

臭気簡易評価技術の活用に関する報告書

(社)におい・かおり環境協会測定評価部会

臭気簡易評価技術標準化研究会

目 次

1 . はじめに	1
2 . 臭気評価方法の分類と簡易評価法の位置付け・特徴	3
3 . においセンサーの適用	6
4 . におい識別装置の適用	27
5 . 検知管式ガス測定器	40
6 . 嗅覚を用いた臭気簡易評価方法	45
7 . 特定成分モニターの適用	66
【参考資料 1】 公定法による臭気測定の概要	67
【参考資料 2】 においセンサー等に関する性能試験方法	70
【参考資料 3】 工場・事業場から排出される悪臭物質の例	78
【参考資料 4】 既存脱臭方式の概要と脱臭処理前後の空気質変化	79
【参考資料 5】 嗅覚測定法の簡易法の測定事例	80
【参考資料 6】 問い合わせ先一覧	98

1 . はじめに

1.1. 背景と目的

臭気の測定法としては悪臭防止法などにより嗅覚測定法や機器測定法が定められ実施されている。しかしながら、これらの方法はより正確に測定するには有効であるが、一方で測定操作が複雑であり、機器整備費用あるいはパネルの人件費がかかり、さらには準備や分析等に時間がかかり現場での迅速な対応が難しい。したがって、脱臭装置の日常的な性能評価・維持管理や臭気排出事業場での自主管理、あるいは公定法のスクリーニングなどについては、かりに公定法ほどの精度が得られないとしてもより簡便な評価方法が強く望まれている。臭気を簡易的に計測する装置・機器としては、検知管、においセンサー及び VOC や硫化水素などの特定成分等のモニターなどがある。臭気の強さだけでなくその質を数量化しようとするにおい識別装置の開発も進められている。また、嗅覚測定に関しても脱臭装置の自主管理などに用いる場合であれば公定法ほどの精度が得られなくても、より簡単に臭気濃度を算出できるような測定方法確立への要望も大きい。しかしながら、これら種々の簡易評価技術については、標準化や規格化がなされないままに利用されると臭気事象の誤った解釈から混乱が生じ、かえって普及推進の妨げとなる可能性がある。

このような背景のもとに、臭気対策分野における簡易評価技術の適用方法を技術標準としてとりまとめることを目指して調査研究活動を実施し、技術レベルの向上を図り、得られた成果を広く情報提供することにより、臭気対策分野の発展に貢献することを目的として、(社)臭気対策研究協会内の技術委員会測定評価部会に「臭気簡易評価技術標準化研究会」を設置し、簡易評価技術の標準化にむけて取り組んできた。

研究会では、その成果として本報告をとりまとめた。本報告はにおいセンサーおよびにおい識別装置、検知管などの仕様や試験方法、適用性、用途などを整理し、また簡易化した嗅覚測定法での測定方法や留意点を記述し、これら臭気簡易評価技術を適切に利用することにより現場における臭気対策の効率的な実施を図ることを目的としている。

1.2. 研究会構成メンバー

研究会参加メンバーは表 1 - 1 に示すとおりである。研究会は、センサー等性能試験方法標準指針骨格づくり(WG1)、脱臭装置の評価等への適用性試験方法標準指針骨格づくり(WG2)および嗅覚測定法の簡易手法の基礎的検討(WG3)の3つのワーキンググループに分かれて進められた。

表 1 - 1 研究会参加メンバー

所属名	氏名	WG1	WG2	WG3	備考
株式会社 朝日工業社	村上 栄造				
NECアメニプランテクス株式会社	稲葉 文夫				
近江オドエアーサービス株式会社	石川 英一 北村 治彦				H12 H13-H14
大阪市立環境科学研究所	増田 淳二				
化工機プラント環境エンジ株式会社	山田 雄三 深澤 信幸				
株式会社 ガステック	加山 慎一郎 浅井 保義				
神奈川県環境科学センター	高橋 通正				
株式会社 カルモア	村岡 尚紘				
株式会社環境管理センター	小坂 芳雄				
株式会社 環境技術研究所	諸井 澄人				
株式会社 環境ソルテック	小倉 哲				
国立環境研究所	大迫 政浩				
光明理化学工業株式会社	岩崎 禎				
静岡県環境衛生科学研究所	房家 正博				
株式会社 島津製作所	喜多 純一				
株式会社 島津テクノリサーチ	高野 岳				
新工ポリオン株式会社	岩崎 尊嗣				
神鋼パンテック株式会社	内海 慶岱 村上 一徳				H12-H13 H14
新コスモス電機株式会社	塩澤 浩明 吉栄 康城				
住友精化株式会社	三澤 一朗 河野 寛万				H12 H13-H14
相互薬工株式会社	渡邊 浩二				H12-H13
株式会社 高見沢分析化学研究所	高橋 紀子				
テクノメディカル株式会社	高山 知徳 一和田 真次				
東京デオドラント株式会社	金子 健				
東京都環境科学研究所	上野 広行				
東武産業株式会社	新井 康仁				H13-H14
東邦化研株式会社	祐川 英基 鈴木 信廣				H12 H13-H14
株式会社 ニッコープラント	相部 紀夫				
株式会社 ファインツ	小林 龍展				
フィガ口技研株式会社	加藤 喜美子 瀬戸口 泰弘				H14
株式会社 双葉エレクトロニクス	田口 正 岡野 達夫				
プライムテック株式会社	吉田 浩一				H12-H13
北炭化成工業株式会社	大林 真人				
三菱プレシジョン株式会社	毛利 義近				H12-H13
三菱マテリアル株式会社	祐川 英基				H13-H14

各 WG 参加メンバー、学識経験者・リーダー、学識経験者、WG 幹事
備考欄無記入のものは H12-H14

2 . 臭気評価方法の分類と簡易評価法の位置付け・特徴

2.1. 手段による臭気測定法の分類

においの計測方法は、表2 - 1 に示すように、計測器を用いて臭気成分のガス濃度を求める機器測定法と、人の嗅覚を用いて臭気の濃さ・強さを求める嗅覚測定法に、大きく2つに分類できる。

表2 - 1 臭気評価方法の分類

機器分析法
公定法：ガスクロマトグラフ法（GC法）
：ガスクロマト質量分析法（GC - MS法）
：吸光光度法
簡易法：検知管法
：においセンサー法
：におい識別装置法
：特定成分モニター法
嗅覚測定法
公定法：三点比較式臭袋法（空気希釈法）
簡易法：二点比較式臭袋法（空気希釈法）
6 - 4 選択法（空気希釈法）
その他：オルファクトメータ法（空気希釈法）
六段階臭気強度表示法（直接表示法）
九段階快・不快度表示法（直接表示法）

機器測定法では、公定法としてガスクロマトグラフ等を用いて規制物質個別の濃度を測定する方法がある。また、簡易測定法として検知管、においセンサー、におい識別装置あるいは特定成分モニターを用いた測定などがある。なお、ここではセンサーによってにおいを測定する機器のうち、主としてにおいの強さの測定を行うものをにおいセンサー、においの強さと質等の識別計測を行うものをにおい識別装置としている。

嗅覚測定法では、公定法としては三点比較式臭袋法による臭気指数を求める。これを簡易化した方法として、二点比較式臭袋法や6 - 4 選択法などがある。また、その他にも欧米で用いられるようなオルファクトメータ法や、臭気を直接嗅いでその強さなどを判断する直接表示法（六段階臭気強度表示法、九段階快・不快度表示法など）がある。

2.2. 目的による臭気測定法の分類

臭気の評価方法を利用目的の面から分類すると表2 - 2 のようになる。すなわち、規制を実施するに当たって法的根拠を得るために実施するあるいはそれに準ずる測定、臭気排出事業者が日常的に自主管理するために行う測定、臭気対策のための原因物質の解明や時間変動の把握など発生源特性を把握するための測定などがあげられる。それぞれについて、必要とされる精度・コストなどの条件も異なるため、目的に応じた最適な評価方法を選定して利用するのが合理的である。

表2 - 2 利用目的からみた臭気の評価方法の分類

測定目的	概要・特徴など	測定手法の例
法による規制等	法に定められている方法。改善命令・罰則の適用に用いられるため十分な精度の確保が必要。訴訟等においても用いる。コストがかかる。	ガスクロマトグラフ法、三点比較式臭袋法など
自主管理	特に法的な測定義務が生じない場合は、コストがかからないことが要求される。精度は多少悪くても問題としない。自主管理のためには連続測定や定期的な測定を行うことが望ましい。	検知管法、においセンサー法、におい識別装置法、特定成分モニター、嗅覚による直接表示法、簡易化した嗅覚測定法など
発生源特性把握	含まれる臭気成分の検索や臭気への寄与度の推定や発生量の時間的変動の把握など	(臭気成分の検索)ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法など(連続モニタリング)においセンサー法、におい識別装置法、特定成分モニターなど

公定法は、悪臭防止法に基づく規制の運用にあたって不可欠な測定方法である。参考資料1に、その概要をまとめた。公定法は、信頼性が高いものの測定操作が煩雑であり、現場で即座に結果がでない、また、測定費用が高いなどの問題がある。簡易測定法は、公定法ほどの精度が得られなくても、現場で簡単・迅速に濃度や臭気の強さの目安を測定するために適用するもので、その利用については以下のような場合が考えられる。

防脱臭技術の性能評価

例えば、製造事業者の製品開発における性能試験や、自治体の規制指導における防脱臭対策を評価する場合、維持管理状況の把握や吸着剤の交換時期を確認する場合に簡易測定法を適用する。

臭気排出事業者の自主管理

臭気排出事業者が、事業者自身の環境管理活動において自主測定を行う際に適用する。敷地境界など環境臭気のレベルチェックや臭気発生状況の変動特性の把握する場合に適用する。

悪臭実態調査

規制指導における悪臭実態の把握や臭気発生源の探索、地域分布や時間変動など多数のデータが必要な場合に適用する。

このように、簡易測定法はあくまで公定法を補完する方法と位置付けられるものであり、悪臭防止法に基づく規制の運用に使用することは適当でない。

ここで、臭気の評価の観点として、臭気を構成する個別の物質の濃度 複合臭としての臭気指数、強さ 臭気の質、の3項目に分け、公定法と簡易測定法とのそれぞれの対応の形を整理すると、表2 - 3のようになる。 の物質濃度の観点ではガスクロマトグラフ法等による機器分析に、検知管法、特定成分モニター法が対応する。 の複合臭としての強さ、臭気指数を評価するという観点では、三点比較式臭袋による臭気指数に、二点比較式臭袋法や6 - 4 選択法などの簡易嗅覚測定法が対応する。また、においセンサー法、におい識別装置法も に対応する。においセンサー法、におい識別装置法は、相対的な強さを表す数値結果を利用して、複合臭として評価する使い方に特徴がある。

表 2 - 3 臭気測定法の整理：（測定評価の観点項目での整理）

測定評価の観点	公定法	簡易測定法
個別の物質の濃度	機器分析法 （ガスクロマトグラフ法など）	検知管法 特定成分モニター法
複合臭の臭気指数、強さ	三点比較式臭袋法	二点比較式臭袋法 6 - 4 選択法 においセンサー法 におい識別装置法
臭気の質		におい識別装置法

2.3. 簡易測定法の特徴の整理

本報告で紹介する簡易測定法の特徴を公定法と比較して表 2 - 4 に示す。なお、表 2 - 4 の比較は報告書作成時において大雑把に判断したものであり、技術開発により今後も流動的な要素がある。

表 2 - 4 告示法と簡易測定法の比較

比較項目	公定法		簡易測定法				
	嗅覚測定法	機器測定法	機器測定法			嗅覚測定法	
	三点比較式 におい袋法	ガスクロマ トグラフ法	においセン サー	におい識別 装置	検知管	特定成分 モニター	二点比較式 臭袋法 ^{*1,6} -4 選択法 ^{*1}
測定精度							
敷地境界規制基準レベルまでの測定が可能			*2	*2	*2	*2	
測定操作（臭気採取、分析）が簡単							
初期費用（機器購入費）が安価である							
測定費用（ランニング）が安価である	×						
現場において短時間に結果が得られる	×	×					
連続測定が可能である	×	×			×		×
記号 : 優れている、 : 良い、 : やや劣る、 × : 劣らないしは不適（比較は相対比較） *1 : パネル人数 2 名の場合 *2 : ただし、測定対象の臭気物質による							

3 . においセンサーの適用

3.1. 概要

においセンサーは、センサーによりにおいの強さを電気信号に変換し数値化する機器である¹。1980年代の後半に登場し、小型、軽量で現場の悪臭の強さを簡易に測定できるのではという期待が持たれた。環境庁（省）は1991年から4年間「臭気センサーによる悪臭測定法検討調査」を4～5の地方公共団体に委託し、悪臭物質測定に必要な基礎資料の収集、調査を行った。また、（社）臭気対策研究協会は1994年に、上記の調査の中間報告にあわせて、においセンサーの購入ユーザーおよび地方公共団体に対して、においセンサーの活用状況を把握するためのアンケート調査の結果も報告している。その後もにおいセンサーを用いた測定事例が学会等で引き続き発表されている。

これまでに液晶、有機化学物質、生体物質、脂質膜、半導体など様々なものを利用したセンサーが報告されている。1991年からの環境庁の委託調査では当時市販されていた半導体センサーと合成二分子膜（脂質膜）センサーが使用された。脂質膜式センサーでは、水晶振動子の表面に脂質膜を形成し、この脂質膜ににおい物質が付着したときに周波数が変化し、この周波数の変化を電気的に取り出す仕組みである。半導体センサーでは、におい物質が半導体に吸着・反応すると、抵抗値が鋭敏に変わり、この変化を電気的に取り出す。現在、悪臭測定では半導体センサーが主流となっている。これは脂質膜式センサーと比較して感度が高いことと湿度に対する影響が小さいためと考えられる。ここでは半導体センサーを利用したにおいセンサーについて取り上げ、原理・機構・特徴など活用する上での基礎事項について整理する。

1) 原理および感度の特徴

空気中で加熱された金属酸化物の表面には負電荷をもつ吸着酸素が存在し、におい物質（還元性ガス）が共存すると、ガス濃度に応じて酸素が消費され、酸素に捕獲されていた電子が半導体に放出されるため、半導体の抵抗値が減少する。においセンサーの原理はこの半導体の抵抗値の変化量を検出しているものである。

一般的に半導体の抵抗値の変化量Rは

$$R = k C^n \quad (k, n : \text{定数} \quad C : \text{ガス濃度})$$

である。この抵抗値変化量を電気的出力Vで評価するとき、ガス感度をV、清浄空気中での電気的出力V₀、ガス存在下での電気的出力V_iとすると

$$V = V_i - V_0$$

となり、Vとガス濃度の関係は

$$V = k' C^m \quad (k', m : \text{定数} \quad C : \text{ガス濃度})$$

で現わされ、Vとガス濃度Cは両対数グラフ上で直線関係にあることが示される。

1 センサーを利用して、においの強さだけでなく、何らかのにおいの質に関する情報の得られるものもある。このような機器はにおい識別装置として分類される（第4章に詳述）。

一部のセンサーでは早くからその関係が崩れ、ガス濃度の増加に対して V が小さくなる傾向があるため、 V を等間隔に区切ってセンサー指示値 Y としているため、

$$Y = a \times \log C + b$$

(a , b : 定数 C : ガス濃度)

となり、片対数の関係になる。

においセンサーは通常ガス濃度計と異なり多くのにおい物質に感度を示す。センサー指示値は各物質濃度と広い範囲で直線性がある。センサーの応答する濃度範囲は物質の種類により異なる。(単一物質で、あらかじめ物質濃度とセンサー指示値の関係式が求めてあれば、センサー指示値から物質濃度を求めることができる。)

図3-1ににおいセンサーの感度特性の模式図を示す。センサーにはいくつか種類があるが、それぞれのセンサーは様々なにおい物質に対して異なる応答を示す。

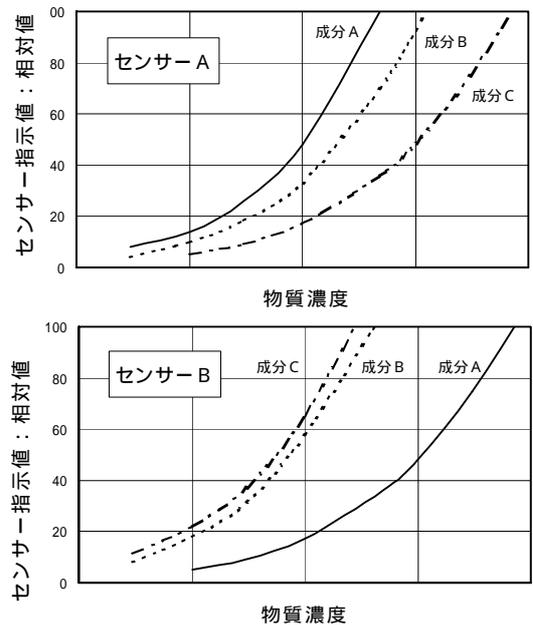


図3-1 感度特性の模式図

2) 機器の機構と特徴

図3-2に機構の一例を示す。センサー素子のほか、表示器、制御用 CPU などを含む電気回路で構成され、においを吸引する機構(ポンプなど)を内蔵するものが多い。電源は電池または専用 AC アダプタを使用する。

- においセンサーの一般的特徴としては、
- 操作が簡単である
 - 手軽に持ち運ぶことができる
 - 嗅覚の個人差・慣れの問題がない
 - 客観的に再現性良く測定できる
 - 外部出力を利用して連続測定ができる

などあげられる。

においセンサーには、単一のセンサー素子を利用したもの、2種類のセンサー素子を利用したものがある。前者ではにおいの質の評価はできないが、後者については2素子の感度特性の違いを利用して何らかのにおいの質に関する情報もある程度得られる²。

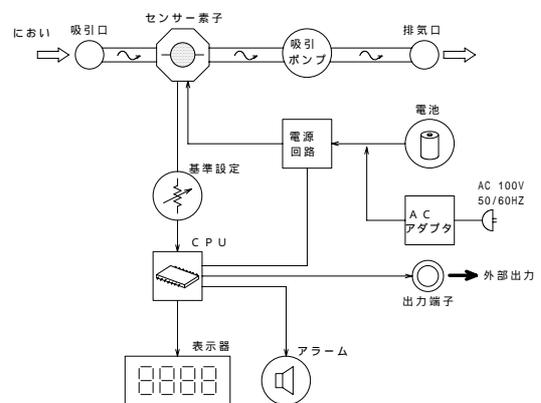


図3-2 機器の機構の一例

2 1 によれば、2素子を利用したものは本来におい識別装置に分類されるべきである。しかし、使用する上では単一素子のにおいセンサーと非常に似通っているため、第3章でも取り上げることとした。臭気の質に関する内容については第4章を参照。

3) 応答特性

図3-3ににおいセンサーの応答特性(時間応答)を模式的に示す。一定濃度のにおいがセンサー素子部に導かれると、センサーが応答し始め、センサー指示値は時間と共に上昇し、一定時間後にはそのにおいの強さに応じた一定のセンサー指示値に到達する(においA)。その後、無臭の空気を導けばセンサー指示値は逆に低下し始め、時間とともに元の値に回復していく(においセンサーの応答特性と呼ばれる)。においの成分が同じであれば、その強弱に応じてセンサー指示値は大小変化するので、においの強さを相対数値として把握することができる。

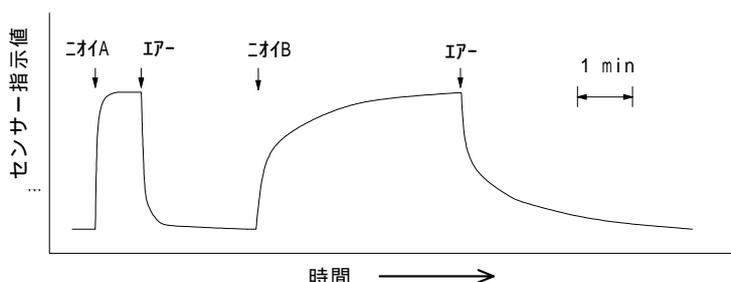


図3-3 応答特性の模式図

においセンサーによりにおいの強さを測定する場合、においAの応答にみられるように、通常、一定になった時点のセンサー指示値を読みとるが、図中右側(においB)の応答のように、におい成分の濃度や質(吸着性など)によっては定常値になりにくい場合もある。測定後の回復についてもある程度時間を要する。したがって繰り返し測定をおこなう場合、測定開始からセンサー指示値を読みとるまでの時間を一定とし、回復に十分な時間をかけるようにする。このような測定の仕方によって、においの測定を再現性良くおこなうことができる。

4) 悪臭物質の混合による感度特性

現場の臭気は単一の成分であることは少なく、多くの場合、複合臭として存在する。においセンサーは複合臭に対してその総量としての指示値変化が得られるとされている。房家は、いくつかの悪臭物質について、それぞれ物質濃度とセンサー指示値との関係(感度特性)を求め、これら物質ごとに異なる感度特性を使って、混合したときのセンサー指示値をある仮説の元に予測し、実際の混合物質による測定結果と比較検討し、仮説の実証を試みている¹⁾。硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルの複合臭気、硫化メチル、トルエン、プロピオン酸の複合臭気をにおいセンサーで測定し、個々の物質濃度から予測されるセンサー指示値と比較した結果(図3-4)、実測値と予測値の直線回帰式はそれぞれ $Y = 0.980X + 32.1$ ($n = 11, r = 0.990$), $Y = 1.00X + 145$ ($n = 25, r = 0.957$) となり、複合臭気を構成する物質の濃度からセンサー指示値を予測できることを示している。

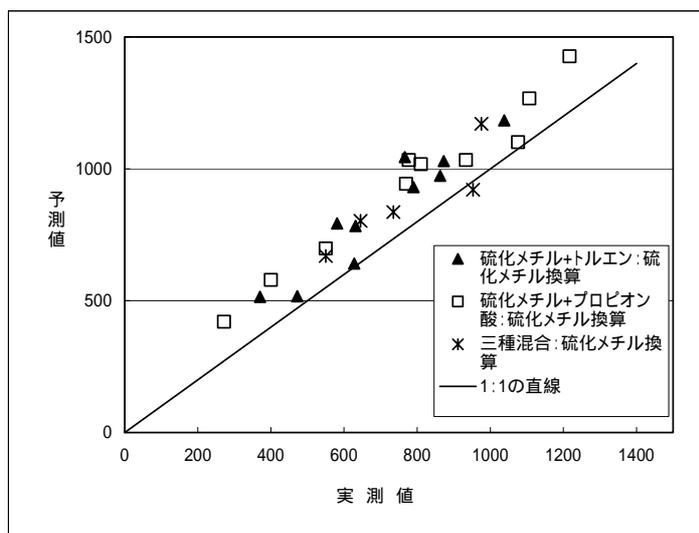


図3-4 混合臭気のセンサー指示値とその予測値の比較¹⁾

においセンサーはこのように複合臭の測定について特長があり、臭気の成分比が一定の場合には嗅覚測定法の臭気指数との間に良好な相関関係の得られる可能性がある。

3.2. 仕様・性能

現在市販されているにおいセンサーのカタログ、技術資料などに記載されている仕様について、表3 - 1から表3 - 3に示す。

表3 - 1 各社カタログ・資料による仕様 (株式会社カルモア)

型 式	K A L M O R -
測定対象	各種香気・臭気成分
測定原理	高感度金属酸化物熱線型半導体式ガスセンサー
採取方式	マイクロエアポンプによる自動吸引式 500 mL / 分
表示方法	L C Dデジタル表示
電 源	単3型乾電池 4本 (D C 6 V) A Cアダプタ (1 0 0 V)
電池寿命	アルカリ電池連続使用約8時間 連続電子音による電池寿命警報機能付
使用温度範囲	0 ~ 4 0
外形寸法	W 8 4 × H 1 9 0 × D 4 0 (mm)
重 量	約 5 5 0 g (電池重量込み)

表3 - 2 各社カタログ・資料による仕様 (株式会社双葉エレクトロニクス)

型式	F P O -
センサ	超高感度半導体ガスセンサ 2機種搭載
測定対象	各種臭気および香気 (還元性ガス)
エア吸引方式	ダイヤフラム式マイクロポンプ (自動吸引式)
表示機能	・ ニオイベクトルの表示 [角度 (香質) / 長さ (強度)] ・ 各センサの純出力値表示 ・ 測定ガイダンス
機能	・ リアルタイムサンプリング ・ タイマーサンプリング (Max 1H) ・ ピークホールド ・ センサ校正 ・ データメモリ (Max 8000 件)
電源方式	ニッケル水素充電式電池 (Ni - MH) DC 4.8V (単三型 4本) A C アダプター 入力 AC100V、50/60Hz、28VA 出力 DC9V、1.4A
電池使用時間	連続使用 約 2 時間 (推奨電池使用時) バッテリー警告表示機能内蔵
充電時間	約 2 時間
電池寿命	充放電 5 0 0 回使用可能
メモリーバックアップ用電池	リチウム電池使用 データ保持時間 : Max 300H 充放電 : 1500 回使用可能
外部接続	P C (OS : Windows95/98/NT) との接続 RS232C による レコーダー用出力 DC 0 - 3.0V 2チャンネル
消費電力	0.5W (定常使用時) 約 1.5W (最大)
使用温湿度範囲	0 ~ 4 0 湿度 8 0 % 以下 (結露なし)
外形寸法	8 8 (W) × 2 5 0 (H) × 4 5 (D)
重量	約 7 8 0 g

表 3 - 3 各社カタログ・資料による仕様 (新コスモス電機株)

型 式	XP - 3 2 9	XP - 3 2 9 S	XP - 3 2 9 N
測定対象	各種香気・臭気成分	主に硫化水素臭	主にアンモニア臭
測定原理	高感度酸化錫系 熱線型焼結半導体センサ	超高感度酸化亜鉛系 基板型薄膜半導体センサ	超高感度酸化錫系 基板型厚膜半導体センサ
採取方式	内蔵マイクロエアポンプによる自動吸引式 吸引圧 約 0 . 9 8 kPa		
表示方式	LCD デジタル表示 0 ~ 2 0 0 0 ピークホールド機能付		
繰り返し 再現性	± 5 %	± 1 0 %	
	同一条件下による		
応答速度 (9 0 %)	3 0 秒 ~ 数分	約 2 分	3 0 秒 ~ 数分
	測定対象臭気により異なる		
電 源	単 3 形乾電池 4 本 (DC 6 V) または AC アダプタ (AC 1 0 0 V)		
電池寿命	連続使用約 8 時間 (アルカリ乾電池使用時) 電池電圧表示及び連続電子音による電池寿命警報機能付 環境条件・使用条件・保存期間・電池メーカーなどにより異なる場合があります。		
外部出力 端 子	専用記録計用 (DC 0 ~ 2 0 0 mV)		
使用温度 範 囲	0 ~ 4 0		
寸 法	W 8 4 × H 1 9 0 × D 4 0 (mm) 突起部含まず		
重 量	約 5 5 0 g (電池重量込み)		
付 属 品	レザークース、AC アダプタ、外部出力コネクタ、 ドレンフィルタ、吸引アタッチメント 1 式、 単 3 形アルカリ乾電池、フィルタエレメント		

また性能の例について表 3 - 4 に示す。表中の数値は、(社) におい・かおり環境協会の「臭気簡易評価技術標準化研究会」(平成 12 年 9 月 ~ 平成 15 年 5 月) において策定された「においセンサー等に関する性能試験方法」に基づき、各製造者が試験を行って申告されたものである(性能試験方法については参考資料 2 を参照)。各性能項目については以下のとおりである。

測定範囲：機器が検出可能な最小濃度から常用の上限濃度の範囲を示すものである。上限範囲の濃度以上での使用については測定時間、測定頻度などにより、不具合が起こることがある。試験方法では特定悪臭 22 物質が対象と定められているため、それら物質ごとに表記されているが、空欄は申告のなかった場合である。

応答性：一定濃度のにおい物質による応答特性において、センサー指示値が応答して定常となる時間の目安を与えるのが曝露応答速度であり、また曝露後、回復するのに要する時間の目安を与えるのが回復速度である。測定時間や測定間隔の判断材料となる。

再現性：同一条件下で繰り返し測定をおこなったときのセンサー指示値のばらつきを示すもので、連続して繰り返す場合と 1 時間程度の間隔をおいておこなう場合 (日内再現性) とがある。

温湿度特性：使用環境や測定対象の温度条件、湿度条件に対する機器の使用範囲やセンサー指示値への影響の度合いを示すものである。

表3 - 4 市販においセンサーの性能例 (性能試験方法による試験結果の自己申告値)

項目		機種名 型式など	おいセンサー (株)カルモア	ポータブルオドメーター (株)双葉エレクトロニクス	ポータブル型ニオイセンサ 新コスモス電機(株)		
			KALMOR-	FPO-	XP-329	XP-329S	XP-329N
測定範囲 単位:ppm 1	1	アンモニア NH ₃		0.5 ~ 200	50~	不適	0.3~(15)~200
	2	メチルメルカプタン CH ₃ SH	0.07~(4)~10	0.001< ~ 15	0.07~(4)~10	0.002~(0.15)~2	0.03~(-)~10
	3	硫化水素 H ₂ S	0.1~(6)~20	0.003< ~ 10	0.1~(6)~20	0.003~(0.2)~3	0.05~(-)~10
	4	硫化メチル (CH ₃) ₂ S					
	5	二硫化メチル CH ₃ SSCH ₃					
	6	トリメチルアミン (CH ₃) ₃ N	0.2~(15)~50	0.005< ~ 15	0.2~(15)~50	0.2~(1.5)~20	0.5~(-)~100
	7	アセトアルデヒド CH ₃ CHO	0.05~(80)~300	0.008< ~ 240	0.05~(80)~300	0.02~(2)~30	10~(-)~100
	8	プロピオンアルデヒド CH ₃ CH ₂ CHO					
	9	ノルマルブチルアルデヒド CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO					
	10	イソブチルアルデヒド (CH ₃) ₂ CHCHO					
	11	ノルマルバレールアルデヒド CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO					
	12	イソバレールアルデヒド (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO					
	13	イソブタノール (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH					
	14	酢酸エチル CH ₃ COOC ₂ H ₅	0.07~(30)~200	0.08< ~ 200	0.07~(30)~200	0.02~(1.5)~20	-
	15	メチルイソブチルケトン CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂					
	16	トルエン C ₆ H ₅ CH ₃	0.2~(-)~300	0.13< ~ 1000	0.2~(-)~300	-	-
	17	スチレン C ₆ H ₅ CH=CH ₂	0.3~(-)~300		0.3~(-)~300	0.05~(30)~50	-
	18	キシレン C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂					
	19	プロピオン酸 CH ₃ CH ₂ COOH					
	20	ノルマル酪酸 CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH					
	21	ノルマル吉草酸 CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH					
	22	イソ吉草酸 (CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH					
応答性	曝露応答速度	30秒~数分 (90%応答値。 測定対象臭気により異なる。)	約20秒	30秒~数分 (90%応答値。測定対象臭気により異なる。)	約2分	30秒~数分	
	回復速度	数分(測定対象臭気により異なる。)	においの質により異なる(通常1~3分)	数分 (測定対象臭気により異なる。)	10分	数分	
再現性	繰返し再現性 2	±5%	±5%	±5%	±10%	±10%	
	日内再現性	±5%	±5%	±5%	±10%	±10%	
温湿度特性	使用温度範囲	0~40	0~40	0~40			
	使用湿度範囲	3g/m ³ (20時R.H.約20%相当)以上。結露しないこと。	80%R.H.以下(結露無し)	3g/m ³ (20時R.H.約20%相当)以上。結露しないこと。			
	温度依存性	僅少	僅少	僅少	僅少 3	比較的小さい。	
	湿度依存性	僅少 3		僅少 3	僅少	ゼロエア-指示およびニオイ指示とともに同程度の变化。	

1 : ()内は中位の指示を示す濃度で、この値が測定範囲外の場合は(-)で示す。また太字は適する対象を示す。

2 : 繰返し再現性は、同一条件下、比較的短い時間に繰返し測定したときのばらつきである。

3 : 指示値の变化分では僅少 : ゼロエア-指示およびニオイ指示とともに同程度の变化。

3.3. 使用方法と留意事項

3.3.1. 使用方法

においセンサーは機器を一定時間暖機し、基準設定（ゼロ調整）をおこなってから測定に使用する。においセンサーの用途にはいろいろな場合があり簡単なにおいの確認といった使い方では短時間でおこなうことができるが、臭気の評価を定量的に行うためには以下に示す操作をきちんとおこなって測定再現性を確保することが重要である。説明のために、操作を進めたときの時間経過とセンサー指示値との関係を、図3-5に示す。

1) 暖機

清浄な雰囲気中で機器本体の電源スイッチを入れ（A）、暖機を十分に行う（ $t_0 \sim t_1$ ）。この間センサー指示値は徐々に小さくなっていく（ $I_0 \sim I_B$ ）。

2) 基準設定（ゼロ調整）

無臭の清浄な空気をゼロガスとして使用する（簡易的には治具（活性炭を使った小型フィルタなど）を機器本体に接続し、無臭の空気を導入する）。

ゼロガスを吸引させて指示値が安定するのを確認し、基準設定を行う（ $t_1 \sim t_2$ ）。

3) 測定

臭気試料の吸引を開始（B）すると（ t_2 ）、センサー指示値は上昇する。一定時間後（ $t_3 \sim t_4$ ）に安定した指示値（ I_S ）を読み取り、変化分（ $I_S - I_B$ ）として把握する。

測定後はゼロガスを吸引（C）して基準レベルに回復させる（ $t_4 \sim t_5$ ）。

測定を繰り返す場合は、3) ~ を繰り返す。

なお、保管する場合は測定終了後ゼロガスを吸引させ、センサー指示値が十分に回復してから電源スイッチを切り、高温多湿を避けて保管する。

3.3.2. 留意事項

市販されているにおいセンサーにおける留意事項を整理して表3-5に示す。特にシリコンチューブやシリコンパテから発生するシリコン化合物や、煙に含まれる粒子状のタールはセンサー素子の感度異常の原因となるので、避けることが必要である。腐食性ガスや高濃度ガスの影響については、その濃度や曝露時間によって影響の受け方が異なる。基本的には各製品についてそれぞれ取扱説明書の注意事項を守ることが必要である。これらのうちガスによる影響については、その濃度と曝露時間によりその影響の程度は異なる。

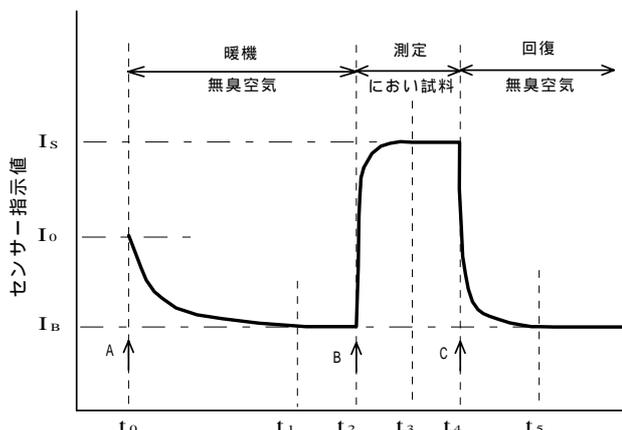


図3-5 基本操作によるセンサー指示値の変化の様子

表3-5 市販されているにおいセンサー（半導体式）における留意事項

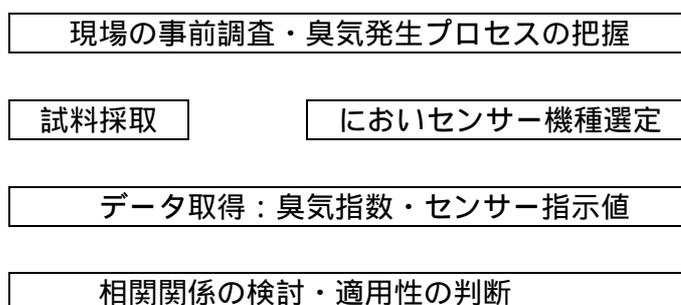
項目		内容		
干渉 ガス 影響	無機還元性ガス 影響	高濃度のH ₂ 、CH ₄ の場合、プラス側に影響が表れる		
	酸化性ガス影響	NO _x 、O ₃ 等の酸化性ガスによりマイナス干渉	NO _x 、O ₃ 等の酸化性ガス、およびNH ₃ （共存時）によりマイナス干渉	NO _x 、O ₃ 等の酸化性ガスによりマイナス干渉
腐食性ガス影響		HClや、NO _x 、SO _x 、O ₃ 等の腐食性を有するガスによる影響あり		
劣化性ガス影響		分解性のあるシリコン化合物（有機シリコン化合物など）、および煙中の微粒子状高沸点化合物（タールなど）により甚大な影響あり。 高濃度の硫化水素を長期間曝露された場合には影響あり。		
高濃度 ガス 影響	感度影響	回復性に影響あり。		
	劣化影響	一定の暖気をすることで、劣化は僅少に抑えることが可能。		
センサー寿命		通常使用状態では、3～5年以上。定期的点検調整によりサポート。		
連続使用時間		数週間程度。ただし、使用環境条件に依存する。		

3.4. 実臭気への適用

実臭気への適用は、対象となる臭気について、管理に用いる指標値（臭気指数など）とセンサー指示値との相関関係を把握後、センサー指示値から指標値を予測するようにおこなわれる。

この相関関係を把握するためには、採取した試料（以下、原臭という）についてそれぞれの測定を実施し、データを取得する。現場の臭気は事業所ごとに多様であり変動しやすい性質があるため、公定法による評価の場合と同様に、試料を採取してから測定する。一方、においセンサーによる複合系の測定では組成や湿度が変化した場合には応答の異なる可能性がある。このためデータ取得については、想定しうる質的な変動範囲を網羅するようにおこなうのが基本となる。また管理する上で予測しようとする臭気指数の範囲をカバーすることも必要になる。したがって試料採取についてはこれらの条件を満たすようにおこない、そのための現場の事前調査をおこなって臭気の性状や発生プロセスなどについてあらかじめよく理解しておくことが重要である。対象となる臭気に見合うにおいセンサーを選定することも必要である。なお、臭気指数などの指標値の測定は、原則として公定法などの精度が確保された方法による。得られたデータをもとに、臭気指数とセンサー指示値との相関関係を検討し、適用性を判断する。

これらの手続きを整理すると以下ようになる。



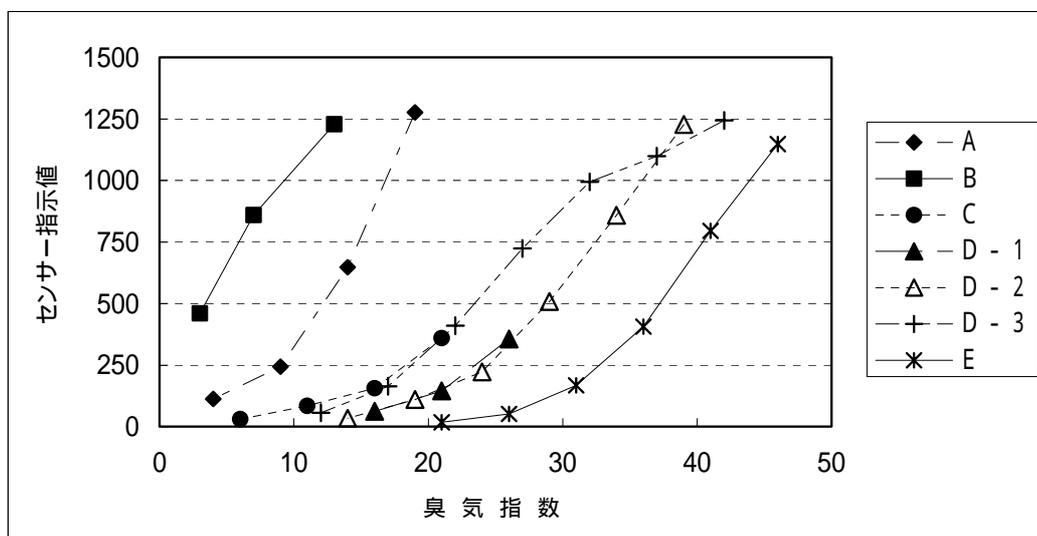
相関関係を把握する上ではできるだけ多くのデータを取得することが望ましいが、反面、公定法による指標値を得るためのコスト・労力の問題も無視できない。この点、一つの実臭気についての相関式を把握する方法として、原臭についての希釈系列を測定することで、参考となる相関式を得ることができる(3.4.3.項参照)。この方法は、臭気物質が数少なく特定される発生工程や比較的臭気質の変化の少ない系では十分に活用できる可能性がある。また管理しようとする指標値を比較的簡単な方法、例えば臭気強度などに置き換えて実施し始めることも臭気対策への現実的なアプローチとして考えられる。

現場によっては臭気の組成・質が異なる複数の試料を評価する場合は考えられる。この場合、測定感度の問題や個々の臭気物質に対して一律に嗅覚との一致を見るのが難しいため、すべての臭気に対して一つの相関関係を適用することはできない。表3 - 6および図3 - 6に臭気簡易評価技術標準化研究会での実測結果の一例を示す。図3 - 6に示したいいくつかの実臭気試料についての臭気指数とセンサー指示値との関係を見ると、個々の試料ごとにほぼ直線的な相関が得られている。しかし、塗装工場や印刷工場の臭気では臭気指数10以下でもセンサー指示値は上昇しているが、獣骨処理場では臭気指数15前後から、魚腸骨処理場では臭気指数30前後からでないセンサー指示値は上昇しない。このようににおいセンサーで臭気指数を求める場合、臭気の種類によって応答が異なる。したがって、臭気の組成・質が大きく異なる試料では、それぞれの相関関係を把握する必要がある。

表3 - 6 実臭気試料の測定結果

試料No.	業種・種類	主成分・濃度	臭気指数
A	塗装工場	N-メチルピロリドン 230ppm	24
B	印刷工場	トルエン 210ppm (MEK:170ppm,MIBK:150ppmなど)	37
C	ごみストック場	硫化水素 0.0006ppm	21
D - 1	獣骨処理場	血液処理 硫化水素 0.018ppm	26
D - 2		汚水処理 硫化水素 5.87ppm	44
D - 3		廃棄物処理 アンモニア 57.17ppm	42
E	魚腸骨処理場	トリメチルアミン 0.44ppm (NH3:0.9ppm,MM:0.10ppm)	46

図3 - 6 各種臭気の臭気指数とセンサー指示値の関係



また臭気指数に大きく寄与する臭気に対して感度が低い場合、臭気指数との相関が得られても実用上不十分な場合もある。先の実測例で魚腸骨処理場の例に見られるように、トリメチルアミンなど閾値の特に低い物質が主体となる場合にはセンサー指示値から規制基準値付近の臭気指数を求めることは難しいと判断される。他に臭気指数との相関が得られないケースとして、干渉物質の存在する場合は考えられる。

3.4.1. 事前調査と試料採取および機種選定

1) 事前調査

現場では単一の臭気物質が原因となる例は少なく、多成分からなる複合臭気である場合がほとんどである。同じ事業所においても複数の工程から異なる質の臭気が発生することも珍しくなく、それらを一括して処理・排出することもある。このような場合、設備の稼働状況により、臭気の濃度ばかりでなく臭気の質も変動することが考えられる。また脱臭装置の処理前後においては、脱臭方式により臭気質が変化する場合がある。現場の事前調査をおこなって、臭気のプロセスや、臭気の構成成分の変化および濃度・湿度・干渉物質・温度など臭気の性状について可能な範囲で把握することが重要である。

2) 試料採取

具体的方法などの基本事項については別に譲り、ここでは実臭気への適用に関わる考え方と留意事項について示す。

前述したように、想定しうる質的な変動範囲を網羅できるように、かつ、予測しようとする臭気指数の範囲を網羅できるように採取する。できるだけ多くの原臭を採取するのが望ましく、少なくとも4検体以上採取するように努める。

測定に用いる原臭について厳密に考えると、臭気指数とセンサー指示値との測定には同一の原臭を用いるのが基本であるが、それができない場合には同時採取とするなど、臭気質の違いが生じにくい対策をした上でそれぞれの測定用として4検体以上ずつ採取する。

発生源や脱臭装置などの正常稼働時を原則とするが、必要があれば異常時についても採取する。試料採取時の留意事項を以下に示す。

試料はポリエステル製の採取袋にサンプリングする。

導管はテフロン製のチューブを用いる。シリコンチューブの使用は避ける。

使用するポンプからの排出空気が無臭であることを確認する。

排出口試料の採取時は、試料ガスによる共洗いを行う。

必要に応じてブランク試料を採取する。

試料に特徴的なことがらを記録する（高温、高湿、異臭など）。

採取後はできるだけ迅速に分析・測定する。

3) 機種選定

においセンサーにはいくつか機種があり、それぞれ特徴がある。事前調査の結果を参照し、実臭気中の悪臭物質に対する感度、および応答速度・再現性・安定性・干渉物質の影響などについて検討し、対象臭気性状に見合った機種を選定する。

参考として工場・事業場から排出される悪臭物質について参考資料3に掲げる。化学工場、その他の製造工場では有機溶剤系物質の排出が多くみられる。においセンサーによる有機溶剤系臭気への適用性は高いと考えられるが、畜産農業や飼料・肥料製造工場、食品工場、化製場などでは排出される閾値の低い臭気物質に対する感度が不十分な場合も考えられる。目的をよく吟味

し、必要に応じて製造元から情報を入手する。

3.4.2. データ取得および相関関係の求め方・適用性の判断

それぞれの原臭について三点比較式臭袋法とにおいセンサー法とにより測定し、臭気指数とセンサー指示値の各データを求める。例えば原臭を4検体採取した場合には臭気指数4データとそれに対応したセンサー指示値4データとを取得することができる。これらのデータから相関式を求め、適用性を判断して管理に活用する。

なお先述したように、臭気指数などの指標値は公定法などの精度が確保された方法により測定することが原則である。以下に一連の方法、考え方を示す。

1) 機器の設定・準備

3.3.1.項に示した機器の暖機、ゼロ調整などの準備をおこなう。

機器の校正、感度チェックなど必要に応じておこなう。

事前調査により把握した臭気の性状についての情報から、センサー指示値に影響を与えると考えられる要因について留意する。

機器の校正および感度チェックについて

においセンサーの校正については、製造元の保証との関係で原則的に製造元にて定期的におこなうこととされている場合がある。したがってこれにかえて感度チェックをおこなうことが实际的である。感度チェックは必要に応じて定期的におこなうのが望ましい。留意事項にあるような被毒物質にさらされたり、指示値が振り切れるような高濃度の臭気に長時間さらされたり、あるいは燃焼排ガス中に長時間使用した場合など、著しい感度変化が起こる場合がある。このように機器の使用状況について懸念される場合には、その都度感度チェックをおこなう必要がある（具体的な方法については、参考資料2「においセンサー等に関する性能試験方法」を参照）。

2) においセンサーによる測定

試料採取後、速やかに、かつ、できるだけ臭気指数測定の実施日に合わせて測定する。

濃度の低い試料から高い濃度へと、順次、上昇法により測定する。

臭気指数（相当値）とセンサー指示値との関係をグラフ化する。

3) 臭気指数とセンサー指示値との相関係数・相関式の求め方

臭気指数とセンサー指示値の各データから相関係数を求める。測定データをもとに、例えば表3-7に示す計算表を作成し、式3-1に代入して相関係数を求める。

表3-7 測定データと計算表

No	センサ - 指示値 : X	臭気指数 : Y	X ²	Y ²	X Y
1	810	21	656100	400	16200
2	620	21	384400	441	13020
・	・	・	・	・	・
・	・	・	・	・	・
計	32070	830	35256828	17244	733567

$$\text{相関係数} = \frac{(\text{データ数})(XY\text{の和}) - (X\text{の和})(Y\text{の和})}{\sqrt{\{(\text{データ数})(X^2\text{の和}) - (X\text{の和})^2\} \{(\text{データ数})(Y\text{の和})^2 - (Y\text{の和})^2\}}}$$
 ...式 3-1

相関式(検量式)は、X軸にセンサー指示値、Y軸に臭気指数の散布図を作成し、直線回帰するとして求める。

4) 相関式の適用性の判断および管理基準値の考え方

相関式(検量式)の適用性については、3)で算出した相関係数から例えば有意水準5%で統計的に有意であることなど確認するか、あるいは臭気指数の推定値の標準誤差が測定範囲において満足のいく誤差範囲であることを確認するなどおこない、妥当性を判断する。

一定の判断基準を下回る場合には、相関式から大きく外れたデータについて、センサー指示値に影響を与える可能性のある要因が考えられないかなど吟味する。例えば嗅覚に寄与せずにおいセンサーにマイナス干渉を示す物質が存在する場合には、相関式から外れてセンサー指示値の低い側にプロットされる可能性がある。このような検討に加え、実際の管理に運用した場合どの程度の誤差範囲に収まるかなど、さらに検討した上で暫定的に適用し逐次は正していくことが考えられる。場合によっては、3.4.1.項に戻って検体数を増やし、相関式から大きく外れたデータを除いて相関係数を再度求める必要があることも考えられる。

センサー指示値を用いた管理基準値の考え方としては、管理目標(規制基準値など)から標準誤差を差し引いた値に対応するセンサー指示値とするなど、安全側に設定することが望ましい。

3.4.3. 希釈試料による相関関係の求め方の例

臭気構成成分の変化が少ない系においては、原臭を無臭の空気中で段階的に希釈して測定することにより、臭気指数(相当値を含む)とセンサー指示値との相関関係を把握し、管理に適用できる可能性がある。ここで原臭の臭気指数は同じ日に測定して得られるものとし、希釈試料の臭気指数は原臭の臭気指数と希釈倍数から算出する。ただし、この方法で得られる検量式は、実臭気をもとにしているものの、3.4.2.項の方法で得られたものとは異なった実験室的な検量式であることを認識しておく必要がある。

手順

測定は試料採取後速やかに、かつ、できるだけ臭気指数測定の実施時に合わせておこなう。原臭を希釈して測定用試料を調製する。予測しようとする臭気指数の範囲を網羅できるように、濃度の異なる4種類以上の試料を準備する(例えば、1000倍、300倍、100倍、30倍、10倍、原臭などとする)。

濃度の低い試料から、順次、上昇法により測定する。

希釈試料の臭気指数は原臭の臭気指数と希釈倍数から各々計算する。

臭気指数(相当値)とセンサー指示値との関係をグラフ化する。

留意事項

希釈に使用する空気は活性炭を通して得られた無臭の空気とする。

袋はポリエステル製の無臭のもの(三点比較式臭袋法に使用する袋など)とし、使用前に無臭空気ですみやかに2回程度洗浄する。

希釈試料は、その濃度の試料により袋を2回程度共洗いをしてから調製し、すみやかに使用する。

調製用ポンプはにおいの発生が少ないものとする(例えばテフロンダイアフラム式ポンプなど)。

配管はテフロン製など無臭のものとする。

希釈時には、無臭空気ですみやかに袋を満たし、試料をシリンジに採取し、注射針を直接袋に刺し通

して注入する。

シリンジはガラス製で、潤滑剤を使用しないものとする。

3.4.4. 実臭気への適用例：農業集落排水処理施設への適用例

農業集落排水処理施設における排出臭気などの管理ににおいセンサーを適用して、自主管理のための目標値を設定した具体的な事例について以下に示す。

1) 試料採取

平常の運転状態における3箇所の施設で試料を採取した。臭気の変動を考慮し、臭気の濃度が高い時間帯や低い時間帯のデータを網羅的に取得するため、においセンサーおよび硫化水素濃度計による連続測定を実施し嗅覚により適宜判断するなど工夫し、十分な試料数を確保した。

2) 測定

各々の試料について公定法の三点比較式臭袋法による臭気指数とセンサー指示値を測定した。農業集落排水処理施設の臭気の主体が硫黄系臭気物質である可能性が高いため、においセンサーはA社製・機種aを用いて測定した。機器分析や検知管による物質濃度の測定を実施し解析に利用した。

3) 結果と解析

臭気指数とセンサー指示値との関係をまとめて図3-7に示す。本事例では臭気の主体が閾値の低い硫黄系臭気であることから、においセンサーが概ね臭気指数10未満には対応しないものと判断し、10以上の範囲について相関関係を求めて(3-2)式の相関式を得た。図中の直線はこの相関式を示し、破線は標準誤差を考慮した信頼区間を示す。この範囲ではセンサー指示値と臭気指数との間に良好な相関関係があることがわかり、センサー指示値を代替指標として臭気を管理できる可能性があることがわかる。

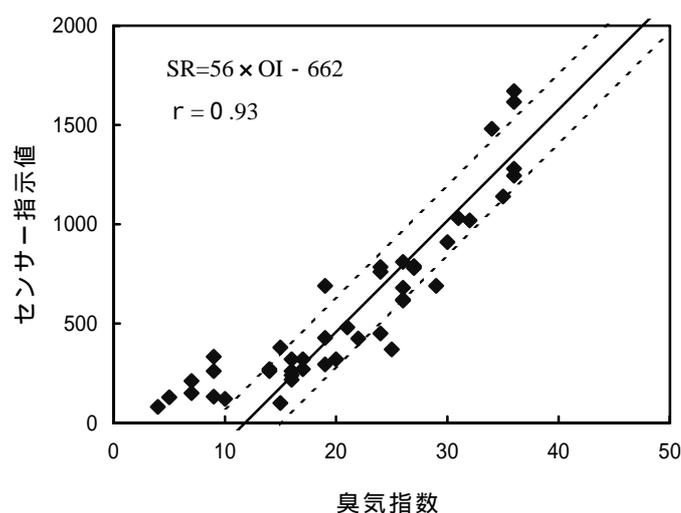


図3-7 臭気指数とセンサー指示値との関係（農業集落排水施設）

$$SR = 56.0 \times OI - 662 \quad (3-2)$$

(SR:センサー指示値, OI:臭気指数, n=38, r=0.930, $s_{y,x}=175$, $s_{y,x}$:SRの推定値の標準誤差)

(補足：試料測定結果のうち土壌脱臭装置の排出臭気については、臭気質が明らかに異なっていたため、データ解析上除いて整理した。実際に得られたデータ全体の分布からみると、明らかににおいセンサーと臭気指数との対応が不自然であった。)

例えば、脱臭装置のない気体排出口の管理レベルを臭気指数 27 とすると、(3-2)の関係式を用いて対応するセンサー指示値が 850 と求められ、さらに標準誤差をふまえて安全側で考えると、670 という管理の目安となるセンサー指示値を設定することができる。

3.5. 脱臭装置の性能評価への適用

3.5.1. 脱臭装置の概要と性能評価の考え方および留意事項

脱臭装置にはいくつかの方式がある。吸着法、洗浄法、燃焼法、生物脱臭法について以下に方式ごとの一般的な処理特性の概要を示す。

吸着法：適切な条件下では、広範囲の臭気物質を高い除去率で処理することができる。他の方式と比較して、入口の物質濃度が低い条件で適用されている場合が多い。臭気濃度 30 程度にまで処理されることもあり、他の脱臭方式でこのような値を得ることは難しいとされる。このため、洗浄法や、生物脱臭法の後処理に吸着法が適用されることも多い。

洗浄法：高濃度の臭気の処理に用いられる。特に、硫化水素をはじめとする酸性ガスや、アンモニアをはじめとするアルカリ性ガスを含む混合臭気の場合、酸洗浄やアルカリ洗浄を前段に、酸化剤洗浄を後段に配して、段階的に処理される場合が多い。物質濃度は高い除去率で処理されるが、薬品臭の影響や、溶解性の低い物質の残存などの影響で、出口の臭気濃度は 100 ~ 3000 程度と幅があるとされる。

燃焼法：高濃度の溶剤系の処理に適用される場合が多く、臭気物質の処理効率は比較的高い。物質濃度が高い除去率で処理されている場合が多いが、特に溶剤系排ガスでは、同定されていない物質の中に、かなりの程度で臭気に寄与するものも含まれる場合も多い。さらに、燃焼過程で生じる副生成物の影響で、出口の臭気濃度は 100 ~ 3000 程度と幅があるとされる。

生物脱臭法：低濃度生物起因の排ガスの処理に適用事例が多い生物脱臭法は、比較的広範囲の臭気物質に有効で特に硫化水素の処理効率は極めて高いといわれている。下水、排水処理施設への適用事例が多く、生物分解速度の遅い臭気物質が一部出口に残存する場合もある。物質濃度で高い処理効率が得られた場合でも、処理後の臭気濃度は 100 ~ 400 程度であるとされる。

脱臭装置の性能評価をおこなう上では、脱臭処理前後の空気質の変化を考慮することが重要である。参考資料 4 は、既存の脱臭方式の概要と脱臭処理前後の空気質変化を脱臭方式ごとに整理したものである。ここでは、空気質の変化について、温度、湿度、装置から発生が予想される物質、においの質変化についてまとめている。一般的には、吸着式脱臭装置では入口出口の臭気質はそれほど変化しないと考えられる。しかし、燃焼式脱臭装置の場合、入口出口の臭気質は大きく変化することが予想され、排ガス温度は高く、含まれる水分も多い。オゾン脱臭やプラズマ脱臭装置ではオゾン臭が発生する可能性があるが、分解除去プロセスにより対策される場合が多い。薬液洗浄法では薬品の除去、薬剤臭の除去のため、吸着法と組み合わせた方式が多い。

脱臭性能の評価は、臭気指数(臭気濃度)によることが多いが、物質濃度の測定による場合もある。処理方式によっては処理ガス中に原ガスとは異なった臭気が生ずることがあるため、処理ガスの総合評価は臭気指数(臭気濃度)でおこない、各脱臭機構の状況把握は原ガス、処理ガスの物質濃度などによりおこなわれることが多い。したがって脱臭装置の性能評価にあたり、考え方は二通りになる。入口側の臭気物質を除去できれば、入口側と異なるにおいが出口側に排出さ

れてもよいのか、あるいは出口側のにおいまで評価の対象とするのかということであり、この考え方の違いによって、においセンサーによる評価のしかたも変わってくる。ここでは後者の考え方にたち、脱臭処理前後の臭気濃度の変化量からその低減率を求め評価することを基本とする。

脱臭装置処理前後における臭気濃度低減率は、脱臭装置の入口側と出口側の臭気濃度から式 3-3 により求めることができる。

$$\text{臭気濃度低減率}[\%] = \frac{\text{入口側臭気濃度} - \text{出口側臭気濃度}}{\text{入口側臭気濃度}} \times 100 \quad \dots \text{式 3-3}$$

ここで入口側と出口側の臭気濃度は、入口側におけるセンサー指示値と嗅覚測定による臭気濃度との相関式(検量式)から求める。つまり、出口側については測定されなくても、臭気質の変化がなく入口側がしっかり測定されれば、上式により臭気濃度を推定し評価することができる。

ただし、処理前後で臭気質が異なり、同一の検量線が利用できない場合には、入口側と出口側で個別の検量線を求めることが必要である。またにおいセンサーの感度が極端に低い対象の場合には、評価することができないため、規制基準値付近をにおいセンサーで評価できる臭気質であることを確認する。逆に入口側で高濃度の場合には、原臭を直接測定せず一定の希釈をおこなって測定することも必要である。妨害物質による影響が考えられる場合はそれを除外して評価する。なお、薬液洗浄法と吸着法を組み合わせた方式のような場合は、脱臭プロセス全体の最終的な出口の臭気を評価すべきであり、前段の薬液洗浄法の脱臭装置についてのみ評価しようとする薬品臭の影響についての対策が必要になる。

3.5.2. 脱臭装置の性能評価への適用例

脱臭装置の処理前後における臭気の種類の変化が小さい吸着式脱臭装置(A)と、臭気質が異なると予想される土壌脱臭装置(B)、燃焼式脱臭装置(C)の場合について適用例を示す。脱臭装置の入口・出口の臭気を嗅覚測定法(公定法)、においセンサーを用いて測定し、嗅覚測定法で得られた臭気濃度(臭気指数)とセンサー指示値を臭気濃度に換算した推定臭気濃度を比較する。ここでは機器測定法(公定法)、検知管法による測定もおこなって解析することとする。回帰式(3-4)にセンサー指示値を代入して求めた。換算臭気濃度の算出は、においセンサーについては、3.4.4.項の方法により脱臭装置入口側の臭気を希釈して臭気指数とセンサー指示値との関係を把握し、回帰式に指示値を代入して算出し、機器測定法または検知管法については、得られたデータを嗅覚閾値((財)日本環境衛生センタ - 報告に多数の物質に関する嗅覚閾値のデータがある)で割って算出する。

A. 吸着式脱臭装置の性能評価への適用例

本事例の臭気は硫黄系臭気物質を主体と考えられたため、においセンサーはA社製・機種 a を用いた。脱臭装置入口側の臭気を適宜希釈したときの臭気指数とセンサー指示値との関係を図 3-8 に示す。直線近似すると回帰式は式(3-4)となった。

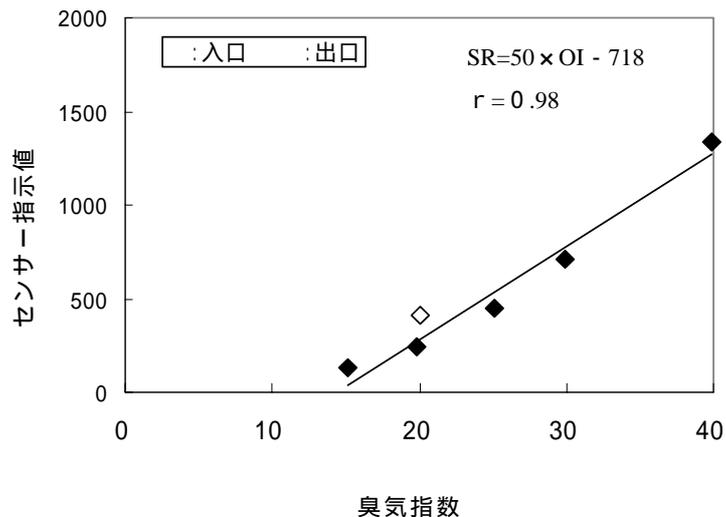


図3 - 8 臭気指数とセンサー指示値との関係：吸着式脱臭装置
 $SR=50 \times OI - 718$ (3-4)
 (SR：センサー指示値、OI：臭気指数)

表3 - 8に性能評価結果を示す。においセンサーによる臭気濃度推定値は、回帰式(3-4)にセンサー指示値を代入して求めた。脱臭装置の出口側において、においセンサーによる臭気濃度推定値は180と求まり、実測の臭気濃度97よりも高い値となった。しかしながら、これらを臭気指数に換算して比較すると、それらの差は3程度と小さい。このことから、本事例では入口側の臭気についての臭気指数とセンサー指示値の検量線をもとに、出口側の臭気指数をセンサー指示値から求めることができることがわかる。したがって出口側の臭気が低く検量線を作成できない場合でも入口側における検量線を利用して解析することができる。

表3 - 8 吸着式脱臭装置の性能評価結果 臭気濃度[-]、ガス濃度[ppm]

計測法	測定臭気（使用測定器）	脱臭装置入口	脱臭装置出口
嗅覚測定法	下水処理施設水処理系の臭気	臭気濃度 9700 (臭気指数 40)	臭気濃度 97 (臭気指数 20)
機器測定（GC）法	硫化水素 [嗅覚閾値 = 0.00041ppm]	ガス濃度 0.22 閾希釈倍数 540	ガス濃度 <0.001 閾希釈倍数 <5
	メチルメルカプタン [嗅覚閾値 = 0.00007ppm]	ガス濃度 0.22 閾希釈倍数 3100	ガス濃度 <0.001 閾希釈倍数 <14
	硫化メチル [嗅覚閾値 = 0.003ppm]	ガス濃度 0.10 閾希釈倍数 33	ガス濃度 0.021 閾希釈倍数 7
	二硫化メチル [嗅覚閾値 = 0.0022ppm]	ガス濃度 0.0051 閾希釈倍数 2	ガス濃度 0.012 閾希釈倍数 5
	検知管法 ^{注1}	硫化水素（4LT,4S） [嗅覚閾値 = 0.00041ppm]	ガス濃度 0.5 閾希釈倍数 1200
においセンサー法 ^{注1}	下水処理施設水処理系の臭気	指示値 1340 推定臭気濃度 13000	指示値 410 推定臭気濃度 180

注1：検知管はB社製、においセンサーはA社製・機種aを用いた。

脱臭装置の入口側における硫化水素とメチルメルカプタンのガスクロマトグラフ(GC)法および検知管法による測定結果をみると、相当の濃度が検出されている。一方、出口側では、硫化水

素およびメチルメルカプタンは検出されておらず、硫化メチルと二硫化メチルが検出されている。吸着脱臭の場合、メチルメルカプタンが重合して二硫化メチルになるなど反応が起きて別の物質になることがある。脱臭装置出口では、吸着力の弱い硫化メチルや大量に発生した二硫化メチルの一部が吸着されずに出てくることがある。この場合、厳密に言えば臭気質が変化していると考えられるが、臭気強度 1 の「やっと感知できるにおい」を閾値とみた場合、メチルメルカプタンでは 0.0001 (ppm)、二硫化メチルは 0.0003 (ppm) である。硫化水素およびメチルメルカプタンとあわせてこれら硫黄系 4 物質についての閾値はほぼ同程度とみなすことができ、一方これら硫黄系 4 物質のセンサ感度特性についても、若干の違いはあるものの、いずれも同程度に高感度に検出されることがわかった。したがってこのケースでは、脱臭出口についても入口と同じ検量線を適用して取り扱うことができる可能性を示唆する結果が得られたものと考えられる。

B. 土壌脱臭装置の性能評価への適用例

本事例は脱臭装置の入口側と出口側で臭気の質が異なると予想され、同一の検量線を適用すると誤りとなる場合があり、どのような問題がおきるか例示するためにあえて取り上げる。

本事例の臭気は硫黄系臭気物質が主体と考えられたため、においセンサーは A 社製・機種 a を用いた。表 3 - 9 に性能評価結果を示す。脱臭装置の入口側におけるガスクロマトグラフ(GC)法および検知管法による測定結果をみると硫化水素とメチルメルカプタンが相当に検出されていることから、臭気の主体が硫黄系臭気であることが確認できる。図 3 - 9 (A)に入口側の臭気を適宜希釈したときの臭気指数とセンサー指示値との関係を示し、図 3 - 9 (B)にはそのときの硫黄系物質濃度（硫化水素換算値）とセンサー指示値との関係を示す。図 3 - 9 (A)から、出口側のプロットは入口側データの直線から明らかに外れていることがわかる。図 3 - 9 (B)の硫黄系物質濃度との関係をも、出口側では硫黄系物質濃度は低く、別の臭気であることが考えられる。ここで (3-5) の回帰式から出口側における臭気濃度推定値を求めると 36 となるが、この値は実測の臭気濃度 230 と比較して 1 桁近く小さい。

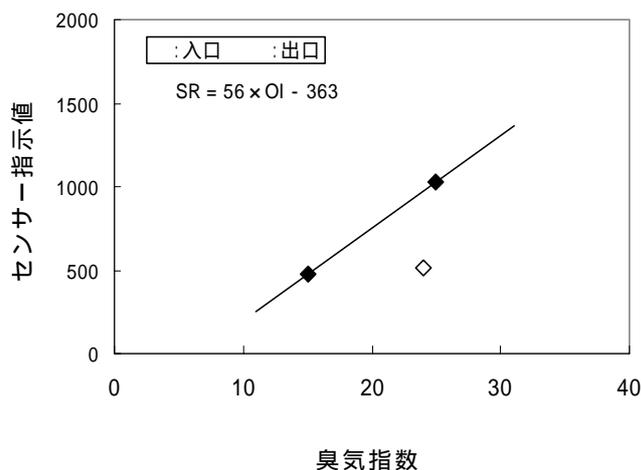


図 3 - 9 (A) 臭気指数とセンサー指示値との関係：土壌脱臭装置
 $SR = 56 \times OI - 363$ (3-5)
 (SR：センサー指示値、OI：臭気指数)

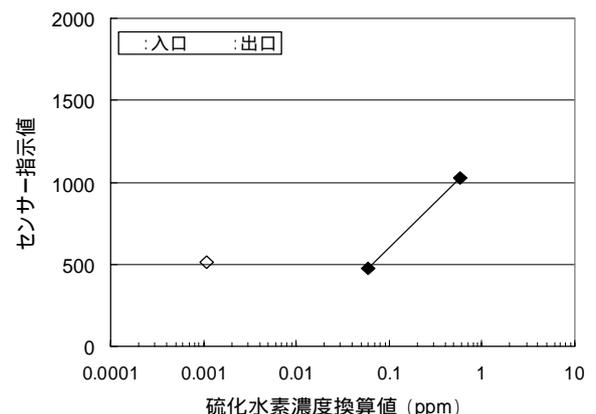


図 3 - 9 (B) 硫黄系物質濃度とセンサー指示値の関係
 (硫化水素換算値)

表 3 - 9 土壤脱臭装置の性能評価結果 臭気濃度[-]、ガス濃度[ppm]

計測法	測定臭気（使用測定器）	脱臭装置入口	脱臭装置出口
嗅覚測定法	農業集落排水処理施設 の臭気	臭気濃度 3100 (臭気指数 35)	臭気濃度 230 (臭気指数 24)
機器測定（GC）法	硫化水素 [嗅覚閾値 = 0.00041ppm] メチルメルカプタン [嗅覚閾値 = 0.00007ppm] 硫化メチル [嗅覚閾値 = 0.003ppm] 二硫化メチル [嗅覚閾値 = 0.0022ppm]	ガス濃度 5.6 閾希釈倍数 14000 ガス濃度 0.18 閾希釈倍数 2600 ガス濃度 0.13 閾希釈倍数 43 ガス濃度 0.021 閾希釈倍数 10	ガス濃度 閾希釈倍数 ガス濃度 0.0003 閾希釈倍数 4 ガス濃度 0.0005 閾希釈倍数 <1 ガス濃度 0.0003 閾希釈倍数 <1
検知管法 ^{注1}	硫化水素（4LT,4S） [嗅覚閾値 = 0.00041ppm]	ガス濃度 1.8 閾希釈倍数 4400	ガス濃度 N.D. 閾希釈倍数 <1
においセンサー法 ^{注1}	農業集落排水処理施設 の臭気	指示値 1030 ^{注2} 推定臭気濃度 (3100)	指示値 512 推定臭気濃度 36

注 1: 検知管はB社製、においセンサーはA社製・機種 a を用いた。

注 2: 10 倍希釈時の値を示す。

ガスクロマトグラフ(GC)法または検知管法による硫黄系 4 物質の濃度から求めた出口側の閾希釈倍数は実測の臭気濃度 230 より 2 桁小さい。この閾希釈倍数と実測値との差は、閾希釈倍数を求めた硫黄系 4 物質とは別に、においに寄与する別の臭気成分が出口側に存在していて、嗅覚測定の判定時に感知され測定結果に表れたためと考えられる。土壤脱臭装置の出口側では、その装置に特有の土や草のにおいが感知されることがあり、本事例でも嗅覚測定で草のにおいが感知されたことが報告された。このように、装置に固有のにおいが排出されると嗅覚測定では測定結果に反映されても物質濃度の測定結果には反映されず、臭気濃度の変化と臭気物質の濃度変化とは食い違う場合があるので、においセンサーによる評価においても留意する必要がある（脱臭装置の性能を物質濃度の除去率で考えるのか、あくまでも臭気指数として評価するかで異なる）。

C. 燃焼式脱臭装置の性能評価への適用例

燃焼式脱臭装置の出口側では燃焼排気ガスに特有の窒素酸化物が含まれる場合が多い。したがって、前項の場合と同様に、出口側における嗅覚測定への影響の可能性がある。さらに窒素酸化物は半導体式においセンサーの指示値を低下させる（酸化性ガスによるマイナス干渉）ことが知られているため、評価に影響する可能性がある。

本事例の臭気は印刷工場排気臭であり、有機溶剤臭が主体と考えられたため、においセンサーは、まず、A社製・機種 b を用いて評価した。さらに比較のために、A社製・機種 a を用いた評価もおこなった。

図 3 - 10 に、機種 b による脱臭装置入口側の臭気についての臭気指数とセンサー指示値との関係を示す。直線近似すると回帰式は式(3-6)となった。

表 3 - 10 に燃焼式脱臭装置の性能評価結果を示す。においセンサーによる推定臭気濃度は、回帰式(3-6)にセンサー指示値を代入して求めた。機器測定法による閾希釈倍数から、印刷工場排気臭の主体が酢酸ブチルであることが確認できる。脱臭装置出口での酢酸ブチルの閾希釈倍数は 63 未満で、実測の臭気濃度 230 より小さいことから、別の臭気のおいへの寄与が大きくなっている可能性がある。トルエンの検知管による測定値の閾希釈倍数は実測の臭気濃度より低い値を示しているが、二酸化窒素の検知管による測定値の閾希釈倍数は 100 である。このことから燃焼排気ガス中に含まれる二酸化窒素が嗅覚測定の判定に影響して臭気濃度の測定結果に表れたと考えられる。においセンサーでは、脱臭装置出口の臭気において推定臭気濃度は 130 と、実測

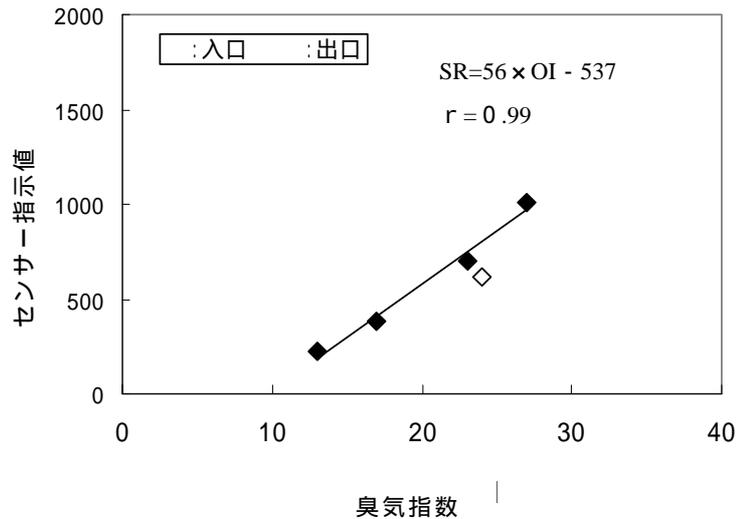


図3 - 10 臭気指数とセンサー指示値との関係
 燃烧式脱臭装置、A社製、機種b
 $SR=56 \times OI - 537$ (3-6)
 (SR：センサー指示値、OI：臭気指数)

の臭気濃度 230 より下回っているが、それらを臭気指数に換算して比較したときの差は 3 程度と小さい。したがって、このセンサーでは入口、出口を同一の検量線で評価できるということになるが、本事例では明らかに入口、出口の臭気質が異なっており、ここでは、たまたま一致したこともあるので注意が必要である。

表3 - 10 燃烧式脱臭装置の性能評価結果 臭気濃度[-]、ガス濃度[ppm]

計測法	測定臭気(使用測定器)	脱臭装置入口	脱臭装置出口
嗅覚測定法	印刷工場排気臭	臭気濃度 5500 (臭気指数 37)	臭気濃度 230 (臭気指数 24)
機器測定(GC)法	酢酸エチル [嗅覚閾値 = 0.87ppm] 酢酸ブチル [嗅覚閾値 = 0.016ppm] トルエン [嗅覚閾値 = 0.33ppm] メチルエチルケトン [嗅覚閾値 = 0.44ppm] メチルイソブチルケトン [嗅覚閾値 = 0.17ppm]	ガス濃度 100 閾希釈倍数 120 ガス濃度 41 閾希釈倍数 2600 ガス濃度 210 閾希釈倍数 640 ガス濃度 170 閾希釈倍数 390 ガス濃度 150 閾希釈倍数 880	ガス濃度 <1 閾希釈倍数 <2 ガス濃度 <1 閾希釈倍数 <63 ガス濃度 2 閾希釈倍数 7 ガス濃度 1 閾希釈倍数 2 ガス濃度 1 閾希釈倍数 6
検知管法 ^{注1}	トルエン (122,122L) [嗅覚閾値 = 0.33ppm] 二酸化窒素 (10) [嗅覚閾値 = 0.12ppm]	ガス濃度 320 閾希釈倍数 970 未測定	ガス濃度 4 閾希釈倍数 13 ガス濃度 12 閾希釈倍数 100
においセンサー法 ^{注1} (機種b)	印刷工場排気臭	指示値 1010 ^{注2} 推定臭気濃度 6400	指示値 616 推定臭気濃度 130
においセンサー法 (機種a)		指示値 1230 ^{注3} 推定臭気濃度 6400	指示値 990 推定臭気濃度 9

注1: 検知管はB社製、においセンサーはA社製・機種a、機種bを用いた。

注2: 10倍希釈時の値を示す。注3: 300倍希釈時の値を示す。

次に機種 a による結果について示す。図 3 - 1 1 (A)に入口側、出口側それぞれの臭気を適宜希釈したときの臭気指数とセンサー指示値との関係を示し、図 3 - 1 1 (B)にはそのときの溶剤系物質濃度（合計値）とセンサー指示値との関係を示す。図 3 - 1 1 (A)をみると、出口側の直線は入口側と明らかに異なっていることがわかるが、図 3 - 1 1 (B) の溶剤系物質濃度との関係を見ると、出口側でも入口側と同様の応答がみられ、希釈率の小さい（濃度の高い）プロットのみ低くなっているのがわかる。出口側の希釈率の小さいプロットについては、窒素酸化物の濃度も割合高いためにその影響を受けるが、逆に希釈率の大きいプロットについてはほとんど影響を受けていないとみられることから、窒素酸化物の濃度によってその影響の受け方も異なることが考えられる。なおセンサーによる推定臭気濃度を回帰式(3-7)から求めた結果、出口側の原臭については9と、実測の臭気濃度 230 よりかなり小さい。このような大きな差異が生じたのは、前項で述べたような、出口側に含まれる窒素酸化物が嗅覚測定に反映されたことと、機種 a についてはマイナス干渉影響を受けたことが重なったためと考えられる。したがって、この事例の場合、入口側の検量線を使って出口側を推定することは不相当であるといえる。このように、たまたま入口の結果だけを見るとそこから出口の臭気指数を推測できそうであるが、別の種類の臭気に変化する可能性が考えられる場合には注意が必要である。

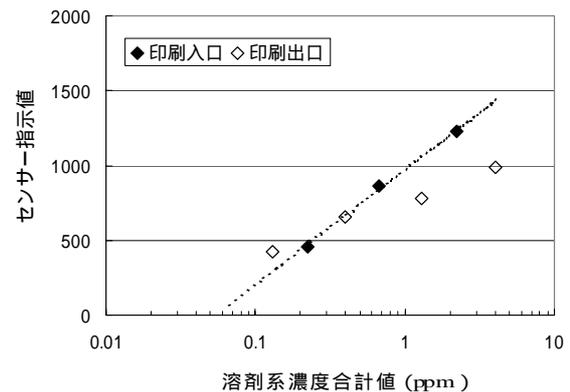
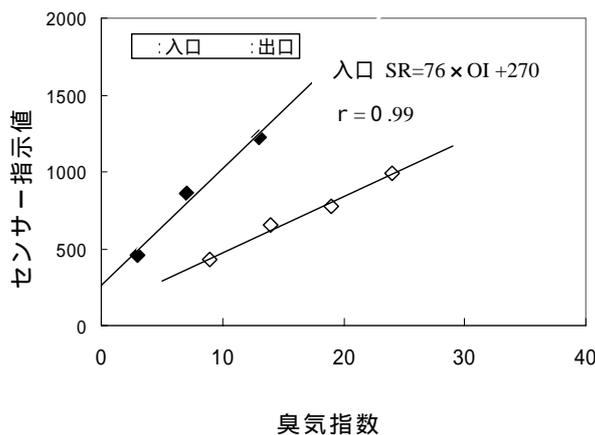


図 3 - 1 1 (A) 臭気指数とセンサー指示値との関係、燃焼式脱臭装置、A 社製、機種 a
 $SR=76 \times OI + 270$ (3-7)
 (SR : センサー指示値、OI : 臭気指数)

図 3 - 1 1 (B) 溶剤系濃度（合計値）とセンサー指示値との関係

以上の 2 機種についての事例から、燃焼脱臭装置の場合には出口側で窒素酸化物が生成し、なおセンサーの応答に影響を与え、かつ、嗅覚測定に影響を与える可能性が高いので、入口側、出口側それぞれの検量線を個別に把握することを基本とすべきである。機種 b の事例のように、入口側、出口側を同じ検量線により評価しても問題のなかったことについては、使用する機種と窒素酸化物の程度、出口側の臭気物質の濃度などとの関係と思われる。すなわち、機種によっては窒素酸化物が 10ppm 程度含まれるとしても、評価上問題にならない場合もある。適用時には、入口側・出口側の測定をおこなって図 3 - 1 0、図 3 - 1 1 に示した解析をおこない、窒素酸化物濃度や臭気物質の濃度を確認することで、適用性の判断を下す必要がある。

3.6. 現場での連続測定への適用例

悪臭現場では時々刻々濃度が変化しているばかりでなく、現場の状況や気象条件などによる影響も受けやすい。そのため、においセンサーで測定する場合も、ポリエステル製バッグ等に採取した試料を実験室等で測定する場合が多い。しかし、悪臭現場の濃度の経時変化を把握する場合あるいは一定濃度以上の排出を感知する場合には悪臭現場での連続測定が必要である。

事業所の室内環境対策として換気設備の導入を検討する際に、室内から排出される臭気の負荷変動を把握するためにおこなわれたにおいセンサーによる連続測定の記録結果を図3-12に示す。図をみると、夕方前に臭気負荷が非常に大きくなっていったことや、深夜から翌朝にかけて低負荷状態がつづき、翌日の始業前後では負荷変動が再び現れはじめていた様子が克明に表れているのがわかる。

連続測定では現場の臭気質に変化がないことやセンサーの検知部を被毒するような物質が存在しないことなどを確認した上でおこなう必要がある。また排水設備における硫黄系臭気など、吸着性の高い成分が主体の臭気や、臭気物質の濃度が高いレベルで持続する場合には、測定時間が長くなるにつれてバックグラウンドレベルの上昇する可能性がある。このため数日間にわたっ

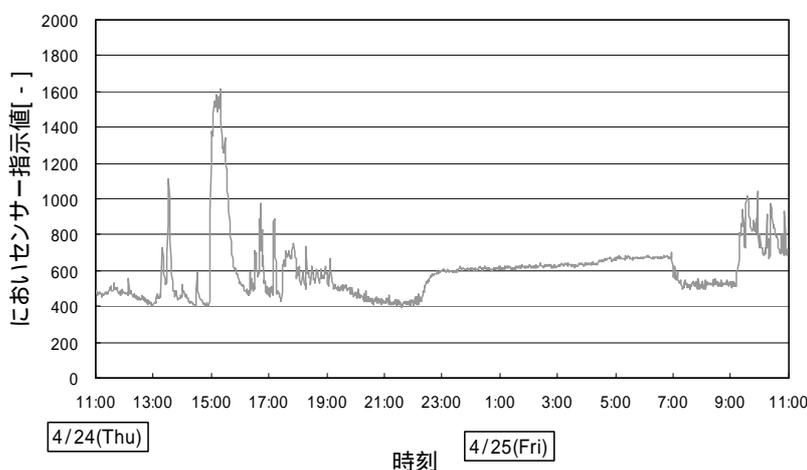


図3-12 臭気の負荷変動の連続測定

て調査する場合には、調査前後およびその途中で適宜臭気をサンプリングして臭気物質の濃度を調べるか、あるいは無臭の清浄空気により基準値を調べることにより、バックグラウンドレベルの上昇の有無を解析する必要がある。においセンサーの製造元に問い合わせることも有効と思われる。

4 . におい識別装置の適用

4.1. 概要および、簡易評価技術としての位置付け

におい識別装置とは、複数のセンサー素子を用いたり、動作方法を工夫したりすることにより、においの強さに関する情報以外に何らかのにおいの質に関する情報が得られるものと定義する。

臭気簡易評価としては、ポータブルのものは、現場に持ち込んでにおいの強さを推定するとともに、においの質に関するなんらかの情報を得るものとして活用でき、デスクトップタイプのものについては、サンプルバッグに捕集したサンプルを測定し、その解析結果からにおいの強さと質を推定したり、敷地境界線などに設置して、においの強さやにおいの質を連続してモニターしたりするものとして活用できる。においの識別力がない強度測定のみにおいセンサーの場合には、においの質に応じて検量線を引きなおす必要があったが、一部のにおい識別装置においては、装置自身でにおいの質に応じた検量線を自分で選定し、においの強さを臭気指数で予測するものが出てきている。この場合には、どんなにおい質であるかをいくつかのにおいカテゴリーを用いたリーダーチャートとして表現でき、これを応用すればにおい発生源の推定にも活用できる。

4.2. 原理

においセンサー素子としては、金属酸化物半導体においセンサー素子、水晶振動子においセンサー素子、導電性高分子においセンサー素子などが使用され、におい識別装置では、それらのセンサーを複数個用いている。

それらのセンサー素子は、特定のにおい分子のみに反応するのではなく、幅広いにおい分子種に反応するが、センサー素子ごとに、感度特性が変えてある。よって、同時に複数のセンサー素子に同じにおい分子種が反応しても、各センサー素子から得られる出力は異なってくる。それらのセンサー素子からの複合した情報から、においの強さと質を判断している。例えば、各センサーからの信号比率が変わらず、その出力強度が増加した場合は、においの質は変化せず、においの強さのみが変化すると判断し、各センサーからの信号比率が変化すると、においの質が変化すると判定する。その幾つかの具体例を取り上げる。

4.2.1. 2素子のにおいセンサー素子を用いる場合

A , B 2個のセンサーの1個Bは軽質系のにおい物質に敏感な反応を示し、もう1個のセンサーAは重質系のにおい物質に敏感な反応を示す。

軽質系のにおい物質とは、揮発性の高いアルコール、比較的分子量の小さい硫化水素、アンモニア等を指し、重質系のにおい物質はトルエン、キシレン、メチルメルカプタンなどの不飽和芳香族炭化水素などで比較的分子量が大きいものを指している。酢酸、アルデヒド系は両センサーともほぼ同等の反応を示す中間的なものである。(官能基の影響もある)

図4 - 1に示すようにセンサーAの出力を2次元直交座標のX軸に、センサーBの出力をY軸にとり、0点とA , Bの平面空間上の直交座標を結ぶベクトルをニオイベクトルと称する。

ニオイベクトルの長さはA , Bの二乗和の平方根で定義し、ニオイベクトルのX軸となす角度(傾き)を香質と定義し0~90度の角度で表現している。

なお、A , Bのセンサー出力値は0基準ガスによって補正したものとする。

予め種類の判っている単臭気物質の識別はある程度可能であるが、複合臭気の識別は原理的に困難である。しかし、重質臭成分が多いか軽質臭成分が多いか、質の傾向がわかる。

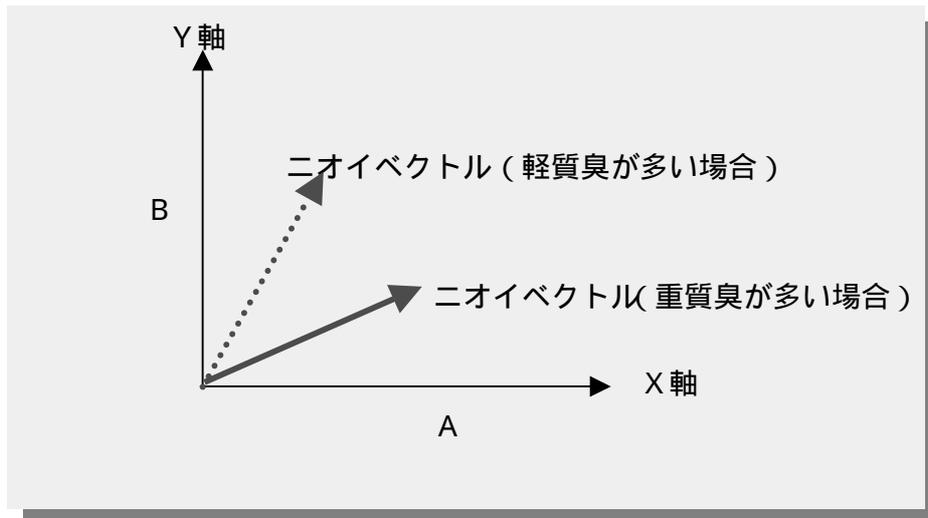


図4 - 1 2素子のにおいセンサーの出力例

4.2.2.多素子を用いた場合（多変量解析）

においの強さの測定に当たっては、においの強さ（臭気指数など）の分かった複数のサンプルと、各センサーの出力値との相関を重回帰分析や、部分最小自乗回帰(PLS)で求め、それをもとに未知サンプルのにおいの強さ（臭気指数など）を推定できる。

また、においの質については、快・不快度の分かったサンプルをもとに、重回帰分析もしくはPLSを行い、未知サンプルの快・不快度を求めるか、判別分析もしくはクラスター分析を用いて、未知サンプルとにおいの質の分かった複数のサンプルとどれに近いかを求めるという方法がある。さらに、主成分分析を用いて、測定したにおい間の位置関係を推定することができる。

4.2.3. 多素子を用いた場合（出力をベクトルとしてとらえる場合）

複数の基準ガスを予め測定しておいて、その基準ガスをもとに、未知にサンプルを評価する方法である。

具体的には、図4 - 2のように、複数のセンサー出力信号でできるにおい空間の中に、基準ガスのにおいベクトルを求め、その基準ガスとサンプルガスとの位置関係からサンプルガスを表現する。

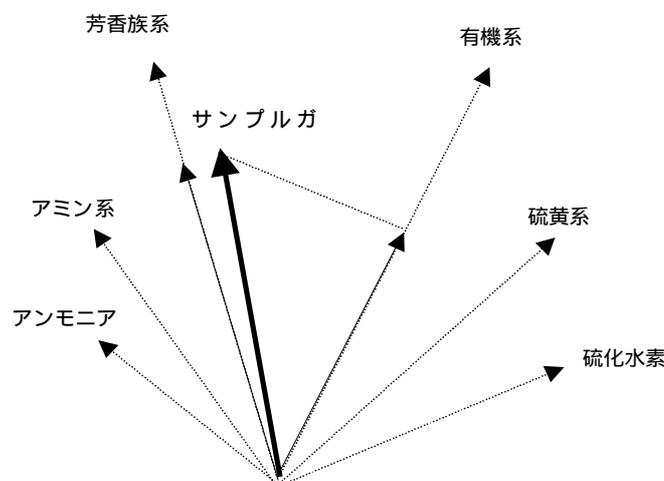


図4 - 2 6個のにおいセンサーの出力でできる、6次元のにおい空間中に求められた、基準ガスベクトルとサンプルガス

においの表現方法としては、基準ガスの方向と全く一致すれば、サンプルガスの種類はその基準ガスと同じカテゴリーのガス種であると判定でき、それから離れば、その離れた角度分、その基準ガスのカテゴリーとの類似性が減るので、それをその基準ガスカテゴリーに対する類似度として数値化することにより、においの質を評価する。

もう一つの方法は、トータルのにおいの強さに対する、基準ガスカテゴリーごとのにおいの強さに分解して、そのカテゴリーの寄与度として表現する。

においの強さの求め方は、濃度とにおいの強さの関係が既知のにおい物質を基準ガスとして選定し、サンプルガスを、基準ガスベクトルの合成臭と考え、基準ガスごとの寄与分を足し合わせることで、サンプルガスのにおい強度5段階（臭気指数の約1/10）で求める。

4.3. 市販されているにおい識別装置の製品仕様、共通化した性能試験方法と性能

4.3.1. 製品仕様

表4 - 1 から表4 - 3 に市販されている装置の製品仕様例を示す。

表4 - 1 各社カタログ・資料による仕様
(双葉エレクトロニクス社製FPO - ポータブルオドメーター)

型名	FPO -
センサー	超高感度半導体センサー 2機種搭載
測定方式	還元性ガス：：各種臭気および香気
エア吸引方式	ダイヤフラム式マイクロポンプ（自動吸引式）
表示機能	・）香質 ・ 強度 ・）測定値：：各センサー出力値 ・）インフォメーション
機能	・）リアルタイムサンプリング ・）タイマーサンプリング（0.5sec - 60min） ・）ピークホールド ・）データメモリ（Max 8000件）
電源方式	・）ニッケル水素充電式電池（Ni-MH） ・）ACアダプター
充電時間	約4時間半：：充放電500回可能
消費電力	最大 約1.5W
外部接続	・）PC-Link：：RS-232C ・）アナログ電圧出力：：レコーダー用
使用温度範囲	0°C ~ 40°C（湿度80%以下 結露ないこと）
外形寸法	90（W）×232（H）×45（D） 単位 mm
重量	約640g

表4 - 2 各社カタログ・資料による仕様
(新コスモス電機製ニオイ識別装置「EOS - 100」)

形式	EOS-100
構成	測定装置本体、パソコン、専用ソフトウェア
センサー	金属酸化物半導体においセンサアレイ
キャリアーガス	清浄空気（内蔵ポンプにより自動吸引式）
吸引流量	10～1000ml/min で任意設定
測定時間	30秒以上の任意設定
回復時間	30秒～3分程度
データ解析	主成分分析、クラスター解析、ニューラルネットワーク、その他
使用温度	15～30
使用湿度	30～80%RH
電源	AC100V±10%
寸法	185×440×350mm（突起物・パソコンは除く）
重量	15kg以下

表4 - 3 各社カタログ・資料による仕様
(島津製作所製におい識別装置「FF-1」)

本体	
前処理部	カーボン系捕集管による昇温熱脱離濃縮方式
捕集管	島津製 オリジナル品
捕集管クリーニング	標準昇温クリーニング、窒素ガスパーズ
センサータイプ	酸化物半導体センサー
センサー数	6センサー
フローセル	湿度0%RH下、恒温環境動作
クリーニング	加熱クリーニング
センサー保護	窒素ガス 連続パーズ
識別能力	酢酸ブチル(20ppm)とブタノール(20ppm)のユークリッド距離 / 標準偏差 > 2.70
使用ガス	窒素：純度99.9999%； 圧縮空気：Sグレード (CO<0.1ppm, CO ₂ <0.1ppm, CH ₄ <0.1ppm, NO _x <0.01ppm, SO ₂ <0.01ppm, H ₂ O(露点)<-80)
ガス消費量	測定時 窒素：70 //8hours 圧縮空気：10 //8hours 待機時 窒素：10 //8hours 圧縮空気：10 //8hours
装置使用室内温度	15～30
室内温度の恒温度	±2（設定温度にて）
湿度	結露なきこと
電源電圧	AC 100V±10%
消費電力	最大860VA（PC含まず）
サイズ（W×H×D）	365×413×456mm（突起物含まず）
重量	36kg

4.3.2. 基本性能に関わって共通する表示内容

4.2.項で取り上げたように、におい識別装置については、メーカーごとに異なる方法が使用されており、最終的な表記方法での基準作りはまだ困難な段階にある。しかし、解析方法はともかくとして、基本性能については共通化が可能であり、表4 - 4 に示す項目で測定し、表記することにした。参考として以降に、今回試験方法の標準化を検討したメーカー各社の試験結果についても表記する。におい識別装置のうち、使用方法・手順がにおいセンサーと同様とみなされる機器については、 - B 項においセンサーの試験方法により試験する。ただし、 - C-3 識別力については指定の方法により試験をした。

表4 - 4 おい識別装置に共通する性能表示内容

項目	方 法	補足説明
1 測定濃度範囲	試験ガスは標準成分ガス群を使用し、各機器規定の濃度範囲において、3倍系列の濃度またはそれ以下の濃度間隔で上昇法により測定する。全センサーが応答する範囲もしくは、単一のセンサーが応答する範囲かを明記する。	濃度範囲は、各標準成分ガスの閾希釈倍数による臭気指数相当値 20～30 の範囲を含むこと。
2 最小検出感度	標準測定条件でのゼロガス測定値を繰り返し時間の10回分測定し、その変動幅の2倍に相当する濃度を - B-2.-1 から求める。全センサーが応答する範囲もしくは、単一のセンサーが応答する範囲かを明記する。	試験ガスは標準成分ガス群を使用する。
3 識別力	右の濃度範囲における各標準成分ガスにおいて全センサーを用いてできるベクトル空間において、任意の2種標準成分ガス間の為す角度を求める。 そのときに、各標準成分ガスの濃度を明記する。	濃度範囲は、各標準成分ガスの閾希釈倍数による臭気指数相当値 20～30 の範囲
4 測定時間	1つのサンプルを測定するのに要する時間。	基本標準成分ガスを用いる。
5 繰り返し時間	1つのサンプルの測定を開始してから、次のサンプルを開始するまでの時間。	基本標準成分ガスを用いる。
6 日内再現性	試験ガスを1時間間隔で5回測定し、そのばらつきを求める。	基本標準成分ガスを用いる。 全センサーの平均値。 最大値、最小値から ± * % という表記
7 感度の測定ガス湿度影響	基本標準ガスを用い、濃度を臭気指数相当値 20～30 の範囲とし、装置指定の許容範囲の最大値と最小値における湿度条件でそれぞれ感度を求め、変化率を求める。	温度は装置使用温度範囲。温度条件は明記する。 * % / %rh で表記
8 感度の装置温度影響	基本標準ガスを用い、その濃度を臭気指数相当値 20～30 の範囲とし、装置共用温度範囲の最大、最小温度での感度を求める。(それと同時に測定ガスの温度も同時に変化させる)	* % / 表記

(1) 双葉エレクトロニクス社製 F P O - ポータブルオドメーター

応答性	I1/I2平均 = 93.9%	各機器規定の読みとり時間 t_1 の2倍の時間 t_2 で試験ガスを曝露し、曝露後 t_1 および t_2 における測定値 I_1 、 I_2 を求めた。
復帰時間	5回平均 $t_3=2$ 分16秒	試験ガスを曝露し、各機器規定の繰り返し再現性における精度を満足する復帰時間 t_3 を求めた。
測定範囲	メチルアルコール:0.001~15ppm トリメチルアミン:0.003~15ppm アセトアルデヒド:0.008~240ppm アンモニア:0.5~200ppm 酢酸エチル:0.08~200ppm トルエン:0.13~1000ppm	図4-3、表4-5参照
湿度影響	加湿65% (常温湿度として)強度0として、加湿80%時のゼロエア変動:強度+71.5。加湿20%時のゼロエア変動:強度-73.5	ゼロエアの変動 ± 20 時 $n=5$ 図4-4参照
最小検出感度	表4-5参照	
識別力	図4-5参照	表4-6参照
測定時間	測定時間 $t_1=22$ 秒	1つのサンプルを測定するのに要する時間。
繰り返し時間	2分38秒	1つのサンプルの測定開始してから、次のサンプルを開始するまでの時間。計測時間 t_1 と復帰時間 t_3 の合計時間となる。計測時間 $t_1=22$ 秒。復帰時間 $t_3=2$ 分16秒
復帰時間	2分16秒	試験ガスを曝露し、各機器規定の繰り返し再現性における精度を満足する復帰時間 t_3 を求めた。 $n=5$ 回
日内再現性	表4-7	試験ガスを1時間間隔で5回測定し、そのばらつきを求める。全センサーの平均値、最大値、最小値から $\pm *%$ という表記で求める

・測定範囲の参考データ

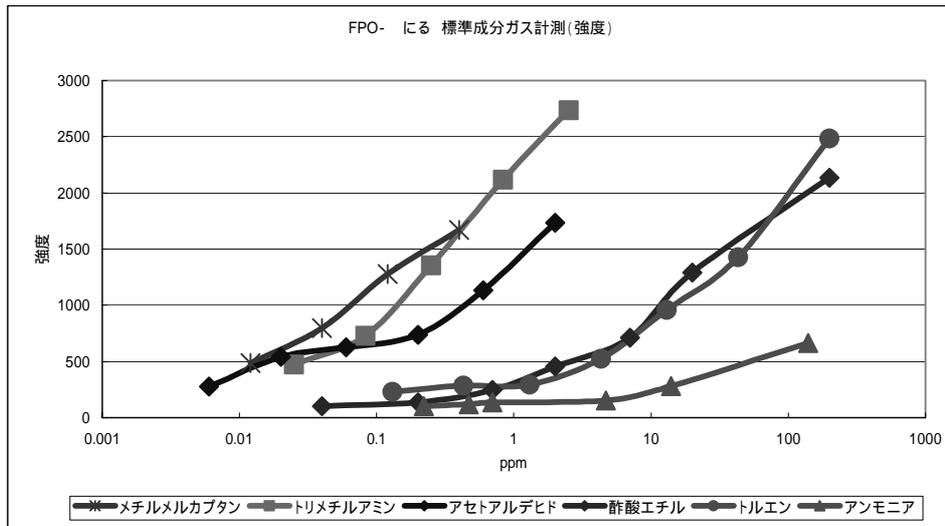


図 4 - 3 臭気物質に対する F P O - の応答強度

・湿度影響参考データ

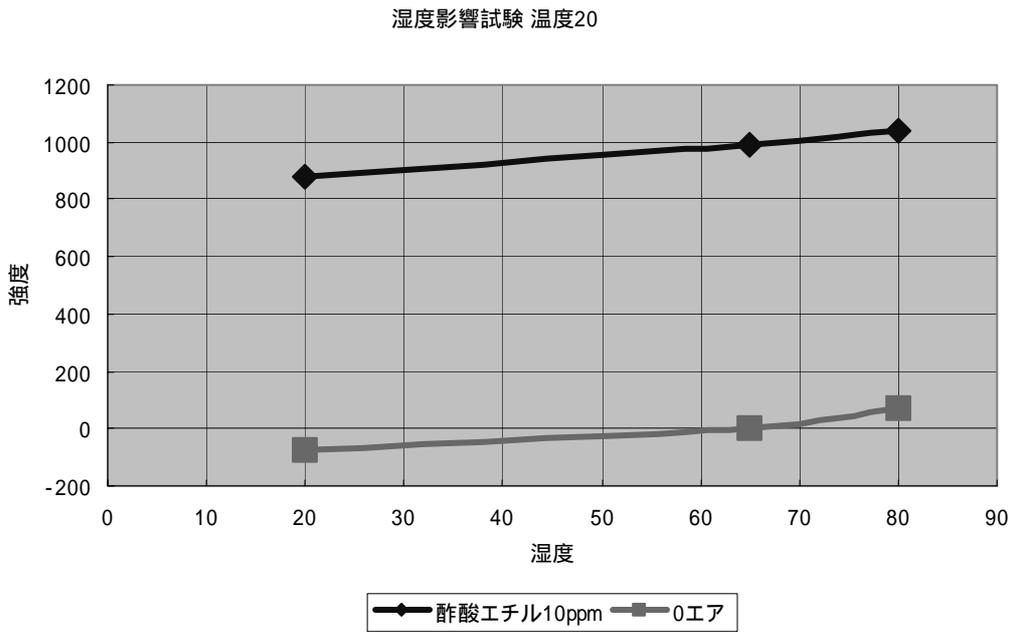


図 4 - 4 . F P O - の湿度影響試験結果

・最小検出感度参考データ

表 4 - 5 F P O - の最小検出感度

ガス名称	アンモニア	メチルメルカプタン	トリメチルアミン	アセトアルデヒド	酢酸エチル	トルエン
最大	200	15ppm	15ppm	240ppm	200ppm	1000ppm
最小検出感度 ppm	0.5	0.001	0.003	0.008	0.08	0.13

注意事項: 最小感度までの測定に関しては、測定環境及びゼロガスの設定条件が必要となる。

・識別力参考データ

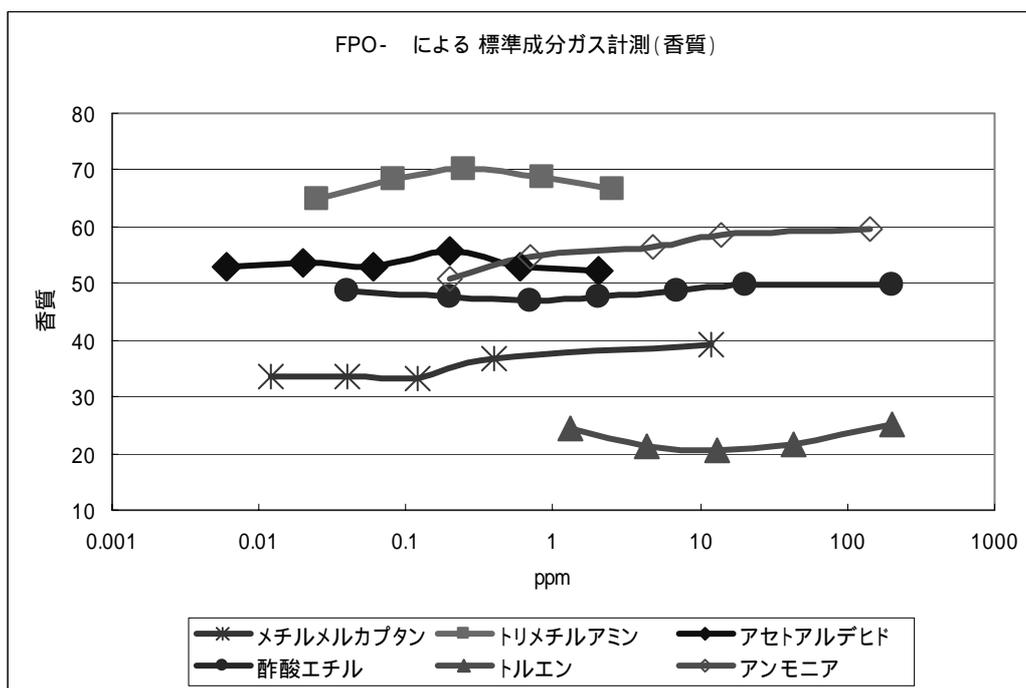


図 4 - 5 臭気物質に対する F P O - の識別能力

表 4 - 6 . 試料ガスによる識別香質

試料ガス香質(°)							
ガス名		トリメチルアミン	アンモニア	アセトアルデヒド	酢酸エチル	メルカプタン	トルエン
	濃度 ppm	2.5PPM	4.7PPM	0.2PPM	2PPM	0.12PPM	4.3PPM
トリメチルアミン	2.5PPM	66.7	10.2	11.0	19.1	33.6	45.4
アンモニア	4.7PPM		56.5	0.8	8.9	23.4	35.2
アセトアルデヒド	0.2PPM			55.7	8.1	22.6	34.4
酢酸エチル	2PPM				47.6	14.5	26.3
メルカプタン	0.12PPM					33.1	11.8
トルエン	4.3PPM						21.3

・ 日内再現性参考データ

表 4 - 7 F P O - の日内再現性

	強度	香質
平均値	907.4	51.62
最大値	912	52.9
最小値	905	50.1
再現性	± 0.5%	± 2.9%

(2) 新コスモス電機製ニオイ識別装置「EOS - 1 0 0」

	項目	性能
1	測定濃度範囲	表 4 - 8 参照
2	最小検出感度	表 4 - 8 参照
3	識別力	表 4 - 9 参照
4	測定時間	標準で 2 分 30 秒以上で任意に設定可能
5	繰り返し時間	標準で 1 分 30 秒以上で任意に設定可能。自動的にヒートクリーニングを行う
6	日内変動	酢酸エチル 3ppm で ± 3%以内
7	感度の測定ガス湿度影響	酢酸エチル 3ppm で ± 10%以内。20 ~ 50%Rh を基準とし、10%Rh の乾燥雰囲気下で -8% 90%Rh の湿潤雰囲気下で +5%
8	感度の装置温度影響	センサーアレイは加熱されており周囲温度の影響を受けにくい。装置の通常使用温度範囲 15 ~ 30 に対するセル内部の温度変化は、± 5 以内であり温度影響なし

表 4 - 8 . EOS100 の基準ガス測定領域

ガス名	検出範囲	備考
硫化水素	0.01 ~ 30ppm	10ppm 以上の高濃度域は、センサが一時的に影響を受けるため測定時間を 30 秒に設定する。
メチルメルカプタン	0.01 ~ 30ppm	10ppm 以上の高濃度域は、センサが一時的に影響を受けるため測定時間を 30 秒に設定する。
トリメチルアミン	0.03 ~ 10ppm	1ppm 以上の濃度域の計測は、配管内部へのガス吸着が次回測定に影響する可能性がある。
酢酸エチル	0.05 ~ 100ppm	
トルエン	0.1 ~ 100ppm	
n-バレラルデヒド	0.05 ~ 100ppm	

表 4 - 9 . EOS-100 の基準ガス間角度

ガス名		硫化水素	メチルメル カプタン	トリメチ ルアミン	酢酸エ チル	n-バレ ルアル デヒド
	濃度 ppm	1	1	1	3	3
硫化水素	1	-	-	-	-	-
メチルメルカプタン	1	8.9	-	-	-	-
トリメチルアミン	1	18.2	14.4	-	-	-
酢酸エチル	3	28.5	26.4	21.8	-	-
n-バレルアルデヒド	3	21.1	13.9	17.9	21.1	-
トルエン	3	22.6	18.8	16.4	13.1	12.5

(3) 島津製作所製におい識別装置「FF-1」

表 4 - 1 0 FF-1 の基本性能 (共通)

	項目	性能	備考
1	測定濃度範囲	表 4 - 1 1 参照	濃縮装置は標準装備
2	最小検出感度	表 4 - 1 1 参照	濃縮装置は標準装備
3	識別力	表 4 - 1 2 参照	
4	測定時間	標準で 8 分 , ショートシーケンスで 5 分	標準は 6 秒サンプリング , サンプリング時間が長くなると , その分だけ測定時間が延びる。
5	繰り返し時間	なし	測定時間内でクリーニングを行う。
6	日内再現性	トルエン 3ppm で $\pm 3\%$ 以内。	24 時間連続測定
7	感度の測定ガス湿度影響	湿度が変化しても , サンプルガスの濃度が一定ならば , サンプルガス乾燥工程を備えているので , 湿度影響なし (装置の測定誤差内におさまる) 。 ノンパージモードは湿度の影響を受けるので基準臭の測定とサンプル測定の湿度を同じにする。	装置の測定誤差内は 6 . 日内再現性参照
8	感度の装置温度影響	センサーおよび本体は温調されており , 装置通常使用温度範囲 15 ~ 30 であれば , 温度影響なし (装置の測定誤差内におさまる)	装置の測定誤差内は 6 . 日内再現性参照

表 4 - 1 1 FF-1 の測定領域

ガス名	推奨シーケンス	100 倍濃縮
硫化水素	0.05ppm ~ 100ppm	
メチルメルカプタン	0.05ppm ~ 100ppm	0.0005ppm ~ 1ppm
トリメチルアミン	0.05ppm ~ 100ppm	0.0005ppm ~ 1ppm
アンモニア	0.1ppm ~ 100ppm	
ヘプタン	0.05ppm ~ 100ppm	
トルエン	0.05ppm ~ 100ppm	

注：濃縮装置は標準装備

表 4 - 1 2 FF-1 の基準ガス間角度

基準ガス間角度 (°)							
ガス名		硫化水素	メチルメルカプタン	トリメチルアミン	アンモニア	ヘプタン	トルエン
	濃度 ppm	1	1	1	3	3	3
硫化水素	1	-	-	-	-	-	-
メチルメルカプタン	1	11	-	-	-	-	-
トリメチルアミン	1	9	11	-	-	-	-
アンモニア	3	21	11	16	-	-	-
ヘプタン	3	13	10	18	17	-	-
トルエン	3	11	6	14	18	6	-

4.4. においの強さ(臭気指数)・においの質の推定方法と適用性の判断方、留意事項および対策
4.3.項から、基本性能は検討できるが、その基本性能が実際どのように適用されるかは、方式によって異なる。各方式による実例とその留意点を列挙する。

4.4.1. 2 素子の場合

前述のとおりニオイ感応特性の異なる二つの半導体センサーによって、ニオイの質と強さをニオイベクトルの長さとして傾き角で表現する携帯型の装置である。

その特性上、ニオイの質や強度の相対的評価に貢献をしつつある。

ただし、人の嗅覚特性の絶対的対応については改良の余地を残している。

例えば、臭気指数に対する相関関係が、複合臭の場合にニオイ化学物質構成が変動するため、一種のみの校正曲線ですべてを網羅して表現できない。

測定対象のニオイごとに濃度(または臭気指数)と F P O 計数値との対応、すなわち、校正曲線(検量曲線)を取得することが正確な測定をする上で好ましい。

応用事例として、環境の臭気測定、脱臭装置または脱臭剤の脱臭効果測定、各種芳香商品の品質管理、口臭・腋臭などの医学的応用などがある。

4.4.2. 多変量解析を用いる場合

(1)重回帰分析を用いたにおいの強さ(臭気指数)の推定

推定方法

A. 予め臭気指数の分かったサンプルを複数点測定しておく。

(この場合、できるだけ測定したい範囲内で、値が分散したサンプルを多数測定しておくことが望ましい)

B.このとき、相関係数 R を求めて 0.9 以上であればかなり良い相関ということになり、0.7 以上であれば使えると考えられる。

ただし、決定係数が大きい場合でも t 検定を行い、それが一部のデータでないかを確認する方が望ましい。

C. 臭気指数が未知のサンプルを測定して、重回帰分析の係数から、未知サンプルの臭気指数を予測する。

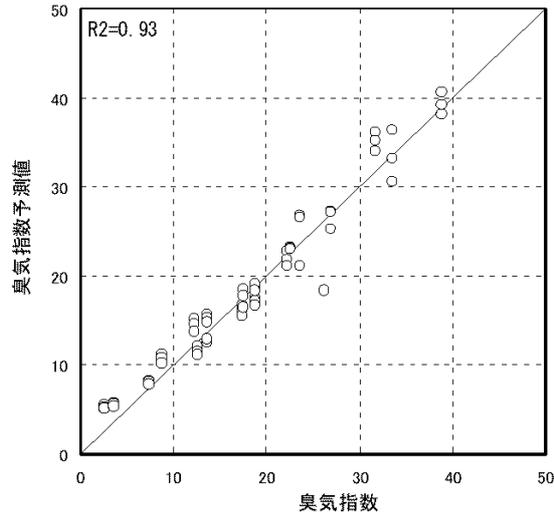


図 4 - 6 重回帰分析を用いたときの臭気指数予測値と実測値の関係の例
(新コスモス電機 EOS-100 のデータ)

注意事項

センサーが経時変化を起こした場合には、教師データを取り直さなければならない。

(2)重回帰分析を用いたにおい質の推定：快・不快度の測定

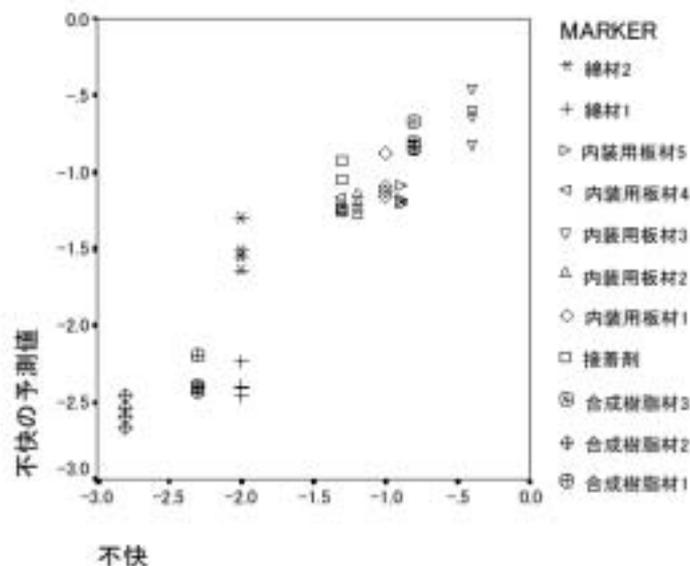


図 4 - 7 重回帰分析を用いたときの車内部品 of 快・不快度の官能値予測
(島津製作所製 FF-1 のデータ)

注意事項は、前項と同じ。

注意点

この方法は、においの質だけでなく、においの強度も合わなければ、同一と見なさない。よって、確実にこの方法でにおいの質だけを推定する場合には、サンプルの濃度を変化させて測定する必要がある。

4.4.3. においをセンサー出力のベクトルと考えた場合

測定方法

- A. 予め、複数の基準ガスについて濃度を多段階に変えて測定し、基準ガスベクトルを求める。
- B. 基準ガスデータを取り終えたら、そのデータを装置に記憶させる。
- C. 次に未知サンプルを測定する。
- D. 解析を実行すると図4 - 8のようなデータが得られる。

注意点

この解析結果は、同一におい質の場合には、においの強さの比較は正確であるが、においの質が変化すると、においの強度は臭気指数の 1/10 からずれる場合があるので、臭気指数の分かったサンプルで校正をすることが望ましい。

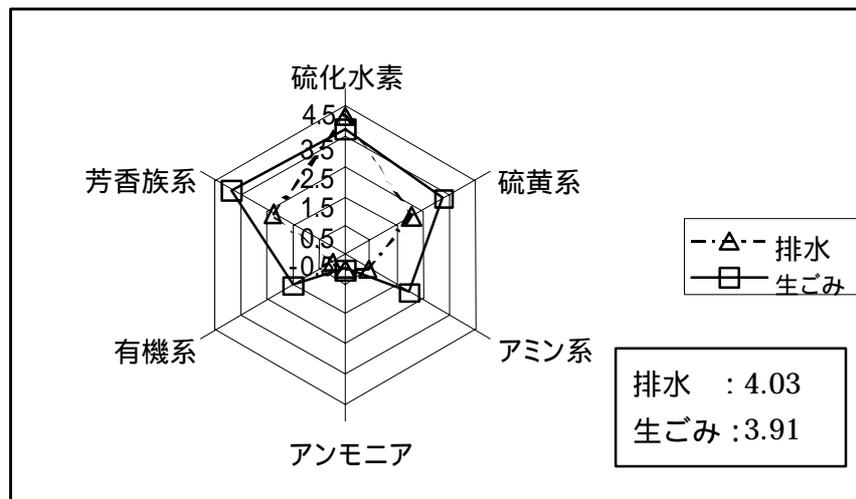


図4 - 8 おおいをセンサー出力のベクトルと考えた場合の解析例 (排水臭の臭気指数の 1/10 相当値は 4.03 であり、その内訳がレーダーチャートとして表現される。)

5 . 検知管式ガス測定器

5.1. 概要

検知管式ガス測定器は、一定量の試料ガスを検知管に通気するためのガス採取器と検知管から構成されている。

検知管は、内径 2～6mm の細いガラス管の中に一定量の検知剤を充填し、その両端を熔封したものである。検知剤は、精製されたシリカゲル、活性アルミナ、ガラス粒などの細粒に試薬を吸着させて乾燥したもので、試料ガス中に含まれる測定対象ガスとの化学反応によって顕著な変色を示すようなものである。

測定対象ガスを含む試料ガスを検知管を通して吸引すると、試料ガス中の対象ガスとの化学反応によって検知剤が変色する。検知管内における反応速度が十分に大きいと、検知剤のゼロ点より変色層が現れ、試料ガスの吸入とともに変色層の長さは長くなる。一定体積の試料ガスを、一定時間をかけて吸引することによって生ずる変色層の長さは、試料空気中の対象ガスの濃度と相関関係にある。

変色層の長さとはガス濃度の関係から、あらかじめ印刷された目盛りより、ガス濃度が簡単に測定できる。

検知管は、測定対象ガスによって種類が異なり、同じ対象ガスにも測定範囲や用途の違いに応じて数種類の検知管が準備されている。

図 5 - 1 にガス採取器の構造図を、図 5 - 2 に検知管の構造図を示す。

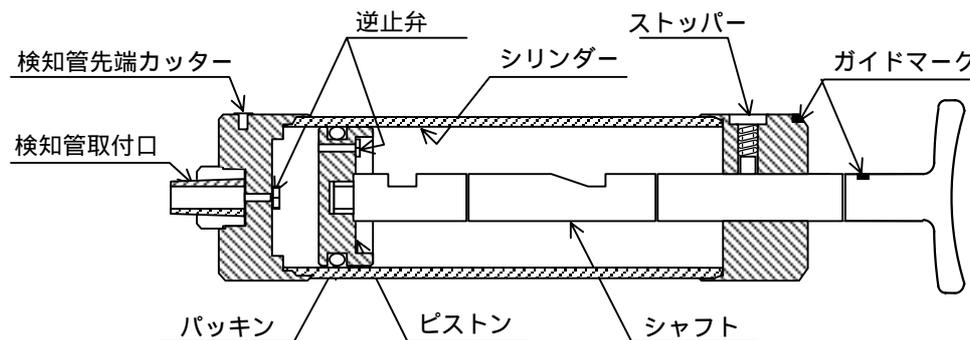


図 5 - 1 ガス採取器の構造図

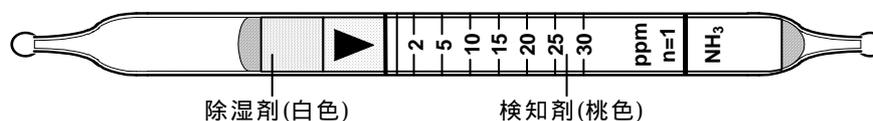


図 5 - 2 測長形検知管(アンモニア)の一例

5.2. 仕様・性能

5.2.1. 検知管の仕様

悪臭防止法で規定されている特定悪臭物質に対応する検知管の仕様を表 5 - 1 に示す。

また参考として、燃焼法、オゾン脱臭法、薬液洗浄法、プラズマ脱臭法などの脱臭装置から排出される処理ガスの測定用として使用されている特定悪臭物質以外の代表的な検知管の仕様を表 5 - 2 に示す。

表5 - 1 特定悪臭物質に対応する検知管の仕様

特定悪臭物質名	臭気強度 25~35に対応 する濃度(ppm)	ガステック検知管				北川式検知管			
		型式	検知管名	測定範囲 (ppm)	検知限度 (ppm)	型式	検知管名	測定範囲 (ppm)	検知限度 (ppm)
アンモニア	1~5	3La	アンモニア	2.5~200	0.5	108SC	アンモニア	5~260	0.5
		3L	アンモニア	0.5~78	0.2	108SD	アンモニア	0.2~20	0.1
		3S ¹	アンモニア	0.5~5	-	700 ¹	アンモニア	0.3~5	-
		3D ²	アンモニア	2.5~1000	0.5				
		3DL ²	アンモニア	0.1~10	0.02				
メチルメルカプタン	0.002~0.01	71	メチルメルカプタン	0.25~140	0.1	130U	メルカプタン類	0.5~10	0.2
硫化水素	0.02~0.2	4LL	硫化水素	0.25~120	0.1	120SB	硫化水素	1~150	0.3
		4LK	硫化水素	1~40	0.25	120SD	硫化水素	1~60	0.2
		4LT	硫化水素	0.1~4.0	0.05	120SE	硫化水素	0.5~40	0.2
		4S ¹	硫化水素	0.01~0.2	-	120U	硫化水素	0.2~6.0	0.05
		4D ²	硫化水素	0.2~200	0.2	701 ¹	硫化水素	0.02~0.2	-
硫化メチル	0.01~0.2	53 ³	パイロチューブ	0.25~10	0.2				
二硫化メチル	0.009~0.1	53 ³	パイロチューブ	0.3~6	0.2				
トリメチルアミン	0.005~0.07	180	アミン類検知管	3.5~70	0.5	222S	ジエチルアミン	1~20	-
		180L	アミン類検知管	0.25~5	0.1				
アセトアルデヒド	0.05~0.5	92M	アセトアルデヒド	2.5~100	0.25	133SB	アセトアルデヒド	5~140	2
		92L	アセトアルデヒド	1~20	0.2				
プロピオン アルデヒド	0.05~0.5	91L	ホルムアルデヒド	0.76~38	-				
ノルマルブチル アルデヒド	0.009~0.08	91L	ホルムアルデヒド	0.8~40	-				
イソブチル アルデヒド	0.02~0.2	91L	ホルムアルデヒド	0.7~35	-				
ノルマルパレル アルデヒド	0.009~0.05	91L	ホルムアルデヒド	0.28~14	-				
イソパレル アルデヒド	0.003~0.01	91L	ホルムアルデヒド	0.36~18	-				
イソブタノール	0.9~20	116	イソブタノール	10~150	1	208U	イソブチル アルコール	5~100	2
酢酸エチル	3.0~20	141L	酢酸エチル	25~800	5	111U	酢酸エチル	20~1000	10
メチルイソ ブチルケトン	1~6	153	メチルイソ ブチルケトン	0.05~6%	0.001%	155U	メチルイソ ブチルケトン	5~300	2
トルエン	10~60	122	トルエン	5~600	1	124SA	トルエン	10~500	2
		122L	トルエン	1~100	0.5	124SB	トルエン	2~100	1
スチレン	0.4~2	124L	スチレン	2~100	0.5	158S	スチレン	2.5~300	0.5
		124S ¹	スチレン	0.2~4	-	702 ¹	スチレン	0.4~4	-
キシレン	1~5	123	キシレン	5~625	1	143SA	キシレン	5~1000	2
						143SB	キシレン	1~20	1
プロピオン酸	0.03~0.2	81L	酢酸	0.25~10	-	216S	酢酸	3~50	-
ノルマル酪酸	0.001~0.006	81L	酢酸	0.325~13	-	216S	酢酸	3~60	-
ノルマル吉草酸	0.0009~0.004	81L	酢酸	0.38~15	-	216S	酢酸	3~70	-
イソ吉草酸	0.001~0.01	81L	酢酸	0.38~15	-	216S	酢酸	3~50	-

1 3S、700(アンモニア) 4S、701(硫化水素) 124S、702(スチレン) 検知管は 電動式ポンプにて吸引

平成2年4月26日環大特第58号 悪臭物質簡易測定マニュアル に基づく

2 3D、3DL、4D は、拡散形検知管

3 53 は、パイロテック(熱分解装置)を使用

【検知限度】は、検知管で検知できる最も低い濃度で、最低目盛まで達しないが、検知剤の入口部分に肉眼で見分けられる程度の変色である。

表 5 - 2 特定悪臭物質以外の検知管の仕様

物質名	ガステック検知管				北川式検知管			
	型式	検知管名	測定範囲 (ppm)	検知限度 (ppm)	型式	検知管名	測定範囲 (ppm)	検知限度 (ppm)
窒素酸化物	11S	窒素酸化物	5 ~ 625	2	175SA	窒素酸化物	20 ~ 250	2
	11L	窒素酸化物	0.04 ~ 16.5	0.01	175U	窒素酸化物	0.5 ~ 30	0.02
オゾン	18L	オゾン	0.025 ~ 3	0.01	182U	オゾン	0.025 ~ 3	0.01
二酸化硫黄	5La	二酸化硫黄	0.5 ~ 60	0.1	103SD	二酸化硫黄	1 ~ 60	0.5
	5Lb	二酸化硫黄	0.05 ~ 10	0.01	103SE	二酸化硫黄	0.25 ~ 10	0.1
塩素	8La	塩素	0.05 ~ 16	0.02	109U	塩素	0.05 ~ 2	0.01
塩化水素	14L	塩化水素	0.4 ~ 40	0.05	173SB	塩化水素	0.4 ~ 40	0.2

5.2.2. 品質および性能

(1) ガス採取器の品質および性能は表 5 - 3 のとおりとする。

表 5 - 3 ガス採取器の品質および性能

項目	品質および性能
外 観	検知管取付口のゴムのき裂、変形がないこと。
内容積	ガス採取器の検知管取付口に、両端を開封した検知管を差し込み、検知管の他端に石鹼膜流量計又は目盛を校正した注射筒を連結して通気操作を行い、内容積を測定する。 表示値に対する許容差は±5%とする。
気密性	ガス採取器の検知管取付口に、開封していない検知管を差し入れて密封し、通気操作を行い、所定時間後(通常は約1分後)にハンドルのストッパー(図5・1参照)を外し、ピストンが戻った位置によって、気密性を求める。 実測内容積の値に対する漏れ量は3%以内とする。
耐久性	通気操作を100回繰り返した後、内容積、および気密性の品質・性能を満足すること。

試験方法、試験用ガス、その他詳細については、JIS K 0804 検知管式ガス測定器(測長形)に基づくものとする。

(2) 検知管の品質および性能は表 5 - 4 のとおりとする。

表 5 - 4 検知管の品質および性能

項目	品質および性能	
外 観	ピンホール、き裂、きずなどがなく、目盛は鮮明であること。	
指示精度	目盛範囲の1/3以上の試験用ガスに対する誤差	
	検知管の指示値	25%以内
	指示値の平均値	15%以内
	目盛範囲の1/3以下の試験用ガスに対する誤差	
検知管の指示値	35%以内	
指示値の平均値	25%以内	

試験方法、試験用ガス、その他詳細については、JIS K 0804 検知管式ガス測定器(測長形)に基づくものとする。

5.3. 測定方法

5.3.1. 使用条件の設定

検知管は主として作業環境測定や工程管理に活用されている。特に、労働安全衛生法第 65 条に関わる測定器として一部指定を受け、作業環境を安全で快適な状態に維持管理するために広く利用されている。

悪臭防止法に基づく特定悪臭物質の測定方法としては、規制基準の下限値付近でも精度よく測定できる方法であることが必要であるとされ、告示法では、ガスクロマトグラフ等の分析機器を用いた測定方法が定められている。

一方、検知管法は、悪臭防止法に基づく特定悪臭物質の測定方法の告示には指定されていないが、現場で簡単に特定悪臭物質の濃度が測定でき、結果がその場で得られるため、臭気簡易評価方法として、告示法を補完する目的や自主管理に有効な手法とされている。

具体的な活用方法として、次のような例が挙げられる。

(1) 防脱臭技術の性能評価

防脱臭装置製造事業者の製品開発における性能試験や、実際に稼動している防脱臭装置の維持管理状況の把握のために活用する。

(2) 悪臭を発生させている事業場に対する特定悪臭物質の排出実態の把握

悪臭を発生している施設・工程の究明、改善方策の検討に関する指導の面で、検知管による測定結果を活用する。

(3) 特定悪臭物質の排出低減・防止措置による改善状況の把握

事業場の設置者が、悪臭を発生させている施設の運用の変更、悪臭排出防止設備の改良等の措置を行った場合、検知管を用いた測定を行うことにより、特定悪臭物質の排出状況がどの程度改善されたかを把握する。

(4) 事業場の設置者による特定悪臭物質の自主測定

事業場の設置者が、日常の施設の運転・管理のため、定期的に検知管を用いた測定を行うことにより、特定悪臭物質の排出状況を把握する。

(5) 嗅覚測定を行う際のスクリーニング

採取した試料空気の濃度を検知管を用いて測定を行い、希釈倍数の参考にするとともに、パネルの安全保護(高濃度の有害ガス曝露防止)のために活用する。

5.3.2. 留意事項

(1) 検知管とガス採取器

検知管とガス採取器は、同一メーカーのものを使用しないと正しい値を示さない。必ず、同一メーカーの検知管とガス採取器の組み合わせで使用する。

(2) 温度の影響

検知管は種類により指示値に温度の影響を受けるものがある。

温度の影響を受ける検知管については、添付の温度補正表等により指示値の補正を行う。

(3) 妨害ガスによる影響

検知管内における検知剤と対象ガスとの反応は完全な特異反応ではないから、共存する妨害ガスには特に注意しなければならない。具体例は各検知管の取扱説明書に記載してある。

(4) 有効期限

それぞれの検知管の箱には有効期限が明示されている。その期限を経過すると、検知剤または反応剤の劣化によって正しい値を示さないことがある。

(5) 保存方法

検知管は、検知管の入っている箱に記載されているとおり、冷暗所に保存する。

5.3.3. 使用方法

採取器の種類によって使用方法は多少異なるが、いずれの場合も操作は簡単であり、数十秒から数分で測定できる。一般的には次のように使用する。

- (1) 検知管の両端を折り取り、正しい方向に試料ガスが流れるようにガス採取器に取り付ける。
- (2) ガス採取器で試料ガスを採取する。
- (3) 測定対象ガスが存在すると、検知剤のゼロ点から変色が現れる。
- (4) 所定時間終了後、変色層の先端の目盛から濃度を読み取る。

5.4. 測定事例

農業集落排水処理施設における臭気対策のあり方を検討するための実態調査の一環として、臭気発生特性および発生濃度をより簡易な方法により把握する目的で、臭気の主成分である硫化水素について検知管による測定を現場施設で行った。

試料ガスは、流入水路、ばっ気沈砂槽、流量調整槽、回分槽、汚泥貯留槽、脱臭装置等の各設備よりサンプリングバッグに採取した。

バッグ中の硫化水素濃度を検知管を使用して測定するとともに、告示法(ガスクロマトグラフ法)による測定を併行して行った。

検知管による測定結果とガスクロマトグラフによる測定結果を図5 - 3に示す。

検知管値とガスクロマトグラフ値は良く一致していた。

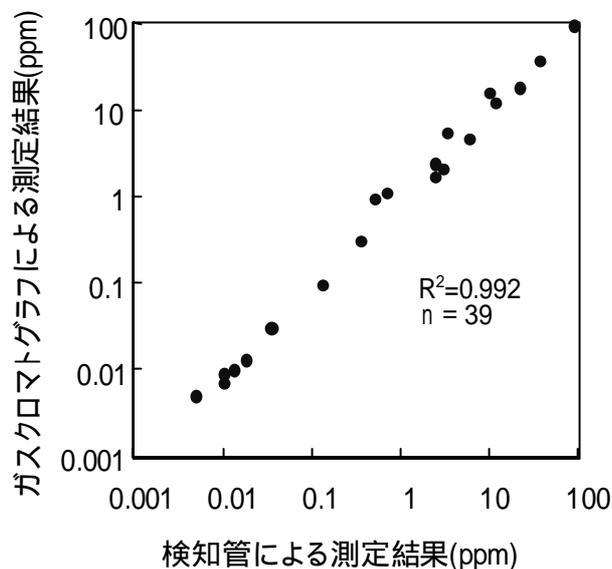


図5 - 3 硫化水素の検知管値とガスクロマトグラフ値の相関

6 . 嗅覚を用いた臭気簡易評価方法

6.1. 概要

6.1.1. 序文

嗅覚測定法は近年の多様化した悪臭苦情等に対する的確な対応が可能なため臭気指数規制に移行する自治体が増加しつつある。臭気指数の測定方法は悪臭防止法で三点比較式臭袋法が定められている。しかし、判定試験の実施にあたりパネルの person 費や消耗品等に高価なコストがかかることや、現場で直ちに数値が得られない等の迅速性に関する課題もあり、簡易な評価方法の開発が望まれている。

そこで、これら要望の改善を試みた臭気簡易評価方法として 6-4 選択法及び 2 点比較法を選定し適応の可能性について検証した。標準試料や現場試料による検討の結果、公定法ほどの精度は得られないものの、脱臭装置の日常的な維持管理や臭気排出事業場における自主管理、あるいは現場で直ちに数値が知りたい場合の測定には有効な方法であるとの結論が得られた。本方法は、簡易化のひとつの手段としてパネルの人数を削減したため、判定試験の個人の閾値が簡易臭気指数値に大きく反映される。従って、臭気測定に精通した技術者が調査の目的に応じて公定法の補完として行うことが望ましい。

6.1.2. 嗅覚測定法の種類

(1) 嗅覚を用いた各種測定方法

臭気の嗅覚測定法(臭気官能試験法)は、人の嗅覚を用いて臭気を測定する方法であり、臭気強度表示法、快・不快度表示法、臭気濃度表示法などがある。嗅覚測定法のうち、客観性がありかつ定量的である臭気濃度表示法が臭気の規制基準(臭気指数)に採用されている。臭気濃度表示法の測定方法としては、三点比較式臭袋法、オルファクトメータ法、ASTM 注射器法等があり、悪臭防止法では、三点比較式臭袋法が採用されている。臭気濃度表示法等の各種測定法の特徴を表 6 - 1 に示した。

表6 - 1 臭気濃度表示法等の種類

	空気希釈法			空気希釈法	空気希釈法	水希釈法
	三点比較臭袋法	セントメータ法	ASTM 注射器法	ルファクトメータ法	無臭室法	食塩水平衡法
概要	3個の袋のうち2個には無臭の空気を入れ、残りの1個に希釈した試料空気を置いてにおいを嗅ぎ判定する方法	セントメータを用いて自動的に希釈された試料空気を吸い、においの有無を判定する方法	ガラス製注射器を用いて試料空気を清浄な空気中で希釈し、においを嗅いで判定する方法	オルファクトメータを用いて自動的に希釈された試料空気を吸い、吐出する試料においの有無を判定する方法	一定の大きさの部屋の中に適当に調整された臭気を満たし、その臭気を嗅いで、臭気強度、快・不快度等を測定する方法	試料空気を食塩水に平行に達するまで曝気吸収させ、その試料を食塩水により希釈してにおいを嗅いで判定する方法
必要機材	活性炭 分配管 注射器 におい袋等	セントメータ (活性炭槽のある箱型)	注射器	自動希釈装置	無臭室 または簡易無臭室(容積 0.5m ³ 以下)	曝気装置
操作性	無臭空気の製造判定試験方法等の技術を要する(臭気判定士が行う)	オリフィスの径を選ぶだけなので簡単	操作は容易	自動希釈で臭気の流量に注意を要す	試料調整時間は1時間程度かかる	現場ごとの対応が必要
長所	<ul style="list-style-type: none"> 客観性が高い 測定感度高い 試料容量が十分にある 瞬間値が取れる 	<ul style="list-style-type: none"> 非常に手軽 現場でできる オペレータが不要 判定時間が短くて済む 繰り返しが可能 	<ul style="list-style-type: none"> 現場臭気の測定が簡便にできる 機材が安価 瞬間値が取れる 	<ul style="list-style-type: none"> 自動であるためオペレータの手間が省ける 直接空気を取り入れ測定できる 三点比較もできる 	<ul style="list-style-type: none"> 自然に近い形で試験ができる 複数の被験者に同時に臭気を呈示できる 防音、調湿、調温ができる 	<ul style="list-style-type: none"> 採取装置は比較的安価
問題点	<ul style="list-style-type: none"> 現場で数値が得られない 測定に時間がかかる パネルが6人以上必要で、人手がかかる コストが高い 	<ul style="list-style-type: none"> 希釈精度が問題 回答に客観性がない 日本において使用実績が少ない 嗅ぎ穴に鼻を密着させるのでパネルがいやがる ろ過槽の寿命が不明 ろ過槽が破け微粉が嗅ぎ穴から出る 	<ul style="list-style-type: none"> データのばらつきが多い 呼吸量に対する試料量が少ない 自然に臭いが嗅げない パネルの先入観が強い 再現性がない 吐出速度で感じ方が変わる 吐出気流の物理刺激で臭いと感じてしまう 	<ul style="list-style-type: none"> 配管に臭いが付き装置が汚染される 装置の費用がかかる ポンプ音などパネルに聞こえないようにする必要あり 無臭空気の吐出で臭いを感じることもある 	<ul style="list-style-type: none"> 装置が大きく機動性に欠ける 装置の洗浄に時間と手間がかかる 大量の試料が必要 試料調整に時間がかかる 濃度を変えた試験が容易にできない 	<ul style="list-style-type: none"> サンプリング時間が長い
適用	日本の公定法	コロラド州 イリノイ州 ケンタッキー州等で採用	ミネソタ州 コネチカット州で採用、1980年頃まで日本でも採用	アメリカ及びヨーロッパにおける中心的方法	主に臭気強度及び快・不快度の測定	宮城県の条例に採用されたいた

注)無臭室は、人が無臭室に入り、においを嗅ぐ入室式無臭室と顔の部分を窓から入れてにおいを嗅ぐ嗅ぎ窓式無臭室とに分けられる。また、容積が0.5m³以下のものを簡易無臭室という。

参考文献：「悪臭の感覚的測定について」 公害と対策 Vol.17 No.7 (1981.7月号)西田耕之助

(2) 嗅覚測定法の簡易化

悪臭防止法では、嗅覚測定法のうち、三点比較式臭袋法(以下、公定法という。)を用いた臭

気指数規制が実施されている。

しかし、公定法は、現場等における脱臭装置の維持管理等に利用するには、次の点が問題である。

試験室に持ち帰って測定するため、現場で直ちに数値が得られない。

測定に時間がかかる。

オペレータ（2人以上）と6人以上のパネルを必要とするため人手がかかる。

パネルの報償費やにおい袋等（多量のおい袋を消費する）の費用が高い。

そこで、簡易に臭気指数を測定できる方法を検討した。この簡易嗅覚測定法は、公定法と比較して定量性、客観性は劣るものの、必要人数を通常2人（オペレータ、パネル各1名が交代して実施）とし、操作を簡易化し、現場において短時間でおよそその臭気指数をとらえることを目的とするもので、表6-2に示すとおり種々の方法が提案されている。

表6-2 簡易嗅覚測定法の種類と公定法との比較

測定方法	希釈倍数	概要	1セットに使用するにおい袋の数 ^{注1)}	1試料測定に使用するにおい袋の数	1検体当たりの分析コスト ^{注2)}
公定法(三点比較式臭袋法)	3倍系列段階的試験	6人以上のパネルが3つの袋のにおいを嗅ぎ、においの入っている1つの袋を選定する方法	18 (6人×3袋)	18×4=72~	100
Yes/No法	3倍系列段階的試験	パネルは付臭におい袋のみを嗅ぎにおいの有無を答える方法である。欧州規格にも回答方法の一つとして挙げられている	4 (2人×2袋)	4×4=16~	38
二点比較式		公定法を2点比較法に簡易化するものである。不正解あるいは臭気強度0(無臭、わからない)とした時点で終了する。	4 (2人×2袋)	4×4=16~	38
3-1法		公定法と内容は同じで人数を削減した方法。基本操作は公定法と同じ。不正解あるいは臭気強度0とした時点で終了する。	6 (2人×3袋)	6×4=24~	43
4-2法		4袋中2袋に試料空気を注入する。2つの付臭におい袋のうち1つでも不正解であった希釈倍数でテストを終了する。	8 (2人×4袋)	8×4=32~	46
5-2法		偶然正解率を下げるため、4-2法より無臭におい袋を1個多くした方法。	10 (2人×5袋)	10×4=40~	51
6-4選択法	3倍系列一括試験	6袋中4袋に段階ごとに希釈した試料空気を注入する。臭気を確認できる濃度と回答不能と予想される濃度を一括試験する。パネルは、臭いがあると思われる4個の袋を選び出す。	12 (2人×6袋)	6×2=12~	35
4-3順位法	10倍系列一括試験	6-4選択法と基本操作は同じ。4袋中3袋に段階ごとに希釈した試料空気を注入する。パネルは、臭気の強いと思われる順に回答する。	8 (2人×4袋)	4×2=8~	33

注1) 簡易法のパネルは2人とする。(オペレータとパネルを交互に行う。)

注2) 公定法の分析コストを100としたときの、簡易測定法のコストの概算費を示した。

参考文献:「悪臭官能試験法(三点比較式臭袋法)の簡便化の検討」静岡県衛生環境センター報告 No.26, 73~79, 1983
安藤亮司, 杉本勝臣, 竹下昭二, 浅羽幸雄, 渡辺高重

「三点比較式臭袋法の簡便法について」第21回大気汚染学会要旨集岩崎好陽, 中浦久雄, 矢島恒広, 谷川昇, 石黒辰吉(東京都公害研究所)

これらの測定法のうち、Yes / No 法、2点比較法、4 - 2法、6-4 選択法について、酢酸エチル標準ガスを用いて試験、検討し、操作手順、結果の確認をしたうえで、簡便性等において比較的優れている2点比較法、6-4 選択法を簡易嗅覚測定法として採用した。この2法について酢酸エチル標準ガスを用いた照合試験等を実施して、従来の方法を改良した。

6.2. 簡易嗅覚測定法の測定手順

6.2.1. 事前準備

(1) オペレータとパネル

簡易嗅覚測定法ではオペレータ1人、パネル1人で測定を実施する。

測定は、オペレータとパネルを交互に行い、2人のデータをもとに臭気指数を算出する。

オペレータ

当初希釈倍数の設定、試料の希釈をおこなう。

オペレータは以下の条件を満足している必要がある。

- ・ 嗅覚測定法に精通していること

嗅覚検査に合格していること

体調が不調でないこと

パネル

パネルは、オペレータの調製した試料を嗅ぎ回答をする。

パネルもオペレータと同じ条件を満足している必要がある。

(2) 使用機材

以下に示す使用機材は、公定法で使用する器材と同様のものである。

なお使用機材は、無臭であることを確認した上で使用する。

無臭空気の調製

- ・ 空気注入用ポンプ
- ・ 無臭空気供給用器具（分配器）
- ・ 活性炭

におい袋（シリコンゴム栓を含む）

以下に各方法の使用枚数を示す。

- ・ 6 - 4 選択法の場合；1検体につき最低12枚（6枚×2回）
- ・ 2点比較法の場合；1検体につき12～20枚程度

注射器

300ml～100μlの間でそれぞれ希釈濃度に適したガラス製の注射器を使用する。（プラスチック製のディスポーザブル注射器についても、無臭性の高いものであれば使用可能である）

(3) 無臭空気の調製

(2) の器材で無臭空気を調製する。無臭であることを確認する。

以下に、無臭空気の調製例を示す。

【無臭空気の調製方法の例】

活性炭の種類：破碎炭(*)

空気供給ポンプの能力(Q)：120L / min

活性炭槽の寸法(**)：13cm × 21.5cm

(アクリル製容器にガラス製9方分配管付)

活性炭の充填高さ：18.5cm

活性炭の体積(V) : 2.454L
接触時間 = V/Q : 1.2 秒
臭い袋の空気充填所要時間 : (3×9) / Q = 13.5 秒

* 活性炭の種類として破碎炭の他に粒状炭もある。

** 上記の活性炭槽の寸法は例であり、無臭空気の調製にあたっては、空気供給量、活性炭の充填量により決まる接触時間が重要であり、各試験所等で用いる器具から接触時間を計算する必要がある。

その他、空気供給ポンプの種類(無臭性の高いポンプを使用する。油回転ポンプは使用しない。)、状況によってはポンプの連続運転により発生する熱の処理(導管を水槽等で冷却)等についても留意していく必要がある。

(4) その他

本報告では判定試験を中心として作成してあるが、測定にあたっては試料採取も測定結果に大きく影響してくる。

本報告では取り扱わないが、対象試料に適した試料採取を実施することも重要である。

6.2.2. 6 - 4 選択法

(1) 6 - 4 選択法の概略

6 - 4 選択法は、6 個のにおい袋のうち、4 個の袋に希釈倍数が 3 倍系列になるように原臭を注入し、残りの 2 個は無臭とする。パネルは、6 個の袋の中からにおいがあると思われる 4 個の袋を選び出し回答する。(臭気を確認できる濃度と回答不能と予想される濃度を一括試験する。)

(2) 試料の調製(オペレータの作業)

オペレータは、試料の原臭を嗅ぎ閾値をはさむように当初希釈倍数(最も濃度の濃いもの)を設定する。

無臭空気を注入したにおい袋を 1 試料の測定について 6 個用意する。

のにおい袋の内 4 個に試料を注入する。

試料調製は の当初希釈倍数から 3 倍系列に 4 段階調製する。

(例えば当初希釈倍数を 100 倍とした場合、100 倍、300 倍、1000 倍、3000 倍)

付臭のにおい袋 4 個、無臭のにおい袋 2 個となる。

【作業上の留意事項】

・ 試料の希釈に使用する注射器は希釈濃度に適したものを使用する。

・ 市販のにおい袋は通常 1 ~ 3 の番号のどれかがついている。

本法を行う場合は、1 ~ 3 のにおい袋に加えて、におい袋の番号を書き換えた 4 , 5 , 6 の番号のにおい袋も用意する。

* 書き換えの方法(例); ボールペン、ワープロ等による切り張り

・ 試料調製にあたり、付臭番号は、ランダムでよい。また、付臭番号と希釈濃度の関係もランダムでよい。

したがって、におい袋番号 1 を当初希釈倍数の試料と設定しても良い。

・ オペレータはパネルの嗅覚疲労を防ぐため、最も濃い希釈倍数の試料が濃すぎることのないよう充分注意する。

(3) 選定操作（パネルの作業）

（１）でオペレータが調製した試料をパネル（１名）が選定操作をする。

パネルは、においがあると思われる４個を選び出し、その袋の番号と臭気強度を回答用紙に記入する。パネルによる選定操作の例を写真６－１に示す。また回答用紙の例を、表６－５に示す。



写真 6 - 1 パネルによる選定操作例（6-4選択法）

表 6 - 5 6 - 4 選択法回答用紙の例

6 - 4 選択法 回答用紙

回答用紙 氏名 _____

においがあると思われる袋の番号を４個選んで番号に _____ をつけてください。
また、その袋のにおいの臭気強度も番号で記入してください。

袋の番号	1	2	3	4	5	6
臭気強度						

臭気強度
0 わからない。
1 やっと感知できるにおい。
2 何のにおいがわかる弱いにおい。
3 楽に感知できるにおい。
4 強いにおい

パネルの回答

パネルの回答に応じてオペレータは以下の対応をとる（表 6 - 6 に示す）。

表 6 - 6 パネルの回答とオペレータの対応

パネルの回答	オペレータの対応
当初希釈倍数を正解し、その他に誤りが1つ以上ある場合	試験を終了し、閾値を算出する。
4個とも間違いなく選び出した場合	希釈倍率をさらに100倍にして試験を繰り返す。 (1) の希釈倍数で始めた場合 10000倍、30000倍、100000倍、300000倍
当初希釈倍数を正解しなかった場合	希釈倍数を下げて試験を繰り返す。 (1) の希釈倍数で始めた場合 10倍、30倍、100倍、300倍

* パネルの回答が正解であってもその回答の臭気強度 0 の場合は不正解として扱う。

【パネルの留意事項】

- ・パネルは、どの番号から嗅いでもよい。
- ・においを嗅ぐ間隔を意識的にあけるようにする。2～3回深呼吸するのもよい。

(4) パネル、オペレータの交代

パネルとオペレータが交代して(2)～(4)についておこなう。

(5) 臭気指数の算出

(4)で得られた2人の閾値を平均し平均閾値を算出し、以下の式より臭気指数を算出する。

$$\text{臭気指数} = 10 \times (\text{平均閾値})$$

(6) 回答例と算出例

あるパネル(パネルAとする)の結果が下表のようになったとする。この場合このパネルは300倍希釈まではわかったが、1000倍希釈ではわからなかったことになる。

袋のNo.	1	2	3	4	5	6
希釈倍率	100	無臭	1000	300	無臭	3000
選択(回答)						

このパネルの閾値は、以下に算出される。

$$Xa = \frac{\log 300 + \log 1000}{2} = 2.74$$

同様にパネルBの閾値Xbを算出し平均閾値Xを求め、平均閾値より臭気指数を算出する。

なお、6 - 4 選択法の集計用紙の例を表 6 - 7 に示す。

表 6 - 7 6 - 4 選択法の集計用紙の例

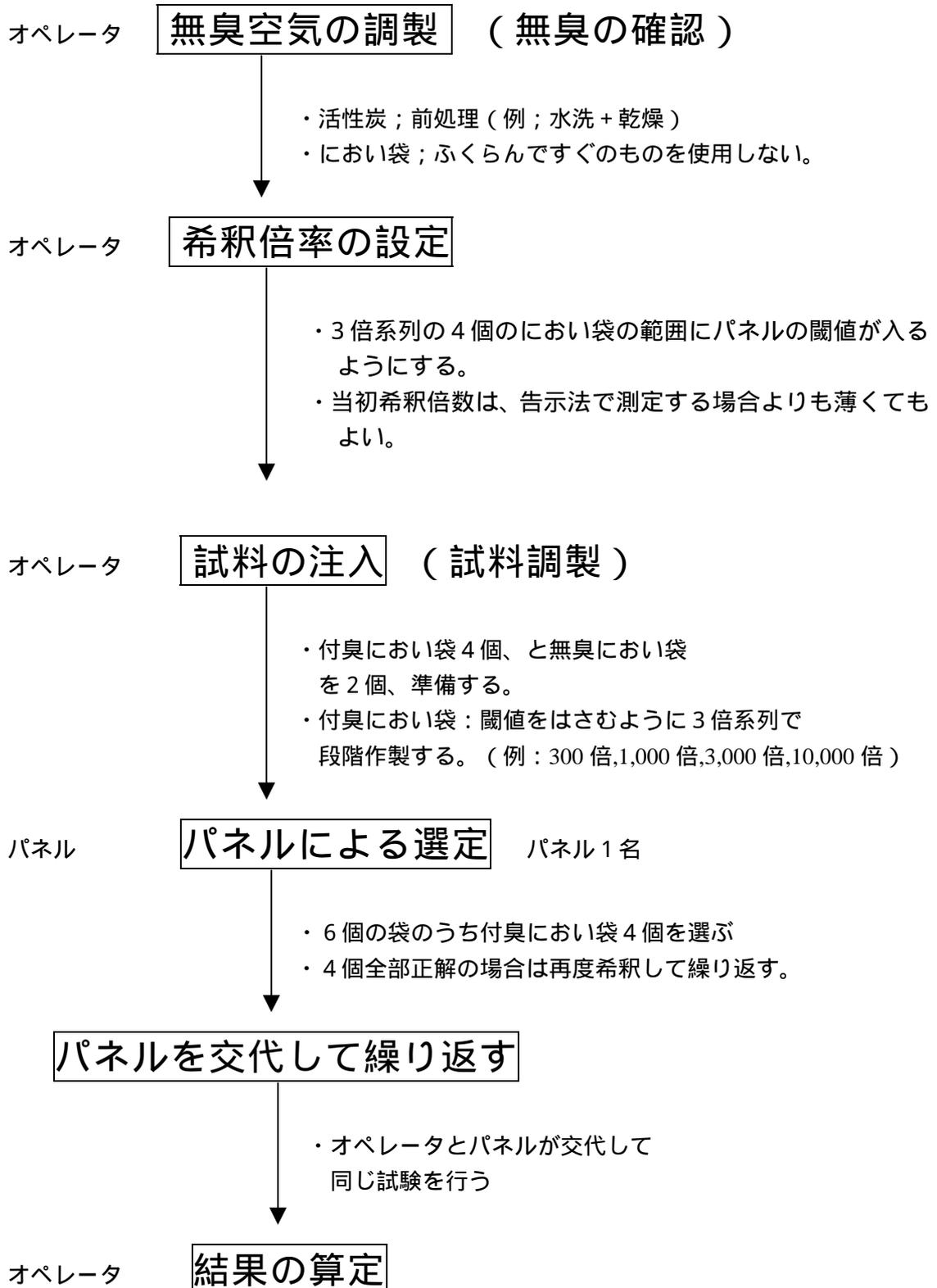
試料		臭気濃度		臭気指数	
採取場所		試験場所			
試料作成日時	年 月 日 時 分	試験日時	年 月 日 時 分 ~ 時 分		
試験時の温度		試験時の湿度	%	検知管による測定結果	ppm
試験日の全検体数		この試料を測定した順番 (何検体目)			
測定者氏名	年齢	性別	オペレータとしての 経験年数	臭気判定士資 格の有無	年間測定 数
					パネルとしての 経験年数

パネル	袋番号	1	2	3	4	5	6				パネルの 個人閾値 の対数値
	希釈倍数										
	回答										
	臭気強度										
	判定										
	回答										
	臭気強度										
	判定										

【測定フロー】

6 - 4 選択法測定手順

2名（オペレータ1名、パネル1名）で実施



6.2.3. 二点比較法

(1) 二点比較法の概略

二点比較法は公定法（三点比較式臭袋法）でパネルににおい袋を3個渡すところを2個（付臭、無臭のにおい袋各1個）として測定する方法である。

公定法同様に3倍系列で希釈していき不正解あるいは臭気強度0（無臭、わからない）とした時点で終了とする。

(2) 試料の調製（オペレータの作業）

オペレータは、試料の原臭を嗅ぎ当初希釈倍数を設定する。

無臭空気を注入したにおい袋を2個用意する。

のにおい袋の内1個に試料を注入する。

付臭のにおい袋、無臭のにおい袋各1個となる。

【作業上の留意事項】

- ・希釈に使用する注射器は希釈濃度に適したものを使用する。
- ・パネルの嗅覚疲労を防ぐため、当初希釈倍数の試料が濃すぎることをないように充分注意する。

(3) 選定操作（パネルの作業）

(1)でオペレータが調製した試料をパネル（1名）が選定操作をする。

写真6-2に選定操作の例を示す。

パネルは、所定の回答用紙ににおいがあると思われたにおい袋の番号を記入する。臭気強度についても記入する。回答用紙の例を、表6-8に示す。



写真6-2 パネルによる選定操作の例（二点比較法）

表 6 - 8 6 - 4 選択法回答用紙の例

二点比較法回答用紙	
	氏名 _____
2 個の袋のうち、にお	あなたの選んだ袋のにおいの強さ
いのあるのは何番です	はどの程度ですか？
か。	下の番号に をしてください
	0 わからない。
	1 やっと感知できるにおい。
	2 何のにおいかがわかる弱い におい。
	3 楽に感知できるにおい。
	4 強いにおい。

の測定の結果、正解の場合は 3 倍系列で濃度を薄くしていき測定を繰り返す。

パネルの回答が不正解あるいは臭気強度 0 で測定は終了。

【作業上の留意事項】

・パネルは、2 個の袋のうちどの番号から嗅いでもよい。

(4) パネル、オペレータの交代

パネルとオペレータが交代して(2)～(3)についておこなう。

(5) 臭気指数の算出

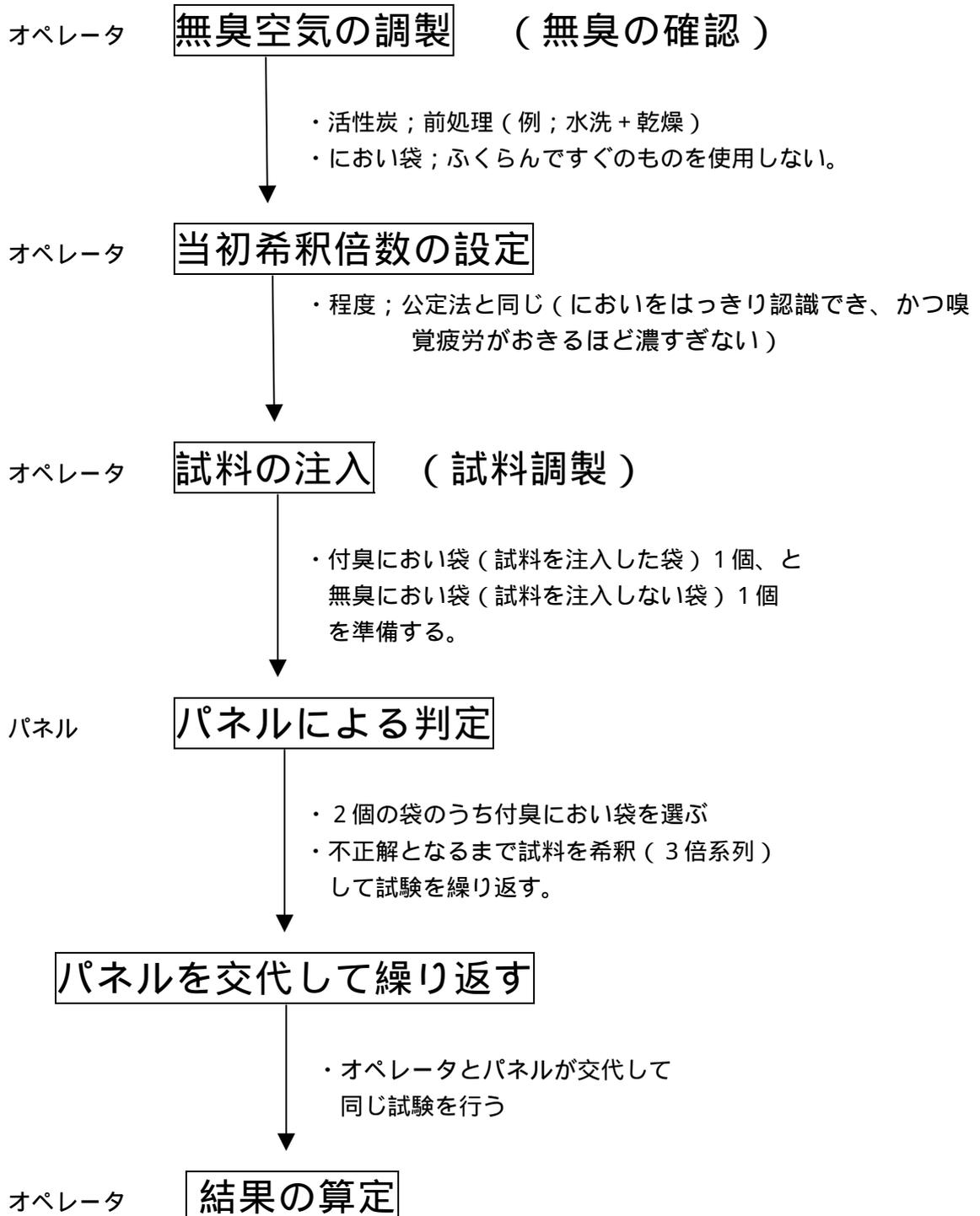
(3)で得られた 2 人の閾値を平均し平均閾値を算出し、以下の式より臭気指数を算出する。

$$\text{臭気指数} = 10 \times (\text{平均閾値})$$

【測定フロー】

2点比較法測定手順

2名（オペレータ1名、パネル1名）で実施



6.3. 用途および測定事例

6.3.1. 簡易手法の用途

簡易手法が適用できる場合には以下のような場合が挙げられる。

防脱臭技術の性能評価

製造事業者（脱臭機メーカー等）の製品開発における性能試験、防脱臭対策の効果を評価する場合。

臭気排出事業者の自主管理

臭気排出事業者が、事業者自身の環境管理活動において自主測定を行う場合。

告示法測定の前段としてのスクリーニング

自治体の規制指導などにおいて事業場で採取した試料の抽出に用い、簡易手法で高い値となった事業場・試料について告示法で試験を行う。

悪臭実態把握において多数のデータが要求される場合。

規制指導における悪臭実態の把握や調査研究などで地域分布や時間変動など多数のデータが必要な場合。

経時変化の懸念がある試料（例；燃焼排ガス、調理臭等）の分析

6.3.2. 測定事例

簡易手法と公定法による測定事例を以下に示す。

(1) 標準試料（酢酸エチル標準ガス）による測定事例

酢酸エチル標準ガス（2000ppm）を用いて11の測定機関で実施した、6-4選択法による臭気指数測定結果を表6-9、2点比較法による臭気指数測定結果を表6-10に示す。

臭気指数測定値は、公定法では34～35、6-4選択法では28～39、2点比較法では30～39であった。

簡易測定法による測定結果は、公定法と比べて測定機関によるばらつきが大きかったが、ほぼ妥当な臭気指数測定結果が得られた。

表6-9 6-4選択法の測定結果一覧表

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	30	27	32	30	2.52	34
B	37	32	35	35	2.52	34
C	35	40	40	38	2.89	34
D	35	35	40	37	2.89	35
E	32	32	32	32	0.00	-
F	32	35	35	34	1.73	35
G	35	42	37	38	3.61	34
H	40	40	37	39	1.73	35
I	40	42	37	40	2.52	35
J	27	27	30	28	1.41	34
K	37	47	35	40	6.43	-

表 6 - 10 2点比較法の測定結果一覧表

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	32	35	32	33	1.73	34
B	37	35	35	36	1.15	34
C	37	-	-	37	-	34
D		-	-		-	35
E	35	30	30	32	2.89	-
F	35	35	35	35	0.00	35
G	40	42	37	40	2.52	34
H	32	35	-	34	2.12	35
I	-	-	-	-	-	35
J	30	-	-	30	-	34
K	37	35	35	36	1.15	-

(2) 下水処理場臭気（硫黄系臭気）による測定事例

下水処理場脱臭設備（入口、出口）の試料（硫黄系複合臭）を測定対象試料として、6-4選択法、二点比較法により、簡易臭気指数の測定を9測定機関で実施した。6-4選択法による臭気指数測定結果を表 6 - 11（入口）及び表 6 - 12（出口）、2点比較法による臭気指数測定結果を表 6 - 13（入口）及び表 6 - 14（出口）に示す。

表 6 - 11 6-4 選択法及び告示法による測定結果（脱臭装置入口）

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	37	37	35	36.3	1.15	
B	32	35	35	34.0	1.73	39
C	37	37	35	36.3	1.15	34
D	40	42	45	42.3	2.52	40
E	35	32	32	33.0	1.73	34
F	42	45	40	42.3	2.52	44
G	35	37	37	36.3	1.15	35
H	37	35	37	36.3	1.15	-
I	30	-	-	30.0	-	-

表 6 - 12 6-4 選択法及び告示法による測定結果（脱臭装置出口）

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	17	17	20	18.0	1.73	-
B	17	20	17	18.0	1.73	20
C	17	15	15	15.6	1.15	15
D	20	15	17	17.3	2.52	20
E	<12	<12	<12	<12	0.00	<10
F	35	30	27	30.7	4.04	24
G	20	22	22	21.3	1.15	16
H	20	20	20	20.0	0.00	-
I	12	-	-	12.0	-	-

表 6 - 13 二点比較法及び告示法による測定結果（脱臭装置入口）

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	37	-	-	37.0	-	-
B	40	37	-	38.5	-	39
C	37	-	-	37.0	-	34
D	45	42	42	43.0	1.73	40
E	35	-	-	35.0	-	34
F	-	-	-	-	-	44
G	35	37	37	36.3	1.15	35
H	35	-	-	35.0	-	-
I	35	-	-	35.0	-	-

表 6 - 14 二点比較法及び告示法による測定結果（脱臭装置出口）

測定機関	測定結果			平均	標準偏差	告示法 測定結果
	1回目	2回目	3回目			
A	15	-	-	15.0	-	-
B	15	12	-	13.5	-	39
C	15	-	-	15.0	-	34
D	20	22	20	20.7	1.15	40
E	< 12	-	-	< 12	-	34
F	-	-	-	-	-	44
G	17	17	15	16.3	1.15	35
H	20	-	-	20.0	-	-
I	17	-	-	17.0	-	-

(3) 業種別、臭質別の試料測定事例

簡易測定法（6 - 4法、二点比較法）と公定法（三点比較式臭袋法）を比較した測定事例について業種別測定結果を表 6 - 15 及び臭質別測定結果を表 6 - 16 に示す。

表 6 - 15 公定法と簡易評価法の比較（業種別）

業種	施設名	脱臭装置の種類	試料採取位置	臭気強度	測定結果（臭気指数）			簡易試験の実施場所	備考
					公定法	6 - 4法	二点比較法		
建設業	骨材再生プラント	バグフィルター	煙突	5	34	40	37	試験室	
建設業	アスファルトプラント	スクラバー	入口		44		45	試験室	
建設業	アスファルトプラント	スクラバー	出口		35		35	試験室	
印刷業	排気ダクト	なし	ダクト出口	3	30	32	30	試験室	溶剤臭
化学工業	香料調合施設	水洗施設	工場内	4.5	32	30	35	試験室	
化学工業	香料調合施設	水洗施設	処理施設出口	4	25	18	20	試験室	
化学工業	香料工場		脱臭装置入口		35	37		試験室	
化学工業	香料工場		脱臭装置入口		25	27		試験室	
化学工業	塩ビ可塑剤工場	活性炭吸着	入口	2	21	25	25	現場	
化学工業	塩ビ可塑剤工場	活性炭吸着	出口	1	12	15	17	現場	
機械工業	塗装ブース	なし	出口	3	21	25	30	試験室	
下水処理場	消化槽	なし	槽の近傍	4	21	22	22	試験室	
下水処理場	汚泥焼却炉	スクラバー	煙突	3.5	26	22	25	試験室	
下水処理場	管渠内	なし	マンホール内	4	44	42	50	試験室	下水臭
下水処理場		活性炭吸着	出口	3	26	31	30	試験室	
下水処理場	沈砂池	活性炭吸着	入口		37		37	試験室	
下水処理場	沈砂池	活性炭吸着	出口		27		27	試験室	
下水処理場	脱水機	活性炭吸着	入口		39		42	試験室	
下水処理場	脱水機	活性炭吸着	出口		21		25	試験室	
食品工業	調理施設	なし	釜場換気口	4	37	35	32	試験室	
食品工業	トト食品工場	なし	出口	5	35	30	31	試験室	
食品工業	汚泥乾燥	触媒燃焼	入口	4	35	40	42	試験室	
食品工業	汚泥乾燥	触媒燃焼	出口	4	31	35	37	試験室	
食品工業	脱水機	なし	出口	4	32	35	37	試験室	
清掃工場	ごみピット		ピット内		35		44	試験室	
鋳造業	鋳造施設	なし	建物開口部	4	30	25	30	試験室	
鋳造業	鋳造施設	なし	工場内	4.5	32	27	30	試験室	
肥料製造業	コンポスト施設	活性炭吸着	入口	4	40	42	45	試験室	
肥料製造業	コンポスト施設	活性炭吸着	出口	2	21	25	27	試験室	

表6 - 16 公定法と簡易評価法の比較（臭質別）

業種	施設名	脱臭装置の種類	試料採取位置	臭気強度	測定結果（臭気指数）			簡易試験の実施場所	備考
					公定法	6 - 4法	2点比較法		
鑄造業	鑄造施設	なし	建物開口部	4	30	25	30	試験室	鑄物臭
鑄造業	鑄造施設	なし	工場内	4.5	32	27	30	試験室	鑄物臭
下水処理場	消化槽	なし	槽の近傍	4	21	22	22	試験室	
下水処理場	汚泥焼却炉	スクラバー	煙突	3.5	26	22	25	試験室	
下水処理場	管渠内	なし	マンホール内	4	44	42	50	試験室	下水臭
下水処理場		活性炭吸着	出口	3	26	31	30	試験室	
下水処理場	沈砂池	活性炭吸着	入口		37		37	試験室	
下水処理場	沈砂池	活性炭吸着	出口		27		27	試験室	
下水処理場	脱水機	活性炭吸着	入口		39		42	試験室	
下水処理場	脱水機	活性炭吸着	出口		21		25	試験室	
食品工業	汚泥乾燥	触媒燃焼	入口	4	35	40	42	試験室	汚泥臭
食品工業	汚泥乾燥	触媒燃焼	出口	4	31	35	37	試験室	汚泥臭
肥料製造業	コンポスト施設	活性炭吸着	入口	4	40	42	45	試験室	
肥料製造業	コンポスト施設	活性炭吸着	出口	2	21	25	27	試験室	
食品工業	調理施設	なし	釜場換気口	4	37	35	32	試験室	
食品工業	レトルト食品工場	なし	出口	5	35	30	31	試験室	
清掃工場	ごみピット		ピット内		35		44	試験室	生ごみ臭
建設業	骨材再生プラント	バグフィルター	煙突	5	34	40	37	試験室	油臭
建設業	アスファルトプラント	スクラバー	入口		44		45	試験室	油臭
建設業	アスファルトプラント	スクラバー	出口		35		35	試験室	油臭
食品工業	脱水機	なし	出口	4	32	35	37	試験室	ハナ臭
印刷業	排気ダクト	なし	ダクト出口	3	30	32	30	試験室	溶剤臭
化学工業	香料調合施設	水洗施設	工場内	4.5	32	30	35	試験室	
化学工業	香料調合施設	水洗施設	処理施設出口	4	25	18	20	試験室	
化学工業	香料工場		脱臭装置入口		35	37		試験室	
化学工業	香料工場		脱臭装置入口		25	27		試験室	
化学工業	塩ビ可塑剤工場	活性炭吸着	入口	2	21	25	25	現場	
化学工業	塩ビ可塑剤工場	活性炭吸着	出口	1	12	15	17	現場	
機械工業	塗装ブース	なし	出口	3	21	25	30	試験室	

これらの測定結果では、全体では公定法より6-4法、2点比較法の値が高めの値が多く、偶然による正解率が高いことを示している。また、臭質によっては公定法の数値が簡易法より高い値を示す場合があり、今後より多くのデータを得る必要があると考えられる。

また表6-7より、公定法と6-4法を関6-1、公定法と2点比較法の関係を関6-2、6-4法と2点比較法の関係を関6-3に示す。

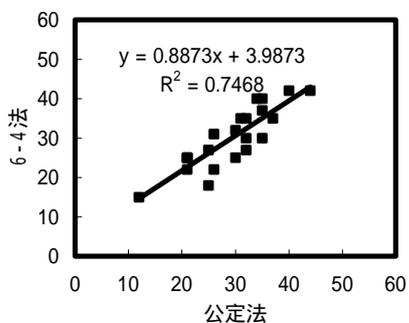


図6-1 公定法と6-4法の関係

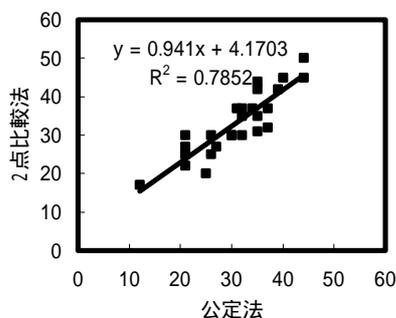


図6-2 公定法と2点比較法の関係

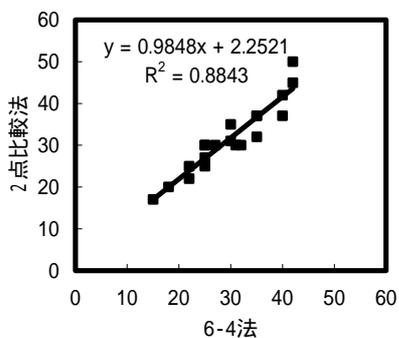


図6-3 6-4法と2点比較法の関係

表6-12より測定データ数が6点以上得られた臭質の下水、汚泥臭を及び溶剤臭についても同様のグラフを作成した。(関6-4~6-9)

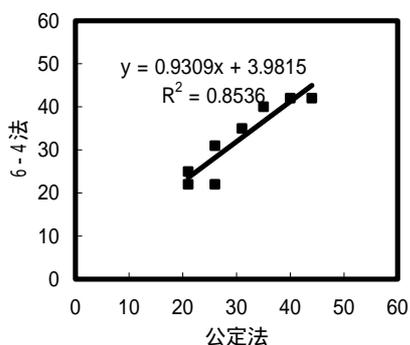


図6-4 公定法と6-4法の関係(下水臭)

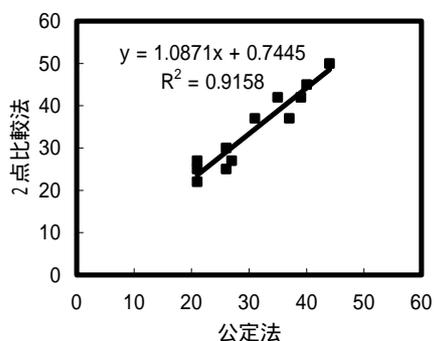


図6-5 公定法と2点比較法の関係(下水臭)

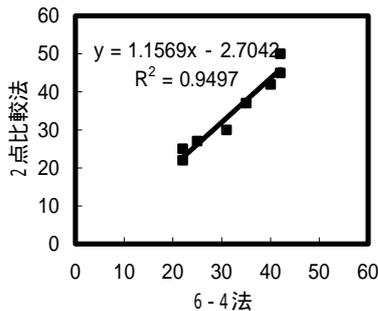


図6-6 6-4法と2点比較法の関係(下水臭)

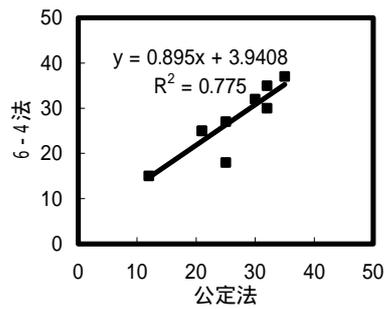


図6-7 公定法と6-4法の関係(溶剤臭)

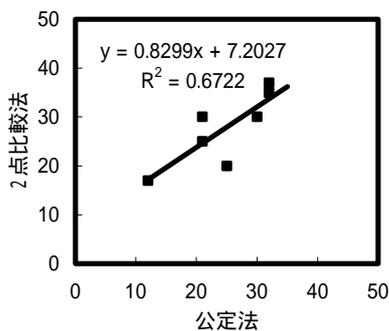


図6-8 公定法と2点比較法の関係(溶剤臭)

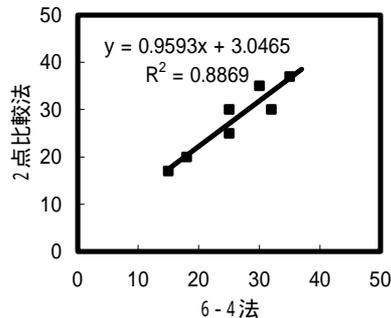


図6-9 6-4法と2点比較法の関係(溶剤臭)

全体のデータでは臭質、オペレータ、測定実施場所(試験室または現場)の違いがあるが比較的良い相関が得られている。次いで比較的においの成分の数が少ない(S系物質、アンモニア等)と考えられる下水、汚泥臭についても良い相関が得られた。溶剤臭については成分の数及び種類が多いと考えられるが、比較的よい相関が得られている。

6.4. 簡易手法における留意事項

6.4.1. 簡易手法の利用可能者(検討中、WG3のみでは判断できない部分もあります。)

簡易手法は、嗅覚測定法に精通し、簡易手法の知識と技能を有した者が測定に従事する。(測定従事者のうち、少なくとも1名は臭気判定士であることが望ましい)

6.4.2. 簡易手法の利用可能事業所および施設

簡易手法の利用可能事業所および施設について以下に示す。

- (1) 公定法で得られた結果と簡易手法の結果を比較して、相関が良好である事業所および施設の利用が望ましい。
- (2) 測定頻度に応じて一定期間毎に公定法と簡易手法の併行測定を実施して簡易嗅覚測定法の精度を確保する。
- (3) 精度を確保できないと思われるときは、簡易手法の利用を中断して原因を究明して対処法を検討する。

6.4.3. 簡易手法の実施における留意事項

- (1) 簡易嗅覚測定法を実施する場所は、測定対象の臭気が感じられない場所を選定して実施する。
- (2) 簡易嗅覚測定法を実施する前に1, 2回空測定を実施することが望ましい。
- (3) 初期希釈倍数は、オペレータが実際に、希釈した臭気を確認して決定する。
- (4) 6 - 4 選択法は、高濃度の付臭袋から低濃度の付臭袋を嗅いだ時、パネルが無臭袋と判定する可能性があるため深呼吸を数回して、間隔をあけてにおいを嗅ぐようにする。
- (5) 経時変化が懸念される臭質の測定は、採取時と測定時の臭気強度および臭気の質の確認したうえで実施する。変化の確認された試料は、再度試料採取から行い、早急に測定を行うようにする。
- (6) 事業所内で作業上、嗅覚疲労を起こしている可能性のある人は測定者に向かない。

6.4.4. 簡易手法の測定結果

- (1) 公定法と比較して臭気指数が高めに出る傾向があるので、最初に実施した公定法の結果と比較する。
- (2) 2点比較法は、偶然による正解を防ぐためにパネルの回答が臭気強度0とした時点で測定を終了する。
- (3) 2人の嗅覚閾値に開きがある時は、再度測定を実施し比較検討する。
- (4) 簡易手法の数値は、『簡易臭気指数』として、公定法と混同しないように簡易手法によって測定された数値であることを明記する。
- (5) 簡易臭気指数の下限值は、簡易臭気指数17とする。

6.4.5. 簡易手法の精度管理

簡易手法は公定法を基本としており、精度管理の上で常に公定法との比較をすること重要である。

以下に、簡易手法の精度管理についての留意事項を示す。

- (1) 公定法で得られた結果と簡易嗅覚測定法の結果を比較して、相関が良好である事業所の利用が望ましい。
- (2) 測定頻度に応じて一定期間毎に公定法と簡易嗅覚測定法の併行測定を実施して簡易嗅覚測定法の精度を確保する。
- (3) 標準臭気や臭気指数を公定法で実施した臭気を利用して、定期的に現地での測定を実施して得られた数値の精度を確認する。
- (4) 測定従事者は、教育・訓練を定期的実施して知識と技能向上させる。

6.4.6. 測定器材

- (1) 測定器材は、環境庁告示に定められている公定法の器材のグレードの物を使用する（測定場所まで器材を運搬するための小型化は可能）。
- (2) 測定器材の臭気は、低希釈倍数で大きな妨害となるので無臭性を確認してから使用する。（希釈用注射器；無臭性洗剤での洗浄、活性炭；蒸留水で洗浄後115℃で乾燥等）
- (3) 測定器材の臭気が抜けない時は、廃棄処分する。
- (4) におい袋は、無臭空気で数回置換してオペレータが無臭を確認してから測定を行う。（無臭空気が無臭性を確保できるまで、置換作業を行わない。）
- (5) 測定器材を測定場所まで運搬する時は、しっかり無臭性の包装および梱包して外部からの臭気の吸着を起こさないようにする。

- (6) 測定事業所に持ち出して、臭気の吸着の懸念があるにおい袋は使用しない。
- (7) におい袋や活性炭吸着槽など樹脂製品は、高温になると商品の変質による劣化や固有臭の発生が懸念されるので適切な条件下で管理する。
- (8) 長期保存したにおい袋は、変質の懸念があるので使用しない。

7. 特定成分モニターの適用

7.1. 概要・原理

臭気排出事業者が、環境管理活動において敷地境界など環境臭気のレベルチェックや臭気発生状況の変動特性の把握する際には、連続測定や定期的な測定を行うことが望ましい。特に管理しようとする臭気物質が限定されている場合や突発的に発生する臭気を測定する場合には、一般環境中の濃度を測定するほどの感度はないが、特定成分のガス濃度を連続的に測定できる特定成分モニターが有効である。臭気測定用として利用されている特定成分モニターの仕様と適用事例を紹介する。

[アンモニア濃度計]

- ・化学発光式（触媒によるアンモニア酸化法）：測定範囲 0～50ppm

[硫化水素濃度計]

- ・定電位電解式：測定範囲は 0～30ppm 又はそれ以上
- ・紫外線パルス蛍光法：測定範囲 0～1.0ppm

[非メタン炭化水素計]

- ・水素炎イオン化検出法：測定範囲 0～25ppmC

適用事例 1：排水処理施設における処理槽内臭気の連続モニタリング

排水処理施設において、流入水により発生する臭気の変動特性を調査するために汚水貯留槽、流量調整槽、脱臭装置入口の硫化水素濃度を硫化水素濃度計（定電位電解式：拡散型）で連続モニタリングした例である。ここで、硫化水素濃度は、定電位電解式の検知器で拡散型の硫化水素濃度計を用いた。図 7 - 1 に測定結果を示す。

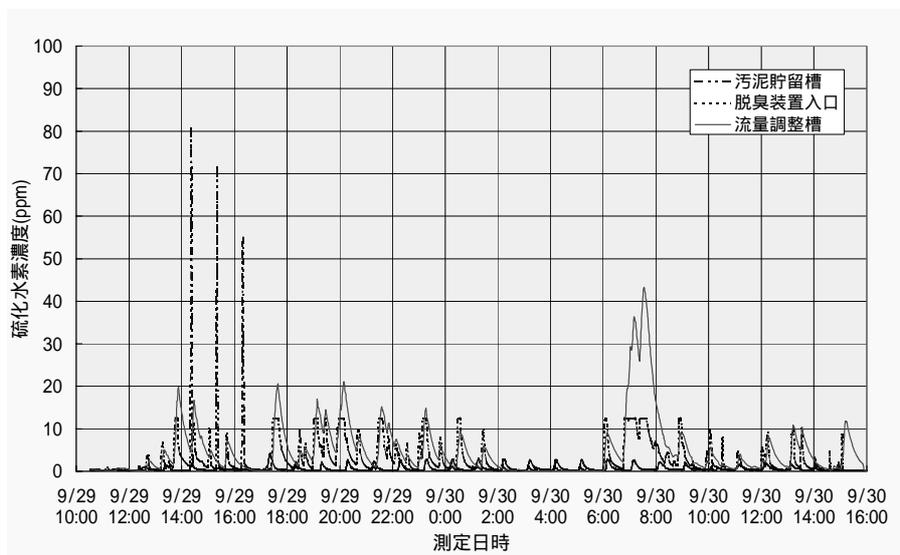


図 7 - 1 硫化水素計による濃度測定の実例

(出典：社団法人臭気対策研究協会、「臭気対策基本計画作成業務」報告書、p36 (平成 11 年 12 月))

脱臭装置入口ガスは激しく変動しており、ベースとピーク時は数十倍から数百倍も硫化水素濃度が異なっている。脱臭装置には、前処理系であるばっ気沈砂槽、流量調整槽、及び回分槽、汚

泥貯留槽などからガスが誘引されていることから、硫化水素モニターを設置している流量調整槽と汚泥貯留槽における槽内濃度の変動特性と比較した。汚泥貯留槽も1時間ごとにピークが発現する規則的なパターンで変動しているが、脱臭装置入口は流量調整槽の変動と同期していることが確認された。したがって、脱臭装置入口の濃度変動は前処理系における濃度変動に影響されていることがわかる。このように、硫化水素濃度計を用いて連続測定を行うことにより臭気の濃度変動を捉えることが可能であることがわかる。

適用事例2：生ごみ臭に対する硫化水素濃度計の応答性試験

脱臭装置の性能評価では、経時的な対象臭気の変化を把握するために、臭気に寄与する物質濃度を連続モニタリングする場合があります、その測定器として特定成分モニターが用いられる事がある。そこで、生ごみ臭に寄与する硫化水素濃度を硫化水素濃度計で連続モニタリングした例を示す。試験は、模擬生ゴミ（野菜、果物、生魚、茶がらなど）を悪臭源として作成し、内容積10m³のステンレス製チャンバーにエアポンプで7回供給（1回分2L/minを30秒間注入）したときの硫化水素濃度を測定した。図7-2に結果を示す。

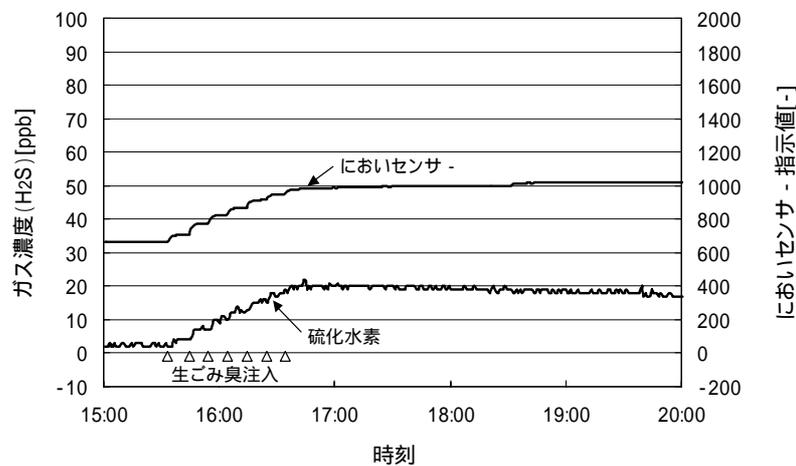


図7-2 生ごみ臭注入時における硫化水素濃度の経時変化

生ごみ臭の注入に合わせて硫化水素濃度とにおいセンサーが顕著に応答した。このように、硫化水素濃度計を用いて連続測定を行うことにより生ごみ臭気の変動を捉えることが可能であることがわかる。

【参考資料 1】公定法による臭気測定の概要

公定法による臭気測定の概要

1. 機器測定法

機器測定法では、各個別の臭気化合物の濃度をガスクロマトグラフなどを用いて測定する。悪臭防止法で定める特定悪臭物質は現在 22 物質であり、その測定方法は、昭和 47 年環境庁告示第 9 号(最近改正平成 12 環境庁告示第 17 号)に示されている。表 2 - 1 に測定方法の概略と定量下限値を示す。環境中の臭気は一般に低濃度であって、ガスクロマトグラフの検出感度を下回ることから、前処理として濃縮操作が必要になる。濃縮操作には、溶液に吸収する方法、低温で凝縮捕集したり常温で吸着剤に捕集したりして加熱回収する方法、反応誘導体を生成する方法などがある。また、検出としては有機化合物に一般的に用いられる水素炎イオン化検出器(FID)の他、硫黄系化合物には水素炎発光光度検出器(FPD)、含窒素化合物にはアルカリ熱イオン化検出器(FTD)などが用いられる。

表 2 - 1 特定悪臭物質の測定法の概略と定量下限

特定悪臭物質	臭気強度 1 に対応する濃度[ppm]	採取法 - 濃縮法 - 測定方法	定量下限 [ppm]	採取量[L]
アンモニア	0.1	溶液捕集 - 吸光光度法	0.05	50
硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	0.0005 0.0001 0.0001 0.0003	バッグ採取 - 低温濃縮 - GC 法(FPD)	0.0002 0.0002 0.0005 0.0005	1
トリメチルアミン	0.0001	液体捕集又はバッグ採取 - 低温濃縮 - GC 法(FID)	0.0005	50
アセトアルデヒド プロピオンアルデヒド ホルムアルデヒド イソブチルアルデヒド ホルムアルデヒド イソブチルアルデヒド	0.002 0.002 0.0003 0.0009 0.0007 0.0002	バッグ採取 - 誘導体化(2,4-DNPH 捕集) - GC 法(FTD) または バッグ採取 - 常温吸着 - GC/MS 法	0.0005 0.0005 0.0005 0.0005 0.002 0.002	50
イソブタノール	0.01	バッグ採取 - 低温濃縮 - GC 法(FID)	0.01	1
酢酸エチル メチルイソブチルケトン	0.3 0.2	バッグ採取 - 低温濃縮又は常温吸着 - GC 法(FID)	0.01 0.01	1
トルエン スチレン キシレン	0.9 0.03 0.1	バッグ採取 - 低温濃縮又は常温吸着 - GC 法(FID)	0.01 0.01 0.01	1
プロピオン酸 ノルマル酪酸 ノルマル吉草酸 イソ吉草酸	0.002 0.00007 0.0001 0.00005	常温吸着捕集(アルカリビーズ) - GC 法(FID)	0.0005 0.0005 0.0005 0.0005	25

注： アルデヒド類の定量下限値は 2,4 - DNPH 捕集時の値。
酢酸エチル、メチルイソブチルケトンの定量下限値は低温濃縮時の値。
トルエン、スチレン、キシレンの定量下限値は低温濃縮時の値。

上記の機器分析は、高価な機器を必要とし、悪臭物質の種類が多いため物質の種類ごとに測定方法が異なって、複雑な操作などに対する熟練を要する。におい物質は数十万種あるといわれており、未知物質の検索にガスクロマトグラフ質量分析計などを用いた場合でもなお、複合系の臭気を完全に再現できるような分析は不可能である。

2. 嗅覚測定法

嗅覚測定法は一般に三点比較式臭袋法ともよばれる。容量 3L のにおい袋に無臭空気を詰め、臭気を一定量注入した希釈試料を作成し、これと無臭空気のみのおい袋 2 つを被験者に嗅がせて、においの入っている袋を判定させる。なお、においが感じられなくなるまで希釈したときの希釈倍数を”臭気濃度”といい、”臭気指数 = $10 \times \log(\text{臭気濃度})$ ”の関係がある。当然ながら、同一成分の臭気に関しては、臭気濃度が大きいほど臭気強度は大きくなる。ただ、臭質が異なれば臭気強度が同じであっても、同じ閾希釈倍数を持つわけでない。すなわち臭気強度が同じでも、薄めても臭いの消えにくいものがあるということである。発生する臭気の濃さだけでなく排出量も大きな要素である。臭気濃度 \times 排出ガス量($\text{Nm}^3/\text{分}$)を臭気排出強度という。

臭気指数および臭気排出強度の算出方法については平成 7 年 9 月環境庁告示第 63 号(最新改正平成 12 年 6 月 15 日)に定められており、パネルの選定方法や、環境試料の臭気指数の求め方、排出口試料の臭気指数の求め方、排出水の臭気指数の求め方などが記載されている。以下にパネルの選定方法と環境試料の臭気指数の求め方についての概要を述べる。なお、排出口試料の採取方法・臭気指数の求め方および排出水のそれは、環境試料の場合と異なるがここでは触れない。

(1) パネルの選定

嗅覚測定法では 6 名以上の被験者(パネルという)を用いて測定する。

パネルは 5 種類の基準臭液を用いたパネル選定試験に合格しなければならない。

(2) 環境試料の測定方法

試料の採取

環境試料の採取は、気密性があり内部を減圧したガラス容器、内部に試料採取袋を装着した試料採取容器、あるいは吸引ポンプ試料採取袋などを用いて、6~30 秒の間で 10 リットル程度の試料を採取する。

判定試験

容量 3L のポリエステル製袋(以下「におい袋」)に活性炭を通した無臭空気を満たしてシリコンゴム栓で閉じる。におい袋 3 個を 1 組として、そのうちの 1 個に所定の希釈倍数となるように注射器で試料を注入する。環境試料の場合、通常、希釈倍数 10 倍から始める。各パネルごとににおい袋を調整して渡し、においの入っている 1 つを判定させる。これを同一の希釈倍数について 3 回繰り返す。パネルが正しいにおい袋を選定したときは 1.00 点、不正解のときは 0.00 点、また判定が不能であると回答したときには 0.33 点を与える。パネルの全測定の平均値を算出し、平均正解率が 0.58 未満の場合は試験を終了し、0.58 以上の場合はさらに 10 倍した希釈倍数で試験を繰り返す。

臭気指数の算出

最初の希釈倍数(10 倍)で平均正解率が 0.58 未満のときは臭気指数 10 未満(臭気濃度 10 未満)とする。それ以外の場合は以下の式により求められる。

$$\text{臭気指数 } Y = 10 \log \left(M \times 10^{\frac{r_1 - 0.58}{r_1 - r_0}} \right)$$

$$\text{臭気濃度 } Y' = M \times 10^{\frac{r_1 - 0.58}{r_1 - r_0}}$$

ここで M 及び r_1 はそれぞれ平均正解率が 0.58 以上となったときの最大の希釈倍数及びそのときの平均正解率、 r_0 は M を 10 倍したときの平均正解率である。

【参考資料 2】 においセンサー等に関する性能試験方法

においセンサー等に関する性能試験方法

．適用範囲

この試験方法は、においの計測を目的としたセンサー式の計測装置のうち、主としてにおいの強さの測定を行うもの(以下、においセンサー)、およびにおいの強さと質等の識別計測を行うもの(以下、におい識別装置)等(以下、においセンサー等)について、その性能を試験するための方法を定めるものである。

．用語の定義

1．ゼロエア

においセンサー等のゼロ点を校正するための空気で、測定値に影響を与えるような成分を含まず、必要に応じて湿度を調製したもの。

2．基本標準成分ガス

においセンサー等の応答性試験、精度再現性試験、温度影響試験、湿度影響試験などのために用いるガスで、各機器が規定する成分。

3．標準成分ガス群

においセンサー等の測定範囲試験に用いる主たるガスであり、表 1 に示す 22 成分ガスとする。

表 1．標準成分ガス群：22 成分のガス名

アンモニア	ノルマルブチルアルデヒド	スチレン
メチルメルカプタン	イソブチルアルデヒド	キシレン
硫化水素	ノルマルバレルアルデヒド	プロピオン酸
硫化メチル	イソバレルアルデヒド	ノルマル酪酸
二硫化メチル	イソブタノール	²¹ ノルマル吉草酸
トリメチルアミン	酢酸エチル	²² イソ吉草酸
アセトアルデヒド	メチルイソブチルケトン	
プロピオンアルデヒド	トルエン	

4．希釈エア

成分ガスを希釈し濃度を調製するための空気で、測定値に影響を与えるような成分を含まず、必要に応じて湿度を調製したもの。

5．試験ガス

においセンサー等で測定するために、基本標準成分ガスもしくは標準成分ガスを所定の濃度で調製したもの。

6．測定範囲

においセンサー等で測定可能な濃度の範囲。

．試験方法

A．試験条件

1．試験環境

指定のある場合を除き、以下とする。

室温：20±5

湿度：65±20% R.H.

気圧：1013±50 hPa

無臭であること。

排気設備があること。

、 は乾湿球により確認する。

は気圧計により確認する。

2．電源

AC100±10V、または所定の電源電圧（各機器仕様による）

3．ゼロエアー

所定の調製方法による。調製後はすみやかに使用すること。

温度 20±2 、湿度 65±10% R.H.とする。

温度、湿度の指定のある場合はその条件とする。

4．希釈エアー

各試験において使用するゼロエアーと同一条件とする。

5．試験ガス

所定の調製方法による。調製後はすみやかに使用すること。

指定のある場合を除き、基本標準成分ガスを使用し、各機器規定の校正濃度とする。

6．初期設定

各機器規定の条件で、暖機等行った後 -A-3- のゼロエアーによりゼロ点を定める。指定のある場合はその条件とする。

7．測定

指定のある場合を除き、試験ガス曝露時間は各機器規定の読みとり時間とする。

指定のある場合を除き、試験ガス曝露後の復帰には各試験におけるゼロエアーを使用する。

測定値

- ・各試験において使用するゼロエアーの読みとり値を基準として測定する。
- ・指定のある場合を除き、各機器規定の読みとり時間における値とする。

B．においセンサーの試験方法

1．応答性試験

1-1．ガス応答性試験

各機器規定の読みとり時間 t_1 の2倍の時間 t_2 で試験ガスを曝露し、曝露後 t_1 および t_2 における測定値 I_1 、 I_2 を求め、 I_1/I_2 により応答性を求める。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。

1-2．復帰試験

試験ガスを曝露し、各機器規定の繰り返し再現性における精度を満足する復帰時間 t_3 を求める。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。

2. 再現性試験

2-1. 繰り返し再現性

試験ガスを5回繰り返し測定し、最大値・最小値を求める。(1)式によりばらつきを求め、±*%と表記する。

$$\frac{(\text{最大値}) - (\text{最小値})}{(\text{最大値}) + (\text{最小値})} \times 100(\%) \quad \dots\dots(1)\text{式}$$

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。測定周期は、-B-1 応答性試験の 1-1 および 1-2 で求められる t₁ と t₃ との和とする。

2-2. 日内再現性

試験ガスを1時間間隔で5回測定し、最大値・最小値を求める。(1)式によりばらつきを求め、±*%と表記する。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。

3. 測定範囲試験

各機器規定の測定範囲において、3倍系列の濃度またはそれ以下の濃度間隔で上昇法により測定する。

ただし、試験ガスは標準成分ガス群とする。測定濃度範囲については各標準成分ガスの閾希釈倍数による臭気指数相当値で20~30の範囲、すなわち表2に示す濃度を含むこととする。

表2. 標準成分ガス群の各成分ガスの臭気指数相当値 20、30 の濃度

	物質名	臭気指数に相当する濃度:閾値からの計算値(閾希釈倍数)(ppm)	
		指数=20	指数=30
1	アンモニア	15	150
2	メチルメルカプタン	0.012	0.12
3	硫化水素	0.05	0.5
4	硫化メチル	0.012	0.12
5	二硫化メチル	0.028	0.28
6	トリメチルアミン	0.011	0.11
7	アセトアルデヒド	0.15	1.5
8	プロピオンアルデヒド	0.15	1.5
9	ノルマルブチルアルデヒド	0.029	0.29
10	イソブチルアルデヒド	0.09	0.9
11	ノルマルバレールアルデヒド	0.071	0.71
12	イソバレールアルデヒド	0.019	0.19
13	イソブタノール	1.2	12
14	酢酸エチル	25	250
15	メチルイソブチルケトン	17	170
16	トルエン	92	920
17	スチレン	3.3	33
18	キシレン	12	120
19	プロピオン酸	0.17	1.7
20	ノルマル酪酸	0.0068	0.068
21	ノルマル吉草酸	0.01	0.1
22	イソ吉草酸	0.0053	0.053

4. 湿度影響試験

初期設定後、湿度 20% R.H. 程度のゼロエアーを曝露し、10 分後の指示値を読みとる。直後、試験ガスを曝露し、測定値を求める。湿度 80% R.H. 程度の場合についても同様とする。ゼロエアー指示値、測定値について、湿度による変動幅をそれぞれ求める。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。ゼロエアーについては、温度を -A-3- と同じ条件とし、温度、湿度を測定する。ゼロエアー曝露時間については、各機器の初期設定および測定に要する時間が上記の時間よりも短く限られる場合には、その初期設定の時間とする。

5. 温度影響試験

雰囲気温度を 10 ± 2 として機器を 1 時間放置後、同じ温度のゼロエアーを用いて初期設定を行う。同じ温度のゼロエアーを曝露し、10 分後の指示値を読みとる。直後、同じ温度の試験ガスを曝露し、測定値を求める。雰囲気温度 20 ± 2 の場合と 30 ± 2 の場合について、それぞれ同様に求める。ゼロエアー指示値、測定値について、温度による変動幅をそれぞれ求める。必要に応じて -B-4 の湿度影響試験の結果を用いて補正する。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。ゼロエアーの湿度は、各試験温度で絶対湿度 $6.3 \pm 1.7 \text{ g/m}^3$ とする。ゼロエアーおよび試験ガスについては、-A-1 の試験環境下で袋に調製後、試験温度で 45 分間放置し、試験温度になじませて使用する。ゼロエアー曝露時間については、各機器の初期設定および測定に要する時間が 10 分より短く限られる場合には、その初期設定の時間とする。試験温度 30 の測定に用いる袋は、その温度でゼロエアーにより 2 回以上洗浄してから使用する。

6. 最小検出感度

複数個の袋にゼロエアーを準備し、各機器規定の読みとり時間 t_1 の 2 倍の時間 t_2 で、袋を変えながら、ゼロエアーを 10 回繰り返し曝露する。得られた 10 点のゼロエアーによる指示値について変動幅を求める。-B-3 の結果をもとに、それぞれの試験ガスについて、変動幅の 2 倍に相当する指示値に対する濃度を求める。

C. におい識別装置の試験方法

におい識別装置のうち、使用方法・手順がにおいセンサーと同様とみなされる機器については、-B 項においセンサーの試験方法により試験する。ただし、-C-3 識別力については指定の方法により試験する。

1. 測定濃度範囲

-B-3 の試験方法により測定する。

ただし、表記については、全センサーもしくは単一センサーのどちらによるかを明記する。

2. 最小検出感度

-B-6 の試験方法により測定する。

ただし、ゼロエアーの曝露時間は各機器規定の標準測定条件とする。表記については、全センサーもしくは単一センサーのどちらによるかを明記する。

3. 識別力

試験ガスを標準成分ガス群とし、各標準成分ガスにおいて全センサーを用いてできるベクトル空間において、任意の2種標準成分ガス間の為す角度を求める。

ただし、各標準成分ガスの濃度は、各成分ガスの閾希釈倍数による臭気指数相当値で20~30の範囲(表2による)とし、試験時の濃度を明記する。

4. 測定時間

1回の測定を行ったときに要する時間を測定する。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。

5. 繰り返し時間

測定を開始してから、次の測定を開始するまでの時間を測定する。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。

6. 日内再現性

-B-2-2の試験方法により測定する。

ただし、表記は全センサーの平均値、最大値、最小値から \pm *%とする。

7. 感度の測定ガス湿度影響

装置規定の許容範囲の上限と下限における湿度条件でゼロエアおよび試験ガスを調製し、上限と下限における感度を求め、変化率を求める。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。試験ガスの温度については、装置規定の温度範囲とし、明記する。表記は(*%)/(%rh)とする。

8. 感度の装置温度影響

装置規定の許容範囲の上限と下限における温度条件でゼロエアおよび試験ガスを調製し、上限と下限における感度を求め、変化率を求める。

ただし、試験ガスは基本標準成分ガスとする。表記は(*%)/()とする。

D. ガス調製方法

1. ゼロエアの調製方法

ゼロエアの調製は流量比混合法により行う。図1に示すような装置により、ボンベエアを活性炭フィルター中に通気後、恒温槽内で加湿調製して所定の温度、湿度に調製する。装置に使用する材料等の条件については表2の通り。

<調製手順>

バブラーに蒸留水を8分目程度入れ、恒温槽にセットする。

温度を20℃として一定に制御し、1時間安定させる。

ドライエア(バブリングをしないエア)とウェットエア(バブリングをしたエア)との流量比を所定の湿度条件となるようにする。総流量は活性炭フィルターでの見かけの接触時間が1秒程度以上となるようにする。

湿度条件を変える場合は、流量比を変えて調製する。

袋を装着し、試験条件の湿度のゼロエアを封入し、1時間放置後追い出して、袋内をなじませる。

なじませた袋を装着し、再度、試験条件のゼロエアを適量封入して使用する。

必要に応じて温度計、湿度計により確認する。

調製後はすみやかに使用する。

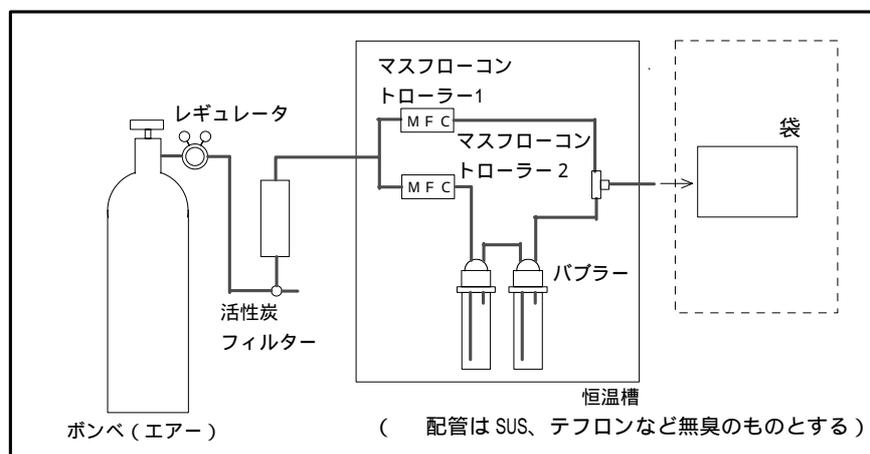


図1．ゼロエア調製装置

表2．ゼロエア調製装置：材料等の条件

対象	条件（材質・仕様等）
ボンベエア	O_2 : 20 ~ 21.5(%), CO < 1(ppm), CO_2 < 2(ppm) THC_1 < 3(ppm), H_2O < 10(ppm)
活性炭	やし殻破砕炭
フィルター容器	金属製あるいはガラス製などで無臭のもの。
エア流量	活性炭フィルターでの見かけの接触時間が1秒以上。
加湿用の水	蒸留水
袋	ポリエステル製の無臭の袋。 仕様：遮光アルミコート、フィルム厚さ 50 μ m なじませた後、使用。

2．試験ガスの調製方法

試験ガスの調製、すなわち基本標準成分ガスまたは標準成分ガスの濃度調製については、袋を使用した体積比混合法により行う。

標準ガス（ボンベ）を使用する場合と試薬を使用する場合がある。装置に使用する材料等の条件については表3の通り。どちらも成分ガスを袋に準備した後、それをういてさらに別の袋に試験ガスを調製する。それぞれについての手順を以下に示す。

表 3 . 試験ガス調製装置：材料等の条件

対象	材質・仕様等
袋	ポリエステル製の無臭の袋。 遮光アルミコート仕様、フィルム厚さ 50 μ m
標準ガス(ボンベ)	高純度ガス、N2 バランス
試薬	高純度の液体の試薬
試薬の採取	マイクロシリンジによる
ガス調製時の採取	ガラス注射筒による。ただし潤滑剤は使用しない
試験ガスの確認	必要に応じて濃度を確認する

2-1 . 標準ガスによる方法

2-1-1 . 成分ガスの準備の手順 (図 2 参照)

濃度既知の標準ガスのボンベを用意する。
ボンベからレギュレータを介して袋に所定量を採取する。
機器分析あるいは検知管により濃度を確認する。
すみやかに使用する。

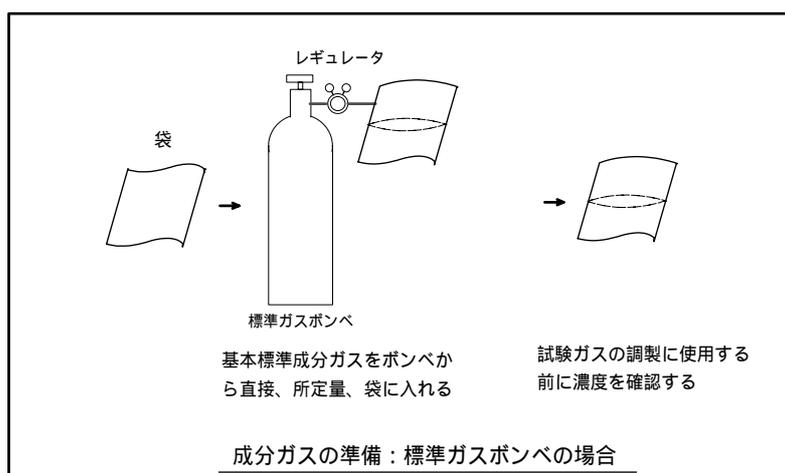


図 2 . 成分ガスの準備：標準ガスの場合

2-1-2 . 試験ガスの調製手順 (図 3 参照)

洗浄した袋を用意し、ゼロエアーを袋の容量の約 1/2 ほど入れる。
準備した成分ガスの所定量を、ガラス注射筒により正確に採取し、 の袋に注入する。
ゼロエアーを、所定の量まで正確に足し入れて試験ガスとする。
必要に応じて濃度を確認する。
調製した試験ガスは、速やかに使用すること。

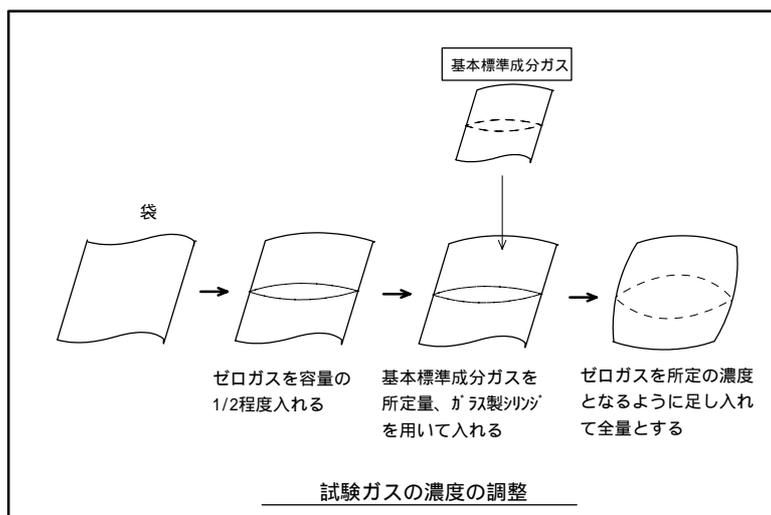


図3 . 試験ガスの調製

2-2 . 試薬による方法

試薬の場合には所定量を採取後、袋に注入、気化させて成分ガスとする。濃度を確認後、別の袋にて希釈エアと混合して試験ガスを調製する。

2-2-1 . 成分ガスの準備の手順 (図4参照)

試薬を用意する。

ゼロエア調製時に使用するドライエア(バブリングをしないエア、活性炭を通すこと)の所定量を袋に採取する。

液体試薬の所定量を、マイクロシリンジにより採取し、袋に注入して気化させる。

機器分析あるいは検知管により濃度を確認する。

検知管(JIS K0804)は目盛りの中央部分での誤差が最も小さいため、あらかじめその付近の濃度となるように調製する。

すみやかに使用する。

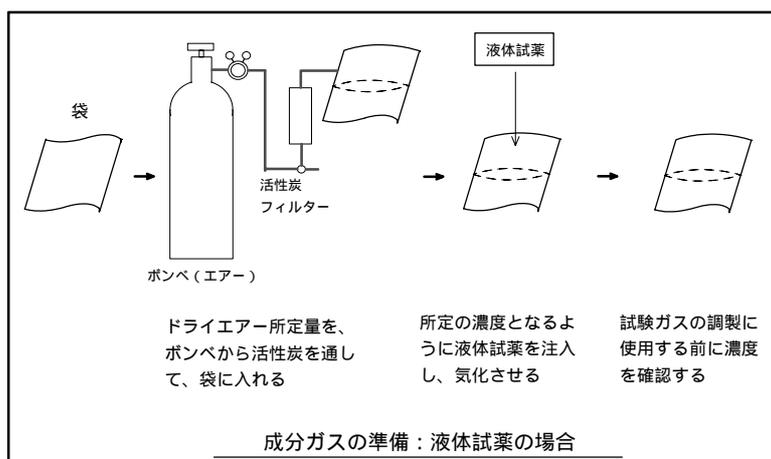


図4 . 成分ガスの準備：試薬の場合

2-2-2 . 試験ガスの調製手順

2-1-2 項の標準ガスの場合と同様にして、試験ガスを調製する。

調製した試験ガスは、速やかに使用すること。

【参考資料3】工場・事業場から排出される悪臭物質の例

工場・事業場から排出される悪臭物質の例

工場・事業場		工場・事業場における悪臭物質及びその他の臭気成分の排出状況															
		法定悪臭8物質								その他							
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	アンモニア	トリメチルアミン	アセトアルデヒド	スチレン	炭化水素類	ケトン・アルデヒド類	アルコール類	窒素化合物	硫黄化合物	低級脂肪酸類	その他	
畜産 農業	養豚業																
	養牛業																
	養鶏業																
飼料・ 肥料 製造 工場	複合肥料製造工場																
	魚腸骨処理場																
	獣骨処理場																
	鶏糞乾燥工場																
	フェザー処理場																
食品 製造 工場	コーヒー製造工場																
	畜産食品製造工場																
	水産食品製造工場																
	調味料製造工場																
	漬物工場																
	パン・菓子製造工場																
	製茶工場																
	でんぷん製造工場																
化 学 工 場	石油製造工場																
	コークス製造工場															フェノール、クレゾール類	
	バルブ製造工場																
	セロファン製造工場																
	化学肥料製造工場																
	無機化学工業製品製造工場																
	石油化学系基礎製品製造工場																
	発酵工場																
	プラスチック製造工場																DOP
	合成ゴム製造工場																
	レーヨン製造工場																
	油脂化工製品製造工場																
	塗料製造工場																
	印刷インキ製造工場																
	医薬品製造工場																
	接着剤製造工場																
	そ の 製 造 の 工 場	めっき工場															無機酸 無機酸
廃プラスチック再生工場																	
FRP製品製造工場																	
繊維工場																	
木材・木製品・家具製造工場																	
印刷工場																	
塗装工場																	
たばこ製造工場																	
なめし皮製造工場																	
鋳物製造工場																	フェノール・クレゾール類
サ ー ビ ス 業 ・ そ の 他	製鉄工場															フェノール類	
	廃棄物処理場																
	下水処理場																
	し尿処理場																
	火葬場																
	と畜工場																
	へい獣処理場																
	病院・診療所・検査センター																
	クリーニング店洗濯工場																トリクロロエチレン・四塩化エチレン(パークロロエチレン)
	飲食店																
	写真屋・現像所																
	ガソリンスタンド																
	プロパンガス詰め替え所																着臭剤、高沸点炭化水素類
	旅館・ホテル																
	美容院・理髪店																
	廃品回収業																
	自動車修理工場																
	移 動 発 生 源	自動車・トラック															
航空機																	
建設作業現場																フェノール・クレゾール類(アスファルトプラント)	
下水・用水																	
ゴミ集積所																	
個人住宅																	

…測定で検出された物質

…検出される可能性のある物質

…悪臭の原因となっている物質

出典 加藤龍夫他「悪臭の機器測定」講談社297(1984)

出典は1984年の刊行物であるため、表中には法定悪臭8物質と記載されているが、現在悪臭防止法では22物質が特定されている。

【参考資料 4】 既存脱臭方式の概要と脱臭処理前後の空気質変化

既存脱臭方式の概要と脱臭処理前後の空気質変化

脱臭方式	概要	脱臭処理前後の空気質変化 ^{注1}					
		温度	湿分	発生物質	質変化		
燃焼法	直接燃焼法	約 650～800 で燃焼し、臭気成分を酸化分解する。	上昇	増	NOx, CO, CO ₂		
	触媒燃焼法						直接燃焼法に触媒を付加させ、約 200～300 で臭気成分を酸化分解する。
	蓄熱式燃焼法						蓄熱材使用により、約 900 前後で臭気成分を酸化分解する。
	蓄熱触媒式燃焼法						蓄熱燃焼法に触媒を付加させ、約 350～400 で臭気成分を酸化分解する。
洗浄法	水洗浄法	臭気成分を水と接触させ、溶解・吸収し、脱臭する。	下降	増	無し	小	
	薬液洗浄法 (中和剤 - 硫酸、塩酸)	臭気成分を薬液と接触させ、溶解・吸収し、化学的に中和し脱臭する。					
	薬液洗浄法 (中和剤 - カセイソ - ダ)	臭気成分を薬液と接触させ、溶解・吸収し、化学的に中和し脱臭する。					
	薬液洗浄法 (酸化剤 - 次亜塩素酸ソ - ダ)	臭気成分を次亜塩素酸水溶液と接触させ、酸化分解する。					
吸着法	固定床回収式	活性炭を充填した複数の塔を切替ながら、吸着・脱着再生を行う。	-	-	無し	小	
	流動回収式	微小球体の活性炭が吸着塔と脱着塔を循環する。					
	交換式 (物理吸着 - 活性炭系)	臭気成分を多孔質物質の表面へ吸着させて除去する。					
	交換式 (物理吸着 - ゼオライト系)	臭気成分を多孔質物質の表面へ吸着させて除去する。					
	交換式 (化学吸着 - 酸性ガス用)	臭気成分を化学的結合により、吸着除去する。					
	交換式 (化学吸着 - アルカリ性ガス用)	臭気成分を化学的結合により、吸着除去する。					
	交換式 (化学吸着 - イオン交換樹脂)	臭気成分を化学的結合により、吸着除去する。					
生物脱臭法	充填塔式	微生物充填担体を充填塔に詰め、通風して微生物により分解する。	下降	増	無し	小	
	土壌脱臭法	悪臭を土壌に通風。土壌微生物によって臭気成分を分解する。	下降	増	土壌臭		
	腐植質式 (乾式)	悪臭を腐植質ペレットが充填した脱臭塔に通過させ、臭気成分を分解する。	-	-	腐植質臭		
	腐植質式 (液相式)	悪臭を腐植質ペレットが充填した反応槽に通過させ、臭気成分を分解する。	下降	増	無し	小	
消脱臭剤法	感覚的消臭	芳香性物質等で、感覚的に臭気を和らげる中和、マスキング効果。	-	-	芳香		
	化学脱臭	消・脱臭剤と臭気成分の化学反応、イオン交換により臭気成分を除去する。	-	-	消・脱臭剤臭		
その他	プラズマ脱臭法 (高圧放電部 + 触媒ユニット)	放電により発生した活性分子、ラジカル、オゾンで臭気成分を酸化分解する。	-	-	(NOx, O ₃ など途中で生成する可能性があるが、分解・除去される)	小	
	オゾン脱臭法 (オゾン水洗浄 + O ₃ 分解触媒)	臭気成分をオゾン水と接触させ、酸化分解する。	下降	増			
	オゾン脱臭法 (放電式 + O ₃ 分解触媒)	放電部で発生させた気相オゾンを臭気成分と接触させ酸化分解する。	-	-			
	オゾン脱臭法 (UV式 + O ₃ 分解触媒)	殺菌ランプで発生させた気相オゾンを臭気成分と接触させ酸化分解する。	-	-			
	光触媒脱臭法 (酸化チタン + 吸着剤)	光触媒反応により、酸化チタン表面に接触した臭気成分を酸化分解する。	-	-			

注1) 空気質変化は、温湿度調整および発生ガス除去などの後処理機構がない装置を想定した。は質変化の大きいことを示し、は、質変化は大きくはないが発生物質が無視できないことを示す。

注2) 薬液洗浄法と吸着法を組み合わせた方式や、生物脱臭法と吸着法を組み合わせた方式などもある。

【参考資料5】嗅覚測定法の簡易法の測定事例

嗅覚測定法の簡易法の測定事例（酢酸エチルによる簡易法照合試験の実施）

1. 目的

本研究は環境省の委託により、嗅覚測定法の簡易化についての基礎的な検討をするものである。昨年度はいくつかの簡易化手法について文献調査等の検討を行ったが、本年度はその中で比較的優れていると思われた簡易法により同一の標準物質を複数の機関で測定し、その精度等を検討することを目的とする。

2. 検討対象とする簡易法

検討対象とする簡易法は6-4 選択法及び2点比較法とした。これは昨年度検討した種々の簡易法のなかでも、比較的作業性が優れていると考えられたためである。すなわち6-4 選択法は基本的に試料調整を1度行えばよく、2点比較法は告示法を単純に簡易化したもので作業が容易であり、使用する袋も比較的少ない。それぞれの方法の概要は以下のとおりである。

6-4 選択法：6個の臭袋のうち4個の袋に臭気濃度が3倍系列になるように原臭を注入し、残りの2個は無臭とする。パネルは6個の臭袋を嗅ぎ、においがあると思われる4個の袋を選び出す。

2点比較法：三転比較式臭袋法を2点比較に簡易化するものである。ただし、偶然正解率が50%あるため、臭気強度0とした時点で不正解とする。

これらの簡易法ではいずれもパネルを2名とした。

なお、6-4 選択法、2点比較法の詳細な実施手順については資料編に示した。

3. 照合試験内容の概要

一定の濃度に調製した標準試料（酢酸エチル約2000ppm）入り臭気採取袋（容量3L）を配付する。この臭気を6-4 選択法より1日に連続して3回測定する。2点比較法については実施可能な範囲で測定を行うこととした。なお、測定機関は11機関である。

4. 測定期間

測定は、平成13年11月21日から平成13年11月29日の間に実施した。

5. 測定の詳細

1) 参加機関

照合機関参加機関を表（参5）-1に示した。

表（参5）-1 簡易法照合試験参加機関

測定機関	所在地
(株)島津テクノリサーチ	東京都大田区南六郷3-19-2
近江オドエアサービス(株)	滋賀県近江八幡市魚屋町元30
三菱マテリアル資源開発(株)	埼玉県さいたま市北袋町1-297
(株)高見沢分析化学研究所	さいたま市西堀6-4-28
神奈川県環境科学センター	神奈川県平塚市中原下宿842
東邦化研(株)	埼玉県越谷市流通団地3-3-8
(株)環境技術研究所	東京都足立区江北2-11-7
(株)環境管理センター	東京都八王子市下恩方町323-1
北炭化成工業(株)	埼玉県戸田市喜沢南1-5-5
化工機プラント環境エンジ(株)	神奈川県川崎市川崎区大川町2-1
東京都環境科学研究所	東京都江東区新砂1-7-5

2)参加機関への配布物

標準試料入り臭気採取袋（用量 3L）

（標準試料：酢酸エチル約 2000ppm）

実施要領

酢酸エチル濃度測定用検知管

報告記入シート及び集計用紙

アンケート回答用紙

6-4 選択法の実施手順

2 点比較法の実施手順

3)測定用標準試料の調整

（社）臭気対策研究協会において標準ガスボンベ（2009ppm）から 3L のポリエステル製バッグ（近江オドエアサービス㈱製、フレックサンプラー3F）にガス試料を詰めて約 1 時間放置したのち一度追い出し（共洗い）、再びボンベから試料を詰め各参加機関に配付した。なお、試料の調整は測定の前日に行った。

4)嗅覚測定の手順

配布された試料を 6-4 選択法により 1 日に連続して 3 回測定を行うこものした。また、実施可能な範囲で、2 点比較法、3 点比較式臭袋法により測定するものとした。なお、測定において特に考慮（改良）した点などがあれば報告するものとした。

測定は、試料受け取り後できるだけ迅速に測定すること（遅くとも受け取り翌日）にした。また、1 日に行う測定は最低 3 回なので、通常業務の測定に加えて行っても差し支えない（例えば、6 検体の一般依頼分析に加えて今回の測定を行うなど）。ただし、この場合については、報告の際にどのような臭質の試料を同日に測定したか、また、検体数と測定試料の順番についても明記することにした。

なお、測定を実施するに当たって以下の事項について指示した。

臭い袋や注射器等の無臭性には十分配慮（確認）して行うこと。特に無臭空気調製用活性炭は測定の前に洗浄すること。例えば、無臭空気調製用の活性炭層に充填する活性炭は使用の前に蒸留水で洗浄し、乾燥機 115±0.5 で 1 晩乾燥したものをを用いること。無臭空気は試験前に無臭であることを確認して使用すること。

鼻当ての使用については、告示法では義務づけられているが、普段使用していないパネルに対しては、無理につけさせるのではなく任意とする。

パネルは、1 年以内に T & T オルファクトメーターによる嗅覚検査を受け合格した者とする。

検知管による配付試料の濃度測定

臭気指数測定前に、配付試料の酢酸エチル濃度を検知管により測定する（吸引回数に注意する）。検知管による測定に際し、検知管の取扱説明書による漏れチェックを実施すること。

5)提出試料

報告記入シート

集計用紙（測定ごとに別表 2 の様式による）

6 . 照合試験結果

1) 三点比較式臭袋法

今回の簡易法による結果は前年度行った三点比較式臭袋法の照合試験結果と比較するものであるが、測定機関は必ずしも同じではない。そこで、実施可能な機関は三点比較式臭袋法で

も測定した。その結果を表(参5)-2 に示した。

表(参5)-2 三点比較式臭袋法による測定結果

上段：臭気指数 下段：臭気濃度

測定機関	1回目	2回目	測定機関	1回目	2回目
A	34 2300	-	G	34 2300	-
B	34 2300	-	H	35 3100	36 4200
C	34 2300	-	I	35 3000	-
D	35 3100	-	J	34 2300	-
E	-	-	K	-	-
F	35 3100	-			

厳密には各機関の測定時における試料濃度が異なっており、次節以降で行うような補正をしなければならないが、測定した機関の結果は非常に良く一致していた。

2) 6-4 選択法

表(参5)-3 に各測定機関で得られた臭気指数(臭気濃度)の一覧を示した。

表(参5)-3 6-4 選択法による臭気指数測定結果

上段：臭気指数、下段臭気濃度

測定機関	測定結果			
	1回目	2回目	3回目	4回目
A	30 980	27 550	32 1700	
B	37 5500	32 1700	35 3100	
C	35 3100	37 5500	37 5500	
D	35 3100	35 3100	40 9800	
E	32 1700	32 1700	32 1700	
F	32 1700	35 3100	35 3100	35 3100
G	35 3100	42 17000	37 5500	
H	40 9800	40 9800	37 5500	
I	-	42 17000	37 5500	
J	27 550	27 550	30 980	
K	37 5500	47 55000	35 3100	

機関Cの2回目、3回目は4個全て正解しているパネルがいるが臭気強度0を不正解とし次段階の試験を行っていない。機関Fは4回目の測定も行った。機関Iの1回目は4個全て正解しているパネルがあり、次段階の試験を行っておらず結果を計算していない。機関Jは4個の袋の番号を回答しておらず、判別可能と判断されたものだけを回答している。

ここで、表(参5)-3の脚注に示したように、実施要領が完全に浸透しなかったために、標準の測定方法から外れているデータが存在する。これを修正、除外し、解析用データとして整理したものを表(参5)-4に示した。

表(参5)-4 6-4 選択法による臭気指数測定結果(解析用データ)
上段：臭気指数、下段臭気濃度

測定機関	測定結果				
	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	30 980	27 550	32 1700	29.7 930	2.52
B	37 5500	32 1700	35 3100	34.7 2900	2.52
C	35 3100	40 9800	40 9800	38.3 6800	2.89
D	35 3100	35 3100	40 9800	36.7 4600	2.89
E	32 1700	32 1700	32 1700	32.0 1600	0.00
F	32 1700	35 3100	35 3100	34.0 2500	1.73
G	35 3100	42 17000	37 5500	38.0 6300	3.61
H	40 9800	40 9800	37 5500	39.0 7900	1.73
I	40 9800	42 17000	37 5500	39.7 9300	2.52
J	-	-	-	-	-
K	37 5500	47 55000	35 3100	39.7 9300	6.43

機関Cの2回目、3回目、機関Iの1回目は4個全て正解のパネルがあり、次段階の試験を行っていないが、次段階で不正解となると仮定して結果を算出した。機関Fは4回目を行っているが、他の機関に合わせ3回目までのデータを用いた。機関Jは回答方式が異なっていたので解析用データから除外した。

ここで臭気指数の測定は試料調製から概ね24時間が経過してから行われているので実際の測定時には、酢酸エチル濃度が変化(減少)していると考えられる。そこで、昨年度の照合試験で得られた酢酸エチル濃度の減衰データの回帰式を用いて測定時の濃度を推定した。推定は回帰式に初期濃度(今回用いたボンベの濃度)と試料調整(測定日の前日の午後3時30分に行った。)から測定までの経過時間を代入した。結果を表(参5)-5に示した。

表(参5)-5 6-4 選択法測定時の酢酸エチル推定濃度(ppm)

測定機関	1回目	2回目	3回目
A	1849	1835	1832
B	1833	1830	1825
C	1831	1829	1823
D	1805	1801	1798
E	1821	1818	1815
F	1809	1806	1805
G	1858	1857	1855
H	1810	1809	1808
I	1809	1805	1801
J	1818	1818	1818
K	1815	1813	1809

表(参5)-4 と表(参5)-5 から、各測定での酢酸エチルの嗅覚閾値を求めると表(参5)-6 のようになる。なお、なお、以降の解析には昨年度の照合試験の解析と同様に、嗅覚の特性を考慮して嗅覚閾値の対数値を用いた。これを表(参5)-7 に示した。

表(参5)-6 6-4 選択法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)

測定機関	1回目	2回目	3回目
A	1.89	3.34	1.08
B	0.33	1.08	0.59
C	0.59	0.19	0.19
D	0.58	0.58	0.18
E	1.07	1.07	1.07
F	1.06	0.58	0.58
G	0.60	0.11	0.34
H	0.18	0.18	0.33
I	0.18	0.11	0.33
J	-	-	-
K	0.33	0.03	0.58

表(参5)-7 6-4 選択法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)の対数値

測定機関	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	0.276	0.523	0.033	0.277	0.245
B	-0.477	0.032	-0.230	-0.225	0.255
C	-0.229	-0.729	-0.730	-0.563	0.289
D	-0.235	-0.236	-0.737	-0.402	0.289
E	0.030	0.029	0.028	0.029	0.001
F	0.027	-0.235	-0.235	-0.147	0.151
G	-0.222	-0.962	-0.472	-0.552	0.376
H	-0.734	-0.734	-0.483	-0.650	0.145
I	-0.734	-0.974	-0.485	-0.731	0.245
J	-	-	-	-	-
K	-0.482	-1.482	-0.234	-0.732	0.661

3) 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)

6-4 選択法では、例えば付臭袋 4 個のうち 3 個はわかったが最後の 1 個はわからないという場合、33%の確立で正解する。告示法では上下カットを行うためこの偶然正解率の問題は小さいが、今回の簡易法ではパネル 2 名で行っており上下カットはしないため、偶然の正解により測定結果が高くなることが予想される。今回の照合試験でも 4 個全て正解した場合があり、臭気指数が高くなる傾向があったため、2 点比較法で行っているように臭気強度 0 を不正解にした場合についても解析することとした。

表(参5)-8 に表(参5)-3 のデータを臭気強度 0 を不正解として再計算したデータを示した。

表(参5)-8 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合) による臭気指数測定結果

上段：臭気指数、下段臭気濃度

測定機関	1 回目	2 回目	3 回目	平均	標準偏差
A	30 980	27 550	32 1700	29.7 930	2.52
B	35 3100	32 1700	35 3100	34.0 2500	1.73
C	35 3100	37 5500	37 5500	36.3 4300	1.15
D	35 3100	35 3100	37 5500	35.7 3700	1.15
E	32 1700	32 1700	32 1700	32.0 1600	0.00
F	32 1700	35 3100	35 3100	34.0 2500	1.73
G	35 3100	40 9800	37 5500	37.3 5400	2.52
H	37 5500	35 3100	37 5500	36.3 4300	1.15
I	35 3100	37 5500	37 5500	36.3 4300	1.15
J	-	-	-	-	-
K	35 3100	35 3100	35 3100	35.0 3200	0.00

表(参5)-8 と表(参5)-5 のデータから酢酸エチルの嗅覚閾値とその対数値を求めた結果をそれぞれ表(参5)-9、表(参5)-10 に示した。

表(参5)-9 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)

で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)

測定機関	1 回目	2 回目	3 回目
A	1.89	3.34	1.08
B	0.59	1.08	0.59
C	0.59	0.33	0.33
D	0.58	0.58	0.33
E	1.07	1.07	1.07
F	1.06	0.58	0.58
G	0.60	0.19	0.34
H	0.33	0.58	0.33
I	0.58	0.33	0.33
J			
K	0.59	0.58	0.58

表(参5)-10 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)

で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)の対数値

測定機関	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	0.276	0.523	0.033	0.277	0.245
B	-0.228	0.032	-0.230	-0.142	0.151
C	-0.229	-0.478	-0.480	-0.395	0.144
D	-0.235	-0.236	-0.486	-0.319	0.145
E	0.030	0.029	0.028	0.029	0.001
F	0.027	-0.235	-0.235	-0.147	0.151
G	-0.222	-0.723	-0.472	-0.472	0.250
H	-0.483	-0.234	-0.483	-0.400	0.144
I	-0.234	-0.484	-0.485	-0.401	0.145
J					
K	-0.233	-0.233	-0.234	-0.233	0.001

4) 2点比較法

表(参5)-11 に各測定機関で得られた臭気指数(臭気濃度)の一覧を示した。

表(参5)-11 2点比較法による臭気指数測定結果

上段：臭気指数、下段臭気濃度

測定機関	1回目	2回目	3回目	4回目
A	32 1700	35 3100	32 1700	
B	37 5500	35 3100	35 3100	
C	37 5500			
D				
E	35 3100	30 980	30 980	
F	35 3100	35 3100	35 3100	35 3100
G	40 9800	42 17000	37 5500	
H	32 1700	35 3100		
I				
J	30 980			
K	37 5500	35 3100	35 3100	

機関Aは多数のパネルのデータがあるが、2人のデータを無作為抽出した。

ここで、機関Fは4回目も行っているが、原則としてn=3なので、4回目のデータは解析から除外する。他の機関で1回ないし2回しか測定していないものがあるが、これらについては2回目、3回目を欠測したのと考えて解析する。解析に用いるデータは、表(参5)-11から機関Fの4回目を除いた表(参5)-12に示すものとする。

表(参5)-12 2点比較法による臭気指数測定結果(解析用データ)

上段：臭気指数、下段臭気濃度

測定機関	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	32 1700	35 3100	32 1700	33.0 2000	1.73
B	37 5500	35 3100	35 3100	35.7 3700	1.15
C	37 5500			37.0 5000	
D					
E	35 3100	30 980	30 980	31.7 1500	2.89
F	35 3100	35 3100	35 3100	35.0 3200	0.00
G	40 9800	42 17000	37 5500	39.7 9300	2.52
H	32 1700	35 3100		33.5 2200	2.12
I					
J	30 980			30.0 1000	
K	37 5500	35 3100	35 3100	35.7 3700	1.15

6-4 選択法の場合と同様に2点比較法測定時の酢酸エチル推定濃度を計算した結果を表(参5)-13に示した。

表(参5)-13 2点比較法測定時の酢酸エチル推定濃度(ppm)

測定機関	1回目	2回目	3回目
A	1819	1817	1816
B	1820	1819	1816
C	1827		
D			
E	1813	1811	1810
F	1802	1799	1797
G	1853	1851	1850
H	1803	1801	
I			
J	1815		
K	1807	1805	1804

表(参5)-12と表(参5)-13のデータから酢酸エチルの嗅覚閾値とその対数値を求めた結果をそれぞれ表(参5)-14、表(参5)-15に示した。

表(参5)-14 2点比較法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)

測定機関	1回目	2回目	3回目
A	1.07	0.59	1.07
B	0.33	0.59	0.59
C	0.33		
D			
E	0.58	1.85	1.85
F	0.58	0.58	0.58
G	0.19	0.11	0.34
H	1.06	0.58	
I			
J	1.85		
K	0.33	0.58	0.58

表(参5)-15 2点比較法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)の対数値

測定機関	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	0.029	-0.232	0.029	-0.058	0.151
B	-0.480	-0.232	-0.232	-0.315	0.143
C	-0.479			-0.479	-
D					
E	-0.233	0.267	0.266	0.100	0.288
F	-0.236	-0.236	-0.237	-0.236	0.001
G	-0.723	-0.963	-0.473	-0.720	0.245
H	0.025	-0.236		-0.105	0.185
I					
J	0.268			0.268	-
K	-0.483	-0.235	-0.235	-0.318	0.143

7. 照合試験結果の解析

総平均、併行精度および再現精度の算出

簡易法と告示法の精度を比較するために、各方法について JIS Z 8402-2(1999)に基づいて、総平均値、併行標準偏差、再現標準偏差を算出する。告示法についての値は、昨年度の照合試験で得られた値を用いる。

1)6-4 選択法

表(参5)-7 に示した酢酸エチルの嗅覚閾値の対数値を用いる。

データ中の外れ値を検討するためマンデルの h 統計量及び k 統計量を求めたところ、A の h 統計量及び K の k 統計量がそれぞれ 1%、5%の棄却限界値を超えた。次に、数値的な外れ値の検定 (Cochran の検定及び Grubbs の検定) を行ったところ A については外れ値がでなかったが、K については Cochran の検定で 5%の棄却限界値を超えた。

上記の結果より、K の測定値のうち、2 回目の結果が他とかけ離れており疑わしいことがわかった。この測定値は、二人のパネルが 4 個の付臭袋全て正解したことによる。このときの臭気強度を見ると一人は 2 個目の袋で、もう一人は 3 個目の袋で 0 となっている。臭気強度 0 の時は偶然に正解したと仮定して、このようなことが起きる確立を計算すると、1.7%という小さい値なる。よって、この値を外れ値として表(参5)-7 から除外する (表(参5)-16)。

表(参5)-16 6-4 選択法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)の対数値
(外れ値を除いた)

測定機関	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
A	0.276	0.523	0.033	0.277	0.245
B	-0.477	0.032	-0.230	-0.225	0.255
C	-0.229	-0.729	-0.730	-0.563	0.289
D	-0.235	-0.236	-0.737	-0.402	0.289
E	0.030	0.029	0.028	0.029	0.001
F	0.027	-0.235	-0.235	-0.147	0.151
G	-0.222	-0.962	-0.472	-0.552	0.376
H	-0.734	-0.734	-0.483	-0.650	0.145
I	-0.734	-0.974	-0.485	-0.731	0.245
J	-	-	-	-	-
K	-0.482	-	-0.234	-0.358	0.175

測定機関 K の 2 回目のデータを外れ値として削除した。

表(参5)-16 のデータを基に、総平均 m 、併行標準偏差 s_r 、(空間)再現標準偏差 s_R を計算する
お表(参5)-17 のようになる(酢酸エチルの平均閾値濃度は 0.47ppm)。

表(参5)-17 6-4 選択法により得られた m 、 s_r 、 s_R

m	s_r	s_R
-0.331	0.241	0.379

1) 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)

表(参5)-10 に示した 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合) で得られた酢酸エチルの
嗅覚閾値(ppm)の対数値のデータを用いる。

マンデルの h 統計量及び k 統計量を求めたところ、A' の h 統計量 5% の棄却限界値を超えた
が、数値的な外れ値の検定 (Cochran の検定及び Grubbs の検定) では、外れ値がでなかったの
ですべての値を採用した。

求められた平均値 m 、併行標準偏差 s_r 、(空間)再現標準偏差 s_R は表(参5)-18 のようになる(酢
酸エチルの平均閾値濃度は 0.60ppm)。

表(参5)-18 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)
により得られた m 、 s_r 、 s_R

m	s_r	s_R
-0.220	0.159	0.267

3)2 点比較法

表(参5)-15 に示した 2 点比較法で得られた酢酸エチルの嗅覚閾値(ppm)の対数値のデータを用
いる。

マンデルの h 統計量及び k 統計量を求めた結果、他と著しく異なる結果はなく、数値的な外れ
値の検定 (Cochran の検定及び Grubbs の検定) でも、外れ値がでなかったのですべての値を採用
した。

求められた平均値 m 、併行標準偏差 s_r 、(空間)再現標準偏差 s_R は表(参5)-19 のようになる(酢
酸エチルの平均閾値濃度は 0.62ppm)。

表(参5)-19 2点比較法により得られた m 、 s_r 、 s_R

m	s_r	s_R
-0.207	0.186	0.315

告示法との結果の比較

前節でもとめた結果、および昨年度の照合試験で得られた告示法の結果をまとめると、表(参5)-20 のようになる。

表(参5)-20 各測定方法の照合試験結果

測定方法	m	s_r	s_R	酢酸エチル嗅覚閾値(ppm)
6-4 選択法	-0.331	0.241	0.379	0.47
6-4 選択法(臭気強度 0 を不正解とした場合)	-0.220	0.159	0.267	0.60
2点比較法	-0.207	0.186	0.315	0.62
告示法	-0.255	0.170	0.244	0.56

表(参5)-20 を見ると、標準偏差は 6-4 選択法が高い値を示した。これは、6-4 選択法が 2 人で行っており上下カットをしないため、偶然の正解により臭気指数の測定結果が高くなるケースがあるためと考えられる。他の 2 つの方法は 6-4 選択法よりも標準偏差は小さく、告示法に近い値であった。

酢酸エチルの嗅覚閾値を見ると、6-4 選択法の値が低くなっている。これは上記と同様の理由で、求められる臭気指数が告示法より高くなる(嗅覚閾値は低くなる)ためと考えられる。一方他の 2 つの方法では臭気強度 0 とした時点で例え回答が合っても不正解とするため、逆に臭気指数は低くなる(嗅覚閾値は高くなる)ことが予想される。表(参5)-20 の嗅覚閾値を見るとそのような傾向が見られた。

次に、JIS Z 8402-6(1999)に基づき統計的に告示法との精度(室内精度、全体の精度)および真度(平均値と標準物質の認証値との比較)の比較を行う。ここで、告示法を方法 A とし、その精度は十分確立されているものとする。すなわち、標準偏差は σ_{rA} 、平均値は μ で示す。各簡易法を方法 B とする。

室内精度については以下のように比較される。

$$\frac{s_{rB}^2}{\sigma_{rA}^2} < \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{rB})}{v_{rB}}$$

ならば、方法 B の室内精度が方法 A ほどよくないという証拠はない。

$$\frac{s_{rB}^2}{\sigma_{rA}^2} > \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{rB})}{v_{rB}}$$

ならば、方法 B の室内精度が方法 A より劣っていると言える。

$\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{rB})$ は自由度 v_{rB} の χ^2 分布の $(1 - \alpha)$ 分位点であり、

$$v_{rB} = p_B(n_B - 1)$$

である。

全体の精度は以下のように比較される。

$$\frac{s^2_{RB} - (1 - 1/n_B)s^2_{rB}}{\sigma^2_{RA} - (1 - 1/n_B)\sigma^2_{rA}} \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{LB})}{v_{LB}}$$

ならば、方法 B の平均平方が方法 A ほどよくないという証拠はない。

$$\frac{s^2_{RB} - (1 - 1/n_B)s^2_{rB}}{\sigma^2_{RA} - (1 - 1/n_B)\sigma^2_{rA}} > \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{LB})}{v_{LB}}$$

ならば、方法 B の平均平方が方法 A の平均平方よりよくないと言える。

$\chi^2_{(1-\alpha)}(v_{LB})$ は自由度 v_{LB} の χ^2 分布の $(1 - \alpha)$ 分位点であり、

$$v_{LB} = p_B - 1$$

である。ここで、 n は各機関の測定値の数、 p は測定機関の数である。

平均値と標準物質の認証値の比較は以下のように行う。

$$|\mu - \bar{y}| \leq 2\sqrt{[s^2_{RB} - (1 - 1/n_B)s^2_{rB}] / p_B}$$

ならば、その方法の結果の総平均と認証値の差は統計的に有意でない。

$$|\mu - \bar{y}| > 2\sqrt{[s^2_{RB} - (1 - 1/n_B)s^2_{rB}] / p_B}$$

ならば、その方法の結果の総平均と認証値の差は統計的に有意である。なお、 $\bar{y} = m$ である。

以上の計算を方法 A を告示法、方法 B を簡易法とし有意水準 0.05 として行った結果を表(参 5)-21 に示した。

表(参 5)-21 簡易法と告示法との精度、真度の比較結果

方法	室内精度	全体の精度	真度
6-4 選択法	誤差範囲が広がる	よくない	有意な差はない
6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合)	よくないという保証はない	よくないという保証はない	有意な差はない
2 点比較法	よくないという保証はない	よくない	有意な差はない

表(参 5)-10 から、精度については 6-4 選択法 (臭気強度 0 を不正解とした場合) が最も優れており、次いで 2 点比較法が優れていた。6-4 選択法は最も劣っていた。なお、有意水準 0.01 で計算すると 2 点比較法の全体の精度は “よくないという保証はない” となる。

真度については、偶然誤差率や臭気強度による処理の影響でかたよりがでると思われたが、どの方法も告示法と統計的に有意な差はなかった。

8. 測定時間

各機関が報告した測定時間の平均値を各方法ごとにまとめた。これを表(参5)-22 に示した。

表(参5)-22 測定時間の平均値(分)

測定機関	三点比較式臭袋法	6-4 選択法	2点比較法
A	21	18	
B	30	13	9
C	24	9	15
D	60	30	
E		18	12
F	35	13	14
G	20	9	10
H	20	10	10
I	30	20	
J	20	10	20
K		17	13

表(参5)-22 から、告示法では 20~30 分かかっているものが、簡易法では概ね 10~15 分で測定できることがわかる。パネル人数も考慮に入れると、告示法では 20~30 分×8~9 人=3~4 時間・人が、簡易法では 10~15 分×2 人=20~30 分・人で大幅な削減になっている。

9. アンケート結果

今回行った簡易法について各測定機関に主に作業性に関するアンケートを行った。質問内容と回答を以下に示す。

質問	選択肢
Q1：オペレーターとパネルが対面して試験を行いましたか？	1. 対面して行った。 2. 対面しないで行った。

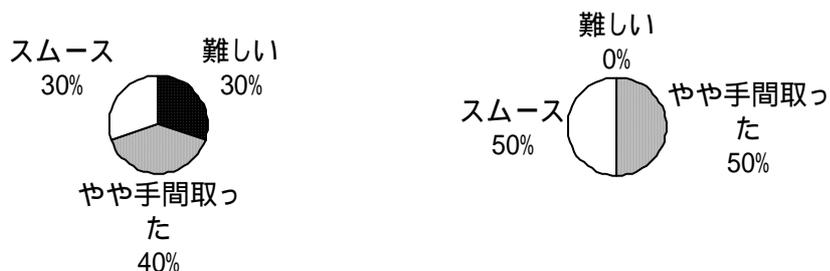
測定機関	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
回答	2	1		1	1	2	2	1	2	1	2

質問	選択肢
Q2：試験の実施場所について	1. 調製室内だけで行なった。 2. 判定試験室と調製室と部屋を分けて行なった

測定機関	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
回答		1			1	2	2	1	2	1	2

質問	選択肢
Q3：希釈倍率の設定について	1．難しい 2．やや手間取った 3．スムーズ コメント:

回答：



6-4選択法

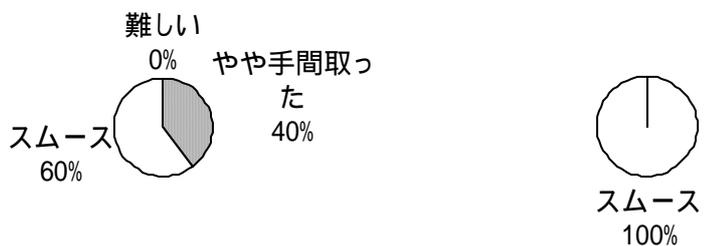
2点比較法

コメント（6-4選択法）

- ・臭袋に100倍から1万倍までの希釈試料を調整して各パネルの閾値を推定した後、逆算して当初希釈倍数を決定し試験を実施した。（2点比較法にもこの結果を利用）
- ・公定法同様初期希釈倍数の決定が一番気を使う。
- ・個人差と最高濃度の設定のバランスで結果が変わりそう。

質問	選択肢
Q4：袋の提示について （持ち運び）	1．難しい 2．やや手間取った 3．スムーズ コメント:

回答：



6-4選択法

2点比較法

コメント

（6-4選択法）

- ・買い物カゴ2個で運搬
- ・6個の袋を現場で提示するのはやや大変だと思う。
- ・6個の袋の持ち運びは分析室内でも大変

(2点比較法)

- ・買い物カゴ1個で運搬
- ・公定法よりスムーズにできる。
- ・試料調整が簡単なのでペースが速くなりやすい。

質問	選択肢
Q5：回答の集計について (番号の付け間違い、転記ミス等)	1．難しい 2．やや手間取った 3．スムーズ コメント:

回答：



6-4選択法



2点比較法

コメント

(6-4 選択法)

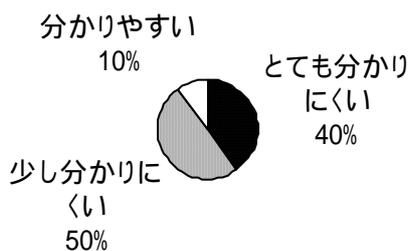
- ・付臭の4袋のうち2試料しか選定できず、残りの回答は適当に記入したものがあつた。
- ・慣れないとまちがえる。
- ・慣れれば対応可能

(2点比較法)

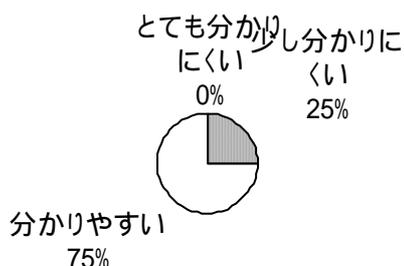
- ・三点比較式臭袋法とほぼ同じ回答方式なので問題なし。

質問	選択肢
Q6：パネルとしてにおいを嗅いだときの わかりやすさ(答えやすさ)について	1．とてもわかりにくい 2．少しわかりにくい 3．わかりやすい コメント:

回答：



6-4選択法



2点比較法

コメント

(6-4 選択法)

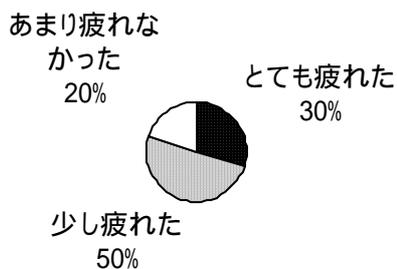
- ・付臭のものが2から3試料しか選び出すことができず、4個回答するのが大変。
- ・高い濃度のあとの無臭空気と低い濃度の比較が大変。
- ・最も高濃度の袋は明確にわかるが、順次希釈した袋は同程度に弱く感じられる。

(2点比較法)

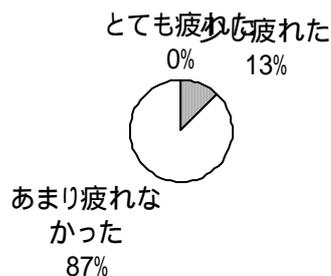
- ・三点比較式臭袋法同様に臭質を追えるので容易に判断できる。
- ・公定法と同様にできる。

質問	選択肢
Q7：パネルとしてにおいを嗅いだときの疲労感について	1．とても疲れた 2．少し疲れた 3．あまり疲れなかった コメント:

回答：



6-4選択法



2点比較法

コメント

(6-4 選択法)

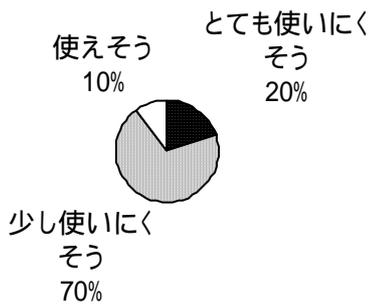
- ・6試料を続けて嗅ぐので集中力が必要。
- ・高い濃度の後の薄い濃度や無臭空気の判別が大変なのでかなり気をつかう。
- ・4袋ににおいが入っているのが判っているので選択肢が多く疲れる。

(2点比較法)

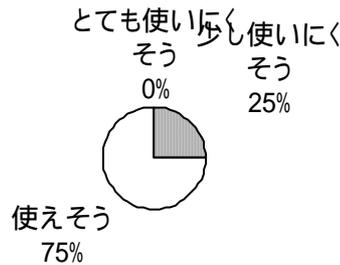
- ・各希釈段階の試料の配布ごとに時間があくので疲れない。
- ・公定法と同様。

質問	選択肢
Q8：現場での使いやすさについて	1．とても使いにくそう 2．少し使いにくそう 3．見えそう コメント:

回答：



6-4選択法



2点比較法

コメント

(6-4 選択法)

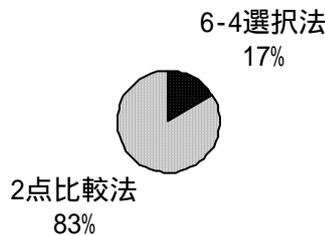
- ・臭いを嗅ぐ習慣(熟練度)が必要。

(2点比較法)

- ・発生源等の臭気のレベルを判断するには対応可。
- ・二択のため、まぐれ当たりが多そうで怖い。
- ・「 」のようなわからないがあったほうがよい。

質問	選択肢
Q9：作業性から考えて、どちらの方法が簡易法としてすぐれていると思いますか？	1 . 6 - 4 選択法 2 . 2 点比較法 コメント:

回答：



コメント

- ・2点比較法の方が1回ずつ希釈操作を行うので試料の注入ミスが少ないと思う。
- ・2点比較法の方に をつけたが、6-4 法も良いので迷っている。
- ・作業性だけを考慮すると2点比較法の方がスムーズにできると思う。
- ・作業性としては2点比較法の方が慣れているので楽だが、数値が高くなりやすいと思う。数値的には6-4 選択法の方がより公定法に近い値がでるのではないかと思う。

その他自由意見

- ・2 点比較法はパネルの資質 + 能力により結果の誤差がかなりおおきくなると思われる。経験的に 100 倍位は (希釈倍率) パネルにより差が出ることがわかっている。これに二択のまぐれ当たりが加わると正しい数値とかけ離れる場合もありえる。
- ・6-4 選択法は一括で分析ができ、比較的楽に作業できるように感じられるが、コメントに書いたように少し使いにくそうだ。
- ・公定法と2点比較法が比較的似た方法ということも使いやすさに影響すると思う。
- ・6-4 選択法は、希釈倍率の設定、集計でオペレーターが熟練する必要がある。

- ・ 6-4 選択法の方が公定法に近い値が出ると思うため、実際に現場では 6-4 法を用いる。
- ・ 6-4 選択法は偶然による全問正答もやすい気がする。
- ・ 臭袋の作業（無臭）の手間を考えると 6-4 法の方が優れているが、臭気の判別を決定するには 2 点比較法の方が明確な回答を得やすいと思う。弊社のデータでは 6-4 法より 2 点比較法の方が 3 点比較式臭袋法に近い値を得ることができた。
- ・ 2 点比較法で臭気強度を答える際、臭気強度 0 と 1 との間に「なんとなくこれかもしれない」というレベルが欲しい。

10. まとめ

6-4 選択法については、真度は告示法と統計的に有意な差はなかったが、精度については室内精度、全体の精度とも告示法よりよくなかった。これは、臭気強度 0 を不正解とすることにより改善された。

2 点比較法も真度は告示法と統計的に有意な差はなかったが、精度について全体の精度が告示法よりよくなかった。

以上のように簡易法は精度の面で告示法より悪かったが、簡易化している以上これは当然の結果ではある。標準偏差の数値で見ると、簡易法は告示法の 2 倍未満でありそれほど大きな差はなかった。また、真度については有意な差がなかったことから、簡易法として防脱臭技術の評価や事業者の自主管理、また現場での大まかな目安を得るような使用目的としては充分と考えられる。

アンケート調査結果から、作業性の面では 2 点比較法の方が 6-4 選択法よりも優れていると思われた。

11. 今後の課題

今回用いた簡易法はパネル 2 名で行い告示法のような上下カットを行わないため、パネルの素質がとても重要になる。パネルによっては得意なおいや不得意なおいがあるので、万一そのような場合に当たると測定値が大きいかたよる可能性がある。したがって、パネルの選定方法や管理方法を検討する必要がある。

また、今回は試験を実験室で行ったため、理想的な測定条件であったといえる。簡易法の重要な目的である現場の測定に適用した場合の精度について今後検討しなくてはならない。

【参考資料3】問い合わせ先一覧

問い合わせ先一覧(簡易評価技術標準化研究会参加企業)

社名 所在地 電話 ホームページアドレス 業務内容

社団法人におい・かおり環境協会				
〒101-0031 東京都千代田区東神田 2-6-2 タカラビル 4F				
03-5835-0315 (代表)		http://www.orea.co.jp		
臭気判定土試験事務の実施、においとかおりに関する測定・調査・研究の実施等				

株式会社 朝日工業社				
〒275-0001 千葉県習志野市東習志野 6-17-16				
047-477-5825		http://www.asahikogyosha.co.jp/		
環境整備(空気調和、給排水衛生 他)に関する諸設備の設計・施工・監理				

NEC アメニプランテクス株式会社				
〒108-0014 東京都港区芝五丁目 29 番 11 号 (NEC 住生ビル 7F)				
03-3455-6144		http://www.napl.co.jp/		
土木建築その他 各種工事設計、請負、監督および施工				

近江オドエアーサービス株式会社				
〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 2-1 近江兄弟社ビル 5F				
03-3291-8716		http://www.shosyu.com		
におい袋、フレックサンプラー、テドラーバッグ、嗅覚測定用器材製造販売 消臭剤の製造、販売、消臭剤噴霧装置の設計・製造、臭気指数測定・嗅覚検査業務、 臭気問題のコンサルタント				

化工機プラント環境エンジニア株式会社				
〒210-8560 神奈川県川崎市川崎区大川町 2-1				
044-355-0598		http://www.kakoki.co.jp/kpec/		
環境測定分析、一般分析、環境関連プラントの維持管理、各種プラントの設計施工				

株式会社 ガステック				
252-1103 神奈川県綾瀬市深谷 6431				
0467-79-3911		http://www.gastec.co.jp/		
検知管および各種ガス検知警報器の製造販売				

株式会社 カルモア				
〒103-0027 東京都中央区日本橋 3-3-3 八重洲山川ビル				
03-3271-5239		http://www.karumoa.co.jp/		
脱臭装置、脱臭機、消臭剤、臭気測定システム販売 委託臭気調査及び脱臭作業請負(プロサービス業務)				

株式会社環境管理センター	
〒191-0012 東京都日野市日野 304-9	
042-582-1496	http://www.kankyo-kannri.co.jp/
環境分析業務、試験受託業務、作業環境測定業務、環境コンサルティング業務	

株式会社 環境技術研究所	
〒123-0872 東京都足立区江北 2-11-17	
03-3898-6643	http://www.etlabo.co.jp/
分析；一般分析、有機微量分析、医薬・農薬分析 調査；環境調査、作業環境、土壌調査、臭気調査、ばい煙測定 建設コンサル；環境アセスメント、予測・評価・解析・対策検討	

株式会社 環境ソルテック	
〒676-0008 兵庫県高砂市荒井町新浜 1-2-1	
0794-43-6508	
環境分析一般、計量証明事業、特定計量証明事業、作業環境測定	

光明理化学工業株式会社	
〒152-8503 東京都目黒区中央町 1-8-24	
03-5704-3511	http://www.komyokk.co.jp/
北川式ガス検知管、硫化水素測定器、その他ガス検知警報器の製造販売	

株式会社 島津製作所	
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地	
075-823-1111(代表)	http://www.shimadzu.co.jp/
分析・計測機器、バイオ機器、医用機器、産業機器、航空機器の開発製造販売	

株式会社 島津テクノロジー	
〒604-8511 京都市中京区西ノ京下合町 1 番地	
075-811-3181 (代表)	http://www.shimadzu-techno.co.jp
分析・試験受託業務、環境分析業務、医薬品関連業務、環境コンサルティング業務	

新工ポリオン株式会社	
〒105-8568 東京都港区芝公園 2-4-1 秀和芝公園ビルB館 14 階	
03-5405-6065	http://www.hissan.co.jp/home.html
消臭・脱臭剤の開発、製造、販売および関連商品の販売	

神鋼パンテック株式会社	
〒651-0072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 1-4-78	
078-232-8134	http://www.pantec.co.jp
排ガス処理装置の設計製作、環境装置一般	

新コスモス電機株式会社	
〒532-0036 大阪市淀川区三津屋中 2-5-4	
06-6309-1530	http://www.new-cosmos.co.jp
各種ガス検知警報器、ニオイセンサの開発、製造、販売	

住友精化株式会社	
〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 28 号(住友ビル第 2 号館)	
06-6220-8555	http://www.sumitoseika.co.jp/g-e/
標準ガス、混合ガス、高純度ガス、圧力調整器等の製造、販売	

株式会社 高見沢分析化学研究所	
〒338-0832 埼玉県さいたま市桜区西堀 6-4-28	
048-861-0288	http://www.Takamizawa-acri.com
各種環境測定分析、ダイオキシン類分析、分析方法研究開発	

テクノメディカル株式会社	
〒151-0053 東京都渋谷区代々木 1-37-1 ぜんらくビル 5F	
03-5333-2060	
脱臭装置の製造販売	

東京デオドラント株式会社	
〒123-0815 東京都足立区鳥根 3-3-3-202	
03-3884-8141	http://www.t-deodorant.co.jp
ニオイ袋、サンプリングバッグ、テドラーバッグ、嗅覚測定器材製造販売	

東武産業株式会社	
〒452-0823 愛知県名古屋市西区あし原町 86 番地	
052-502-8211	
水処理施設・設計・施工・管理	

東邦化研株式会社	
〒343-0824 埼玉県越谷市流通団地 3-3-8	
048-961-6161 (代)	http://www.tohokaken.co.jp
各種測定分析(ダイオキシン類、有害汚染物質、臭気指数、作業環境、騒音振動等)	

株式会社 ニッコープラント	
〒530-0001 大阪市北区梅田 1 丁目 2 番 2-1000 号 大阪駅前第二ビル 10 階 8 号	
06-6456-3111	
脱臭装置の設計、製作、施工、評価 , 臭気の調査、測定	

株式会社 ファインツー	
〒141-0022 東京都品川区東五反田 1-7-6 藤和東五反田ビル7F	
03-3446-2081	http://www.fine2.co.jp/
消臭剤並びに消臭設備機器の販売	

フィガロ技研株式会社	
〒562-8505 大阪府箕面市船場西 1-5-11	
0727-28-2560 (代)	http://www.figaro.co.jp
ガスセンサとガスセンシング機器の製造・販売	

株式会社 双葉エレクトロニクス	
〒224-0001 神奈川県横浜市都筑区中川 1-29-1	
045-912-2266	http://www.futabaele.co.jp
電気機器開発設計・製造	

北炭化成工業株式会社	
〒335-0014 埼玉県戸田市喜沢南 1-5-5	
048-441-2880	http://www.hokutan.co.jp
環境装置の設計・製造。脱臭剤の販売。悪臭に関する環境測定	

三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター	
〒330-0835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 1-297	
048-641-5191	http://www.mmrc.co.jp
各種環境測定分析、ダイオキシン類、作業環境測定、土壌汚染調査、同位体分析、岩石分析、焼却炉の解体工事、コンサルティング業務他	