

呑川の悪臭対策と堆積汚泥の浄化に関する研究

1 9 8 7 年

西田 耕之助

京都大学工学部附属環境微量汚染制御実験施設助教授

目 次

昭和 60 年度報告書

第1章 河川水および底泥から発生する臭気物質の分析方法に関する研究	1
1 実験方法	1
1-1 実験方法	1
1-2 底泥および底水に関する測定項目	1
1-3 底泥中に溶存するS系悪臭物質の分析	2
1-4 濃縮・分析機器と使用条件	3
1-5 底泥から発生する悪臭物質の測定	3
1-5-1 攪拌実験	4
1-5-2 乾燥実験	5
2 結果および考察	6
2-1 底泥および底水に関する調査・測定	6
2-2 底水中に含まれるS系悪臭物質の分析	8
2-3 攪拌実験	11
2-4 乾燥実験	20
おわりに	25
参考文献	26
第2章 植物精油を用いたS系悪臭物質の除去に関する研究	27
1 実験方法	27
1) 試料ガス, 精油および感覚測定	27
2) 濃度分析	29
3) 実験操作	29
4) 測定項目	29
2 結果および考察	30
1) 感覚的中和効果	30
2) 精油の吸収効果	32
3 総括	37

昭和 61 年度報告書

第1章 序	41
1 研究目的	41
2 研究経過	41
(1) 昭和60年度	41
(2) 本年度の研究概要	42
3 悪臭実験	42
第2章 呑川底泥中のS系悪臭物とその除去に関する研究	44
1 目 的	44
2 実験方法	44
(1) 試料採取	44
(2) 底泥の含水率	44
(3) 底泥中のS系悪臭物質量	44
(4) 底泥中のS系物質の除去	45
3 実験結果	46
(1) 底泥の含水率	46
(2) 底泥中のS系悪臭物質量	47
(3) 底泥中のS系悪臭物質のエヤレーションによる除去	48
4 総 括	49
第3章 植物精油によるアミン, アンモニアの除去	51
1 実験方法	51
(1) 悪臭ガスの種類	51
(2) 植物精油の種類	52
(3) 実験操作	54
(4) ブランクテスト	55
(5) 分析機器と使用条件	55
(6) 評価尺度および被験者	55
2 結果と考察	56
(1) TMAに対する吸収効果	57
(2) MAに対する吸収効果	58

(3) NH ₃ に対する吸収効果	59
(4) TMA, MA, NH ₃ に対する中和・相殺効果	60
3 総 括	64
第4章 呑川における消臭剤の散布による悪臭除去効果の測定	65
1 実験場所における日時	65
(1) 実験場所	65
(2) 実験日時	65
2 実験方法	65
(1) 消臭剤散布前の臭気	65
(2) 消臭剤の散布	65
(3) 消臭剤散布後の臭気試料の採取	67
(4) 臭気の測定	67
3 実験結果	67
4 総 括	68
第5章 呑川における消臭対策	69
1 段差場所での噴霧	69
2 堤防上部からの噴霧	69
3 配 管 系	69
第6章 今後予想される効果	72
参 考 文 献	72

昭和60年度 報 告 書

第1章 河川水および底泥から発生する臭気物質の分析法に関する研究

従来より水質汚濁が深刻な環境汚染問題として取りあげられてきた。また、近年、河川、湖沼、海域などの底質汚染ならびにこれらで発生する臭気による被害が各地で問題となっているが、これらは単に水質成分だけでなく、底質との係わりを抜きにしてとらえることはできない。すなわち有機物を多量に含む底質は、底質内で硫化物が生成し底質を悪変させ、それが悪臭物質として水中に溶出し水質を汚濁するだけでなく、溶存悪臭物質が水中から気中へ発散することにより、悪臭公害を引き起こす原因となっている。

しかしながら、排水出の悪臭規制、すなわち悪臭防止法第4条による3号規制は未設定で、水中から発散する悪臭物質については、その測定法すら確立されていない。したがって、底質から発生する悪臭物質に関する研究例はほとんどない。本研究では、河川・湖底泥および底水を試料として、それから発生する硫黄(S)系悪臭物質について測定方法を検討するとともに基礎的な情報を得る目的で実験的検討を行った。具体的な本研究の目的は次の通りである。

①底水および底泥調査とそれに伴う測定、分析を行ない、試料底水、底泥の概略を把握する。

②水中に溶存しているS系悪臭成分を真空ビン法で定性、定量し、水中および泥中の総硫黄量との相関を検討する。

③底泥に攪拌あるいは乾燥という物理的操作を与えて発生する悪臭試料ガスを捕集し、連続測定の可能な装置を考察する。この装置とT-S濃度連続測定機を用いて、泥中からのS系悪臭物質の発散パターンを把握する。同時にGC分析で悪臭成分を解明するとともに、底泥の含水率変化および、温度条件の相違による悪臭成分の発散傾向についても検討を加える。

1 実験方法

1-1 試料採取

試験の底泥および底水は大堰川、琵琶湖南湖と瀬田川で採取した。すなわち、大堰川の一ノ堰から上流、約100～150メートルの範囲で2地点、琵琶湖の赤野井湾・志那町沖、矢橋人工島架橋、ならびに瀬田川中ノ島下流端(右岸)で試料を採取した。

各地点とも水深を測定した後、底水¹⁾はハイロート型採水器を用い、2回に分けて採取した。底泥²⁾はエクマンバージ型採泥器で、2～3回に分けて表層泥を採取した。底泥、底水とも約2ℓずつ採取し、水温・泥色・泥臭を測定、観察した後、ポリビンに入れ密栓をして持ち帰った。

1-2 底泥および底水に関する測定項目

(1)水深……巻尺におもりを付けて沈降させて測定。

(2)水温……採水した底水をアルコール温度計で測定。

(3)pH……ガラス電極 pHメータ（東亜電波工業K.K., HM-5EST）で測定。

(4)含水率³⁾恒量にした蒸発皿に底泥試料を一定量とり、105℃で3～4時間乾燥し、水分量を求めた。

(5)総硫黄量（T-S）

(i)底水：検水に炭酸カドミウム懸濁液を加え、ろ過した後、沈殿物をヨウ素溶液と塩酸で溶かし、過剰のヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する方法⁴⁾で得られた値を底水中のT-Sとした。

(ii)底泥：湿潤試料を用い、これに塩化第一スズと塩酸を加えて加熱し、発生する硫化水素を窒素で硫化亜鉛のアンモニア性溶液中に追い出して捕集した。この硫化水素吸収液を塩酸で酸性とし、でん粉溶液を指示薬としてヨウ素酸カリウム標準溶液により滴定、定量する。この操作で得られた硫化物イオンを含水率から乾燥ベースに換算し、これを底泥のT-Sとした。³⁾実験装置を図-1に示す。

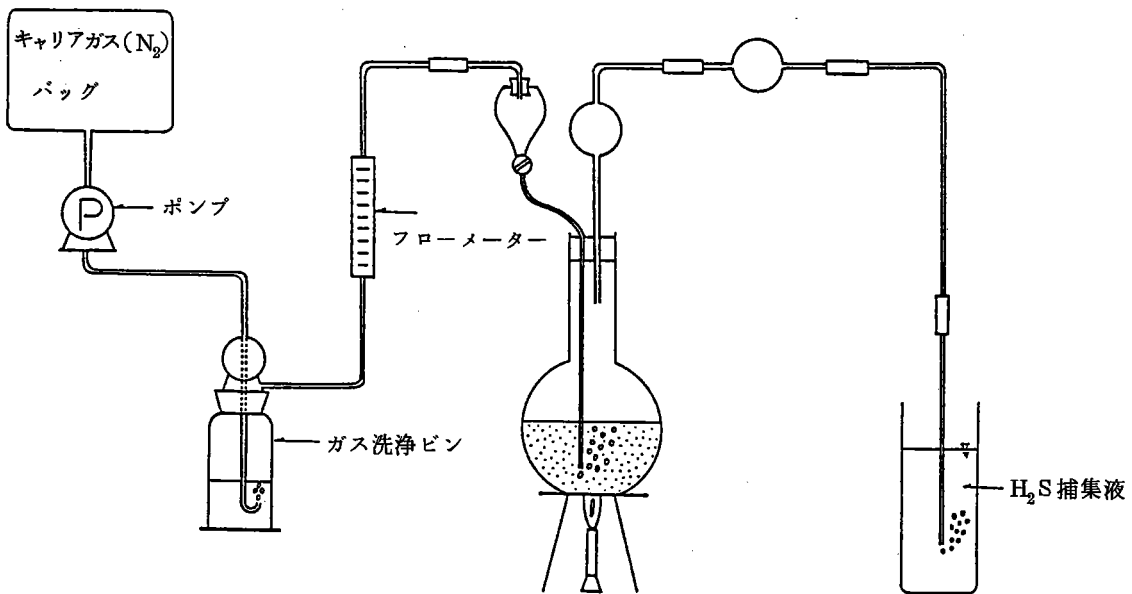


図-1 底泥中のT-S捕集装置

1-3 底水中に溶存するS系悪臭物質の分析

採取した底水中に溶存しているS系悪臭物質を以下の操作で濃縮し、⁵⁾GC分析に供した。

1) 洗浄乾燥し、十分に脱気した真空ビン（容積1ℓ）の尾部シリコンパッキングからマイクロシリンジで試料底水を100μℓ注入する。

2) 真空ビンをマントルヒーターで包み、約60℃に加温してビン内の試料を気化させる。同時に、ビン

の尾部から不純物除去管を通したN₂ガスを導入してビン内に充満させる。

3) 真空ビン入口のシリコンゴムパッキングと濃縮管入口のシリコンゴムパッキングをステンレスパイプ (id, 1mm) で接続した後, 真空ポンプを作動させ, 減圧排気しながらビン内の気化成分を濃縮管へ移行させて捕集した。なお, 濃縮管は液体酸素 (-183°C) に浸漬してある。

4) 濃縮装置のVACUUM圧力計を監視しながら約10分間減圧排気を行なった後, 真空ビン尾部からN₂ガス(パージガス)を送り込み, ビン内を大気圧に戻す。ついでビン内を再度減圧排気することにより, S系悪臭物質を濃縮する。

5) 濃縮操作終了後, 濃縮管を昇温装置に接続し, -183°Cから100°Cまで2分間で昇温しながら, 捕集成分を追い出してGC(FPD)に導入した。

1-4 濃縮・分析機器と使用条件

本実験で使用した機器はつぎの通りで, GCの使用条件は表-1に示す。なお, 濃縮管および濃縮装置には柳本製・悪臭試料分解濃縮装置, Model BO-20を, 分析装置GC(ガスクロマトグラフ)には柳本製・YANACO G-180・炎光光度型検出器(EPD)を使用した。

表-1 FPD-GC使用条件

(I) Column ; POLY PHENYL ETHER (5-RINGS) 10% ON SHIMALITE TPA 30/60		
(II) H ₂ PRESS,	;	0.4 kg/cm ²
(III) AIR PRESS,	;	0.4 kg/cm ²
(IV) CARRIER GAS (He) PRESS,	;	0.6 kg/cm ²
(V) Column TEMP,	;	70 °C
(VI) INJECT TEMP,	;	120 °C
(VII) DETECTOR TEMP,	;	120 °C

1-5 底泥から発生する悪臭物質の測定

河川水中, 底泥の攪拌やまきあげにより, 種々の悪臭物質が大気中に発散されるが, このような問題にはほとんど資料がないことから, 本研究では底泥から発生する悪臭成分について以下の実験的検討を行った。

1-5-1 攪拌実験

(1)実験装置：本実験に用いた装置を図-2に示す。

(2)実験操作

(i)底泥から発生するT-S濃度の連続測定

各地点の底泥(100g)をフラスコ内に採り、蒸留水(500ml)を加え、定温水浴(20°C)内に固定し、インペラで攪拌(200rpm)した。同時に、洗浄空気(0.5ℓ/min)をフラスコ内を通して緩衝バッグに導く。この緩衝バッグの一端にT-S連続測定機のガス吸入口を連結した。本実験では、攪拌によるT-Sの発散の大雑把なパターンをとらえるために、全サンプルについて約2時間の連続測定を実施した。

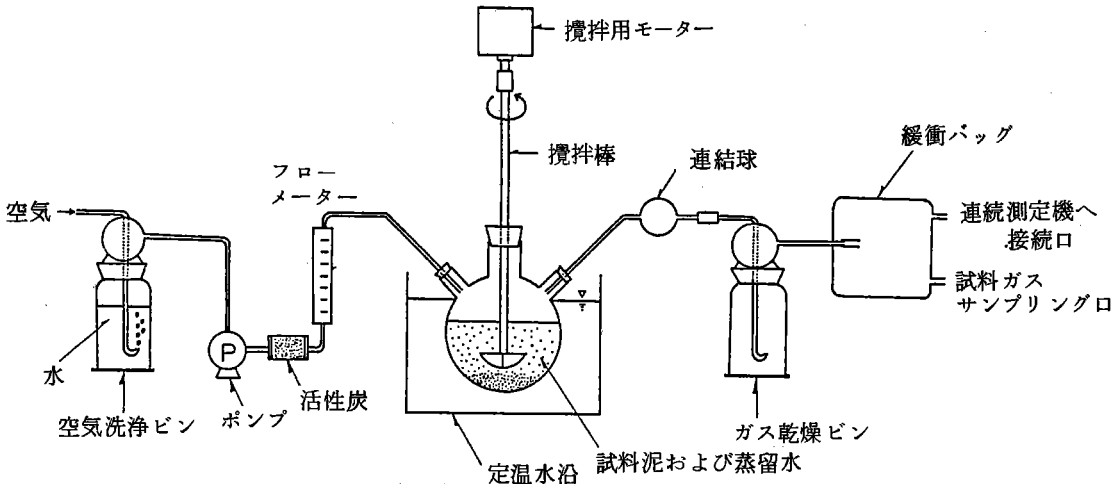


図-2 実験装置

(ii)S系悪臭物質T-S値とGC分析との比較

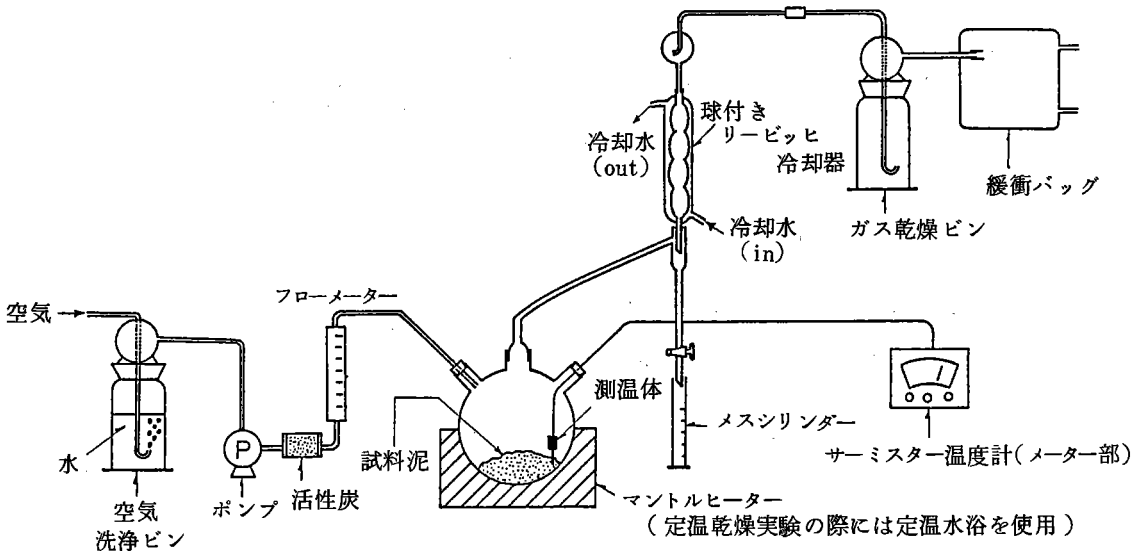
前期(i)の実験で得られたT-R濃度の経時変化から代表的な底泥を選び、温度30°Cで、同様の攪拌実験を行ない、発生ガスをGC分析した。試料ガスは2時間の1Runについて6~8回採取(1ℓ)し、濃縮操作の後、GC分析した。

さらに、S系悪臭物質濃度が高い2地点については、10°Cおよび40°Cと温度条件を変えた場合についても同様の検討を行なった。

なお、実験に用いたT-S濃度連続測定機は、H₂SモニターPW9780/00(Phillips-大阪酸素工業K.K.)である。

1-5-2 乾燥実験

(1)実験装置：本実験に用いた装置を図-3に示す。



(2)実験操作

(i)昇温乾燥実験

温度 30°C で前記、攪拌実験を実施した5地点の底泥(20g)を3頭フラスコに採り、これをマンツルヒーター内に固定し、室温から 100°C 付近まで約2時間で昇温した。

同時に、一定流量の洗浄空気(1.0 ℓ/min)をフラスコ内に送り込み、冷却器とトラップで水分を除去した後、緩衝バッグに導く。この緩衝バッグの一端にT-S連続測定機のガス吸入管を連結し、約2時間の連続測定を実施した。また、2地点の底泥については、試料ガスを2時間の1 runについて4~5回採取(1 ℓ)し、攪拌実験と同様の濃縮操作の後、GC分析を行なった。

(ii)定温乾燥実験

瀬田川および琵琶湖第3地点の底泥について定温(30°C)で乾燥実験を行なった。

底泥(50g)をフラスコ内に採り、定温水浴内に固定した後、洗浄空気(1 ℓ/min)をフラスコ、冷却器、トラップを通して緩衝バッグに導く。バッグに捕集されたガスを昇温実験と同様にT-S連続測定機の試料とした。琵琶湖第3地点の底泥については、10時間の連続測定を行なった。また、瀬田川底泥については初期10時間の連続測定の後、1日当り3時間の連続測定を7日間実施した。

2 結果および考察

2-1 底泥および底水に関する調査・測定

底水・底泥の概略を把握するために泥色・泥臭の調査と含水率、pH、T-S濃度などの測定・分析を行なった。得られた結果を表-2～表-4に示す。

表-2 琵琶湖底水の測定結果

採取地点番号	水 温 (°C)	水 深 (m)	PH	T-S (mg/l)
1	12.0	1.15	7.28	0.32
2	11.5	1.05	7.36	0.37
3	12.3	1.20	7.33	0.44
3'	12.3	1.20	7.42	0.40
4	12.3	1.30	7.45	0.34
5	12.0	2.75	7.59	0.15
6	12.3	1.90	7.65	0.26
7	12.3	2.00	7.44	0.13
8	12.7	2.80	7.54	0.21

表-3 琵琶湖底泥の調査・測定結果

採取地点番号	泥 色	泥 臭	含 水 率 (%)	T-S (dry-%)
1	黒 灰	な し	62.2	0.032
2	黒 灰	な し	58.1	0.028
3	黒 灰	な し	66.5	0.094
3'	黒 灰	な し	65.7	0.081
4	茶 灰	な し	50.3	0.023
5	茶 灰	な し	60.3	0.025
6	茶 灰	な し	60.6	0.030
7	茶 灰	な し	55.3	0.016
8	黒	ドブ臭	67.7	0.060

表-4 嵐山・大川の底水および底泥の調査・測定結果

試料採取 地点番号	底		水		底		泥	
	水温 (°C)	水深 (m)	pH	T-S (mg/l)	泥色	泥臭	含水率 (%)	T-S (dry-%)
1	12.5	0.50	7.45	0.53	茶・黒	なし	48.1	0.013
2	12.5	1.60	7.20	0.75				
3	12.0	1.10	7.38	0.74	茶・黒	生ぐさい	46.0	0.170
4	12.5	1.25	7.72	1.08				
5	12.1	2.60	7.44	0.59				

琵琶湖での試料採取地点は底泥の堆積が多いと考えられる湖岸近くを選んだので、水深は1.05~2.80 mで比較的浅い場所であった。また、嵐山(大堰川)の試料採取地点の水深も0.5~2.6 mであった。なお第一地点は泥土の堆積と水藻の繁殖が著しく、水深はわずか50 cmで、この付近は悪臭が問題になった場所でもある。⁶⁾表-4の底水中のT-S濃度の測定結果をみると、嵐山の底水はいずれも0.5 mg/lよりも高い値を示しているが、琵琶湖および瀬田川底水はいずれも、0.5 mg/l以下の値であった。

琵琶湖、瀬田川および嵐山での底水のpHは7.20~7.72といずれも弱アルカリ性を示した。各地点で採取した底泥の含水率は琵琶湖と瀬田川のもものが50%以上を示し、嵐山(大堰川)の底泥の値(48.1および46.0%)に比べてやや大きい。なお、今回の測定では底泥の粒度分析は行っていないが、外観の状況から琵琶湖と瀬田川の底泥に比べて、流速の大きい大堰川の底泥には、粒径の大きい砂質成分が多く含まれているようであった。底泥を構成する粒子径が微細になるほど泥粒子の表面積が増大し、水分および水中に溶存する成分に対する吸着能が大きくなるため、泥中の水分や溶存成分の含有量も大となる。したがって、本測定での含水率の相違の一因として、この底泥中の粒度分布の相違を挙げるのではないかとと思われる。

赤野井湾(琵琶湖の地点番号1~4)では、合計5地点で試料を採取した。その中で全く同一地点(地点番号3および3')で採取した2つの試料のpH・含水率・T-S濃度の測定・分析値はほぼ同一の値となっている。

今回の研究では、底泥および底水から大気中に発散されるS系悪臭物質を分析・測定を目的としており、水中に溶存している種々の有機物質などについては測定をしていないが、これらには今後の検討が必要である。

2-2 底水中に含まれるS系悪臭物質の分析

水面から大気中に発散されるS系悪臭物質を把えるためにはまず、水中に溶存するそれらの全量を知る必要がある。そこで真空ビン法を用いて試料底水を分析した。その結果を表-5と表-6に示す。この方法は減圧、脱気したガラスビンに試料の底水(100 μl)を注入し、瞬間的に気化させたのち、不純物除

表一五 真空ピン法による琵琶湖底水中のS系悪臭成分の分析結果

採取地点番号	H ₂ S ($\mu\text{g}/\text{l}$)	MeM ($\mu\text{g}/\text{l}$)	DMS ($\mu\text{g}/\text{l}$)	DMDS ($\mu\text{g}/\text{l}$)	合計 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
1	16.2	ND	8.3	2.2	26.7
2	13.3	ND	7.8	1.8	22.9
3	19.3	ND	9.8	ND	29.1
3'	15.0	ND	3.3	ND	18.3
4	10.4	ND	1.9	2.2	14.5
5	16.2	ND	3.1	2.6	21.9
6	8.8	ND	1.0	ND	9.8
7	9.5	ND	1.3	2.2	13.0
8	11.1	ND	2.1	3.5	16.7

表一六 真空ピン法による大川底水中のS系悪臭成分の分析結果

採取地点番号	H ₂ S ($\mu\text{g}/\text{l}$)	MeM ($\mu\text{g}/\text{l}$)	DMS ($\mu\text{g}/\text{l}$)	DMDS ($\mu\text{g}/\text{l}$)	合計 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
1	14.5	0.2	4.5	1.7	20.9
2	16.4	ND	10.6	ND	27.0
3	14.0	0.2	13.0	2.6	29.8
4	19.1	ND	9.3	38.0	66.4
5	21.9	0.3	16.3	2.6	41.1

去管を通して浄化したN₂ガスを容器内に導入して大気圧に戻す。この容器をマントルヒーターで加温し、酸化した溶存悪臭成分を濃縮管へ移行させて捕集するものである。液体酸素に浸漬された濃縮管が水分の凝のために閉塞を起こす事もあるが、少量の試料で分析でき、かつ操作が比較的容易であることから採用した。

愛知県豊橋市内を流れる柳生川の河川水を液体酸素を用いたコールドトラップ法とFPD-GCで分析し、水中より硫化水素(H₂S)、二酸化炭素(CS₂)および硫化メチル((CH₃)₂S)を検出したという報告⁷⁾がある。本実験でも表に示すように琵琶湖、瀬田川および大堰川の全地点での底水中から硫化水素と硫化メチルが検出された。また、二硫化メチル((CH₃)₂S₂)は10地点(琵琶湖6、大堰川4地点)で、メチルメルカプタン(CH₃·SH)は大堰川の3地点の底水中から検出された。水中から検出された成分について水中濃度の大きい順に並べると硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、メチルメルカプタンとなる。ただし、大堰川第4地点の底水からは二硫化メチルが38.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ と非常に多く検出されており、S系悪

臭成分の合計値も14地点の中で最高を示した。

また、この大堰川第4地点を除くと、硫化水素と硫化メチルの合計値が全成分の合計値の約80%以上を占める事が認められ、底水の臭気にはこれらの両成分が大きく関係しているものと考えられる。

今回の測定から、湿式法で得られた底水および底泥のT-S濃度($\mu\text{g}/\text{l}$ および $\mu\text{g}/\text{kg}$)の比率、真空ビン法による底水中悪臭成分の合計濃度($\mu\text{g}/\text{l}$)と湿式法で得た底水中T-S濃度($\mu\text{g}/\text{l}$)の比率を各地点ごとに示すと表-7の通りである。水中T-S濃度は泥中T-S濃度の約250~3000分の一程度で、地点によりかなりの相違がみられるが、琵琶湖で採取した試料で、地点1と地点2、地点3と地点3'、および地点6と地点7のように、採取

地点が近接する場合には、水中T-S濃度の比率がほぼ同一の値となっている。さらに底水中のT-S濃度($130\sim1080\mu\text{g}/\text{l}$)に対して、検出されたS系悪臭成分の合計濃度が占める割合は3.6~14.6%でかなり小さいといえる。この場合、水中を泥中のT-S濃度の比率とは違って、近接した採取地点でも大きな相違がみとめられた。

次に、(1)底泥中のT-S濃度と底水中のT-S濃度との相関および(2)底水中のT-S濃度と底水中に存在するS系悪臭成分の合計濃度との相関について検討した。(1)の底泥および底水中のT-S濃度に対する相関係数は、 $r=0.4057$ ($n=11$)と低い値を示した。この結果に関しては、底泥の性状(粒度分布、交換能など)に起因するS系化合物に対する吸着性の相違、あるいは本研究で用いた泥中のT-S測定法では、底水に溶出しやすい浮遊性の硫化物だけでなく、泥中に結合している硫化物のS分もT-S値の中に含まれて測定される事などが、その原因と考えられる。

(2)の水中T-S濃度と水中のS系悪臭成分の合計濃度については、図-4に示すように相関係数 $r=0.831$ の正の相関がみられた。これは、水中T-S濃度が大きくなると水中に溶存するS系悪臭成分の濃度も大きくなる傾向がある事を示している。このようなことから、底泥から溶出する「浮遊性」の硫化物の中に占めるS系悪臭成分の割合がほぼ一定になっているのではないと思われる。

表-7 底水と底泥のT-S濃度の比
底水中悪臭成分と底水のT-S濃度の比

試料採取地点	水中T-S / 泥中T-S (%)		水中悪臭成分 合計濃度 (%)
			水中T-S
琵琶湖	1	0.100	8.34
	2	0.132	6.19
	3	0.047	6.61
	3'	0.049	4.58
	4	0.148	4.26
大堰川	5	0.060	14.60
	6	0.087	3.77
	7	0.081	10.00
	8	0.035	7.95
	1	0.408	3.94
2	-	3.60	
3	0.106	4.03	
4	-	6.15	
5	-	6.97	

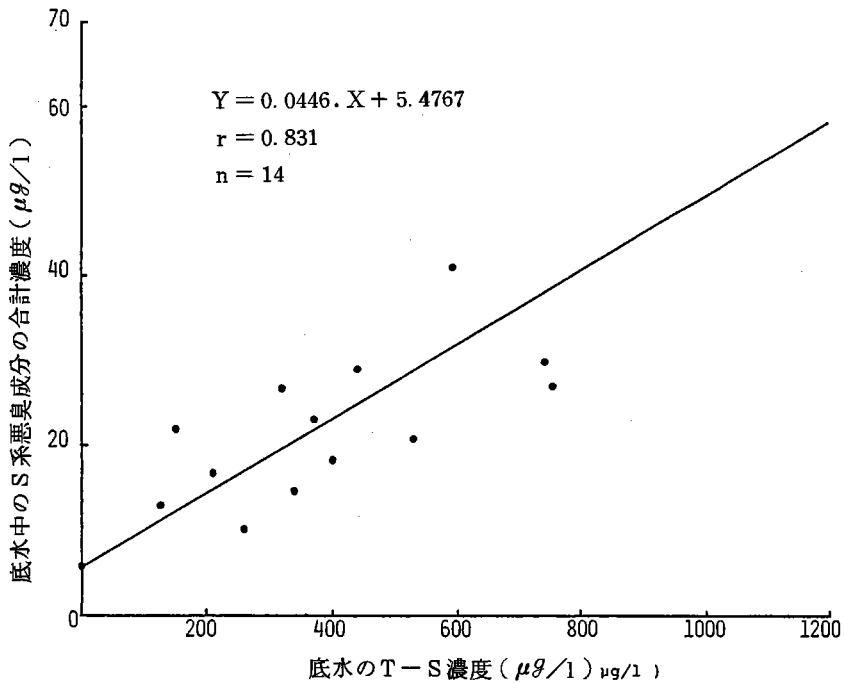


図-4 底水の T-S 濃度と底水中 S 系悪臭成分の合計濃度との相関

また、水中の T-S と S 系悪臭成分の合計濃度の関係から、泥中の T-S 量の S 系悪臭成分量との間にも相関性が存在するのではないかと予想される。しかし、泥中の S 系悪臭成分量を測定する有効な方法が開発されておらず、今回の実験では泥中の S 系悪臭物質に関しては、測定を行っていない。この両者の相関性が究明されれば、S 系悪臭成分の泥から水への「移行係数」と泥質との関係など、S 系悪臭物質が底泥から底水に移行する機構の解明に対してさらに詳細な検討へと発展が可能になるとと思われる。

ここで、本実験により水中の S 系悪臭成分の濃度が明らかになったわけであるが、それらの水中成分がどのような条件で、大気中にどの程度発散されるかが問題となる。この点に関して以下に若干の考察を行った。

一般に、揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡状態にあるとき、その液相の溶質濃度 C と気相内の同物質の分圧 P の間にヘンリーの法則 ($C = HP$) が成り立つと仮定すると、水中濃度 (CL) と気中濃度 (CG) には比例関係が存在する。しかし、 CG が ppb オーダーの低濃度多成分系でもこの法則が適用できるのか、あるいは低濃度多成分系におけるヘンリー定数の既成数値が明らかでないなど問題点も多い。この点に関して、日本環境衛生センターでは、法定の S 系および N 系悪臭物質の単一成分系で水中濃度 CL と気中濃度 CG の相関を実験的に検討している。⁸⁾ その $CL - CG$ 相関をもとに考察すると次のようになる。すなわち、硫化水素が水中から大気中へ発散する場合を例にすると、硫化水素の水中濃度 CL が $30 (\mu\text{g}/\text{l})$ の時、温度 20°C 、 $\text{pH} 7$ の静止状態で平衡気中濃度 GC の値として約 $13 (\text{ppb})$ が得られる。本実験での真空での真空ビン法による底水中の硫化水素濃度はせいぜい $20 (\mu\text{g}/\text{l})$ 程度であるが、水の流動性、水中の濃度分布および共存成分などの因子が悪臭物質の水中から大気中への発散にど

の様な影響を与えるかに関しては不明な点が多く、今後の研究が必要であると思われる。

2-3 実験

攪拌によって底泥から発散するT-S濃度の大きなパターンを連続測定機で把握するために、全サンプルについて温度20°Cで行なった実験結果を図-5~図-11に示す。これらのT-S発散パターンから特徴的とみられる5地点

の底泥を選び、GC分析に供する試料ガスの採取と合わせて温度30°Cでの攪拌実験を行なった。

T-S濃度の経時変化を図-7~図-11に、GC分析の結果を表-8~表-10に示す。さらに、

瀬田川と大堰川第3地点の2底泥について温度条件を変えて発散成分と濃度の変化を測定した。温度は10°Cおよび40°C

で、いずれも発生ガスをGCで分析した。その結果は、表-9と表-10、および図-10、図-11

に示す通りである。

温度20°Cで発生するガスをT-S連続測定機で測定した結果をみると、攪拌開始から初めの5分前後にピークが現われ、

それ以降は時間とともに減少する傾向を示すことが、認められる。これは、泥中に発生、保持されている有機物に起因するS

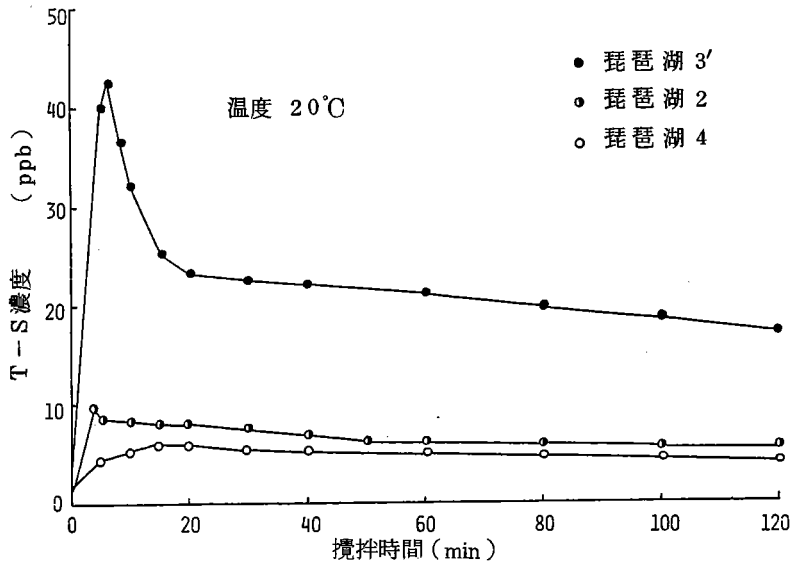


図-5 実験におけるT-S濃度の経時変化

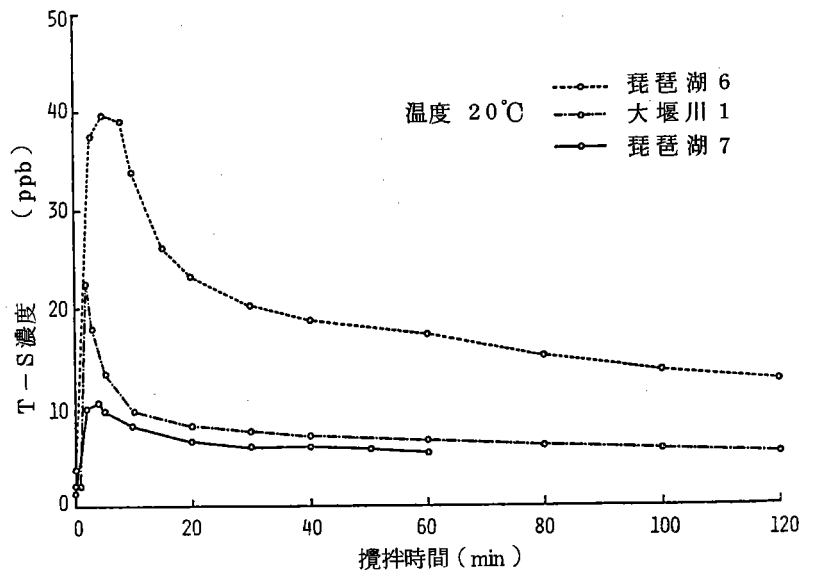


図-6 実験におけるT-S濃度の経時変化

系物質が攪拌により水中に溶出し、とくに揮発性の大きい成分が早期（5分前後）に発散することを示している。ついで、時間経過とともに気相に発散する揮発分量が減少し、S系成分の泥-水間の溶出、吸着および気相への発散が平衡に達するものと思われる。また、かなり長時間にわたってS系物質が発生する原因としては、泥中に結合しているS系有機物質の分解が攪拌と並行して進行したことが考えられる。

5地点（琵琶湖1, 3, 5, 8および大堰川3）について、温度を30°Cに保った条件でのT-S濃度の経時変化を20°Cの場合と比較すると、ピーク位置が10~20分あたりはかなり遅れて出現し、かつ2時間の測定時間を通じて検出された濃度値も大きく、S系物質の放出総量は20°Cの場合の1.2~2.6倍となっていることが認められた。

さらに瀬田川（=琵琶湖8）および、大堰川第

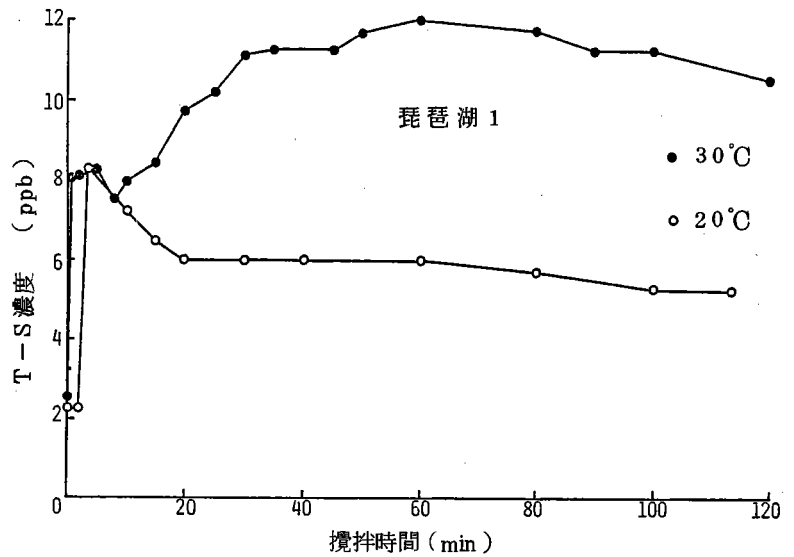


図-7 実験におけるT-S濃度の経時変化

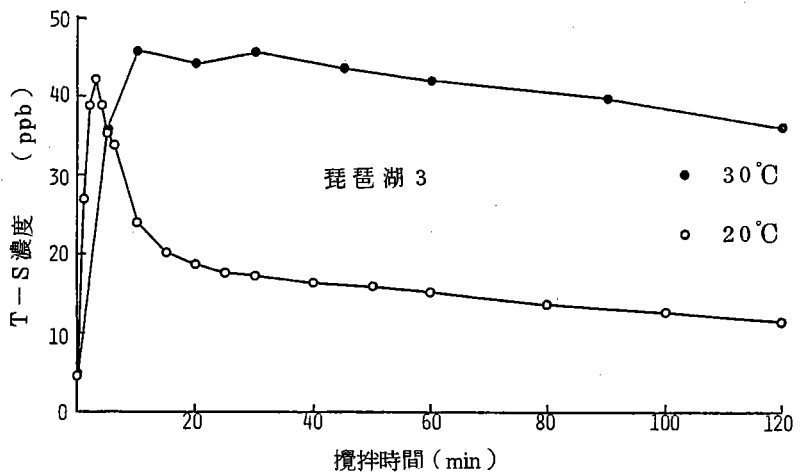


図-8 実験におけるT-S濃度の経時変化

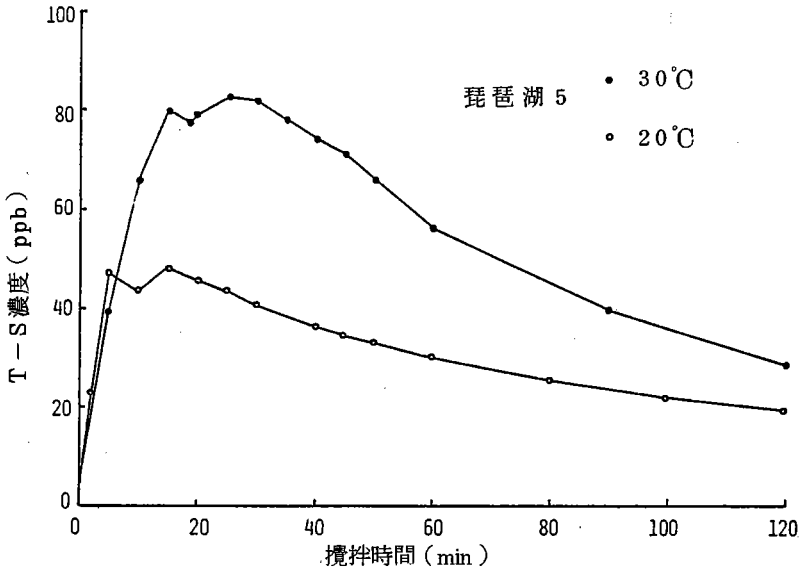


図-9 実験におけるT-S濃度の経時変化

3地点の底泥については、
 10°Cおよび40°Cでも
 同様の攪拌を行なった。
 T-S濃度のピーク位置
 は、前者の場合、10°C、
 20°Cとも5分で現われ、
 30°Cでは15分、40
 °Cでは10分となってい
 る。大堰川3の底泥では、
 10、20、30°Cの場
 合にいずれも10分で、
 40°Cの場合15分にピ
 ークが現われ、両試料で
 かなり異った傾向が認め

られた。とくに大堰川3の底泥では40°Cの場合で35分すぎから30°Cおよび20°CのT-S濃度より
 低くなるものがみられたが、ほぼ攪拌槽の温度とT-S濃度との間には比例関係が認められる。

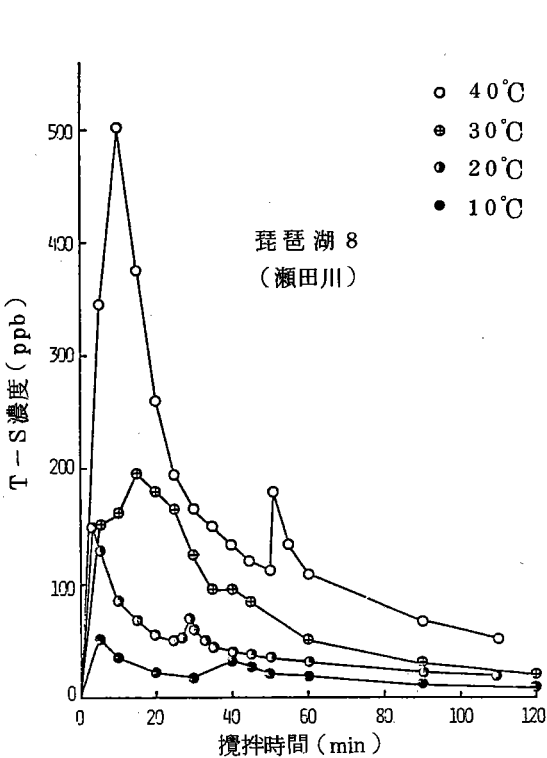


図-10 実験におけるT-S濃度の経時変化

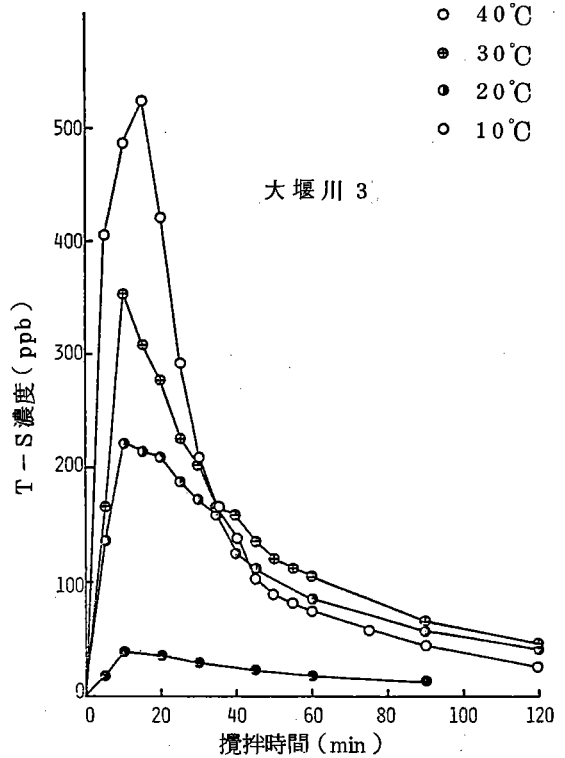


図-11 実験におけるT-S濃度の経時変化

表-8 実験におけるS系悪臭成分濃度のGC分析値(温度30°C)

採地 取点	攪拌時間 (min)	H ₂ S (ppb)	MeM (ppb)	EtM (ppb)	DMS (ppb)	DMD S (ppb)
琵琶湖 1	5	7.6	ND	ND	5.2	0.2
	10	12.7	ND	ND	1.3	ND
	45	17.5	ND	ND	5.8	ND
	60	17.2	ND	ND	6.2	ND
	90	7.8	ND	Tr	3.3	ND
	120	10.0	ND	Tr	1.0	ND
琵琶湖 3	5	10.3	ND	ND	2.2	ND
	10	8.4	ND	ND	4.4	ND
	20	41.4	ND	ND	7.9	0.1
	30	47.1	ND	Tr	8.9	0.1
	45	37.5	0.2	ND	9.7	0.1
	60	30.9	0.4	ND	8.9	0.1
	90	28.7	ND	ND	10.8	0.1
琵琶湖 5	5	27.9	ND	ND	8.8	ND
	10	54.7	ND	ND	32.3	ND
	20	48.9	ND	ND	32.1	0.1
	30	30.4	ND	ND	28.1	0.1
	45	62.8	0.8	ND	11.3	0.2
	60	39.0	ND	ND	20.2	0.1
	90	36.5	ND	ND	18.3	0.1
	120	24.8	ND	ND	23.6	0.1

表-9 実験におけるS系悪臭成分のGC分析値(琵琶湖8)

温 度	攪拌時間 (分)	H ₂ S (ppb)	MeM (ppb)	EtM (ppb)	DMS (ppb)	DMD S (ppb)
10°C	10	13.1	0.7	2.8	21.0	0.1
	20	18.5	ND	2.6	28.5	0.2
	30	17.3	ND	1.4	30.1	0.1
	45	16.0	0.1	6.6	33.1	0.3
	60	14.2	ND	3.7	80.8	0.4
	90	10.6	ND	0.7	30.1	0.2
	120	15.2	ND	0.1	31.6	0.1
30°C	10	85.9	110.2	20.7	13.5	1.0
	20	54.3	5.6	69.2	9.0	2.4
	30	39.3	ND	78.3	22.8	3.3
	45	23.6	ND	4.9	7.5	1.0
	60	38.3	ND	4.1	17.9	1.2
	90	24.1	ND	0.1	19.3	0.5
	120	40.3	ND	ND	0.7	ND
40°C	10	80.0	398.4	ND	82.0	ND
	20	117.5	167.0	53.6	37.3	5.4
	30	27.7	ND	7.8	19.2	2.1
	45	40.0	ND	4.0	25.9	1.0
	60	26.3	ND	8.2	30.1	1.3
	90	40.8	ND	0.1	44.9	1.8

表-10 実験におけるS系悪臭成分のGC分析値(大川3)

温度	攪拌時間 (分)	H ₂ S (ppb)	MeM (ppb)	EtM (ppb)	DMS (ppb)	DMS (ppb)
10°C	5	12.7	ND	ND	20.5	Tr
	10	24.8	ND	ND	20.2	ND
	20	6.1	0.6	ND	10.3	ND
	30	17.1	ND	ND	25.0	ND
	45	20.8	ND	ND	25.1	ND
	60	10.9	0.3	ND	30.1	ND
	90	16.7	ND	ND	32.0	ND
30°C	10	26.8	Tr	ND	0.6	ND
	20	63.3	ND	0.3	13.8	0.1
	30	21.9	ND	Tr	5.9	ND
	45	50.1	ND	Tr	10.8	0.1
	60	13.2	ND	ND	7.5	0.1
	90	13.4	0.2	ND	4.4	ND
	120	16.7	0.2	Tr	8.5	0.2
40°C	5	84.8	ND	ND	29.0	ND
	10	173.2	ND	ND	38.0	0.2
	20	164.6	ND	ND	33.9	ND
	30	60.8	ND	ND	32.3	ND
	45	76.5	ND	ND	43.0	ND
	75	55.7	ND	ND	57.8	ND
	90	35.4	ND	ND	36.1	ND
	120	14.6	ND	ND	32.2	ND

この温度によるT-S発生量の相違は、底泥と水の懸濁溶液の温度上昇によりS系成分の溶解度が低下した分だけ多く気中に発散することを示しており、20°Cと30°Cの場合でのピーク位置のずれも溶解度の減少で、揮発性S成分の発散が持続したことを表わしていると考えられる。

表-8~表-10から、温度・攪拌時間・および地点により、発生するS濃度にかかなりの相違がみられるが、いずれの試料からも、硫化水素(H₂S)と硫化メチル(DMS)が発散している事が認められる。すなわち、底泥から溶出・発散するS系悪臭成分としては、これらの両成分が支配的であることを示しており、前述の真空ビンによる分析結果とよく対応している。なお、ここで行なった2時間程度の攪拌実験では、底泥中の各S系成分の全量を求める事はできなかったが、泥中でもこれら両成分の含有量が大いと考えられる。

また、底水中から検出されなかったエチルメルカプタン(C₂H₅·SH)が、瀬田川の底泥から最高で78ppbも検出された。この物質は、悪臭防止法で指定する規制対象成分の中には含まれていないが、嗅覚閾値が0.4~3.3ppb⁹⁾悪臭の点から軽視できない。このエチルメルカプタンは、硫化メチルと同じ分子量(62.13)を持ち、図-12にみられる様にGC分析で硫化メチルのピークと重なるようにして分離される。メチルメルカプタンやエチルメルカプタンは、タンパク質の分解の過程で生成することから、瀬田川の底泥がタンパク系有機物を多量に含むことを示しているものと考えられる。

GC分析で得られた硫化水素(H₂S)と硫化メチル(DMS)濃度の経時変化を図-13~図-15に

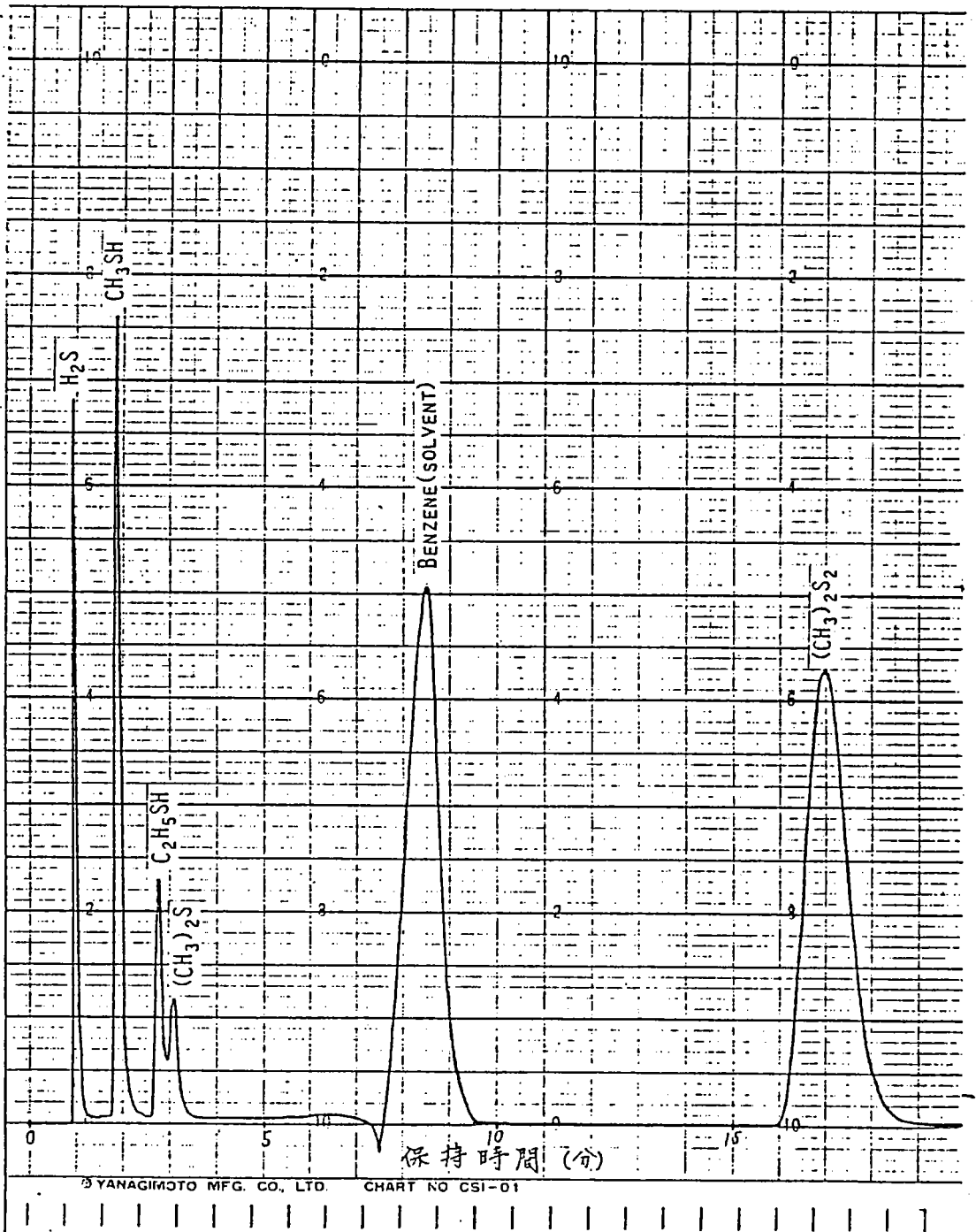


図-12 GC分析におけるS系悪臭成分の分離パターン

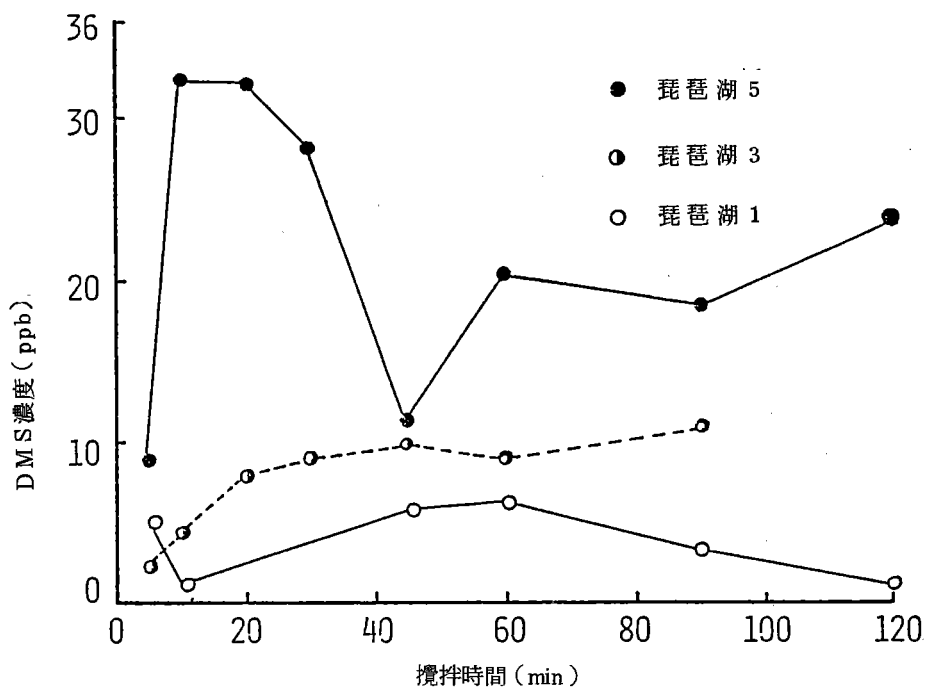
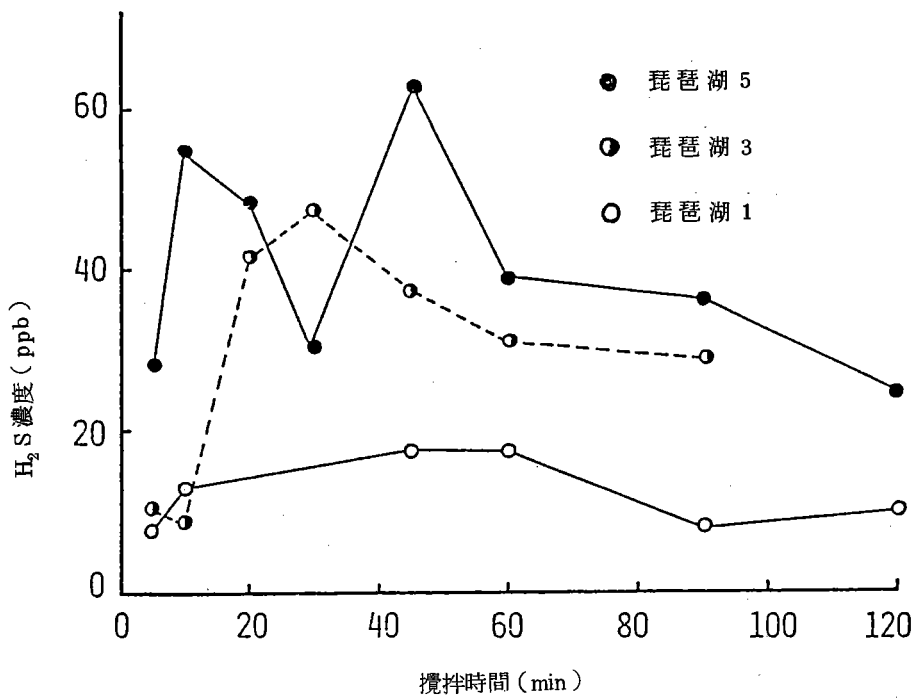


図-13 実験(30°C)における H_2S およびDMS濃度の経時変化

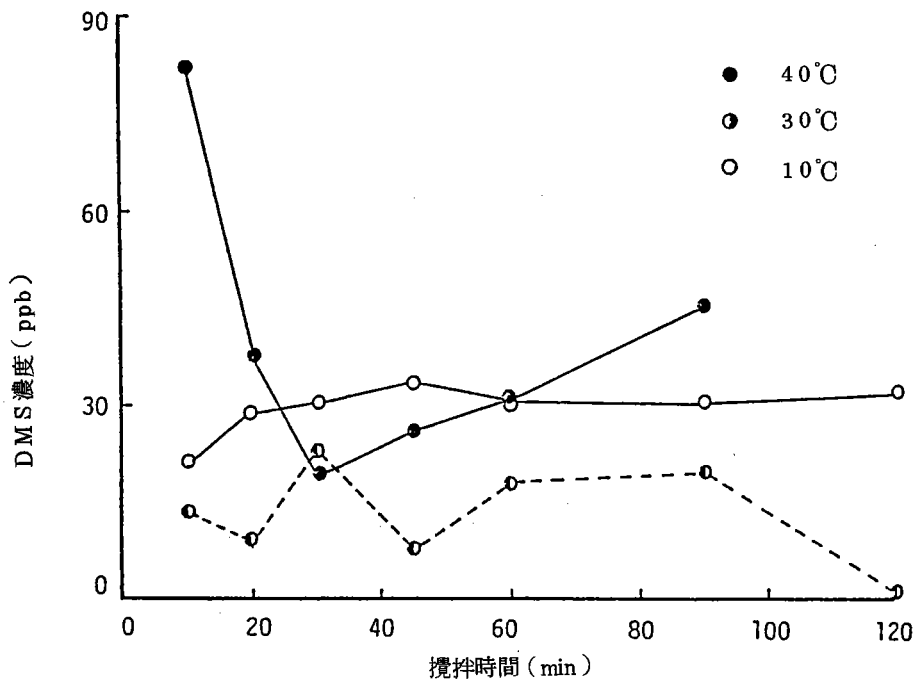
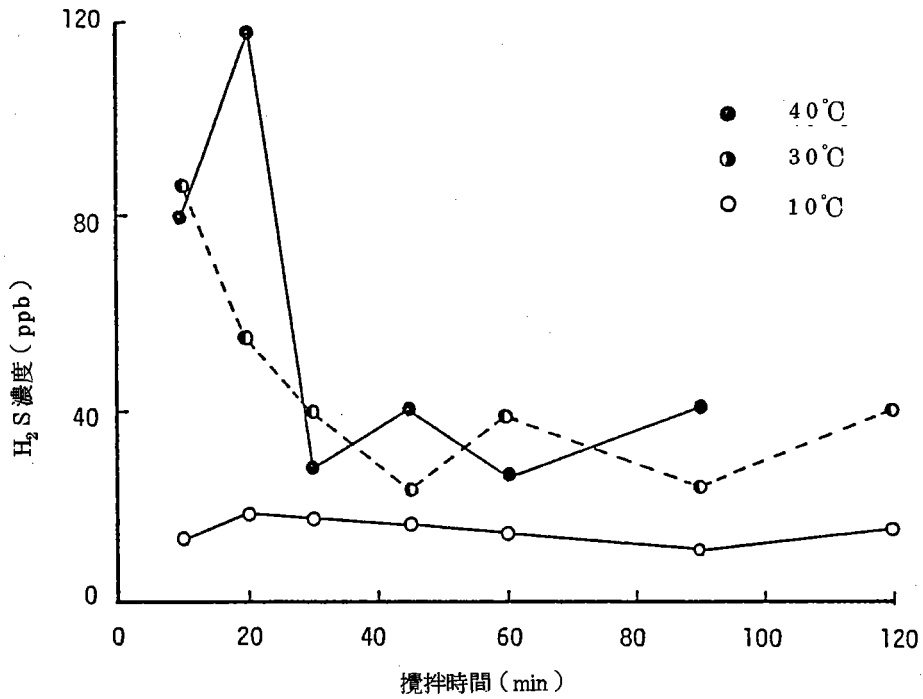


図-14 実験(瀬田川)における H_2S およびDMS濃度の経時変化

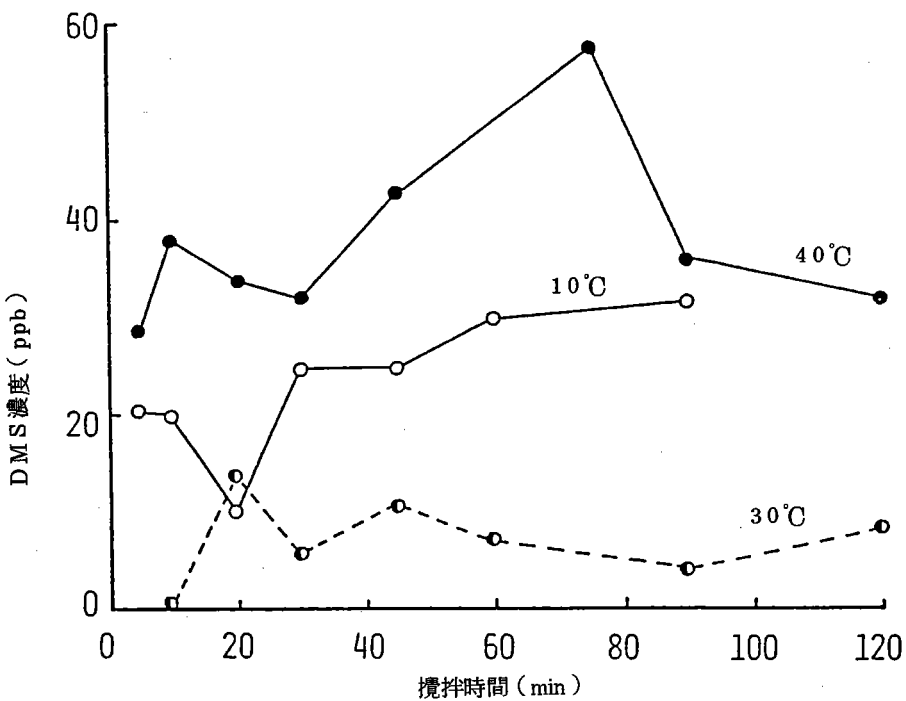
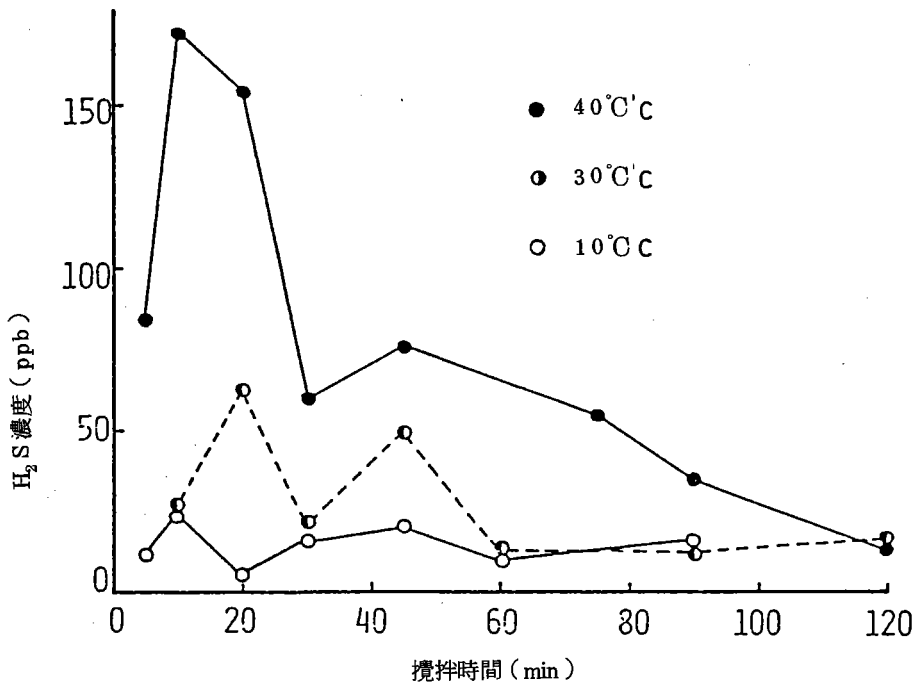


図-15 実験(大川3)におけるH₂SおよびDMS濃度の経時変化

示す。琵琶湖1, 3, 5地点の試料では, H_2S およびDMSの両成分とも実験全体を通して地点5の値が最も大きく, ついで地点3で, 地点1の値は最も小さい。この傾向は連続測定機によるT-S濃度の測定結果ともよく対応している。また, 瀬田川および大堰川3地点の底泥の場合, 攪拌槽の温度が高い程, 発生する H_2S 濃度も大きくなる傾向を示すが, DMS濃度は, 両試料とも $30^{\circ}C$ に比べて $10^{\circ}C$ での濃度値が大きくなっている。この原因については, 本研究で明らかにすることはできなかった。

2-4 乾燥実験

(1)昇温乾燥実験

ここでは, 底泥を室温から $100^{\circ}C$ 付近まで約2時間で昇温・加熱することによって泥中のS系悪臭成分を強制的に発生させることを試みた。このような条件は, 大気に接した底泥が常温で自然乾燥する場合とはかなり異なるが, 底泥中のS系悪臭物質の全量を把握する方法を確立するための基礎として本実験を行なった。

試料の底泥を加熱してS系悪臭成分をガス化して発生させ, 液体酸素に浸漬した濃縮管で捕集し, GC分析に供する。この方法で, まず問題となるのは, 濃縮管の閉塞の原因となる底泥中の水分を如何に除去するかという事である。本実験では, 発生した水蒸気を氷水で冷却凝縮して捕集し, 加熱時間による含水率の変化を測定した。なお, 同時にサーミスター温度計で泥温も連続測定した。

かくして得られた底泥から発生するT-S濃度, 泥温, および含水率の経時変化を図-16~図-20に示す。また, 表-11には瀬田川と大堰川第3地点の底泥について試料ガスのGC分析の結果を示す。

底泥から発生するT-S濃度(図-21~図-23)は, いずれの場合も小さな増減を繰り返しながら時間とともに増加する傾向を示している。瀬田川と大堰川第3地点の底泥で, T-S濃度が 1050ppb に達したのち減少を示している。これは, 連続測定機の検出上限が 1050ppb であることからこの時点で底泥の加熱を停止したためである。今回の実験では, 泥温がほぼ $100^{\circ}C$ になる2時間程度の加熱にとどめたが, 加熱を停止する前には, いずれの底泥からも 200ppb 以上の濃度でS系物質が発生しているという結果が得られている。

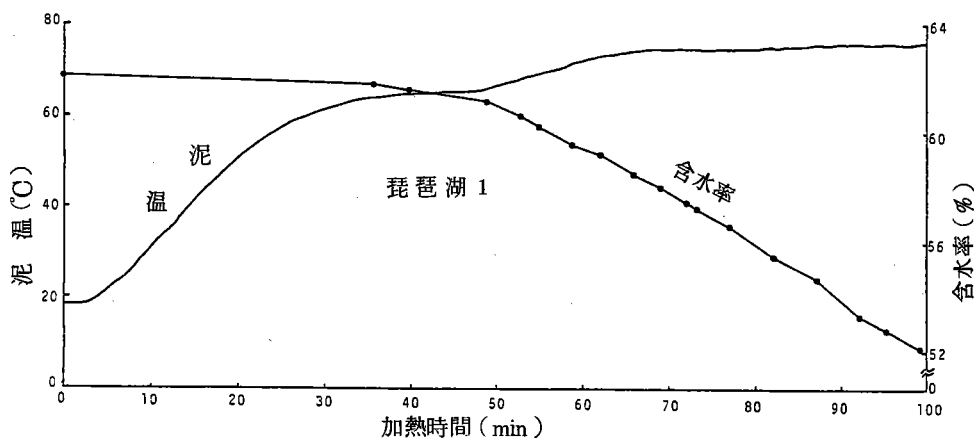


図-16 昇温乾燥実験における泥温, 含水率の経時変化(その1)

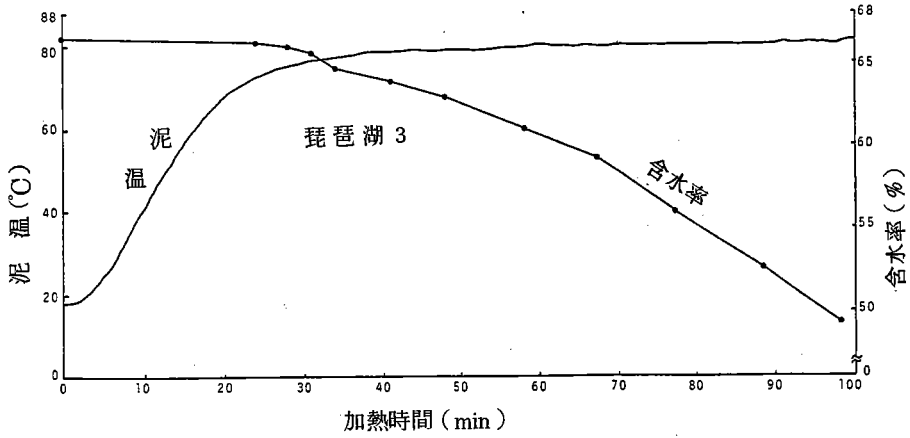


図-17 昇温乾燥実験における泥温、含水率の経時変化(その2)

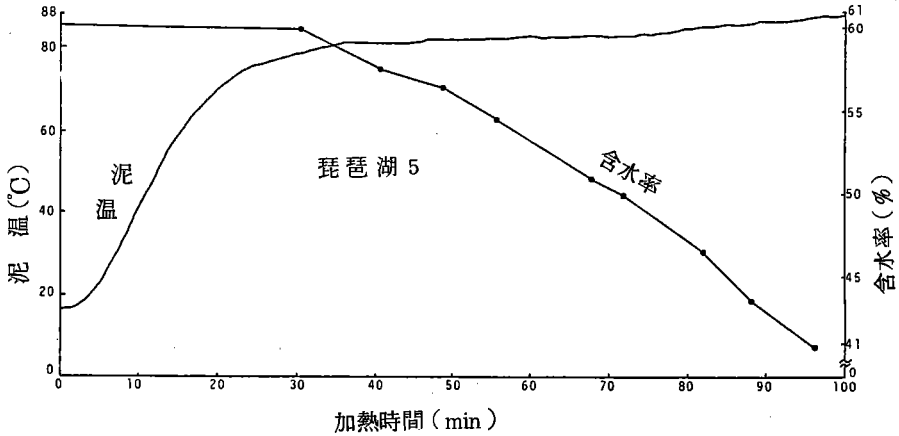


図-18 昇温乾燥実験における泥温、含水率の経時変化(その3)

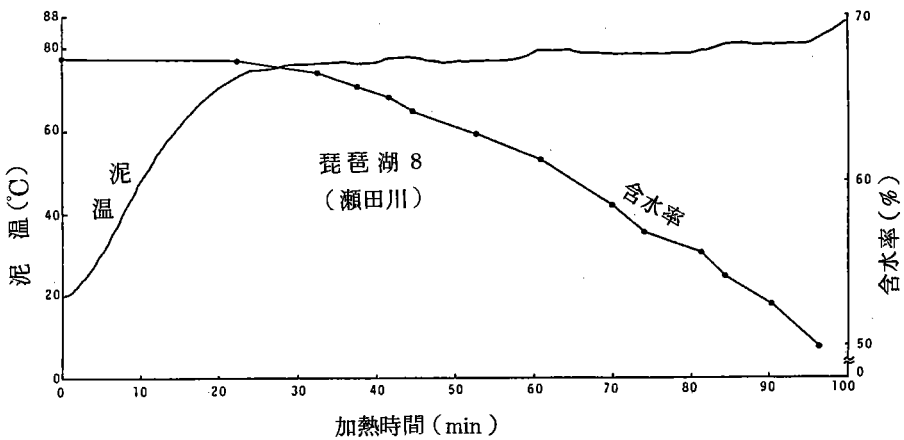


図-19 昇温乾燥実験における泥温、含水率の経時変化(その4)

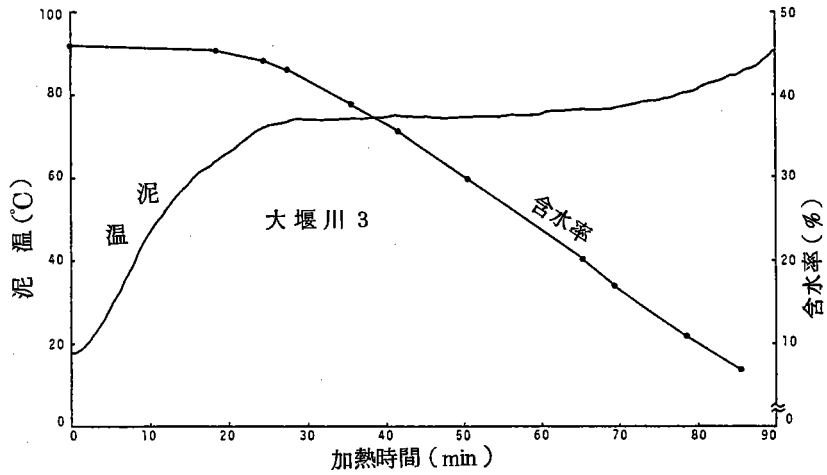


図-20 昇温乾燥実験における泥温、含水率の経時変化(その5)

表-11 昇温乾燥実験 GC分析値

採取地点	経過時間 (min)	H ₂ S (ppb)	MeM (ppb)	EtM (ppb)	DMS (ppb)	DMDS (ppb)	合計 (ppb)	T-S測定機 (ppb)
琵琶湖8	20	8.7	ND	ND	11.9	0.1	20.7	61
	60	59.8	0.9	0.2	31.9	0.2	93.0	210
	80	126.6	1.4	1.0	70.7	0.6	200.3	468
	100	201.5	4.6	2.4	73.0	0.7	282.2	737
大堰川3	20	97.2	ND	ND	21.7	0.1	119.0	257
	40	64.4	ND	ND	26.2	0.2	90.8	388
	60	213.7	ND	0.8	87.5	0.2	302.2	666
	30	178.2	ND	1.1	102.7	0.1	282.1	1050
	100	7.4	ND	ND	25.9	0.2	33.5	182

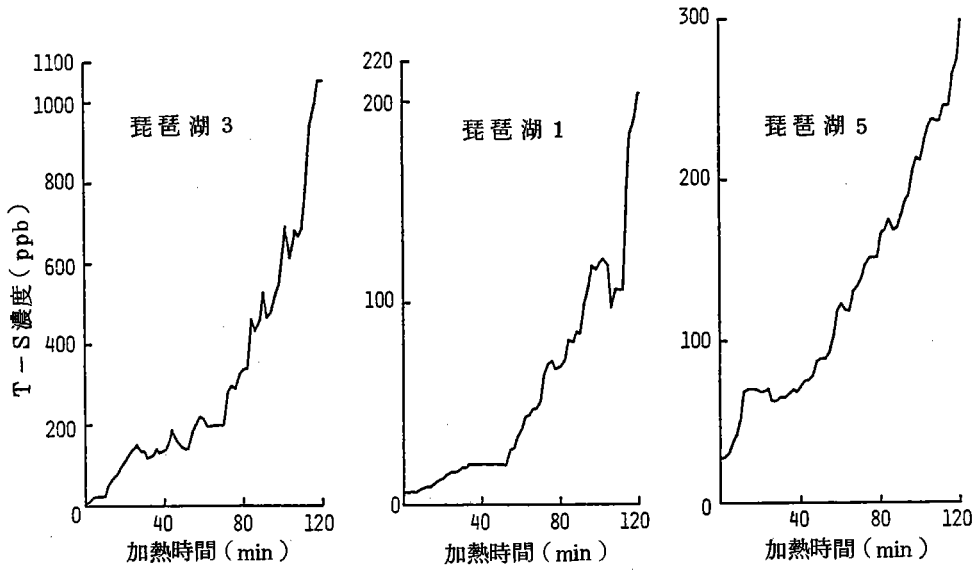


図-2 1 昇温乾燥実験におけるT-S濃度の経時変化

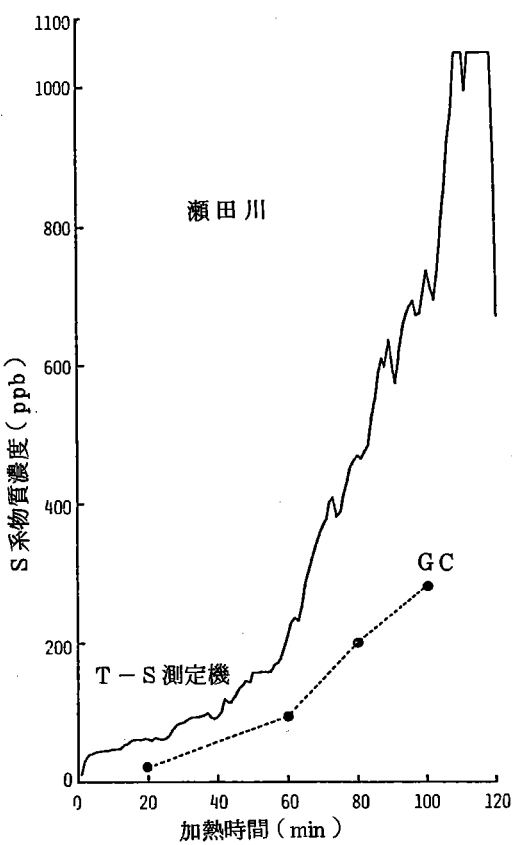


図-2 2 昇温乾燥実験におけるGC分析値とT-S測定値

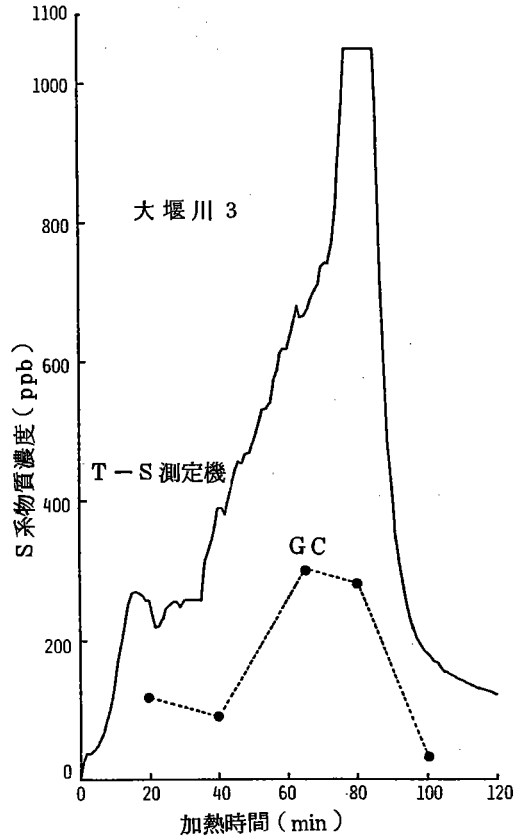


図-2 3 昇温乾燥実験におけるGC分析値とT-S測定値

表-11に示した昇温実験での試料ガスのGC分析結果をみると、攪拌実験の場合と同様に硫化水素と硫化メチルの値が大きく、この両者を合計するとS系悪臭成分の合計値のほぼ99%を占め、これらの試料のS系物質に関する混合臭気については硫化水素と硫化メチルの両成分で、ほぼ決定されるものと考えられる。

図-16~図-20では、時間の経過につれて泥の含水率が低下し、この間に発散ガスとともに蒸発した水分は冷却器で捕集されている。この冷却操作によりほぼ乾燥したガスが得られ、濃縮の際に濃縮管の閉塞という事態は避けることができるが、S系悪臭成分の捕集水分中の溶解、あるいは冷却操作による配管等への付着が考えられる。したがって、これらの溶解、除去されるS系悪臭成分の量的評価に関しても今後、詳細な検討が必要である。

(2)定温乾燥実験

瀬田川および琵琶湖第3地点の底泥を試料として定温(30°C)条件で乾燥実験を行ない、発散するT-S濃度を10時間連続で測定した。また、瀬田川の底泥については、初期10時間のT-S濃度測定後、1日当り3時間のT-S濃度の連続測定を7日間実施した。瀬田川および琵琶湖底泥の初期10時間におけるT-S濃度の経時変化を図-24に示す。また、図-25には瀬田川底泥から発生するT-Sの日平均濃度と、各測定日におけるT-S濃度の経時変化を示す。

図-24をみると琵琶湖第3地点および瀬田川底泥とも初期の20分にT-S濃度のピークがみられ、その後漸増する傾向を示す。しかし、2時間以降は、琵琶湖底泥で37~41(ppb)、瀬田川底泥では23~31(ppb)、とほぼ安定した発散パターンとなっている。また、瀬田川底泥のT-S濃度の日平均値をプロットした図-25では、2日目と3日目の値(14.6および17.9 ppb)は、残りの5日間(ほぼ

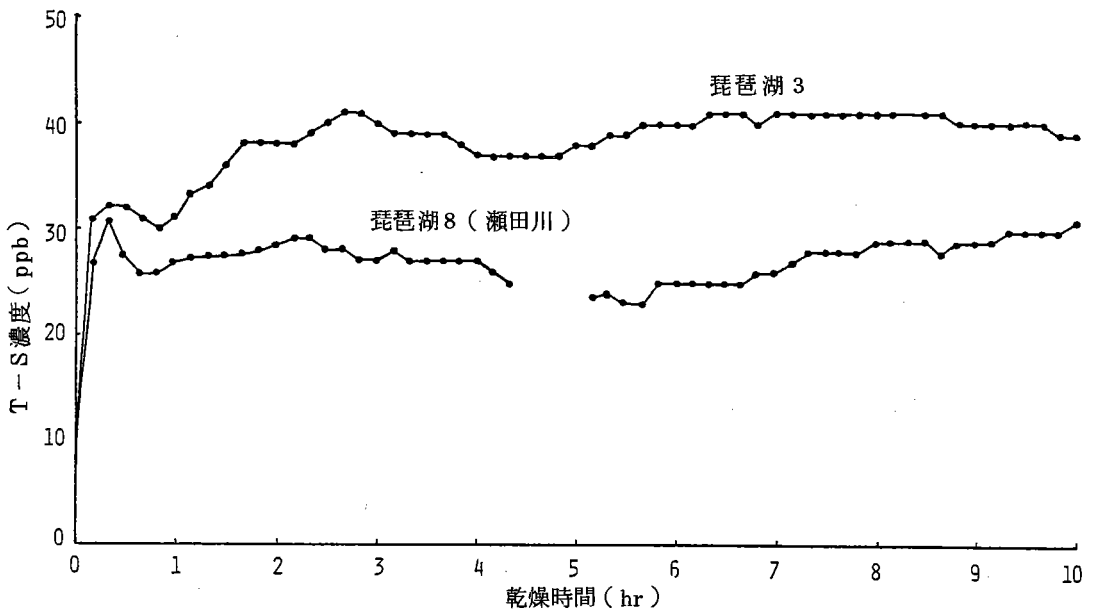


図-24 定温乾燥実験におけるT-S濃度の経時変化

35 ppb程度)と比べるとかなり小さい。

湖沼や河川などの底泥が直接大気に接する場合に泥表面から悪臭物質が発散すると考えられ、本実験では泥表面から発散するS系悪臭物質濃度について若干の分析検討を加えた。今後、試料ガスのGCによる成分分析、他成分とくにN系および脂肪酸系成分の分析、および悪臭成分ごとの発散濃度の経時変化などについても、詳細な検討が必要である。

おわりに

廃水、排出水に起因する悪臭苦情は少なくないが、事業場等からの排水から発散する悪臭物質の規制は、悪臭防止法第4条3号に明記されているものの、その測定法が未確立で、規制基準は未設定である。また、琵琶湖水などでは、くさい水の発生が恒例化しているが、発生臭気物質、発生機構など

が明らかでなく、測定方法についての検討例もきわめて少ない。このように汚泥した河川や湖沼さらには海域の底質や水域から発生する悪臭被害が問題となっているものこれに関する研究がほとんどなされていない。

本研究では、河川や湖で採取した底泥と底水を試料として、それらに含有されている硫黄(S)系悪臭成分に着目して、その測定方法の確立と対策への基礎資料を考えることを目的として実験検討を行なった。

その結果を要約すると次の通りである。

- ①試料底水を真空ビンを使ってFPD-GCで分析したところ、全14地点の底水から硫化水素および硫化メチルを検出し、この両者の合計値は水中に溶存しているS系悪臭成分の約80%以上を占める事が認められた。なお、二硫化メチルは10地点、メチルメルカプタンは3地点の試料底水中から検出された。
- ②底泥中のT-S濃度と底水中のT-S濃度の間には明らかな相関性がみられなかったが、底水中のT-S濃度と底水に溶存しているS系悪臭成分の合計値との間には正の相関がみとめられた。この結果から、

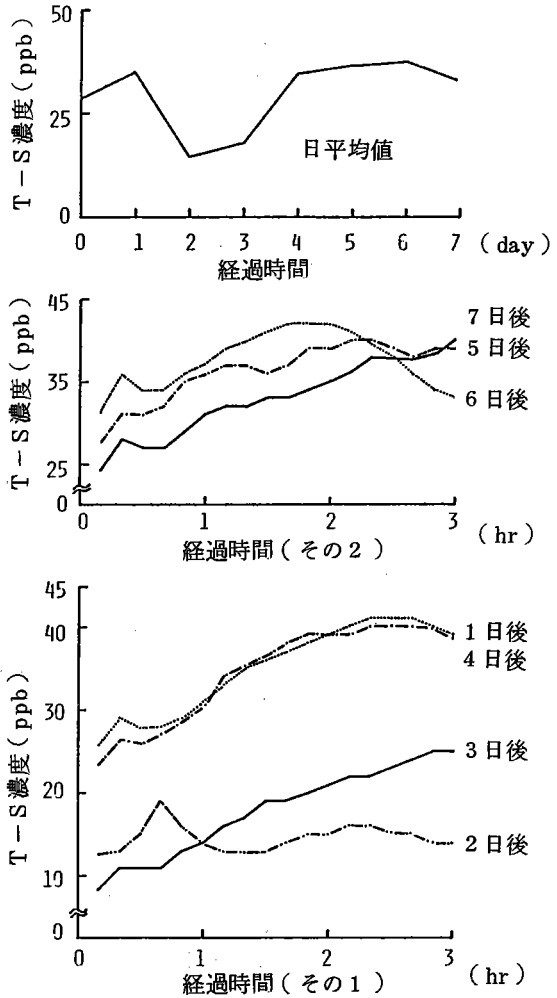


図-25 定温乾燥実験におけるT-S濃度の経時変化

底泥から溶出する「浮遊性」の硫化物の中に占めるS系悪臭成分の割合はほぼ一定になっているものと考えられた。

③水中攪拌により発生した臭気の実験から、いずれの地点の底泥からも硫化水素と硫化メチルが発散していること、ならびに試料の違い、攪拌時間や温度条件によってS系物質の発散量にかなりの相違がみとめられた。また、法定外のS系悪臭物質であるエチルメルカプタンが、瀬田川底泥からかなりの濃度（最高値65.2 ppb）で発生しており、この底泥にはタンパク系有機物が多く含まれ、その腐敗が原因と考えられた。

④底泥の温度を連続的に上昇させた場合に発散するS系悪臭成分について分析を行なったところ、発生ガスは硫化水素と硫化メチルが支配的で、底泥から発生するS系成分臭気は、この両成分でほぼ決定されることが考えられる。

また、瀬田川底泥を7日間連続して定温で乾燥させた場合には、2日以降のS系化合物の発散濃度はほぼ一定値を示すことがみとめられた。

以上の事から、底水中に溶存するS系悪臭成分、底泥表面から発散するS系悪臭成分の分析、測定が可能になったこと、水中を通して底泥から発散するS系悪臭成分とその発散傾向の一端を明らかにすることができた。今後、泥中のS系悪臭成分の全量を測定する方法の開発、およびS系物質の泥-水-大気間の移行機構の究明、さらにはS系成分以外の成分、すなわちN系や脂肪酸系成分についても測定法の開発を含めた同様の検討が必要である。

参 考 文 献

- 1) 日本薬学会編；衛生試験法・注解1980, p933～979(1980)
- 2) 環境庁水質保全局；底質調査方法について、環境管第120号(1975)
- 3) 日本分析化学会関東支部編；公害分析指針5(水・土壌編2-b), p80～84(1972)
- 4) J I S K 0102-1974 30. いおうイオン, 日本規格協会 J I S ハンドブック(公害関係), p593～594(1975)
- 5) 環境庁告示第9号；悪臭物質の測定の方法(1972)
- 6) 京都新聞(日刊), 1980年10月25日付
- 7) 鳥居和孝他；都市小河川および底泥における臭気物質について, 第20回大気汚染学会講演要旨集, p161(1979)
- 8) 日本環境衛生センター；悪臭物質の測定に関する研究(S48年度環境庁委託研究報告書), p117～170(1974)
- 9) World Technical Data Service, 悪臭公害(= Air Pollution Aspects of Odorous Compounds, Ralph J. Sullivan Litton Systems, Incorporated Environmental Systems Division Bethesda, Maryland, September 1969の日本語版), p138(1972)

第2章 植物精油を用いたS系悪臭物質の除去に関する研究

汚濁した河川や汚染水や底泥から発生するS系悪臭物質は、水中や底泥中の硫化物が嫌気条件下での硫酸還元菌の作用によって発生する硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、ならびに含窒素化合物の分解によって発生するアンモニア、アミンの類が主である。とくに濁水の停滞する水中から発生する「どぶ臭」はS系物質が大きな役割を果たしていると考えられる。しかしながら、これらの悪臭物質の気中濃度は比較的low、発生面積が大きく、臭気を含む空気量も多量であることから、従来からの脱臭技術を適用することは、きわめて困難である。そこで、このような低濃度臭気の軽減、除去に有利と考えられる中和消臭、(脱臭)法の適用について検討するために以下の実験を行なった。すなわち、使用する中和剤自体に毒性がほとんどなく、かつ使用方法も簡単で経済的である植物精油を利用するために、その効果について以下の検討を行った。

1 実験方法

1) 試料ガス、精油および感覚測定

精油を用いて悪臭ガスを処理する方法は、幾通りかある。本実験では、実際現場への適用を考え、各精油の臭気成分に対する感覚的除去効果の概要を把握するために、悪臭ガスを精油溶液中へバブリングさせる方法を採用した。実験に用いた悪臭試料ガスは、腐敗河川や底泥から発生する成分である硫化水素、およびメチルメルカプタンの2種類で、それらの一般的性状を表-12に示す。

本実験に用いて植物精油は合計29種類で、各精油の名称および一般的性状を表-13に示す。

本実験における感覚測定で使用した臭気強度・尺度は表-14の通りで、環境庁告示の6段階臭気強度表示で、快・不快度は、9段階快不快度表示である。また感覚測定は、1回の試験について5~8人の被験者を用いた。年齢は22~25歳で、性別の構成はほぼ男4対女1の割合であった。被験者の選定基準は、特別の訓練を行わない一般人とし、嗅覚異常者、風邪など生理的条件の不都合な者は除いた。

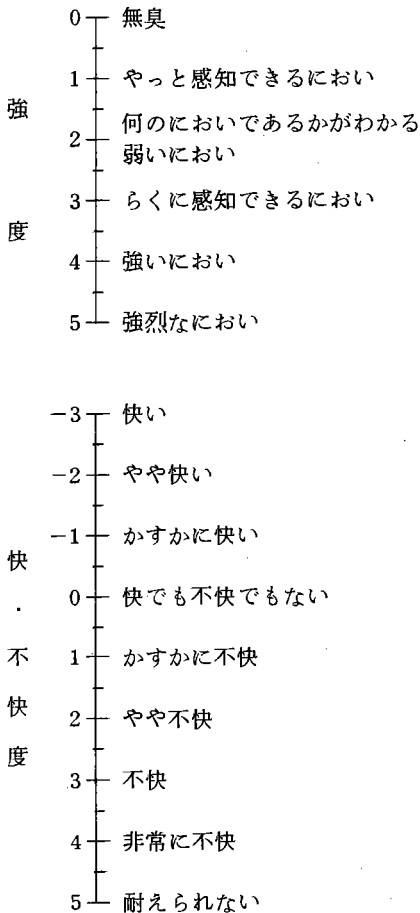
表-12 悪臭物質の一般的性状

悪臭物質名	分子式 分子量	沸点 (°C)	気体比重 (空気=1)	水溶性	その他の 溶解性	においの 特徴	勾い値 (ppb)
硫化水素	H ₂ S 34.1	-59.6	1.190	258ml/100g -水 (20°C)	エタノール、 エーテルに 可溶	腐卵臭	0.47
メチルメル カプタン	CH ₃ SH 48.1	5.96	1.66	ごくわずか に溶ける	エタノール、 エーテルに 易溶	腐敗した野 菜臭	2.10

表-13 植物精油の一般的性状

植物精油名	原料名	においの特徴	主要構成成分
アビエス油	マツ科	新鮮な森林様	α -ピネン, β -ピネン
ベルガモット油	ミカン科	柔かい果実様	ベルガプチン
ビターアーモンド油	バラ科	梅のにおい	ベンズアルデヒド
カナンガ油	バンレイシ科	草木様	種々のセスキテルペン化合物
カシア油	クスノキ科	ニッキのにおい	桂皮アルデヒド
シダーリーフ油	ヒノキ科	バルサム様	α -ピネン
シダーウッド油	ヒノキ科	柔かいバルサム様	α -ピネン
シナモン油	クスノキ科	ニッキのにおい	桂皮アルデヒド
シトロネラ油	イネ科	セッケンのにおい	シトロネラル
ゲラニウム油	フウソウ科	セッケンのにおい	ゲラニオール
ヒノキ油	ヒノキ科	松やに様	α -ピネン, 種々のテルペン類
ホー油	クスノキ科	草木様	リナロール
ラベンダー油	シソ科	鈴蘭様	ラバンジュロール
ラバンジン油	シソ科	鈴蘭様	ラバンジュロール
レモン油	ミカン科	レモンのにおい	ローリモネン
ライム油	ミカン科	ライム様	種々のテルペン類
ナツメグ油	ニクズク科	草様	種々のテルペン類
オークモス油	サルオガセ科	草木様	α -ツヨン, β -ツヨン
オリガナム油	シソ科	クレゾール様刺激臭	カルバクロール, チモール
ペチグレン油	ミカン科	木様	リナロール, 酢酸リナリル
ペパーミントA油	シソ科	ハッカのにおい	レーメントール
ペパーミントM油	シソ科	ハッカのにおい	レーメントール
パイン油	マツ科	パインのにおい	テルピネオール
パインニードル油	マツ科	パインのにおい	種々のテルペン類
ローズ油	バラ科	ローズ様	シトロネロール
スターアニス油	モクレン科	アニス様	アネトール
スイートオレンジ油	ミカン科	オレンジのにおい	ローリモネン
テレピン油	マツ科	森林様	α -ピネン, β -ピネン
ベチバー油	イネ科	材木臭	ベチボン

表-14 感覚測定に用いた尺度



2) 濃度分析

本実験における硫化水素およびメチルメルカプタンの濃度測定には、ガスクロマトグラフ（柳本製，YANACO G-1800 炎光度型検出器）を使用した。使用条件は下記の通りである。

- (i) カラム；1, 2, 3 Trispropane/Shimalite 80～100 mesh
- (ii) 水素圧力；0.4 kg/cm²
- (iii) 空気圧力；0.4 kg/cm²
- (iv) キャリヤガス（ヘリウム）圧力；0.6 kg/cm²
- (v) カラム温度；70°C
- (vi) 注入口温度；123°C
- (vii) 検出器温度；150°C

3) 実験操作

蒸留水 100 ml を入れたインピンジャー（容量 280 ml）の中へ，精油 100 μl，精油可溶化のための非イオン系の界面活性剤トリトン X-100 を μl 注入し，十分に混合したものを精油溶液とする。この周囲を氷水で覆うことにより温度を 0°C（一定）に保った。ここへ，悪臭試料ガスの硫化水素（濃度約 5 ppm）またはエチルメルカプタン（濃度約 7 ppm）を 200 ml/min の流速で 120 分間バブリングさせた。

なお，感覚測定に際しては，被験ガスをプラスチックバッグ（フレックサンプラー；容量 20 l）に集めて被験者に供した。また濃度測定については，分析ガスを一度プラスチックバッグ（容量 2 l）に集め，その 1 ml を GC 分析した。

4) 測定項目

本実験における測定項目は次の通りである。

- (i) 入口（精油処理前）での試料ガスの感覚量（臭気強度および快・不快度）。
- (ii) 出口（精油処理後）で，バブリング開始時から 60 分間に集められた処理ガスの感覚量。
- (iii) 入口での試料ガスの硫化水素またはメチルメルカプタン濃度。
- (iv) 出口で，バブリング開始時から 60 分間に集められた処理ガスの硫化水素またはメチルメルカプタン濃度。
- (v) 出口で，バブリング開始から 5～20 分間隔で採取した処理ガスの硫化水素またはメチルメルカプタン濃度。

なお、本実験では、精油の可溶化のために界面活性剤トリトンX-100を少量添加したが、この界面活性剤および蒸留水自体による悪臭ガスの吸収効果が考えられるため、ブランクテストを実施した。

2 結果および考察

1) 感覚的中和効果

合計29種類の植物精油溶液中に試料ガス(硫化水素およびメチルメルカプタン)を通過させ、通過の前後について、試料ガスの臭気強度および不快度を測定した。その結果から、精油溶液の通過によって臭気強度、または不快度が比較的大きく軽減したものを硫化水素について示すと表-15の通りである。

臭気強度については、アビエス油、ビターアーモンド油、セラニウム油、ライム油、カリガナム油、ペパーミントM油、およびベチパー油が大きな軽減効果を示しており、不快度については、アビエス油、シトロネラ油、セラニウム油、ラベンダー油、ナツメグ油、オリガナム油、ペパーミントM油が大きな軽減効果を示している。これらのなかで、シトロネラ油、ラベンダー油、ナツメグ油では、臭気強度の低下は小さく、不快度の減少が大きいの。また、ビターアーモンド油、ヒノキ油では臭気強度の減少は大きいものの、不快度の低減効果は小さくなっており、強度と不快度の低下傾向が必ずしも一致せず、これらはそれぞれの精油が示すにおいの質に大きく影響されると考えられる。

表-15 硫化水素の精油処理における感覚測定結果

精油名	試料ガス濃度 (ppm)	処理ガス濃度 (ppm)	除去率 (%)	強度			快・不快度		
				試料ガス	処理ガス	差	試料ガス	処理ガス	差
アビエス油	5.4	2.9	46.3	4.5	1.2	-3.3	3.0	0	-3.0
ビターアーモンド油	4.0	1.0	75.0	3.7	0.8	-2.9	2.0	1.3	-0.7
シトロネラ油	5.7	2.6	54.4	5.0	3.5	-1.5	4.0	1.0	-3.0
セラニウム油	5.6	2.5	55.4	5.0	0	-5.0	4.0	0	-4.0
ヒノキ油	7.6	3.5	53.9	5.0	3.4	-1.6	4.0	1.3	-2.7
ライム油	4.1	1.2	70.7	3.7	0	-3.7	2.0	0	-2.0
ラベンダー油	5.9	3.5	40.7	5.0	3.2	-1.9	4.0	0.5	-3.5
ラバンジン油	4.5	1.0	77.8	3.7	4.0	0.3	2.0	2.0	0
ナツメグ油	4.7	1.7	63.8	4.5	3.6	-0.9	3.0	0	-3.0
オリガナム油	5.4	2.2	59.3	4.5	1.2	-3.3	3.0	0	-3.0
ペパーミント・M油	7.0	3.9	44.3	5.0	0.8	-4.2	4.0	0	-4.0
スイートオレンジ油	4.2	1.1	73.8	3.7	3.2	-0.5	2.0	0	-2.0
ベチパー油	4.1	0.4	90.2	3.7	0.8	-2.9	2.0	0	-2.0
ベチグレン油	5.7	1.7	70.2	5.0	3.6	-1.4	4.0	2.5	-1.5

また、不快度については、処理後の不快度が0（快でも不快でもない）に低下しているものが多く、これらの精油のもつ香りによって硫化水素の不快性が顕著に相殺されていることが認められる。

つぎに、メチルメルカプタンの場合について、比較的效果が大きいとみられるものを挙げると表-16の通りである。硫化水素の場合に比べて臭気強度、不快度の低下割合は小さく、臭気強度については、オリガナム油、ペパーミントM油、ペチパー油、およびペチグレン油が他に比べてやや大きい軽減効果をもつとみられ、不快度については、アビエス油、ラバンジン油、ナツメグ油、ペパーミントM油、スイートオレンジ油、ペチパー油、およびペチグレン油が感覚尺度で一ランク程度の軽減効果を示すことが認められた。すなわち、これらの精油は、メチルメルカプタンの呈する強度よりも不快度の軽減に機能しており、硫化水素の場合と大きく異なる感覚的機能をもつと考えられる。さらに、臭気強度については、シトロネラ油、ヒノキ油、およびライム油では、精油の添加後に上昇しており、これらは精油のもつ香気がより強く知覚されていること、すなわち精油によるマスキング効果を示しているものと考えられる。また、ヒノキ油では不快度も添加後に上昇しており、ヒノキ油のにおい質が比較的不快性の強いものであると考えられる。

以上の各精油による感覚的消臭効果から、硫化水素とメチルメルカプタンにたいする感覚的中和効果をもとに類別すると表-6の通りで、両物質にたいしてもっとも効果的とみられる精油はペパーミントM油

精油名	試料ガス濃度 (ppm)	処理ガス濃度 (ppm)	除去率 (%)	強度			快・不快度		
				試料ガス	処理ガス	差	試料ガス	処理ガス	差
アビエス油	8.9	3.6	59.6	4.5	4.5	0	3.5	5.0	-1.0
ビターアーモンド油	5.1	1.6	68.6	4.0	3.7	-0.3	3.0	3.0	0
シトロネラ油	5.1	2.2	56.9	4.0	5.0	1.0	3.3	3.0	-0.3
ゲラニウム油	6.6	2.6	60.6	4.0	3.6	-0.4	3.0	3.0	0
ヒノキ油	5.1	2.3	54.9	3.7	4.0	0.3	2.5	3.5	1.0
ライム油	5.9	2.5	57.6	4.0	4.0	0	3.0	2.3	-0.7
ラベンダー油	6.2	2.5	59.7	3.7	4.5	0.8	2.0	1.5	-0.5
ラバンジン油	9.8	3.8	61.2	4.5	4.5	0	4.0	3.0	-1.0
ナツメグ油	8.0	2.3	71.3	4.0	3.6	-0.4	3.5	2.5	-1.0
オリガナム油	10.3	4.0	61.2	4.5	4.0	-0.5	3.0	3.0	0
ペパーミント・M油	4.9	2.1	57.1	4.5	4.0	-0.5	3.8	2.5	-1.3
スイートオレンジ油	9.4	4.9	47.9	4.5	3.7	-0.8	4.0	2.5	-1.5
ペチパー油	5.4	2.1	61.1	4.0	3.6	-0.4	3.0	2.0	-1.0
ペチグレン油	9.4	3.0	68.1	4.5	3.9	-0.6	4.0	3.0	-1.0

であることが認められる。すなわち、硫化水素を精油で処理した場合の試料ガスと処理ガスの感覚量を比較することによって、次のように中和効果の点から分類できる。

(i)優れた中和効果の認められる精油

これは、精油を通過後の処理ガスの強度および快・不快度が処理前に比べて著しい低下をもたらした精油である。

(ii)中和効果の認められる精油

これは、処理ガスの強度および快・不快度が処理前に比べて若干低下しているとみられる精油である。

(iii)中和効果の認められない精油

これは、処理ガスの強度および快・不快度が処理前に比べてほとんど低下していないと認められる精油である。

以上の分類に従って、各精油の硫化水素に対する中和効果を整理すると表-17の通りで、(i)に8種、(ii)に5種、(iii)に1種となる。同様にメチルメルカプタンを試料ガスとして精油処理を行なった場合の感覚測定の結果を硫化水素の場合と同様の基準で分類すると、各精油のメチルメルカプタンに対する中和効果は表-18のように(i)に2種、(ii)に3種、(iii)に9種となる。

2) 精油の吸収効果

濃度測定で得られた処理ガス濃度の経時変化の結果から、除去率の経時変化を

求め、各精油の悪臭ガスに対する吸収効果の優劣を検討した。ただし、除去率は次式によって算出される。

$$E = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

E ; 除去率 (%)

C₀ ; 入口濃度 (ppm)

C ; 出口濃度 (ppm)

表-17 硫化水素にたいする中和効果

優れた中和効果の認められる精油	
アビエス油	ビターアーモンド油
グラニウム油	ライム油
ラベンダー油	オリガナム油
ペパーミント・M油	ペチバー油
中和効果の認められる精油	
シトロネラ油	ヒノキ油
ナツメグ油	スイートオレンジ油
ペチグレン油	
中和効果の認められない精油	
ラバンジン油	

表-18 メチルメルカプタンに対する中和効果

優れた中和効果の認められる精油	
ペパーミント・M油	スイートオレンジ油
ペチグレン油	
中和効果の認められた精油	
ナツメグ油	ペチバー油
中和効果の認められない精油	
アビエス油	グラニウム油
シトロネラ油	ヒノキ油
ライム油	ラベンダー油
ラバンジン油	オリガナム油
ビターアーモンド油	

精油により処理したガス中の硫化水素濃度及び処理による除去率の経時変化を各精油ごとに示すと図-26～図-30の通りである。これらの図に示された各精油の除去率曲線と、蒸留水（ブランクテスト）の除去率曲線とを比較することによって次のように吸収効果の点から分類できる。

(i)優れた吸収効果の認められる精油

これは、蒸留水の場合よりも著しく高い除去率を保っている精油である。

(ii)吸収効果の認められた精油

これは、蒸留水の場合よりも若干高い除去率を保っている精油である。

(iii)吸収効果の認められない精油

これは、蒸留水の場合よりも低い除去率を示す精油である。

以上の分類に従って各精油の硫化水素に対する吸収効果を整理した結果は表-19の通りで、(i)には2種、(ii)には4種、(iii)には8種が含まれる。

つぎに、メチルメルカプタンを試料とした場合の処理後濃度及び除去率の経時変化を各精油ごとに図-31～図-35に示す。硫化水素の場合と同様に基準にしたがって分類し、各精油のメチルメルカプタンに対する吸収効果を整理すると表-20の通りとなる。すなわち、(i)には2種、(ii)には10種、(iii)には2種となる。硫化水素とメチルメルカプタンの両物質に対して優れた吸収効果をもつ精油はビターアーモン

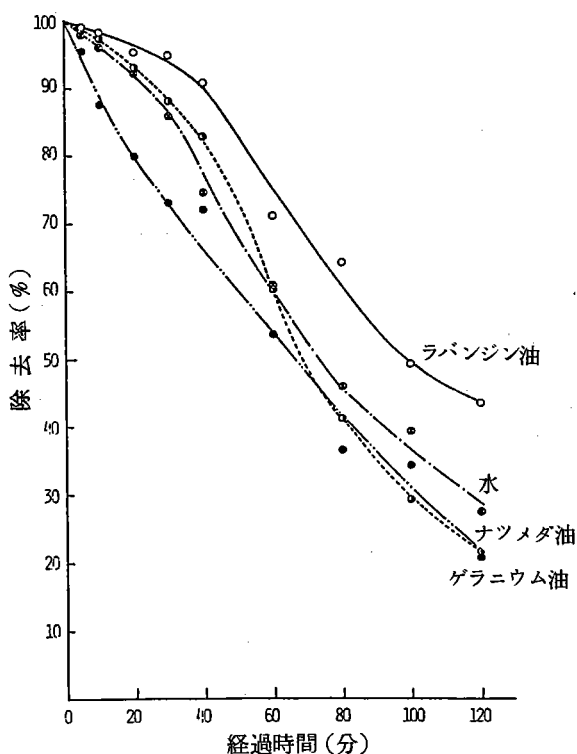


図-26 精油処理における硫化水素除去率の経時変化(その1)

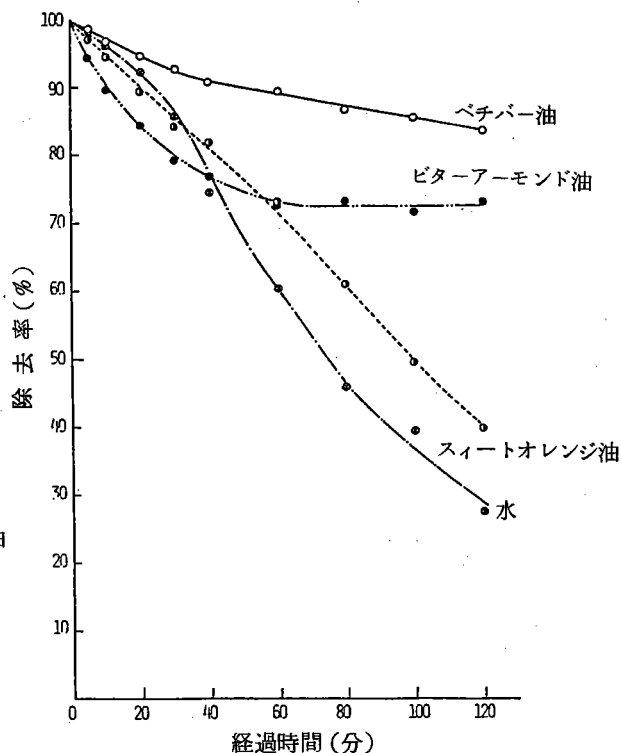


図-27 精油処理における硫化水素除去率の経時変化(その2)

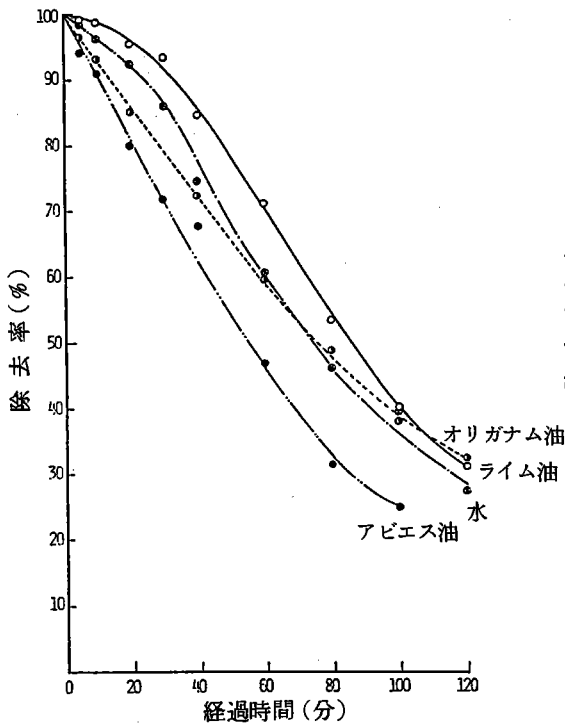


図-28 精油処理における硫化水素除去率の経時変化(その3)

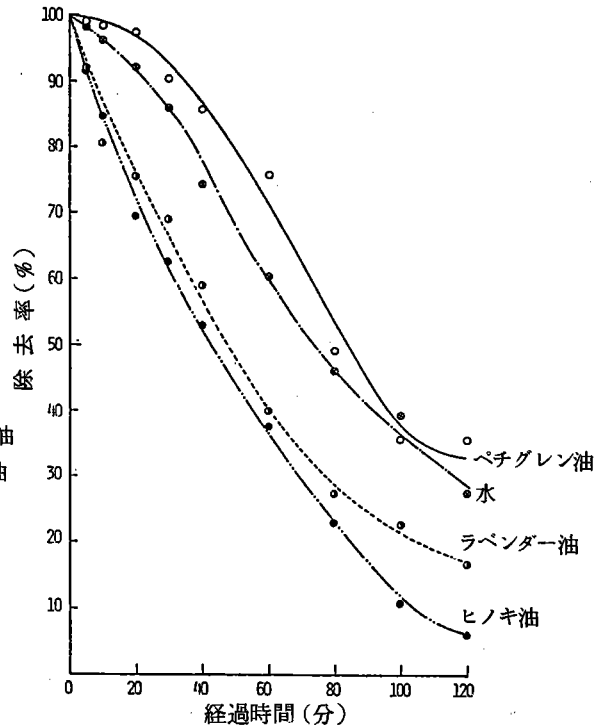


図-29 精油処理における硫化水素除去率の経時変化(その4)

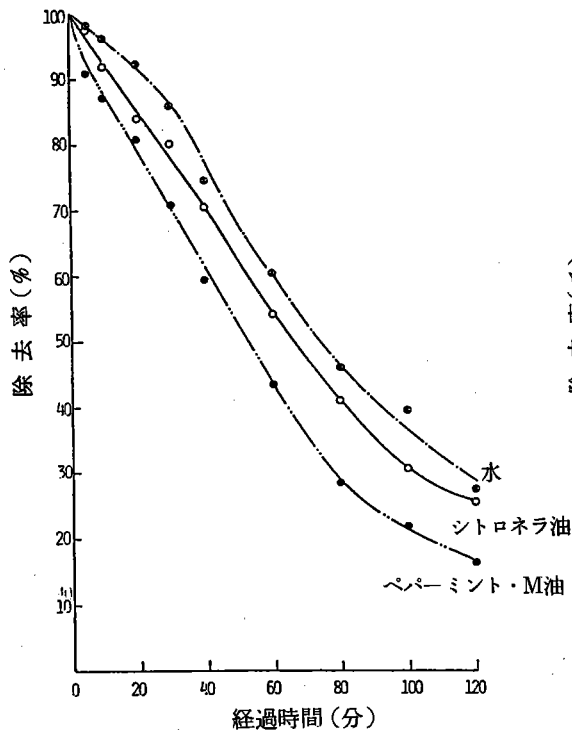


図-30 精油処理における硫化水素除去率の経時変化(その5)

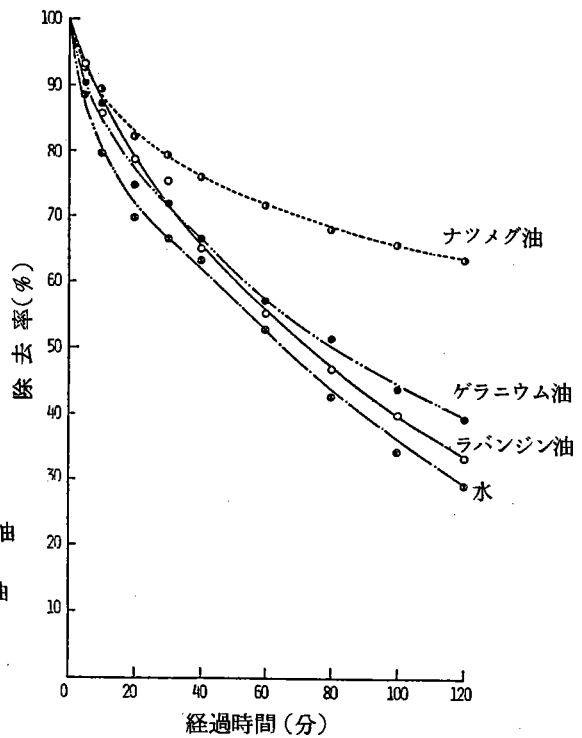


図-31 精油処理におけるメチルメルカプタン除去率の経時変化(その1)

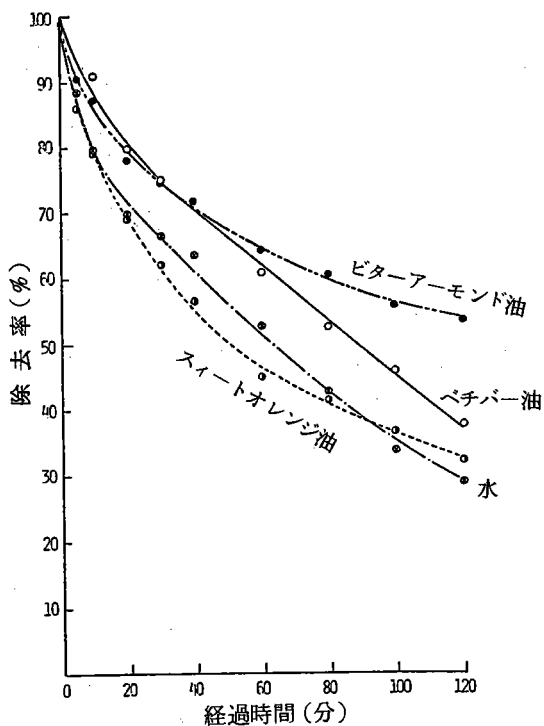


図-32 精油処理におけるメチルメルカプタン除去率の経時変化(その2)

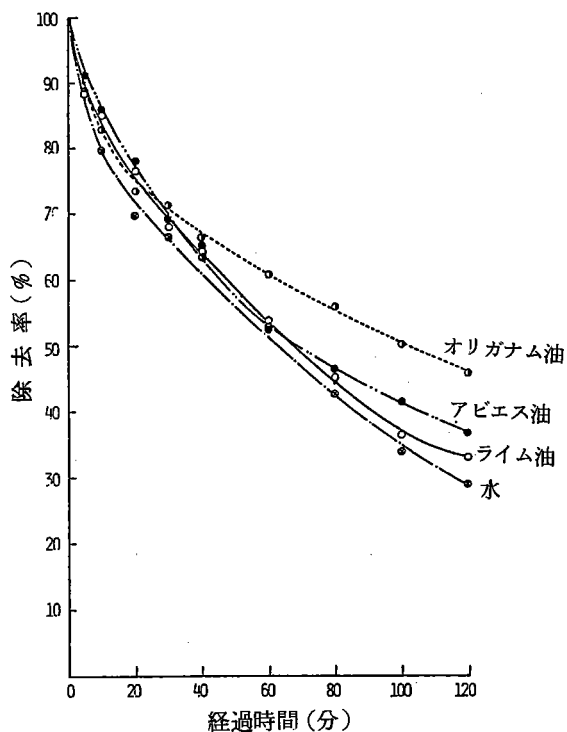


図-33 精油処理におけるメチルメルカプタン除去率の経時変化(その3)

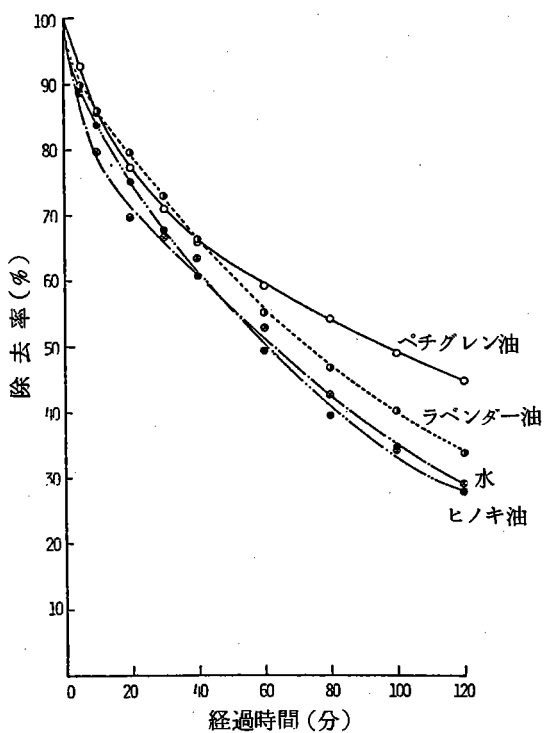


図-34 精油処理におけるメチルメルカプタン除去率の経時変化(その4)

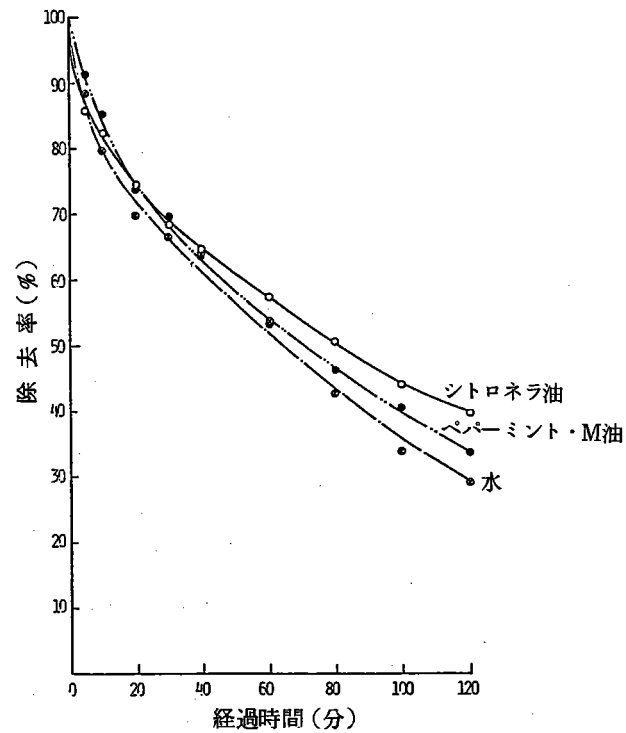


図-35 精油処理におけるメチルメルカプタン除去率の経時変化(その5)

ド油で、前述の感覚的中に優れた効果を示したペパーミントM油の吸収効果は小さいことが認められた。

以上のことから、硫化水素とメチルメルカプタンを試料として精油処理を行ない、処理後のガスに対する感覚測定の結果について、注目すべき点として次のことが挙げられる。すなわち、高い除去率を示す精油の場合において、必ずしも処理後のガスの強度及び快・不快度が著しく低下しているとは限らないことである。例えば、硫化水素に対するラバンジン油の場合やメチルメルカプタンに対するビターアーモンド油の場合はこの典型である。同様に、悪臭ガスに対する中和効果及び吸収効果を対比してみると、ある精油に対する感覚的中効果の優劣がその成分に対する吸収効果の傾向とは必ずしも一致しないことが認められる。たとえば、メチルメルカプタンに対してスイートオレンジ油は優れた中和効果が認められるが、顕著な成分吸収の効果は認められない。これらの事実は、中和剤による消臭効果の成因が悪臭ガスに対する感覚的中効果と物理化学的な吸収効果という二側面を持っていることを示唆する。また、この両効果のうちいずれが支配的な因子であるのかという点については、中和剤を構成する個々の精油の特性に大きく依存するということを意味している。

一般に精油による悪臭ガスの処理方法は幾通りかがあり、それらの中で本実験では精油溶液の中へ悪臭ガスをバブリングさせる方法を採用した。これはインピンジャー内でのバブリングにより気液を効率よく接触させることを重視し、これまでと全く見過ごされがちであった悪臭ガスに対する精油の吸収除去効果の有無とその程度をとらえようとしたためである。

表-19 硫化水素に対する吸収効果

優れた吸収効果の認められる精油	
ビターアーモンド油	ベチパー油
吸収効果の認められる精油	
ラバンジン油	オリガナム油
スイートオレンジ油	ベチグレン油
吸収効果の認められない精油	
アビエス油	シトロネラ油
ガラニウム油	ヒノキ油
ライム油	ラベンダー油
ナツメグ油	ペパーミント・M油

表-20 メチルメルカプタンに対する吸収効果

優れた吸収効果の認められた精油	
ビターアーモンド油	ナツメグ油
吸収効果の認められる精油	
アビエス油	シトロネラ油
ゲラニウム油	ライム油
ラベンダー油	ラバンジン油
オリガナム油	ペパーミント・M油
ベチパーシ油	ベチグレン油
吸収効果の認められない精油	
ヒノキ油	スイートオレンジ油

3 総 括

汚濁した河川や底泥から発生する悪臭は主として硫化水素などのS系物質が大きく関与していることならびに、実際の野外、とくに悪臭の発生が広い面積をもち、かつ比較的低濃度で大量の臭気となっている場合に対する効果的な脱臭（消臭）法を見出すために、植物精油のもつ感覚的中和効果と悪臭物質の吸収除去効果について実験的に検討した。その結果を要約すると次の通りである。なお、本実験で悪臭物質に硫化水素とメチルメルカプタンをとりあげた。

- (1) 植物精油及び精油成分を用いた悪臭ガスの処理効果は、感覚的な中和効果と物理化学的な吸収効果に分類される。
- (2) 硫化水素臭に対して明らかな感覚的中和効果を示した精油には、アビエス油、ビターアーモンド油、グラニウム油、ライム油、ラベンダー油、オリガナム油、ペパーミント・M油及びペチパー油が挙げられる。また、硫化水素をよく吸収する効果を示した精油には、ビターアーモンド油、ペチパー油が挙げられる。
- (3) メチルメルカプタンの臭気に対して明らかな感覚的中和効果を示した精油には、ペパーミント・M油、スイートオレンジ油及びペチグレン油が挙げられる。また、メチルメルカプタンをよく吸収する効果を示した精油には、ビターアーモンド油及びナツメグ油が挙げられる。

以上のことから、消臭剤を用いた臭気対策においては、感覚的中和効果とともに、使用する植物精油の構成成分と悪臭成分の間に生ずる吸収効果及び実際上の消臭効果をもたらしていることを明らかにすることができた。

なお、これらの精油の示した感覚的中和および吸収効果と機能は精油を構成する成分に依存しており、今後は精油成分による悪臭物質との作用機構に対する検討が必要である。

昭和61年度 報 告 書

第1章 序

1 研究目的

近年、都市環境汚染の防止対策および都市環境整備に対する国、自治体、事業所の努力から、主要な都市河川の汚濁改善が進んでいると言われるが、各種の雑排水が流入する中小の河川では停滞する汚水や沈積する汚泥の腐敗によって水中から多量の悪臭を発生しており、その不快性や嫌悪性により周辺住民に著しい被害を与えている。このような現象が全国の湖沼、港沼、港湾、水路などでもみられることから、環境庁では排水の悪臭規制の実施を検討している。しかし、底泥や水中の悪臭物質の測定方法が未確立であることから具体的な規制には踏み切れない状況となっている。本研究では、実際に水面から発生する悪臭による被害が恒常化している太田区内の呑川について、水中や底泥中の悪臭物質の測定方法、発生臭気の除去ならびに堆積汚泥の浄化法を実験室実験および現場実験から検討することを目的とする。まず、真空気化法および液酸濃縮法によりS系、N系物質の分析が可能であることを明らかにした。ついで、河川水や底泥から発生する悪臭物質に対する植物精油成分の除去効果を実験的に検討して、各物質に対して有効な成分を見出すとともにそれらの香気による臭気の感覚的中和、相殺効果が顕著であることを明らかにした。これらの結果に基づいて、実際に呑川の悪臭現場での臭気中和剤の噴霧による除去実験を実施し、適用条件の検討と効果の測定を行った。また、呑川底泥についてエアレーションによる消化効果についても検討し、呑川の悪臭問題の解決を計る。

2 研究経過

(1) 昭和60年度

東京都太田区を流れる呑川では川の水中から発生する悪臭が周辺住民に対してきわめて強い不快感を与え、悪臭苦情が多発し、その対策が急がれ、種々の対策が試みられているが、問題の解決には至っていない。

本研究では、この問題について検討するために、まず、発生臭気の原因物質の大半が、川底に堆積するヘドロの嫌気分解に起因するとみられることから、底泥から発生する臭気物質の分析および発生条件等について実験的に検討した。その結果、ヘドロの分解による発生臭気中に硫化水素の多いことを明らかにした。

また、水中から気中に発生する臭気物質の除去法を確立するために、消臭剤の利用について検討した。すなわち、川水中から発生する臭気物質の種類は少なくなく、かつ、それらはいずれも比較的低濃度で、しかも広い範囲にわたって気中に放散され、周辺住民に被害を与える。それゆえ、従来から各種の産業において利用されている脱臭方式（吸着、吸収、燃焼など）では、莫大な処理空気量のために、処理装置が巨大なビルようになり、かつ処理コストも莫大となり、きわめて非現実的なものとなる。そのうえ、このような巨大な脱臭装置を建設する用地の確保は不可能である。

そこで、これまでから屋外発生源や大量の臭気の処理に利用されている脱(消)臭剤法の適用を検討することとした。この方式は、設備自体はきわめて単純、小型で、設備の保持も容易であること、処理コストも比較的安価であることなどの利点をもつものの、散布した消臭剤が直接に人体、動植物に接触する可能性が大きいこと、および現在、市販されている脱(消)臭剤には、その機能、効果に疑問視されるものが少なくない。

一方、各種の植物体から抽出された植物精油の多くは、人体に対する有害性はきわめて少なく、しかも、臭気に対する軽減、除去効果も秀れていることから、それらの適用のための基礎的実験を実施した。その結果、川の底泥(ヘドロ)から発生するS系悪臭物質の除去に有効な精油を明らかにした。また、精油の悪臭除去の機構が、精油または精油構成々分と悪臭物質の反応吸収、および物理吸収作用と、精油のもつ香気による残留臭気の感覚的相殺(中和)効果であることを明らかにした。

(2) 本年度の研究概要

本年度は、前年度に実施した基礎的検討の結果に基づいて、実際の現場、すなわち呑川の悪臭とその除去実験を実施した。その概要は次の通りである。

- (1) 呑川で採取したヘドロから発生する悪臭物質の分析的検討
- (2) 呑川底泥のエアレーション法による悪臭除去に関する実験的検討
- (3) 呑川における植物精油系消臭剤の散布による悪臭除去実験
- (4) 呑川における消臭剤利用システムの検討

3 悪 臭 実 態

東京都大田区を流れる呑川では、昭和58年6月下旬から、中央8丁目2番地、池上マンションの管理人から悪臭苦情が区役所に申し立てられた。大田区土木部で行った現地調査の結果、呑川から発生する悪臭による被害は川岸の両側のかかなり広い範囲に及んでいることが明らかになった。すなわち、悪臭被害の発生している呑川周辺の概略は図-1の地図に示す通りで、池上橋付近から双流橋に至る約2.2km区間で、池上町4丁目、池上町5丁目、中央6丁目、および中央8丁目の呑川沿いが最も大きな被害を受けている。悪臭は川岸から200mに及び、腐敗臭、ドブ臭が主で、天候、気象条件によって周辺の住民にきわめて強い不快感、嫌悪感を与えていることが認められた。また、このような悪臭の発生は呑川の流水が停滞する梅雨時から初秋にしばしばみられ、早急な対策の必要性が認められた。

大田区では、現地の状況から、水中に浮遊するゴミの除去、トレンチシートの撤去、川床へ砂利の投入、川底に堆積するヘドロの浚渫、固化ならびに発生臭気の除去(脱臭)が検討された。しかし、呑川は主に降雨時に流水量が増大するが、通常の流水量はきわめて小さく、かつ、東京湾の水位上下の影響を直接的に受け、満潮時に生じる逆流が被害地辺りに及んでいる。これがために、下流の川床に堆積したヘドロや種々のゴミが常に滞留して、それらの腐敗により刺激性の悪臭が水中から気中に放散されることになっている。

以上のことから、呑川の悪臭対策には、川底に堆積するヘドロの除去、投棄されたゴミの除去とともに川の水から発散する悪臭の軽減、除去が必要となる。



図一 対象地域の概要

第2章 呑川底泥中のS系悪臭物とその除去に関する研究

1 目 的

前年度(昭和60年度)において検討した河川の底泥中に存在するS系悪臭物質の分析方法を用いて、本研究での悪臭除去の対象とする東京都大田区を流れる呑川において採取した底泥について検討するとともに、底泥中から発散する臭気物質のエヤレーション法による除去について検討を行った。

2 実 験 方 法

(1) 試 料 採 取

昭和61年6月21～26日に、池川6丁目、堤方橋下において、黒色の底沼(ヘドロ)を採取した。

(2) 底泥の含水率

蒸発皿に一定量の底泥を入れ、電気乾燥器で105℃の条件で、5時間の乾燥を行った。ついで、蒸発皿をデシケータ内に移して、放冷したのち、室温(18℃)条件下で乾燥重量を秤量した。この操作は底泥の乾燥重量が安定するまで3～4回繰り返した。

(3) 底泥中のS系悪臭物質

三角フラスコ(容1ℓ)に呑川の底泥22.93gを入れたのち、蒸留水50mlを加え、スターラーで攪拌する。ついで、N₂ポンベから流速20ml/secで、フラスコ内の水中にN₂ガスを送入、バブリングさせる。フラスコ外に流出するガス流から、ガスタイトシリンジ(1ml)で採取した試料ガスをガスクロマトグラフに注入、分析した。また、フラスコから流出するガス流は全量を積算流量計に通して通過ガス量を経時的に測定した。なお、バブリングガス中の悪臭物質濃度はS系物質について測定した。その際のガスクロマトグラフの分析条件は表-1の通りで、検出成分の定性、定量は標準物質による絶対検量線法¹⁾で行な

表-1 ガスクロマトグラフ分析条件

使用装置	柳本高感度ガスクロマトグラフ G180
検出器	FPD
分離カラム	PPE-5 ring 10%, on Shimalate TPA 30~60 mesh, ガラスカラム id 3mm, L 3m
カラム温度	70℃
注入口温度	130℃
検出器温度	150℃
キャリアーガス	He 1.0 kg/cm ² H ₂ 0.4 kg/cm ² Air 0.4 kg/cm ²
チャート速度	10 mm/min

った。また、本実験における測定装置の概要を図-2に示す。

上記の方法で測定した流出ガス中のS系物質濃度 (mg/l) と流出ガスの積算流量から、S系物質濃度の減衰曲線について回帰式を求め、これをもとに底泥中のS系物質量を算定する。

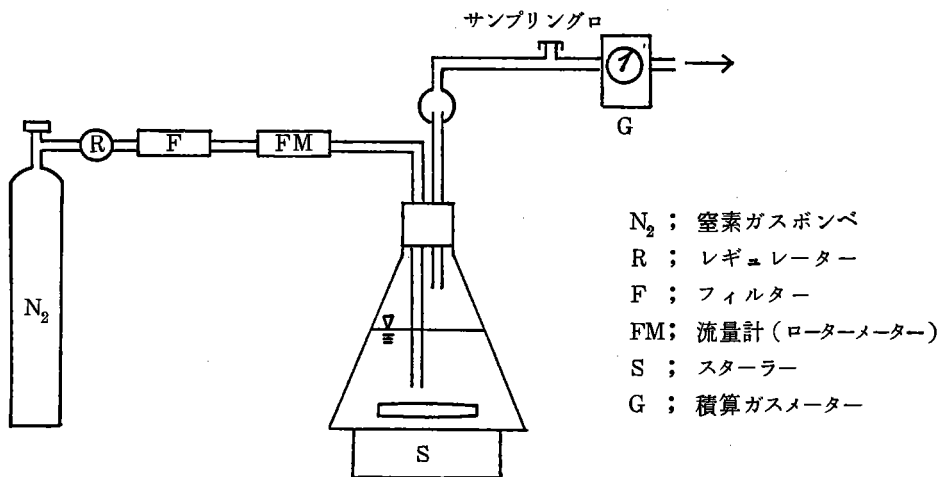


図-2 底泥中のS系悪臭物質の測定装置

(4) 底泥中のS系物質の除去

呑川においては採取した底泥 (ヘドロ) について、底泥層に接する川水中に空気を吹込み、水中の溶存酸素濃度を上昇させることによって、底泥から溶出、発生するS系悪臭物質量の減少効果を実験的にみるために、図-3に示す装置で実験を行った。すなわち、底泥の一定量 (77.64g) を入れたメスシリンダーに蒸留水 800 ml を加えたのち、メスシリンダーの上部を密栓する。

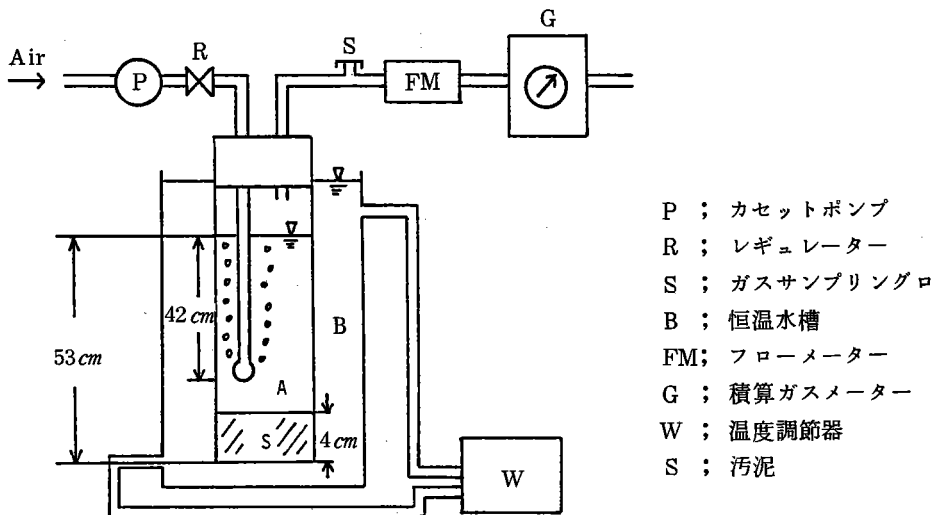
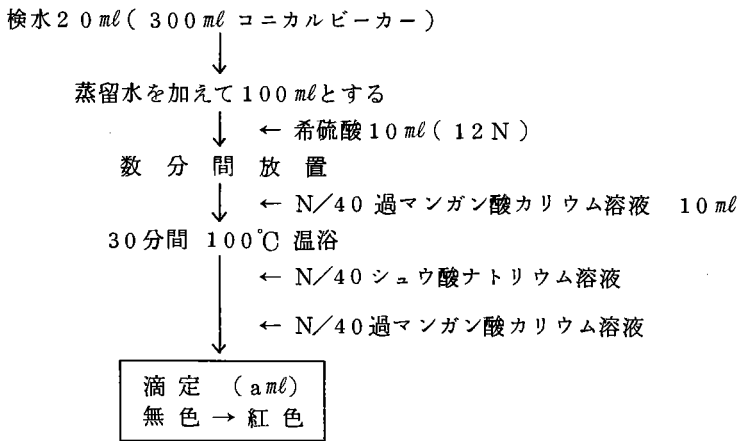


図-3 エアレーション実験装置

カセットポンプで一定流量の外気をシリンダー上部の密栓を通して送入し、汚水を曝気する。また、密栓に付けた他のパイプから流入する曝気後の空気は積算流量計につないで流量を計測する。なお、メスシリンダーは水槽内に入れ、水温調節器で温度を一定（20℃）に保持した。

上記の装置を12本用意し、一定時間隔でメスシリンダー内の水20mlを採取して、COD値の測定および底泥の色の変化の観察を行った。

CODの測定方法……採水した試料水のCODの測定は過マンガン酸カリウム法で、測定の手順は図-4に示す。



$$\text{COD (mg/l)} = (a - b) F \times \frac{1000}{\text{検水 ml}} \times 0.2$$

a ; 滴定量 (ml)

b ; 空試験による滴定量 (ml)

F ; N/40 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

図-4 過マンガン酸カリウムCOD測定法

3 実 験 結 果

(1) 底泥の含水率

呑川において採取した底泥（ヘドロ）の風乾物について、測定した含水率の値は表-2に示す通りで、含水率の平均は56.50%であった。

表-2 底 泥 の 含 水 率

試料 No	底泥重量 (g)	乾燥重量 (g)	含水率 (%)	平均 (%)
No 1	17.35	7.32	57.81	56.50
No 2	16.60	7.22	56.50	
No 3	15.62	7.00	55.19	

(2) 底泥中のS系悪臭物質

底泥を懸濁させた試料水中に N_2 ガスを吹込み、泥中から水中に溶出、気化したS系悪臭物質をGC法で分析した結果、硫化水素(H_2S)、硫化メチル($(CH_3)_2S$)のピークがガスクロマトグラフのチャート上に検出された。

しかし、各ピークについて定量したところ、硫化メチルのピークはトレース程度(0.0001ppm)であることから、ここでは硫化水素のみに注目して、発生量の測定を行った。

N_2 ガスの送気量(積算)と検出された H_2S ピークの記録例は図-5に示す通りで、これらの各ピークについて定量した結果は表-3に示す。また、通過ガス量(N_2 , ℓ)とフラスコ出口における H_2S 濃度(mg/ℓ)の関係プロットすると図-6の通りの曲線関係が認められる。この曲線について回帰式を最小自乗

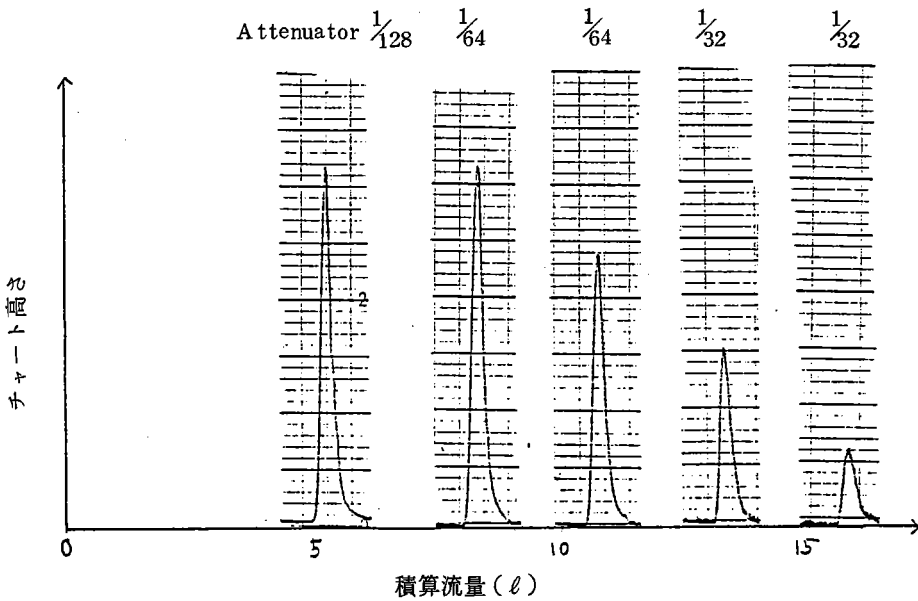


図-5 N_2 送気量と H_2S のピーク

表-3 N_2 送気量と出口ガス中の硫化水素濃度

積算流量 (ℓ)	0	5.8	8.0	10.5	13.0	15.5
H_2S 出口ガス濃度 ($\times 10^{-2} mg/\ell$)	—	14.53	6.28	4.43	1.17	0.36

法で求めると、

$$C = \exp(0.035 - 0.347q)$$

ただし、C: 出口ガス中の H_2S 濃度

q: 吹込み N_2 ガスの積算量 ℓ

ここでえられた回帰式を用いて、底泥中の硫化水素の絶対量Sを推算すると、

$$S = Cdq = \exp(0.035 - 0.347q) dq$$

$$= \frac{e^{0.035}}{0.347} = 2.98 \text{ mg}$$

前記(1)で測定した底泥の含水率から、乾燥ベースでの底泥中に存在する硫化水素の含量(重量%)を求めると、

$$\frac{2.98}{22.93 \times 56.50 \times \frac{1}{100} \times 10^3} \times 100 = 0.023 \%$$

すなわち、乾燥した底泥1g中には約2.3mgのS系悪臭物質(硫化水素)が存在することになる。

(3) 底泥中のS系悪臭物質のエアレーションによる除去

河川の底泥中に存在するS系悪臭物質は、底泥の嫌気分解によって生成し、水中へ溶出したのち気中への発散または底泥層内で気化により、ガスの泡となって水中から気中に発散し、周辺での悪臭苦情や金属腐食などの被害をもたらす。

そこで、底泥層の上部の水中の溶存酸素量を増やして、底泥の嫌気分解を防ぐとともに、水中に溶存するS系悪臭物質を強制的に気中に追い出すことによって、川水からの悪臭を防止する方法について検討した。すなわち、底泥の上層水を好気状態に維持することによって底泥の嫌気分解を防ぐことを目的とする。

底泥から溶出するS系悪臭物質および汚染物質質量変化の指標として、懸濁水のCOD値を経時的に測定した。その結果は表-4の通りで、送気した積算空気量とCOD値の変化をみると図-7の通りである。

表-4 空気の送気量とCOD値および底泥の状態

経過時間(hr)	積算流量(ℓ)	滴定量(ℓ)	COD(mg/ℓ)	底泥の状態
	0.0	0.98	7.62	
	5.0	1.30	11.70	
	15.0	1.56	13.44	
1	30.0	1.48	12.64	表層2~3mm程度白っぽくなる
	60.0	1.16	9.42	
2	100.0	1.38	11.63	
	200.0	1.20	9.83	表層4~5mm程度白っぽくなる
	300.0	1.16	9.42	
9	550.0	1.16	9.42	
	700.0	1.04	8.22	
20	1200.0	0.85	6.32	
24	1400.0	0.98	7.62	表層の色の変化は5mm程度

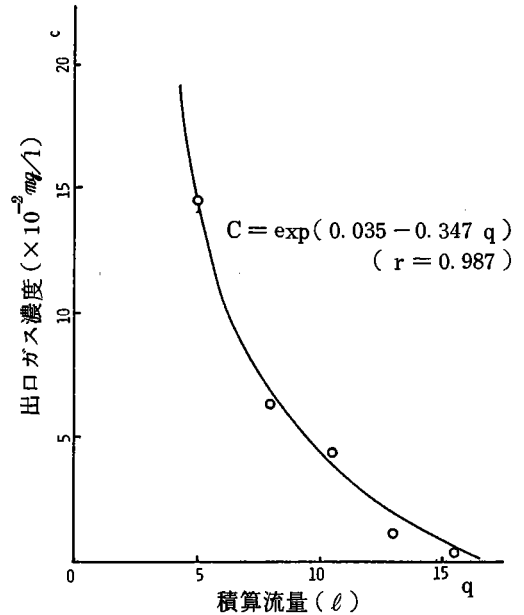


図-6 N₂ガスの積算流量と出口のH₂S濃度の関係

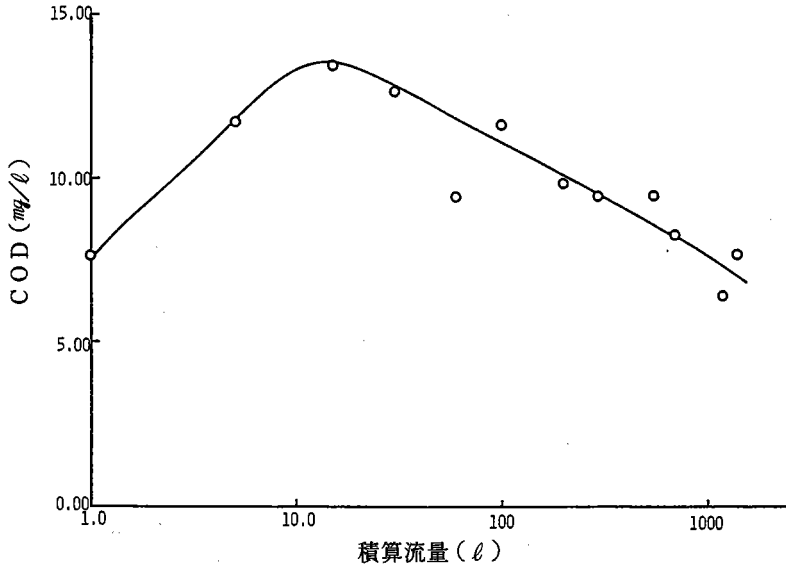


図-7 積算送気量とCOD値の関係

すなわち、底泥上層水中のCODは送気の開始から約10分間(送気量1ℓ/min)までは、送気した空気の泡による底泥のまき上げが激しく、泥中の存在するCOD物質の水中への溶出によって、COD値が上昇する。ついで、上層水中のS系悪臭物質等の有機物質は送入した空気の空泡中に取り込まれるか、あるいは好氣的分解によって除去されるために、上層水のCOD値がゆるやかに低下する。

底泥中の表層は有機物質の上層水中への溶出および好氣的分解によって黒色(または黒褐色)から次第に灰白色に変化する。

また、積算送気量が1200ℓ(汚泥1g当り15.5ℓ)を超えても上層水のCOD値は実験開始時の値(汚泥1g当り $9.8 \times 10^{-2} \text{mg}$)と同程度であり、呑川の底泥層(ヘドロ)は単純なる空気の曝気のみによって、完全に無機化するためには多量の送気量が必要となることを示している。さらに、上層水中の溶存酸素量は連続的な曝気により、常に過飽和に達していると考えられることから、上層水のCOD値の減少は曝気量(積算)よりも曝気時間が大きく関係するものとも考えられる。

底泥の上面、すなわち上層水と接触する部分では、底泥に含まれる有機物の好氣分解がかなり急速に進行し、その範囲は底泥の表面から約5mm程度とみられ、それたり下の泥層への分解の進行がきわめて困難であることが認められた。

以上のことから、実際に有機系汚泥の堆積している呑川では、上層水の曝気のみによって底泥層内での嫌氣分解の防止、あるいは底泥から溶出する有機物質の完全な好氣分解は容易でなく、底泥層の攪拌と曝気が必要と考えられた。

4 総 括

呑川で実際に採取した底泥について、泥中に含有するS系悪臭物質質量および空気吹き込み法(エヤレー

ション)による底泥層の無機化について実験的に検討した。その結果を要約するとつぎの通りである。

(1)呑川の底泥は風乾状態での含水率が56.50%を示した。

(2)呑川の底泥中には乾燥重量で1g当り23mgの硫化水素が存在することおよび微量な硫化メチルの存在が認められた。

(3)呑川の上層水を曝気すると底層の表層の厚さ約5mm程度は好気分解されるが、送気量を増しても分解が下層に及び難いこと、および底泥当り15.5ℓの曝気量でも上層水中に底泥1g当り 9.8×10^{-2} mgのCOD物質の溶出がみられ、底泥上層水の曝気(エアレーション)のみによる浄化は容易でないことが認められた。

第3章 植物精油によるアミン、アンモニアの除去

河川の底泥中には動物系の汚濁物や投棄物質が含まれ、それらの腐蝕分解によってアミン類やアンモニアなどのN系悪臭物質の発生により周辺での悪臭被害もみられる。前年度に行ったS系悪臭物質に対する植物精油の効果の検討から、植物精油がそれらの悪臭物質を吸収、除去するとともに、それらのもつ香気の感覚的中和（相殺）効果に秀れたものを示すことが明らかになった。

そこで、本年度ではアミン類やアンモニアについて植物精油の効果を実験的に検討し、腐敗した底泥から発生するN系悪臭の除去に植物精油を利用した悪臭中和剤（消臭剤）の応用とその効果を検討した。

1 実験方法

通常、植物精油を用いて悪臭ガスを処理する方法は、通気散布、噴霧混合、蒸散などの方法が採られている。本実験では、各精油による臭気成分の吸収能力の違いをみるために、悪臭ガス中に精油溶液を注入し、静置して、一定時間ごとのガス濃度の変化を測定する方法とした。

(1) 悪臭ガスの種類

本実験で用いた悪臭試料ガスは、動物系の腐敗で発生するN系物質のなかから、多くの悪臭事象での原因とされている次の物質とした。すなわちトリメチルアミン（TMA）、メチルアミン（MA）およびアンモニア（ NH_3 ）の3種類である。これらの悪臭物質の一般的性状を表-5¹⁾に示す。なお、表中には各物質の検知閾値²⁾をも示す。

表-5 悪臭物質の一般的性状

悪臭物質名	分子式 分子量	沸点 (°C)	気体比重 (空気=1)	水溶性	その他の 溶解性	においの 特徴	検知値 (ppb)
アンモニア	NH_3 17.0	-33.4	0.59	52g/100ml (20°C)	アルコール に易溶	アンモニア臭	4.68×10^4
トリメチル アミン	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 59.1	3.2 3.8	2.04	41ml/100g (25°C)	アルコール・ ニールに 可溶	魚類臭	0.21
メチルアミン	CH_3NH_2 31.1	-6.7	1.07	959ml/100g (25°C)	アルコール に可溶	アンモニア臭 魚類臭	21

(2) 植物精油の種類

実際に用いた植物精油は表-6に示す。

表-6(1) 植物精油の一般的性状

精油名(科名)	主産地	香気成分(含有率)	主な用途
アビエス油 (マツ科)	シベリア, 日本 (北海道)	酢酸ボルニル(30~40%), カン フェン, α ・ β -ピネン	トイレタリー, 石け ん香料
オークモス油 (サルオガセ科)	イタリア, フラン ス, ユーゴスラビ ア	α ・ β -ツヨシ(0.04%), ニベルニ ン酸(2~3%), ボルネオール, オルシ ノール誘導体	化粧品香料 (保留剤)
カナंगा油 (バンレイ科)	モルッカ諸島, ジ ャワ島	セスキテルペン, セスキテルペンア ルコールネロール	石けん香料, イラン イラン油の代用
シトロネラ油 (イネ科)	中国, ジャワ, グ ラテマラ, スリラ ンカ	d-シトロネラール, グラニオール, シトロネロール (ジャワ種で合計75~80%)	単離香料原料, メン トール, ヒドロキシ シトロネラールの合 成原料, 化粧品香料, 石けん香料
スイートオレンジ油 (ミカン科)	カリフォルニア, フロリダ, スペイ ン	d-リモネン(90%以上), シトラ ール, C ₁₀ , C ₈ , C ₉ , C ₁₂ アルデヒ ド, 酸, エステル類	食品香料, 化粧品用 香料

表-6(2) 植物精油の一般的性状

精油名(科名)	主産地	香気成分(含有率)	主な用途
セダーウッド油 (ヒノキ科)	北アメリカ	セドロール(3~14%), セドレン (80%)	トイレタリー香料, 化粧品香料, 合成香 料原料
ゼラニウム油 (フウロウソウ科)	南フランス, レユ ニオン島, 日本	グラニオール(30~60%), シト ロネロール(20~40%), それら のギ酸エステル	高級化粧品香料
テレピン油 (マツ科)	北アメリカ, ソ連, インド	ピネン(α 体50%, β 体25~35 %)	合成香料の出発原料
パイン油(松根油) (マツ科)	北アメリカ	ターピネオール(50~60%), フェンキルアルコールボルネオール	選鉦剤
ベチバー油 (イネ科)	インドネシア, ハ イチ, レユニオン 島	ベチパロール(60%以上), ベチボ ン(15~27%), ベチベン	化粧品香料 (保留剤) 石けん香料

表-6(3) 植物精油の一般的性状

精油名(科名)	主産地	香気成分(含有率)	主な用途
ペパーミントM油 (シソ科)	北アメリカ, フランス, ソ連, ブルガリア	ℓ-メントール(45~60%), メンチルエステル類(3~10%), メントン(15~25%), メントフラン	食品香料, 化粧品香料(コロン類), 医薬用香料, 歯磨用香料
ベルガモット油 (ミカン科)	イタリア(シシリー島), デニア, モロッコ	酢酸リナリル(38~44%), リナロール(20~30%), アンストラニル酸メチル, リモネン	石けん香料, 化粧品香料(オーデ・コロンなど)
ラバンジン油 (シソ科)	南フランス	リナロール(44%), 酢酸リナリル(20%), カンファー, シネオール, ボルネオール	石けん香料
ラベンダー油 (シソ科)	フランス, ソ連, ブルガリア	酢酸リナリル(35~55%), リナロール(15~20%), 3-オクタノン, ラバンジュロール	化粧品香料, 化粧品香料(オーデ・コロン)
レモン油 (ミカン科)	カリフォルニア, フロリダ, イタリア	α-リモネン(90%), シトラール, リナロール, オクタナール	食品香料, トイレタリー, 化粧品香料

表-6(4) 植物精油の一般的性状

精油名(科名)	主産地	香気成分(含有率)	主な用途
ローズ油(ばら油) (バラ科)	ブルガリア, モロッコ, フランス	ℓ-シトロネロール, ゲランオール, ネロール, フェネチルアルコール, ローズオキサイド	化粧品香料, 食品香料, タバコ香料
カシア(桂皮)油 (クスノキ科)	中国, インドネシア, ベトナム	シンナミックアルデヒド(85~95%), 酢酸シンナミル, 桂皮酸	石けん香料, 菓子, 飲料用香料
シンナモン(セイロンシンナモン)油 (クスノキ科)	スリランカ, マダガスカル, セイシェル諸島	シンナミックアルデヒド(60~75%), オイゲノール, ピネン	食品, 菓子類, 飲料用香料, 化粧品香料, 医薬用(うがい薬)
スターアニス油 (モクレン科)	中国南部, ベトナム	アネトール(85~90%)	アネトール原料, 歯磨香料
ナツメグ油 (ニクズク科)	インドネシア, 西インド諸島	ピネン, カンフェン, ジペンテン, リナロール, ボルネオール, ミリスチン	果実の仮種皮を乾燥したものをメースといい, さらに高級な香辛料である

表-6(5) 植物精油の一般的性状

精油名(科名)	主産地	香気成分(含有率)	主な用途
ペパーミント油 (シソ科)	北アメリカ, インド, ポーランド	ℓ-メントール(主成分), メンチルエステル類, メントン, メントフラン	食品香料, 化粧品香料(コロソール類), 医薬用香料, 歯磨用香料
ひのき油 (ヒノキ科)	日本	テルペン(40%), テルペンアルコール(20.5%), セスキテルペンおよびセスキテルペンアルコール(30%)	保留剤, 殺虫剤
パインニードル油 (マツ科)		ビネン, リモネン, カンフェン, セスキテルペン, セスキテルペンアルコール	医薬, 塗料, 選鉱用起泡剤などの製造原料
ベチグレン油 (ミカン科)	南アメリカ	ℓ-リナロール, リナリルアセテート, α-ターピネオール, ジペンテン	オーデ・コロソール, 石けん香料
ライム油 (ミカン科)	アフリカ, 北アメリカ	α-ピネン, α-テルピネオール, ネロール, リモネン	食品香料

(3) 実験操作

①濃度分析

悪臭の試料ガスとしてNH₃(濃度約0.25%), TMA(濃度約5%), またはMA(濃度約2.5%)をプラスチックバッグ(ポリエステル製; 容量1ℓ)に封入する。次に精油と精油を可溶化させるための非イオン系の界面活性剤トリトンX-100を体積比100:1の割合で十分に混合した精油溶液を調整した。悪臭試料ガスを封入したプラスチックバッグに精油溶液を注射器を用いて注入する。NH₃には精油溶液0.5mlを注入, TMAには5ml, MAには1ml注入した。精油溶液を注入してから一定時間ごとにプラスチックバッグ中のガス(1.0ml)をGC分析し, ガス濃度を測定した。サンプル採取時間は精油注入前および精油注入後1, 3, 6および9時間後とした。なお, GC分析における定量は絶対検量線法を用いた。

②感覚測定

臭気強度が3~4となるように悪臭ガスの濃度を調整した後, におい袋(容量約3ℓ)に分注した。ただし, 臭気強度に対する悪臭ガスの濃度の推定値を表-7に示す。ついで精油溶液1μℓをマイクロシリンジで

表-7 臭気強度に対する各物質濃度(ppm)の推定値¹⁾²⁾

臭気強度 悪臭物質名	3	3.5	4
トリメチルアミン (TMA)	4.6×10^{-2}	1.7×10^{-1}	6.0×10^{-1}
メチルアミン (MA)	8.7×10^{-2}	2.6×10^{-1}	7.9×10^{-1}
アンモニア (NH ₃)	2.3	4.6	9.2

注入し、8～10時間放置したのち、被験者の嗅ぎ分けテストに供した。この場合、比較のために活性炭でろ過した空気のみを封入したにおい袋に各精油1 μl を注入したものについても嗅ぎ分けさせた。嗅ぎ分けテストに用いた尺度およびにおい質の表示については後述する。

(4) ブランクテスト

実験では、精油の可溶化のために界面活性剤トリトンX-100を少量($\frac{1}{100}$ vol)添加したが、この界面活性剤自体による悪臭ガスの吸収が考えるために、ブランクテストを実施した。すなわち、各悪臭試料を封入したプラスチックバッグに界面活性剤トリトンX-100のみを注入する。NH₃では5 μl 、TMAでは50 μl 、MAでは10 μl を注入し、前述と同じ条件で分析を行った。

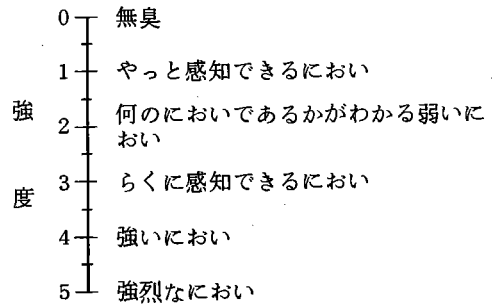
(5) 分析機器と使用条件

本実験における試料バッグ内のTMA、MAおよびNH₃の濃度測定には、ガスクロマトグラフ(柳本製、YANACO G-2800 アルカリ熱イオン系検出器)を使用した。分析条件は下記の通りである。

① TMAおよびMA濃度測定

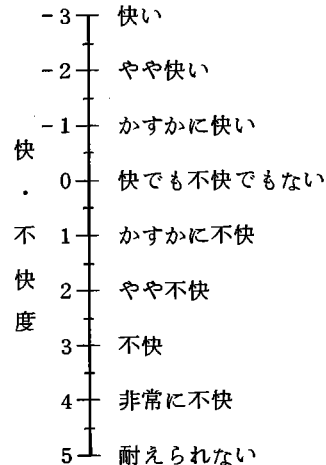
i) 分離カラム; PEG 6000 + KOH 20+3% on Chromosorb W AW-DMCS 60~80 mesh, $3\phi \times 2.5$ m ガラス

- ii) 水素圧力; 1.0 kg/cm²
- iii) 空気圧力; 1.0 kg/cm²
- iv) キャリアガス(He)圧力; 1.4 kg/cm²
- v) 検出器; アルカリ熱イオン化検出器(FTD)
- vi) カラム温度; 70°C
- vii) 注入口温度; 150°C
- viii) 検出器温度; 250°C



② NH₃濃度測定

- i) カラム; Chromosorb 103
60~80 mesh, $3\phi \times 2.5$ m ガラス
- ii) 水素圧力; 1.0 kg/cm²
- iii) 空気圧力; 1.0 kg/cm²
- iv) キャリアガス(He + CH₄ 1%); 1.6 kg/cm²
- v) 検出器; アルカリ熱イオン化検出器(FTD)
- vi) カラム温度; 130°C
- vii) 注入口温度; 160°C
- viii) 検出器温度; 160°C



悪臭ガスと精油の混合による臭気感覚量の変化をみた感覚測定において使用した評価尺度を図-8に示す。臭気強度は、環境庁告示²⁾の6段階臭気強度表示法で

図-8 感覚測定に用いた尺度

快・不快度については、9段階快・不快度表示法である。においの質については、西田³⁾ によるにおいの表現一覧表を参考にして表-8に示すものを呈示し、適当なものを選ばせた。感覚測定では、1回の試験について4~5人の被験者を用いた。年齢は22~25歳で、性別の構成は男である。被験者の選定基準は、特別の訓練を行わない一般人と、嗅覚異常者、風邪など生理的条件の不都合な者は除いた。

表-8 においの質を表現することば

廃物	1.ゴミ臭 2.どぶ臭 3.下水臭 4.糞臭 5.かび臭 6.排気ガス(車) 7.排ガス臭(プラスチック類) 8.ゴミ焼臭 9.こげ臭 10.刺激臭
生活用品	11.ゴミ臭 12.石けん 13.石油臭 14.ペンキ 15.金属様 16.タバコ臭 17.新しい本の臭 18.インク, 19.練りはみがき 20.皮革臭 21.プラスチック臭 22.蚊取り線香 23.靴下の臭い 24.ワックスのにおい
薬品	25.クレゾール 26.メントール 27.ナフタリン 28.酢酸 29.樟脳 30.エーテル 31.硫化水素臭 32.アンモニア 33.ホルマリン 34.石炭酸 35.消毒薬 36.アルコール 37.アミン 38.クロロホルム 39.ピリジン
果実	40.オレンジ 41.レモン 42.メロン 43.パイナップル 44.りんご 45.バナナ 46.もも 47.ビワ 48.ブドウ 49.イチジク 50.なし
香料 香辛料	51.ニンニク 52.ニッケ 53.ハッカ 54.カレー 55.七味とうがらし 56.わさび 57.からし 58.しょう油 59.ソース 60.薬味臭 61.バニラ 62.ライム 63.ジャコウ 64.センコウ 65.こしょう
その他の食品	66.のり臭 67.つけもの臭 68.乾物臭 69.バター 70.コーヒー 71.酢 72.焼パン 73.タバコ 74.酒 75.みそ 76.玉ネギ 77.するめ 78.新しいパン
動物臭	79.動物臭 80.魚臭 81.血なま臭い 82.肉汁様 83.汗様 84.タマゴの腐敗臭 85.生臭い 86.酸敗臭 87.スカンク臭
花草木臭	88.バラ香 89.ユリ 90.木蓮 91.きんもくせい 92.ジャスミン 93.松ヤニ 94.ネギ 95.ミツバ 96.パセリ 97.木材 98.ピーマン 99.セリ 100.青葉 101.シソ 102.フキ 103.ギンナン 104.キャベツ 105.海藻 106.シクラメン 107.アーモンド香 108.ヒアシンス香 109.スマイレ香

2 結果と考察

本実験では合計25種類の植物精油を用い、そのうち比較的除去効果の優れた結果を示したものについて考察を加えることとした。

なお、被験者を用いた感覚測定で得られた感覚量(強度, 快・不快度)のデータは、各被験者の平均値で示し、においの質は最も解答の多かった表現で代表させた。

また、処理ガス濃度の経時変化の結果から残留率の経時変化を求め、吸収が飽和状態に達したとみられる精油注入から9時間後の精油溶液単位苔積当たりの悪臭物質の吸着重量も求めて、効果の比較を行った。

除去率および残留率は次式で算出した。

$$E = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

$$R = C / C_0 \times 100$$

E ; 除去率 (%)

S ; 残留率 (%)

C₀ ; 初期濃度 (ppm)

C ; 経済的に測定された濃度 (ppm)

(1) TMAに対する吸収効果

各精油によるTMAの9時間後の飽和吸着量を求め、その結果を表-9に示す。その結果、飽和吸着量

表-9 精油溶液 1 ml 当たりの悪臭ガス飽和吸着量

(吸着mg/ml精油)

精油名	トリメチルアミン (TMA)	メチルアミン (MA)	アンモニア (NH ₃)
ペパーミント油	6.49	21.19	0.92
アビエス油	2.67	11.83	0.83
カナソガ油	3.92	16.99	0.56
スイートオレンジ油	4.63	15.02	0.54
スタラニス油	4.41	16.96	0.88
シダーウッド	4.63	15.48	0.94
パイン油	4.37	13.67	0.86
ローズ油	2.38	16.00	0.86
シナモン油	9.75	29.18	0.60
ナツメグ油	5.12	18.07	0.51
テレピン油	4.65	19.65	0.50
ペパーミントM油	3.85	24.12	0.80
ラバソジン油	6.87	23.76	1.06
カシア油	3.59	30.03	36.09
ゲラニウム油	4.63	28.36	7.39
ひのき油	4.77	16.33	0.49
ラベンダー油	3.94	23.63	1.12
レモン油	2.69	23.76	0.52
ベルガモト油	6.14	22.84	0.96
パインニードル油	1.60	13.28	0.50
オークモス油	5.40	21.65	0.92
ベチバ油	6.14	27.83	9.26
シトロネラ油	6.87	29.41	15.52
ペチグレン油	5.71	21.92	1.09
ライム油	5.22	14.49	0.90

の最も大きいものはシナモン油(約10mg/ml精油)であり、ペパーミント油、ラバンジン油、ベルガモト油およびシトロネラ油はほぼ6.5mg/ml-精油前後の値を示している。その他の精油では1.6mg/ml-精油ないし5.7mg/ml-精油の間に分布している。それらのなかから比較的TMAの除去効果の優れた結果を示したものを挙げると次の7種類である。()内は9時間後の精油溶液1ml当たりのTMA吸着mgの値である。

- ①シナモン油(9.75)
- ②シトロネラ油(6.87)
- ③ラバンジン油(6.87)
- ④ペパーミント油(6.49)
- ⑤ベルガモト油(6.14)
- ⑥ペチグレン油(5.71)
- ⑦ライム油(5.22)

次に、これらの7種類の精油および界面活性剤(トリトンX-100)についてバッグ内のTMA濃度の残留率の経時変化を図9~11に示す。すなわち、7種類の精油のいずれについても精油注入後ほぼ1時間で、TMAの吸収は飽和状態に達しており、以後の吸収はわずかであることが認められる。

(2) MAに対する吸収効果

各精油によるMAの9時間後の飽和吸着量を求め、その結果を表-9に示す。飽和吸着量の最も大きいものはカンシア油(30.03mg/ml-精油)であり、ついでシトロネラ油、シナモン油、ゲラニウム油およびペチパー油が30mg/ml-精油近くの値を示し、これら5種類がMAをよく吸収することが認められる。次に、これらの精油の処理によるバッグ内のMA濃度の残留率の経時変化を図-12, 13に示す。ペチパー

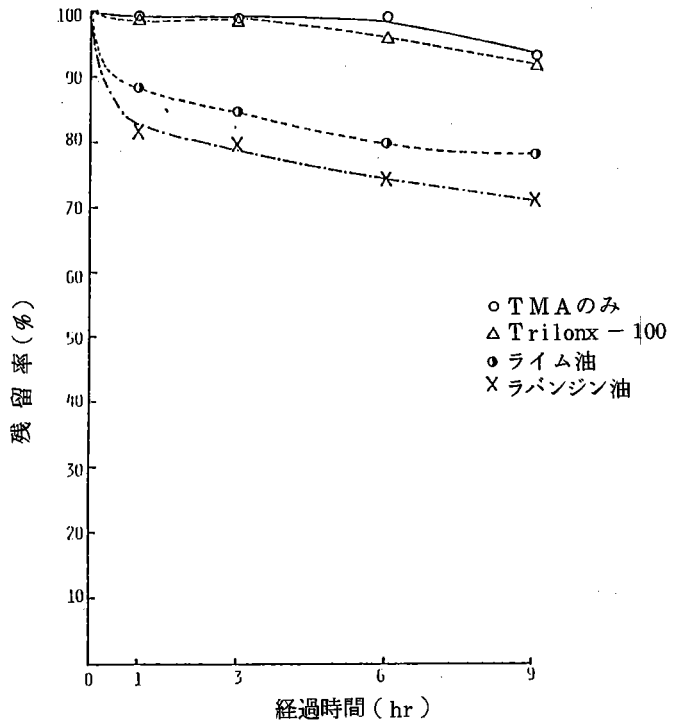


図-9 精油溶液によるTMAの経時変化 (5ml)

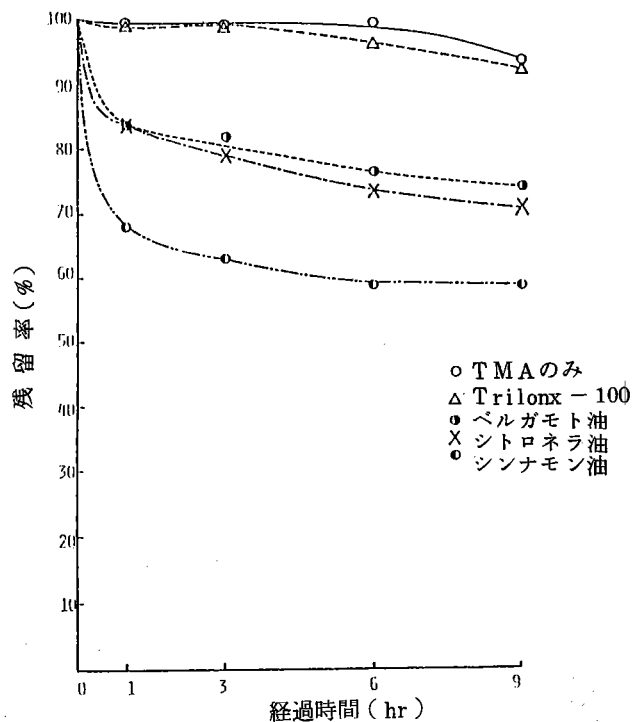


図-10 精油溶液によるTMAの経時変化 (5ml)

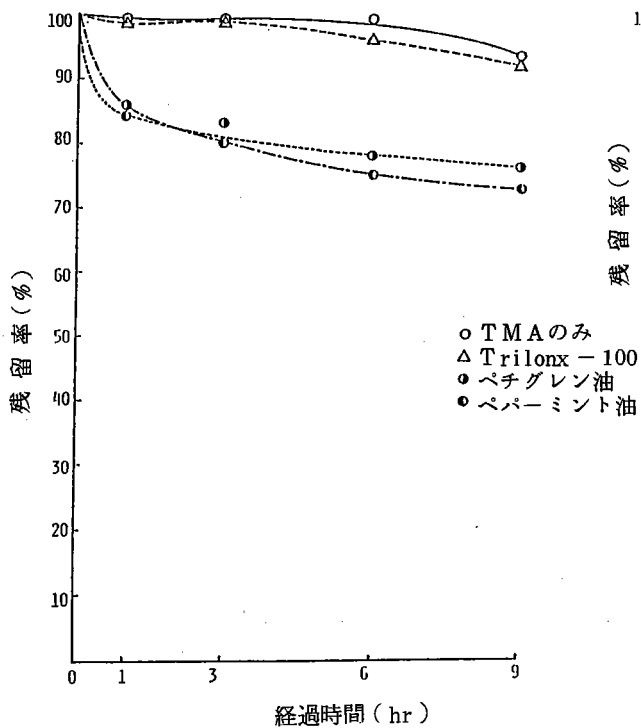


図-1 1 精油溶液によるTMAの経時変化 (5 ml)

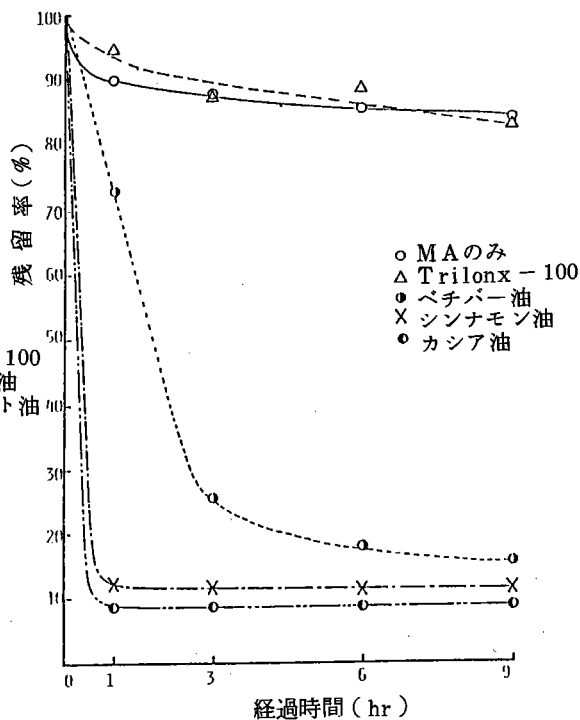


図-1 2 精油溶液によるMAの経時変化 (1.0 ml)

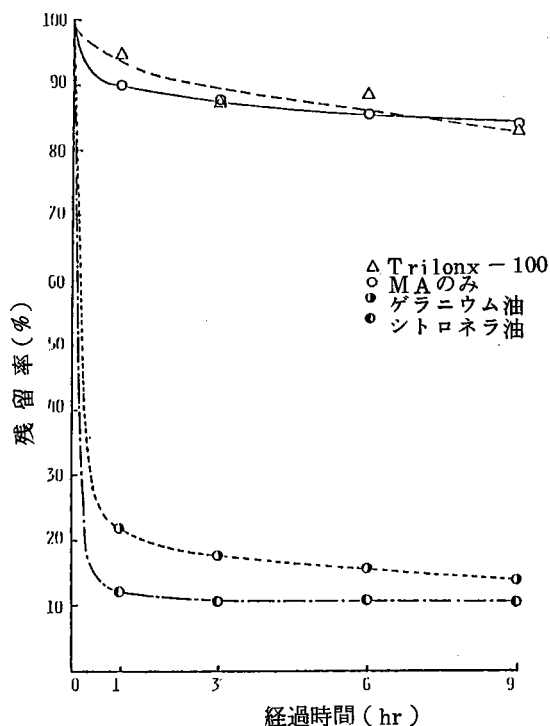


図-1 3 精油溶液によるMAの経時変化 (1.0 ml)

油を除く4種類の精油を用いた場合、いずれも1時間までにMA濃度が急激に低下し、その後はほとんど落ちない。それに対してペチパー油の場合、MA濃度は急激に低下するもののその勾配は他の4種類の精油の場合ほど急でなく、吸収がほぼ飽和状態に達したと思われるのは6時間後である。

(3) NH₃に対する吸収効果

各精油によるNH₃の9時間後の飽和吸着量を求め、その結果を表-9に示す。9時間後の飽和吸着量の最も大きいものはカンシア油(36.09 mg/ml-精油)であり、シトロネラ油(15.52 mg/ml-精油)、ペチパー油(9.26 mg/ml-精油)およびゲラニウム油(7.39 mg/ml-精油)が比較的NH₃をよく吸収している。他の精油においては1 mg/ml-精油前後あるいはそれ以下

であった。ついで上記の4種類の精油の処理によるNH₃残留率の経時変化を図-14, 15に示す。カンシア油で処理した場合、他の3精油と異なり、3時間後以降も次第に濃度が低下することが認められる。

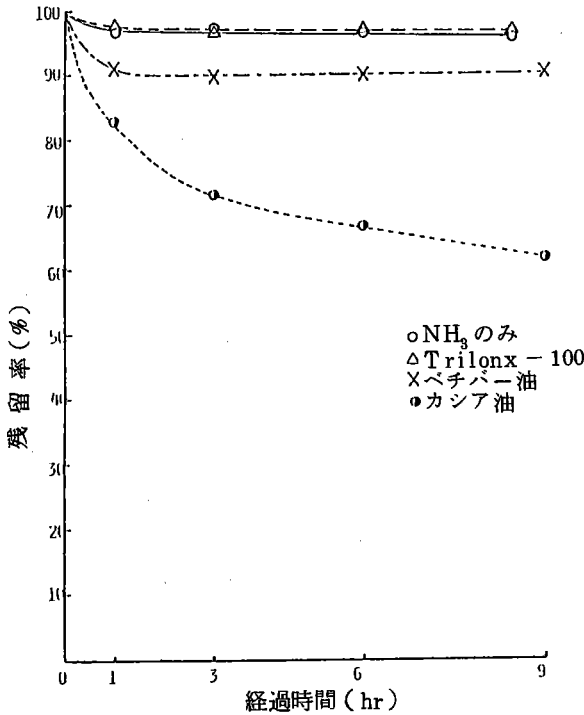


図-14 精油溶液によるNH₃の経時変化 (0.02ml)

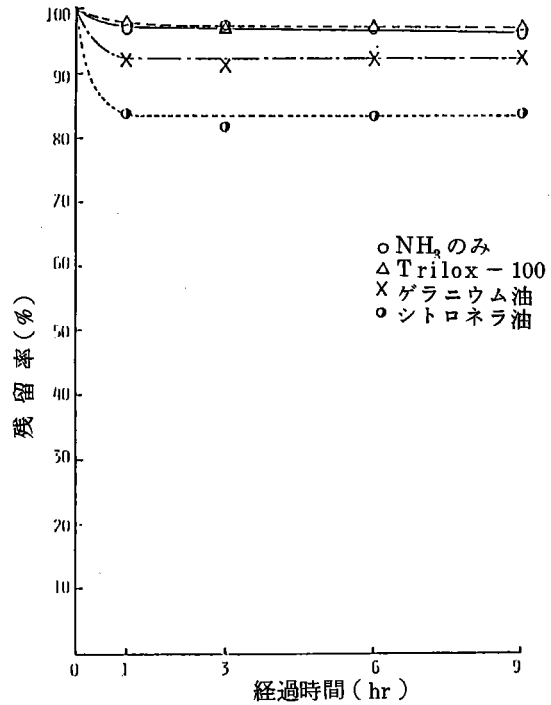


図-15 精油溶液によるNH₃の経時変化 (0.02ml)

(4) TMA, MA, NH₃に対する中和・相殺効果

TMA, MAおよびNH₃の一定濃度の試料ガスに各精油を添加した後の感覚量の変化を測定した結果を表-10~29に示す。すなわち、悪臭ガスのほとんどの組み合わせにおいて精油の添加後の臭気強度は若干増加している。例えば、TMAに対するシナモン油やNH₃に対するゲラニウム油の場合である。これらはいずれも添加した精油の臭気強度が割合に大きいため相殺効果が顕著に現れなかったものと考えられる。一方、処理後の臭気強度が若干低下を示したものはMAに対するゲラニウム油があり、これらは精油による臭気の中和効果とみられる。

次に、不快度についてみると以下の通りである。TMAに対するラバンジン油、MAに対するカシア油の場合が特徴的である。すなわち、前者では臭気強度は増大するが、不快度が低下しており、臭気のマスキング効果と考えられる。しかし、後者では、臭気強度が増大するだけでなく、不快度も増大している。また、においの質も処理前のガスと精油で感じられたにおいの質のいずれもが処理後においても感じられている。すなわち、MAの刺激臭およびカシア油のニッケの香りの両者が混合後に知覚されており、カシア油によるMAの処理においては、両者のにおい質が独立的となっている。しかしながら、前述のように、カシア油のMA吸収効果は今回用いた25種類の精油のなかで最も大きい。このように、ある精油によるN

表-10 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ペパーミント油	処理ガス
臭気強度	3.6	4.4	4.5
快・不快度	3.1	0.9	0.8
においの質	ゴミ臭 魚臭	ハッカ	ハッカ

表-11 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	シナモン油	処理ガス
臭気強度	3.6	3.9	3.8
快・不快度	3.1	1.1	1.4
においの質	ゴミ臭 魚臭	シナモン ニッケ	シナモン ニッケ

表-12 トリメチルアミンの精油精理における感覚測定結果

	試料ガス	ラバンジン油	処理ガス
臭気強度	3.6	3.8	4.3
快・不快度	3.1	1.0	1.9
においの質	ゴミ臭 魚臭	樟脳 メントール スギ 刺激臭	メントール ジトニック (テルペン系) ハッカ

表-13 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	カンア油	処理ガス
臭気強度	3.6	3.8	3.8
快・不快度	3.1	0.6	0.9
においの質	ゴミ臭 魚臭	ニッケ シナモン	ニッケ シナモン

表-14 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ゲラニウム油	処理ガス
臭気強度	3.6	4.0	4.2
快・不快度	3.1	2.1	1.8
においの質	ゴミ臭 魚臭	さんもく せい 石けん	さんもく せい スギ

表-15 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ベルガモト油	処理ガス
臭気強度	3.6	3.5	3.7
快・不快度	3.1	1.4	1.5
においの質	ゴミ臭 魚臭	オーデコ ロン 松ヤニ	オーデコ ロン スギ 水 蓮

表一16 トリメチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	シトロネラ油	処理ガス
臭気強度	3.6	3.8	4.2
快・不快度	3.1	1.7	1.9
においの質	ゴミ臭 魚臭	ジャスミン 香料 松ヤニ	ジャスミン ニッカ 松ヤニ

表一17 アンモニアの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ペパーミ ント油	処理ガス
臭気強度	2.8	4.4	4.3
快・不快度	1.3	0.9	1.3
においの質	アンモニア 下水臭	ハッカ	ハッカ

表一18 アンモニアの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	シナモン油	処理ガス
臭気強度	2.8	3.9	3.6
快・不快度	1.3	1.1	1.7
においの質	アンモニア 下水臭	シナモン	ニッケ シナモン

表一19 アンモニアの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ラバンジン油	処理ガス
臭気強度	2.8	3.8	3.6
快・不快度	1.3	1.0	1.9
においの質	アンモニア 下水臭	樟脳 メントール スギ 刺激臭	化粧品

表一20 アンモニアの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	カンシア油	処理ガス
臭気強度	2.8	3.8	3.5
快・不快度	1.3	0.6	1.5
においの質	アンモニア 下水臭	ニッケ シナモン	ニッケ

表一21 アンモニアの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ゲラニウム油	処理ガス
臭気強度	2.8	4.0	3.6
快・不快度	1.3	2.1	1.4
においの質	アンモニア 下水臭	化粧品 きんもく せい 石けん	ジャスミン 男性化粧品

表-22 アンモニアの精油処理における
感覚測定結果

	試料ガス	ペーパー油	処理ガス
臭気強度	2.8	4.0	3.3
快・不快度	1.3	2.3	1.3
においの質	アンモニア 下水臭	松ヤニ 木材 男性化粧品	床の間の 板 かび臭 刺激臭

表-23 アンモニアの精油処理における
感覚測定結果

	試料ガス	シトロネラ油	処理ガス
臭気強度	2.8	3.8	3.6
快・不快度	1.3	1.7	1.6
においの質	アンモニア 下水臭	ジャスミン 松ヤニ	オーデコ ロン メントール さんもく せい

表-24 メチルアミンの精油処理におけ
る感覚測定結果

	試料ガス	ペパーミ ント油	処理ガス
臭気強度	3.8	4.4	4.1
快・不快度	3.1	0.9	0.9
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	ハッカ	ハッカ メントール

表-25 メチルアミンの精油処理におけ
る感覚測定結果

	試料ガス	シナモン油	処理ガス
臭気強度	3.8	3.9	4.2
快・不快度	3.1	1.1	2.4
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	シナモン ニッケ	シナモン ニッケ

表-26 メチルアミンの精油処理におけ
る感覚測定結果

	試料ガス	カシア油	処理ガス
臭気強度	3.8	3.8	4.6
快・不快度	3.1	0.6	3.9
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	ニッケ シナモン	刺激臭 ニッケ みかんが 腐ったに おい

表-27 メチルアミンの精油処理におけ
る感覚測定結果

	試料ガス	セラニウム油	処理ガス
臭気強度	3.8	4.0	3.6
快・不快度	3.1	2.1	1.6
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	さんもく せい 石けん	ヘアーリ キッド トイレの 芳香剤 刺激臭

表-28 メチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	ペチパー油	処理ガス
臭気強度	3.8	4.0	3.9
快・不快度	3.1	2.3	2.3
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	松ヤニ 木材 男性化粧品	刺激臭 ナフタレン クレゾール かび臭

表-29 メチルアミンの精油処理における感覚測定結果

	試料ガス	シトロネラ油	処理ガス
臭気強度	3.8	3.8	4.1
快・不快度	3.1	1.7	2.3
においの質	刺激臭 アンモニア ゴミ臭 生臭い	ジャスミン 松ヤニ	刺激臭 スギ きんもく せい

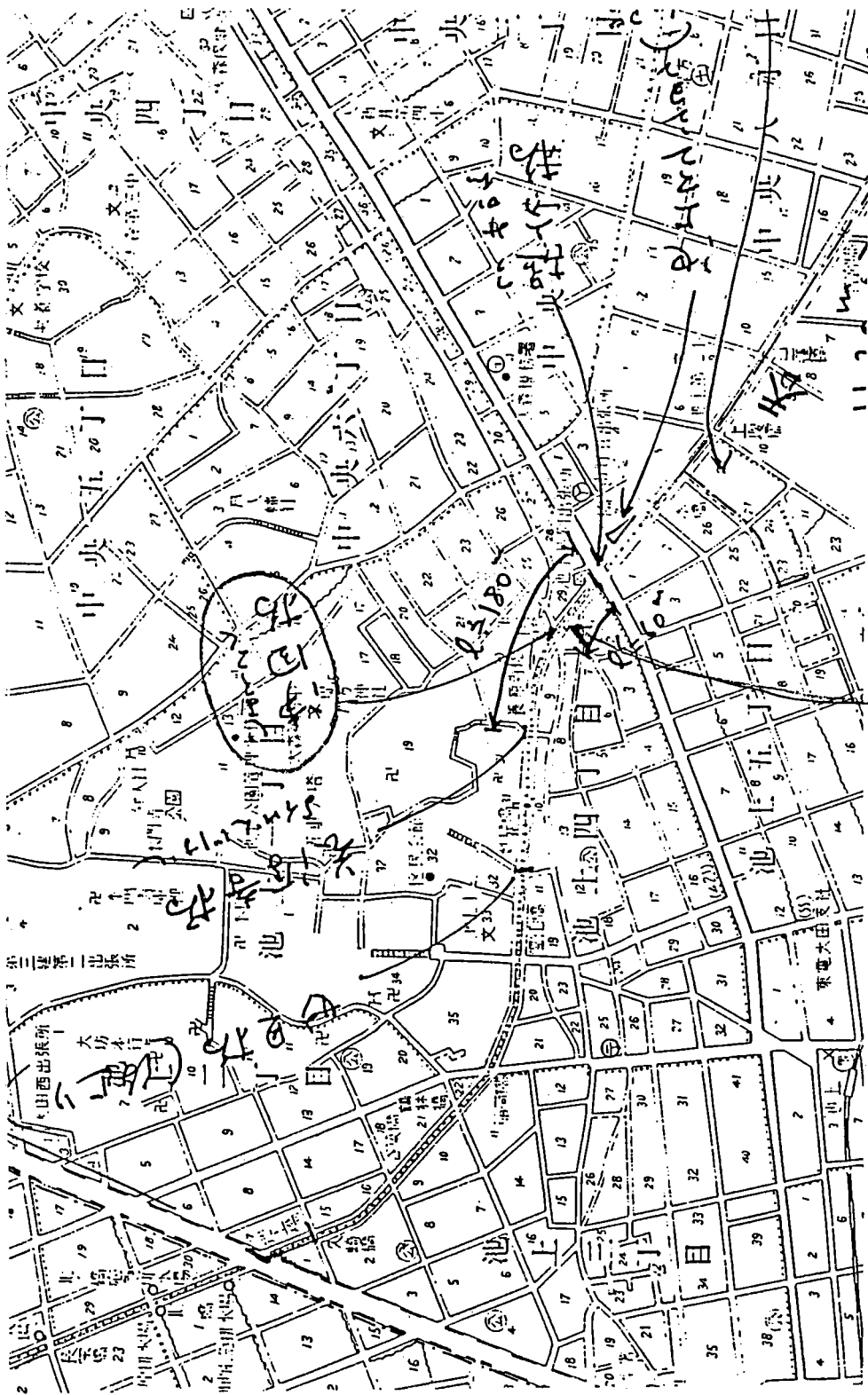
系悪臭物質の臭気に対する感覚的中和効果の優劣が、その精油の吸収効果の傾向とは必ずしも一致しないことが認められた。

先述のようにMAに対するカシア油の場合およびNH₃に対して使用したすべての精油の場合を除くと処理前より処理後に不快度が低下している。表-10~29でみられるように処理前のガスのにおいの質が精油を添加した後は精油のにおい質に変わる場合が多いことから、精油によるN系悪臭に対するマスキング効果には顕著なものがあると認められる。なお、今回の場合には添加した精油量が多く、それらの呈する強度、快・不快度が大きい値を示したために、悪臭ガスの混合後の感覚量の変化に中和・相殺効果が顕著にみられなかったものと考えられ、この点についてはさらに精油添加量を減らすなどの実験的検討が必要である。

3 総括

本実験ではN系悪臭物質に対する植物精油の効果を吸収除去および感覚的相殺の点から実験的に検討した。すなわち、吸収除去効果については悪臭ガスを封入したバッグに精油を注入し、一定時間ごとのガス濃度を測定した。一方、感覚的な相殺効果については臭気強度が3~4となるように調整した悪臭ガスに精油を添加したのち、被験者に判定させた。以上の結果を要約すると次の通りである。

- 1) TMAの吸収効果が比較的優れている精油はシンナモン油、シトロネラ油、ラバンジン油、ペパーミント油、ベルガモト油、ペチグレン油およびライム油であった。
- 2) MAの吸収効果が比較的優れている精油はカシア油、シトロネラ油、シンナモン油、ゲラニウム油およびペチパー油であった。
- 3) NH₃の吸収効果が比較的優れている精油はカシア油、シトロネラ油、ペチパー油およびゲラニウム油であった。
- 4) NH₃とすべての精油およびMAとカシア油の場合を除き、精油によるN系悪臭物質の臭気に対するマスキング効果には顕著なもの認められた。
- 5) カシア油のMAに対する効果から、ある悪臭に優れた吸収効果をもつ精油であっても臭気感覚的中和効果は顕著でない場合のあることが認められた。



実験場所

圖-16 消臭劑実験場所

第4章 呑川における消臭剤の散布による悪臭除去効果の測定

昭和60年度および61年度の研究において実施した植物精油によるS系およびN系悪臭物質の除去と臭気感覚量の軽減効果に顕著な成績がみられたことから、実際に汚染した川水中から発散する悪臭による被害が発生している呑川の悪臭現場において、植物精油を主剤とする消臭剤の散布実験を行ない、その効果を検討した。

1 実施場所および日時

(1) 実施場所

東京都太田区池上四丁目、呑川、浄国橋東端地点で、消臭剤の散布場所と散布の様子は図-16および図-17に示す。

(2) 実施日時

昭和61年6月19日(木), PM
2:00~PM3:30, 天候;晴,
気温27°C, 湿度;82%

2 実験方法

実験は消臭剤の散布効果をみるために、まず、川の水面から発散している臭気試料を採取して、バックグラウンドを測定した。ついで、消臭剤を散布

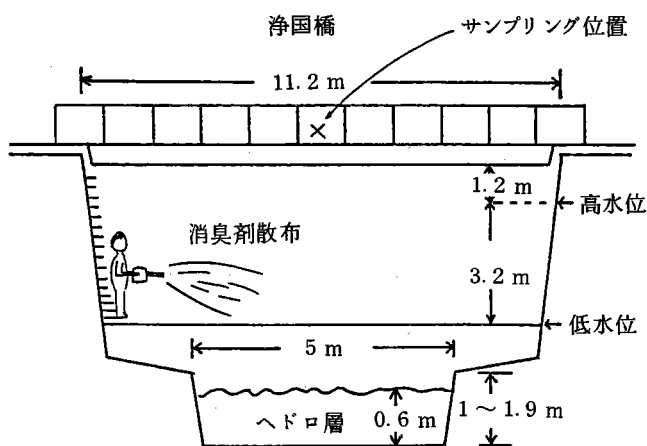


図-17 消臭剤実験の様子

し、一定時間後に、浄国橋上で、採取した試料空气の臭気濃度、臭気強度を測定して、散布の効果を判定した。

(1) 消臭剤散布前の臭気

実験当日は浄国橋上においては、水中から発散するドブ臭および硫化水素臭が明らかに認知できる状態であったが、実験的には河川の流が殆んどない状態であったことから、消臭剤の効果をより明確にすることおよび川水中からの臭気発散が著るしい場合を検討するために、実験地点の底沼(ヘドロ)を攪拌して臭気の発生を促した。すなわち、浄国橋東側に取り付けられている猿梯子を伝って川の水面近くに立ち、木の棒で河底に堆積している汚泥(ヘドロ)を約5分間攪拌した。川水中から発散した臭気が周辺に一樣になった後、浄国橋の中央部の橋床面の高さで、被検空气10ℓをカセットポンプ(4ℓ/min)でプラスチックバッグ(ポリエステル製)に採取し、消臭剤散布前の臭気試料とした。

(2) 消臭剤の散布

呑川の水面から発散する臭気のバックグラウンド試料を採取したのち、水面近くに、消臭剤を散布した。通常、屋外の臭気発生源にたいする消臭剤の散布は、噴霧方式が用いられるが、噴霧装置は液タンク、希釈水槽、混合タンク、コンプレッサー、スプレーガン配管とかなり大掛りとなることから、本実験では、

消臭剤を一定倍率に水道水で希釈した溶液を農業用散水器で散布した。

使用した消臭剤は、前年度および本年度での基礎実験から、S系悪臭物質にたいする吸収と臭気半効果の大きいことが認められた。植物精油を含有する市販品（近江オドエヤーサービスKK製、L-V C剤）で、散布時の希釈倍率は、原液1：水100である。消臭液の散布量は1回2ℓを約5分間で水面上に散布し、消臭効果を測定した。

このように、底泥の攪拌と消臭剤の散布による効果判定を3回繰り返した。

(3) 消臭剤散布後の臭気試料の採取

上記(1)および(2)の作業を行い、川の水面上の臭気状態が一様となった後に、浄国橋の床面の高さで空気10ℓを前記と同様の方法で採取した。なお、この場合には使用するカセットポンプのフレキシブルチューブは残留付着臭の影響を防ぐために、毎回新品と交換した。

また、消臭剤の散布後の臭気試料の採取は消臭剤の効果の持続性をみるために、散布から5分後、10分後、15分後とした。

(4) 臭気の測定

呑川の水面上から発散する臭気について、現場での直接測定は、表-30に示す環境庁6段階臭気強度尺度表⁴⁾を用いた被験者による臭気強度測定とした。被験者は、年令26～56才の男子4名で、強度尺度表示では中間の値についても判定できることにした。

表-30 六段階臭気強度表示法

臭気強度	内 容
0	無 臭
1	やっと感知できるにおい（検知 値濃度）
2	何のにおいであるか判る弱いにおい（認知 値濃度）
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

一方、プラスチックバッグに採取した試料空気は、実験室（東京都千代田区神田駿河台2-1、近江オドエヤーサービスKK内）に持ち帰り、被験者6名（24～30才男子4名、22～26才女子2名）による三点比較臭袋法⁵⁾（環境測定の方法）で、各試料の臭気濃度を測定した。

3 実 験 結 果

呑川の浄国橋東岸において、川底に堆積している底泥を攪拌し、橋上床面の高さで採取した臭気を官能試験法で測定した結果は表-31に示す。

すなわち、呑川の底泥を攪拌すると、水面から約4.5mの高さである呑川堤防上端での臭気は、硫化水素性の刺激をもつドブ臭が明らかに認知できるレベルとなり、その臭気による不快感や嫌悪感が顕著である。堤防内の臭気の状態がこのようなレベルにあるときに、消臭剤（L-V C剤、20ℓ）を散布すると、

		臭気強度	臭気濃度
第 1 回	散布前	2.5	1.5
	散布後 5分後	0	1.0以下
	10分後	0.5	1.0以下
	15分後	2.0	1.5
第 2 回	散布前	2.0	1.0以下
	散布後 5分後	0	1.0以下
	10分後	1.0	1.0以下
	15分後	2.0	1.0以下
第 3 回	散布前	3.0	2.0
	散布後 5分後	0	1.0以下
	10分後	1.0	1.0以下
	15分後	2.0	1.0以下

浄国橋の床面高さでの臭気強度は直ちに「0」すなわち無臭のレベルに低下し、その効果は散布から約10分間持続することが認められた。しかし、消臭剤の散布から15分後では臭気のレベルがほぼ散布前の状態に戻っており、引き続き消臭剤の散布が必要となっている。このことは、散布した消臭剤の成分が悪臭物質で吸収飽和に達した。あるいは、消臭剤の散布方法が農業用散布器（ジョロ）であるために、散布液滴の粒子が大きく、短時間で水面上に降下してしまうためと考えられる。すなわち、実際に、呑川で消臭剤を散布する場合には液滴粒子が微細な噴霧方式を用いることにより、消臭剤液滴粒子が永く、水面上の空

間に浮遊するものとするのが効果の持続性の確保のために必要であると認められた。

4 総 括

以上のことから、呑川の底泥の嫌気分解によって発生する臭気被害の軽減対策として、呑川の川岸から川の堤防内の空間に消臭剤（L-V C 剤）を噴霧方式によって散布する方法がきわめて有効かつ実用的であると認められた。

第5章 呑川における消臭対策

昭和60年度および昭和61年度に実施した基礎的ならびに現場実験の結果から、呑川の水中から発散する臭気の軽減に消臭剤散布が有効であることが認められた。

また、一般に臭気の発生場所が呑川のように屋外で、しかも非常に広い発生面積または容積をもち、発生臭気の種類も比較的弱い場合には、従来からの吸着、吸収などの脱臭方式を適用すると、処理対象となる空気量（臭気量）がきわめて大容量となることから、脱臭装置が非常に巨大な設備となり、かつその運転経費も莫大なものとなる。そのうえ、脱臭処理で生じる大量の廃液や廃吸着剤の処理が重大な問題となる。

これにたいして、消臭剤の散布方式では、消費する消臭剤の量も少なくて済み、かつ、散布（噴霧）設備も非常に簡単かつ小型なものとなることから、きわめて現実的な処理対策といえる。

以上のことから、呑川の臭気発生現場にこの消臭剤方式を利用した場合の設備の配置について基本的なフローを検討した。

1 段差場所での噴霧

呑川での悪臭発生は2～3kmに及ぶことから、流れの途中にある段差場所を消臭に利用する。すなわち、段差を越流する場所では水流の乱れが大きく、水中悪臭物質の気中への飛散が激しいことから、この部分へ消臭剤を噴霧するもので、その要領は図-18を示す。

2 堤防上部からの噴霧

呑川の水が停滞している部分では、水面上の空間内に発生した臭気が充満し、外気によって堤防外に運び出されて周辺での苦情の原因となることから、このような場所では、川の水面上の空間内に消臭剤を噴霧する方式とする。この場合の実施要領は図-19、または図-20に示す。

3 配管系

上記1および2で示した消臭剤噴霧方式にお

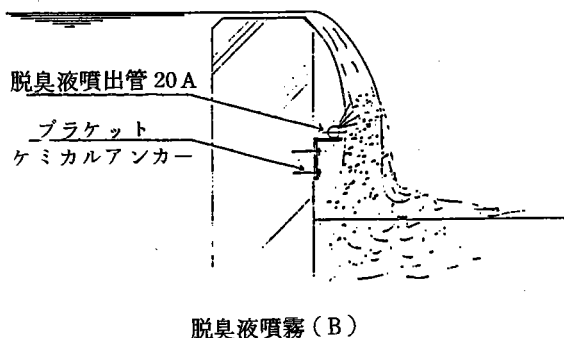
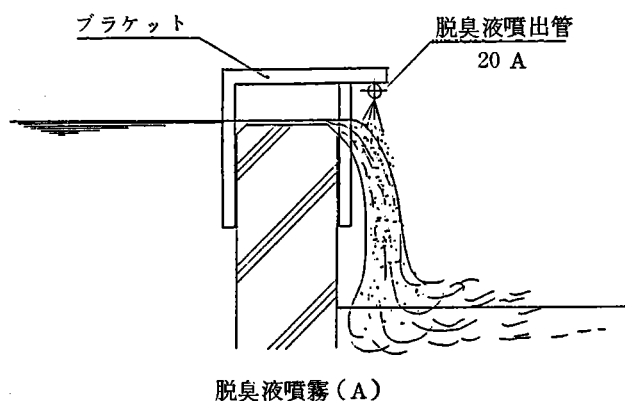


図-18 段差部分での消臭剤の噴霧

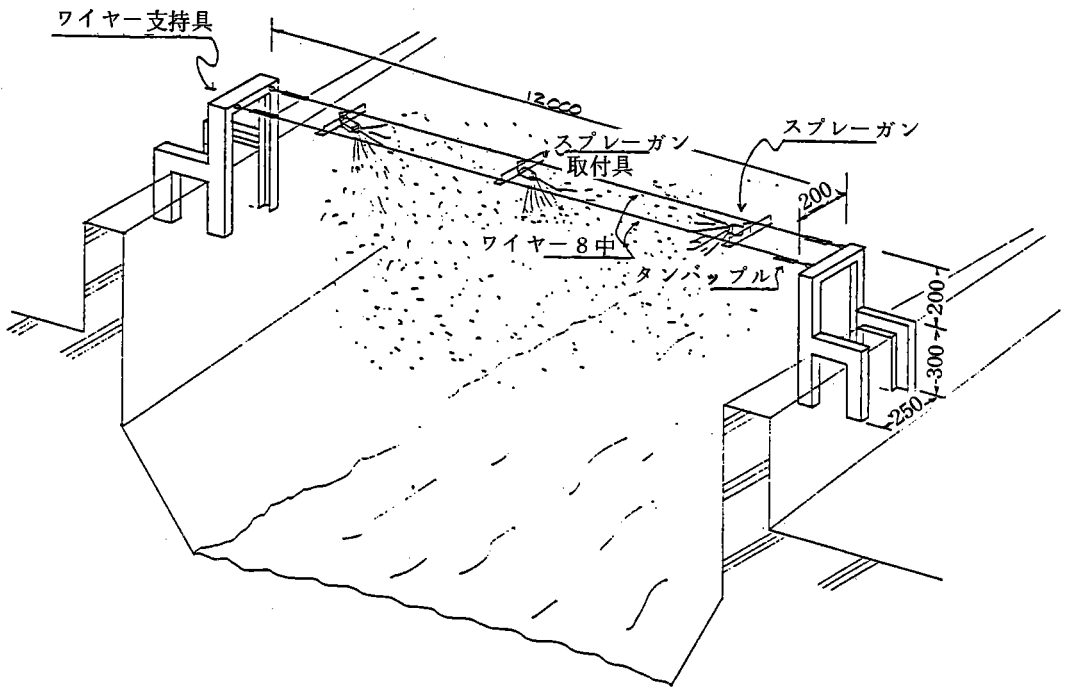


図-19 水面上の空間への噴霧方式(A)

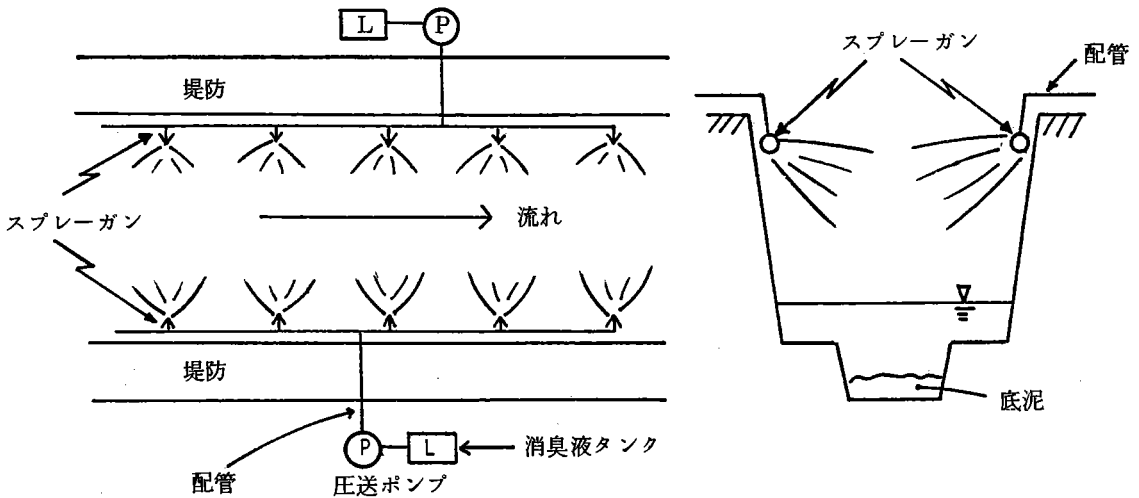


図-20 水面上の空間への噴霧方式(B)

ける配管系ならびに付帯設備の概要を図示すると図-21の通りである。本方式での付帯設備の設置面積は小さく、実際の現場では、交通等の支障になる程のスペースを必要としない。

また、これまでの呑川での臭気被害は夏期に多く、かつ、降雨時や強風時には川水中から発散する臭気がウォッシュアウト、あるいは急速な拡散希釈されるために周辺での被害が生じない。このような場合には消臭剤の噴霧は必要でないから、風速計や降雨計を利用して自動的に噴霧を停止または噴霧量を制御することも可能である。

なお、川の堤防に沿ってスプレーガンを配置する方式では、スプレーガンの設置間隔は10m程度で、

1本のスプレーガンからの消臭剤の噴霧量は10～50g/min(L-V C剤, 1,000倍希釈)程度が有効と考えられる。

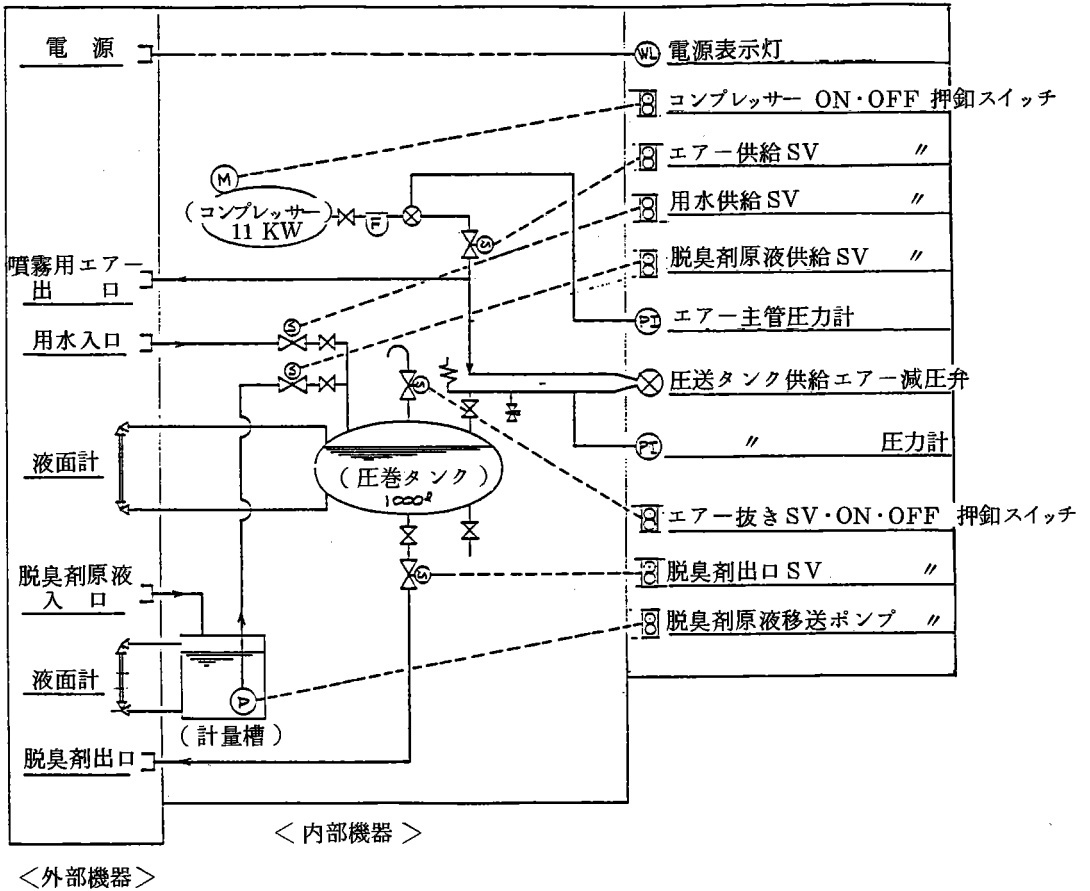


図-21 噴霧方式の配管フロー

第6章 今後予想される効果

本研究では底泥が堆積した河川では、その嫌気分解によって発生する硫化水素が、河川水を経て大気中に放散され、これが河川周辺での悪臭被害の大きな原因になっていることを明らかにした。ついで、これらの河川水から発散する悪臭の除去に植物精油を利用した消臭剤の噴霧や散布がきわめて有効で、その消臭作用は臭気物質の捕捉吸収と、精油のもつ香気による感覚的中和、相殺効果であることを明らかにした。さらに、川底に堆積した汚泥は、単なる水中への空気吹き込み、すなわち、河川水の容存酸素量の上昇のみでは、十分な酸化分解が得られず、その効果は底泥の表層約5mm程度に過ぎないことから、汚泥層を攪拌した状態での曝気処理が必要であることを明らかにした。

以上の本研究の成果から今後予想される本研究の効果としては、次のことが挙げられる。

1. 河川や湖沼の底泥中の硫黄系悪臭物質測定に対する本研究で開発した手法の普及
2. 汚泥河川水から発散する悪臭物質に対する分析的研究の発展
3. 植物精油を用いた消臭剤による河川、湖沼、水路から発散する悪臭の軽減除去法の普及
4. 河川や湖沼に堆積した底泥の好氣的分解技術の開発

参 考 文 献

- 1) 日本環境衛生センター；悪臭物質の測定等に関する研究，307，1979
- 2) 環境庁大気保全局；逐条解説 悪臭防止法，225，帝国地方行政学会，1973
- 3) 西田耕之助；悪臭制御概論(6)，環境技術Vol.10 No.4，73，1981
- 4) 悪臭公害研究会；悪臭と官能試験，295，1980
- 5) 環境庁；官能試験法調査報告書，115，1982