモデル式の検討が必要と思われる。

ま と め

代表的悪臭発生業種を対象に三点比較式臭袋法による官能試験と並行して機器分析調査を実施し、これらのデータをもとに、付加モデル、最大値モデルから、臭気濃度と臭気物質濃度との関係について検討し、各業種における主要悪臭原因物質について考察を行い、次の結果を得た。

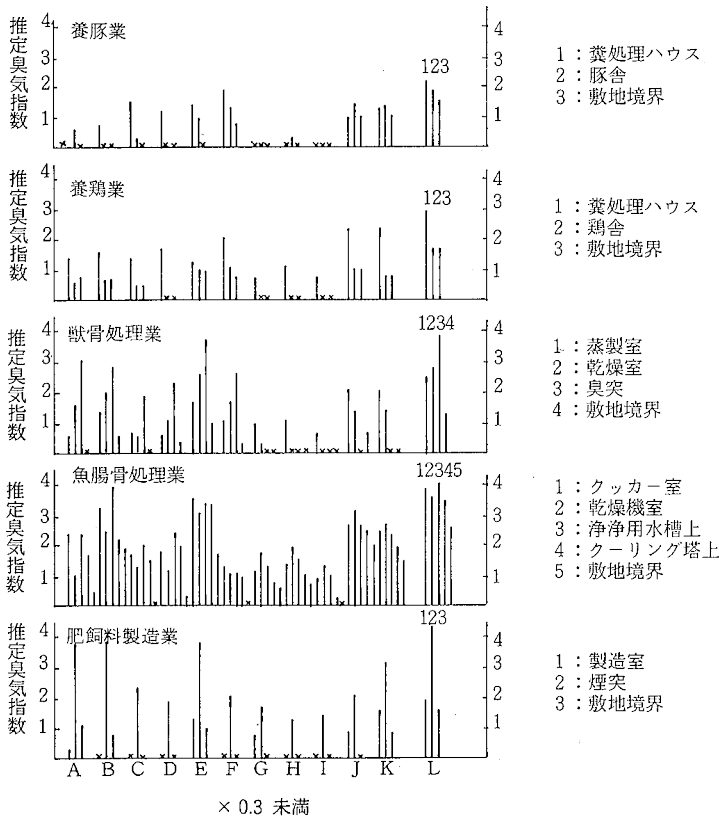
1. 付加モデルでは、実測臭気指数と総推定臭気指数との間に1次の相関が認められることより、一般的に言われているように、各臭気物質の臭気への寄与は相加的であることが確認できた。
2. 獣骨処理業では、硫化水素、トリメチルアミン、n-酪酸、i-吉草酸などが主要悪臭物質であった。
3. 養鶏、養豚業では、硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニア、n-酪酸、i-吉草酸などが主要悪臭物質であった。

4. 肥飼料製造業では、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、i-吉草酸などが主要悪臭物質であった。
5. 魚腸骨処理業では、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、n-酪酸などが主要悪臭物質であった。
6. これら5業種では、n-酪酸、i-吉草酸などの低級脂肪酸が主要悪臭物質となる場合が多いので、現行規制8物質に加えて、低級脂肪酸の機器分析も必要である。

- 3) 久保正弘, 串田光祥, 藤岡博文, 他: 香川県公害研究センター所報, 7, 35 (1982)
- 4) 中野 智, 久保正弘, 串田光祥, 他: 香川県公害研究センター所報, 8, 37 (1983)
- 5) 串田光祥, 久保正弘, 瀬戸義久, 他: 香川県公害研究センター所報, 8, 43 (1983)
- 6) 岡安信二, 永田好男, 長谷川隆, 他: 第20回大気汚染学会講演要旨集, 154 (1979)
- 7) 環境庁大気保全局特殊公害課: 昭和58年度三点比較式臭袋法調査結果, 1 (1984)
- 8) 安藤亮司, 杉本勝臣, 竹下昭二, 他: 静岡県衛生環境センター報告書, 27, 77 (1984)
- 9) 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), 248 (1980)
- 10) 加藤龍夫, 石黒智彦, 重田芳廣: 悪臭の機器測定, 28, 講談社 (1984)
- 11) 宝来俊一, 中内考雄, 長井一文, 他: 第26回大気汚染学会講演要旨集, 390 (1985)
- 12) 岩崎好陽: 第26回大気汚染学会講演要旨集, 210 (1985)

文 献

- 1) 串田光祥, 久保正弘, 瀬戸義久, 他: 香川県公害研究センター所報, 7, 25 (1982)
- 2) 久保正弘, 串田光祥, 藤岡博文, 他: 香川県公害研究センター所報, 7, 31 (1982)



(A : H₂S B : MM C : DMS D : DMDS E : TMA)
 (F : NH₃ G : C₂ H : C₃ I : i-C₄ J : n-C₄ K : i-C₅)
 L : Total

図3 昭和58年度データにおける推定臭気指数および総推定臭気指数