

# 三点比較式フラスコ法について

## 【参考資料】

1. 排出水の臭気指数の測定精度（照合試験結果）	30
2. 排出水の臭気指数測定における誤差要因	31
3. 三点比較式フラスコ法による測定結果（実態調査結果）	34

## 1. 排出水の臭気指数の測定精度（照合試験結果）

### （1）目的

排出水の臭気指数の算定方法の精度を確認するため、平成9年度及び平成10年度に照合試験を実施した。

### （2）試験実施内容

#### ① 照合試験試料

食料品製造工場、飼料・肥料製造工場、化学工場の実排水3検体を照合試験試料として用いた。

#### ② 実施機関

地方自治体3カ所、民間検査機関3カ所の計6機関で実施した。

#### ③ 試験方法

「三点比較式フラスコ法（告示法）」に基づき実施した。

平成9年度は2種類のサンプルについて測定し、平成10年度は1種類のサンプルについて実施した。なお、平成9年度ではパネルは6段階を1度に提供し、フラスコの口に鼻を近づけて嗅ぐ方法としていたが、平成10年度では1段階ごとフラスコを提供し、フラスコ用鼻当てを使用する方法で実施した。

### （3）照合試験結果

照合試験結果を基に試験室間変動係数、試験室内変動係数を求めた結果を表8及び表9に示す。

三点比較式フラスコ法は三点比較式臭袋法と比較し、ほぼ同等の精度をもっていることがわかった。さらに、平成10年度に実施した照合試験結果では、試験室間の平均変動係数は6.2%、試験室内の平均変動係数は4.8%となり、フラスコ用鼻当ての使用による周辺空気の希釈度合いの減少やパネルへの負担の軽減などが影響し、良好な結果になったものと考えられる。

表8 試験室間精度

測定方法	実施年度	平均変動係数
三点比較式フラスコ法	平成9・10年度	14.4% (6.2~18.7%)
三点比較式臭袋法	平成5・6年度	12.7% (3.1~22.2%)

表9 試験室内精度

測定方法	実施年度	変動係数範囲	平均変動係数
三点比較式フラスコ法	平成9・10年度	2.0~20.2%	7.4%
三点比較式臭袋法	平成5・6年度	2.2~13.2%	6.5%

## 2. 排出水の臭気指数測定における誤差要因

### (1) 無臭水について

三点比較式フラスコ法に使用される無臭水は安価で容易に製造できることが必要である。また、通常、試料水の pH は希釈段階が進むごとに無臭水の影響を受けやすく、閾値付近まで希釈された試料水は、ほぼ無臭水の pH に近似し、水中に溶存するイオン解離性物質の中にはその発散挙動に影響を受けるものがあることから無臭水の pH は一定の範囲内に調製しなければならない。そこで無臭水として蒸留水を使用した場合と活性炭を通過させた水（以下「活性炭水」という。）を使用したときの測定結果に対する影響について検討するために、食料品製造業から排出される最終放流水の臭気指数を実験により求めた。

表 10 に示すように臭気指数平均値は活性炭水の方が若干高くなっていたが、差の検定を行ったところ、 $t=1.54$  となり(自由度 6)、2つの無臭水に有意な差は見られなかった。両者のばらつきの違いについては、活性炭水は蒸留水に比べ標準偏差が小さく安定している傾向が見られるが、繰り返し回数が少ないため、有意なばらつきの差とはいえない( $F=4.75$ , 自由度(3, 3))。また、試料毎に pH の影響の有無を予測するのは難しいため、pH を一定の範囲に統一することが各測定機関間の誤差の低減につながるものと考えられる。

表 10 蒸留水及び活性炭水を用いたときの臭気指数のばらつき

区 分	臭気指数平均	標準偏差	変動係数(%)
蒸 留 水	36	3.77	10.5
活性炭水	39	1.73	4.4

### (2) 無臭水の製造に使用する活性炭について

活性炭を用いて無臭水を製造する場合、活性炭に通水した際に陰イオンの特異吸着と水素イオンの電気二重層への吸着や表面酸化物と陰イオンの交換吸着、無機塩基物質の溶出などの理由により、しばしば pH がアルカリ側にシフトすることが観察され、無臭水の pH のばらつきによる臭気指数への影響が懸念される。そこで活性炭メーカーにヒアリング調査を行い、pH への対応について整理した。

活性炭メーカーから入手した通水初期の pH の変化傾向を図 12 に示す。横軸は、活性炭容積に対する通水容量の倍率を意味し、Bed Volume (B. V.) の単位で表されており、縦軸は pH となっている。通水初期に pH が 10 以上まで上昇し、その後しだいに低下して入口側の pH に近づいていく。しかし、入口側の pH と同じになるには、400 倍以上の通水が必要になっている。

このような pH 変化の傾向を踏まえて無臭水の製造を行う必要があるが、今後以下のような点への対応を検討する必要がある。

#### ① pH が安定するまでの初期通水量の指示

製造メーカーや新炭、再生炭の違いによっても差があると考えられるが、活性炭容積の数百倍の通水を行った後、無臭水を製造するようにする。当然、pH のチェックを行うことが望ましい。通水させる水道水等の性状（塩類濃度など）によっても pH 変化傾向には差異があることも報告されており、留意する必要がある。

## ② 初期通水量と活性炭の寿命までの総通水可能量

活性炭通水による無臭化が本来の目的であり、pH の安定化による初期通水が臭気物質の吸着能を大きく損なうことがあってはならない。一般的には、十分な無臭化が持続する活性炭の寿命までの総通水量に対して、pH 安定化のために必要な初期通水量はかなり少ないと考えられる。いずれにしても、オペレータが常に無臭水が無臭であることを確認することが必要である。

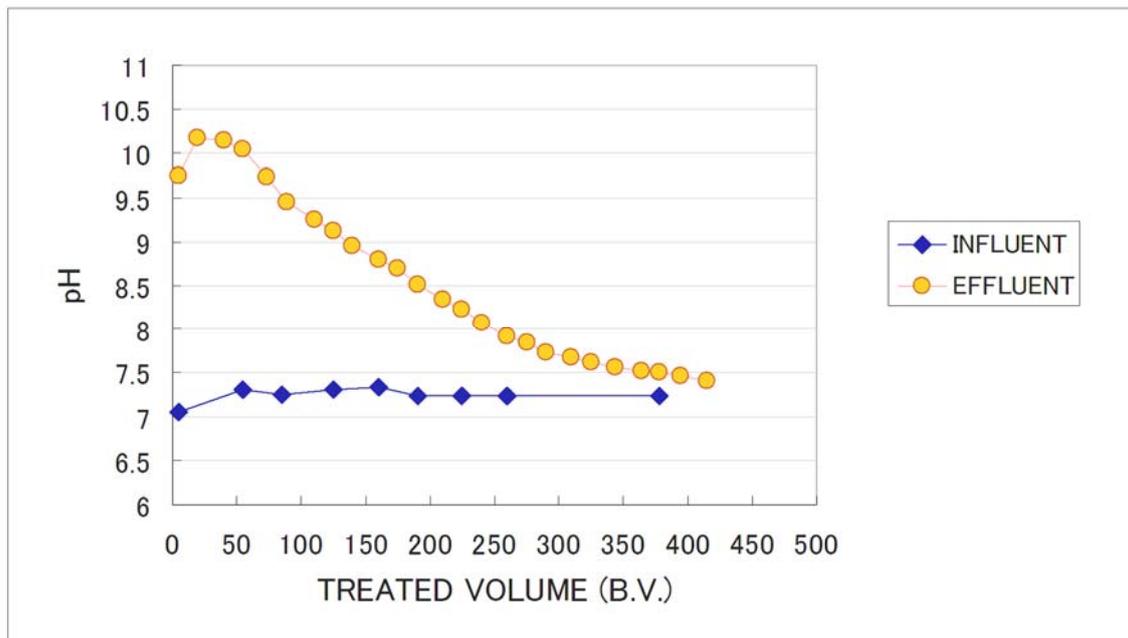


図 12 活性炭通水初期の pH の変動

\* A社技術資料

## ③ pH 上昇のない活性炭の使用

無臭水製造の効率化のためには、pH 上昇のない活性炭を初めから使用することが望ましく、活性炭製造メーカーが予め洗浄した製品を浄水用活性炭として販売されている。この浄水用活性炭の pH は 6~8 の範囲であり、比較的低コストで手に入ることから、無臭水の製造に適しているものと思われる。

### (3) フラスコ用鼻当てについて

フラスコの嗅ぎ方については、衛生上の問題のほか、周辺空気による希釈と分析精度が懸念されていることから、図13に示す臭袋法で使用している鼻当て（以下「鼻当て」という）やフラスコ用鼻当て（以下「キャップ」という）を実際に使用した場合の測定値及び操作性等を比較検討する。

レンダリング工場の排水を用い、三角フラスコの入口に鼻当て、キャップを付けた場合と、何も付けない場合の3種類の方法で実験を行った結果を表 11 に示すが、キャップを用いた場合が最も高い値となった。また、繰り返し測定結果から算出した標準偏差及び変動係数で比較しても、ばらつきは一番小さいことが明らかになった。

鼻当てとキャップの使用について、パネルの反応はキャップを使用することにおいてがわかりやすく、安心して嗅げるとの意見があり、鼻当ての使用については操作が煩雑であるとのことであった。

また、嗅覚測定法におけるパネルの安全性や衛生面の観点からの評価では、通常問題視するほどのレベルではないことが報告<sup>\*)</sup>されているが、パネル自身が抱く不安感を解消するためには、より確実に安全性が担保されていることが重要である。

これらを総合的に考察すると、安全かつより正確に臭気指数を測定するためには、キャップ（フラスコ用鼻当て）を使用することが適当であると考えられる。

\*) 大迫政浩、重岡久美子：官能試験におけるパネルの安全性について、臭気の研究、29(4)、64-73(1998)

表 11 フラスコの嗅ぎ方による臭気指数

嗅ぎ方	臭気指数平均値	標準偏差	変動係数
何ものなし	43	6.557	15.2
鼻当て	42	4.562	10.9
キャップ	47	2.742	5.9

注) パネル 6 名使用、繰り返し回数 2~3 回



図 13 鼻当て及びキャップ

### 3. 三点比較式フラスコ法による測定結果（実態調査結果）

本調査結果は、平成9～11年度にかけて全国の排水臭気指数の実態について調査したものである。

本調査に係る試料採取は全国29都府県市が行い、試料の分析については4都県市及び3カ所の民間検査機関が行っている。

平成9～10年度調査においては、排水臭気指数の実態把握を目的として実施し、平成11年度においては、全国の排水に係る悪臭苦情のある事業場について調査を実施した。

これらの全調査結果を取りまとめたものが表12であり、業種別の排水の臭気指数と排水量を取りまとめたものが図14である。

表12 主要業種別に見た排水の臭気指数測定結果

業種分類		平均	最大値	最小値
1. 畜産農業	養豚業	17.7	31	5
2. 飼料・肥料製造工場	魚腸骨処理場	29.6	46	18
	獣骨処理場	26.3	41	15
	その他の飼・肥料製造工場	25.8	55	3
3. 食料品製造工場	畜産食料品製造工場	29.5	49	7
	その他の食料品製造工場	21.0	35	13
	水産食料品製造工場	34.0	49	6
	農産食料品製造工場	28.6	50	5
4. 化学工場	クラフトパルプ工場	26.2	43	14
	その他の化学工場	26.3	46	10
5. その他の製造工場	繊維工場	18.9	29	9
6. サービス業・その他	下水処理場	14.8	23	6
	その他のサービス業	18.9	33	9
	し尿処理場	7.1	16	3

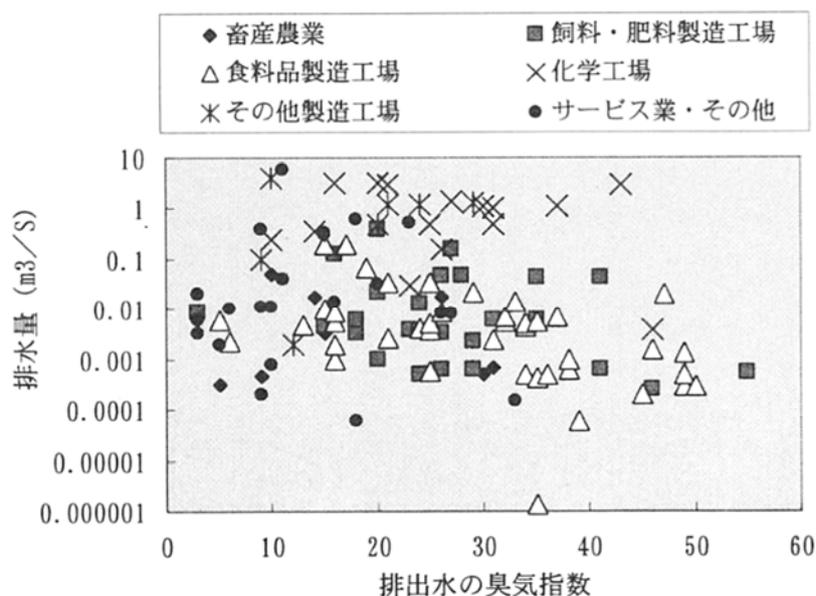


図14 業種別の排水の臭気指数と排水量