し尿の臭気成分ならびに消化ガスの測定

The Gas Chromatographic Analysis of the Digestion Gases and
the Offensive Compounds Produced in the Process of
the Night Soil Treatments

京都大学工学部衛生工学教室

庄 司 光・山 本 剛 夫・西田 耕之助・八 木 康 雄

京都市立衛生研究所

高 田 進

Hikaru Shoji, Takeo Yamamoto, Kōnosuke Nishida, Yasuo Yagi.

Dept. of Sanitary Eng., Faculty of Eng., Kyoto University

Susumu Takada

Kyoto City Institute of Public Health

In this paper, the gas chromatographic analysis of the offensive components in the night soil treatment plants was carried out at Funaigun Plant in Kyoto Prefecture, Toyonaka & Itami Plant, Neyagawa Plant and Takatsuki Plant in Osaka Prefecture, where the anaerobic digestion method has been employed.

The results of the investigation were as follows:

1) The gases in the digestion tanks contained 20.6 to 27.4% CO₂, 51.7 to 66.0% CH₄ and 0.9 to 2.0% O₂. The gases in the tightly sealed trickling filter contained 15.0% CO₂, 30.4% CH₄ and 20.4% O₂.

2) The determination of aliphatic amines, ammonia, hydrogen sulfide was carried out using the Triton X-100 and Quadol column after the samples were collected into the distilled water. Total amines (40.2 to 61.0 ppm), ammonia (440 to 1,220 ppm) and hydrogen sulfide (3,180 to 8,060 ppm) were found in the digestion tanks.

3) The determination of aliphatic aldehydes and ethanol was carried out using Tricresyl Phosphate+Polyethylene Glycol and Ucon oil 50 HB column. The concentration of total aldehydes was 16.6 to 25.0 ppm and ethanol was 38.8 to 46.6 ppm in the digestion tanks.

4) The determination of lower aliphatic mercaptans and thioether was carried out using Tricresyl Phosphate and Ucon oil 50 HB column. The concentration of total mercaptans and thioether was 8.6 to 12.0 ppm in the digestion tanks.

5) The determination of indol and skatol was carried out using Silicon DC HV grease and Silicon KF-96 column, after they were collected into benzene. The total amount of indols was 6.1 to 21.5×10^{-2} ppm.

6) A tentative method to evaluate the intensity of offensive odor was proposed. The ratio of the observed values to the olfactory thresholds was calculated for each offensive component. It was 10^4 to 10^5 for mercaptans and skatol, and was 10^3 for hydrogen sulfide. But the ratio for ammonia was found very low.

From these results, it might be suggested that mercaptans and skatol in the digestion tanks have large effects but ammonia has little effects to the human olfaction.

1. 緒 言

し尿の処理工程において発生するガスならびにバキュームカーによるし尿の収集、運搬の際に漏出あるいは発

散するガスは強烈な悪臭をとまうために、しばしば公害の原因となり、公衆衛生的見地からも適切な悪臭対策の樹立がのぞまれている。

し尿の分解時に発生するガス成分はきわめて多数¹⁾にのぼり、ごく微量で強烈な悪臭を示す成分も少なくない²⁾。しかし、従来の臭気成分の測定法³⁾⁴⁾においては成分相互の妨害作用⁵⁾などのために、し尿の分解ガス中に低濃度で存在する悪臭成分についての定量的な資料はきわめて少ない。有機溶剤による抽出フラクションの臭気度については若干の報告⁶⁾⁷⁾がみられるが、一般には比較的同定が容易なアンモニアおよび硫化水素濃度にもとづいた臭気度の測定成績⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾、防臭効果¹¹⁾オゾンの利用¹²⁾が述べられているにすぎない。

そこで、多種の成分を含む試料の分析に有利なガスクロマトグラフ法によるし尿の臭気成分の測定について検討するとともに、実際のし尿の処理場において採取した消化ガスならびに悪臭成分の測定を行なった。

2. 測定場所の概要および日時

し尿の消化ガスおよび悪臭成分の測定を行なうために試料の採取を行なったし尿処理場ならびに測定日時はつぎのとおりである。

- (1) 京都府船井郡し尿処理場，昭和39年11月25日，晴，10°00'～17°00'
- (2) 大阪府豊中市伊丹市清掃施設組合第2工場，昭和39年12月11日，晴，10°00'～18°00'
- (3) 大阪府寝屋川市緑風園，昭和40年3月12日，晴，10°00'～17°00'
- (4) 大阪府高槻市衛生事業場，昭和40年4月30日，晴，10°00'～17°00'

各々の処理場におけるし尿の処理はいずれも消化槽による嫌気性消化方式が採用されている。し尿処理工程のフローシートの例として高槻市衛生事業場（大阪府）の概略を図-1に示す。

各し尿処理場のし尿の処理能力，消化槽容積，投入量，滞留日数，脱離液の処理法，清水による希釈倍率などの設備概要は表-1に示す。

ガスクロマトグラフ分析に供する試料空気はし尿の投

表 1 処 理 場 の 概 要

	京都府船井郡屎尿処理場	豊中市伊丹市清掃施設組合第二工場	寝屋川市立緑風園	高槻市衛生事業場
所在地	京都府船井郡八木町	大阪府豊中市大字原田1575	大阪府寝屋川市大字木田	大阪府高槻市唐崎
施工、処理能力	S工業，14m ³ /日	K工業，300m ³ /日	K工業，54m ³ /日	N衛生工業，54m ³ /日
敷地面積	2,640m ²	43,676m ²	6,042m ²	6,610m ²
投入槽形式、投入量	密閉式，14m ³ /日	密閉式，265m ³ /日	密閉式，50m ³ /日	密閉式，65m ³ /日
貯留槽	30m ³	70.5m ³	50m ³	54m ³
一次処理	消化槽 (直径10.5m，高さ4.8m) 機械攪拌式 消化温度 30～35℃ 滞留日数 30日	1次消化槽 2760m ³ ×2， 滞留16日，温度36～38℃ 2次消化槽 1380m ³ ×2， 滞留8日，温度36℃ 1次2次ともガス攪拌式	二槽式消化槽 消化温度 36℃ 滞留 30日 機械攪拌式	1次消化槽 直径12.8m×高さ6.7m 滞留15日，温度35℃ 2次消化槽 直径8.6m×高さ6.7m 滞留15日，温度35℃ ガス攪拌式
脱離液処理	高速散布濾床 最終沈澱池 (直径4.2m，深4.4m)	最初沈澱池 直径12.5m×深2.1m 曝気槽4.0×6.0×21.0m， (活性汚泥法) 4列 最終沈澱池 12.6×2.5m，2池 塩素滅菌池 10ppm	強制酸化槽 3.74×5.75m 密閉式散布濾床 強制凝集沈澱池 5.25×3.6m 滞留90分 塩素滅菌後放流 5ppm	散布濾床 沈澱池 5.1×2.7m 沈澱時間 2時間
汚泥処理	天日乾燥	洗淨槽 2槽 真空脱水	遠心分離機	真空濾過機 回転乾燥機
希釈水	15～20倍	15～20倍	10倍	20倍
発生ガス処理	乾式脱硫機 ガス発生量 100m ³ /日	乾式脱硫機 ガス発生量 1980m ³ /日	乾式脱硫機 ガス発生量 400m ³ /日	乾式脱硫機，湿式脱硫機 ガス発生量 450m ³ /日
防臭装置	なし	強制排臭ファン	臭気をファンで吸引， オゾンで酸化	臭気をファンで吸引， 水洗脱臭
その他			沈澱池に硫酸バンド注入 10～30ppm	

図1 高槻市衛生事業場のし尿処理のフローシート

X印は試料の採取点と示す

入槽、貯留槽、消化槽、消化槽で発生したガスの脱硫処理の後（ガスタンク内）などから採取した。

3. 分析方法

(1) 消化ガス（炭酸ガス、 CO_2 、メタン、 CH_4 、酸素、 O_2 ）

し尿中の炭水化物の分解によって発生する炭酸ガスおよびメタンは比較的発生量が大である¹³⁾こと、ならびに水素焰イオン化型の検出器によっては炭酸ガスおよび酸素のピークが検出できない¹⁴⁾ことから熱伝導度型検出器を備えたガスクロマトグラフ（柳本 GCG-10 型）を用いて分析した。試料空気は注射筒によって2~4mlを直接ガスクロマトグラフに注入して分析した。本装置の検出器電流は120mA、記録計の感度は2mV/250mm full scaleで、チャート速度は20mm/min.とした。消化ガス中のメタンおよび炭酸ガスの分析には Activated Charcoal (30~60mesh)¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾を内径4mm、長さ0.5mの stainless steel pipe に充填した分離カラムを120±1℃で使用した。また、酸素の分析には Molecular Sieve 5A¹⁷⁾¹⁸⁾ (30~60mesh)を内径4mm、長さ2mの stainless steel pipe に充填して分離カラムとし、25±1℃のカラム温度で使用した。このカラムではメタン、窒素および一酸化炭素も分離される¹⁹⁾。キャリアガスには silicagel pipe で挟雑物を除去した水素ならびに窒素を60~100 ml/min.の流速で使用した。

クロマトグラム上に検出された各成分ピークの定性および定量は純物質を用いた絶対検量線法や内部標準法¹⁹⁾によって行なった。

本分析に用いた Activated charcoal および Molecular Sieve 5A カラムによる窒素、酸素、炭酸ガス、一酸化炭素、メタンの相対保持容量(Rel. V_R , Activated charcoal カラムでは $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 1.00$, Molecular Sieve 5A カラムでは $\text{N}_2 = 1.00$)¹⁹⁾、クロマトグラム上で1cm以上の高さを持つピークとして検出し得る最小量（検出限

界量, $\mu\text{l}(\text{gas})$) は表-2に示す。Activated charcoal カラムでは窒素と酸素の分離はきわめて悪い¹⁷⁾。

(2) 悪臭成分

i) 分析装置

悪臭成分の分析には検出感度の秀れた²⁰⁾水素焰イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフ（柳本 GCG-500型）を使用した。本器の記録計の感度は2mV/200mm full scaleで、チャート

速度は10~40mm/min.とした。キャリアガスには silicagel pipe で浄化した窒素を34~38ml/min.の流速で用い、燃焼用の水素も同様に浄化したのち36~40ml/min.の流速に調整した。窒素と水素の流量比は検出成分のピークの高さに影響をもつ²¹⁾ために水素の流速を窒素の流速よりも2ml/min.だけ多くするように制御した。水素焰イオン化型ガスクロマトグラフの分析フローシー

表2 消化ガスの相対保持容量 (Rel. V_R) と検出限界量

分析条件	成分名	Rel. V_R	検出限界量 (gas) μl
Activated charcoal 0.5m. カラム温度 120℃	CH_4	3.88	1.84
	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	1.00	7.53
	CO_2	13.13	125.00
Molecular sieve 5A 2m. カラム温度 25℃	O_2	0.32	15.66
	N_2	1.00	8.90
	CH_4	1.40	37.55
	CO	3.08	10.20

図2 ガスクロマトグラフのフローシート (Detector: Flame ionization)

トは図-2に示す。分離カラムのサイズ, カラム充填剤, 分析温度は分析の対象成分によって後述の通りに用いた。分析試料は捕集液中に濃縮捕集したのち microsyringe によって 4~6 μ l を注入した。クロマトグラム上に現われた各成分ピークについては相対保持容量, 絶対検量線法¹⁹⁾によって定性ならびに定量した。

ii) 低級 Amine 類, Ammonia, 硫化水素 (R-NH₂, NH₃, H₂S)

Ammonia を含む低級脂肪酸 Amine 類相互の分離には Hendecanol²²⁾ Tetraethyl pentamine²³⁾ などのカラム充填剤の使用が報じられているが, し尿の臭気成分中に含まれている aldehyde 類, mercaptane 類のピークとの重複をさけるために Triton X-100 (20%wt, Celite 545, 40~60mesh) および Quadol KOH (4:1) (25%wt, Celite 545, 40~60mesh) を分離カラムの充填剤として, それぞれ内径 4mm, 長さ 2m の stainless steel pipe に充填して使用した。分析時のカラム温度は 100 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C とした。これらのカラム充填剤によると Amine 類と同時に捕集液 (蒸留水) 中に捕集された硫化水素も分析できる。

Triton X-100 および Quadol KOH (4:1) カラムによる低級脂肪酸 Amine 類, Ammonia, 硫化水素の相対保持容量 (NH₃=1.00), 検出限界量 μ l (Liq), ならびにそれぞれの臭気⁽¹⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾は表-3に示す。表の下欄に Hendecanol²²⁾ や Glycerol²⁶⁾ カラムでは Amine 類のピークと重複する成分の相対保持容量を示した。

従来から同一成分系においては二種のカラム固定相に

たいする保持容量または相対保持容量値の関係は直線を示す¹⁹⁾⁽²¹⁾とされており, 本分析に用いた Triton X-100 および Quadol KOH (4:1) カラムによる低級脂肪酸 Amine の相対保持容量の関係をプロットすると図-3の通りである。すなわち, methylamine 系と ethylamine 系においては, それぞれ異なった直線関係がみられ, ethylamine系では構成炭素原子数の順 (沸点の順) に溶出するが, methylamine 系では Hendecanol の場合²²⁾と同様に trimethylamine がもっとも早く現われて methy-

図 3 カラム充填剤別の amine 類の相対保持容量の関係 (NH₃=1.000)

表 3 アミン, アンモニア, 硫化水素の相対保持容量 (Rel. V_R), 検出限界量と臭気

成 分 成 分 名	カラム充填剤		Triton X-100 (2m, 100 $^{\circ}$ C)		Quadol KOH (4:1) (2m, 100 $^{\circ}$ C)		臭 (1)(24)(25)
	Formula	B.P $^{\circ}$ C	Rel. V_R	検出限界 μ l	Rel. V_R	検出限界 μ l	
Ammonia	NH ₃	-33.4	1.000	29.17 $\times 10^{-4}$	1.000	4.00 $\times 10^{-2}$	アンモニア臭
Methylamine (1)	CH ₃ NH ₂	- 6.7	1.441	2.50 $\times 10^{-4}$	1.695	3.75 $\times 10^{-4}$	アンモニア臭
Dimethylamine (2)	(CH ₃) ₂ NH	7.0	1.499	2.27 $\times 10^{-4}$	1.778	2.94 $\times 10^{-4}$	腐敗性臭
Trimethylamine (3)	(CH ₃) ₃ N	3~ 4	1.206	1.36 $\times 10^{-4}$	1.222	4.29 $\times 10^{-4}$	魚 臭
Ethylamine (4)	C ₂ H ₅ NH ₂	16.6	1.970	2.59 $\times 10^{-4}$	2.167	4.67 $\times 10^{-4}$	アンモニア臭
Diethylamine (5)	(C ₂ H ₅) ₂ NH	55.5	2.499	1.95 $\times 10^{-4}$	2.584	4.46 $\times 10^{-4}$	魚の腐敗臭
Triethylamine (6)	(C ₂ H ₅) ₃ N	89~90	3.058	3.79 $\times 10^{-4}$	2.945	2.25 $\times 10^{-4}$	魚の腐敗臭, アンモニア臭, 強い刺戟臭
Hydrogensulfide	H ₂ S	-60	4.412	25.29	7.057	260.42	腐敗性臭, 腐卵臭
() 内の数字は図 3 の成分を示す							
Ethyl mercaptane	C ₂ H ₅ SH	-147	3.206		3.500		
Form aldehyde	HCHO	-21	2.941		4.722		
Aceto aldehyde	CH ₃ CHO	20.2	5.088		6.611		
Methyl alcohol	CH ₃ OH	64.1	3.235		5.806		
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	78.3	3.794		6.472		

lamine, dimethylamine の順に溶出する。また、これらの両カラムでは mercaptane 類, aldehyde 類のピークも検出されるが、いずれもピークの形が鈍く (ピークの広がりが大きく) 定量には不適當とみられた。

(3) 低級 aldehyde 類(R-CHO)

低級脂肪酸 aldehyde 類相互の分離には Polyethylene-glycol (Carbon-wax), Octyldecylphthalate¹⁷⁾ や β - β -Oxypropionitrile, Hexaethylene glycol²⁰⁾ などのカラム充填剤の使用が報じられているが、他の悪臭成分 (mercaptane 類, Amine 類, 硫化水素など) のピークとの重複をさけるために本測定においては Ucon oil 50HB, 2,000 (20%wt, celite 545, 40-60mesh) を充填した分離カラム (内径 4mm, 長さ 2m, stainless steel pipe), および Tricresylphosphate 4m (内径 4mm) + Polyethylene glycol 6000, 2m (内径 4mm) (20%wt, celite 545, 40-60mesh) カラムにより aldehyde 類および他の悪臭成分との分離について検討したところ良好な分離, 検出がみられた。したがって本研究において尿分解ガス中の aldehyde 類の検出にこれらのカラムを使用した。分析時のカラム温度は前者を $100 \pm 1^\circ\text{C}$, 後者を $120 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。これらのカラム充填剤を使用すると aldehyde 類と同時に捕集される低級 alcohol 類も分離検出された。

本分析に使用した 2 種の分離カラムによる低級脂肪酸 aldehyde 類と ethylalcohol の相対保持容量 (ethylalcohol=1.000), 検出限界量 μl (Liq.), ならびにそれぞれの臭気⁽¹⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾を表-4に示す。また, Ucon oil 2m および Tricresyl phosphate (4m) + Polyethylene glycol (2m) カラムによる低級脂肪酸 aldehyde の相対保持容量値のプロットは図-4に示す通りで, aldehyde 類の溶出順序は沸点の低い成分から順次に現われ, 構成炭素原子数による直線関係がみられる。

iv) 低級 mercaptane 類と thioether (R-SH, R-S-R)

低級脂肪酸 mercaptane 類成分の相互分離には Dinonylphthalate, Dibutyl phthalate など²⁶⁾のカラム充填剤の

図4 カラム充填剤の aldehyde の相対保持容量の関係 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1.000$)

使用が報じられているが, し尿の分解ガス中に含まれる aldehyde 類のピークとの重複, あるいは硫化水素による妨害をさけるために Tricresyl phosphate (25%wt, celite 545, 40~60mesh) を充填した 6m (内径 4mm), カラムおよび Ucon oil 50HB, 2,000 (前出) を充填した 2m (内径 4mm) カラムを用いて検討したところし尿の分解ガス中から捕集した低級 mercaptane 類の分離に良好な結果を得たのでこれらを本測定における分離カラムに使用した。分析時のカラム温度は $100 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

Tricresyl phosphate および Ucon oil カラムによる低級脂肪酸 mercaptane 類, thioether の相対保持容量 (ethylalcohol=1.000), 検出限界量 μl (Liq.), ならびにそれぞれの臭気⁽¹⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾は表-5に示す。表中にはこれらのカラム充填剤で mercaptane と同時に分離される methane および硫化水素の値をも記す。

分析に用いた両カラム充填剤による低級脂肪酸 mercaptane 類の相対保持容量値の関係は図-5に示す。mercaptane 類の溶出は両カラムとも沸点の低いものから順に現われており, 構成炭素原子数による直線関係がみと

表4 アルデヒド類の相対保持容量 (Rel. V_R), 検出限界と臭気

分離カラム			Ucon oil (2m, 100°C)		T.C.P.(4m) + P.E.G.(2m) (120°C)		臭 (1)(24)(25)
成分名	Formula	B.P. $^\circ\text{C}$	Rel. V_R	検出限界 μl	Rel. V_R	検出限界 μl	
Formaldehyde (1)	HCHO	-21	0.964	7.8×10^{-2}	0.332	6.7×10^{-2}	刺戟臭, 不快臭
Acetaldehyde (2)	CH_3CHO	20.2	1.418	2.7×10^{-3}	0.733	9.1×10^{-3}	刺戟臭, 不快臭
Propionaldehyde (3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	49.5	1.975	8.0×10^{-2}	1.112	1.4×10^{-2}	不快臭
n-But. aldehyde (4)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$	75.7	2.804	5.3×10^{-2}	1.780	5.0×10^{-2}	不快臭
Ethylalcohol (5)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.3	1.000	2.4×10^{-4}	1.000	5.0×10^{-4}	

() 内の数字は図4の成分を示す

表5 メルカプタン類の相対保持容量 (Rel. V_R), 検出限界量と臭気

分離カラム			Tricresylphosphate (6m, 100°C)		Ucon oil (2m, 100°C)		臭 (1)(24)(25)
成分名	Formula	B.P °C	Rel. V_R	検出限界 (Liq.) μl	Rel. V_R	検出限界 (Liq.) μl	
Ethyl alcohol	C_2H_5OH	78.1	1.000		1.000		
Methyl mercaptane (1)	CH_3SH	-121	0.770	9.4×10^{-4}	0.709	2.5×10^{-4}	不快臭, ニンニク臭
Ethyl mercaptane (2)	C_2H_5SH	35.1	0.881	1.3×10^{-3}	0.884	7.5×10^{-4}	菲臭
Propyl mercaptane (3)	$CH_3CH_2CH_2SH$	68	0.974	6.8×10^{-3}	1.337	4.0×10^{-3}	不快臭, ニンニク臭
n-Butyl mercaptane (4)	$C_2H_5(CH_2)_2SH$	98	1.240	9.2×10^{-3}	1.803	5.5×10^{-3}	ニンニク臭
Methyl sulfide (5)	$(CH_3)_2S$	38	0.826	8.5×10^{-3}	1.256	9.0×10^{-5}	不快臭
Hydrogen sulfide	H_2S		2.097	0.87ml (gas)			
Methane	CH_4		0.126		0.104		

() 内の数字は図5の成分を示す

図5 カラム充填剤 mercaptane の相対保持容量の関係 ($C_2H_5OH=1.000$)

められた。

v) Indol 類 (C_8H_7N -R)

強い悪臭を示す indol (B.P. 253°C), skatol (B.P. 266°C) は沸点が非常に高く, ガスクロマトグラフ法による indol 類の分離例もなく, し尿分解ガス中のこれらの成分の分析はきわめて困難とされている⁹⁾¹⁰⁾。本分析では一般に高沸点成分の分離に使用される Silicon D.C.H.V. grease (18%wt, celite 545, 40-60mesh) および Silicon KF-96 (15%wt, celite 545, 40-60mesh)¹⁷⁾²⁶⁾ をそれぞれ内径, 4mm, 長さ 2m の stainless steel pipe に充填して indol 類の分離カラムとした。分析時のカラム温度は

前者が $250 \pm 2^\circ C$, 後者は $200 \pm 2^\circ C$ とした。

本分析に用いたカラム充填剤による indol および skatol の相対保持容量 (benzene=1.000), 検出限界量 (mg), ならびに各々の臭気¹⁾²⁴⁾²⁵⁾ は表-6に示す。

(3) 試料の採取方法

i) 消化ガス

し尿の消化分解によって発生する炭酸ガス CO_2 , メタン CH_4 , 酸素 O_2 , は発生量が比較的大であるため予め真空 (0.01mmHg) にした容器 (硬質ガラス製, 容 3~5l) に被検空気を採取したのち一定量 (2~4ml) を注射筒によってガスクロマトグラフに注入して分析した。

ii) 低級 Amine 類, 低級 Aldehyde 類, Ammonia, 硫化水素,

し尿の蛋白質, 炭水化物, 含硫物質の嫌気分解によって発生する低級脂肪族 Amine, 類のなかで methylamine CH_3NH_2 , dimethylamine $(CH_3)_2NH$, trimethylamine $(CH_3)_3N$, ethylamine $C_2H_5NH_2$, diethylamine $(C_2H_5)_2NH$, および低級脂肪族 aldehyde 類の formaldehyde $HCHO$, acetoaldehyde CH_3CHO , n-propionic-aldehyde CH_3CH_2CHO , n-butylaldehyde $CH_3CH_2CH_2CHO$, さらには Ammonia NH_3 , 硫化水素 H_2S いずれも水にきわめて易溶であり, 本分析において使用したカラム充填剤は試料中に含まれる水分による分析の妨害がほとん

表6 インドール類の相対保持容量 (Rel. V_R), 検出限界量と臭気

分離カラム			Silicon KF-96 (2m, 200°C)		Silicone grease (2m, 200°C)		臭 (1)(24)(25)
成分名	Formula	B.P °C	Rel. V_R	検出限界 mg	Rel. V_R	検出限界 mg	
Benzene	C_6H_6	80.1	1.000		1.000		
Indol	C_8H_7N	253	6.125	1.1×10^{-7}	2.690	2.4×10^{-5}	腐敗臭
Skatol	$C_6H_4CCH_3CHNH$	266	8.625	2.3×10^{-7}	4.003	3.1×10^{-5}	ふん便臭, 腐敗臭

図6 インピンジャによる捕集のフローシート

どみられない。これらのことから蒸留水 50~75ml を捕集液としてインピンジャー法²⁷⁾に準じて被検空気中から各成分を濃縮捕集した。インピンジャー法による試料成分の捕集フローシートは図-6に示す。また, triethylamine ($C_2H_5)_3N$ は水温が 18.7℃ より高い場合には水によって捕集できない²⁸⁾ために捕集瓶は図-6に示す通り氷水に浸けて捕集を行なった。被検空気の吸引速度は 1~5l/min. として吸引時間は 30~120 分間吸 (引空気量 30~60l) とした。吸引された被検空気と捕集液との接触効果を増やすために図-6に示す通りにインピンジャー瓶のノズルの先端に多孔質の市販エアーストン (直径約 1cm) を着けた。

表7 アミン類, アルデヒド類, 硫化水素, アンモニア, エチルアルコールの捕集効率

成分名	試料濃度 ppm V/V	捕集効率 (%)	
		蒸留水	C_2H_5OH
Ammonia	1000	88.4	80.6
Methylamine	10	73.7	84.2
Dimethylamine	10	78.8	86.7
Trimethylamine	10	78.5	84.3
Ethylamine	10	70.4	74.7
Diethylamine	10	73.5	78.0
Triethylamine	10	63.2	79.8
Hydrogensulfide	1000	76.1	78.3
Formaldehyde	10	70.2	
Acetaldehyde	10	88.4	
Propionaldehyde	10	84.1	
Butylaldehyde	10	80.3	
Ethylalcohol	10	86.8	

インピンジャー法による各成分の捕集液 (蒸留水, ethylalcohol) にたいする捕集効率は表-7 に示す Amine 類および Aldehyde 類はそれぞれ 10ppm (V/V), ammonia および硫化水素は各々 1000ppm (V/V) の濃度を持つ試料を調整して検討した成績である。triethyl amine

は捕集液が蒸留水の場合にはやや低い捕集効率を示すが, 他の成分はほぼ 70~88% の捕集効率を示して大差がなく, 蒸留水に代わって ethylalcohol を用いるとやや効率が大きくなる。

iii) 低級 mercaptane 類, thioether

低級 thioether の methylsulfide ($CH_3)_2S$ は水に不溶であり, 低級脂肪族 mercaptane 類の methyl mercaptane CH_3SH , ethylmercaptane C_2H_5SH , propylmercaptane $CH_3CH_2CH_2SH$, n-butylmercaptane C_4H_9SH ($CH_2)_2SH$ はいずれも alcohol にきわめて易溶であることから methyl alcohol CH_3OH および ethyl alcohol C_2H_5OH を捕集液 (50~75ml) としてインピンジャー法によって被検空気中から濃縮捕集した。試料空気の吸引速度は 1~5l/min. で, 60~120 分間 (吸引空気量 60~600 l) の捕集を行なった。インピンジャー法による mercaptane 類, thioether の捕集液にたいする捕集効率は表-8 に示す。各成分とも 10ppm (V/V) の濃度をもつ試料を調整して検討したもので, ほぼ 80~90% の捕集効率を示しており, methylalcohol と ethylalcohol についてはほぼ同程度の値を示した。

表8 メルカプタン類, チオエーテルの捕集効率

成分名	試料濃度 ppm V/V	捕集効率 (%)	
		CH_3OH	C_2H_5OH
Methyl mercaptane	10	90.2	89.8
Ethyl mercaptane	10	89.0	88.4
Propyl mercaptane	10	84.0	80.2
n-Butyl mercaptane	10	82.2	78.8
Methyl sulfide	10	83.1	84.5

iv) Indol 類

indol 類で悪臭を示す indol C_8H_7N , skatol (β -methyl-indol) $C_6H_4C(CH_3)CHNH$ は水および alcohol にたいする溶解度が低い²⁹⁾ために benzene C_6H_6 を捕集液 (50~75ml) としてインピンジャー法によって捕集した。被検空気の吸引速度は 3~10l/min. として 60~150 分間 (吸引空気量 300~1500l) の捕集を行なった。indol および skatol を各々 0.1ppm (V/V) の濃度を持つ試料を調整して捕集液 (benzene) による捕集効率を検討したところ, indol は 90.4%, skatol は 92.0% とかなり高い捕集効率を示した。

4. 測定成績

(1) 消化ガス (炭酸ガス, メタン, 酸素)

豊中市伊丹市清掃施設組合第2工場 (大阪府) の消化

図 7 脱硫前後のガス分析例

槽内の発生ガスを脱硫処理の前後について採取し、Activated charcoal カラム (0.5m, 120°C) で分析したクロマトグラムを図-7に示す。脱硫処理の前、すなわち消化槽内の発生ガスの組成はメタン41%、炭酸ガス18%で、脱硫処理によって発生ガス中の他の有機性ガス、硫化物、ammoniaなどが除去されて脱硫後のガス組成はメタン56%、炭酸ガス29%といずれもやや高い濃度を示した。

Grune ら¹⁸⁾は Activated charcoal カラムによって sludge gas を分析すると、メタン、炭酸ガスのピークは tailing が大きくて定量が不正確であると述べているが、分析に使用する前に Activated charcoal カラムにキャリアガスを通しながら約250°Cの温度で8~12時間程度のカラム乾燥を行なうことにより検出ピークの形は著るしく改善されて定量誤差はきわめて小さい¹⁷⁾。

また、高槻市衛生事業場(大阪府)の第2消化槽内の発生ガスを Molecular Sieve 5A カラム (2m, 25°C) で分析したクロマトグラムを図-8に示す。定量の結果から

酸素1.6%、メタン40%、窒素15%が検出されたが、このカラムで分離し得る一酸化炭素¹⁷⁾は消化槽内の発生ガス中から検出されなかった。

各々のし尿処理場の主なる処理工程(し尿投入槽、貯留槽、第1、第2消化槽、脱硫後、沈殿槽、密閉式散布ろ床)において試料空気を採取したのちガスクロマトグラフによって分析した成績の平均値を表-9に示す。

し尿投入槽内では炭酸ガス0.1~0.5%、メタン0.1~1.4%が検出されていていずれの処理場についても処理工程のうちでもっとも低い値を示しており、都市区域内から収集された直後のし尿の消化程度がかなり低いことを示す。酸素は20.0~20.4%で大気中の値と大差はない。貯留槽内では炭酸ガス0.2~1.0%、メタン0.2~2.0%で、し尿投入槽内の値よりやや大きい。消化槽内ではし尿の嫌気分解が進行するにつれて炭酸ガス20.6~27.4%、メタン51.7~66.0%といずれも大きく増加しており、酸素は0.9~2.0%と急激に低下する。聖徳²⁰⁾大橋³⁰⁾洞沢³¹⁾がし尿消化槽内の値(炭酸ガス17~31%、メタン54.6~75.7

図8 消化ガスのガスクロマトグラム例

表9 消化ガスの測定成績(平均値)

	試採取点	炭酸ガス CO ₂ , % (V/V)	メタン CH ₄ , % (V/V)	酸素 O ₂ , % (V/V)
京都府船井郡し尿処理場	投入槽	0.1	0.1	—
	貯留槽	0.2	0.2	—
	消化槽	22.5	51.7	—
	脱硫後沈澱槽	25.7	53.9	—
豊中市・伊丹市清掃施設第二工場	投入槽	0.5	1.4	20.4
	貯留槽	0.5	2.0	18.6
	消化槽	26.4	62.2	0.9
	脱硫後	26.9	64.0	1.2
寝屋川市立緑風園	投入槽	0.1	0.2	20.0
	貯留槽	0.5	1.0	18.0
	第1消化槽	20.6	66.0	1.2
	第2消化槽	22.8	64.6	1.4
	脱硫後	27.0	69.1	1.6
高槻市衛生事業場	投入槽	0.2	0.9	20.0
	貯留槽	1.0	2.0	18.4
	第1消化槽	26.0	60.4	2.0
	第2消化槽	27.4	63.0	1.2
	脱硫後	29.0	65.5	1.6
	密閉式散布ろ床	15.0	30.4	20.4

%)として述べているものと大差はない。聖成²⁹⁾が消化槽内で検出した一酸化炭素(0.4%)は本測定においてはいずれの処理場でも検出されなかった。また二槽式消化槽形式の場合には第1および第2槽内の炭酸ガスおよびメタンの値に大差はない。

消化槽内で発生したガスは脱硫処理の後に消化槽加温のための燃料,あるいは消化槽のガス攪拌に使用されるが,脱硫に際して硫化水素, ammoniaなどが除去されるために脱硫後(ガスタンク)の組成は炭酸ガス25.7~29.0%,メタン53.9~69.1%,酸素1.2~1.6%と脱硫前にくらべてやや増大する。聖成²⁹⁾は脱硫に際して炭酸ガスの24.7%,酸素50%が除去されるために脱硫後にはメタンの含量のみが5.7%増加すると述べているが,本測定においては脱硫剤による炭酸ガス,酸素の除去効果はみとめられず,脱硫後には脱硫前にくらべて炭酸ガスは0.5~4.2%,メタンは1.8~4.5%,酸素は0.2~0.4%の増加を示した。

消化槽を出し尿の脱離液は清水で稀釈(10~20倍)されたのちに散布ろ床,または曝気槽(活性汚泥法)に送られて第二次処理を受け,沈殿池を経て放流される沈

殿池では槽の底部からさかんに発泡しているのがみられたので船井郡し尿処理場(京都府)において発泡ガスを採取して分析したところ炭酸ガス65.5%,メタン32.5%の組成がみとめられた。すなわち,放流直前のし尿の脱離液中には未消化の基質がかなり残存しており,沈殿槽内においても分解作用が進行していることを示す。発泡ガス中のメタンの減少(炭酸ガスの増大)から嫌気分解と併行して水中の溶存酸素による基質の好気分解も同時に進行しているものと考えられる。

さらに,高槻市衛生事業場(大阪府)では発生臭気の発散を防ぐために散布ろ床が密閉式にされているので槽内の空気を採取して分析したところ炭酸ガス15.0%,メタン30.4%,酸素20.0%が検出された。

(2) 悪臭成分

i) amine類, ammonia, 硫化水素

高槻市衛生事業場(大阪府)の第1消化槽内で発生しているamine類, ammonia, 硫化水素をインピンジャー法によって捕集液(蒸留水)中に捕集したのちTriton X-100カラム(2m, 100°C)によって分析したクロマトグラムを図-9に示す。低級脂肪族amineのmethyamine,

dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine および ammonia, 硫化水素のピークが検出された。

クが検出された。

各々のし尿処理の処理工程について採取した試料の分

図9 Amine, Ammonia, Hydrgen Sulfide のクロマトグラム

1. Ammonia 2. Tri methyl amine 3. ? 4. ? 5. Methyl amine
6. Di methyl amine 7. Ethyl amine 8. Di ethyl amine 9. Tri ethyl amine 10. Hydrogen sulfide

析成績は表-10に示す。表中には脱硫処理による total amine, ammonia, 硫化水素の除去率をも記した。(二槽式消化槽の場合は平均値) し尿の貯留槽では amine 合計 4.0~11.4ppm, ammonia 34~78ppm, 硫化水素 123~408ppm で、他の試料採取点のそれにくらべてもっとも低い。消化槽内では amine 合計 40.2~61.0ppm, ammonia 440~1220ppm, 硫化水素 3180~8060ppm でいずれも著るしく増大を示した。

脱硫後には amine 合計 16.4~28.4ppm, ammonia 64~200ppm, 硫化水素 510~3800ppm とそれぞれ減少を示した。個々の amine 成分のうちでは methylamine および ethylamine の値が大きく、検出 amine 合

表10 アミン類, アンモニア, 硫化水素の測定成績 (ppm V/V)

	試料採取点	MeA	DiMeA	TMA	EA	DEA	TEA	Total Amine	NH ₃	H ₂ S	脱硫による除去率 %		
											Amine	NH ₃	H ₂ S
京都府船井郡し尿処理場	貯留槽	1.5	0.8	2.0	5.6	1.0	0.5	11.4	49	123			
	消化槽	12.9	3.6	5.5	16.4	3.0	3.2	44.6	508	8060			
	脱硫後	8.7	2.4	3.0	12.0	1.2	1.1	28.4	200	3800	36.3	60.6	52.9
豊中市・伊丹市清掃施設第二工場	貯留槽	2.0	0.2	0.6	2.4	0.2	0.1	5.5	51	260			
	消化槽	22.2	4.2	5.3	21.4	3.8	4.1	61.0	1220	5480			
	脱硫後	8.1	1.4	1.8	7.5	0.2	0.2	19.2	200	1060	68.5	83.6	80.7
寝屋川市立緑風園	貯留槽	1.0	0.5	0.5	2.0	0.0	0.0	4.0	78	408			
	第1消化槽	11.3	4.0	6.2	17.6	3.0	3.5	46.0	890	3750			
	第2消化槽	10.1	3.8	4.4	18.1	1.6	2.2	40.2	440	3180			
	脱硫後	6.3	1.2	1.5	6.6	2.1	0.5	18.2	69	510	60.4	84.4	84.0
高槻市衛生事業場	貯留槽	2.0	1.0	0.8	2.9	0.8	0.5	8.0	34	305			
	第1消化槽	16.6	4.4	8.6	17.9	4.6	5.0	57.1	604	6800			
	第2消化槽	14.4	4.0	9.0	22.3	4.8	4.2	50.6	460	4020			
	脱硫後	2.8	1.6	2.0	8.4	1.1	0.5	16.4	64	615	67.6	86.1	84.7

但し MeA ; Methylamine, DiMeA ; Dimethylamine, T.M.A ; Trimethylamine, EA ; Ethylamine, DEA ; Diethylamine, TEA ; Triethylamine
二槽式消化槽ガスの除去率は平均値を示す。

計の過半をこの両成分が占める。二槽式消化槽の場合はいずれの成分とも第2消化槽の値がやや低い。貯留槽内の ammonia と硫化水素の値は大野²⁵⁾の成績 (ammonia 75~120ppm, 硫化水素 180~1250ppm) にくらべてかなり低い。消化槽内のガス中の硫化水素濃度は聖成²⁹⁾大橋³⁰⁾の成績 (硫化水素 5000ppm, および 11000ppm) と大差はない。

船井郡し尿処理場(京都)の場合を除いて脱硫処理による各成分の除去率は amine 合計で 60.4~68.5%, ammonia は83.6~86.1%, 硫化水素が 80.7~84.7% で各処理場とも大差はなく, 硫化水素の除去率は聖成²⁹⁾の値(95.5%) よりやや低い。脱硫剤による硫化物の除去率は脱硫剤の使用量や充填後の経過時間などによってかなり異なるものと考えられるが, 硫化物の除去と同時に amine 類, ammonia などの含窒素化合物もかなり除去されることがみとめられる。船井郡し尿処理場の場合は脱硫剤の老化によるものとみられる。

ii) Aldehyde 類

船井郡し尿処理場(京都府)において消化槽内で発生しているガス中の aldehyde 類を捕集液(蒸留水)中にインピンジャー法によって採取したのち Tricresyl phosphate 4m+Polyethylene glycol 2m(120℃) カ

ラムによって分析したクロマトグラムを図-10に示す。ethylalcohol のピークの前後に formaldehyde と acetoaldehyde のピーク検出された。本分析に用いた分離カラ

図10 Aldehyde 類と Ethylalcohol のクロマトグラム

Detector ; Flame ionization
Column ; T.C.P.4m+P.E.G.2m
Column Temp.; 120℃
Carrier gas ; Nitrogen,36 ml/min
Sensitivity ; $\frac{1}{1} \times \frac{1}{10}$
Sample volume; 4 μ l (捕集液, H₂O)
Sampling ; 船井郡し尿処理場消化槽

1. ? 2. ? 3. formaldehyde 4. ethylalcohol
5. acetoaldehyde 6. ? 7. ? 8. ?

表11 アルデヒド, エチルアルコールの測定成績 (ppm V/V)

	試料採取点	HCHO	CH ₃ CHO	Total CHO	C ₂ H ₅ OH	除 去 率 (%)	
						Total CHO	C ₂ H ₅ OH
京都府船井郡し尿処理場	貯 留 槽	0.6	0.2	0.8	3.0		
	消 化 槽	18.2	6.8	25.0	46.6		
	脱 硫 後	11.4	4.2	15.6	19.6	57.9	37.6
豊中市・伊丹市清掃施設第二工場	貯 留 槽	0.4	0.1	0.5	2.6		
	消 化 槽	14.0	3.6	17.6	34.8		
	脱 硫 後	2.6	0.4	3.0	4.4	87.4	83.0
寝屋川市立緑風園	貯 留 槽	0.6	0.4	1.0	3.3		
	第1消化槽	12.3	4.3	16.6	42.5		
	脱 硫 後	3.2	0.8	4.0	6.1	85.6	75.9
高槻市衛生事業場	貯 留 槽	0.9	0.5	1.4	2.6		
	第1消化槽	13.5	5.7	19.2	44.8		
	脱 硫 後	2.2	1.2	3.4	6.4	85.7	82.3

ムによって分離される propionic aldehyde, butylaldehyde は検出されなかった。

各々のし尿処理場の処理工程について採取した試料の分析成績は表-11に示す。表中には脱硫処理による aldehyde 合記および ethylalcohol の除去率をも記した。

し尿の貯留槽内では aldehyde 合計 0.5~1.4ppm, ethylalcohol 2.6~3.3ppm で他の処理工程のそれとくらべてもっとも低い。消化槽内では aldehyde 合計 16.6~25.0ppm, ethylalcohol 34.8~46.6ppm といずれも大きく増加を示す。脱硫後には aldehyde 合計 3.0~15.6ppm, ethylalcohol 4.4~19.6ppm である。船井郡し尿処理場の場合を除いて脱硫時の除去率は aldehyde 合計 85.6~87.4%, ethylalcohol 75.9~83.0 % である。検出された aldehyde 合計のうちでは formaldehyde が全体の約74%を占める。

iii) 低級 mercaptane 類, thioether

船井郡し尿処理場の消化槽内の発生ガスから捕集液(ethylalcohol)中にインピンジャー法によって捕集した試料を Tricresylphosphate (6m, 100°C) カラムによって分析した低級 mercaptane 類のクロマトグラムは図-11に示す。揮集液(ethylalcohol)のピークの前に methylmercaptane, ethylmercap-

tane, methylsulphide, propylmercaptane のピークが検出された。mercaptane 類と同時に捕集されたメタンおよび硫化水素のピークも検出される。

各々のし尿処理場の処理工程について採取した試料の分析成績は表-12のとおりである。mercaptane 類と thioether の合計についてみると、し尿の貯留槽内では 0.9~1.6ppm で他の処理工程のそれとくらべてもっとも低い。消化槽内では 8.6~12.0ppm と大きく増加しており、脱硫後には 2.6~6.1ppm に減少を示した。二槽式消化槽では第2消化槽内の値がやや低い。

検出成分のうちでは ethylmercaptane の値がもっとも大きく、methylmercaptane の値と合わせると検出合

図11 Mercaptane 類, Thioether のクロマトグラム

表12 メルカプタン類, チオエーテルの測定成績 (ppm V/V)

	試料採取点	Methyl-mercaptane	Ethyl-mercaptane	Propyl-mercaptane	Methyl-sulphide	Total	除去率(%)
京都府船井郡し尿処理場	貯留槽	0.3	0.5	0.0	0.1	0.9	
	消化槽	3.6	4.7	1.4	1.2	10.9	
	脱硫後	1.5	2.8	0.9	0.9	6.1	44.0
豊中市・伊丹市清掃施設第二工場	貯留槽	0.3	0.5	0.0	0.2	1.0	
	消化槽	2.6	4.7	1.2	0.9	9.4	
	脱硫後	1.0	1.3	0.0	0.3	2.6	72.4
寝屋川市立緑風園	貯留槽	0.5	0.7	0.2	0.2	1.6	
	第1消化槽	3.6	5.7	1.6	1.1	12.0	
	第2消化槽	2.8	4.8	1.0	1.0	9.6	
	脱硫後	0.9	1.2	0.6	0.5	3.2	57.0
高槻市衛生事業場	貯留槽	0.2	0.4	0.2	0.2	1.0	
	第1消化槽	4.0	4.9	1.4	1.0	11.3	
	第2消化槽	3.0	3.7	1.1	0.8	8.6	
	脱硫後	1.0	1.8	0.9	0.3	4.0	59.1

図12 Indol, Ssatol のクロマトグラム

iv) Indol 類

寝屋川市立緑風園 (大阪府) の第1消化槽内の発生ガス中から benzene を捕集液としてインピンジャー法によって採取した試料を Silicone KF-96 (2m, 200°C) カラムによって分析したクロマトグラムを図-12に示す。捕集液 benzene のピークの後に indol と skatol のピークが検出された。

各し尿処理場の処理工程について採取した試料の分析成績は表-13のとおりである。indol 類の合計についてみると、し尿の貯留槽では $0.6 \sim 1.9 \times 10^{-2}$ ppm で、消化槽内では $6.1 \sim 21.5 \times 10^{-2}$ ppm と増大する。脱硫後には $1.2 \sim 3.0 \times 10^{-2}$ ppm で、各処理場とも大差はなく、二槽式消化槽の第1, 第2槽の値もほぼ同様である。表中には indol 類の

計のほぼ77%を占める。表中には脱硫時の mercaptane 類と thioether の合計値について除去率を記した。(二槽式消化槽の場合は平均値を示す。) 船井郡し尿処理場の場合は44.0%と他にくらべてやや低い除去率を示し、他の処理場の除去率は57.0~72.4%を示した。

表13 インドール類の測定成績 (ppm)

	試料採取点	Indol 10^{-2} ppm	Skatol 10^{-2} ppm	Total 10^{-2} ppm	除去率 (%)
京都府船井郡し尿処理場	貯留槽	0.5	0.3	0.8	50.8
	消化槽	3.2	2.9	6.1	
	脱硫後	1.6	1.4	3.0	
豊中市・伊丹市清掃施設第二工場	貯留槽	0.3	0.3	0.6	88.9
	消化槽	4.4	6.4	10.8	
	脱硫後	0.8	0.4	1.2	
寝屋川市立緑風園	貯留槽	1.0	0.9	1.9	87.2
	第1消化槽	7.2	12.0	19.2	
	第2消化槽	4.9	16.6	21.5	
高槻市衛生事業場	脱硫後	0.8	1.8	2.6	85.1
	貯留槽	1.1	0.6	1.7	
	第1消化槽	5.3	8.8	14.1	
	第2消化槽	4.8	8.0	12.8	
	脱硫後	0.6	1.4	2.0	

脱硫処理における除去率を記す (二槽式消化槽の場合は平均値)。indol 類の除去率は船井郡し尿処理場 (京都府) の場合がやや低いほかは85.1~88.9%で大差はない。

以上の各し尿処理場において測定した発生ガス分析の成績から、し尿貯留槽、消化槽 (二槽式の場合は平均値)、脱硫後について炭酸ガス、メタン、酸素、amine 合計, ammonia, 硫化水素, mercaptane 類 (thioether を含む), aldehyde 類, alcohol, indol 類の平均値ならびに除去率の平均値は表-14のとおりで、し尿の分解時に発生するガス中にはかなり高濃度の悪臭成分の存在がみとめられる。また、これらの悪臭成分の約60~80%が脱硫に際して除去される。

(3) 検出した悪臭成分の嗅覚限界にたいする比率

従来から²⁴⁾³¹⁾³²⁾、においの機作に関しては微粒子説、波動説などの化学説や振動または放射説などの仮説が展開されており、最近にはにおいの強弱は微粒子説で、またにおいの調子は振動説によって説明されている²⁴⁾。

し尿の臭気については本多ら⁸⁾¹¹⁾³³⁾ 大野²⁵⁾ はその主原因が硫化水素と ammonia によると述べており、杉浦³⁴⁾ 早川ら³⁵⁾ 鈴木ら¹²⁾ は硫化水素濃度にもとずく臭度および脱臭効果の測定を行なった。

一方、武藤ら¹⁾ Fultonら³¹⁾ Rosenら³⁶⁾³⁷⁾ Adey³²⁾ 寺

表14 測定場所別の消化ガスと悪臭成分の平均値および平均除去率

	消化ガス			悪臭成分						
	炭酸ガス %	メタン %	酸 素 %	アミン類 ppm	アンモ ニア ppm	硫化水素 ppm	アルデ ヒド類 ppm	ア ル コール ppm	メル カ プタン類 ppm	インドー ル 類 $\times 10^{-2}$ ppm
貯 留 槽	0.55	1.3	18.3	7.2	53	274	0.9	2.9	1.1	1.2
消 化 槽	24.3	61.3	1.3	49.9	687	5215	19.6	42.2	10.3	14.1
脱 硫 後	27.2	63.1	1.5	20.6	144	1496	6.5	9.1	4.0	2.2
除去率 (%)				58.2	78.7	75.6	57.9	69.7	58.1	78.0

表 15 嗅 覚 限 界 値

	アンモニア	硫化水素	メル カ プ タ ン	ス カ ト ー ル
本 多 ⁸⁾¹¹⁾³³⁾	35.0mg/l (約 40ppm)	1.5ml/m ³ (約 1ppm)		
大 野 ²⁵⁾	53ppm	0.03~0.10ppm	0.056ppm	2×10^{-6} ppm
杉 浦 ³⁴⁾	40~50ppm	1~2ppm	3.3×10^{-6} ppm	$2.0 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-7}$ ppm
武 藤 ¹⁾	53ppm	0.03~0.10ppm 1~2ppm		4×10^{-9} mg (約 6.8×10^{-5} ppm)
Rose. ら ²⁾		0.03~0.10ppm		
寺 部 ¹⁰⁾³⁸⁾	53ppm	0.13ppm	3.3×10^{-5} ppm	3.3×10^{-7} ppm
奥 田 ²⁴⁾			$4 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-10}$ mg/l (約 $1.5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ ppm)	4×10^{-10} mg/l (約 6.8×10^{-6} ppm)
Fulton ³¹⁾			4×10^{-8} mg/l (約 1.5×10^{-5} ppm)	
内 藤 ³⁹⁾	5~53ppm	0.02~1ppm		3.3×10^{-7} ppm
大 草 ら ⁴⁾	20ppm	0.8ppm		
衛生試験法 ³⁾	53ppm	1~2ppm		

は臭気成分の嗅覚限界値にもとずいた検討をなすべきであると述べている。しかし、従来から悪臭成分の嗅覚限界値についての研究はきわめて少なく、嗅覚限界値として挙げられている成績にはかなり大きな差異のみられるものが多い。本測定においてし尿の分解ガス中から検出した悪臭成分の ammonia, 硫化水素, mercaptane, skatol について従来から報じられている嗅覚限界値を比較すると表-15のとおりである。表中の () 内の値は ppm (V/V) に概算したもので、同じ資料に 2 とおりの数値の挙げられているものはそのまま記入した。

以上の値を参考にしてそれぞれの嗅覚限界値を硫化水素 1ppm, ammonia 53ppm, mercaptane 1.5×10^{-5} ppm, skatol 7×10^{-6} ppm と仮定して本測定で得た成績について検討した。すなわち、本測定で得た各成分の平均値からそれぞれの嗅覚限界値にたいする比率を求め、測定場所について示すと表-16のとおりである。表中には ammonia と硫化水素の気積比についても示した。

嗅覚限界値にたいする比率は mercaptane および skatol が 10^4 倍~ 10^5 倍ととっても大きく、硫化水素は 10^3 倍を示し、ammonia の比率は 10^{-1} 倍~ 10^1 倍ときわめて低

表16 嗅覚限界値に対する測定成分の比率

		硫化水素	アンモニア	メルカプタン	スカトール
嗅覚限界値		1ppm	53ppm	1.5×10^{-5} ppm	7.0×10^{-6} ppm
京都府船井郡し尿処理場	貯留槽	$\times 10^3$ 0.1	0.9	$\times 10^5$ 0.5	$\times 10^4$ 0.04
	消化槽	8.1	9.6	6.5	0.3
	脱硫後	3.8	3.8	3.8	0.2
豊中市・伊井市清掃施設第二工場	貯留槽	0.3	0.9	0.5	0.04
	消化槽	5.5	23.0	5.7	0.9
	脱硫後	1.1	3.8	1.5	0.06
寝屋川市立緑風園	貯留槽	0.4	1.5	0.9	0.1
	第1消化槽	3.8	16.8	7.2	1.7
	第2消化槽	3.2	8.3	5.7	2.4
	脱硫後	0.5	1.3	1.8	0.3
高槻市衛生事業場	貯留槽	0.3	0.6	0.5	0.1
	第1消化槽	6.8	11.4	6.9	1.3
	第2消化槽	4.0	8.6	5.2	1.1
	脱硫後	0.6	1.2	2.5	0.2

部³⁸⁾い。また、消化槽内の濃度にたいする比率はいずれの成分においても他の処理工程にくらべてもっとも大きく、貯留槽の比率がもっとも低い。Weber-Fechnerの法則によれば刺激にたいする感覚の大きさは刺激の強さの対数に比例するが、嗅覚においてもこの法則が成立するとすればし尿の臭気成分のなかで mercaptane, skatol および硫化水素のような嗅覚限界値にたいする比率の大きい成分が臭気度に関与するものと考えられる。さらに、悪臭成分相互の相互作用やマスキング効果などについても考慮すべきであるが、これらについての資料はない。

5. 結 語

し尿の分解時に発生する消化ガスならびに悪臭成分についてガスクロマトグラフ法による測定方法を検討するとともに、消化槽方式によるし尿の消化処理を行なっている処理場においてし尿の投入槽、貯留槽、消化槽(第1, 第2槽)、脱硫後(ガスタンク)などの主なる工程で採取した試料の分析を行なった。その結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 消化ガス(炭酸ガス, メタン, 酸素)はActivated charcoal および Molecular Sieve 5A カラムで分析した。し尿の投入槽では炭酸ガス 0.1~0.5%, メタン 0.1~1.4%, 酸素 2.0~20.4% が検出された。貯留槽の値は投入槽のそれよりやや大きい。消化槽では炭酸ガス 20.6~27.4%, メタン 51.7~66.0%, 酸素 0.9~2.0% である。脱硫後は炭酸ガス 25.7~29.0%, メタン 53.9~69.1%, 酸素 1.2~1.6% が検出された。

密閉式散布ろ床槽内は炭酸ガス 15.0%, メタン 30.4%, 酸素 20.4% が最終沈殿池内の発泡ガス中から炭酸ガス 65.5%, メタン 32.5% がそれぞれ検出された。

(2) 悪臭成分のうちで低級脂肪族 amine および ammonia, 硫化水素の分析は捕集液に蒸留水を用いたインピンジャー法によって採取した試料を Triton X-100 および Quadrol KOH(4:1) カラムによって分離, 同定した。

し尿の分解ガス中から methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine の低級脂肪族 amine が検出された。し尿貯留槽内で amine 合計 4.0~11.4ppm, ammonia 34~78ppm, 硫化水素 123~408ppm が、消化槽内で amine 合計 40.2~61.0ppm, ammonia 440~1220ppm, 硫化水素 3180~8060ppm がそれぞれ検出された。脱硫後は amine 合計 16.4~28.4ppm, ammonia 64~200ppm, 硫化水素 510~3800ppm を示した。

(3) 低級脂肪族 aldehyde 類の分析には蒸留水を捕集液としてインピンジャー法によって採取した試料を Tricresylphosphate+Polyethyleneglycol および Ucon oil カラムで分析した。その結果、し尿の分解ガス中から formaldehyde, acetaldehyde および ethylalcohol を検出した。し尿の貯留槽では aldehyde 合計 0.5~1.4ppm, ethylalcohol 2.6~3.3ppm を、消化槽では aldehyde 合計 16.6~25.0ppm, ethylalcohol 34.8~46.4ppm をそれぞれ検出した。脱硫後は aldehyde 合計 3.0~15.6ppm, ethylalcohol 4.4~19.6ppm を示した。

(4) 低級脂肪族 mercaptane 類および thioether の分析には捕集液に ethylalcohol を用いたインピンジャー法によって試料を採取し, Tricresylphosphate および Ucon oil カラムによって分離, 同定した。し尿の分解ガス中から methylmercaptane, ethylmercaptane, propylmercaptane, methylsulfide が検出され、し尿の貯留槽では mercaptane 類と thioether の合計で 0.9~1.6ppm が、消化槽で合計 8.6~12.0ppm, 脱硫後で合計 2.6~6.1ppm がそれぞれ検出された。

(5) Indol 類の indol, skatol は捕集液に benzene を用いてインピンジャー法によって採取した試料を Silicon DC HV grease および Silicon KF-96 カラムによって分析した。し尿の貯留槽で合計 $0.6 \sim 1.9 \times 10^{-2}$ ppm, 消化槽で合計 $6.1 \sim 21.5 \times 10^{-2}$ ppm, 脱硫後で合計 $1.2 \sim 3.0 \times 10^{-2}$ ppm がそれぞれ検出された。

(6) し尿臭気の強弱の判定には多くの方法が述べられているが、本測定で得た成績について嗅覚限界値にたいする比率を算出したところ、mercaptane, skatol の比率は $10^4 \sim 10^5$ 倍ともっとも大きく、硫化水素の比率は 10^3 倍で、ammonia の比率はきわめて小さい。これらのことからし尿の臭気性については mercaptane, skatol および硫化水素の濃度が大きく関与するものと考えられる。

本研究には昭和38・39年度文部省科学研究費の補助をうけた。

本研究の実施にあたっては試料の収集などに御配慮を頂いた各し尿処理場の関係各位ならびに測定に協力を頂いた京都大学工学部衛生工学教室第3講座、出井幸子、石川義紀の両君に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 武藤暢夫, 重田芳広: 脱臭の原理とオゾンの利用, 用水と廃水, 6 (8) 619-626, 1964
- 2) Rose, A. H. Ja, B. S. Daind, G.: Air Pollution, p. 442, WHO, 1961
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法註解, p. 786, 金原出版,

- 1959
- 4) 大草寛, 多田治: 環境の有害物測定法, p. 597, 労研出版, 1959
- 5) 関根隆光, 笹川泰治, 森田茂広, 木村徳次, 倉田一興: 光電比色法, 各論 1~4, p. 736, 南江堂, 1961~1962
- 6) Barker, R. A.: Critical Evaluation of Olfactory Measurements, Jour. Water Pollution Control Federation, 582-591, 1962
- 7) Igworth, E. A.: The Threshold Odor Test, Water and Sewage Works, 10, 92-97, 1964
- 8) 本多淳裕: し尿の臭気とその取扱い施設における防臭対策, 生活衛生, 4 (3) 24-31, 1960
- 9) 寺部本次: 臭気の測定法(1), 産業環境工学, 28, 3-9, 1964
- 10) 寺部本次: 臭気の測定法(11), 産業環境工学, 29, 3-6, 1964
- 11) 本多淳裕, 近藤潔, 井上善介: イオン交換樹脂によるし尿臭気の除去効果, 空気調和衛生工学, 37 (8), 714-723, 1963
- 12) 鈴木雄三, 湊田泰臣: オゾンならびに活性炭によるし尿臭気の除去効果, 下水道協会誌, 1 (1), 43-48, 1964
- 13) 産業用水調査会編: し尿処理施設ハンドブック, p. 658, 農業用水調査会, 1962
- 14) Ambrose, D and Ambrose, B. A.: Gas Chromatography, p. 220, George Newnes Limited, London, 1961
- 15) Kounts, R. R. Nesbitt, J. B. and Forney, C.: Gas Chromatographic Studies of Sewage Metabolism, p. 5, Conference on Biological Waste Treatment, Manhattan College, Pennsylvania State Univ. 1960.
- 16) Chmielowski, J. Simpson, J. R. Isaac, P. C. G.: Use of Gas Chromatography in Sludge Digestion, Sewage and Industrial Wastes, 31(11), 1237-1258, 1959
- 17) 荒木峻, 益子洋一郎, 丸山正生編: ガスクロマトグラフィー, 第3集 p. 209 南江堂, 1962
- 18) Grune, W. N. Chuch, C. F.: Sludge Gas Analysis Using Gas Chromatography, part 1-8, Water and Sewage Works, 1962(12)-1963(7)
- 19) Keulemans, A. I. M.: Gas Chromatography, p. 234, Reinhold Publishing Co., New York, 1959
- 20) Nobels, H. J. Wall, R. F. Brenner, N.: Gas Chromatography, Academic Press, New York, 1961
- 21) 舟阪渡, 池川信夫編: 最新ガスクロマトグラフィー [I], p. 314, 広川書店, 1965
- 22) 荒木峻, 益子洋一郎, 丸山正夫編: ガスクロマトグラフィー, 第2集, p. 208, 南江堂, 1961
- 23) Sze, Y. L. Borke, L. Otensein, D. M.: Separation of Lower Aliphatic Amines by Gas Chromatography, Anal. Chem., 35, 240-244, 1963
- 24) 奥田治: においの化学, 自然, 20 (1), 52-60, 1960
- 25) 大野茂: し尿の臭気と水洗法による防除, 空気調和衛生工学, 38 (3), 157-170, 1964
- 26) 舟阪渡, 池川信夫編: 最新ガスクロマトグラフィー [II], p. 536, 広川書店, 1965
- 27) 大気汚染研究全国協議会編: 大気汚染の測定, p. 360, コロナ社, 1962
- 28) 有機合成化学協会編: 有機化学ハンドブック, p. 1551, 技報堂, 1960
- 29) 聖成稔し尿消化槽の機能に関する研究, 日本公衆衛生誌, 309 (6), 51-54, 1960
- 30) 大橋文雄, 三浦大助: し尿消化より発生するガスの性状について, 下水道協会誌, 309 (6), 51-54, 1960
- 31) Fulton, J. F.: A Textbook of Physiology p. 1275, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1956
- 32) Field, J. Magoun, H. W. Hall, V. E.: Handbook of Physiology, section 1 Neurophysiology, p. 779, American Physiological Society, Washington, 1959
- 33) 本多淳裕: し尿処理の必要番件と現行処理法の問題点, 生活衛生, 4 (6), 15-26, 1960
- 34) 杉浦則夫: 日本住宅公団におけるオゾン利用による汚水脱臭の実例, 用水と廃水, 6 (8), 633-642, 1964
- 35) 早川二郎, 鈴木雄三: し尿処理からみたオゾン利用による脱臭効果, 用水と廃水, 6 (8), 627-631, 1964
- 36) Rosen, A. Peter, J. B. Middleton, F. M.: Odor Threshold of Mixed Organic Chemicals, Jour. Water Pollution Control Federation, 34, 7-9, 1962
- 37) Rosen, A. Skeel, R. T. Ettinger, M. B.: Relationship of River Odor to Specific Organic Contaminants, Jour. Water Pollution Control Federation, 35, 777-782, 1963
- 38) 寺部本次: 臭気の化学と脱臭の原理, 産業環境工学, 40, 1-10, 1965
- 39) 内藤幸穂訳: 大気汚染防止と公害処理, p. 222, 技報堂, 1965