

## 排水からの臭気測定の見直し

辰市祐久 北村清明\* 岩崎好陽  
(\*大気保全部)

### 要 旨

我々は、排水中の臭気の濃度を官能試験によって測定するために、三点比較式フラスコ法を用いた試験を行った。この方法で2種類の工場排水のばらつきを測定した場合、5回の平均の臭気指数は変動係数が8.4%以下であり、十分な精度を有する試験法と考えられた。パネラーが三角フラスコを嗅ぐ場合に、オペレーターが3個ずつ個別に配布する場合と希釈段階のフラスコを一括して配布する場合が考えられる。実験では両方式で測定値の精度に大きな差はなく、どちらの方法でも同様な値が測定された。排水中の臭気の規制値を求めるために、三点比較式フラスコ法で測定した工場排水の臭気指数と排水経路上1.5mの空気の臭気指数との関係を見いだされた。さらに排水の臭気指数とpH、水温を加えた重回帰分析を行った場合には、相関関係が見られ、三点比較式フラスコ法が臭気を有する排水の規制に役立つことが分かった。

キーワード：三点比較式フラスコ法、三点比較式臭袋法、官能試験、排水

## Examination of Odor Measurement from Wastewater

Sukehisa Tatsuchi, Kiyooki Kitamura\* and Yoshiharu Iwasaki  
\*Air Quality Protection Division

### Summary

The Triangle Odor Flask Method (TOFM) was used as a sensory test to measure odor concentration (odor index) from factory wastewater. When two kinds of factory wastewater were measured five times, the coefficient of variation of the odor index data was 8.4% or less. The result shows that the method is satisfactory accurate. There are two kinds of procedure for the test operator to distribute flasks, one is to distribute 3 pieces of the flask one by one to the panels and the other is to deliver all flask at the same time. By measurement, the differences were small and either yielded the same level.

We examined the relation of the odor index value between wastewater and the air 1.5m above on the wastewater ditch. Though there was no clear correlation between the data, some multiple correlation were recognized when pH and wastewater temperature were added. Hence, it is understood that TOFM is an effective measurement method of wastewater odor inspection.

Key words : triangle odor flask method, triangle odor bag method, sensory test, wastewater

### 1 はじめに

平成9年度に全国の自治体に寄せられた悪臭苦情の内、排水に係る件数は全苦情の8%、すなわち1千件以上を占め、「個人住宅、アパート、寮」「サービス業、

その他」「食料品製造工場」等の業種が多く、排水処理が十分行われていないところや浄化槽の不良等が原因となっている。こうした排水から発する臭気を防止するために、悪臭

防止法ではすでに排出水に含まれる悪臭物質の規制を平成7年4月から施行しており、硫黄系4物質（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル）について規制されてきた。これに対し、平成7年度から新たに嗅覚を用いる規制方法が悪臭防止法に導入され、工場排水規制にも、この嗅覚測定法による規制の可能性が検討されている。

具体的な測定方法は、筆者らが環境中の河川水に用いた三点比較式フラスコ法を基礎としている。そこで、この三点比較式フラスコ法が排出水中の一般的な臭気測定にも適用できるかの検討を行った。さらに、排出水の基準値設定のための基礎調査を実施するため、実際の工場排水の臭気と排水より発生した臭気の関係について検討を行ったので報告する。

## 2 調査方法

### (1) 三点比較式フラスコ法の精度

#### ア 排水臭気の閾値の変動

2種類の工場排水について、三点比較式フラスコ法による臭気閾値のばらつきを検討した。

工場排水試料は次のA、B試料について測定した。

A：香料工場排水を300倍に希釈したもの

B：食品加工工場排水

測定場所は換気装置があり、室内の温度設定のできる部屋とした。室温を25℃に設定して官能試験を行った。嗅覚パネルはT&Tオルファクトメータによる選定試験に合格した6名のパネルで実施した。無臭水の製造は水道水を直接市販の活性炭処理器に通したものをガラス容器に入れ、水浴中で25℃程度にして使用した。

測定方法は300ℓの濃褐色透明摺り三角フラスコ2個に無臭水を100ℓを入れ、さらに1個の三角フラスコに有臭水を100ℓを入れた。パネルは3本の三角フラスコを手で攪拌後、蓋を取って水の臭気を嗅ぎ、有臭水の入った三角フラスコの番号を回答した。有臭水を3倍ずつ希釈する下降法を用い、この操作をにおいが解らなくなるまで行った。最初の希釈倍数はパネルが楽に感知できる程度から開始した。臭気指数の計算は、三点比較式臭袋法と同様に行った。すなわち、パネルWの閾値 $X_w$ は、 $M_1$ が解答が正解である最大の希釈倍数、 $M_2$ が解答が不正解である希釈倍数とすると、

$$X_w = \frac{\text{Log}M_1 + \text{Log}M_2}{2}$$

内、閾値の最大と最小値を除いて平均したものが、パネル全体の閾値 $X$ となる。臭気指数 $Y$ は

$$Y = 10^X$$

A試料は5回、B試料は6回臭気指数を測定して、平均臭気指数を求めた。

#### イ フラスコの提供の仕方による変動

オペレーターが嗅覚パネルに試料を提供する場合には2つの方法がある。一つは、三点比較式臭袋法のように一回分のフラスコの3本づつを個別に用意して、回答が出された後、新たに3倍ずつ希釈した試料を提供する方法と、3本6系列で18個のフラスコについて、初めから用意する一括法が考えられる。一括法では1回ごとに運ぶ手間や無臭水を入れたフラスコを入れ替えるミスの可能性が少ないが、フラスコの個数を揃えておく必要がある。個別法と一括法を同試料について臭気指数を求め、比較を行った。

また、三点比較式フラスコ法では排水の入ったフラスコからの空気のおいを嗅ぐが、フラスコの水と鼻や口との接触を避けるために、フラスコ上にテフロン製のキャップを置く場合と置かない場合について試験した。嗅覚試験用試料は食品加工工場排水で行い、一括法と個別法の5回目にキャップをして試験した。

### (2) 基準値設定のための基礎調査

悪臭防止法における排出水の基準は、排出水中の濃度と大気中の評価地点（悪臭を感じる人の鼻の高さとして1.5m）における濃度との関係から定められる。このため、官能試験を用いた工場排水の調査でも排出水の臭気指数とその水面上1.5mの大気の臭気指数を測定した。さらに排水から大気への臭気の発散状況を検討するため、排水の水面上20cmの大気の臭気指数も測定し、水面上1.5mの大気の臭気指数等との関係を求めた。また、一部の工場排水については、硫黄化合物の物質測定も行い、臭気指数の希釈と比較した。なお、排水の調査場所は水面上1.5mの大気の臭気を感じられる地点を選定するようにしたため、生物処理後の排水でなく、原水等を主に選んだ。

#### ア 調査施設

表1に調査を行ったA～G施設の排水の種類、採取場

所等を示した。

表1 調査施設

事業所	発生臭気の種類	採取場所	排水量
A 事務所ビル	ビルビット排水	汚水橋, 排水槽	500ℓ/min
B 食品会社	漬物排水	汚水貯留槽	600m <sup>3</sup> /d
C 肥料会社	肥料製造排水	汚泥沈殿槽	300m <sup>3</sup> /d
D 製薬会社	食品製造排水	原水マンホール	500m <sup>3</sup> /d
E 油脂会社	リタリング排水	沈殿槽	50m <sup>3</sup> /d
F 油脂会社	食品製造排水	中和槽	220m <sup>3</sup> /d
G 弁当会社	洗浄排水	貯留槽	50m <sup>3</sup> /d

イ 臭気の採取と嗅覚測定

排水の採取は排水が流出している状態で各施設2回行い、同時に排水水上20cmと1.5mの空気をバッグに採取した。排水水の臭気測定は三点比較式フラスコ法を用い、空気の臭気測定は三点比較式臭袋法で行った。排水水の採取の際、水温、風速、水量や排水上1.5mの空気の臭気強度、排水水のpHを測定した。

ウ 臭気物質の測定方法

E, F, Gの施設については、排水水上1.5mの空気と、排水水をポリエステルバッグに4ℓ入れ、さらに無臭水を8ℓ入れて25℃とし、攪拌30分後の空気相とを濃縮してFPD付きのガスクロマトグラフに注入し、硫黄化合物(硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル)の濃度を測定した。ガスクロマトグラフの測定条件を表2に示した。

表2 ガスクロマトグラフの測定条件

ガスクロマトグラフ: HP-5890		
カラム: GSQ 30m×0.53mmI.D.	検出器: FPD	
キャリアー: He 20ml/min	空気: 90ml/min	水素: 60ml/min
カラム温度条件: 50℃	80℃	200℃
	25℃/min	30℃/min

3 調査結果と考察

(1) 工場排水の三点比較式フラスコ法による臭気測定の検討

ア 三点比較式フラスコ法による排水臭気の閾値の変動

表3にA試料、B試料の個人内及び個人間の臭気指数の平均値、標準偏差、変動係数を示した。A試料について5回測定した平均の臭気指数は28で変動係数が8.4%であり、B試料について6回測定した平均の臭気指数は39で変動係数が4.7%であった。これらの変動係数の値は、三点比較式臭袋法による室内変動係数の平均6.5%<sup>2)</sup>前後であり、三点比較式フラスコ法による平均の臭気指

表3 臭気指数の変動について

個人間	パネラー A~F	A試料			B試料		
		5回の平均	標準偏差	変動係数%	6回の平均	標準偏差	変動係数%
個人内	A	30	2.739	9.1	39	4.916	12.6
	B	25	7.583	30.3	41	2.582	6.3
	C	24	4.183	17.4	47	9.309	19.8
	D	32	7.120	22.3	36	6.892	19.1
	E	31	4.472	14.4	37	3.162	8.5
	F	24	4.183	17.4	35	2.582	7.4
	平均	27.7	5.05	18.5	39.2	4.91	12.3

数の値は臭袋法に比べても十分信頼性があると考えられる。個人内の変動係数の平均については、A試料18.5% B試料12.3%であり、B試料では三点比較式臭袋法によって8種の臭質を試験した場合の個人内変動係数の平均(12.89%<sup>3)</sup>)に近い値であった。

なお、河川水<sup>1)</sup>を測定した三点比較式フラスコ法では、臭気の閾値は測定水温40℃の方が25℃よりも多少高く検出されるが、変動が大きく、測定方法として水温25℃を採用していた。今回の排水測定でも水温を25℃にしたのは、工場排水が排出直後に温水であっても、排水処理の過程で常温近くまで冷却されると考えられたからである。また、官能試験を行う部屋の温度が25℃であると、夏季の冷房及び冬季の暖房の時期の温度設定が容易で、フラスコ内の温度を一定に保つための操作に有用であると考えられた。

試料水のpHが低い場合、硫化水素では水中から発散しやすく、逆にpHが高い場合、アンモニア等では水中から発散しやすいと思われる。そこで、無臭水のpH設定を排水水のpHに合わせて調整した場合、どちらかの一方の気体濃度のみが高くなる可能性がある。通常の工場排水では排水処理過程で中性付近になっているものと考えられ、放流先の河川水も中性付近と考えられた。さらに、排水に合わせてpHを設定することは、測定操作上極めて煩雑になると思われた。

このため、フラスコ法の試験のpHは中性付近が望ましいと考えられる。

イ フラスコの提供の仕方による臭気指数の変動結果について

表4にフラスコを一括して提供して測定したときと、個別に測定したときの個人間及び個人内の変動を示した。表4のように臭気指数の平均はどちらの方法も46と同じ値となった。変動については一括法の個人内の変動係数が個別法より多少大きかった。しかし、5回の個人間の臭気指数の変動係数は、一括法が3.8%、個別法が

表4 フラスコを一括して測定する場合と個別に測定する場合の変動

	パネラー	一括法			個別法		
		5回の平均	標準偏差	変動係数%	5回の平均	標準偏差	変動係数%
個人間	A~F	46	1.729	3.8	46	2.075	4.5
	個人内	A	44	6.519	14.8	41	5.701
	B	52	6.519	12.5	43	5.000	11.6
	C	41	7.583	18.5	47	6.519	13.9
	D	50	4.472	9.0	53	0	0.0
	E	42	4.183	10.0	50	8.367	16.7
	F	47	5.477	11.7	43	3.536	8.2
	平均	46.0	5.79	12.7	45.2	4.85	10.7

4.5%となり、一括法が多少良く、フラスコの提供の仕方としては、どちらの方法でも精度に大きな差が無い結果となった。

また、各提供方法の5回目の値は47、43とキャップの有無による臭気指数の違いは特に認められなかったが、測定回数が少ないため、キャップの有無による影響についてさらに検討する必要がある。

(2) 工場排水からの臭気調査結果

ア 今回測定した排水の臭気指数及び排水上の20cmと1.5mの地点の臭気指数とpH、水量、風速、水温、臭気強度を表5に示した。表6では、これらの項目の相互間の相関係数を示した。

図1に示すように三点比較式フラスコ法で測定された排水の臭気指数と排水上の1.5mの地点の臭気指数の相関関係は低く、 $R=0.286$ であった。また、図2のように水面上20cmの臭気指数に対する水面上1.5mの地点

表5 調査施設の測定結果

事業所	水面上1.5m臭気指数	水面上20cm臭気指数	排水臭気指数	pH	水温℃	風速m/s	水面上1.5m臭気強度
A事務所ビル	19.15	49.45	26.27	4.5	26	0.7~3.0	4
B食品会社	28.28	46.47	37.32	4.9	17	0.25	3.5
C肥料会社	11.10	14.18	24.25	6.7	21	0.3	1
D製薬会社	17.15	37.39	35.32	6.0, 7.0	23, 27	0.1	3, 2
E油脂会社	20.17	25.30	41.41	6.6, 6.4	26, 27	0.4~1.6	3.5
F油脂会社	11.11	24.19	27.27	4.5	30	0.3~1.2	2.5
G弁当会社	25.22	39.34	25.21	4.5	29	0.2~0.4	2.5

表6 各変量間の相関関係

	1.5m臭気指数	水臭気指数	pH	水量(m3/min)	風速	水温℃	20cm臭気指数	1.5m臭気強度
1.5m臭気指数	1.0000							
水臭気指数	0.2863	1.0000						
pH	-0.3382	0.4255	1.0000					
水量(m3/min)	0.1345	-0.0188	-0.2389	1.0000				
風速	-0.1671	0.0073	-0.2821	0.2614	1.0000			
水温℃	-0.3388	-0.2763	-0.3584	-0.5568	0.3887	1.0000		
20cm臭気指数	0.7199	0.1644	-0.5080	0.6264	0.2237	-0.2530	1.0000	
1.5m臭気強度	0.5387	0.4739	-0.4361	0.3624	0.6058	0.0611	0.7267	1.0000

の臭気指数の関係は $R=0.720$ となり、排水を直接測定するよりも多少相関性が高かった。これは、排水から発散した臭気が水面上20cmの位置から、さらに1.5mの地点間で拡散したときの値のため、水のpHや流速や攪拌条

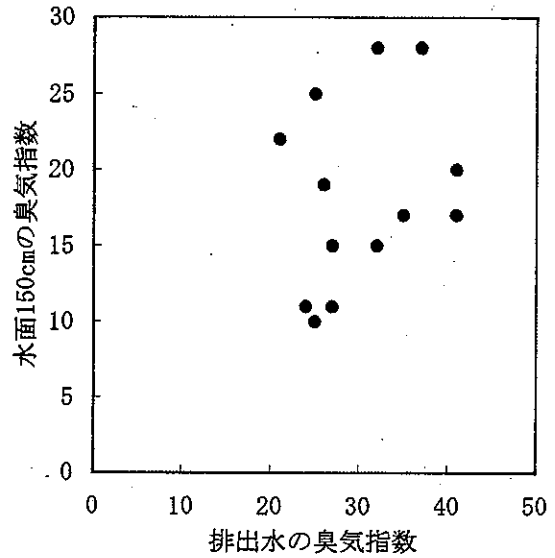


図1 排水の臭気指数と水面150cmの臭気指数の関係

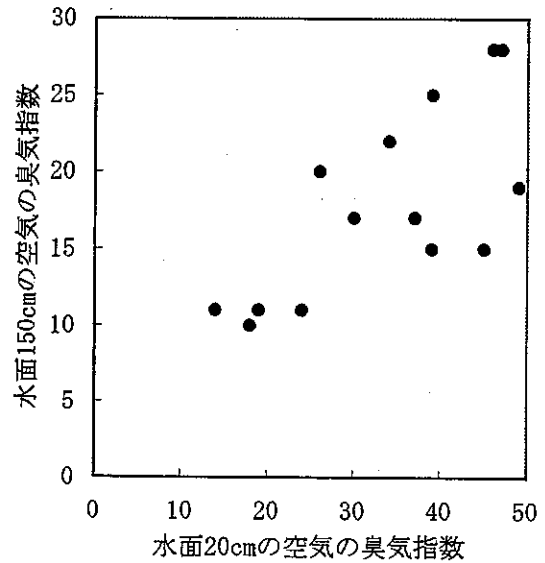


図2 水面20cmの空気臭気指数と150cmの空気臭気指数の関係

件による水から空気への発散の違いがないためと考えられる。水の臭気指数と1.5mの地点の空気臭気強度とは、図3のように多少相関( $R=0.538$ )が見られた。臭気強度は、1.5mの地点で採取された空気よりも、現場

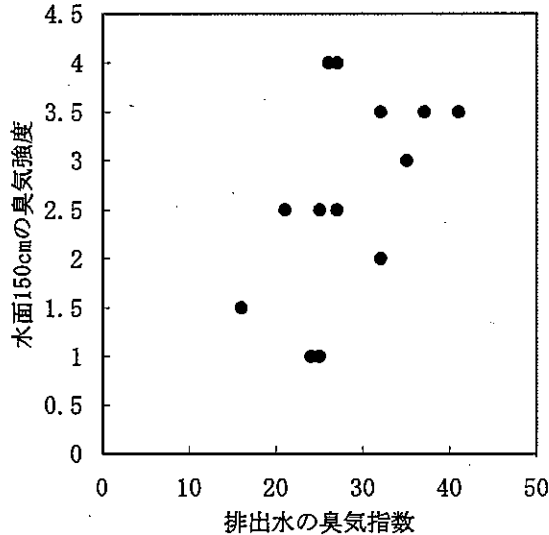


図3 排水水の臭気指数と水面150cmの臭気強度の関係

での人の感覚による比較的平均した臭いの値のために相関が高い結果となったと考えられる。

排水水の臭気指数と1.5mの地点の臭気指数の相関が悪い原因として、悪臭防止法の排水の物質規制では、排水量によって規制の濃度を3種類に区分していたが、こうした排水量の違いや、排水の流出する場所の形態、排水のpH値、風等の気象の影響など多くの要因が考えられた。

イ ヘッドスペースの空気と排水水上1.5mの空気の硫黄化合物濃度

表7にE～G施設排水水のヘッドスペースの空気の硫黄化合物濃度と排水水上1.5mの硫黄化合物濃度を示した。ここで二硫化メチルの濃度が低いため、表7から除いた。

表7 各施設のヘッドスペースと水面上1.5cmの硫黄化合物濃度

採取場所	硫化水素		メチルメルカプタン		硫化メチル	
	ヘッドスペース		ヘッドスペース		ヘッドスペース	
	1.5m大気	1.5m大気	1.5m大気	1.5m大気	1.5m大気	1.5m大気
レンダリング	0.33	0.00065	0.75	0.0004	0.52	0.00054
	0.27	0.000041	0.75	0.0004	0.21	0.00011
油脂工場	0.011	0.00083	0.01	(0.00005)	0.0041	0.00022
	0.0013	0.00061	0.0026	(0.00005)	0.0013	0.00022
弁当工場	1.1	0.001	—	(0.00005)	(0.001)	0.00056
	0.01	0.0016	(0.001)	0.0001	0.0048	0.0011

排水水上20cmと排水水上1.5mの臭気指数を臭気濃度に換算し、(排水水上20cm臭気濃度) / (排水水上1.5m臭気濃度) と、(ヘッドスペース物質濃度) / (排水水上1.5m物質濃度) との希釈比を比較した。

検出限界に近い物質濃度の計算値を除いたとき、レンダリング排水では、主に臭気濃度で500～800倍、物質濃度で500～2,000と推定された。弁当工場排水は、臭気濃

度で10～120倍、物質濃度で5～100と推定され、臭気濃度と物質濃度の比は比較的近い結果となった。

レンダリング排水の採取場所は施設の中でも高い位置にあり、拡散されやすい条件にあったが、他の2施設は周りに壁があったり、水槽が深かったりして、拡散されにくい状況にあったため希釈に差が出たものと思われる。従って、水中の悪臭成分が空気に発散した後に、現場の気象要因等が拡散に影響していたことが考えられた。

ウ 臭気指数による排水水臭気の規制

排水水上1.5mの臭気指数に対して、排水水の臭気指数の他に、表6に示した排水の性状や気象要因等を考慮した重回帰分析を行うことにした。排水水上1.5mの地点の臭気指数をYとして、これに相関の高かった排水の臭気指数をX<sub>1</sub>、pHをX<sub>2</sub>、水温をX<sub>3</sub>としたとき、重回帰分析から次の重回帰式が得られた。

$$Y = 0.441 X_1 - 4.528 X_2 - 0.648 X_3 + 44.866$$

ここで重相関係数0.723が得られた。

排水水上1.5mの地点の臭気指数を敷地境界の規制基準である10～21、pHを中性に近い6.8、水温を20℃と設定したとき、排水水の臭気指数の値は、20～45を示した。

今後規制基準を定めるには排水から悪臭苦情の生じている現場の排水の性状及び臭気指数と1.5mの地点の空気の臭気指数を多く測定して、さらに精度を高めていく必要がある。

なお、以上の結果は環境庁委託業務の「悪臭規制基準強化対策調査」の中で行われた内容をまとめている。

4 まとめ

排水中の臭気の濃度を官能試験(三点比較式フラスコ法)を用いて測定した。その結果次のような成果が得られた。

- 1) 2種類の工場排水のばらつきは、5回の平均の臭気指数は変動係数が8.4%以下であり、三点比較式フラスコ法が十分な精度を有する試験法と考えられた。
- 2) パネラーが三角フラスコを嗅ぐ場合に、3個ずつ個別に配布する場合と希釈段階のフラスコを一括して配布する場合があるが、両方式で大きな測定値の差はなかった。
- 3) 排水中の臭気の規制値を求めるため、三点比較式フ

ラスコ法で測定した工場排水の臭気指数と排水経路上1.5mの空気の臭気指数との関係を求めたところ、今回の測定施設のみでは明確な相関関係は見いだされなかった。

4) 排水の臭気指数に排水のpH、水温を加えた重回帰分析を行った場合には、排水経路上1.5mの空気の臭気指数と相関関係が見られ、三点比較式ラスコ法が臭気を有する排水の規制に役立つことが分かった。

#### 引用文献

- 1) 辰市祐久, 他: 大気汚染学会誌, 25(6) p.415~420 (1990)
- 2) 環境庁: 平成6年度環境庁委託業務結果「官能試験法による委託調査」
- 3) 岩崎好陽: 博士論文, 臭気官能試験方法の確立とその応用に関する研究, (1990)