

15 悪臭物質実態調査(昭和53年度)

坪内 彰 山口 慎一
小玉 博英 安井 新

I 緒 言

昭和53年4月1日より県下20市町村について、悪臭8物質にかかわる規制基準の設定及び地域指定が施行された¹⁾。

これにともない、各市町村には監視ならびに測定が要求されるが、現段階における測定機器の整備の遅れなどを考慮して、特に苦情の多い事業場について、気体排出口、敷地境界線、敷地内及び周辺環境において測定を実施した。

また、一部事業場については、5分間サンプリングと並行して瞬間サンプリングをも実施し、測定結果について比較検討したのであわせて報告する。

II 調査方法

1. 調査期間

昭和53年4月～昭和54年3月

2. 調査対象

畜産業ほか、のべ26事業場

3. 試料採取方法及び分析方法

昭和52年度本報を参照のこと²⁾

ただし、いおう系悪臭物質の試料採取においては、5分間採取値との比較検討のため、5分間採取開始から2.5分後に3～5秒で試料を採取する1ℓ真空びん瞬間採取法を併用した。

II 調査結果と考察

1. 気体排出口における調査結果

各事業場の気体排出口における測定結果を表-1～表-5に示す。なお、表中、悪臭物質濃度はすべて乾きガス濃度として表示しており、アンモニアは NH_3 、硫化水素は H_2S 、二硫化炭素は CS_2 、メチルメルカプタンは MeSH 、硫化メチルは DMS 、二硫化メチルは DMDS 、トリメチルアミンは TMA と略記してある。

また、検出限界は次のとおりである。

$\text{NH}_3 < 0.2 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{S} < 1 \text{ ppm}$, $\text{CS}_2 < 0.3 \text{ ppm}$, $\text{MeSH} < 0.5 \text{ ppm}$

$\text{DMS} < 0.5 \text{ ppm}$, $\text{DMDS} < 1 \text{ ppm}$, $\text{TMA} < 1 \text{ ppm}$

表に示した4事業場はいずれもB地域に立地しており(ただし、A、C両事業場については、硫化水素に関してのみA地域の規制基準が適用される)。気体排出口からの排ガスはいずれも規制基

準を満足していた。特に、D事業場については昭和52年度の調査時に、№6脱臭塔において、硫化水素濃度369 ppmが測定され、水洗シャワー塔の改善が望まれたが、今回の調査結果からみると、かなり改善されたようである。

表-1 A事業場（二硫化炭素製造）の気体排出口における測定結果（ppm）

測定年月日	測定方法	測 定 時 刻	H ₂ S	C S ₂	MeSH	DMS	DMDS	S O _x
昭和53年 5月9日	ガスクロマト グラフ法	14:40	ND*	977	ND**	ND	ND	—
			ND	938	ND	ND	ND	—
		14:50	ND	946	ND	ND	ND	—
			ND	976	ND	ND	ND	—
			ND	992	ND	ND	ND	—
	比濁法 ³⁾	14:25	—	—	—	—	—	125
		14:35	—	—	—	—	—	120
			—	—	—	—	—	121
	平 均		ND	966	ND	ND	ND	122

* 硫化水素ピークに近く、チオカルボニル（COS）ピークが出現するため、検出限界は5 ppmとする。

** メチルメルカプタンピークに近く、二硫化炭素ピークが出現するため、検出限界は2 ppmとする。

註) 当該施設における排ガス温度、28.0℃、水分量、1.75%、排ガス流量 $3.72 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ などの測定結果から、硫化水素に関して最大着地濃度（以下C_mと略す）および気体排出施設と最大着地濃度地点の距離（以下Dと略す）を算出すると次のようになる。

$$C_m < 0.2 \text{ ppb} \quad D = 319 \text{ m}$$

表-2 B事業場（ダンボール原紙製造）の気体排出口における測定結果（ppm）

測定年月日	測定方法	測定時刻	H ₂ S	C S ₂	Me SH	D M S	D M D S
昭和53年 5月12日	ガスクロマト グラフ法	15:04)	40.0	ND	ND	ND	ND
			38.4	ND	ND	ND	ND
			37.9	ND	ND	ND	ND
		15:10	43.3	ND	ND	ND	ND
			43.2	ND	ND	ND	ND
			45.4	ND	ND	ND	ND
			41.6	ND	ND	ND	ND
		41.4	ND	ND	ND	ND	

(注) 当該施設における排ガス温度 63.5℃、水分量 17.5%、排ガス流量 5.58×10^4

Nm^3/hr などの測定結果から、硫化水素に関してC_m、Dは次のようになる。

$$C_m = 8.0 \text{ ppb} \quad D = 507 \text{ m}$$

表-3 C事業場（セロファン製造）の気体排出口における測定結果（ppm）

測定年月日	測定方法	測定時刻	N ₂ S	CS ₂	MeSH	DMS	DMD S
昭和53年 4月27日	ガスクロマト グラフ法	13:25) 13:35	11.5	340	N D	ND	ND
			13.7	350	N D	ND	ND
			14.5	340	N D	ND	ND
			12.9	350	N D	ND	ND
			9.6	348	N D	ND	ND
			13.8	366	N D	ND	ND
	平均		12.7	349	N D	ND	ND

(注) 当該施設における排ガス温度 32.4℃、水分量 3.88%、排ガス流量 6.34×10^4 Nm³/h r などの測定結果から、硫化水素に関して C_m、D は次のようになる。

$$C_m = 2.3 \text{ ppb} \quad D = 610 \text{ m}$$

表-4 D事業場（し尿処理）の生し尿投入室等臭気脱臭塔における測定結果（ppm）

測定年月日	測定方法	測定時刻	NH ₃	H ₂ S	CS ₂	MeSH	DMS	DMDS	TMA
昭和53年 8月17日	ガスクロマト グラフ法	11:44) 12:22	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND
			Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND
			0.28	Tr	ND	ND	ND	ND	ND
			—	Tr	ND	ND	ND	ND	—
	平均		0.23	Tr	ND	ND	ND	ND	ND

(注) 当該施設における排ガス温度 20.0℃、水分量 2.40%、排ガス流量 6.29×10^3 Nm³/h r などの測定結果から、硫化水素に関して C_m、D は次のようになる。

$$C_m < 1 \text{ ppb} \quad D = 72.5 \text{ m}$$

表-5 D事業場（し尿処理）の消化槽等臭気脱臭塔における測定結果（ppm）

測定年月日	測定方法	測定時刻	NH ₃	H ₂ S	CS ₂	MeSH	DMS	DMDS	TMA
昭和53年 8月17日	ガスクロマト グラフ法	14:08	0.45	23.8	ND	Tr	ND	ND	ND
			1.04	22.4	ND	Tr	ND	ND	ND
		15:26	0.65	24.6	ND	Tr	ND	ND	ND
			—	25.6	ND	Tr	ND	ND	ND
	平均	0.71	24.1	ND	Tr	ND	ND	ND	

(注) 当該施設における排ガス温度 17.5℃、水分量 2.00%、排ガス流量 2.99×10^3 Nm³/h r などの測定結果から、硫化水素に関して C_m、D は次のようになる。

$$C_m = 13.8 \text{ ppb} \quad D = 61.6 \text{ m}$$

2. 敷地境界線、敷地内及び周辺環境における測定結果について

各事業場の敷地境界線などにおけるおのおのの測定結果はここでは示さないが、敷地境界線及び周辺環境における86検体について、村川ら⁴⁾の方法を用いて度数分布を求めた結果を図-1～図-7に示す。図中、横軸の数値aは次式により定義されたものである。

$$a = \log_2 \frac{c}{b} \quad (\text{あるいは } c = b \times 2^a)$$

ここで、bは臭気強度2.5に対応する悪臭物質濃度、つまりA地域の規制基準値(単位はアンモニアに関してはppm、他の悪臭物質に関してはppb)、あるいは当該事業場が立地する地域の規制基準値であり、Cは当該測定例における悪臭物質濃度である。

従って、この表示方法によれば、bを前者により定義した場合には図は悪臭物質濃度の単なる度数分布を示しており、bを後者により定義した場合には「0」をこえるランクは規制基準をオーバーする頻度を示していることになる。

たとえば、図-1を見ると、アンモニアについては51検体中5検体つまり9.8%が規制基準をオーバーしており、図-2によれば、硫化水素については72検体中13検体つまり18.2%が規制基準をオーバーしていることがわかる。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、スチレンの5物質についてはすべて規制基準内となっており、とくにメチルメルカプタン及び二硫化メチルについては大部分が不検出であった。

業種別の傾向については、これらの図からはわからないが、アンモニアについては畜産業が、硫化水素に関しては化学工業、セロファン製造業などが規制基準をオーバーする危険性が高いようである。

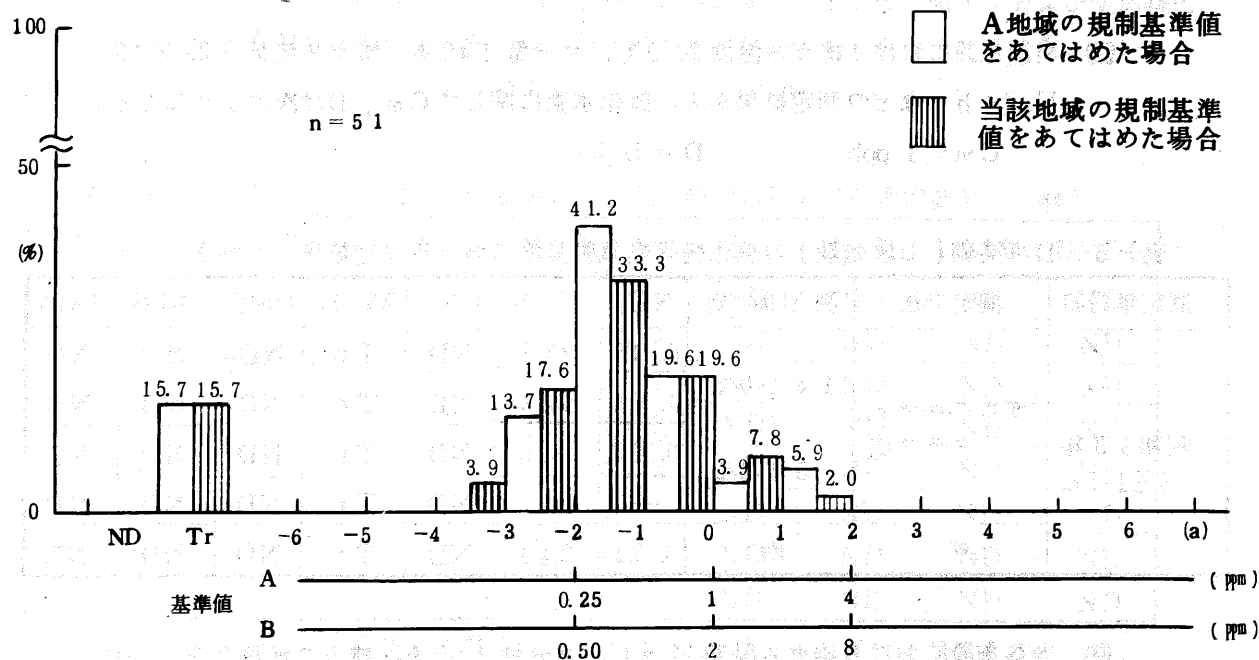


図-1 敷地境界線及び周辺環境におけるアンモニア濃度の度数分布

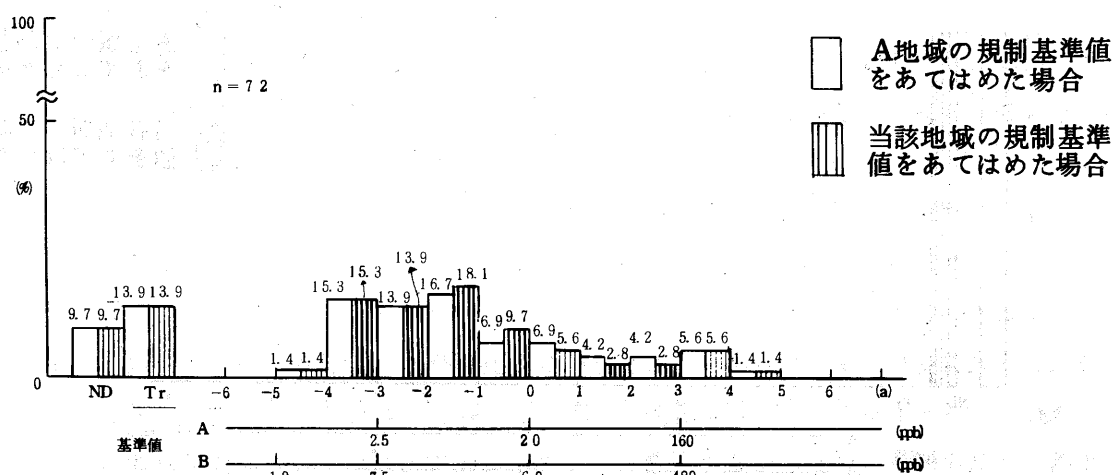


図-2 敷地境界線及び周辺環境における硫化水素濃度の度数分布

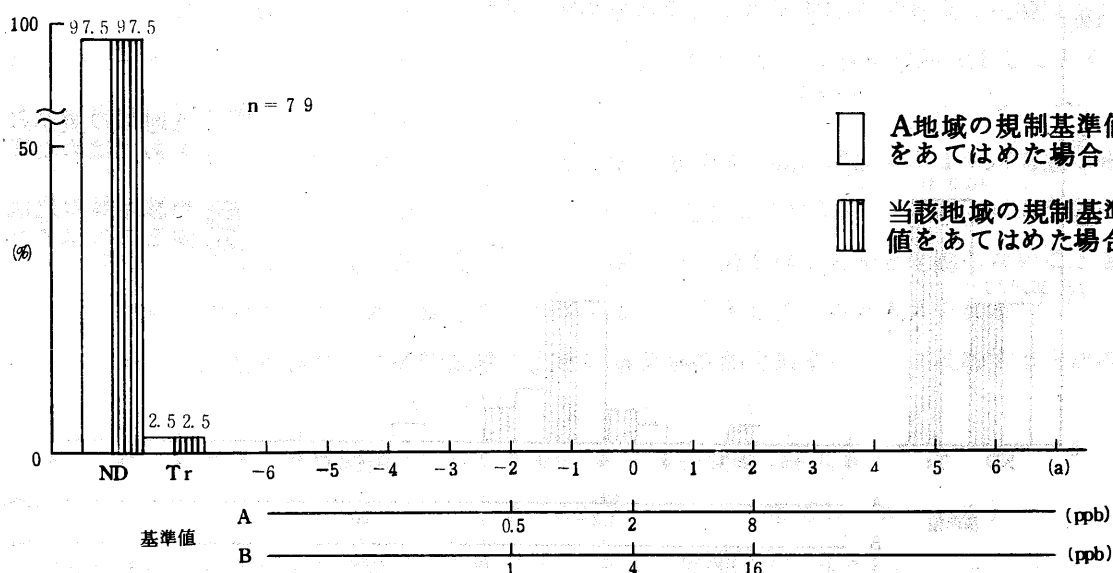


図-3 敷地境界線及び周辺環境におけるメチルメルカプタン濃度の度数分布

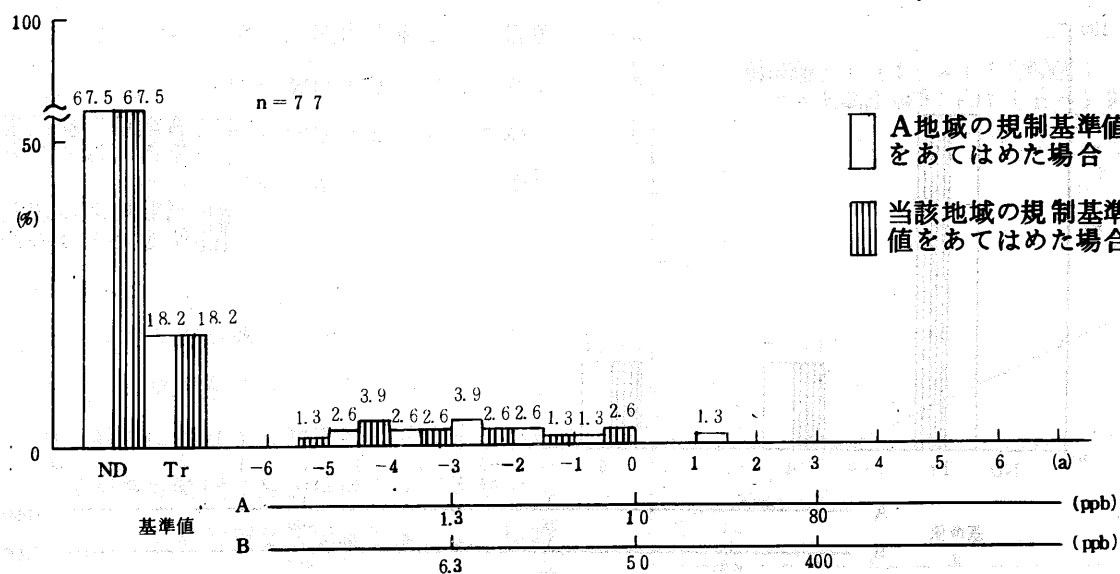


図-4 敷地境界線及び周辺環境における硫化メチル濃度の度数分布

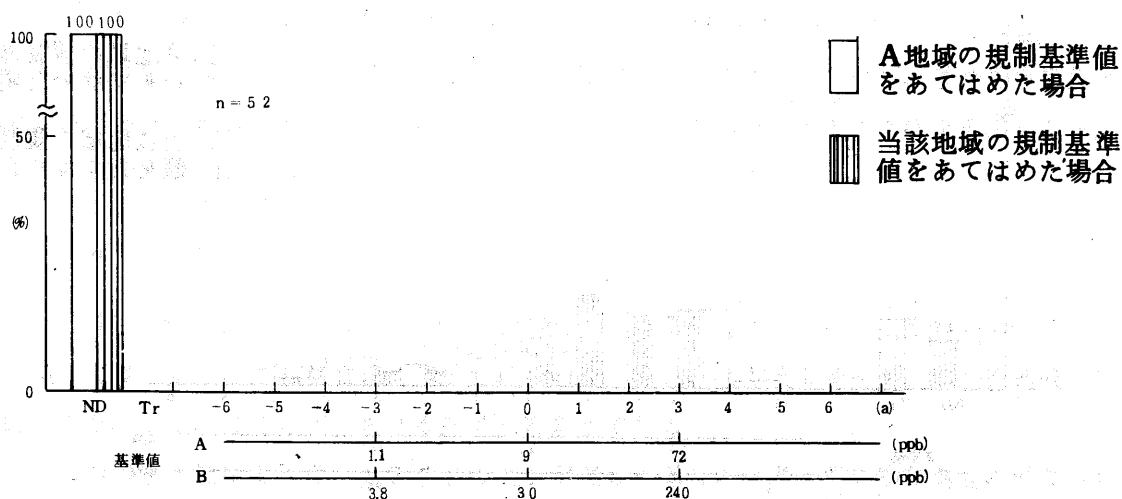


図-5 敷地境界線及び周辺環境における二硫化メチル濃度の度数分布

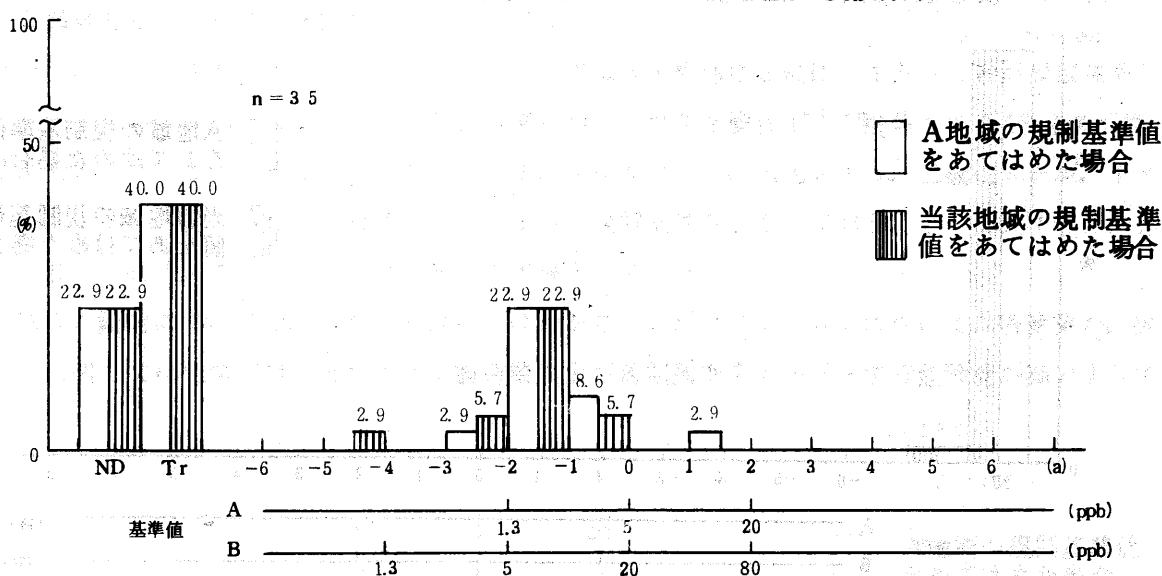


図-6 敷地境界線及び周辺環境におけるトリメチルアミン濃度の度数分布

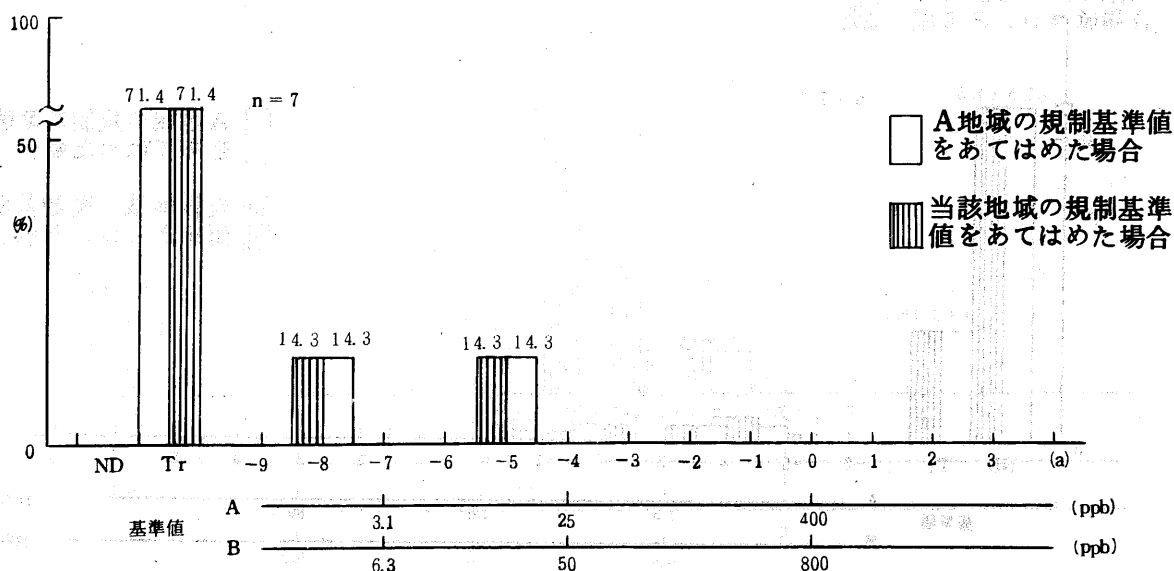


図-7 敷地境界線及び周辺環境におけるスチレン濃度の度数分布

3. 5分間採取値と瞬間採取値の比較について

悪臭防止法においては悪臭物質濃度の評価は5分間採取値（以下5分間値と言う）によることとされているが、一方では東京都などにおいて官能試験法による悪臭規制手法の導入にともない瞬間採取値（以下瞬間値と言う）により悪臭を評価する考え方が採用されている。^{5) 6) 7)}

悪臭を評価するには5分間値と瞬間値のどちらがより適当かを判定するのは困難ではあるが、ここではまず畜産業について両者の比較をこころみた結果を図-8、図-9に示す。

ただし、5分間値と瞬間値のどちらか一方あるいは両方が検出限界以上の濃度である時のデータのみ活用し、両者とも検出限界以下の時は比較の対象とはしなかった。また解析に際して、硫化水素については Tr は1 ppb、 ND は0.1 ppbとして、二硫化炭素については Tr は0.3 ppbとして扱った。他の悪臭物質については検出限界以上のデータ数が少なかったので検討対象から除外してある。

図-8より、硫化水素については5分間値と瞬間値の間には危険率10%で有意な相関関係が認められたが、一次回帰線の勾配は0.45となっており、同一地点における採取試料であることを考慮すると、両者の間の関係はきわめて弱いと考えられる。

一方、図-9より、二硫化炭素については5分間値と瞬間値の間には危険率1%で有意な相関関係が認められるばかりか一次回帰線の勾配が1.19と1に近似しており、このことは5分間の間に風向・風速などの気象条件が局地的に変化しても二硫化炭素濃度はほとんど変動しないことを意味しており、二硫化炭素が大気中常在成分の一つであることを示していると考えられる^{8) 9)}。

また、下水、し尿処理場など比較的規模の大きい事業場の測定結果について比較すると次のようになる。

硫化水素については（瞬間値） = $0.55 \times (5分間値) + 0.57$

$r = 0.732^{**}$ （ただし $n = 13$ ）

二硫化炭素については（瞬間値） = $0.99 \times (5分間値) - 0.34$

$r = 0.996^{**}$ （ただし $n = 12$ ）

この場合、硫化水素、二硫化炭素とも、畜産業の場合に比して相関係数は大きくなっており、危険率1%で有意な相関関係がみられたが、先述した5分間と瞬間値の傾向については変わらない。

以上のことから、データ数は不十分としても次のような考え方が導き出される。

つまり、大気中常在成分としてバックグラウンド濃度程度に存在する物質の濃度測定においては、試料採取時間の長短はほとんど影響を及ぼさないが、悪臭物質など局地気象により短時間のうちに濃度変動をきたす物質の濃度測定においては、試料採取時間はきわめて大きなファ

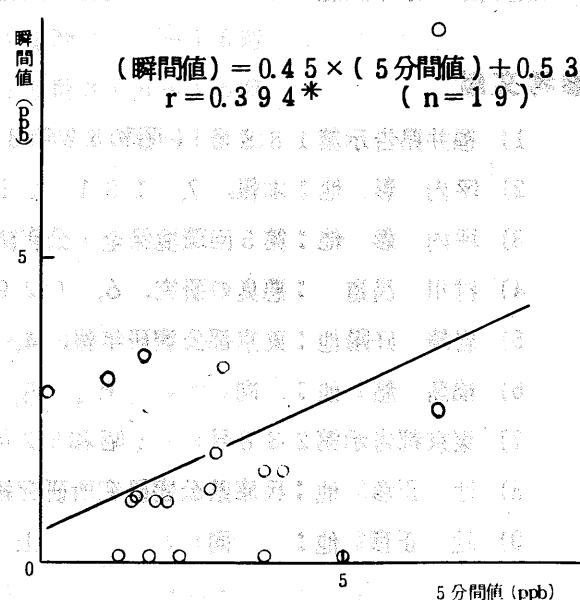


図-8 5分間値と瞬間値の関係（硫化水素）

クターとなってくる。

したがって、悪臭の評価において、試料採取時間の決定は単に測定方法に由来する検出限界などの物理的要因のみから判断するのではなく、嗅覚の特性により適合した採取時間、つまり瞬間サンプリング法の導入を含めて検討する必要がある。

IV 結 語

昭和53年度において実施した各種事業場の気体排出口、敷地内、敷地境界線及び周辺環境における悪臭8物質を中心とする測定結果について報告したが、規制基準をオーバーする例はアンモニアについては9.8%、硫化水素については18.2%であり、前者については主に畜産業が、後者については化学工業、セロファン製造業にその傾向が強かった。

一方、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、スチレンの5物質についてはすべて規制基準以内の濃度であり、とくにメチルメルカプタン及び二硫化メチルについては大部分が不検出であった。

また、畜産業における硫化水素及び二硫化炭素の5分間値と瞬間値の比較をこころみた結果、硫化水素については両者の相関関係は弱く、二硫化炭素についてはきわめて強い相関関係が見出されたが、これは二硫化炭素が大気中常在成分の一つであることを示唆してと考えられた。

さらに、バックグラウンド濃度程度に存在する成分の濃度調査に際しては、試料採取時間の長短はほとんど影響しないが、悪臭物質など局地気象により短時間のうちに濃度変動をきたす物質の濃度測定には、試料採取時間はきわめて大きなファクターとなることが予想され、このことは大気中微量成分の分布調査などにおいても充分に配慮する必要があると思われる。

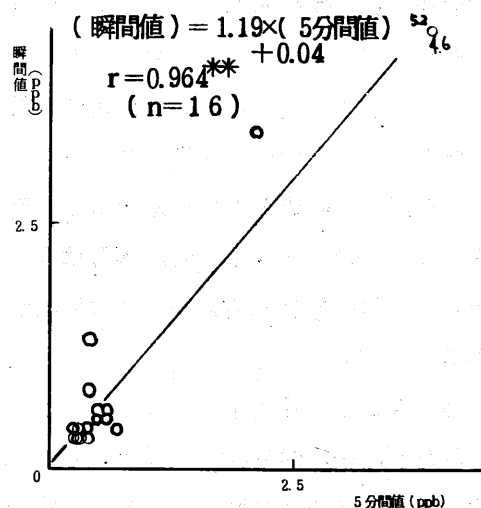


図-9 5分間値と瞬間値の関係(二硫化炭素)

参考文献

- 1) 福井県告示第188号 (昭和53年3月)
- 2) 坪内 彰 他: 本報, 7, 181 (1977)
- 3) 坪内 彰 他: 第5回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 69 (1978)
- 4) 村川 昌道: 悪臭の研究, 6, (29), 6 (1977)
- 5) 岩崎 好陽他: 東京都公害研年報, 4, 78 (1973)
- 6) 福島 悠 他: 同上, 5, 32 (1974)
- 7) 東京都告示第238号 (昭和52年3月)
- 8) 辻 正彦 他: 兵庫県公害研究所研究報告, 7, 49 (1975)
- 9) 辻 正彦 他: 同上, 8, 76 (1976)