

においの強度と濃度との間の相関に関する考察 (第14報) —臭気濃度の算出、特に簡易 化式の使用について

An Attempt to Relate the Gross Intensity of a Compound Odor to the Total Concentration of Ingredients (XIV)—Calculation of the Odor Concentration, with Particular Note to the Use of a Simplified Equation

大矢公彦, 佐野 慄*, 坪井 勇*, 佐野愛知**
Kimihiko OHYA, Isamu SANŌ, Isamu TSUBOI, Aichi SANŌ

Abstract In our recent paper, we have published an equation relating the odor concentration of a compound odor to its material concentration given as the sum of those of the ingredients, and now, making certain assumptions, we have derived second ones, eq.(6) and (8), of simplified form.

Employing these two and further, eqs. (7) and (14), we have examined some of characteristics of a compound odor. The results are as under:

(1) Regarding the relation between odor concentration and odor intensity, it was found, as shown in Table 2, that odor intensities of 3 and 3.5 correspond respectively to odor concentrations of 30 and 70.

(2) When the decrease in material concentration changes in a manner of a geometrical progression, the fall in odor intensity proceeds in an arithmetic progression; thus it can be seen that if the concentration be reduced by half, the intensity should remain practically unaltered.

Additionally, we applied eqs. (7) and (14) to the data of waste combustor facilities, and it was discovered that there is a definite discrepancy between the observed and calculated values; the observed values are, in most cases, too high within a factor of several decades, this being possibly due to the presence of yet unidentified ingredients in the odor investigated.

はじめに

前報¹⁾に於いて筆者は混合臭の全物質濃度(成分合計値)と臭気濃度の間の関係式を提出し、これを臭気環境及び発生源に適用して臭気の採取・保存・測定用臭袋に臭気強度(6点スケール方式による)が1以下の臭気が内在し、測定値に影響する場合の多いことを指摘したが、更にこの関係式の精度を吟味するために変形して悪臭13物質(法定12物質及び準法定1物質)を考慮した簡易化式を作成し、臭袋固有臭の臭気強度に関する若干の考察を進めた。本報はこれらの関係式や簡易化式を使って混合臭の、(1)臭気濃度と臭気強度の関係及び(2)物質濃度と臭気強度の関係などを検討した、その経過と結果を記述したものである。

計算式——特に簡易化式——の誘導

臭袋内の試料混合臭の全物質濃度をCとし、臭袋固有臭²⁾の全物質濃度をc'とするとこれらと臭気強度I_{C+c'}との間に下式

$$I_{C+c'} = (\sum r_i k_i + \sum r_i' k_i') \cdot \ln(C + c') + \sum (r_i K_i + r_i' K_i')$$

$$\sum (r_i + r_i') = 1 \quad (1)$$

C : 試料混合臭の物質濃度合計値, $\sum C_i$ (

C_i : 成分臭iの物質濃度)

r_i : 試料混合臭中の成分臭iの濃度分率

k_i : 試料混合臭中の成分臭iの滲透性指数

K_i : 試料混合臭中の成分臭iの基準強度

が成立する(c' : $\sum c_i'$, 袋固有臭の全物質濃度(c_i' : 袋固有臭中の成分臭iの物質濃度); r_i' , k_i' , K_i' : 袋固有臭に関係した量)¹⁾。従って袋内に試料臭がない場合には上式は次の通りになる。

$$I_{c'} = (\sum r_i' k_i') \cdot \ln c' + \sum (r_i' K_i') \equiv \Delta,$$

$$\sum r_i' = 1$$

$$\Delta : (\text{純正}) \text{ 容器定数}^{*2} \quad (2)$$

前報¹⁾によると、 k_i と k_i' 又 K_i と K_i' は、それぞれ、一定と看做すことができ、下の如く

$$k_i, k_i' \approx k^\circ, K_i, K_i' \approx K^\circ \quad (3)$$

と表わすことにすると、表1^{*3}の通り、2.303 $k^\circ = 1.1_6$ (或は $k^\circ = 0.5_0$) 及び $K^\circ = 4.6_7$ であることが知られる。

従って、式(1)及び式(2)から次式が得られる。

$$I_{C+c'} = k^\circ \ln(C + c') + K^\circ \quad (4)$$

$$I_{c'} = k^\circ \ln c' + K^\circ \equiv \Delta' \quad (5)$$

$$\Delta' : (\text{準用}) \text{ 容器定数}^{*2}$$

式(4)と式(5)を組み合わせると

$$I_{C+c'} - \Delta' = \{k^\circ \ln(C + c') + K^\circ\} - \{k^\circ \ln c' + K^\circ\}$$

$C \gg c'$ の場合には

$$\approx (k^\circ \ln C + K^\circ) - (k^\circ \ln c' + K^\circ)$$

右辺第二項を $c' < 0.5 \text{ ppb}^{*4}$ の場合について勘定すると結果は下表の如くで、殆どが無視可能な範囲にあることが見られる。

c' (ppb)	I _{c'} = Δ' (6点スケール*)
0.1	0.03
0.2	0.4
0.3	0.6
0.5	0.8

* 6段階表示法とも

$$\text{計算式: } I_{c'} = 1.1_6 \log c' (\text{ppm}) + 4.6_7$$

従って

$$I_{C+c'} - \Delta' \approx (k^\circ \ln C + K^\circ) \quad (6)$$

* 1 多成分混合臭と想定

* 2 詳しくは前報¹⁾参照のこと

* 3 前報¹⁾中の表6(物質濃度, ppm)の再録

* 4 c' (臭袋内在の臭気成分の濃度合計値)は甚だ低く、定量限界以下、恐らく0.2~0.4 ppb程度であろう。因に、現在ところ、多くの臭気物質の定量限界は0.5 ppb未満と見てよいようである(詳細については文献2)を参照のこと)。

表1 種々の臭気物質の k_i 及び K_i

物質	$2.303 k_i$	K_i^*	参照
硫化水素	0.95	4.14	(1)
メチルメルカプタン	1.25	5.99	
硫化メチル	0.78	4.06	
二硫化メチル	1.02	4.37	
	1.05	4.45	
	0.98	4.50	
アンモニア	1.67	2.38	
トリメチルアミン	0.90	4.56	
アセトアルデヒド	1.01	3.84	
スチレン	1.42	3.10	
プロピオン酸	1.21	4.35	(2)
n-酪酸	1.28	5.74	
i-酪酸	1.34	5.88	(1)
n-吉草酸	1.54	7.18	(2)
i-吉草酸	1.00	5.50	
平均	1.16 ₀	4.66 ₀	

* 物質濃度 ppm

(1) : 悪臭と官能試験、悪臭公害研究会 (昭和55, 3)、p. 153~155

(2) : 筆者による算定 (阿部睦夫: 悪臭防止法施行令等の改正について、臭気研究, 21 (平2), No.1, 28~37; 表8 中の数値使用)

臭気濃度と臭気強度の間の関係

表2 混合臭の臭気濃度と臭気強度の間の関係

前報¹⁾ によると次式が成立している。

$$\Delta' \doteq k^{\circ} \ln (C/n) + K^{\circ} \quad (7)$$

n : 臭気濃度 (ou)

式(6)と式(7)から下式

$$I_{C+C'} \doteq k^{\circ} \ln n + 2\Delta' \quad (8)$$

が得られる。これは混合臭 (合計物質濃度: C + c') の臭気濃度 (n) と臭気強度 ($I_{C+C'}$) の間の関係を表わす簡易化式で、既報 (特に、第11報、第12報など) の式

$$I = (\sum k_i) \cdot \ln n + 2\Delta \quad (9)$$

Δ : (純正) 容器定数

に対応するものである。式(9)によって計算すると結果は表2の通りになる。

表2から臭気強度2.6は臭気濃度10に相当し、3は30に又3.5が70に相当することが見られる。因に、この場合の計算式は次の如く

$$I_{C+C'} = 1.1_0 \log n + 1.4$$

で、前表を斟酌し $\Delta' = 0.7$ と置いてある。又

臭気濃度 (ou)	臭気強度 (6点スケール)
2	1.7
10	2.6
30	2.9
70	3.5
100	3.7
200	4.1
500	4.5

2.303 k° の数値1.1₀は表1 (法定12物質などに関する) の平均値であるが、更に、文献に求めると表1の他に表3の報告²⁾ があるので2.303 k° の数値として1.1₇ (或は1.1₄³⁵⁾ を採ることもできるが、結果的には事実上差のないことが知られる。尚、環境庁³⁾ は公共団体及び民間機関による工場・事業所の敷地境界線上に於ける実測資料を統計的に処理して臭気強度2.5の場合

表3 種々の臭気物質(法定以外)の k_i 及び K_i

物質	2.303 k_i	K_i^*
メチルアミン	1.03	2.77
ジメチルアミン	0.70	3.32
	0.71	3.59
	1.12	3.44
エチルアミン	1.15	2.29
アクロレイン	1.51	3.30
ホルムアルデヒド	1.53	1.60
n-ブチルアルデヒド	0.90	4.18
i-ブチルアルコール	0.79	4.90
フェノール	1.42	3.75
o-クレゾール	0.83	4.83
m-クレゾール	0.79	4.08
p-クレゾール	0.60	3.64
o-キシレン	1.66	2.24
m-キシレン	1.46	2.37
p-キシレン	1.57	2.44
トルエン	1.40	1.05
i-プロピルベンゼン	1.16	3.12
メチル i-ブチルケトン	1.65	2.27
アセトン	1.79	-1.64
エチルメルカプタン	0.81	4.86
硫化エチル	1.08	4.68
酢酸エチル	1.36	1.82
酢酸 n-ブチル	1.14	2.34
アクリル酸 n-ブチル	1.00	1.56
平均	1.16 ₆	2.91 ₂

* 物質濃度 ppm

臭気濃度概ね10, 3の場合概ね30, 3.5の場合概ね70であることを発表しているが, 表2はこれに対する裏付けとして意味があるかと思われる*6。

物質濃度と臭気強度の間の関係

式(6)を書き改めると

$$I_{C \cdot C'} \doteq k^\circ \ln C + (K^\circ + \Delta')$$

となるが, これを C' を無視して次ぎの如く表わすことにする。

$$I_C \doteq k^\circ \ln C + K',$$

$$K' \equiv K^\circ + \Delta' \quad (10)$$

式(10)を一般化すると下式

$$I_{r^p \cdot C} = k^\circ \ln (r^p \cdot C) + K'$$

r:定数

$$p=0, 1, 2, \dots$$

(11)

が得られるが, ここで式(10)を参照すると式(12)

$$I_{r^p \cdot C} - I_C = p \cdot k^\circ \ln r \quad (12)$$

*5 アセトン除外の平均値(表に記されていない)

*6 表1の代わりに表3を使っても同じ結果が得られる。

を導くことができ、従って物質濃度が幾何級数的に変化するとき(公比 r)、臭気強度は算術級数的に変化する(公差 $k^\circ \ln r$) ことが知られる。例えば $r = 1/2$ ($p = 1$) の場合には下の通り

$$\begin{aligned} I_{r^p \cdot C} &= I_C - k^\circ \ln 2 \\ &= I_C - 1.16 \times 0.3 \\ &= I_C - 0.34 \end{aligned}$$

で、 $r = 1/2$ ($p = 3$) の場合には

$$\begin{aligned} I_{r^p \cdot C} &= I_C - 3 k^\circ \ln 2 \\ &= I_C - 1.02 \end{aligned}$$

又 $r = 1/10$ ($p = 1$) の場合には

$I_{r^p \cdot C} = I_C - 1.16$ と勘定されるので物質濃度が半減しても強度は0.3程度低下するに過ぎず、従って嗅覚的には殆ど変りがないが、濃度が $1/8 \sim 1/10$ に減少するに及んで漸く強度が1段階階降下することが認められる。以上は混合臭に関する所見であるが、単一臭についても同様の事柄が既に指示されている⁵⁾。

物質濃度から臭気強度の算出——ごみ焼却場の場合⁴⁾

式(7)は簡易化式で、次の基本式

$$\Delta = \sum r_i k_i \ln (C/n) + \sum r_i K_i \quad (13)^{*7}$$

$$n = C \cdot \exp \{ (\sum r_i K_i - \Delta) / \sum r_i k_i \} \quad (14)^{*7}$$

から若干の仮定⁸⁾の下に得られている。簡易化式の特性を知るためにこれを基本式と共に一連のごみ焼却場に於ける調査成績の若干に適用したので、以下にその結果を報告する。

表4(a)～(e)はこれらの調査成績⁶⁾で、表の左側から右側にかけて臭気の採取箇所、同定成分の物質濃度、臭気濃度(三点比較式臭袋法による)の測定値などを掲げ、右側下部に簡易化式(7)或は基本式(14)による臭気濃度の計算値が挙げられている。表(a)、(b)及び(d)中の物質濃度測定値のNDに対し0或は定量限界との2通りを想定して計算を行ったが、その手順は次ぎの如くである——例えば、(a)についてはND=0の場合には物質濃度合計値が7,049.4ppbで、 r_i は

アンモニア0.978、トリメチルアミン0.002、ホルムアルデヒド0.008、
 ……、n-吉草酸0.000₂であるから表1及び3を参照すると $\sum r_i K_i = 0.978_3 \times 2.38 + 0.002_4 \times 4.56 + 0.008_5 \times 1.60 + 0.008_5 \times 3.84 + 0.000_7 \times 4.35 + 0.000_2 \times 5.88 + 0.000_3 \times 5.74 + 0.000_3 \times 5.50 + 0.000_2 \times 7.18$ 及び $\sum r_i \times (2.303 k_i) = 0.978_3 \times 1.67 + 0.002_4 \times 0.90 + 0.008_5 \times 1.53 + 0.008_5 \times 1.01 + 0.000_7 \times 1.21 + 0.000_2 \times 1.34 + 0.000_3 \times 1.28 + 0.000_3 \times 1.00 + 0.000_2 \times 1.54$ によって勘定でき、従って、式(14)から $\Delta = 0$ のとき $n = 7049.4 \times 10^{-3}$ (ppm) $\times 27.7_2 = 195.4$ と得られる。

表(a)を見ると簡易化式(7)と基本式(14)の各計算値が一致せず、両者の間に格段の喰違いが出ている。これは恐らく式(7)の K° や $2.303 k^\circ$ の数値が妥当でないためであろうと考えられるが、表(a)の場合、アンモニアが目立って多いのでアンモニア一成分に着目して計算すると、表の通り、188となり、基本式(14)による計算値195～196と一致する。尚、これら両計算値と実測値の間に数倍の開きが存在するが、これは採取臭気サンプル中に、又臭気濃度測定用臭袋内などに未同定成分が多々含まれているためであろう^{7), 11)}。

表(b)、(c)及び(d)についても同様の情況が認められるが、表(e)の場合は、多少、趣が異なり、実測値より計算値の方が大きい。この理由は不明であるが、前報⁸⁾に倣い、容器定数を導入して計算すると結果は表に記してある如くで、 Δ が0.5を越えると計算値の方が小さくなる。

以上を要するに、1)混合臭成分の各物質濃度の間に差が激しい場合には高濃度の成分に着目してこれらに関する K° 及び k° の平均値を簡易化式に使用する必要があること 2)臭気濃度測定用臭袋に固有臭気内在し、排除困難の傾向のあること、などが窺われるが、これらの点の解明に関しては更に資料を得た上で試みることにしたい。

* 7 前報¹⁾の式(4)及び式(5)の再録
 * 8 例えば前報¹⁾の式(8)或は本報の式(3)

表4 ごみ焼却場に於ける調査成績

(a) 焼却排ガスダクト

物質濃度 (ppb)			臭気濃度 (ou)				
硫化水素	0	ND ^{*1} 0.5	実測	410			
メチルメルカプタン	0	ND ^{*2} 0.1	計算	簡易化式 (7), $\Delta' = 0$		基本式 (14), $\Delta = 0$	
硫化メチル	0	ND ^{*3} 0.1		(L)	(R)	(L)	(R)
二硫化メチル	0	ND ^{*4} 0.1					
アンモニア	6,900			74,653	74,662	195	196
トリメチルアミン	17			188 ^{*5}	188 ^{*5}	-	-
ホルムアルデヒド	61		ND: 検出限界未満を示し、検出限界 *1 0.5 ppb *2, 3, 4 0.1 ppb *5 アンモニア以外を無視して計算 ($C = 7,050 \times 10^{-3}$ (ppm), $K^\circ = 2.38$, $2.303 k^\circ = 1.67$)				
アセトアルデヒド	60						
プロピオン酸	4.8						
i-酪酸	1.1						
n-酪酸	2.2						
i-吉草酸	2.2						
n-吉草酸	1.1						
合計	7049.4	7050.2					
	(L)	(R)					

(b) ごみ集積所 (建屋内)

物質濃度 (ppb)			臭気濃度 (ou)				
硫化水素		1.7	実測	55			
メチルメルカプタン		2.8	計算	簡易化式 (7), $\Delta' = 0$		基本式 (14), $\Delta = 0$	
硫化メチル		1.4		(L)	(R)	(L)	(R)
二硫化メチル	0	ND ^{*1} 0.1					
アンモニア	0	ND ^{*2} 100		637	1,700	10	7.7
トリメチルアミン	0	ND ^{*3} 0.2		0.8 ^{*4}	11.7 ^{*5}	-	-
ホルムアルデヒド		31	*1 検出限界 0.1 (ppb) *2 検出限界 100 (ppb) *3 検出限界 0.2 (ppb) *4 ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを考慮して 計算 ($C = 60.2 \times 10^{-3}$, $K^\circ = (1.60 + 3.84) / 2$, $2.303 k^\circ = (1.53 + 1.01) / 2$) *5 アンモニア, ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドを考慮して計算 ($C = 160.5 \times 10^{-3}$, $K^\circ = (2.38 + 1.60 + 3.84) / 3$, $2.303 k^\circ = (1.67 + 1.53 + 1.01) / 3$)				
アセトアルデヒド		19					
プロピオン酸		2.3					
i-酪酸		0.2					
n-酪酸		1.3					
i-吉草酸		0.2					
n-吉草酸		0.3					
合計	60.2	160.5					
	(L)	(R)					

(c) ごみ投入口 (建屋内)

物質濃度 (ppb)		臭気濃度 (ou)	
硫化水素	6.4	実測	69
メチルメルカプタン	3.4	計算	簡易化式 (7), $\Delta' = 0$
硫化メチル	1.3		基本式 (14), $\Delta = 0$
二硫化メチル	2.9		4,211
アンモニア	260		8.3*
トリメチルアミン	2.0	* アンモニアとアセトアルデヒドを考慮して計算 ($C = 397.6 \times 10^{-3}$, $K^\circ = (2.38 + 3.84) / 2$, $2.303k^\circ = (1.67 + 1.01) / 2$)	
ホルムアルデヒド	—		
アセトアルデヒド	110		
プロピオン酸	6.0		
i-酪酸	1.2		
n-酪酸	3.1		
i-吉草酸	1.0		
n-吉草酸	0.3		
合計	397.6		

(d) ごみピット (ごみ層近辺)

物質濃度 (ppb)		臭気濃度 (ou)		
硫化水素	5.4	実測	1,740	
メチルメルカプタン	8.1	計算	簡易化式 (7), $\Delta' = 0$	
硫化メチル	3.0		基本式 (14), $\Delta = 0$	
二硫化メチル	2.4		4,478	
アンモニア	260		31*	
トリメチルアミン	0 ND 0.2	* アンモニア, ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを考慮して計算 ($C = 423.0 \times 10^{-3}$, $K^\circ = (2.38 + 1.60 + 3.84) / 3$, $2.303k^\circ = (1.67 + 1.53 + 1.01) / 3$)		
ホルムアルデヒド	44			
アセトアルデヒド	81			
プロピオン酸	8.2			
i-酪酸	2.0			
n-酪酸	5.1			
i-吉草酸	1.2			
n-吉草酸	2.5			
合計	422.9 (L)			423.1 (R)

(e) ごみピット室 (投入ホッパー近辺)

物質濃度 (ppb)		臭気濃度 (ou)	
硫化水素	40	実測	550
メチルメルカプタン	2.2	計算	簡易化式 (7), $\Delta' = 0$
硫化メチル	20		基本式 (14), $\Delta = 0$
二硫化メチル	86		5,792
アンモニア	70		1,676 ^{*1}
トリメチルアミン	6		—
ホルムアルデヒド	—	*1 硫化水素, 硫化メチル, 二硫化メチル, アンモニア, アセトアルデヒド及びプロピオン酸を考慮して計算 ($C = 546.9 \times 10^{-3}$, $K^\circ = (4.14 + 4.06 + 4.44 + 2.38 + 3.84 + 4.35) / 6$, $2.303k^\circ = (0.95 + 0.78 + 1.02 + 1.67 + 1.01 + 1.21) / 6$ *2 627 ($\Delta = 0.5$), 508 ($\Delta = 0.6$), 411 ($\Delta = 0.7$) など	
アセトアルデヒド	300		
プロピオン酸	13		
i-酪酸	—		
n-酪酸	7.3		
i-吉草酸	1.3		
n-吉草酸	1.1		
合計	546.9		

まとめ

混合臭の全物質濃度 (成分合計値) と臭気濃度の間の関係式 (1) 及び (2) から若干の仮定——特に式 (3) ——を置いて簡易化式 (4) 及び (5) を誘導し、更に式 (6) 及び (8) を得、これらと他に式 (7) 及び (14) を使用して、下の通り、色々の計算を行い考察を試みた。

1) 混合臭の臭気濃度と臭気強度の関係は表2の如くに見出され、例えば臭気強度3は臭気濃度30に、3.5は70に対応している。この結果は環境庁の、実測資料に拠った、昭和57年3月告示の指導基準と一致し、その裏付けとして役立つものかと思われる。

2) 簡易化式 (6) を式 (11) と組合せて式 (12) を得、これに従って物質濃度と臭気強度の関係を算定し、全物質濃度が半減しても臭気強度は實際上殆ど変わらないとか濃度が1/8~1/10に減少して始めて強度が1段階低下するなどの結果を見出した。類似の事柄は単一臭については既に指摘されているところであるが、上の結果は混合臭に関するものである点に注目されてよいであろう。

3) 式 (7) は簡易化式で、基本式 (14) から式 (3) を考慮して誘導されている。両式の相対的精度を検討する目的でこれらをごみ焼却場の調査成

績に適用し、臭気濃度の算出を試みた。結果は表4の通りで、両式の計算値の間に顕著な隔たりが見られるが、簡易化式中の浸透性指数 k° に組成比からみて妥当な数値を与えると隔たりが消えることが認められた。尚、式 (14) の計算値と調査成績 (実測値) の間の臭気濃度の違いは調査臭気中に未同定成分が色々存在するためであろうと考えられる。又、表 (e) の場合には計算値の方が実測値より高いが容器定数を導入して計算すると他の場合と同様に計算値の方が低くなるが見られた。

引用文献

- 1) 佐野 慥, 大矢公彦, 太田 洋, 坪井 勇, 佐野愛知: においの強度と濃度の間の相関に関する考察 (第13報) —— 混合臭の臭気濃度の算出, 愛工大研報, No.26 (1991), 33~41
- 2) 石黒智彦: 臭気の化学測定法についての知識と情報, 臭気研究, 19 (1988), No.1, 347~358; 西田耕之助: 臭気 (悪臭) 事象の特徴と測定, 評価法について (1), 産業公害, 25 (1989), No.8, 586~593
- 3) 悪臭と官能試験, 悪臭公害研究会 (昭55,3), p153~155
- 4) 環境庁大気保全局特殊公害課: 悪臭の官能試験

法の手引, 公害対策技術同友会 (昭57,3)

- 5) 佐野 慥: 悪臭による環境汚染とその対策, 悪臭と公害対策, 産業環境工学研究会 (昭42,12)
- 6) 福山丈二, 増田淳二, 井上善介: ごみ焼却場からの臭気発生実態, 臭気研究, 22 (1991), No.2, 99~109
- 7) 西田耕之助, 本田常男: 廃棄物の処理と臭気, 悪臭研究, 7 (1978), No.33, 12~30
- 8) 佐野 慥, 大矢公彦, 太田 洋, 坪井 勇, 佐野愛知: においの強度と濃度の間の相関に関する考察 (第1 3報) — 混合臭の臭気濃度の算出, 愛工大研報, No.26 (1991), 33~41 ; 鶴泉彰恵, 大矢公彦, 佐野 慥, 坪井 勇, 佐野愛知: においの強度と濃度の間の相関に関する考察 (第1 2報) — 臭気捕集・貯蔵用容器の臭気強度 (2), 愛工大研報, No.21 (1986), 37~42

(受理 平成4年3月20日)