

悪臭物質に関する調査研究 (第5報)

— 硫黄化合物について —

Studies on Offensive Odor Substances (V) (Sulfur Compounds)

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

悪臭原因物質を究明するために、養豚、養鶏、獣骨処理、魚腸骨処理、肥飼料製造の5業種の硫黄化合物について、悪臭発生源および周辺環境で実態調査を実施し、その中で影響力が大きいとみられた規制4物質(硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル)の濃度、臭気強度について検討を行った。その結果、養豚、養鶏業では豚、鶏舎において低濃度ではあるが硫化水素の割合が多かった。糞処理ハウスではやや高濃度となりメチルメルカプタンが臭気強度3を超えた。獣骨処理、魚腸骨処理の化製場では、硫化水素、メチルメルカプタン、二硫化メチルに高濃度がみられ、特にメチルメルカプタンが高く臭気強度5以上のものもみられた。肥飼料製造業では臭突からの排ガスが高濃度であり硫化水素、メチルメルカプタンの臭気強度が4以上となった。

はじめに

本県では悪臭原因物質について昭和57年度より調査を実施し、硫黄化合物、窒素化合物、低級脂肪酸については、当研究センター所報で、悪臭原因物質に関する調査研究、第1報¹⁾、第2報²⁾、第3報³⁾として、代表的悪臭発生業種の特徴について報告している。

今回は硫黄化合物の中で、濃度も高く、また規制物質としても指定されている4物質(硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル)について、濃度、臭気強度の面から検討したので報告する。

調査方法

1. 調査事業場及び調査期間

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58年の悪臭が最も発生しやすい夏期に行った。測定地点としては悪臭の発生源で工程別、敷地境界では風下側を選んで行った。

2. サンプリング方法及び分析方法

サンプリングは真空ビンによる捕集(1ℓ)と、臭突等についてはテドラバック(10ℓ)で捕集をした。サンプリング時間は5分間とした。

分析方法は前記で捕集した試料を液体酸素で濃縮管に

表1 調査対象事業場の概要

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

濃縮し、ガスクロマトグラフ(検出器はFPD)で分析した。使用したカラム充てん剤はトリス-2-シアノエトキプロパン(TCEP強極性)でありリン酸処理した3mmφ×3mのガラスカラムに充てんし分析した。ガスクロマトグラフ分析条件は下記のとおりである。

ガスクロマトグラフ条件

機種	島津GC-4CM
加熱導入装置	島津FLS-1
カラム	TCEP 25%シマライトAW DMCS 60/80
カラム温度	75℃
注入部温度	130℃
N ₂	60 ml/min
Air	1.07 kg/cm ²
H ₂	0.56 kg/cm ²
検出器	FPD (200℃)
濃縮管	カラム充てん剤に同じ
加熱導入	-183℃から100℃まで2分

結果及び考察

調査を実施した養豚業、養鶏業、獣骨処理業、魚腸骨処理業、肥飼料製造業における硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルの測定結果は表2のとおりである。この4物質の臭気強度を算出し⁴⁾、グラフにしたのが図1である。また図2に成分割合を、図3に各測定地点における6段階法による臭気強度を図示した。

濃度と臭気強度の関係をみると、臭気強度3.5となる各物質濃度は硫化水素0.2ppm、メチルメルカプタン0.01ppm、硫化メチル0.2ppm、二硫化メチル0.1ppmとなっている。これからみるとメチルメルカプタンが人間の臭覚に及ぼす影響度が大きい。また臭気強度2.0は認知閾値程度であり、これ以下は臭覚にほとんど影響はないといわれている⁴⁾。

濃度測定結果をみると同じ調査地点でもデータにバラ

ツキがみられる。特に境界での測定において顕著である。これはサンプリング時の気象、特に風向、風速、温度等の影響が大きいものと思われる。また生産工程における生産量、処理量の差、また糞処理過程の進行状態の差等が影響するものと思われる。特に境界では発生源からの距離も風向により変化するのでデータのバラツキが大きくなったと思われる。

各業種における特徴は次のとおりである。

1. 養豚業

調査を行ったのは敷地境界と発生源として豚舎、糞処理ハウスである。糞処理方法はオガクズを用いる発酵処理である。各測定地点における成分割合をみると豚舎では硫化水素が80%以上と高い割合を占めており、二硫化メチルはほとんど検出されなかった。糞処理ハウスでは硫化水素が2%以下と減り、硫化メチル、二硫化メチル

表2 業種別測定結果

業種名	採取地点	記号	硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル	二硫化メチル	n数
養豚業	豚舎	A	0.0022 (ND ~ 0.014)	0.0002 (ND ~ 0.0010)	0.0003 (ND ~ 0.0010)	0.0003 (ND ~ 0.0011)	9
	糞処理ハウス	B	0.0002 (ND ~ 0.0012)	0.0007 (0.0001 ~ 0.0013)	0.0046 (0.0002 ~ 0.0080)	0.0041 (0.0005 ~ 0.0077)	5
	境界	C	ND (ND)	ND (ND)	0.0002 (0.0002)	ND (ND)	4
養鶏業	鶏舎	D	0.0022 (0.0003 ~ 0.0070)	0.0006 (0.0002 ~ 0.0011)	0.0004 (0.0002 ~ 0.0008)	ND (ND)	4
	糞処理ハウス	E	0.014 (ND ~ 0.029)	0.0053 (0.0027 ~ 0.0070)	0.0028 (0.0014 ~ 0.0046)	0.014 (0.0008 ~ 0.034)	3
	境界	F	0.0032 (ND ~ 0.014)	0.0006 (ND ~ 0.0026)	0.0004 (ND ~ 0.0014)	0.0001未満 (ND ~ 0.0002)	5
獣骨処理業	蒸製室	G	0.0020 (ND ~ 0.0081)	0.0029 (0.0004 ~ 0.0073)	0.0006 (ND ~ 0.0012)	0.0012 (ND ~ 0.0026)	4
	乾燥室	H	0.020 (ND ~ 0.060)	0.012 (0.0002 ~ 0.023)	0.0004 (0.0003 ~ 0.0004)	0.0038 (0.0009 ~ 0.0066)	3
	臭突	I	0.70 (0.14 ~ 1.2)	0.084 (0.022 ~ 0.12)	0.0093 (0.0014 ~ 0.021)	0.050 (0.0007 ~ 0.14)	4
魚腸骨処理業	境界	J	0.0004 (ND ~ 0.0017)	0.0005 (ND ~ 0.0020)	0.0001 (ND ~ 0.0002)	0.0006 (ND ~ 0.0022)	4
	クッカー室	K	0.14 (0.076 ~ 0.20)	0.21 (0.048 ~ 0.38)	0.0065 (0.0037 ~ 0.0093)	0.016 (0.0044 ~ 0.028)	2
	乾燥機室	L	0.0049 (0.0002 ~ 0.0096)	0.033 (0.022 ~ 0.043)	0.0023 (0.0004 ~ 0.0041)	0.0047 (0.0008 ~ 0.0085)	2
	洗浄用水槽上	M	0.095 (0.04 ~ 0.15)	0.88 (0.48 ~ 1.28)	0.013 (0.0078 ~ 0.019)	0.069 (0.038 ~ 0.10)	2
	クーリング塔上	N	0.020	0.018	0.0036	0.026	1
	境界	O	0.0015 (ND ~ 0.0045)	0.0091 (ND ~ 0.027)	0.0002 (ND ~ 0.0007)	0.0006 (ND ~ 0.0018)	4
肥飼料製造業	製造室	P	0.0013 (ND ~ 0.0088)	0.0001 (ND ~ 0.0005)	0.0001 (ND ~ 0.0004)	0.0001未満 (ND ~ 0.0001)	8
	臭突	Q	3.2 (1.4 ~ 5.4)	0.71 (0.060 ~ 1.2)	0.026 (0.020 ~ 0.031)	0.024 (0.016 ~ 0.032)	3
	倉庫	R	ND (ND)	0.0001 (ND ~ 0.0001)	0.0001 (ND ~ 0.0001)	ND (ND)	2
境界	S	0.0060 (ND ~ 0.019)	0.0009 (ND ~ 0.0030)	0.0002 (ND ~ 0.0003)	ND (ND)	4	

単位 ppm 上段：平均値 下段（最低～最高） ND：0.0001ppm未満

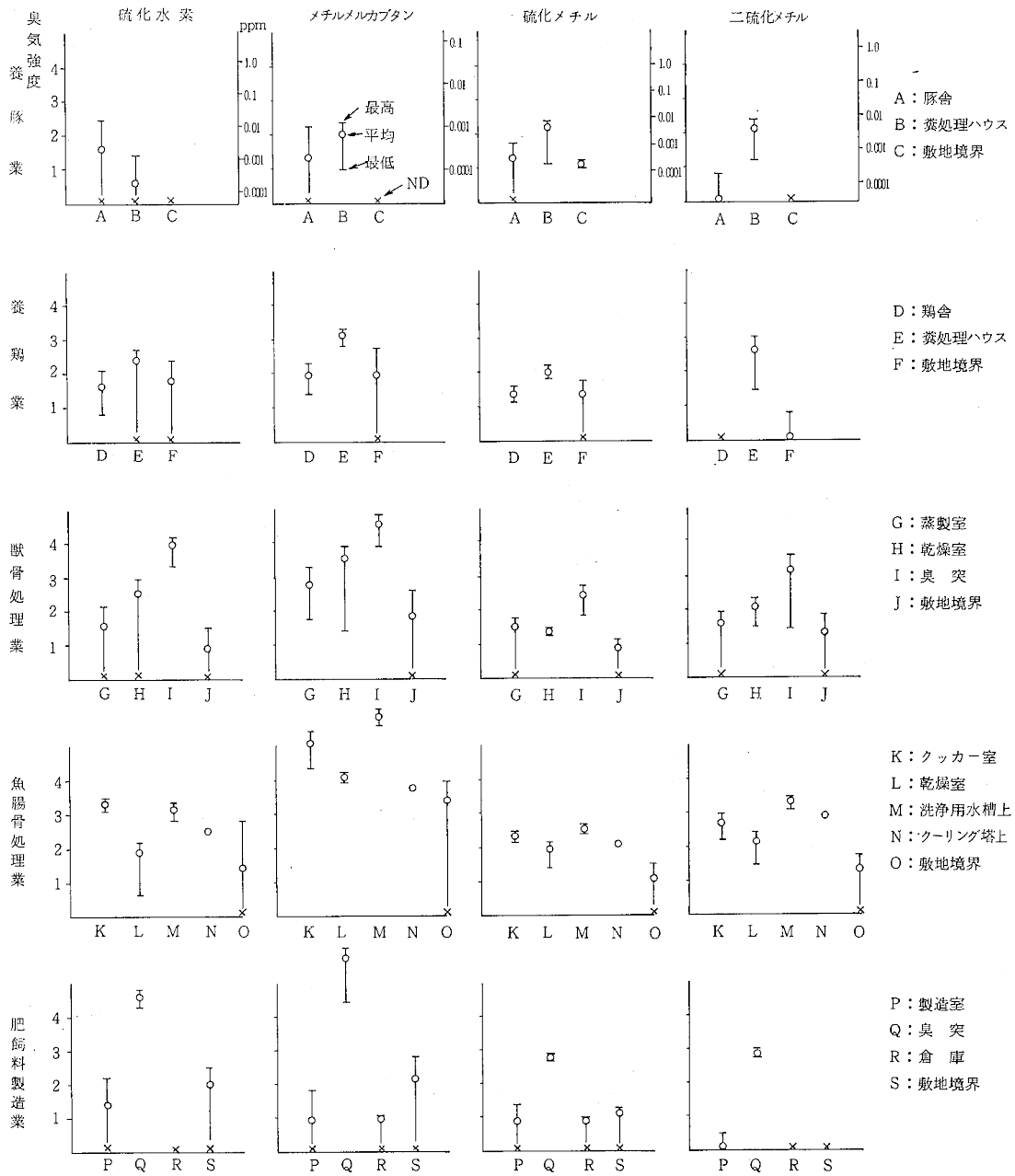


図1 各業種における物質別臭気強度

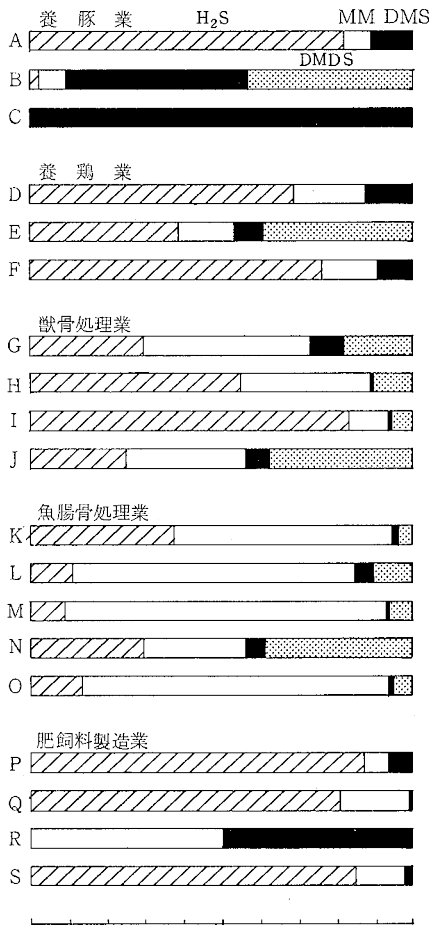


図2 各測定地点における成分割合

が共に40%以上と高い割合を占めている。しかし濃度はそれほど高くなく、糞処理ハウスの硫化メチル0.0046 ppm、二硫化メチルの0.0041 ppmが高い方であった。敷地境界ではほとんど検出限界程度の低濃度であった。臭気強度をみてみると、最高値でも3.0を超えるものはみられず臭覚に対する影響度は少ないと思われるが不快度でみると、糞処理ハウスのメチルメルカプタンがやや不快となる濃度を超えていた。硫黄化合物が養豚業において、それほど高濃度とならない原因として臭気が集中的に排出されないためと思われる。

2. 養鶏業

調査を行ったのは養豚業と同様に、敷地境界と発生源として鶏舎、糞処理ハウスである。糞処理方法は天日乾燥処理である。特徴としては養豚業と同様のパターンを示した。しかし養豚業と異なり糞処理ハウスにおいても

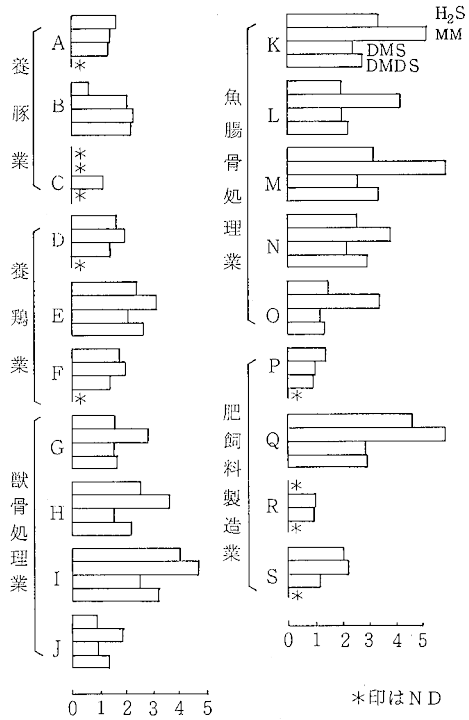


図3 各調査地点における臭気強度

硫化水素が40%近くを占め濃度も0.014 ppmと増大している。全体的濃度も養豚業よりも高く、臭気強度も糞処理ハウスのメチルメルカプタンが3.0を超えている。メチルメルカプタンは各測定地点で占める濃度割合が14~19%とそれほど大きくはないが臭気強度は高く、臭覚への影響は大きい。二硫化メチルも鶏舎の検出限界以下に対し、糞処理ハウスでは0.014 ppmと増大しており、臭気強度も2.7となっている。養鶏業における敷地境界のデータはバラツキがかなりみられ、風向、風速により影響を受けているようである。敷地境界で鶏舎よりも高い値を示したものがみられたが、発生源の影響を直接受けたものと思われる。これは養鶏業などのような事業場では敷地境界までの発生源からの距離がほとんどないことが原因となっていると思われる。養鶏業も養豚業と同様に臭気が集中的に排出されることはなく、高濃度とはなりにくい。一方臭気強度3.0を超えるものもあり、糞処理ハウスではメチルメルカプタンが不快と感じる濃度を超えている。また昼夜を問わず発生する臭気であるので周囲への影響は大きいと思われる。

3. 獣骨処理業

調査を行った獣骨処理場では、肉つき骨、脂身(主に豚)を原料として骨粉、油脂等を製造している。調査地

点は、敷地境界と発生源として蒸製室、骨の乾燥を行っている乾燥室、蒸製釜等からの排ガスを水洗後排出している臭突である。第1報でも報告したようにこの事業場では規制4物質以外にエチルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、iso-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、硫化iso-プロピル、硫化n-プロピルなどがみられるが、今回の調査では規制4物質以外で高濃度となり臭気に影響を与える物質がみられなかったので4物質について検討した。獣骨処理場で高濃度となっているのは硫化水素で乾燥室0.02ppm、臭突0.70ppm、メチルメルカプタンで乾燥室0.012ppm、臭突0.084ppm、硫化メチルで臭突0.0093ppm、二硫化メチルで臭突0.050ppmとなっており、臭突ですべての物質の濃度が高くなっている。臭気強度も臭突では硫化水素4.0、メチルメルカプタン4.7、硫化メチル2.5、二硫化メチル3.2と臭覚に対する影響は大きい。臭突以外で臭気強度3.0を超えるものは乾燥室のメチルメルカプタンであり、メチルメルカプタンが臭覚に及ぼす影響は大きい。成分割合をみるとメチルメルカプタンの占める割合が養豚業や養鶏業に較べると、大きいことがわかった。また硫化水素も平均した成分割合でみると、かなりの割合を占めるが各測定の中にはNDを示すものもあった。これは処理が連続的に行われるものではなくバッチ式であるため、処理過程の差によるものであろうと思われる。敷地境界ではデータは低く臭気強度は平均すると2.0は超えていない。敷地境界でやや高い値がみられたときの測定場所は処理場より30m程度離れた風下であった。これは処理場の主要排出源が臭突（高さ約10m）であるため、隣接した地点よりもやや離れた地点で濃度が高くなるようである。このことは広域的に影響を及ぼす可能性が高いことを示唆している。

4. 魚腸骨処理業

魚腸骨処理業では魚のアラを原料として魚粕、骨粉等の製造を行っている。調査地点はクッカー室、乾燥機室、乾燥機の脱臭用水の水槽、脱臭用水のクーリング塔と敷地境界である。魚腸骨処理業の特徴としてメチルメルカプタンの濃度が高いことがあげられる。メチルメルカプタンの占める割合はクッカー室56%、乾燥室74%、洗浄用水槽上83%、クーリング塔上27%、敷地境界80%となっており、またメチルメルカプタンは臭覚に対する影響が大きいので、臭気強度は敷地境界を含むすべての地点で3.5を超えている。特に洗浄用水槽上では5.9、クッカー室で5.1と臭気強度5.0を超えており、非常に高濃度臭気が排出されていることがわかる。硫化水素も高くクッカー室0.14ppm、洗浄用水槽上0.095ppm、クー

リング塔上0.020ppmとなっており、クッカー室、洗浄用水槽上で臭気強度3.0を超えている。硫化メチルはそれほど高濃度のものはみられないが、洗浄用水槽上では0.013ppmとやや高い濃度となっている。二硫化メチルはクッカー室0.016ppm、洗浄用水槽上0.069ppm、クーリング塔上0.026ppmとなっており、クッカー室、洗浄用水槽で臭気強度3.0を超えている。これからみると発生源の中では洗浄用水槽上が最も高濃度であるが、クーリング塔が濃度もかなり高く、排出速度も速いとみられるので、クーリング塔から排出される臭気が広域的に影響を及ぼす可能性があると思られる。敷地境界では平均でみるとメチルメルカプタン以外は低く、臭気強度も低くそれほど臭覚に影響していないと思われる。メチルメルカプタンは高い時で0.027ppmもあり臭気強度も4.0を超えており、周辺に影響を及ぼしていることがわかる。全体的にみると魚腸骨処理業は獣骨処理業と同様の傾向を示すが、メチルメルカプタンの濃度が高いため獣骨処理業よりも問題は大きいと思われる。

5. 肥飼料製造業

調査を行った事業場では醬油のしぼりカスを原料として肥飼料の製造を行っている。調査を行ったのは敷地境界と発生源として製造室、乾燥機から排出されるガスを水洗後、排出している臭突及び倉庫である。各測定地点の成分割合をみると倉庫以外では硫化水素の占める割合が大きく、81~87%と高くなっている。濃度が高いのは臭突であり、硫化水素3.2ppm、メチルメルカプタン0.71ppmである。原料倉庫の値は4物質ともにND~0.0001ppmであり4物質はほとんど含まれていないことから、硫黄化合物は乾燥の工程で発生していることがわかる。また製造室では硫化水素が0.0013ppm、他はND程度であり、乾燥機からの漏れガスはほとんどないと思われる。敷地境界では硫化水素が高い時に0.019ppmで、やや高くなっているが、他の物質は低濃度であった。臭突（高さ約20m）からの排気ガスの臭気強度は硫化水素4.6、メチルメルカプタン5.8、硫化メチル2.8、二硫化メチル2.9となっており臭覚に及ぼす影響は非常に大きい。しかし敷地境界ではその影響を直接受けていないが、加熱乾燥炉からの排ガスは温度が高く排出速度も大きいので、距離の離れた地点で広域的に影響を与えるものと推測される。

ま と め

代表的悪臭発生業種において硫黄化合物の規制4物質の濃度、臭気強度について検討した結果次のとおりであ

った。

1. 各業種で臭気強度が最も高いのはメチルメルカプタンであり、臭覚に及ぼす影響も大きい。
2. 養豚業、養鶏業では高濃度となるのは糞処理ハウスであり、養豚業では硫化メチル、二硫化メチル、養鶏業では硫化水素が高い。
3. 獣骨処理業では臭突で高濃度がみられ、硫化水素、メチルメルカプタン、二硫化メチルが高い値を示した。
4. 魚腸骨処理業では特にメチルメルカプタンが高濃度であり、各測定地点で臭気強度 3.5 を超えた。
5. 肥飼料製造業では臭突の硫化水素が高濃度である

が臭気強度はメチルメルカプタンの方が高く、臭覚に及ぼす影響はメチルメルカプタンが強い。

6. 臭突等から排出される臭気は敷地境界に影響を与えることは少なく、広範囲な影響が心配される。

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)
- 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) 日本環境衛生センター: 悪臭物質の測定等に関する研究, p215 (1980)