

3点比較式におい袋法による臭気濃度 測定結果に関する2, 3の考察

Some notes on measurement of the concentration of
odors by the triangle test

永田 好男* 竹内 教文* 重田 芳廣*

Yoshio Nagata, Norifumi Takeuchi and Yoshihiro Shigeta

1 はじめに

悪臭の官能試験において、無臭室法¹⁾、ASTM 注射器法²⁾、3点比較式におい袋法³⁾、連続空気希釈法⁴⁾、その他の方法⁵⁾など原臭気を閾濃度にまで空気希釈して臭気濃度を測定する方法が種々報告されているが、現在では3点比較式におい袋法が広く用いられている。

著者らは本法(迅速法)を用いて行った調査結果をもとに、注射器法との比較、パネル間の応答のパラツキなどについて検討を行った。

2 測定試料および方法

2-1 測定試料

(1) 既知濃度試料

GC 分析によって15ppmの濃度と測定された硫化水素を、20l テドラーバッグに調製し、測定試料とする。

(2) 現場臭気試料

KP 工場、魚腸骨・獣骨処理場、し尿・下水処理場、養豚・養鶏場ならびに塗装工場の臭気を、発生源あるいは環境で採取し、測定試料とする。

2-2 試料の採取法(主として現場臭気)

5~20l のテドラーバッグ(サンエー工業販売)またはフレックサンプラー(日本エアウィックサービス販売)をアクリル樹脂製容器に入れ、採取口とバッグを導管で連結する。携帯用ダイヤフラム式吸引ポンプを用いて容器内を減圧することにより試料ガスをバッグに採取する。採取にあたり、バッグ内を1~2回試料ガスで置換する。

2-3 測定方法

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

(1) パネル

官能検査にあたったパネルは、次のとおりである。なお、パネルの採用に先立ち、簡単な嗅覚テストを行った。

男子 41名 18歳~40歳

女子 18名 18歳~48歳

(いずれも当研究室で測定業務を行っている者および一般市民)

(2) 手法

におい袋法: 清浄空気を満たしたにおい袋(3l) 2袋と、所定の希釈倍数に臭気を調製したにおい袋1袋との計3袋をパネルに提示する。パネルはノーズコーンを用いてにおいを嗅ぎ、においがあると判定した袋の番号を記録する。パネルの回答が正答の場合は逐次希釈倍数(約3倍希釈段階)を上げていき、パネル個人の回答が不正解か不明になった段階でそのパネルの試験を終了する。

注射器法: 試料の調製は、ASTM 注射器法(ASTM-D 1391-57)に準じて行う。ただし、官能試験はにおい袋法同様、3点比較法(下降系列、約3倍希釈段階)により実施する。

(3) 結果の求め方

試料臭気が清浄空気によって希釈され、閾濃度に達したときの希釈倍数をもって臭気濃度とする。まず、各パネルごとに正答であった最低濃度の希釈倍数と不正解または不明であった希釈倍数の中間の希釈倍数を求め、これをそのパネルの臭気濃度とする。そして、各パネルの臭気濃度を幾何平均して得られた値が、その試料の臭気濃度である。

3 測定結果および考察

3-1 注射器法との比較

におい袋法と注射器法を用いて、硫化水素濃度15ppm

表1 パネル各人の臭気濃度の対数変換値

パネル 方法	Aグループ		Bグループ		Cグループ	
	袋	注	袋	注	袋	注
番号	1	3.24	1.74	4.24	3.24	2.24
	2	4.24	2.74	3.74	2.74	4.24
	3	3.24	1.74	3.74	4.24	4.24
	4	4.24	1.24	3.74	2.24	4.74
	5	3.24	2.74	3.74	2.24	4.74
	6	3.24	2.74	4.24	2.74	4.24
平均値	3.573	2.157	3.907	2.907	4.240	2.990

袋 ; におい袋法 注 ; 注射器法

の試料の臭気濃度を求めるため、18名のパネルからランダムに6名ずつ選んでパネルグループを編成し、各組日時を変え測定を行った。両方法により求めたパネル各人の臭気濃度 (di) を常用対数に変換 (log₁₀ di) し、表1に示した。log₁₀ di は、10倍希釈段階の希釈回数の意味するが、実際には約10^{0.48}倍の希釈段階で行っているのので、口. 24あるいは口. 74という値になる。また、本試料の臭気濃度、計算閾濃度および閾濃度の95%信頼区間

を表2に掲げた。

この結果、におい袋法、注射器法ともパネルグループ間の平均値に有意差は認められなかった(一元配置による分散分析)。しかし、パネル全員の測定値から、両法の臭気濃度の比較を行った結果、におい袋法による測定値が注射器法による測定値に比べ、約17倍高い値を示し、両者の臭気濃度に有意な差が生じた(危険率1%)。これは、におい袋の容量が3lであるのに対し、注射器の容量が100mlときわめて少ないため、においを嗅ぐ際にまわりの空気も同時に吸ってしまうことが大きな原因となっていると考えた。ただし、両法の測定値のバラツキの間には、有意な差は認められなかった(危険率5%)。今後さらに、臭質の異なる試料を用い、広濃度範囲における両法の比較試験が必要であろう。

3-2 パネル間の応答のバラツキ (パネル人数4~6名の場合)

し尿・下水処理場など実際の悪臭現場の臭気について3点比較式におい袋法により臭気濃度の測定を行った結果の1例として、印刷物表面加工工場の結果の1部を表3に掲げた。また、その時の官能試験結果の記録例を表4に示した。これらの臭気濃度測定データをもとに、パ

表2 硫化水素 15 ppm の臭気濃度、閾濃度および95%信頼区間

方法	臭気濃度	硫化水素の計算閾濃度および95%信頼区間
におい袋法	8,100(≒10 ^{3.907})	1,858ppb(≒15ppm/10 ^{3.907}), 1.032ppb ~ 3.352ppb
注射器法	480(≒10 ^{2.684})	31,050ppb(≒15ppm/10 ^{2.684}), 13.514ppb ~ 71,429ppb

表3 臭気濃度測定結果例

試料採取箇所	採取日時	測定日時	臭気濃度の測定					試料採取時の状況
			パネル人数	希釈試料の調製範囲	臭気濃度	比*	臭気排出強度** (Nm ³ /M)	
光沢塗料コーティング排気口	50.11.27 10:40	50.11.27 14:00	6	30~3000	8.1×10 ²	3	3.5×10 ⁴	溶剤臭、強度3~4、煙突高さ5m、排気温度12°C、43Nm ³ /M
光沢塗料コーティング排気口	10:35	16:00	6	10~100	45	3	1.9×10 ³	間歇的な強度の変化あり(臭気強度2~3)
赤外線ヒータ型乾燥機排気口	10:15	14:40	6	30~3000	5.5×10 ²	10	1.7×10 ³	溶剤臭、強度3、煙突高5m、排気温度29°C、排気量3Nm ³ /M
赤外線ヒータ型乾燥機排気口	10:10	15:10	6	100~10000	8.1×10 ²	10	2.4×10 ³	同上
工場内強制排気口	10:35	14:50	6	10~100	26	3	1.1×10 ³	溶剤臭、強度3、排気温度12°C、排気量42Nm ³ /M
工場敷地境	10:30	10:30	6	5~10	10以下	—	—	溶剤臭、強度2 風速1m/s、西風

*) 比 ; パネル間の臭気濃度の最大値/最小値

**) 臭気排出強度 ; 臭気濃度×排気量 (Nm³/M)

表4 試験結果記録例

調査対象工場 某塗装工場 試料採取箇所 赤外線乾燥排気口 (S.50.11.27)
 日環センター6階特殊公害課 (19°C, 70%)
 臭気強度および臭質 溶剤臭, 強度3 (試料採取者)
 同上 (試料調製者) 験者名 (竹内)

試料注入量 (ml)		100	30	10	3	1	0.3	各パネルの臭気濃度 (対数変換値)	試料臭気濃度 (幾何平均値)
希釈倍数 D		30	100	300	1000	3000	10000		
log ₁₀ D		1.48	2	2.48	3	3.48	4		
パ ネ ル	Y.S	付臭番 解答 判定	2 2 ○	1 1 ○	2 2 ○	1 3 ×		log d ₁ = 2.74	log D = $\frac{\log d_1 + \dots + \log d_n}{n}$ =2,740 D=550
	T.H	付臭番 解答 判定	1 1 ○	1 1 ○	3 3 ○	2 3 △		log d ₂ = 2.74	
	O.F	付臭番 解答 判定	1 1 ○	3 3 ○	2 3 ×			log d ₃ = 2.24	
	K.Y	付臭番 解答 判定	2 2 ○	3 3 ○	1 1 ○	2 2 ○	1 △ △	log d ₄ = 3.24	
	T.N	付臭番 解答 判定	3 3 ○	3 3 ○	3 3 ○	1 2 ×		log d ₅ = 2.74	
	I.K	付臭番 解答 判定	3 3 ○	3 3 ○	1 1 ○	1 3 ×		log d ₆ = 2.74	

○: 正答 ×: 誤答 △: 不明

パネル間の応答のバラツキの程度を log₁₀ di について調べた。まず、各試料ごとに偏差を求め、調査別 (パネルグループ別)、パネル人数別に集計し、表5に示した。表5から、調査に無関係にバラツキの程度がほぼ一定であると考えられるので、パネル人数別に偏差をプールし、図1の分布図を作成した。また、バラツキの程度を範囲 (レンジ) で示すと、図2のようになる。

図1および図2から、次のことがわかった。

- i) パネルの応答に正規性がみられる。
- ii) パネル各人の臭気濃度が、試料臭気濃度に対して 10±0.8倍 (約6.3±1倍) 以上の値をとることは、まれである。
- iii) 各パネル間の臭気濃度の最大値/最小値が、10^{1.5}倍 (約32倍) 以上になることは、比較的少ない。

著者らは、臭気濃度の測定に際して、パネル間の応答

に ii) または iii) に示したような比較的出现率の小さいと考えられる判定結果を得た場合、その原因として、偶然の正答 (ランダムに答えても正解となる確率は 1/n である) が重なった、あるいは、もともとパネル間の識別能力に差があったとの判断から、判断の切替る点の繰返し判定を行う、パネル人数を増す、あるいは中央値を代表値とするといった処理をとっている。

測定値の信頼限界は、パネル人数とパネル間の応答のバラツキの程度がわかると、あとは信頼率を何%にとるかということによって推定される。測定値の95%信頼限界をパネル人数、範囲から推定し、その1例を表6に示した。表中、95%信頼限界上限値/臭気濃度は、範囲が同じであっても、標準偏差が異なると、違った値をとることから、その最大値と最小値を示した。

3-3 臭気排出強度について

臭気排出強度は、臭気による汚染量あるいは汚染範囲

を示
に、
した
ある

臭

表 5 パネル m 人の臭気濃度を対数変換したときの偏差度数表

調査対象工場	偏 差*											計	標準偏差
	-1.65	-1.35	-1.05	-0.75	-0.45	-0.15	0.15	0.45	0.75	1.05	1.35		
J し尿処理場			1	3	3	21	5	2	1			36	0.344
K 浄水汚泥処理場			2	8	19	58	23	7	3			120	0.333
C し尿処理場			1	1	13	19	10	4				48	0.290
たばこ製造工場				4	11	14	5	5	1			40	0.375
H 浄水汚泥処理場				4	11	19	4	5	1			44	0.354
O 下水処理場			6	29	83	206	98	30	6	2		460	0.329
F 魚腸骨処理場		1	2	10	17	19	14	11	2			76	0.430
合 計		1	12	59	157	356	159	64	14	2		824	0.345
百分率 (%)		0.12	1.46	7.16	19.05	43.20	19.30	7.77	1.70	0.24		100	

調査対象工場	偏 差*											計	標準偏差
	-1.65	-1.35	-1.05	-0.75	-0.45	-0.15	0.15	0.45	0.75	1.05	1.35		
T 下水処理場			3	17	31	96	26	21	4	2		200	0.371
O 下水処理場			4	17	31	47	41	10	8	1	1	160	0.432
F 魚腸骨処理場			1	6	10	8	14	4	1	1		45	0.448
合 計			8	40	72	151	81	35	13	4	1	405	0.404
百分率 (%)			1.98	9.88	17.78	37.28	20.00	8.64	3.21	0.98	0.24	100	

調査対象工場	偏 差*											計	標準偏差
	-1.65	-1.35	-1.05	-0.75	-0.45	-0.15	0.15	0.45	0.75	1.05	1.35		
S 塗 装 工 場				14	35	60	23	14	3	1		150	0.359
O 下水処理場					12	8	6	3	1			30	0.348
F 魚腸骨処理場						10	2					12	0.128
T ゴミ処理場				3	15	12	7	4	1			42	0.360
合 計				17	62	90	38	21	5	1		234	0.348
百分率 (%)				7.26	26.50	38.46	16.24	8.97	2.14	0.43		100	

* 偏差 : Devi. 各パネルの臭気濃度 : di

$$Devi. = \log di - \frac{\sum_{i=1}^n \log di}{n}$$

を示すものとして、現状で一応の評価を得ている。表7に、この臭気排出強度と悪臭公害の起り具合の関係を示したが、これは、我々測定者の現場的経験によるものである。

3-4 臭気濃度と臭気強度の関係

臭気濃度と臭気強度の関係は、臭気物質固有のもので

あり、混合臭気においては、物質相互の組合せによって異なると考えられる。

現場調査の結果から、臭気濃度と臭気強度の関係を表8に示した。全測定データ (n=307) から両者の相関係数を求めた結果、0.816と高度に有意となり、臭気濃度の測定において、希釈試料を調製する際の目安になるも

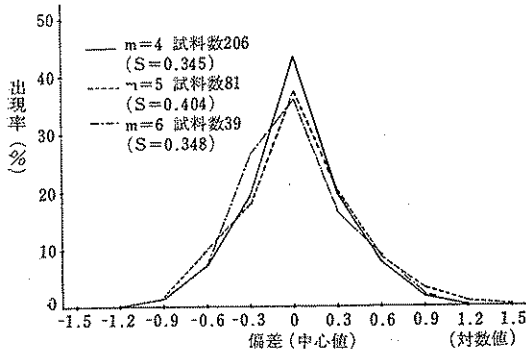


図1 パネル m 人の臭気濃度を対数変換したときの偏差分布

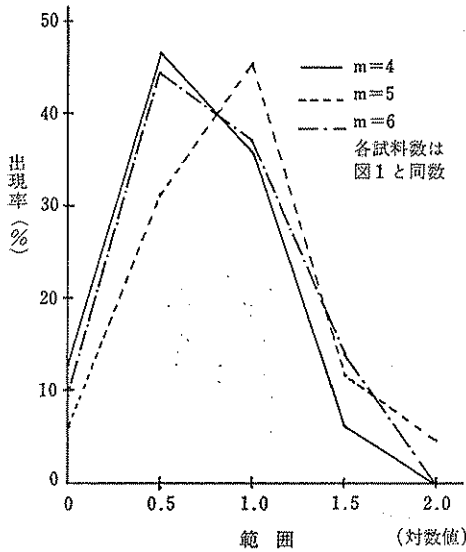


図2 パネル m 人の臭気濃度を対数変換したときの試料内範囲の分布

表6 パネル人数, 範囲, 95%信頼限界の関係

パネル数	範囲 10 ⁿ	95%信頼限界上限値/臭気濃度
4	n=0.5	2.5~2.9
	1.0	4.5~6.2
5	0.5	1.9~2.2
	1.0	2.7~4.8
5	0.5	1.6~1.9
	1.0	2.1~4.3

のと考えた。

臭気濃度の対数値 log D に対する臭気強度 I の回帰式および標準誤差

表7 臭気排出強度と悪臭公害発生状況の関係

臭気排出強度 (Nm ³ /分) (Total O.E.R.)	悪臭公害の起り具合	発生業種の代表例	備考
10 ⁴ 以下	特殊な場合を除いて起らない	パン工場, 醸造工場	
10 ⁵ ~ 6	現在小規模の公害が起こっているかその可能性を内在している	塗装, 塗料工場, 印刷, インク工場, 皮革工場, FRP工場, 飼・肥料工場	
10 ⁷ ~ 8	小~中規模の公害が起こっている	醸造工場, し尿処理場, 養豚養鶏場, 石油化学工場	
10 ⁹ ~ 10	大規模の公害が起こっている	KP工場, セロファン工場, へい獣処理場, レイヨン工場	
10 ¹¹ ~ 12	最大の発生源でその例は少ない	公害対策をしていない大規模のKP工場	悪臭の最大到達距離は数10 km に及び被害も 4~6 km の範囲に及ぶ

$$I = 0.698 \log D + 1.613 \quad \sqrt{V_{I,D}} = 0.469$$

臭気強度 I に対する臭気濃度の対数値 log D の回帰式および標準誤差

$$\log D = 0.954 I - 0.785 \quad \sqrt{V_{D,I}} = 0.548$$

なお臭気強度の表示法は, 次のとおりである。

- 0 : 無臭
- 1 : やつと感知できるにおい
- 2 : 何のにおいであるかわかる弱いにおい
- 3 : らくに感知できるにおい
- 4 : 強いにおい
- 5 : 強烈なにおい

4 む す び

3点比較式におい袋法は, 希釈率の異なる臭気試料を2つの清浄空気試料と一緒に与えて, それらを比較して臭気濃度を求める方法であり, ASTM 注射器法に比べて検査試料量が豊富で, しかも判断に際して先入観が取除けるとの考えから, 著者らの研究室では本法を採用している。

測定データから得た検討結果および今後の課題について列記すると, 次のようになる。

(1) 同一試料について, パネル18名により, におい袋法と注射器法(共に3点比較法)で臭気濃度を求めた結果, におい袋を用いた方が, 約17倍高い値を示した。今後さらに, 臭質, 濃度を異にする試料を用いた両法の比較試験が必要であると考えた。

(2) パネル間の応答のパラッキの程度を偏差と範囲について調べた結果, 各パネルの応答が平均値に対して

臭気濃度
魚腸骨処理場
し尿処理施設
下水処理施設
クラフトパルプ工場
塗装工場
D
log
臭気強度

おおむね $10^{\pm 0.8}$ 倍の範囲内にあり、またパネル間の応答の比が $10^{\pm 0.5}$ 倍以上になることは、比較的少ないということがわかった。これらの結果をもとにして、パネル人数のとり方ならびにパネルの選定方法についての考え方を明らかにしていく必要がある。また、(1)、(2)において、熟練パネルと未熟練パネルの比較試験が今後の課題として残されている。

(3) 全測定データから、臭気強度と臭気濃度の関係について調べた結果、両者の間で高度に有意な相関が認められた($r=0.816$, $n=307$)。しかしながら、臭気濃度と臭気強度の関係が、臭気物質固有のものであると考えられることから、今後さらに測定データを増し、業種別あるいは発生源試料別、環境試料別についての両者の関係を求めていく必要がある。

調査を行うにあたり、終始嗅覚パネルとして参加していただいた日本環境衛生センター特殊公害課の方々に感謝したい。

引用文献

- 1) Leonards, G., D. Rendall and N. Barnard: Odor threshold determination of 53 odorant chemicals. J. Air Pollution Control Assoc. 19 (2): 91-95, 1969.
- 2) 日本環境衛生センター: 悪臭物質の測定に関する研究 (昭和48年度環境庁委託研究報告書): 1974.
- 3) ASTM. D 1391-57: Standard method for measurement of odor in atmospheres (Dilution method).
- 4) 東京都公害研究所: 悪臭の評価: 1972.
- 5) 西田耕之助, 本多常夫, 安藤忠夫: 臭気度測定装置について (II), 悪臭の研究, 2(9): 13-21, 1973.
- 6) Dravnieks, A. and H. P. William: Source emission odor measurement by a dynamic forced-choice triangle olfactometer. J. Air Pollution Control Assoc. 25(1): 29-35, 1975.
- 7) Barnebey-Cheney Company: Odor control with active charcoal J. Air Pollution Control Assoc. 19(4): 150, 1963.
- 8) 重田芳広, 大喜多敏一: 微量ガス・悪臭の分析, 講談社サイエンスフィク, 1972.
- 9) 福島 悠, 石黒辰吉, 岩崎好陽, 小野塚春吉, 大平俊男: 悪臭公害の評価方法の研究 (III), 東京都公害研究所年報, 5: 32-36, 1974.

Summary

In order to evaluate the pervasiveness of odors from stationary sources in ambient air, concentrations of odors were measured by the triangle test using an odor bag and a syringe. A sample of the odor was diluted with odor-free air until a dilution was achieved in which the odor could barely be perceived. Concentration of the odor was indicated as the ratio of the volume of this diluted sample to the volume of the original sample. The odor bag dilution method seemed to be preferable for measurement of odor concentration, when compared with the syringe dilution method, because a lower odor threshold concentration was obtained in the former method. The majority of the ratios of individual odor threshold values to the average of 4 to 6 panels for the same sample ranged between $6.3^{\pm 1}$ to 1, and the odor thresholds of each panel were mostly within 30 times of each other. Correlation of the concentration and intensity of odors was significant statistically.

「
溶
に
固
に
(
判
ト
こ
(
ヒ
た
型

「
も
の
か
に
て
業
(土
指
実
し
(
*