

動的希釈法による臭気測定

第1報 連続空気希釈装置の試作およびその実用性

Measurement of odor with a dynamic olfactometer

1. Manufacture of a trial apparatus for continuous air dilution and the practical application

竹内 教文* 永田 好男* 古川 修* 重田 芳廣*

Norifumi Takeuchi, Yoshio Nagata, Osamu Furukawa
and Yoshihiro Shigeta

1 はじめに

官能試験法により悪臭を評価し、その強さを数値化するにはいくつかの方法がある。それにはにおいの強さを表わす臭気強度表示およびにおいの快、不快度を表わす嫌悪性表示、それに原臭気を閾濃度にまでするのに必要な希釈倍数で表わす臭気濃度(広播性)¹⁾とがある。

臭気濃度は、空気希釈法の原理に基づいた方法で求められる。この空気希釈法には、静的希釈法(パッチ法)として無臭室²⁾³⁾、注射器⁴⁾、におい袋⁵⁾を測定容器として用いる方法があり、動的希釈法(連続法)として連続空気希釈装置⁶⁾⁷⁾を使用した方法がある。これらのうちで臭気濃度測定方法として操作が簡明でにおいのない場所でもどこでもできる ASTM 注射器法、および3点比較式におい袋法が、悪臭発生源臭気あるいは環境臭気の臭気濃度を求めるのに一般に使用されている。著者らの研究室では、3点比較式におい袋法を採用しているが、これは注射器法と比較して希釈試料量が多いためパネルが楽にかぐことができ、かつ比較法を採用しているためパネルの応答の再現性がよいためである。しかし、3点比較式におい袋法には、におい袋の固有臭が閾濃度測定において妨害する、試料調製濃度の正確性に欠ける、あるいは試料の調製および測定に時間がかかるなどの問題がある。

そこで本研究では、これらの問題を解消するため、ほとんど固有臭のない材質をもちいて、パネルの再現性を高めるためにおい袋法と同様な3点比較法をとりいれ

て、迅速に試料濃度を調製できる連続空気希釈装置を試作した。そして本装置で、物質濃度(単一物質、混合物質)と臭気濃度(官能値)および物質濃度と臭気強度(官能値)の関係を調べた結果いくつかの知見が得られたのでここに報告する。

2 連続空気希釈装置の試作

2-1 試作方針

連続(動的)希釈装置は、臭気および無臭空気をポンプその他の方法で測定装置の配管内に流し、両者を混合して、所定の希釈試料を連続的に発生させる装置である。

本装置の試作方針は、次のとおりである。流量比法に基づいて作製すること、官能試験法として3点比較法が行えること、悪臭現場に簡単に運べて測定できる携帯道具であること、配管内の試料ガス吸着による影響をさけるため試料導入径路の取り替えを可能にすること。

2-2 構造の概要

主要構造は希釈空気用ロータリコンプレッサー(30l~100l/min.)、希釈空気を無臭化する活性炭、希釈空気用フローメータ、希釈空気を4個の混合器に分ける分岐管、希釈空気と試料空気が混合する混合器、パネルがにおいをかぐ鼻あて、採取バッグ(テドラバッグ容積3~20l)を入れたアクリル製容器、試料用のフローメータ、5方コックからなっている。採取バッグを入れたアクリル製容器は本装置から取りはずして、サンプリング場所まで運び、試料を採取することができる。サンプリングは、アクリル製容器内の採取バッグとサンプリング管を直結させ、真空ポンプ等で容器の一方の口から、空気を排気して容器内を減圧にすることにより、試料をバッグに採取する。

* 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

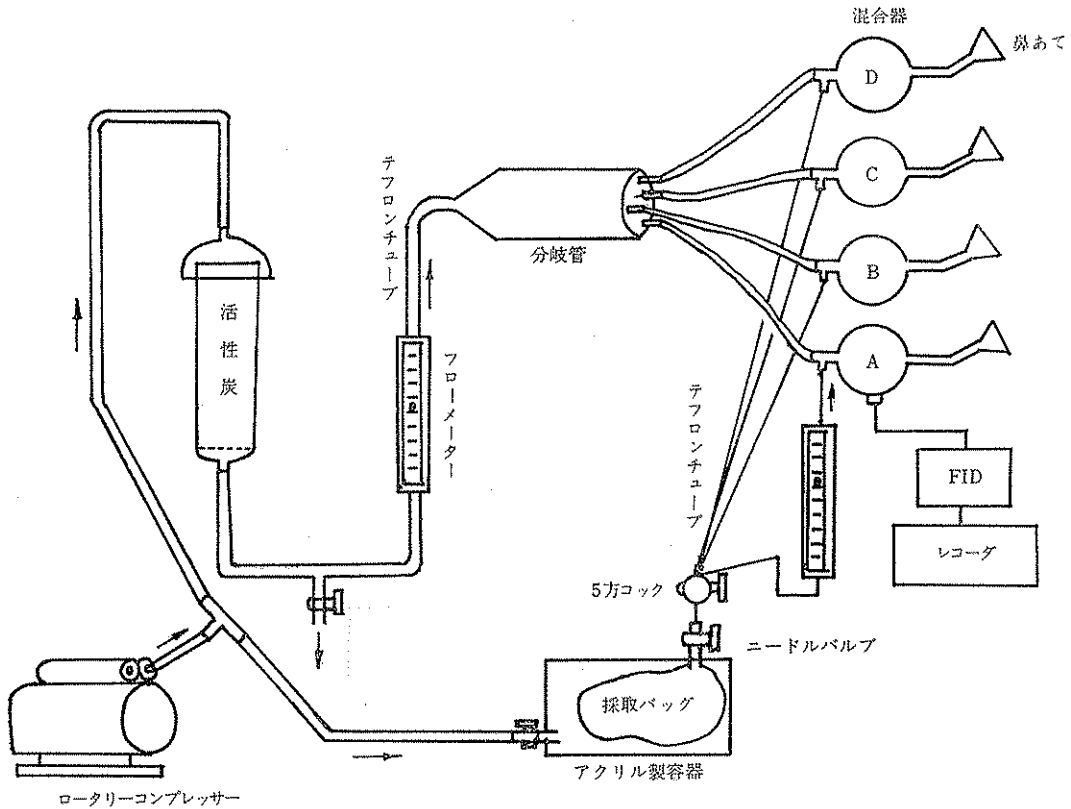


図1 連続空気希釈装置のフローシート

また、装置の配管は試料側に内径1mmのテフロンチューブ、希釈空気側に内径4mmのテフロンチューブを使用した。試料側の内径を1mmとしたのは、配管の径が大きいとそれだけ試料の置換が遅れるためである。本装置のフローシートを図1に示す。

3 装置の特性

3-1 希釈率の変化

試料流量を変化させたとき、これと比例した希釈率が得られるかを確かめるためトルエンを試料として実験を行った。希釈空気を6 l/minに調整し、試料流量を150 ml/min., 100 ml/min., 50 ml/min., 25 ml/min.に変化させ、希釈試料をガスタイドで採取し、GCで測定した。また、同時に希釈試料を直接トータル炭化水素計へ導き測定した。測定チャートを図2に示す。この結果GC、トータル炭化水素計の実測濃度は試料流量の比率とほぼ一致していることがわかった。

3-2 理論希釈倍数と実測希釈倍数

本装置では流量比混合法を採用しているため、 $\frac{\text{希釈空気流量} + \text{試料流量}}{\text{試料流量}}$ が理論希釈倍数となる。しか

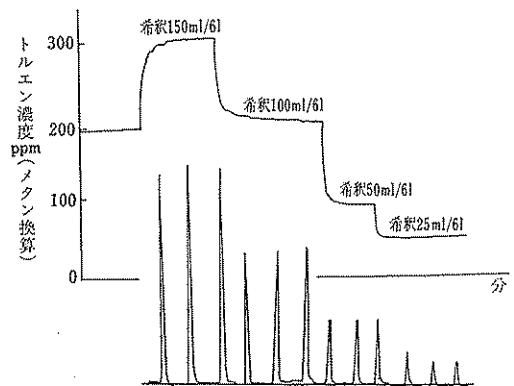


図2 希釈倍数の変化 (ガスクロマトグラムおよび全炭化水素計測定チャート)

し流量比の制御を手動的に行っていることから、理論希釈倍数と実際の希釈割合にずれが生ずることが考えられた。そこで、n-ヘキサン5,800ppmの標準ガスを本装置で30倍~1,600倍の範囲に希釈し、その希釈ガス濃度をGCで測定した。理論希釈倍数と実測希釈倍数の関係を図3に示す。この結果理論希釈倍数に対する実測希釈倍

数 $\left(\frac{\text{原ガス濃度}}{\text{希釈ガス濃度}} \right)$ の誤差率は、おおむね $\pm 18\%$ の範囲に入ることがみとめられた。

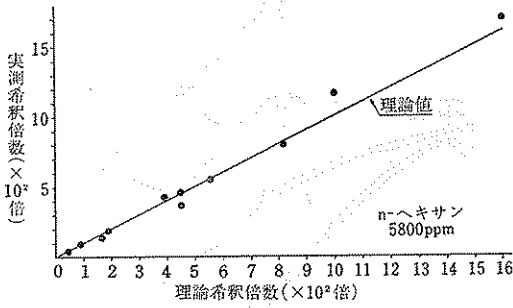


図3 理論希釈倍数と実測希釈倍数

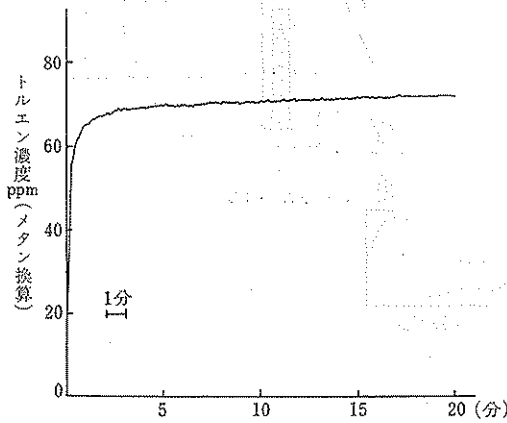


図4 流量調整後の希釈ガス濃度の安定性 (全炭化水素計測定チャート)

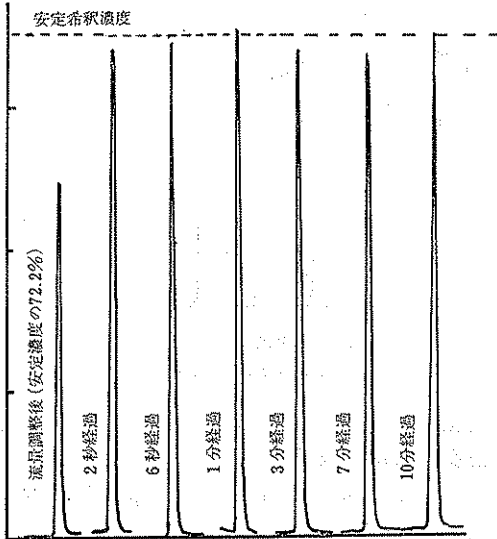


図5 流量調整後の希釈ガス濃度の安定性 (ガスクロマトグラム)

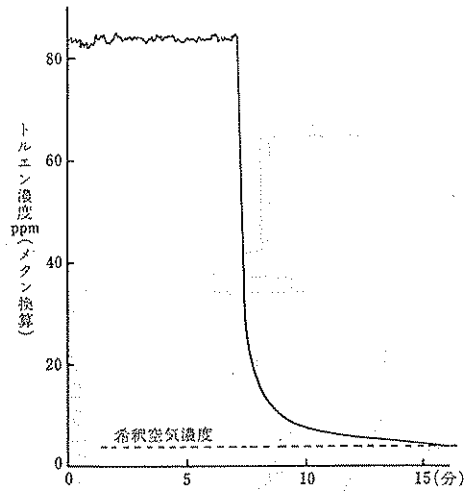


図6 試料流路遮断時の残留濃度 (全炭化水素計測定チャート)

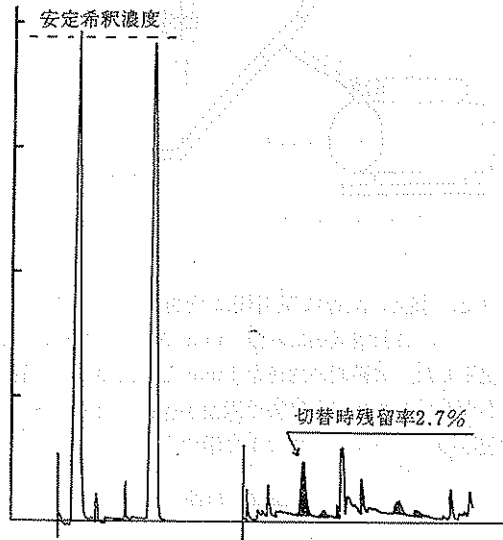


図7 試料流路遮断時の残留濃度 (ガスクロマトグラム)

3-3 希釈ガス濃度の安定性

試料流量を変化させた場合、混合器内で試料濃度が安定するまでに要する時間および試料導入を停止した場合の残留率について検討した。試料流量 100 ml/min. に調整し混合器Aに数分間流し続けた後、5方コックにて流路を、パネル用混合器 (B, C, D) に切替えた場合、約2秒で一定の濃度に達することがわかった (図4, 図5)。しかし流量計に接続した混合器A内の濃度が安定するには、2〜5分間要した。またこの状態から再び試料の導入を停止し、吐出空気中の試料濃度を測定した結果1〜

2秒で残留率は1%以下であった(図6, 図7)。本測定は試料流量100 ml/min. 調整についてのみの結果であるが、他の試料流量においても同様の操作を行うことにより、実際の測定にはほとんど支障がないと考えられる。

4 測定例

4-1 現場臭気による臭気濃度の測定

本装置を使用して実際の悪臭現場の試料について臭気濃度を測定し、同時ににおい袋法による測定も比較のため実施した。

1) 臭気濃度測定方法

本装置での臭気濃度測定は3点比較法で行った。次に測定手順を述べる。まずオペレータは、4個の混合器に希釈空気を各6l/min. 流して、試料用フローメータに一定量の試料を流して、試験用混合器(A)に所定希釈倍数の試料を作製する。次に5方コックを切り替えること

で、試料を残り3個の混合器(B, C, D)のうちどれかひとつに流れるようにする。嗅覚パネルは、3個の混合器から流れる空気(所定希釈倍数になった希釈試料1個と希釈空気だけの無臭のもの2個計3個)を、それぞれの鼻あてからにおいをかぎ、3個のなかでにおいのあるものを1つ選ぶ。また、においのあるものが判別できないときは「不明」と答えるようにする。パネルの解答が正解の場合は、次に一段希釈倍数を上げていき、パネル個人の解答が不正解か不明になった希釈倍数でそのテストは終る。

次に3点比較式におい袋法の臭気濃度測定手順を述べる。約3lにおい袋(材質はテドラ、マイラーでありにおいをかぐためガラス管が取り付けられてある)を3個用意し、そのうち2個の袋は無臭空気を入れ残りの1個に注射器で試料を注入して所定の希釈倍数の試料を調製する。そして、この3個の袋をパネルに渡す。パネ

表 1 臭気濃度測定例 (真空ポンプ排ガス)

希釈倍数		30	100	300	550	1000	3000	臭気濃度 (対数値)	パネルの平均 (幾何平均値)
希釈倍数 の対数値		1.48	2.00	2.48	2.74	3.00	3.48		
希 釈 装 置	A	○	○	×				2.24	log \bar{x} =2.44 \bar{x} =280 s=0.289
	B	○	○	△				2.24	
	C	○	○	○	×			2.61	
	D	○	○	○	○	×		2.87	
	E	○	○	×				2.24	
に お い 袋 法	A	○	○	○		×		2.74	log \bar{x} =2.74 \bar{x} =550 s=0.500
	B	○	○	×				2.24	
	C	○	○	×				2.24	
	D	○	○	○		○	×	3.24	
	E	○	○	○		○	×	3.24	

表 2 臭気濃度測定例 (汚泥焼却排ガス)

希釈倍数		100	300	1000	1500	3000	6000	1万	臭気濃度 (対数値)	パネルの平均 (幾何平均値)
希釈倍数 の対数値		2.00	2.48	3.00	3.18	3.48	3.78	4.00		
希 釈 装 置	A	○	○	○	○	△			3.21	log \bar{x} =3.306 \bar{x} =2100 s=0.193
	B	○	○	○	×				3.09	
	C	○	○	○	○	○	×		3.51	
	D	○	○	○	○	×			3.21	
	E	○	○	○	○	○	×		3.51	
に お い 袋 法	A	○	○	○		○		×	3.74	log \bar{x} =3.04 \bar{x} =1100 s=0.570
	B	○	×						2.24	
	C	○	○	○		×			3.24	
	D	○	○	△					2.74	
	E	○	○	○		×			3.24	

が安
場合
と調
て流
約
5).
るに
の導
1~

表 3 3点比較法による臭気濃度測定例
調査場所：S下水処理場

採取試料	採取日時	パネル人数	希釈範囲	臭気濃度		パネル間の臭気濃度の標準偏差	
				希釈装置	におい袋	希釈装置	におい袋
真空ポンプ排ガス	S.49.7.27 10:30	5	10~3,000	280	550	0.289	0.500
汚泥焼却炉排ガス	S.49.7.27 11:05	5	100~3,000	2,100	1,100	0.193	0.570

臭気濃度：試料臭気が閾濃度（嗅覚を刺激する最低物質濃度）になるまでに要した無臭空気
希釈倍数

ルは、におい袋のガラス管に鼻あてをあててにおいをかぎ、3個のうちにおいのある袋を選ぶ。パネルの解答方法およびテスト方法は、希釈装置と同様である。以上の方法で得られた結果を次のように処理して、各試料の臭気濃度を求める。

まず、各パネルのそのにおいに対する臭気濃度を求める。各パネルの臭気濃度は、各パネルごとに正解であった最高希釈倍数（対数値）と不正解または不明の希釈倍数（対数値）との中間の値とする。このようにして得られた各パネルごとの臭気濃度をパネル全体について幾何平均し、その試料の臭気濃度を求める。

2) 臭気濃度測定例

希釈装置と3点比較式におい袋法による測定結果の記

録例を表1、表2、表3に示す。パネル別に求めた臭気濃度の標準偏差は、におい袋法より連続希釈法が若干小さい値を示した。本装置では、におい袋法よりも細かい希釈系列の判定が容易であること、またにおい袋の固有臭の影響が取り除けることなどの点で精度の向上が期待できるものと考えた。今後さらに、両測定法による測定値の比較検討を加えていきたいと思う。

4-2 成分濃度と臭気強度の関係

動的希釈装置は、臭気濃度測定への利用とともに試料濃度を連続的に変化することによりにおいの強度、質、認容性をも経時的に測定できる。悪臭の野外調査では、物質濃度はときとして急激な変化をするものであり、その変動を感覚的にとらえるために複数のパネルにより臭気

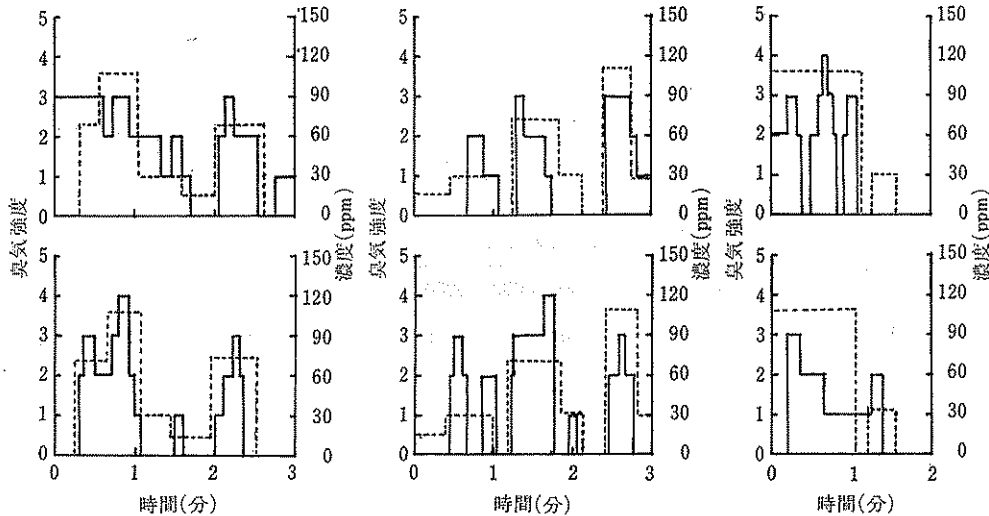


図 8 トルエン濃度と臭気強度

— : 臭気強度 - - - - : トルエン濃度

0 1 2 3 4 5
6段階臭気強度 無臭 やっと感 何のにお 明らかに感 強いにお 強烈なにお
 にお 知 にお じるにお い い にお
 にお できる であるか にお にお にお
 にお にお わかる にお にお にお
 にお にお 弱 にお にお にお
 にお にお い にお にお にお
 にお にお にお にお にお にお

強度を経時的に測定する必要がある。そこで、本装置を用い室内実験的に物質濃度と臭気強度について検討を加えた。試料ガスとしてトルエンを用いた。濃度は0~120ppmの範囲で4段階に変化させ、一定濃度の吐出時間を20秒~1分とした。オペレータがトルエン濃度を時間とともに変化させるわけであるが、そのときの変動パターンは、野外調査を想定したものを任意に3つ選んだ。パネルの応答は感知したそのときにすばやく記録する必要があり、そこで臭気強度表示チェッカーを試作し、使用した。測定チャートを図8に示す。測定の結果、パネルの応答は大むねトルエン濃度の変化をとらえているとみなされる。とくに急激な濃度の変化については、濃度と応答との間に高い相関がみられた。しかしながら、比較的高濃度の臭気を連続してかがせた場合臭気強度が漸減し、順応による影響と考えられる記録例があった。ここでの測定は比較的短時間の測定であり、長時間同様の測定を実施した場合本実験と同様の結果が得られるとはかぎらない。

5 ま と め

流量比法により、希釈倍数を連続的にかえられ、さらに3点比較法をとり入れた連続空気希釈装置を試作して、その実用化の検討をおこなった。

1) GC およびトータル炭化水素計で本装置の希釈倍数および安定性について検定した結果、誤差率±18%の範囲に入り、かつ安定性の点でも満足できる結果が得られた。

2) 下水処理場からの試料を3点比較式におい袋法と、本装置の両方法で臭気濃度を測定した結果、本装置の実用にあたり比較的良好な成績が得られた。

3) 本装置の希釈系列は30倍~1,600倍と広い範囲にわたっているが、希釈試料の流量範囲を増したり、二段希釈を採用することでさらに希釈系列をふやすことができる。

引用文献

- 1) ASTM, D 1391-57. : Standard method for

measurement of odor in atmospheres (Dilution Method).

- 2) Leonards, G., D. Kendall and N. Barnard: Odor threshold determination of 53 odorant chemicals. J. Air Pollution Control Assoc., 19(2): 91, 1969.
- 3) 悪臭物質の測定等に関する研究 (昭和49年度環境庁委託研究報告書), 日本環境衛生センター, 1975.
- 4) 石黒辰吉.: 3点比較式臭袋法と東京都指導目標値, 官能試験講習会テキスト: 125-169, 日本環境衛生センター, 1975.
- 5) 西田耕之助, 本田常夫, 安藤忠夫.: 臭気度装置について (II), 悪臭の研究, 2(9): 13-21, 1973.
- 6) Andrew, Dravnieks and William H. Prokop: Source emission odor measurement by a dynamic forced-choice triangle olfactometer. J. Air Pollution Control Assoc., 25(1), 1975.

Summary

At the present time, concentration of odors emitted from exhaust stacks, or in the atmosphere are usually measured with the syringe dilution technique. In practice, these procedures seem to be cumbersome, time consuming and erratic. We made a new apparatus for continuous dilution of air. A diluted odor sample and two non-odorous air blanks were presented dynamically at each dilution level. Each panel was requested to identify the port with the odor sample among three ports including two blank air ports. Concentrations of the odors were obtained for the threshold of the lowest concentration that the panel could recognize. The error of the value measured with this apparatus was ±18%. The apparatus was used not only to measure odor concentration but also to examine the relationship between concentration of the substance and intensity of the odor.