

9.11 悪臭測定法

9.11.1 悪臭測定法の概要

悪臭の測定法は、臭気物質を分析機器を用いて測定する機器測定法と、人間の嗅覚により臭気の強さを判定する官能試験法の2方法に分類できる。悪臭は感覚公害であるとの観点では、官能試験法が直接的で悪臭の被害感をとらえやすい測定方法であると考えられることができるが、測定結果の客観性という意味では問題がある。一方、機器測定法は、その測定結果について、各物質濃度と臭気の強さとの関係（Weber-Fechnerの法則）からの評価を行い¹⁾、悪臭の測定方法としているが、発生源ごとの的確に臭気成分を把握、発生状況を評価することが容易ではない。このように機器測定法、官能試験法ともに一長一短があり、両方法を活用することにより、より詳細に悪臭を評価することができる。

悪臭防止法では、当初臭気規則物質を定め（22物質）、機器測定法により濃度を求め、その濃度による規制を行ってきたが、平成7年の悪臭防止法の改正により、官能試験法（3点比較式臭袋法）も併せて採用することとしている。

なお、このほかに悪臭の測定法として、においセンサーが市販されているが、物質に対する選択性や、汎用性のあるにおいセンサーはまだ開発されていない。

9.11.2 機器測定方法

(1) 機器測定法の概要^{2) 3)}

悪臭物質は多くの場合、極低濃度でも「におい」を感じることができる。そのために悪臭物質をそのまま分析機器に導入したのでは、多くの場合不検出となる。そのために悪臭物質を測定するには、臭気ガスを濃縮した上で機器に導入する必要がある。また、臭気ガス中には多くの物質が混在しており、サンプリング段階で選択的に試料を捕集したり、前処理で悪臭物質のみを分取し、また分析機器に物質選択性のある検出器を用いる必要がある。

臭気物質の測定には、試料捕集、濃縮、前処理、分析の各操作過程がある。捕集と濃縮及び前処理は同時に行われる場合があり、また省略される操作もある。測定方法は試料捕集方法別に分類することができる。①袋、びん（ガラス、ステンレス製）等の容器中に臭気ガスを捕集する。（容器捕集法）②臭気物質と反応する溶液中に捕集する。（溶液吸収法）③反応液を塗布した吸着剤を充填した捕集管中に捕集する。（固体反応管法）④反応液を塗布したろ紙上に捕集する。（反応ろ過捕集法）⑤吸着剤を充填した捕集管内に試料を捕集する（常温吸着法）。これらの試料捕集法のうち、②～⑤は試料の濃縮が同時に行われる。①の容器捕集方法の場合のみ別の濃縮操作が必要となる。①は揮発性の成分を対象としており、濃縮方法として基本的には、ガラス管内に吸着剤を充填したU字型のガラス管を液体酸素等の冷媒で冷却し、この中を容器に採取した臭気ガスを通過させることにより濃縮できる（図9.11.1参照⁴⁾）。この濃縮したガラス管を加熱し臭気成分を機器に導入する（低温濃縮法）。その他、この容器に②～⑤の捕集方法を組み合わせて測定することができる。②～④の方法は全て反応性のガスを対象としている。酸性ガスの場合、塩基性の試薬を各媒体に添加し、この中を試料ガスを通し、酸・塩基反応により捕捉する。捕捉した酸性ガスは、強酸を加え遊離させ分析に供する。塩

基性ガスの場合はこの反対の操作となる。⑤の常温吸着法は、低温濃縮法より沸点の高い物質に対して適用し、常温で捕集管の中を試料ガスを通気させた後、管を加熱するか、溶媒で抽出し、機器に導入する。

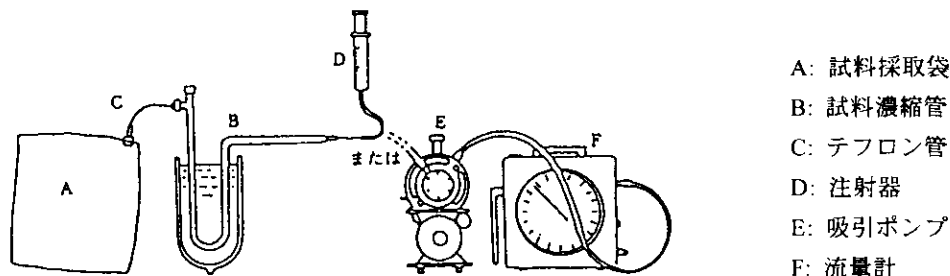


図 9.11.1 低温濃縮法の概要⁴⁾

(2) 悪臭分析の機器

臭気はその成分がガス状であり、また多くの成分が混在していること、また、検知感度が高い等の理由により、ガスクロマトグラフ或いはガスクロマトグラフ質量分析計が用いられている。これらの機器は、大きく分けて注入口、カラム、検出器より構成され、注入された試料ガスがカラムにより各成分に分離され、検出器へ導入され分析が行われる。検出器は、汎用的な応答を示す検出器と、官能基に選択性を持つ検出器が市販されている。その概要を表 9.11.1 に示す。

表 9.11.1 ガスクロマトグラフ検出器の概要

検出器	分析対象物質	検出量 (pg)	直線範囲
水素炎イオン化検出器 (FID)	一般的有機化合物	50~	10 ⁶
炎光光度検出器 (FPD)	硫黄、リン化合物	10~	10 ²
アルカリ熱イオン化検出器 (FTD、NPD)	窒素、リン化合物	10~	10 ⁴
電子捕獲型検出器 (ECD)	有機ハロゲン、有機金属	0.1~	10 ³
光イオン化検出器 (PID)	不飽和化合物	50~	10 ⁶
電気伝導度検出器 (ELCD)	ハロゲン、硫黄、窒素化合物	5~	10 ⁶
質量分析計 (MS) スキャン法	一般的有機化合物	10~	10 ⁶
質量分析計 (MS) SIM 法	一般的有機化合物	0.01~	10 ⁶

(3) 特定悪臭物質の測定方法

悪臭防止法では、規制対象物質（特定悪臭物質）として、硫化水素をはじめとする 22 物質につき測定方法が定められている。各物質ごとの測定方法の概要を表 9.11.2 に示す。

表 9.11.2 特定悪臭物質の測定方法の概要

特定悪臭物質	別表*	区分	捕集法 (採取法)	濃縮法	採取量 (定量下段)	測定方法	使用機器
アンモニア	1	敷地境界 排出口	吸収法	溶液捕集 (試料液の調整)	50 0 (0.05 ppm)	吸光度法	吸光度計 (分光光度計)
硫化水素 メチルカブタン 硫化メチル 二硫化メチル	2	敷地境界 排出口 (硫化水素を除く)	試料採取袋 (バッグ採取)	低温濃縮-加熱導入法	1 0 (0.0002 ppm) 1 0 (0.0002 ppm) 1 0 (0.0005 ppm) 1 0 (0.0005 ppm)	ガスクロマトグラフ法	炎光度検出器 (FPD) 付ガスクロマトグラフ分析装置
トリメチルアミン	3	敷地境界 排出口	吸収法	溶液捕集 アルカリ分解 - 低温濃縮 - 加熱導入法	50 0 (0.0005 ppm)	ガスクロマトグラフ法	水素炎イオン化検出器 (FID) 付 ガスクロマトグラフ分析装置
アセトアルデヒド プロピオンアルデヒド ノルマルブチルアルデヒド イソブチルアルデヒド ノルマルハレアルデヒド イソハレアルデヒド	4	敷地境界 排出口 (アセトアルデヒド を除く)	試料採取袋 カートリッジ法	2,4-DNPH 捕集・試料調整	50 0 (注)	ガスクロマトグラフ法	アルカリ熱イオン化検出器 (FTD) 付ガスクロマトグラフ分 析装置
イソブタノール	5	敷地境界 排出口	試料採取袋 (バッグ採取)	常温吸着-加熱導入法	2 0 (0.0005 ppm)	ガスクロマトグラフ質量分析法	電子衝撃イオン化法 (EI 法) が 可能なガスクロマトグラフ質量 分析装置 (SIM 法)
酢酸エチル メチルイソブチルケトン	6	敷地境界 排出口	試料採取袋 (バッグ採取)	低温濃縮-加熱導入法 常温吸着-加熱導入法 低温濃縮 常温吸着 (加熱導入法)	1 0 (0.01 ppm) 1 0 (0.01 ppm)	ガスクロマトグラフ法 ガスクロマトグラフ法	水素炎イオン化検出器 (FID) 付 ガスクロマトグラフ分析装置 水素炎イオン化検出器 (FID) 付 ガスクロマトグラフ分析装置
トルエン スチレン キシレン	7	敷地境界 排出口 (スチレンを除く)	試料採取袋 (バッグ採取)	低温濃縮 常温吸着 (加熱導入法)	1 0 (0.01 ppm)	ガスクロマトグラフ法	水素炎イオン化検出器 (FID) 付 ガスクロマトグラフ分析装置
プロピオン酸 ノルマル酪酸 ノルマル吉草酸 イソ吉草酸	8	敷地境界	吸着法	アルカリビーズ捕集 ギ酸注入-加熱導入法	25 0 (0.005 ppm) 25 0 (0.005 ppm) 25 0 (0.005 ppm) 25 0 (0.005 ppm)	ガスクロマトグラフ法	水素炎イオン化検出器 (FID) 付 ガスクロマトグラフ分析装置

(注) アセトアルデヒド (0.005 ppm)、プロピオンアルデヒド (0.005 ppm)、ノルマルブチルアルデヒド (0.005 ppm)、
イソブチルアルデヒド (0.0005 ppm)、ノルマルハレアルデヒド (0.002 ppm)、イソハレアルデヒド (0.002 ppm)
* 別表とは、特定悪臭物質の測定の方法 (環境庁告示) の別表で、1、2、……は第1、第2、……ということである。

(4) その他の機器測定方法

(3) で示した測定方法は、機器や整備や熟練した測定者が必要であり、十分な測定体制を整備することが困難である。そのため、作業環境測定等の分野で広く使われている検知管を、簡便な測定方法として悪臭分析に活用することが検討されている。特定悪臭物質のうち、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、アセトアルデヒド及びスチレンの5物質について、作業環境用検知管を改良し、実用に供することができるようになった。悪臭用検知管の仕様を表9.11.3に示す⁵⁾。なお、検知管での試料採取は、検知管に吸引ポンプ及び積算流量計を接続し、多量の試料ガスを採取する。

表9.11.3 悪臭物質用検知管の仕様⁵⁾

対象物質	メーカー	判定範囲 (ppm)	採取ガス量	反応原理	妨害ガス	変色状況
アンモニア	G社	0.5 ~5.0	750mℓ	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7メチル類、シアミン類2 ppm以上で類似の変色 NH ₃ の1/15以上の共存で高めの誤差	桃色→黄色
	K社	0.3 ~5.0	500mℓ	$2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7メチル類	桃色→黄色
硫化水素	G社	0.01 ~0.2	750mℓ	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HS}^- + \text{Cl}^- + \text{HCl}$	CH ₃ SH、SO ₂ 、NO ₂ 、NH ₃ の影響なし	黄色→紫色
	K社	0.02 ~0.2	1500mℓ	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HS}^- + \text{Cl}^- + \text{HCl}$	0.02 ppm以下のCH ₃ SHは影響なし	黄色→桃色
スチレン	G社	0.2 ~4.0	1500mℓ	発煙硫酸による縮重合	7メチル類2 ppmで黄褐色の発生、10倍以上の7メチル類、7メチル類、7メチル類は変色を薄める	白色→黄色
	K社	0.4 ~4.0	2000mℓ	発煙硫酸による縮重合	7メチル類、7メチル類、7メチル類、酢酸イソブチルが各10 ppm以下で影響なし	白色→黄色

9.11.3 官能試験法^{6) 7)}

悪臭の官能試験法は、人間の嗅覚を用いてにおいを測定する方法である。人間の嗅覚はにおいを全体的に捉える利点がある。臭気の官能試験方法には、数値化の方法により臭気の希釈倍数（臭気濃度、臭気指数）を求める方法と臭気の強度を求める方法が適用されている。希釈倍数を求める方法としては、3点比較式臭袋法が、臭気強度を求める方法としては6段階強度尺度を用いた方法が用いられている。

(1) 3点比較式臭袋法

臭気を徐々に希釈して、においが人間の嗅覚で検知しなくなるまでの希釈率を求める方法としては、セントメータ法、オルファクトメータ法、注射器法等が報告されているが、注射器法の欠点を改良した3点比較式臭袋法が我が国において広く用いられてきており、平成7年の悪臭防止法の改正により、新たな悪臭測定法として導入された。

3点比較式臭袋法は、3ℓの付臭臭袋1袋と無臭臭袋2袋をパネルに渡し、その中から図9.11.2に示す操作法で付臭袋を選択する。正解した場合はさらに希釈した付臭臭袋について同様の操作を行い、不正確になるまで、試験を行い、所定の方法で希釈倍率（臭気濃度、臭気指数）を求める方法である。希釈方法は、3倍系列の下降法により実施する。3点比較式臭袋法の臭気指数の計算方法を図9.11.3に示す。なお、試料の採取はプラスチックバッグ（マイラーバッグ、テドラーバッグ等）及びガラスびんにより捕集する。

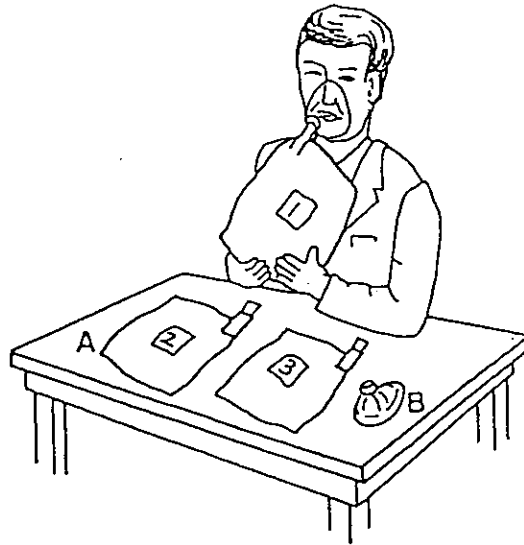


図 9.11.2 3点比較式臭袋法の操作法⁷⁾

希釈倍数	30	100	300	1,000	3,000	1万	各ハネルの ・ 閾値	最大・最小 カット
対数値	1.48	2.00	2.48	3.00	3.48	4.00		
ハ ネ ル	A	/	/	○	○	×	3.24	
	B	/	/	○	×			カット
	C	/	/	○	○	○		カット
	D	/	/	○	○	○	3.74	
	E	/	/	○	○	×	3.24	
	F	/	/	○	○	○	3.74	

図 9.11.3 3点比較式臭袋法の計算方法⁶⁾

(2) 6段階臭気強度

臭気強度の測定は、環境で測定者が直接においを嗅ぎ、そのときの臭気の強さの感じ方を表に示した尺度に基づいて数値化し、測定する方法である。測定法は、3人以上の測定者が、各調査地点で10秒おきにおいを嗅ぎ、臭気の強度を図9.11.4⁸⁾に示すようにグラフ上にプロットする。この操作を同一地点で、5分間連続して行う。測定者の平均を各時間ごとにまとめ、測定地点の臭気の強さを評価する。

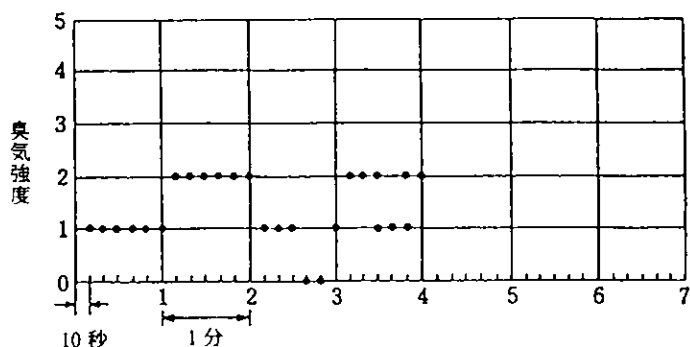


図 9.11.4 6段階臭気強度表示方法⁸⁾

臭気指数の算出

(1) 環境試料

臭気指数は、次の式により算出する。

ただし、当初希釈倍数に係る平均正解率が0.58未満の場合にあっては、臭気指数の値は、 $10 \log M$ 未満として表示するものとする。

$$Y = 10 \log \left(M \times 10^{\frac{Y_1 - 0.58}{Y_1 - Y_0}} \right)$$

この式において、 Y は臭気指数、 M は当初希釈倍数、 r_1 は当初希釈倍数に係る平均正解率、 r_0 は当初希釈倍数を10倍したときの平均正解率を表すものとする。

(2) 排出口試料

ア 次の式により試料臭気の希釈倍数に係る各パネルの閾値を算出する。

$$X_i = \frac{\log M_{1i} + \log M_{0i}}{2}$$

この式において、 X_i は試料臭気の希釈倍数に係るあるパネルの閾値、 M_{1i} は当該パネルが付臭におい袋を選定した場合における当該におい袋に係る希釈倍数の値のうち最大のもの、 M_{0i} は当該パネルが無臭におい袋を選定した場合又は選定することが不能であった場合における付臭におい袋に係る希釈倍数の値を表すものとする。

イ 各パネルについて算出した X_i のうち最大の値と最小の値をそれぞれ一つずつ除き、当該除かれた値以外の値を加算して得た値をパネルの人数から2を減じた値で除す。

ウ 次の式により算出する。

$$Y = 10 X$$

この式において、 Y は臭気指数、 X は上記イにより算出した値を表すものとする。