特集・臭気対策の現況

水に係わる臭気環境における官能評価

大迫 政浩*

1. はじめに

水の臭気は、私達の生活の様々な場面に係わっている。飲料水の異臭味の問題から事業場排水の臭気、都市域の汚濁河川や水質悪化した閉鎖性水域からの臭気発散など、その発生形態は多種多様である。最近では、下水処理水の河川還元や生活排水等の処理水の中水としての水洗トイレ用水や修景への利用などが試みられており、臭気的面からみた再利用のための高度処理についても議論する必要がある。

折しも、長年の懸案であった悪臭防止法における3号規制（排出水中の臭気物質の規制）の規制基準値が決まり、平成7年4月から施行されている。これは、個々の物質の排出水中濃度で規制するというユニークなもので、その規制の考え方は、他の水に起因する臭気事象の評価にも少なからず影響を与えるものと考えられる。

以上のような背景の下で、臭気的面から快適な水環境を創造していくためには、水質の浄化も含めた適正な臭気対策を施していくことが重要であり、そのためには、水に係わる臭気環境における評価方法の確立が必要である。そこで本稿では、筆者らが行っている研究等を紹介しながら、水に係わる臭気環境の官能評価を中心にしてその考え方について述べてみたい。

2. 水に係わる臭気の曝露過程と評価の考え方

2. 1 水の臭気に対する曝露過程

生活のなかで私達が水に溶存している臭気物質に曝露される過程は様々であり、水から臭気が発散して鼻で感知するまでの距離などはかなり異なっている。図-1¹⁾に、臭気源から感知するまでの距離を軸として、いくつかの評価対象を大まかに位置づけてみた。例えば、飲料水の場合は、飲水時に口の中で発散した臭気が嗅覚で感知されたり、コップの中から発散してきた臭気を吸入し

図-1 水の臭気源から感知するまでのおおよその距離

て感知するケースが考えられ、感知するまでの距離は極めて短い。一方、事業場排水や都市河川、池、湖沼などになると、水辺の至近距離からかなり遠距離まで移流・拡散していくことが考えられる。

このことは、対象としている臭気発生源からの曝露過程に影響する環境因子が異なっており、臭気発生源に応じた評価の考え方を検討していくべきことを示唆している。すなわち、臭気発生源から発散した臭気が曝露されるまでの過程では、移流・拡散による希釈率が各対象で相当異なり、また、臭気成分ごとの感覚特性、気液界面における移動係数、大気中での拡散係数の相違等により臭気質も変化することが考えられる。

2. 2 水中溶存臭気の官能試験法

水中に溶存する臭気物質の測定法には、機器による理化学的測定法とヒトの嗅覚を用いた官能試験法がある。

機器測定については、環境庁で排水中の硫黄化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル）に対する規制（3号規制）のための測定法として、ヘッドスペース法が適用されることが決められた。また、東京都ではビル汚水槽（ビルピット）に起因する臭気の抑制のために指導要綱を定めているが、排水中の硫化水素濃度の指針値（2mg/l）への適合性をみるために、ヘッドスペース法あるいは排水を直接通水して使う検知管法により測定することとなっている²⁾。

官能試験法については、これまで飲料水や工場排水等

*国立公衆衛生院
Masahiro OSAKO

の臭気の評価方法として、米国の Standard Methods³⁾に準じた水の閾希釈倍数（無臭水による希釈によって臭気が消失するまでに要する希釈倍数）の測定（TON や TO として表示）^{4)~6)}が行われ、さらにわが国では、一般大気中の臭気測定として普及している三点比較式臭袋法に準じた三点比較フラスコ法などの適用例^{7)~9)}がみられる。

これらの官能試験法は、測定条件や測定手順等は異なっているが、いずれも水と気液平衡に達したフラスコ内のヘッドスペースガスを嗅いで被検者に判定させるもので、直接的な溶存臭気を測定しているのではなく、ヘッドスペースガスの臭気を測定して間接的に溶存臭気の濃さを評価しているものである。

無臭水で希釈していき、ヘッドスペースガスのにおいが消失するまでに要する希釈倍数（以下、閾希釈倍数）で臭気の濃さを判断する場合、ヘッドスペースガスの構成成分ごとに、気液間で以下の式で表されるヘンリー則が成立していれば、ヘッドスペースガスを直接希釈して閾値を測定していることと同じである。

$$C_G = H C_L \quad (1)$$

C_G, C_L : 気相および液相濃度

H : 平衡定数（ヘンリー定数）

私達が曝露する水の臭気は、水から発散してくるものであるから、水と気液平衡にあるヘッドスペースガスの臭気が、発散強度の指標として位置づけられれば、むしろ水の臭気を評価するための合理的な方法であると言える。

3. 官能試験法にもとづく影響範囲の評価

3. 1 感覚的指標にもとづく臭気発散量の推定

前述のように、水の臭気の官能試験法では、水の閾希釈倍数が感覚的指標として測定される。この閾希釈倍数は、水中溶存濃度と平衡状態にある気相側の臭気ガスを嗅いで、水の臭気の量的な指標とするものである。飲料水の臭気の基準としては、改正された水道水質基準のなかの快適性項目のなかで、閾希釈倍数（TON）が3倍以下という値が示されている。この数字は、おそらく官能試験により問題のないレベルとして経験的に決められたものであると考えられるが、水環境における様々な臭気事象を考える場合、どの程度の閾希釈倍数が問題のないレベルとして設定できるであろうか。

繰り返すが、水中の臭気存在量を表す閾希釈倍数では、物質によって発散のしやすさが異なるため、直接、発散量や曝露量を表す指標とならない。したがって、水環境における臭気の評価を行う場合、臭気発散量を推定することが重要であり、閾希釈倍数から何らかの方法で発散

量を推定することが必要になる。これにより、臭気発散量と、移流・拡散後の曝露量（希釈比等）が関連づけられれば、水の閾希釈倍数と曝露量の関係が明らかになり、水の閾希釈倍数によって許容レベルが設定可能となる。

そこで、まず各臭気物質ごとに発散速度（物質移動フラックス）を理論的に検討し、その結果をもとに臭気排出強度（OER）を官能試験値から推定する方法について紹介する。

まず、数学的モデル化を考慮して水中からの臭気の移動過程を図示すると、図-2のように簡略化される。すなわち、水中からの臭気の出発過程には、気液界面における境膜の存在を仮定する。

1) 物質移動フラックスの推定

各臭気物質の物質移動フラックス N ($\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 / \text{sec}$) は、次式で与えられる。

$$N = K_{OL}(C_L - C_{GE}/H) \quad (2)$$

K_{OL} : 液基準総括物質移動係数 (m / sec)

C_L : 水中溶存濃度 ($\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^3$)

C_{GE} : 気相での平衡濃度 (atm : 全圧 1 atm に占める分圧)

H : ヘンリー定数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{mol}$)

ここで、 K_{OL} は臭気物質のしやすさを表し、物質 C については境膜理論から次式で与えられる。

$$K_{OL}^C = [1/A \{ (D_L^C / D_L^{O_2})^{n_L} \cdot k_G^{O_2} \} + RT/A \{ H \cdot (D_G^C / D_G^{H_2O})^{n_G} \cdot k_G^{H_2O} \}]^{-1} \quad (3)$$

D は分子拡散係数であり、 $k_G^{O_2}$ には酸素再曝気係数、 $k_G^{H_2O}$ には水の蒸散速度を用いることができる。また n は、乱流状態によって変化する指数である。また、 R は気体定数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$)、 T は温度 (K) である。

図-2 水中からの臭気の移動過程と気液界面における発散過程のモデル化
(境膜内では濃度差が推進力になる)

乱流状態を表す n と $k_L^{HO_2}$, $k_G^{HO_2}$ を変化させた場合の K_{OL} に対する影響について感度解析を行った結果、環境水系で想定される範囲内では n はほとんど影響せず、乱流状態に係わらず n は一定と置いても差し支えないことがわかった。そこで n については、既往の研究例^{10)~12)} から $n_L=0.6$ 及び $n_G=0.7$ と置いた。

また、臭気物質には気液界面の物質移動において液側境膜抵抗が支配的であるものが多く、 K_{OL} に対して $k_L^{HO_2}$ が大きく影響することから、 $k_L^{HO_2}$ は種々の条件において段階的に与えることとし、風速に影響される $k_G^{HO_2}$ は、6 m/sec のときの実験値 (Mackey, D. et al: 1983)¹³⁾ を用いた。

2) 水の閾希釈倍数と OER の関連

複合系として水中に溶存する臭気物質の発散量を評価する場合には、OER を目安として用いる。官能試験値である水の閾希釈倍数と OER が関連づけられれば、水の閾希釈倍数の感覚的評価指標として意味付けが明確になり、水中溶存臭気による影響予測などに適用することが可能となる。

ここで、単純化するために、いま溶存濃度が C_L である 1 種類の物質について考えると、閾希釈倍数 $(DR)_{th}$ は溶存濃度を水中閾値濃度で除した C_L/C_{th} で表され、ヘンリー則のもとでは、次式のように表することができる。

$$(DR)_{th} = (C_{GB}/H) / (C_{Gth}/H) = C_{GB}/C_{Gth} \quad (4)$$

そこで、気相側が常に更新されて濃度が 0 であると考えた場合には、OER は N/C_{Gth} (ここでの C_{Gth} の単位は $kg\text{-mol}/m^3$) で与えられ、(2)及び(4)式から水の閾希釈倍数と OER の関係は次式で与えられる (ただし温度は 20°C)

$$OER (O.U \cdot m^3/m^2 \cdot sec)$$

$$= (K_{OL}/H) \cdot (DR)_{th} \cdot 22.4 (m^3/kg\text{-mol}) \cdot (293/273) \quad (5)$$

上式の K_{OL}/H は、嗅覚を基準にした場合の臭気の移動のしやすさを表す指標であると考えられ、 K_{OL} は(3)式より、またヘンリー定数 H は実測により求められる。

3) ヘンリー定数と物質移動係数の関連

筆者らがヘンリー定数を実測した 12 物質について、温度 20°C, pH を中性の 7 とおいて、ヘンリー定数 H と総括物質移動係数 K_{OL} との関係を導いた。結果を図-3 に示す。図より明らかなようにヘンリー定数の違いによって K_{OL} も大きく異なり、同じ水中濃度でも物質が異なれば物質移動フラックスに大きな差が生じることが予想される。

4) OER と (DR) の比の算出

図-3 ヘンリー定数と総括物質移動関数の関係

そこで、臭気発散のしやすさの指標である(5)式中の K_{OL}/H を各臭気物質ごとに求め、その結果から単一成分系を想定して $OER/(DR)_{th}$ を求めると表 1 のようになる。

$OER/(DR)_{th}$ の値は物質によって異なっており、また物質間の差は水系の乱流状態によっても変化する。しかしながら、臭気の構成成分のなかで最も寄与の大きい成分がだいたい判っていれば、この表を使って水中閾希釈倍数 $(DR)_{th}$ と OER の関係が把握できる。また、 K_{OL}/H のなかの H (ヘンリー定数) は、物質の物理化学的特性に大きく依存しており、においの質や種々の感覚特性とも関連していると考えられる。したがって、今後、 $OER/(DR)_{th}$ におい質との関連付けなどができれば、事業場別の目安となる値なども提案できるのではないかと

表 1 水の状況に対する $OER/(OR)_{th}$ の推定値 (K_L は水の乱流状態を表す指標)

水の状況	pond	river
K_L 設定 (m/s)	5×10^{-6} *	5×10^{-5} *
硫化水素	5.2×10^{-4}	4.0×10^{-3}
メチルメルカプタン	4.6×10^{-5}	4.4×10^{-4}
硫化メチル	3.1×10^{-5}	3.0×10^{-4}
二硫化メチル	4.4×10^{-5}	4.2×10^{-4}
アンモニア	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}
メチルアミン	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}
ジメチルアミン	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}
トリメチルアミン	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
プロピオン酸	9.5×10^{-2}	9.6×10^{-3}
n-酪酸	9.3×10^{-3}	9.3×10^{-3}
n-吉草酸	7.8×10^{-3}	7.8×10^{-3}
i-吉草酸	7.8×10^{-3}	7.8×10^{-3}

*Smith, J. H., et al.(1980) に基づいて設定

と考えている。

3. 2 各臭気発生源の影響範囲評価における留意点

臭気影響範囲は、臭気排出強度（OER）から拡散モデルを用いて推定可能であるが、影響範囲が発生源の近傍に限られることが多く、近傍拡散の状況を再現するモデルが十分に確立されていないことから、影響範囲の予測は極めて難しい。さらに、実際の現場は発生源の形態、気象的特性などが大きく異なるため、それらの影響をどこまで考慮するかも問題になる。

前述した悪臭防止法における排水水の規制では、水面から臭気が発散した後の大気中での移流拡散過程における希釈比は、多くの実態調査による経験則に基づいて決めている。以下、各臭気発生源ごとに、官能評価に基づく許容レベル設定の際の留意点について述べたい。

1) 飲料水の評価

1992年に飲料水基準が大幅に改正され、多くの項目が追加された。臭気の項目に関しては、基準項目では「異常でないこと」という従来の定性的な記述となっているが、快適性項目として、官能試験によるTON 3倍以下という目標値が示されている。この目標値は、最近の異臭味問題を背景に定められたものであると考えられ、無臭水で希釈した場合の閾希釈倍数が3倍以下であれば、飲料水として問題がないということであろうが、どのような評価方法に基づいた基準であるかは明確ではない。

2) 排水水の評価

今般定められた排水水中の悪臭物質の規制基準値は、過去環境庁で実施された実態調査結果¹⁴⁾のデータを統計的に解析し、より現実と一致した基準値が決められている。そのおおよその考え方を示すと、すなわち、

①まず、排水水に平衡な気相濃度（ヘッドスペース濃度）と水面上1.5mの気相濃度の比を希釈比とする。

②各種の排水条件及び環境条件で希釈比を調査し比較した結果、排水水量と相関が認められ、排水水量が多いほど希釈比が小さくなる傾向があった。

③そこで排水水量を3段階に区分し、それぞれの段階で平均的な希釈比を求める。

④次に、水面上1.5m気相濃度が敷地境界における許容濃度（1号規制）になる場合を想定し、そのときの排水水のヘッドスペース濃度を希釈比から求める。

⑤最終的に、そのヘッドスペース濃度から平衡定数（ヘンリー定数相当値）に基づいて水中濃度に換算し、規制基準値としている。

以上のような考え方に準じると、官能試験によって得られた指標、すなわち水の閾希釈倍数に基づく評価も可

能となる。すなわち、水面上1.5mにおける望ましい臭気濃度（閾希釈倍数）を、例えば10あるいは30倍とすると、排水水量に応じた希釈比を乗じて、表2のような目安が出てくることになる。

官能試験の場合は、複合系臭気を対象としていることになるから、各成分の気液界面及び気相中での移動の違いや各成分間の感覚的相互作用などの影響を考えると、単純に悪臭防止法における規制基準値設定の考え方を準用することには疑問も残る。しかし、環境庁の調査結果では、硫黄化合物及び窒素化合物の各成分間には希釈比に大きな差は認められない。筆者の推定¹⁵⁾によれば、乱流状態が同じであれば、気液界面における移動係数は成分間、特に硫黄系と窒素系でかなり異なっている。にもかかわらず、希釈比に大きな差が認められない理由としては、実際の排出状況として、排水路の側壁や隣接する建物等により発散臭気が拡散しにくい等の条件が多く、水面からの臭気発散後の気相での拡散過程が律速になっていることが考えられる。

以上のような点についての今後の理論的及び実験的検討は必要であろうが、いずれにしても、悪臭防止法の基準設定の考え方に準じた官能試験による評価フローも一考に値しよう。

3) 都市河川や湖沼の評価

河川や湖沼のような水辺環境の場合、発生源は面的となり、感知される住民までの距離も、水辺のごく近傍から移流・拡散によってかなり遠距離まで届く場合がある。

河川に起因する臭気については、中浦ら¹⁶⁾が興味深い調査を行っており、河川端からの距離と感知率の関係から、BOD (ppm) × 川幅 (m) が100以下であれば影響範囲が非常に小さいとしている。辰市ら¹⁷⁾は、東京都内の河川水の閾希釈倍数とBODの相関を調査検討し、中浦らの調査結果を参考にして、河川における閾希釈倍数の指針値を示している。すなわち、川幅10m程度では50以下、川幅30m程度では20以下を適当としている。

中浦らの結果は、アンケート調査結果を基にした感知率であり、したがって、辰市らが示した指針値は、気象条件等に影響される移流・拡散の物理的条件だけでなく、住民の生活パターンや各個人の属性まで含めた日常生活のなかでの総合的な感じ方に基づくものである。したがって、3号規制における規制基準値とは、その設定の考え方が大きく異なっていることに注意する必要がある。

しかし、表2にも示した希釈率から考えると、河川水の閾希釈倍数が50以下あるいは20以下になれば、数m以上離れるとほとんどの場合閾値以下になることが予想

表2 悪臭防止法の基準値設定の考え方に基づいた水の
の閾希釈倍数の許容値の試算

排水量	$Q \leq 10^{-3}$	$10^{-3} < Q \leq 10^{-1}$	$10^{-1} < Q$
希釈比	1047	229	48
許容値 1 *	10470	2290	480
許容値 2 *	31410	6870	1440

*許容値 1 及び 2 は、水面上 1.5m 地点で許容される臭気濃度が 10 及び 30 倍の場合の水の閾希釈倍数の許容値 Q の単位は m^3/sec

される。河川の場合はかなり大きな面発生源となり、表 2 で得られている希釈率に比べて、近傍では希釈率が小さくなることが推測されるものの、辰市らの示した指標値はかなり厳しい数値となっていることも考えられる。予備的調査であるが、実際に 10m 幅前後の河川から採取した水について筆者が水の閾希釈倍数を測定したところ、100 倍程度の結果が得られた地点もあったが、採取地点直上の橋から臭気を嗅いでも、河川の臭気はほとんど感知できなかった¹⁸⁾。

このように、河川水などの臭気の評価については、知見が極めて乏しく、今後さらに理論的かつ実験的な検討を重ねていく必要がある。

4) その他の発生源

飲料水や事業場排水、河川水に関する官能試験での評価の考え方について述べたが、その他、中水としての再利用水についても臭気的面からの検討が必要と考えられる。例えば、トイレの水洗用水や噴水などの修景利用などが対象として考えられる。

上記の例のような水利用に対しても、不快性の点から許容されるレベルの設定が必要と考えられる。官能試験の指標として閾希釈倍数を適用する場合には、どのような考え方で許容レベルを設定すべきであろうか。例えばトイレ用水を対象とする場合、一つの考え方としては、臭気発生源と曝露されるヒトの距離が、先の図-1 に示したような関係にあることから、飲料水の目標値 3 倍と排水規制の希釈比に基づく数値の範囲内で設定できるのではないかと考えられる。

これはあくまでも一つの考え方であり、実際に設定する段階になれば、当然種々の観点から理論的及び実験的な検討が必要になることは言うまでもない。

4. お わ り に

揮発性有機炭素 (VOC) などの物質の水からの発散などについては、健康影響の評価などの観点から種々議論されているところである。水環境における臭気評価にお

いても、物質の挙動自体はまったく同様の議論が可能である。しかし、臭気は感覚事象であること、多種多様な物質の複合されたものの総合感覚であるため、その評価において官能試験が極めて重要であること、などの特徴が大きく異なる点といえよう。

以上のような観点から、本稿では水環境における臭気の評価方法のなかで、官能試験値の取り扱いの方針を述べた。実用性の高い評価方法として確立するには、いまだ課題を残しているが、臭気的面からみた水環境の創造における新たな視点として認識して頂ければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) 大迫政浩：水の臭気の官能試験における許容レベルの考え方、臭気の研究, 25 (6), 351-356 (1994)
- 2) 田口芳昭：ビルビット悪臭問題の現状と対策、公害と対策, Vol.22, 964-972 (1986)
- 3) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., (2150 Odor) (1992)
- 4) 日本水道協会編：上水試験方法 (1993)
- 5) 日本下水道協会編：下水試験方法 (1974)
- 6) JIS K0102-1981：臭気および臭気の希釈倍数
- 7) 西田耕之助：水の臭気感覚測定法、水質汚濁研究, 8, 697-703 (1985)
- 8) 岡田誠之、武藤暢夫：水中臭気物質の官能試験法の提案, 22, 132-133 (1991)
- 9) 辰市祐久、岩崎好陽、秋山薫：水中の臭気測定方法の検討 (繰返し実験結果の考察), 22, 134-135 (1991)
- 10) Liss, P. S. and Slater, P. G. : Flux of Gases across the Air-Sea Interface, Nature, 247, 181-184 (1974)
- 11) Rathbun, R. E., et al. : Prediction of Stream Volatilization Coefficients, J. Environmental Engineering, Vol.116, 615-631 (1990)
- 12) Smith, J. H., et al. : Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Natural Water Bodies, Environ. Sci. Technol., 14 (11), 1332-1337 (1980)
- 13) Mackay, D. and Yeun, A. T. K. : Mass Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from Water, Environ. Sci. Technol., 17 (4), 211-217 (1983)
- 14) 環境庁特殊公害課：昭和 57～59 年度排水に含まれる悪臭物質の規制基準設定調査報告書 (1987)
- 15) 大迫政浩他：水中に溶存する臭気感覚特性に関する研究 (第 2 報) - 閾希釈倍数と OER の関係 - 第 6 回臭気学会発表要旨集, 22-23 (1994)
- 16) 中浦久雄、岩崎好暢、谷川 昇：臭気影響調査結果の検討 - 道路及び河川からの臭気の影響 -, 東京都環境科学研究所年報, 21-25 (1987)
- 17) 辰市祐久、岩崎好暢、茅島正資：河川水における臭気の希釈倍数値と BOD の相関について、大気汚染学会誌, 25, 415-420 (1990)
- 18) 大迫政浩：水辺環境における臭気評価の考え方, PPM, 25 (3), 30-35 (1994)