特 集

臭気の特徴と最適処理

報 文

し尿臭気の感覚的特性について

The Changes of Psychophysical coefficient by the Composition of Nightsoil Odor

—西 田 耕之助*・児 玉 琢 郎**・山 川 正 信***—

Sensory Characteristics of Night soil odor
The effects on psychophysical coefficients.

Now, attentions on sensory measurement of odor have been given to the practical evaluation in order to the control of odor pollution.

This method should be brings the realistic solution of odor problems in the environment. But, several basic problems on the practical use have been unsoluting, especially, with regard to the evaluation of odor, consisting of many odorants.

Standing on this point of veiw, this experimental study were carried out, in order to clear the relations between sensory intensity and compositions of odor sample, by using GLCanalysis and sensory odor test.

The results obtained are as follows.

- 1) The psychophysical equation of Weber-Fechner is valid to the both of single component odor and complex odor, even if the composition of them changed.
- 2) The coefficient of W-F law (K) showed 1.43 (average) for night soil odor. And it became clear that K values vary with the proportion of each odorant.
- 3) The K values of complex odor are more affected by MM, H₂S and DMS than NH₃ in considerably, originating in the sensory interaction of them.
- 4) The sensory intensity and unpleasantness of a mixed odor were also found to be correlated. When NH₃ had been added to the night soil odor, unpleasantness became larger than the before it. This showed that the irritative quality of NH₃ would promote considerably to the unpleasantness.
- 5) It is noticeable characteristics of night soil odor that odor having higher dilution/threshold, the sensory intensity of them are apt to dominated by NH₃ or H₂S concentrations. On the other hand, odor being lower D/T, it have been a great influenced by MM or DMS concentrations.

Therefore, the practical and economical reducing to the complaints for the night soil odor, must have the consideration to this points and will be able to perform by applying the odor neutralization.

はじめに

わが国の悪臭苦情は年間約1.7万件で公害苦情の24%を占め¹⁾、悪臭防止法による濃度規制が実施されているが、悪臭被害の実態が適正に把握されない。このために臭気感覚的測定にもとづく規制の重要性が叫ば

れ、一部の自治体で実施された²⁾。しかし、感覚的測定には閾希釈倍数と原臭気の強度との関係、複合臭気の相互作用(成分間、感覚的)など未解明の問題も残されている³⁾。そこで、し尿処理場の臭気を例に閾希釈

* 京都大学工学部衛生工学 Konosuke Nishida., Dr. Engl.,

** " Takuro Kodama., B.Sc.,

*** 滋賀医科大学保健管理学 Masanobu Yamakawa., M. Engi.,

倍数と強度の関係を測定し、し尿臭気の特性と成分濃度の影響について検討した。

1. 悪臭防止法

法(昭46)では8種の悪臭物質を指定し、それぞれの濃度規制が採られ、その値は嗅ぎ窓式無臭室法で物質ごとに求められたものである。濃度規制方式は客観的である⁴⁾とされるが、規制対象外となる臭気が非常に多い現実において効果的に対応できず⁵⁾、悪臭を総合的に把える方法の確立とその適用が強く望まれている。こうしたことから感覚的測定法が再認識され、草加市(昭48)、東京都(昭52)、埼玉県(昭53)、富士市(昭54)、草津市(昭55)などでは東京都方式(三点比較式臭袋法)による臭気規制が条例化された⁶⁾。草加市では排出口規制($50\text{Nm}^3/\text{min}$ 以下、500倍、 $50\text{Nm}^3/\text{min}$ 以上、300倍)を、東京都では地域区分規制(排出口および敷地境界)が採用された⁷⁾。基準値は大多数の地域住民が日常生活上で気にならない程度とし、環境庁6段階臭気強度表示法による尺度1.5～3が実測経験から目標とされた⁸⁾。

一方、同じ臭気濃度(以下閾希釈倍数と表わす)でも臭気組成の違いで、強度、不快度(質)が異なること^{9) 10)}から、あらゆる発生源に対する一律規制には問題が残る。たとえば、同一業種では閾希釈倍数と強度の関係はほぼ一定となるが、作業内容が異なると大きく相違する¹¹⁾ことから、業種ごとの臭気特性を盛り込んだ規制に発展することがのぞまれる。

2. 臭気物質の濃度と強度

一般に刺激と感覚との関係を計量心理学的に取り扱う場合にはStevensのべき法則、またはWerber-Fechnerの法則(以下W-F則)が用いられるが、悪臭の評価にはおもに後者が用いられる¹²⁾。すなわち、嗅覚に適用したW-F則は

$$I = K \log (C/C_0)$$

となる。ここで、 I は臭気強度、 C は臭気の濃度、 C_0 は臭気の嗅閾値、 K は定数で、においの特性(においの質など)で変化する⁹⁾。

単一成分臭気については、濃度と強度の測定にW-F則を適用した例は多い。十数種の物質について適用し、統計的検定から有意で^{13) 14)}、あるとして規制値が設定された。この法則は複合臭気についても適用できる⁹⁾が、複合臭気は、多成分で構成されるから、単一成分の嗅閾値 C_0 に相当するものが物質ごとに測定でき

ない。従来の研究では、複合系の嗅閾値に単品値が使われたことによる矛盾が多い¹⁵⁾。そこで、直接に複合臭気の閾希釈倍数 D/T (以下 D/T , Dilution/Threshold)を測定し、これを用いると

$$I = K \log (D/T)$$

と表される。さらに、 K は臭気物質およびそれらの相互作用で変化する^{9) 10) 11)}するが、東京都では K を一定($K=10$)として扱い、

$$Z = 10 \log (D/T)$$

と表示し、この Z を「オーダ値」(環境庁では臭気指数と呼ぶ)と呼び、悪臭評価の指標とすることを提唱している¹⁶⁾。

3. 目的

本実験ではし尿処理場の臭気を例にとって、現場臭気と、その成分濃度をもとに作製した合成臭気との比較から、4物質(アンモニア(以下 NH_3)、硫化水素(H_2S)、メチルメルカプタン(MM)、硫化メチル(DMS))以外の成分が全体の臭気強度に与える影響を検討した。

次に、現場臭気に NH_3 を添加した場合および硫酸ろ紙、硫酸亜鉛ろ紙を通過して採取することにより、成分間の濃度比を変化させた場合について検討した。

4. 実験方法

4.1 単一成分臭気の測定

し尿臭気的主要な悪臭物質とされ、かつ測定が比較的容易な NH_3 、 H_2S 、MM、およびDMSについてその特性を考察することにした。まず、4物質の単一成分臭気について濃度と感覚量の関係を測定した。

感覚的測定は、サイクロオルファクター(AE 700型: O.O. A. S. 社製²⁾)を用い、延10人の被検者(21～

表1 使用尺度

強 度					
0	1	2	3	4	5
におわない	かすかに におう	はっきり におう	やや強 くにおう	強く におう	非常に 強く におう
不 快 度					
0	1	2	3	4	5
不快でない	かすかに 不快	やや不快	かなり不快	非常に不快	耐えられない

26才、男子)に、原臭3.9～1400倍の間で8～10段階に変えた試料を与え、強度、不快度および臭気質を表1の尺度をもとに判定させた。ここで用いた尺度は環境庁尺度とは表示用語がやや異なるが、被検者の判断の容易さ、尺度の等間隔性の点から選んだ。¹⁷⁾ また、サイクロオルファクターの希釈率はメタンおよび硫化水素で検定、補正した。なお、各臭気サンプルの濃度測定は次の方法である。 NH_3 はインドフェノール法、 H_2S 、MM、およびDMSはガスクロマトグラフ法(FPD、柳本G1800型、Polyphenyleter 5%, Chromosorb w 60/80, Teflon 5 m, H_2 0.36 kg/cm², He 0.6 kg/cm², CT64°C)で行なった。¹⁸⁾

4.2 し尿臭気

し尿処理場の貯留槽から、臭気を乾電池駆動式のポケットポンプ(NS式)でポリエステルバッグ(フレックサンプラー、20L)に封入した。硫酸ろ紙あるいは硫酸亜鉛ろ紙を通過させて採取する場合には、アミン捕集装置のろ紙装着部分とカセットポンプを連結してポリエステルバッグに封入した。 NH_3 を添加する場合には、採取直後に NH_3 ガスをマイクロシリンジで注入した。つぎに硫酸ろ紙で NH_3 およびアミン類を、また、硫酸亜鉛ろ紙で硫化物の除去¹⁹⁾を意図した。さらに、 NH_3 の添加は濃度50～1,600ppmの間で5段階とした。いずれも採取後7時間以内に濃度と感覚的測定を終えるように努めた。

4.3 4成分合成臭気

し尿臭気の濃度分析結果をもとに、できるだけこれと同じ濃度比となるように、 NH_3 、 H_2S 、MM、およびDMSの濃度を調整し、感覚的測定の前夜にフレックサンプラーに封入した。

5. 解析方法

5.1 単一成分臭気

NH_3 、 H_2S 、MM、およびDMSの単一成分臭気についてW-F則を適用し、 $I = K \log(C/C_0)$ (I : 臭気強度、 C : 濃度、 C_0 : 嗅閾値、 K : 定数)に基づいて、定数 K および嗅閾値 C_0 を求めた。すなわち、嗅ぎわけテストでの個人嗅閾値のバラつきが正規分布する⁵⁾こ

とから、各濃度に対する被検者の臭気強度応答値のバラつきも正規分布するとして、強度応答の中央値をその濃度における臭気強度の代表値(y)とし、濃度の対数値(x)との回帰式を最小自乗法で求めた。一般に、嗅閾値としては、無臭点、着臭点、およびそれらの幾何平均値と、濃度-強度の回帰式で強度 $I = 0$ に外挿した濃度を比較するとMMや H_2S などでは後者の値が小さく、前者のほぼ1/2となる。すなわちW-F則の C_0 値に無臭点、着臭点または両者の幾何平均値を用いると、実際の強度と計算上の強度が若干くい違うことになる⁹⁾。ここでは複合系についても検討することから、回帰式から求めた濃度 C_0 を嗅閾値(複合系では、試料全体の閾希釈倍数をもとに各成分の嗅閾値を算出することから厳密には閾相濃度となる)とした。濃度の対数値(x)と強度の値(y)から最小自乗法で求めた回帰式は $y = ax + b$ で、 $x = \log C$, $y = I$, $a = K$ と置き換えると、 $I = K \log C + b = K \log(C/10^{-b/K})$ となる。

ここで $I = 0$ となる C を C_0 とすると、 $C_0 = 10^{-b/K}$ となり、結局、回帰式は、 $I = K \log(C/C_0)$ 、(I : 臭気強度、 C : 濃度、 C_0 : 閾相当濃度、 K : 定数)と表わされる。

5.2 複合臭気

複合臭気では構成物質の個々の閾値が変化すること、およびそれぞれの嗅閾値が求められないことから、単一成分の場合とは違った取り扱いが必要となる。ここで希釈率の異なる臭気試料に対する被検者の臭気強度や不快度応答のバラつきは、嗅閾値と同様に正規分布するとして、それぞれの中央値を集団の代表値とした。

希釈倍数の対数値(x)と強度代表値(y)との回帰直線を最小自乗法で求め、回帰式に $I = 0$ を代入したときの希釈倍数をその臭気サンプルの閾希釈倍数(D/T)とした。

6. 結果と考察

6.1 単一成分の濃度と強度

実験に使用した尺度の、W-F則への適合性を検討するために、各被検者に与えた単一成分臭気の濃度の対数値と強度応答値をプロットし、最小自乗法で被検

表2 単品濃度と臭気強度の回帰式

成 分	回 帰 式	強度 0 に 相当する濃度	n	r	文 献 値 ¹⁾	環境庁 ²⁾ 強度 2 相当値	単位
ア ン モ ニ ア	$I = 4.44 \log(C/32.6)$	32.6	14	0.95	0.037 ~ 46.8	0.6	ppm
硫 化 水 素	$I = 3.44 \log(C/65.1)$	65.1	22	0.92	1.1 ~ 53	6	ppb
メチルメルカプタン	$I = 1.84 \log(C/0.822)$	0.822	24	0.94	0.99 ~ 41	0.7	ppb
硫 化 メ チ ル	$I = 2.26 \log(C/2.20)$	2.20	20	0.84	1 ~ 200	2	ppb

表 3 臭気サンプルの分析値と濃度比

臭 気 サ ン プ ル		成 分 濃 度 (ppm)				濃 度 比			
		NH ₃	H ₂ S	MM	DMS	NH ₃	H ₂ S	MM	DMS
A-1	し尿処理場原臭気	14.4	27.2	3.9	3.3	3.7	7.0	1	0.85
A-2	"	34.8	48.0	7.65	5.79	4.5	6.3	1	0.76
A-3	硫酸ろ紙を通したし尿処理場臭気	—	1.75	0.114	0.151	—	15	1	1.3
A-4	硫酸亜鉛ろ紙を "	—	1.47	0.985	0.0643	—	1.5	1	0.065
A-5	アンモニアを添加したし尿処理場臭気	38.1	17.1	0.265	0.281	143	65	1	1.1
A-6	"	373	9.33	0.435	0.159	857	21	1	0.37
A-7	"	224	9.37	0.274	0.157	818	34	1	0.57
A-8	"	577	29.8	5.19	2.83	111	5.7	1	0.55
A-9	"	1242	14.5	3.65	1.98	340	4.0	1	0.54
B-1	4成分合成し尿処理場臭気	4.7	21.0	4.63	1.22	1.0	4.5	1	0.26
B-2	"	21.0	34.0	2.12	1.48	9.9	16	1	0.70
B-3	"	17.5	29.3	4.13	3.22	4.2	7.1	1	0.78

表 4 し尿臭気の硫酸ろ紙・硫酸亜鉛ろ紙通過前後の濃度

条 件 成 分	し尿処理場 (投入槽) (ppm)	ろ 紙 を 通 し た 臭 気			
		硫 酸 ろ 紙		硫 酸 亜 鉛 ろ 紙	
		濃 度 (ppm)	除去率 (%)	濃 度 (ppm)	除去率 (%)
ア ン モ ニ ア	125	4	97	37	70
硫 化 水 素	149	142	5	140	6
メチルメルカプタン	48	45	6	30	38
硫 化 メ チ ル	12	10	17	7	42

者ごとに回帰直線と相関係数を求めた。その結果が表 2 で、採用した強度尺度がほぼ妥当であることがみとめられた。なお表には各成分の文献閾値²⁰⁾を示すが、本実験値ではH₂S (65.1ppb)がやや高く、MM(0.822 ppb)がやや低い。

6.2 し尿臭気および合成臭気

試料のし尿臭気の分析結果は表 3 に示す。表中にはし尿臭気と対比するために、用いた 4 成分合成臭気ならびに、MM濃度に対する各成分の濃度比をも示す。

し尿臭気A-1 およびA-2 はほぼ同様の構成比を示し、この両試料の採取日が異なることから、濃度比でみる限り、この試料に用いたし尿臭気の日変化はさほど大きくないと考えられる。一方、4 成分合成臭気B-1、B-2 およびB-3 では成分の構成比はやや異なるが、試料B-3 はし尿臭気(A-1、A-2)にかなり近いものとすることができた。

し尿臭気中の特定成分の除去効果を検討するために、投入槽内から採取した原臭気を硫酸ろ紙および硫酸亜鉛ろ紙を通して分析した。その結果は表 4 のとおりで、濃度の測定はろ紙の通過前後で行った。硫酸ろ紙はNH₃を97%除去するが、H₂S、MMおよびDMSは大きな除

去効果を示さない。また、この方法では、トルメチルアミンやメチルアミンなどのアミン類はほぼ100%除去される¹⁹⁾と述べられている。これに対して、硫酸亜鉛ろ紙の通過ではNH₃が70%、MMおよびDMSはほぼ40%が除去され、H₂Sはほとんど除去されない。以上のことから、硫酸ろ紙を通して採取したし尿臭気は原臭気に比べて、NH₃、アミン類など窒素系物質の構成比が大巾に低下し、硫酸亜鉛ろ紙を通過したものはH₂S以外の物質濃度が低下したものと考えられる。

ここで、試料の原臭を順次に希釈し、それぞれの段階について無臭と感じるまでの希釈倍数を測定した結果から、その希釈倍数(対類値)と強度応答(中央値)の関係をプロットすると図-1(A、B、C)のとおりである。また、最小自乗法で求めた回帰式を表 5 に示す。回帰直線の相関係数はA-3とA-7を除いて、いずれも0.97以上で、複合臭気も直線近似ができることから、W-F 則が適用できることになる。

試料A-1 およびA-2 はし尿臭気で、両者とも直線傾向を示すが、K値は前者が1.45で、後者(1.40)が僅かに小さく、切片の値は逆にA-2の値がやや大である。すなわち、A-1は原臭気の強度はやや低いが、

表5 回帰式と相関係数

処 理	試料番号	回帰式 ($I = a \log x + b$)	n	r	回帰係数の比
原臭気	A-1	$I = -1.45 \log x + 4.83$	49	0.980	1.000
	A-2	$I = -1.40 \log x + 5.58$	49	0.977	
アンモニア除去	A-3	$I = -0.87 \log x + 2.58$	42	0.924	0.608
	A-4	$I = -1.16 \log x + 3.85$	49	0.972	0.811
アンモニア添加	A-5	$I = -1.32 \log x + 4.16$	49	0.995	0.923
	A-6	$I = -1.21 \log x + 3.98$	56	0.986	0.846
	A-7	$I = -1.28 \log x + 3.93$	49	0.949	0.895
	A-8	$I = -1.46 \log x + 4.90$	49	0.987	1.021
	A-9	$I = -1.51 \log x + 4.81$	49	0.995	1.056
合 成	B-1	$I = -1.19 \log x + 4.12$	49	0.981	0.832
	B-2	$I = -1.34 \log x + 4.81$	56	0.996	0.937
	B-3	$I = -1.06 \log x + 3.96$	56	0.994	0.741

図-1A 希釈倍数と臭気強度の関係

図-1B 希釈倍数と臭気強度の関係

図-1C 希釈倍数と臭気強度の関係

希釈による強度の変化割合が大きいことを示す。

また、両者は同じ場所で別の日に採取した試料であるが、採取時の僅かの状況変化でこの程度の変動が生じているものと考えられ、ここでは両者の平均でし尿臭気の原因臭 ($K=1.43$) とした。

A-2 試料を硫酸ろ紙で処理した臭気 A-3 では回帰直線の傾きが 0.87 で、し尿臭気に比べてかなり小さい。すなわち NH_3 および低級アミン類は硫酸ろ紙 (20%) に 100% 近く捕集される¹⁹⁾ から、これらの成分の除去により刺激性が大きく低下し、希釈による臭気強度の変化が知覚され難くなると考えられる。

また、A-1 試料を硫酸亜鉛ろ紙で処理した臭気 (A-4) では K 値が 1.16 とし尿臭気よりやや小さいものの、A-3 よりやや大きい。これらの処理後の濃度から求めた各成分の除去率は、前述の表 4 (投入槽臭気) とはかなり異なるが、これは原臭気中の濃度が低いことなどが原因と考えられる。硫酸亜鉛ろ紙で捕集された NH_3 は 100% で、同時に他成分も 75~99% 除去されて生じた構成比の変化が原因と考えられる。

し尿臭気に NH_3 を添加した場合 (A-5~A-9) をし尿臭気 (A-1) と比較から NH_3 の添加割合で若干異なった傾向がみとめられる。すなわち、試料 A-5、A-6 および A-7 の回帰直線はいずれも A-1 直線の下側に位置し、試料 A-8 および A-9 は A-1 直線の上側となるが、その差は非常に小さい。

これを添加後の NH_3 濃度でみると、試料中の濃度が 38.1ppm (A-5)、224 ppm (A-7) および 37.3ppm (A-6) では、回帰直線の傾き (K) が 1.21~1.32 と A-1、2 の値を下廻り、 NH_3 濃度が 577 ppm (A-8) および 1242ppm (A-9) ではし尿臭気の数値よりやや大きい。以上のことから試料中の NH_3 濃度が 500 ppm

を下廻る範囲ではK値が低下し、500 ppmをこえるとK値はほとんど変化がないという一見矛盾した結果となっている。すなわち、複合臭気では単にある成分の濃度だけでなく、その成分の他成分濃度にたいする割合、あるいはある濃度を超えて存在すると臭気強度特性が大きく変化することを示唆しているものと考えられる。原臭気のアンモニアを100%除去した試料A-3およびA-4では、強度1～3で直線からのずれがみられ、ゆるやかな曲線ともとれる。これはNH₃やアミン類の除去による臭気質の変化、または使用した尺度の表示語や間隔によるものと考えられる。いずれにしても、両試料では30～200倍希釈での強度判定が容易でないことを意味している。

また、原臭気にNH₃を添加した試料のA-5、8および9では直線傾向が明らかであるのに対してA-6およびA-7ではA-3、4試料の場合と同様に曲線的傾向もみとめられる。一方、原臭気の組成をもとに調製した4成分合成臭気であるB系列の試料では、いずれも明らかな直線的傾向を示す。以上の傾向から、各試

料について希釈倍数と臭気強度の関係にはほぼW-F則が成立するとみて大過ないと考えられるが、さらに検討の余地が残された。すなわち、今回、使用した尺度と表示用語については強度1.5～2および強度3～4に対する判定が被検者にとってやや困難であったことを示している。

6.3 複合臭気のK値

図-1に示した関係は採取した試料Aを無臭の空気ですべてと希釈してゆき、各希釈段階(倍数)について臭気強度を測定させたものである。すなわち図-2に示す概念図Aで、回帰式は、 $I = -K \log x + b$, $x = 10^{\frac{b-I}{K}}$ となる。I: 臭気強度, x: 希釈倍数, k, b: 定数, ここで、無希釈の試料(x=1)の強度は、 I_A (I=I_A)で、においを感じなくなったときの希釈倍数、すなわち閾希釈倍数(D/T)_Aで、この点では臭気強度が0 (I=0)である。上式から、 $b = I_A$

$$0 = -K \log (D/T)_A + I_A \quad (D/T)_A = 10^{\frac{I_A}{K}}$$

一方、同じ試料で臭気強度の異なるものを数回にわたって採取し、それぞれの閾希釈倍数(においを感じなくなるまでに要する希釈倍数)(D/T)を測定し、臭気強度との関係をプロットすると図-2Bとなる。

回帰式は

$$I' = K' \log (D/T)' + b' \quad (D/T)' = 10^{\frac{b'-I'}{K'}}$$

である。ここで、試料を希釈しなくても臭気を感じない場合はD/T=1, I=0であるから、この直線は原点(1, 0)を必ず通ることになるから、 $b' = 0$ であるゆえに、

$$I'_A = K' \log (D/T)'_A \quad (D/T)'_A = 10^{\frac{I'_A}{K'}}$$

ここで、 I'_A は(D/T)_Aの原臭の臭気強度であるから $I_A = I'_A$ で、結局

$$I_A = I'_A = (D/T)_A = (D/T)'_A = 10^{\frac{I_A}{K}} = 10^{\frac{I'_A}{K'}}$$

で $K = K'$ となる。すなわち、表5の回帰係数aはW-F則のK値に相当する

各試料のK値について比較すると、し尿臭気は平均1.43となり、原臭気にNH₃を添加したA-8(1.46)およびA-9(1.51)は原臭気に近い。原臭気中のNH₃を100%, H₂Sを96.4%, MMを98.5%, DMSを97.4%除去した試料A-3のK値(0.87)は大きく減少しており、希釈による強度変化が非常に小さいことを示す。

同様に、A-4試料はNH₃を100%, H₂Sを94.6%, MMを74.7%, DMSを98.1%除去したものでA-3に比べてMMの除去率がかなり低く、K値は1.16とやや原臭の値に近づくことから、除去されたNH₃, H₂SおよびDMSが、し尿臭気の臭気強度に影響をもつとも考

図-2 希釈倍数 x と強度 I の関係の概念図

えられる。

し尿臭気にNH₃を添加したA-5, A-6およびA-7のK値は1.21~1.32と大差がない。これらはNH₃濃度(38~370 ppm)が原臭気の約1~11倍となっているもの、H₂SおよびDMSのMMにたいする濃度比には大差がなく、K値は原臭気の0.85~0.95%に低下する。このことはし尿臭気中のNH₃濃度が10倍程度に変化しても、他成分のMMにたいする濃度比が同程度であれば、K値に大きな変化を生じないことを示している。しかし、同じようにNH₃を添加したA-8およびA-9では、K値が1.46, 1.51と原臭気の値よりも大きい。すなわち、試料の希釈による強度変化の割合が大きく、これらは添加されたNH₃濃度(110~340 ppm)がA-6, 7試料より低いにも拘らずこのような相違を示した。その原因としては、とくにH₂Sの組成比の大きな低下が挙げられ、H₂S比の減少でNH₃の刺戟性が

図-3 K値と濃度比の関係

図-4 濃度比とK値の関係

図-5 K値と濃度比の関係

よりはっきりと知覚されたものと考えられる。

一方、し尿臭気はかなり近い組成比で調整した試料のB系列は、いずれもK値がし尿臭気よりもかなり小さく、し尿臭気にはK値を増大させる成分または因子が他に存在することを示唆している。また、B系列のなかで比較すると、B-2はNH₃およびH₂Sの割合が大きく、これがK値を増大させているとも云える。

ここで、各試料について含まれる4成分の濃度とK値の関係を検討したところ、明らかな傾向はみとめられなかったが、大雑把にみると、NH₃濃度が500 ppm以下では原臭気(し尿臭)のK値をやや下廻るが大きな変化はなく、NH₃が500 ppm以上では原臭気のK値をやや上廻るとも考えられた。そこで、各成分間の濃度比(対数)とK値の関係についてみると図-3、図-4および図-5の通りである。

し尿臭気成分のH₂S, MMおよびDMSの三成分については、相互の濃度比とK値の間に明らかな相関性がみとめられる。すなわち、K値はMM/H₂S, H₂S/DMS, およびH₂S/MMとの間には逆比例傾向を示し、NH₃と

図-6 冬試料の相対K値と相対濃度の関係(MM=1.00)

図-7 合成臭気(B系列)の濃度と相対K値

表6 濃度比とK値の傾向

試料	濃度比	K	K_X/K_S^*
し尿臭気	$\text{NH}_3/\text{MM} \rightarrow \text{大}$	減少**	減少***
	$\text{DMS}/\text{MM} \rightarrow \text{大}$	増大	減少
	$\text{H}_2\text{S}/\text{DMS} \rightarrow \text{大}$	減少	—
	$\text{MM}/\text{DMS} \rightarrow \text{大}$	減少	—
	$\text{H}_2\text{S}/\text{MM} \rightarrow \text{大}$	—	減少
合成臭気	$\text{DMS}(\text{ppm}) \rightarrow \text{大}$	—	減少

$$* \frac{K_X}{K_S} = \frac{\text{試料のK}}{\text{し尿臭気のK}} \quad ** \frac{\text{NH}_3}{\text{MM}} \text{は } 3 \sim 50$$

$$*** \frac{\text{NH}_3}{\text{MM}} \text{は } 1 \sim 10$$

他の3成分との濃度比対K値の間には明らかな傾向がみとめられない。また、 NH_3/MM 比が3～50の範囲では比の増大についてはK値が減少するとみられる。

さらに、4成分合成臭気(B-3)とし尿臭気から NH_3 を除去したA-4はかなり異なったK値を示す。このようなことから、し尿臭気の感覚的強度の増減には H_2S 、MM、DMS間の濃度比が大きく影響し、 NH_3 は濃度が約10～2200 ppmの範囲で変化してもK値には大きな影響をもたないとも考えられる。

このことは、各試料のK値を原臭気(し尿臭)のK値との比、すなわち相対K値を求め各成分濃度のMM濃度に対する比(対数)とについて示した図-6からも認められる。すなわち、 DMS/MM 比が0.5以下ではK値はし尿臭気より大きく、0.5～0.8ではし尿臭気と同程度で、0.8以上になるとし尿臭気よりも小さいK値を示す。また、 $\text{H}_2\text{S}/\text{MM}$ 比が5以下ではし尿臭気よりも大きく、5～10ではほぼし尿臭気の値、10をこえるとK値はし尿臭気よりも小さくなり、し尿臭気中の H_2S とDMS濃度の変化が臭気の強度を大きく支配していると云えよう。また、 NH_3/MM 比が1～10では比の増大につれて相対K値が減少するとみられる。

ここで、し尿臭気の NH_3 、 H_2S 、MMおよびDMS濃度をもとに調整した4成分合成臭気について、各成分の濃度とし尿臭気のK値にたいする比すなわち相対K値をプロットすると図-7の通りである。DMSは濃度1～5 ppmで、濃度と K_B 系列/Kし尿が減少し、試料の臭気強度を低下させるためにより多くの希釈が必要である。一方、 NH_3 、MMおよび H_2S については検体数が少なく、明らかな傾向をみとめることはできない。以上の結果を要約すると表6の通りである。

6.4 成分濃度と閾希釈倍数

し尿臭気および合成臭気の濃度分析から各成分の濃

度と、閾希釈倍数の関係をプロットすると図-8ABCの通りである。なお、図にはそれぞれの成分について、単一物質の濃度と閾希釈倍数の関係を破線で示すが、この直線は各物質の嗅閾値にたいする倍数であり、単一臭気としての閾希釈倍数、すなわち、理論閾希釈倍数を示す。各試料についてのプロットがこの理論線の上側となる場合は、その成分が含まれている濃度で現

図-8A 各臭気サンプルのアンモニア濃度と閾希釈倍数

図-8B 各試料の成分濃度と閾希釈倍数

図-8C 各臭気サンプルの硫化水素濃度と閾希釈倍数

われる。希釈倍数よりも大きな閾希釈倍数をもつ臭気であり、その試料の臭気の程度を支配する因子が他に存在するか、あるいは構成成分の濃度比が原因して、より大きな閾希釈倍数をもたらしているものと考えられる²¹⁾。一方、プロットが理論直線の下側となる場合は、試料の閾希釈倍数はその成分が単一で存在する場合の閾希釈倍数よりも小さいことを示す。このことは、他に試料臭気強度を減殺する効果をもつ成分が存在するか、あるいは構成成分の濃度比に基づき相殺効果が生じていると考えられる。また、この直線に近接する場合は試料の臭気が、その成分でほぼ支配されていることを意味する。すべての成分についてプロットした点が理論線の上側にある臭気サンプルの臭気強度は閾希釈倍数がMM、NH₃、H₂SおよびDMSのうちの1物質では決定されないことになり、上記の4物質以外の物質が閾希釈倍数の決定に大きく影響していること、あるいは、各成分の相互作用や臭気成分の構成比などが閾希釈倍数の決定により大きく関与しているものと考えられる。なお、B系列合成臭気は図-9の通りで、試料中のNH₃濃度はすべて嗅閾値(0.6 ppm)²⁾以下であることから省略した。し尿臭気A-1とA-2はNH₃とH₂Sのプロットが理論線からかなり離れた上側でMMとDMSとともに理論線の下側となり、A-1のDMSはやや理論線に近い。すなわち、この両者の閾希釈倍数は、4成分のいずれをとっても単一物質の濃度から臭気強度が推測できないことを示す。ただし、しいて云えばA-1はDMS理論線にやや近いことからその濃度からの類推が可能とも考えられる。またMMはプロットが理論線の下側に大きく離れ、A-1とA-2中の各

図-9 4成分合成臭気の成分濃度と閾希釈倍数

成分では臭気強度の限界である嗅閾値が成分間の相殺作用でより高濃度側に移動、すなわち閾値移動が生じていると云える。

これにたいして、A-3はNH₃、H₂SおよびDMSがともに理論線のかかなり上方で、MMは理論線にやや近い上側となっている。DMS、MMおよびH₂Sは他の試料に比べて理論線にやや近く、これらの3成分の相互作用でA-3の閾希釈倍数が支配されるとも考えられる。また、NH₃添加の場合の傾向から、存在するNH₃濃度が臭気強度の変化を複雑化させていると考えられる。

硫酸亜鉛ろ紙を通したA-4はNH₃、H₂S、およびDMSが理論線から上側に大きく離れるが、MMは理論線にやや近い。すなわち、A-4の閾希釈倍数はMMで支配されるところが大きく、かつ、その濃度からD/Tが類推できると考えられる。NH₃を添加した臭気は、概略の傾向からA-5、6、7の群とA-8、9に大別できる。すなわち、試料A-5、6、および7は、DMS、NH₃とH₂Sが理論線の上側に大きく離れ、MMは理論線にやや近い上側で、成分間の相互作用で各成分の嗅閾値が低濃度側へ移動しているとみられ、MM濃度からおおよその閾希釈倍数の類推が可能と考えられる。同じようにNH₃を添加したA-8とA-9はNH₃とH₂Sが理論線から上側に大きく離れ、MMはかなり下側となるが、DMSは理論線にやや近い下側で、DMS濃度から閾希釈倍数の推測が可能と云える。

さらに、合成臭気(B系列)では、H₂SとDMSがいずれも理論線のかかなり上側で、MMはB-2がやや近い下側となり、3試料はほぼ同様の傾向を示すと云える。また、B-1と3はMMの嗅閾値が高濃度側に移動していることになる。

これらの結果から、複合系で存在する中での各成分の嗅閾値はそれぞれが単品としての嗅閾値と大きく異なり、そのような作用をひき起こす要因としては成分間の濃度比と組み合わせ、ならびに他の成分の影響な

表 7 臭気強度と不快度の関係

試 料	回 帰 式	n	r
し尿臭気 (A-1, 2)	$Y = 1.91x - 0.05$	96	0.982
アンモニア 除去	$Y = 1.89x - 2.59$	42	0.976
	$Y = 1.91x - 0.05$	49	0.968
ア 添	$Y = 1.04x - 0.13$	49	0.988
ン	$Y = 0.89x + 0.03$	56	0.980
モ	$Y = 0.93x + 0.04$	49	0.984
ニ	$Y = 0.94x - 0.12$	49	0.976
ア 加	$Y = 0.99x + 0.02$	49	0.984
合 成 B-3	$Y = 1.08x - 0.30$	56	0.990

どが考えられるが、今回行なった合成臭気の場合でも大きな閾値移動が生じていることから、存在成分の組み合わせと濃度比が最も大きく作用していると考えられる。

また、このことは理論線の上下に位置する成分の種類と濃度を適当に変化させることにより実際の臭気の強度を大きく軽減させられることを示唆しており、複合系での各成分の嗅閾値移動が実際の事業場臭気の測定でも認められている²¹⁾。

6.5 複合臭気の強度と不快度の関係

複合臭気の強度と不快度の関係をみるために、各試料について測定した臭気強度(x)と不快度(y)をプロットし、回帰直線を求めた。得られた回帰直線は表7の通りで、相関係数はいずれも0.96以上を示す。臭気強度と不快度の間には高い相関係数があり、し尿臭気が不快な臭気であることを示している。さらに、同じ臭気強度のし尿臭気(A-1, 2)と、ろ紙を通じた試料(A-3, 4)および合成臭気(B-3)を比較すると、強度2以下では、これらの三者には大きな差がない。しかし、強度3以上の領域では、硫酸亜鉛ろ紙通過臭気、し尿臭気の順で不快度は低くなる。このことから、ろ紙通過時に除去される成分のなかに臭気強度を和げる成分が存在するか、あるいはろ紙処理によって成分の濃度比に変化を生じたことが原因と考えられる。

また、このことは4成分以外の物質を含まず、かつ濃度比がほぼし尿臭気に近い合成臭気の不快度がし尿臭気よりもかなり大きくなることから、むしろし尿原臭気中には不快度を相殺する成分が他に存在すると考えられる。

一方、し尿臭気にNH₃を添加により、同じ強度をもつ試料でも不快度が大きく増大することがみとめられる。しかし、その割合は添加後のNH₃の濃度とは必ずしも一致しないことから、試料の不快性にも成分の濃度比が関係すると考えられる。前述の臭気強度の検討

図-10 し尿臭気の質による知覚率の相違

でNH₃は直接的な影響を示さなかったが、不快度の変化はその濃度がかかなり大きく関与するとみられ、これにはNH₃のもつ強い刺激性がもっとも大きく寄与していると考えられる。

6.6 においの質の知覚率

し尿臭気を適当に無臭の空気希釈し、それぞれについてにおいを感知しなくなるまでの希釈倍数を測定した。ついで、それらの各試料を別の被検者に与え、臭気(におい)、MM臭、およびし尿臭をはっきり認知する割合を測定した。その結果の平均は図-10の通りで、閾希釈倍数の測定に5人、においの質の判定に5人の学生をあて、各3回の測定を行なった。与えられた試料に「においを感じるもの」の割合は希釈率3.5倍で90%をこえ、5.3倍希釈では100%に達した。臭気の強度と不快度を合わせた知覚、すなわち「何かある」と感じる感受性はきわめて高いと云える。しかし、この場合、各被検者がにおいのテストに参加していると云う心理的影響も大きく、判断に困るときにはにおいを感知すると答えがちとなる。このことは、実際の悪臭事象においても「何か感じますか」と云う質問にたいしてははっきり臭気を認知することなしに「Yes」と答えられる傾向が非常に大きいと云える。

つぎに、においの質をS系腐敗臭(H₂SまたはMM臭)と限定して判定させた場合には、3.5倍希釈での知覚率は60%とやや低下するものの、7.4倍希釈では100%が感知した。すなわち、し尿臭気をS系成分で判断させると知覚率がやや低下することになる。さらに、し尿臭として判定させると知覚率は5倍希釈で約25%、7~10倍希釈で約55%とほぼ半数が明らかに感知し、60~70倍希釈でも知覚率は80~90%で、希釈倍数が200倍をこえてはじめて100%に達する。この場合の知覚率曲線は図にみられるように、階段状になっており、希釈が10~50倍では、各被検者のし尿臭と云う言葉にたいするイメージがかかなり異なるために判断がバラつく、あるいは判断に困っていることを意味している。このようなことから臭気にたいする質問は対象となる悪臭事象の特徴を含み、かつ判定者のイメージが混乱しないような特定の物質や事象をもとに実施すべきで、単に「においを感じますか」と云う問いかけでは過大評価になりがちと云えよう。

今回の実験では被検者数が少なく、なお今後の検討が必要であるが、し尿臭気にたいして、被検者の感じる臭気の質は「感じない」、「においを感じる」、「MMあるいはH₂Sを感じる」から「し尿臭気を感じる」と

変化すると云える。このことは、逆に同じ臭気であっても希釈割合の違いで臭気の質がかなり変化しているとも考えられる。すなわち、臭気成分の構成比は同じであっても、各成分の閾値にたいする割合の変化、あるいは混合系での閾値移動が原因と考えられる。また、閾値が高濃度の成分は希釈により知覚に関係しないレベルにまで濃度が低下するが嗅感覚にたいする成分間の相互作用への影響は残るのではないかと考えられる。

おわりに

一般に、悪臭被害は多成分系臭気が原因で、ここに現行規制の限界が認められるようになり、感覚的規制の実施が叫ばれている。本実験では、実際の臭気中に含まれる数種の成分濃度をもとに、臭気強度の推測のための基礎資料としてし尿臭気を取り上げ、その感覚的特性ならびに成分濃度の変化による影響を測定した。

その結果を要約すると以下の通りである。

- (1) NH_3 、MM、DMSおよび H_2S について単一物質濃度と臭気強度の関係を測定し、今回使用した臭気強度尺度でWeber-Fechner 則がほぼ成立することを確めた。ただし、えられた嗅閾値は文献値に比べて H_2S (65.1ppb) がやや高く、MM (0.822 ppb) がやや低い値を示した。

- (2) し尿臭気、硫酸ろ紙および硫酸亜鉛ろ紙を通過させたし尿臭気、し尿臭気には NH_3 を添加した試料、および4成分合成臭気についても閾希釈倍数と臭気強度との間にほぼWeber-Fechner 則が成立することがみとめられた。

なお、硫酸ろ紙の通過によりし尿投入槽の臭気中の NH_3 はほぼ100%、DMSは約20%が、また、硫酸亜鉛ろ紙の通過で、 NH_3 は70%、MMとDMSは約40%が除去された。

- (3) 複合臭気にWeber-Fechner 則を適用した場合のK値について検討した。その結果、し尿臭気（貯留槽）のK値は1.43（平均）で、 NH_3 を添加するとK値はやや変化し、増大するものと減少するものがある。

し尿臭気中の NH_3 、DMSおよび H_2S の除去によりK値は大きく減少する。し尿臭と組成比を近似させた4成分合成臭気のK値1.06～1.34でいずれもし尿臭気より小さい。

- (4) 各試料のK値と試料中の成分濃度および濃度比の関係を検討し、MM、 H_2S 、およびDMSについては相互の濃度比がK値の変化に関与するが、 NH_3 にた

いする濃度比による大きな影響はみとめられない。

- (5) 各試料中の成分濃度と閾希釈倍数の関係について検討したところ、各成分の単一濃度と閾希釈倍数の関係を表す理論線と複合系での傾向は大きく異なる。すなわち、 NH_3 および H_2S はいずれも理論線の上側に大きくはずれ共存成分間の相乗作用でそれぞれの閾値濃度が低下する。MMはいずれも理論線の下側で、共存成分間の相殺作用により閾値濃度が上昇し、DMSでは理論線の上と下に分かれることがみとめられた。すなわち、混合系では構成成分の閾値移動が生じ、その程度は、各成分の濃度比に関係すると考えられた。また、4成分合成臭気ではDMS、 H_2S およびMMのいずれも理論線の上側に大きくずれる。

- (6) し尿臭気、 NH_3 などを除去したし尿臭気、 NH_3 を添加した試料および合成臭気のいずれについても臭気強度と不快度の間には高い相関性がみとめられた。 NH_3 を添加すると同じ臭気強度でも不快度が増大する傾向がみとめられ、し尿臭の不快性には NH_3 の持つ刺激性が大きく関与するものと考えられた。また、4成分合成臭気の不快度はし尿臭よりも大きく、し尿臭気中には全体として臭気強度や不快度を減殺する成分、または因子が存在すると考えられた。

- (7) し尿臭気の希釈割合と知覚率の関係を測定したところ、臭気の質が変化することがうかがわれた。すなわち、し尿の臭気は「感じない」「においを感じる」「MMまたは H_2S のにおいを感じる」から「し尿臭を感じる」と移る。このようなことから、し尿臭気による悪臭での質問は、被検者ののにおいにたいするイメージが混乱しないように、たとえば H_2S やMMのように具体的内容をもつ必要がある。

- (8) し尿臭気の閾希釈倍数には、MMとDMSが大きく影響し、嗅閾値が共存成分の相殺作用で高濃度側に移動すると考えられる。

- (9) し尿臭気で閾希釈倍数が大きいものは NH_3 や H_2S が支配的で、閾希釈倍数が低い臭気はMMやDMSが臭気の強度に関与する。すなわち、このような特徴を踏まえた効果的な対策の選定が必要である。

以上は、今回の実験の概要であるが、測定例数の追加ならびに使用した感覚尺度や各成分の臭気強度や不快度にたいする寄与率、さらには他成分の影響などについて今後の検討が必要である。

参考文献

- 1) 環境庁、環境白書（昭和53年版）281、大蔵省印刷局

- 2) 西田耕之助, 石黒 吉; 悪臭防止技術要覧, 3~45, 環境技術研究会, 1977
- 3) 喜多代普; 昭和52年度官能試験法調査報告書, 悪臭公害セミナー講演集, 79~94, 悪臭公害研究会
- 4) 環境庁大気保全局編; 逐条解説悪臭防止法, 3~5, 1973
- 5) 菱田一雄; 鼻で判定する都条例についてPPM, 8(11), 60~73, 1977
- 6) 岩崎好陽; 三点比較式臭袋法と東京都の悪臭規制, 悪臭の研究, 6(28), 7~19, 1977
- 7) 秋元達雄他; 油脂工場の対策事例と三点比較式臭袋法, 公害と対策, 臨時増刊2月号, 106~116, 1979
- 8) 菱田一雄他; 三点比較式臭袋法による測定結果の解析, 大気汚染学会講演要旨集, 284, 1978
- 9) 西田耕之助他; 悪臭防止対策の考え方ならびに臭気成分の感覚的評価について, 悪臭公害対策セミナー講演集, 1~35, 悪臭公害研究会, 1978
- 10) Nader, J. S.; Current Techniques of Odor Measurement, Chemical Toxicological Conference, A. M. A. Arch. Ind. Health 17(5), 537~541, 1958
- 11) 西田耕之助他; 発生源業種による臭気の強度と不快感について, 衛生工学研究シンポジウム講演論文集, 97~101, 1978
- 12) Rosen, A. A., J. B. Peter, and F. M. Middleton; Odor Thresholds of Mixed Organic Chemicals J. Water Pollution Control Federation 34(1); 7, 1962
- 13) 日本環境衛生センター; 悪臭規制基準設定に関する調査研究報告書, 1972
- 14) 日本環境衛生センター; 悪臭規制基準設定に関する調査研究報告書, 1973
- 15) K. Nishida, M. Yamakawa, et al; Experimental Investigations on the Combined Actions of Components Mixed in Odorous Gas, Mem. Facvty of Engi. Kyoto Univ., XLI, Part 4, 552~565, 1979
- 16) 石黒辰吉; 現場における悪臭対策, 公害と対策臨時増刊2月号, 1~28, 1979
- 17) 松田佳恵, 西田耕之助他; 複合臭気の評価に関する研究(V), 第21回大気汚染学会講演要旨集, 211, 1980
- 18) JIS K 0099-1969
- 19) 多田治; 有害物管理のための測定法(無機編・上), 68~71, 労働科学研究所, 1967
- 20) R. J. Sullivan; Air Pollution Aspects of Odorous Compounds, 132~145, U.S. Dept. Commerce, 1969
- 21) 西田耕之助他; 事業場臭気感覚的評価に関する研究, 環境衛生工学研究論文集1, 73~85, 1979
(受付S56.4.8)

主 な 既 刊 書

下水・廃水・污泥処理ガイドブック

〈著者〉松本順一郎 外32名
A 5判1250頁, 定価13,000円

都市ごみ処理ガイドブック

〈著者〉平岡正勝 外34名
A 5判1350頁, 定価15,000円

し尿処理ガイドブック

〈著者〉岩井重久 外50名
A 5判 760頁, 定価 9,000円

下 水 道 必 携

〈著者〉野中徹一 外24名
B 5判 650頁, 定価 7,500円

Imhoff下水道ハンドブック

〈訳者〉岩井重久, 武藤暢夫,
申 丘澈, 名取 眞, 大勝靖一
A 5判 400頁, 定価 3,800円

悪 臭 防 止 技 術 要 覧

〈編著者〉西田耕之助
石黒 辰吉
B 5判 330頁, 定価 3,300円

汚 泥 研 究 年 報 '81

〈著者〉川島 普 外25名
B 5判 500頁, 定価 6,000円

公害防止のための計測機器概説

〈編著者〉柳沢三郎 外8名
B 5判 240頁, 定価 2,800円

かわり易い公害分析計測基礎講座

〈著者〉日色和夫 外5名
B 5判 113頁, 定価 1,800円

◆申込み・問合わせ先

環境技術研究会 図書係宛

〒550 大阪市西区京町堀1-14-25(京ニビル)

☎ (06) 443-6445・9027