悪臭物質の機器分析の問題点

紙パルプ技術協会 環境技術委員会

Some Consideration for Better Analytical Method of the Offensive Odor from Effluent flow

Enviromental Technical Committee, JAPAN TAPPI

(はじめに)

要悪臭防止法施行規則の一部が改正され、排出水中の悪臭物質の規制基準が本年4月1日から施行された。同時に測定方法も定められ、ヘッドスペース法とガスクロマトグラフの組合せで分析定量する事とされた。当該方法はかなりデリケートな操作を要求される事より、各社分析機関では安定的なデータを得るための種々の工夫、検討がなされていると推察される。

このような状況を踏まえ、今回の環境セミナーRTD(ラウンドテーブルディスカッション)では排出水中の悪臭分析を中心として、機器による臭気分析全般にわたる問題点、また、平成8年4月より施行される嗅覚測定法に係る各社の取組状況も含め、情報交換及び討議を進めたが、ここに各社の報告内容を項目別に取り纏めて紹介する事とした。

1. 参 加 者

新王子製紙〔4名〕 大昭和製紙〔2名〕

写真 RTD 発表風景

中越パルプ〔2名〕 東海パルプ〔1名〕
日本製紙〔4名〕 北越製紙〔1名〕
本州製紙〔2名〕 丸住製紙〔1名〕
三菱製紙〔2名〕

2. 議 事 概 要 (社名、工場名は略)

2.1 臭気排水の測定方法に関して

(1) 試料の採取等

- ① 公示された測定方法の記載内容に「試料水を採取後直ちに……」と時間に関して曖昧な表現があるため、試料水中の臭気濃度の経時変化を確認した結果、6時間で10%の低下が認められた(図1)。
- ② 臭気排水試料の冷却(0~5℃)に時間が掛かるため、試料サンプル容器も冷却し易い大きさの物を使用している。
- ③ ビペットを冷却する場合、冷蔵庫内での臭気の汚染に注意が必要。

(2) 試料の調整等

- ① バイアルは試料水中の臭気濃度により分けて使用している。

臭気濃度の高い排水を測定した場合、バイアルの洗浄を厳密に行わないと次の試料が低濃度の場合、

図1 試料保存時間と水中臭気濃度の関係

影響を与える事がある（数社より報告あり）。

②臭気濃度の高い排水の試料調整方法

- ・バイアルに予め希釈水を入れておき、シリンジで試料水を注入。試料水を直接ガスクロへ打ち込む方法と同様値が得られた（数社より報告あり）。
- ・試料水をベンゼン等により溶剤抽出する。

③pH 調節用の塩酸は試料により適宜その濃度を変えた物を使用して 1 cc 以内に収め、試料が希釈されてしまう事を防止している（数社より報告あり）。

④試料をバイアルに分注後、室温、開封状態で試料中の臭気濃度の変化を調査した結果、5 分を過ぎると濃度の低下が見られた（図 2）。

また、公示された測定方法の記載内容に「pH 調整用塩酸をバイアルに注入後直ちに……」とあるが、操作は 70 秒程度必要である。

⑤公示された測定方法にある通り、バイアル中の試料水 pH が 3~4 の間にあれば、気相部臭気濃度は殆ど変化無い事を確認（図 3）。

⑥同様に、30℃の恒温水槽に於ける保持時間については最低 30 分間必要である事を確認した（図 4）。

図 2 バイアル中の試料放置時間と水中臭気濃度の関係

注) バイアルに試料分注後、室温、開封状態で放置。

図 3 バイアル中試料の pH と水中臭気濃度の関係

(3) 試料の分析等

①試料水中の VOC は分析を妨害するので注意を要する。

②MM と DMS は検出限界が高く、規制値の 10 分の 1 以下にならない（数社より報告あり）。

③測定値のバラツキについて。

- ・今回の出席各社について、バラツキが極めて少ないと言う所から CV 値で 200% を示す所まで、習熟度により大きな差が見られた。
- ・ある事業所の例では、試料間の CV 値は 20% 以下、また測定者間の CV 値は 15% 以下となっている。
- ・測定値の中では特に H₂S のバラツキが大きい（数社より報告あり）。

④公示された排出水中の臭気濃度測定法は工場総合排水程度の臭気濃度の測定を目的としているため、臭気濃度が高い排水の場合は測定方法に示されている濃度計算用係数が当てはまらず、低い値を示してしまう（数社より報告あり）。

2.2 機器分析に関して

(1) カラム剤の種類

カラム剤の種類により、SO_x、COS、CS₂ 等の妨害物質の影響を各々受けてしまう。

図 4 恒温水槽保持時間と気相部臭気濃度の関係

注) 試料液中温度が 20 分経過しないと、30℃に達していない。このため気相臭気濃度で比較した。

対策として

- ①二度手間となるが、同じ試料をカラム剤を変えて分析する（ β - β ODPN 及び PPE 各々で分析）。
- ②カラム剤を混合使用する方法を2社で採用。内1社は地方自治体からの要請に基づき実施中（表1及び図5）。

図5 カラム充填剤とH₂S分離状態

③カラム長を3mから5mへ延長。この結果リテンションタイムが延びるため、昇温法からアイソサーマル法へ変更。

④カラム温度、キャリアーガス圧の変更で対処（数社より報告あり）。

(2) ガスクロの感度アップ対策

①カラムの充填剤の更新（数社より報告あり）。

②燃焼石英管の早めの交換（数社より報告あり）。

③ホトマル（光電子増幅管）電圧アップ。

④燃焼ガス（H₂）流量の変更。

⑤フレイム位置の変更（機種により不可の場合あり）。

(3) ガスクロへの試料打込み操作に伴うバラツキ対策

①試料打込み用シリンジ（ピストンパッキン）は老朽化前（操作に抵抗感が無くなった時点）に交換する必要あり（図6）。

②試料打込み用シリンジの針は横穴式を使用（数社より報告あり）。

(4) 検量線の作成方法

①校正用標準物質の違いによる測定精度への影響度をチェックした結果、CV値で比較すると、H₂Sの場合ガスボンベ=6.9%、パーミエーションチューブ=3.2%、またMMの場合標準試薬=9.5%、パーミエーションチューブ=5.4%であり、いずれもパーミエーションチューブのバラツキが小さ

表1 カラム充填剤一覧

充填剤	①	②	③	④	⑤	備 考
品 名	PPE	PPE	TCEP	TCEP	TCEP	
粒 度	60~80	60~80	60~80	60~80	80~100	
コート量	15	10	20	25	25	
テスト No						
1	100					従来使用品
2		45	55			自治体測定機関使用品
3				100		
4					100	
5			100			
6	60			40		
7		45		55		
8		45			55	現在使用品

注) 2種の充填剤は、重量比混合による。

図 6 ガスクロへの試料打ち込み回数とクロマトグラムのピーク高さの関係

い。

- ② H₂S についてはカラムにより経時的な変化がみられる場合があるため、測定每次都度、検量線を引き直す（数社より報告あり）。
- ③ 検量線は微妙にカーブしており、2 点で線引きするのは危険。作業能率も考慮の上、出来るだけ点数を多くすべき（数社より報告あり）。
- (5) その他

自治体と測定方法に差がみられる所がある一方で、自治体で使用している機種に合わせて同種のガスクロを購入して両者の分析を誤差を縮める努力をしている工場もあった。

2.3 嗅覚測定法に関して

(1) パネラーについて

- ① 喫煙の有無、年齢の差など個人間の差が大きく、選定時には種々の配慮が必要。
- ② 自社内からパネラーを選定する場合、小所帯の工場等ではその維持が難しい場合が多い。
- ③ 自治体の立入調査を受け、工場でも同時測定を実

施したい場合パネラー対象者を多数用意していないと、緊急にパネラーを集めるのは困難である。

(2) 測定に関して

- ① パネラーの疲労を考慮すると、3 サンプル程度が限度の様である。
- ② サンプルは経時変化し、嗅覚測定濃度は低下する様である。

(3) その他

臭気判定技師の資格取得について、講習会も定員いっぱい、取りたくても取れない状況にある。是非とも国側の対応を急いで欲しいとの要望が多かった。

おわりに

分析でも臭気分析は難しいとされているが、各社とも大変苦勞してその精度維持向上に取り組んでいるか伺い知る事が出来た。また今回の会議から自治体側と細部の測定方法を統一化しておく事が今後ますます重要になって来ると予想されるので、自治体側との情報交換を進める一方、各社の更なる分析技術の向上を期待する。

なお、RTD の内容については非公開を原則としているが、当 RTD に参加されなかった多くの分析担当者にも少しもお役立て頂きたく、内容を公開する事とした。また、記載内容については各社それぞれの意見を載せたものであり、当 RTD の総意を得たものではない事を申し添える。

最後に RTD への参加各社、そしてデータ等提示頂いた各社に当紙面を借りて心から御礼申し上げます。

（三菱製紙㈱金田 裕、北越製紙㈱内山公男 記）