

においの強度と濃度の間の相関に関する考察（第12報）

—臭気捕集・貯蔵用容器の臭気強度(2)

鶴泉 彰恵*・大矢 公彦*・佐野 惲**
坪井 勇***・佐野 愛知****

An Attempt to Relate the Gross Intensity of a Compound Odor to the Total Concentration of Ingredients (XII)

—Intensity of the Odor Released from the Vessel
for Sampling and Storing an Odor-holding Air (2)

Akie TSURUIZUMI, Kimihiko OHYA, Isamu SANO,
Isamu TSUBOI and Aichi SANO

In the preceding paper, some of the results obtained from the research for the relation between odor intensity (determined according to the 6-point system) and odor concentration (measured in odor units) were given.

In the present paper, eq. (1) correlating odor concentration with material concentration has been examined as to its availability, and further, the magnitude as well as the meaning of a constant, Δ , in the equation has been studied. The data here referred to were (1) the records gained by a field survey around ducts of recovery boilers of a kraft-pulp mill and (2) the results found by a series of laboratory experiments with synthesized odors prepared by mixing 3 or 4 odorous materials in varying proportions.

The constant, Δ , that might be termed the vessel constant is a quantity which measures the odor intensity persisting and characteristic to the vessel for sampling or/and storing of odor; based on the findings of the preceding and present papers, its magnitude could be as small as or smaller than 1 (the detection threshold), if the vessel had been used with the greatest feasible care, and thus, with the vessels applied to the recovery boiler duct survey, it was of the magnitude in the range of 0.4 to 1.0, though this should be accepted with some reserve on account of shortage of the data available.

It is hoped that odor-free vessels be produced and supplied by manufacturers as quickly as possible.

はしがき

先に筆者（佐野）は臭気の物質濃度，嗅覚強度及び臭気濃度の間の関係を考察して関係式を誘導し，野外調査の成績を利用してその妥当性を検討した後，更に捕集・貯蔵用容器に固有の臭気が附従する場合に論及し，これらの結果を本シリーズ報告の第4報¹⁾として提出しているが，知見の欠如や資料の不備などに災いされて必

ずしも満足なものではなかった。

これを承けて，その後も，情報の入手に努力する一方，容器臭気を取扱い，特に強度，について考察し，第4報の関係式を，若干，修正及至拡張してこれを様々の発生源——例えば，魚腸骨処理，コーヒー製造，家畜飼育，塗装，鋳物製造，尿尿処理，印刷，パルプ製造，など——の周辺環境に於ける臭気濃度の調査成績と照合して妥当性を検討した（第11報²⁾）

* 応用化学科

** 名古屋大学（名誉教授）

*** 春日井市環境分析センター

**** 愛知県環境部

この結果は予想通りに良好であったが、これを補足し兼ねて強化するために関係式を他の状況下の臭気濃度にも適用することを試みた。以下はこれに関する報告であるが、対象とした臭気は、前報（第11報）の発生源周辺環境に於けるものと違い、パルプ工場内の種々の臭気排出口に於けるものとか単一臭を混合して調製した人造混合臭とかで、特に後者については組成が明確であるから結果も亦明確であろうと期待されてよいものである。

関係式の提出について

詳細については前報（第11報）所載の通りであるが、これらの関係式中、本報（第12報）関係分は殆ど次式

$$n = e^{\frac{K-\Delta}{k} \cdot C} \quad (1)$$

n：混合臭の臭気濃度

C：Σc_i，混合臭の物質濃度（c_i：成分臭 i の物質濃度）

K：Σr_iK_i，混合臭の基準強度（r_i：成分臭 i の濃度分率；K_i：成分臭 i の基準強度）

k：Σr_ik_i，混合臭の透過性指数（k_i：成分臭 i の透過性指数）

表1-a 製紙工場内臭気排出口に於ける調査成績（昭60.1）とこれに対する関係式(1)及び(2)の適用

捕集場所	臭気濃度 (実測)	物質濃度* ^a (実測)				臭気濃度 (計算)		容器定数 (計算)	臭気強度* ^c (計算)	
		硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	Δ=0.0	Δ=1.0			
回収ボイラー	Na 1	1,700	ND* ^b	0.05	0.07	0.06	12,230	1,180	0.8 ₄	4.8
			0.01	0.05	0.07	0.06	12,299	1,172	0.8 ₄	4.8
	Na 2	13,000	0.18	0.15	0.14	0.15	26,220	2,956	0.3 ₆	4.8
	Na 3	23,000	0.13	0.35	0.37	0.15	57,340	5,885	0.4 ₀	5.2
石灰 キルン	2,300		ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
			0.01	0.01	0.01	0.01	2,034	200	-0.0 ₅	3.2

*^a 単位：ppm *^b 定量限界：0.01ppm *^c 6点スケール

表1-b 製紙工場内臭気排出口に於ける調査成績（昭60.7）とこれに対する関係式(1)及び(2)の適用

捕集場所	臭気濃度 (実測)	物質濃度 (実測)				臭気濃度 (計算)		容器定数 (計算)	臭気強度 (計算)	
		硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	Δ=0.0	Δ=1.0			
回収ボイラー	Na 1	550	ND	ND	0.07	0.03	9,284	608	1.0 ₃	4.4
			0.01	0.01	0.07	0.03	9,343	697	1.0 ₉	4.6
	Na 2	7,300	0.50	0.11	0.09	0.06	24,502	2,325	0.5 ₁	4.8
	Na 3	5,500	0.10	0.05	0.19	0.06	25,216	2,038	0.6 ₀	4.6
石灰 キルン	980		0.02	ND	ND	ND	453	40	-0.3 ₁	2.2
			0.02	0.01	0.01	0.01	2,181	210	0.3 ₄	3.6

* 1 筆者による便宜上の呼び名

* 2 6点スケール法（六段階表示法）

* 3 調査日は例えば表 a の場合60. 1. 22~23；詳細については春日井市環境分析センター資料を参照のこと

Δ：容器定数*¹

に限られている。これは引用資料（表1及び2，後段参照）が臭気濃度に関する報告で、嗅覚強度（臭気強度）については記載がなく従ってこれに関連する関係式，例えば，次式

$$I = k \ln n + 2\Delta \quad (2)$$

を検討する術もないためである。

容器定数（Δ）は臭気の捕集・貯蔵用の容器に附随する臭気の嗅覚強度で，容器がプラスチック製の場合，多くは1.5以下*²であるが，容器に臭気がない場合（例えば，ガラス瓶，洗滌充分のプラスチック袋などの場合）には極限的に0であることが知られている*³。

検討結果とその考察

表1-a，b，cはO製紙機K工場に於ける調査成績*³で，その左半分が回収ボイラーNo. 1，2及び3の各排出口より臭気を除湿しつつプラスチック袋内にサンプリングしてそのまま保存し当日及び翌日と2日の間に三点比較式臭袋法及びガスクロ分析法によって臭気濃度及び物質濃度を測定した結果である。

表1-c 製紙工場内臭気排出口に於ける調査成績（昭59.8）とこれに対する関係式(1)及び(2)の適用

捕集場所	臭気濃度 (実測)	物質濃度 (実測)				臭気濃度 (計算)		容器定数 (計算)	臭気強度 (計算)	
		硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	$\Delta=0.0$	$\Delta=1.0$			
回収ボイラー	Na 1	170	ND	ND	0.03	ND	-	-	-	-
	Na 2	550	ND	ND	0.05	ND	-	-	-	-
	Na 3	17,000	ND	ND	0.31	0.19	41,293	2,843	0.3 ₃	4.3
0.01			0.01	0.31	0.19	41,464	2,936	0.3 ₄	4.4	
石灰 キルン	230	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	
		0.01	0.01	0.01	0.01	2,034	200	0.9 ₄	4.1	

右半分の中、臭気濃度（計算）の欄は式(1)による計算値で、 $\Delta=0.0$ の場合と $\Delta=1.0$ の場合が計算してある*4。この結果から $\Delta=0\sim 1$ であることが窺われるが、式(1)に臭気濃度（実測）を代入して Δ を計算すると結果は表の如くで、容器定数（計算）として $\Delta=0.3\sim 1.0$ が得られる。

表の最右端の臭気強度（計算）はその左側の容器定数（計算）と臭気濃度（実測）を使い、式(2)から算出したものであるが、これについては、Weber-Fechnerの式が強度6に近い場合にも成立することを前提とする限り妥当な大きさかと思われる。

尚、表1の場合、成分物質として法規制下の硫黄化合物——硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル及び二硫化ジメチル——が測定されているのみであるが、クラフトパルプ工場の排出ガスには二硫化炭素、チオフェン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ピネンなどが含まれている可能性がある³⁾で臭気濃度や臭気強度に対しこれらの影響もあろうかと考えられる。併しこれらの閾値は二硫化炭素0.2ppm、アセトン30~100、メチルエチルケトン5~10、トルエン1~5、

キシレン0.1~0.3など⁴⁾で、硫化水素0.0005~0.005ppm、メチルメルカプタン0.0007~0.002、硫化メチル0.001~0.002、二硫化ジメチル0.003など⁴⁾と比べて遙かに高く、而も排出ガス中のこれらの濃度は概して低いので表1の臭気濃度（実測）や臭気強度（計算）には恐らく影響が出ていない筈と思われるが、目下のところ、資料不足のためこの辺の事情については殆ど不明である。

表2-a, bは第二の例で、人造混合臭に於ける測定成績⁵⁾とこれに関する関係式(1)の適用結果とが掲げてある*5。表aはアンモニア、硫化水素及びメチルメルカプタンの3成分系の場合、表bは更に硫化メチルを混合した4成分系の場合で、成分数は異なるが、共に調製試料であるから物質濃度は表の如く明確の筈である。式(1)に従い、臭気濃度を Δ の種々の値に対して計算し、又臭気濃度（実測）を代入して x （干渉性指数）=1.0の場合の容器定数を計算すると表a, bの右半分中の容器定数（計算、 $x=1.0$ ）の欄の通りで、殆どが1.2~4.0の間に散在し、中には4.0以上のものも見られ、表1と大巾に様子が懸け離れている。元来、 x は成分臭の間の相互作用の尺度*6で、式(1)では $x=1.0$ （相加）と置いてあるが、

* 4 例えば、回収ボイラーNo.1の上段については成分物質の濃度分率がそれぞれメチルメルカプタン0.2778、硫化メチル0.3889、二硫化ジメチル0.3333で、従って、 $k=\sum r_i k_i=0.4261_1$ 、 $K=\sum r_i K_i=4.7454_2$ であるが、又 $C=\sum c_i=0.18$ であるから式(1)により $\Delta=0.0$ の場合を勘定すると $n=12,230$ が得られる。下段については硫化水素NDを0.01と看做し、上段と同様に勘定すると($k=0.4253_5$ 、 $K=4.7129_1$ 、 $C=0.19$)、 $n=12,299$ 。因みに、 k_i 及び K_i の値は、嗅覚強度を6点スケール法により又物質濃度をppm単位で表わした場合、下表の通りに与えられている（詳しくは、悪臭公害研究会：悪臭と官能試験（1980，3），重田芳広，表19~21（p.153~155）を参照のこと）

単一臭の滲透性指数（ k_i ）と基準強度（ K_i ）

物質	硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル	二硫化ジメチル	アンモニア
$2.303k_i$	0.9502	1.2525	0.7843	0.9849	0.7270
K_i	4.1379	5.9895	4.0634	4.5043	2.3838

* 5 試料保存用容器はプラスチック袋。その他、混合臭の調製、臭気濃度とか物質濃度の測定などについては文献5)を参照のこと

* 6 第11報参照

表2-a 人造混合臭（3成分系）に於ける測定結果と関係式(1)の適用

実験番号	臭気濃度 (実測)	物質濃度 (ppm)			臭気濃度 (計算)				容器定数 (計算)		臭気濃度 (期待) $\left(\frac{\text{アノモニア濃度}}{0.6}\right)$
		アノモニア	硫化水	メチルメ	$\Delta=1.0$	$\Delta=2.0$	$\Delta=3.0$	$\Delta=4.0$	$x=1.0$	$x=3.0$	
1	2,040	11,200	10.8	32	76,810.8	19,382.5	4,890.7	1,234.7	3.6 ₃	1.2 ₁	18,667
2	3,390	2,580	3.29	80	21,135.8	5,281.3	1,320.1	—	2.3 ₁	0.7 ₇	4,300
3	2,950	5,030	22.2	32	35,772.4	8,999.0	2,263.4	—	2.8 ₁	0.9 ₄	8,383
4	3,980	2,500	6.91	80	20,736.6	5,176.4	1,410.4	—	2.1 ₉	0.7 ₃	4,167
5	526	344	0.124	18.1	3,202.7	795.4	192.8	—	2.3 ₀	0.7 ₇	—
6	632	28.4	2.50	18.5	4,094.4	841.7	177.8	—	2.1 ₈	0.7 ₃	—
7	2,750	8,820	2.65	39.2	60,934.0	15,375.3	3,879.5	978.7	3.2 ₅	1.0 ₈	14,700
8	96.0	482	0.053	0.309	3,245.8	820.0	207.2	52.3	3.5 ₆	1.1 ₉	803
9	63.4	596	0.00113	0.308	4,010.1	1,013.7	251.8	64.7	4.0 ₁	1.3 ₄	993
10	83.6	547	0.0523	0.0306	3,672.5	928.3	234.6	59.2	3.8 ₂	1.2 ₇	912
11	632	1,460	4.42	1.55	9,987.6	2,518.5	629.9	—	3.0 ₀	1.0 ₀	2,433
12	175	51.0	2.13	0.296	421.3	105.8	—	—	1.6 ₃	0.5 ₈	85
13	163	53.7	2.62	0.0283	443.7	108.5	—	—	1.7 ₁	0.5 ₇	90
14	935	30.0	14.9	1.64	1,216.6	262.4	—	—	1.2 ₁	0.4 ₀	—
15	693	332	6.21	7.62	2,777.3	689.2	—	—	2.0 ₀	0.6 ₇	553

表2-1-b 人造混合臭(4成分系)に於ける測定結果と関係式(1)の適用

実験 番号	臭気濃度 (実測)	物質濃度 (ppm)				臭気濃度 (計算)			容器定数 (計算)		臭気濃度 (期待) $\left(\frac{\text{アノモニア濃度}}{0.6}\right)$	
		アノモニア	硫化水	メチルメ スチルメ	硫化メ	$\Delta=1.0$	$\Delta=2.0$	$\Delta=3.0$	$\Delta=4.0$	$x=1.0$		$x=3.0$
1	54.6	264	0.404	0.000742	0.206	1,751.1	448.7	114.9	29.4	3.5 ₄	1.1 ₈	440
2	327	197	4.52	t	0.268	1,546.9	388.3	97.5	—	2.1 ₂	0.7 ₀	328
3	710	2,150	31.8	1.60	1.50	15,460.4	3,869.4	967.9	242.5	3.2 ₂	1.0 ₇	3,583
4	693	75.0	64.2	0.190	0.0318	6,076.6	1,090.1	195.5	—	2.2 ₆	0.7 ₅	—
5	92.8	20.4	0.654	0.0309	0.0584	159.9	39.6	—	—	1.3 ₈	0.4 ₆	34
6	17.7	145	0.936	0.143	0.000492	1,006.5	253.2	63.7	16.0	4.0 ₇	1.3 ₆	242
7	809	563	224	0.763	0.454	15,229.9	3,171.3	660.4	—	2.8 ₇	0.9 ₆	—
8	850	1,820	31.8	1.03	1.38	13,230.4	3,306.7	826.4	—	2.9 ₈	0.9 ₉	3,033
9	30.7	376	0.278	0.0537	0.0176	2,531.7	639.4	161.5	40.8*	4.2 ₁	1.4 ₀	627
10	658	209	70.8	t	0.588	1,011.9	215.6	—	—	1.2 ₉	0.4 ₃	—
11	1,270	3,570	4.26	0.595	0.092	24,105.2	6,087.4	1,537.1	388.2	3.1 ₄	1.0 ₅	5,950
12	67.4	32.2	0.156	0.0190	0.0008	221.2	55.7	—	—	1.8 ₆	0.6 ₂	54

* 10.3 ($\Delta=5.0$)

これに対し、 $x=3.0^{*7}$ の欄は容器定数を表1と同じレベルにするための試みで、容器定数として0.4~1.4程度が得られているのでこれが妥当であるならばこれらの成分臭の間には相乗性が存在することになろうかと思われる。

一方、表a、bの最右端の欄は試料中のアンモニアの濃度をアンモニア単一臭の閾値0.6ppm⁹⁾で割ったもので、これはアンモニアの含量が殆ど100%に近い混合臭の臭気濃度にはほぼ等しい筈である。従って表a、b中の、アンモニア含量が95%以上の混合臭についてこれを勘定すると、表の如くなるのでこれらの臭気濃度(期待)を表の左端の臭気濃度(実測)と比べると喰い違っている場合が甚だ多いが、臭気濃度(計算、 $\Delta=2.0$)と比べると、例外なく良く一致している**。

むすび

混合臭の臭気強度(嗅覚強度)と臭気濃度との関係を検討し、前報(第11報)で結果の一斑を発表したが、本報(第12報)では臭気濃度と物質濃度との関係式(1)を検討して妥当性のあることを示し、併せて式中の定数(Δ , 容器定数)の大きさと意味に論及した。これらのために本報で引用したデータは(1)クラフトパルプ工場の回収ボイラー排出口臭気に関する調査成績と(2)単一臭を3種類或は4種類色々の割合に混合して調製した人造混合臭に関する測定結果である。

容器定数は捕集・貯蔵用容器に附随する臭気の嗅覚強度を意味する量と見られるが、前報及び本報を通観、考量すると、現在、我が国で使用されているプラスチック袋の容器定数はその大きさが1以下(6点スケール法)であろうかと思われる。例えば回収ボイラー排出口臭気調査の際の容器については0.7程度と見出されている。

附従臭気の強度1以下、望むらくは0、の容器が容易に入手、使用できることは調査研究の精度向上につながるので容器定数0の容器の早急な実現が俟たれる次第である。

引用文献

- 1) 佐野 悞, 佐野 愛知: 愛工大研報, No.16(1981), 45; 悪臭研究, 10 (1982), No.51, 1
- 2) 佐野 悞, 鶴泉 彰恵, 大矢 公彦: 愛工大研報, No.21 (1986), P. 31
- 3) 貞兼 康伸, 古谷 長蔵, 田辺 泰: 悪臭研究, 8 (1979), No.36, 38; 松下 数男, 伊藤 俊, 瀬戸 信也, 伊藤 泰治: 第25回大気汚染学会(昭59. 11, 宇部)講演要旨集
- 4) 悪臭公害研究会: 悪臭と官能試験(1980, 3), 重田 芳広, p.153~162
- 5) 西田 耕之助, 山川 正信, 本多 常夫, 桑田 政博: 悪臭研究, 7 (1979), No.34, 9

(受理 昭和61年1月25日)

$$\frac{k-\Delta}{k} \cdot x$$

* 7 干渉性指数 x を考慮して式(1)を書き下すと $n=C \cdot e$

* 8 この場合、敢えて容器定数を推定すると、大体のところ、2($x=1.0$), 0.7($x=3.0$) など