

ニオイセンサの評価に関する研究

上野 広行 辰市 祐久 岩崎 好陽

1 はじめに

現在、臭気を測定する場合、ガスクロマトグラフ等を用いた臭気物質の分析、あるいは人間の嗅覚を用いた臭気濃度等の測定が行われている。これらの方法がある程度の技術と設備を必要とするのに対し、ニオイセンサは簡単かつ連続的に臭気を測定可能なことから近年注目されている。

現在市販されているニオイセンサには、金属酸化物半導体センサと合成二分子膜被覆ニオイセンサがある。金属酸化物半導体ニオイセンサの原理は、半導体表面へ臭気分子が吸着した時の電気伝導度の変化を検出するものである。合成二分子膜被覆センサは、人間の嗅細胞の膜をモデル化した合成二分子膜を水晶振動子上にコーティングしたもので、膜に分子が吸着したときの重量増加による振動数の変化を検出するものである。いずれのセンサも、金属酸化物半導体や二分子膜の特性を変えることにより、選択性を持たせたものも市販されている。

ニオイセンサは一般的には、品質管理や生産管理、研究開発等に使用されているが、小型軽量で操作も簡単なことから、悪臭公害に関する調査研究にも利用されてきている。例えば、藤嶋ら¹⁾は、河川臭気の連続測定にニオイセンサを用い、臭気状況の変化を観測した。また、岡田ら²⁾は水中溶存臭気物質をニオイセンサで測定し、センサ指示値と水質との関係等を検討した。

しかし、ニオイセンサの測定結果は通常半導体センサではmV、二分子膜センサはHzで表示されるため、指示値と臭気の程度の評価が容易ではない。また、臭質や温湿度条件によりセンサの感度が変わるという問題もある。

そのため悪臭測定におけるニオイセンサの有効性についての調査研究がいくつかの機関によりなされている。増田ら³⁾はニオイセンサによる現場臭気の測定を行い、希釈法によるセンサ利用法の提案を行っている。また、

房家ら⁴⁾は半導体センサと二分子膜センサとの感度の比較や、現場臭気の機器分析結果、官能試験結果とセンサ指示値との関係を報告している。環境庁⁷⁻⁹⁾でもニオイセンサによる悪臭測定法の検討調査を行っている。

しかしながら、これまでの調査研究では、データが断片的であったり、測定法もまちまちで、現在のところ悪臭公害の分野においてニオイセンサを有効に活用するための情報は十分とはいえない。

ここでは悪臭現場での測定にニオイセンサを適用するための基礎的な検討として、センサの感度、直線性、湿度影響、臭気濃度との対応等について、半導体センサ及び二分子膜センサを用いて実験を行った。

なお、この研究は新宿区環境公害課と共同で実施した。

2 実 験

(1) 使用機種

使用したのは、A社製半導体式センサ3機種、B社製半導体式センサ1機種、C社製脂質二分子膜センサ1機種（センサ素子4種類）である。使用機種の特徴を表1に示した。

(2) 測定方法

ニオイセンサは校正方法が確立されていないため、測定者は各自活性炭やシリカゲルを通した空気、ポンベ空気等でゼロ調整のみを行っている場合が多い。今回ゼロ調整は、活性炭を通した空気をポリエステル製バッグに満たしたものを吸引させて行った。シリカゲルを用いると、ゼロガスと試料との間に湿度の差が生ずるおそれがあるため使用しなかった。

試料は原臭が特にうすいものでない限り、原臭を活性炭を通した空気でもポリエステル製バッグに希釈して調整した。これは、試料の湿度等の差をできるだけ少なくするためである。試料の測定は、バッグの臭気を内蔵のポンプで吸引して測定した。測定時間は概ね5分間である。

表1 使用したニオイセンサの特徴

センサ	方式	タイプ
A	半導体式	汎用
B	半導体式	硫化水素臭用
C	半導体式	アンモニア臭用
D	半導体式	汎用
E	二分子膜式	汎用
F	二分子膜式	汎用 (湿度依存性小)
G	二分子膜式	S系臭気, 有機溶媒臭用
H	二分子膜式	アンモニア用

(3) 評価方法

ア 再現性と応答速度

センサの基本的な性能評価として、半導体センサA、B及び二分子膜センサFを用いて再現性と応答速度を測定した。臭気はm-キシレンを用い、ゼロガスと交互に5回繰り返し測定した。

イ 単一臭気の濃度とセンサ指示値との関係

悪臭公害の場合、一般的に臭気は低濃度多成分であるため、各種臭気物質に対するセンサの感度や、嗅覚閾値とセンサの検出限界との対応性も問題となる。そこで、代表的な悪臭物質について、単一臭気の濃度とセンサの指示値との関係を調べた。

使用した物質は、悪臭防止法で悪臭物質に定められた、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、アンモニア、トルエン、m-キシレン、スチレンの7物質である。

ウ 湿度変化によるベースラインの変動

ニオイセンサは、大気中の水分にも応答し、臭気測定に妨害をするおそれがある。そこで、湿度変化によるベースラインの変動を測定した。

活性炭及びシリカゲルを通した空気を吸引させてゼロ調整を行った後、空気を吸収びんに入れた蒸留水に通気して加湿し、これを吸引させセンサのベースラインの変動を測定した。湿度は静電容量式湿度計により測定した。なお、温度は一定(23℃)の条件で行った。

エ 現場臭気の臭気濃度とセンサ指示値との関係

悪臭発生源で臭気を測定する場合、どの程度の臭気濃度の範囲がニオイセンサで測定可能かを把握しておくこ

とは重要である。また、ニオイセンサは臭質が変わると指示値の比較が困難であるといわれている⁹⁾が、業種別に対応可能かどうか、また臭質が変わるとどの程度指示値がずれるのかを検討するため、数種類の業種別臭気を幅広い臭気濃度範囲で作成し、センサ指示値との関係を調べた。

現場臭気は、実際の工場で採取したものと、実験室で溶剤等を揮発させたものを使用した。使用臭気は、メチルエチルケトン(MEK)等を含む印刷用溶剤臭、キシレン等を含む金属塗装用溶剤臭およびその焼付け乾燥臭、シクロヘキサノン等を含むスクリーン印刷用溶剤臭、オフセット印刷臭、下水処理臭、ドライクリーニング用石油系溶剤臭、ラーメン臭である。

臭気は原臭を3倍系列で数段階に希釈してニオイセンサにより測定した。臭気濃度は原臭について三点比較式臭袋法で測定し、希釈した試料については希釈倍数より臭気濃度を算出した。

オ 臭気成分とセンサ指示値との関係

ひとつの印刷工場の排ガスを、期間において2回採取し、ニオイセンサにより2回測定した。この印刷工場は排出口が複数あり、各排出口から排ガスをポリエステルバッグに採取した。臭気は実験室で段階的に希釈し、ニオイセンサで測定した。臭気成分の組成は、キャピラリーガスクロマトグラフィーにより分析した。

3 結果及び考察

(1) 再現性及び応答速度

表2に、繰り返し分析の変動係数と、90%応答時間を示した。半導体センサ、二分子膜センサとも再現性は変動係数で2%程度と良好であったが、応答速度については問題があると考えられた。すなわち、90%応答時間が数分間であり、悪臭発生現場で数秒おきにくる臭気の

表2 再現性と応答速度

	センサA	センサB	センサE
使用臭気	m-キシレン10ppm	m-キシレン10ppm	m-キシレン1000ppm
再現性			
変動係数	2.2%	2.1%	2.3%
応答速度			
90%応答時間(消臭)	3分	2.5分	6分
90%回復時間(消臭)	9分	8分	10.5分

ピークをとらえるのは難しいと考えられる。このことから、ニオイセンサを用いた測定では、連続測定よりもバグ採取の方が有効であるといえる。

(2) 単一臭気の濃度とセンサ指示値との関係

ア 半導体ニオイセンサ

半導体ニオイセンサで単一臭気を段階的に希釈し測定

した結果を図1に示した。濃度とセンサ指示値との関係は、センサA, C, Dについては両対数グラフで直線になる傾向にあった。センサBについては、センサ指示値が500以上になると両対数グラフでは頭打ちになるが、片対数グラフにプロットすると直線になる傾向にあった。

センサの感度は物質によって異なり、センサA, B,

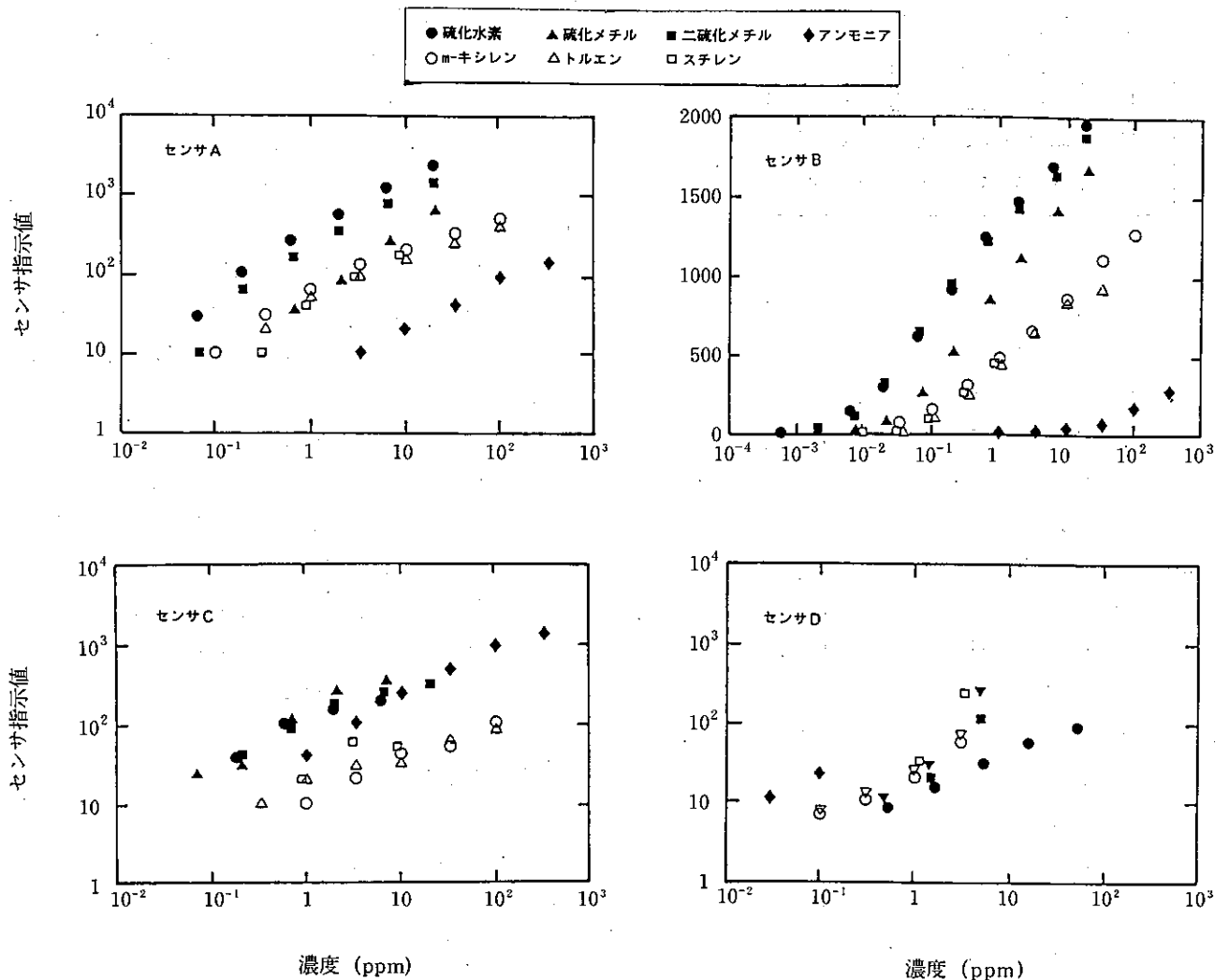


図1 臭気物質濃度とセンサ指示値との関係 (半導体センサ)

Dについては、S系臭気、有機溶剤、アンモニアの順に感度がよかった。アンモニア臭用であるセンサCはアンモニアに高感度であることが認められた。

センサのおおよその検出限界を表3に示した。全体的に感度が高いのはセンサBで検出限界は、嗅覚閾値と同程度もしくはそれ以下であった。汎用タイプのセンサAは有機溶剤系臭気の検出限界が比較的低濃度であった。アンモニア用のセンサCはアンモニアについては感度が

最も高く、その検出限界は嗅覚閾値よりも低かった。汎用型のセンサDは全体的に感度が低かった。

以上のことから、半導体センサでは、センサのタイプを選べば、人間の嗅覚と同程度の感度を有しており、悪臭現場での測定が可能であるといえる。

次に、表3より嗅覚閾値とセンサの検出限界の関係をみると、必ずしも良好には対応していない。例えば、トルエンはm-キシレンより閾値は10倍高いが、センサの

検出限界はほとんど同じであった。すなわち、混合臭の場合、センサに高感度であり、そのため指示値に大きく影響する物質が、必ずしも臭気の強い物質とは限らないことに注意する必要がある。

イ 二分子膜センサ

表3 半導体センサの臭気物質に対する検出限界 (ppm)

	嗅覚閾値 ¹⁾	A	B	C	D
硫化水素	0.00041	0.03	0.0006	0.1	0.2
硫化メチル	0.003	0.2	0.005	0.1	2
二硫化メチル	0.0022	0.07	0.0005	0.1	2
アンモニア	1.5	4	1	0.4	10
トルエン	0.33	0.2	0.02	1	3
α-キシレン	0.041	0.1	0.01	4	2
スチレン	0.035	0.3	0.01	1	5

ここで用いたセンサは4種類あるが、半導体センサと比較すると、アンモニア用センサを除いてかなり感度が低かった。すなわち、センサE, F, Gは、S系臭気に対しては、20 ppmの濃度では検出できなかった。また、有機溶剤臭については、数十ppm以上の濃度でないと検出できなかった。

アンモニア用のセンサHは、アンモニアに対しては高感度であり、アンモニア用半導体センサと同程度の感度を有していた。図2にアンモニア濃度とセンサ指示値との関係を示したように、両対数グラフで直線関係が得ら

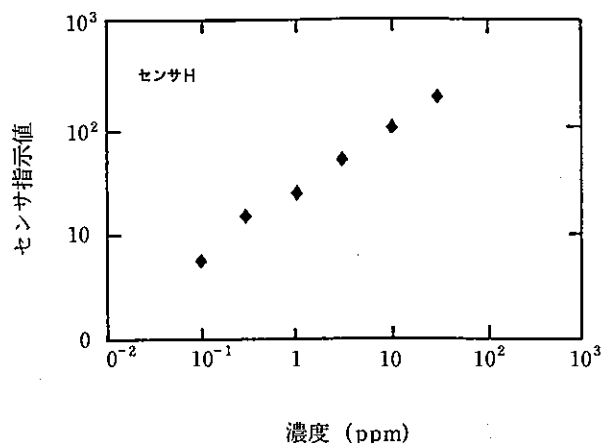


図2 アンモニア濃度とセンサ指示値との関係 (二分子膜センサH)

れた。

(3) 湿度変化によるベースラインの変動

ア 半導体センサ

測定結果を図3に示した。湿度は20%から90%程度まで変化させ、4回繰り返して行った。湿度の影響を最も受

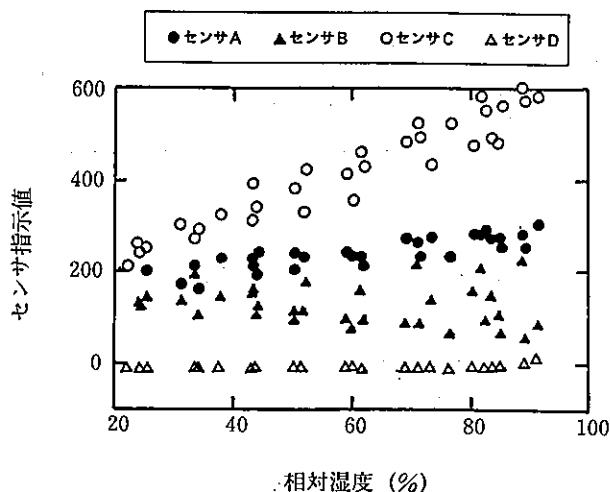


図3 湿度変化によるベースラインの変動 (半導体センサ)

けたのはアンモニア臭用のセンサCであり、センサ指示値は湿度1%変化すると約5上昇した。この場合、湿度1%の変化によるベースラインの変動はフルスケールの0.25%程度であった。センサAは湿度1%変化で指示値は約2上昇した。この場合、フルスケールの0.1%程度であった。センサBは指示値の上昇傾向は見られなかったが、湿度の上昇と共に、センサが不安定になり再現性が悪くなった。センサDは湿度の変化に対し、指示値はほとんど変動しなかった。

この結果から、特に臭気が低濃度の場合、センサによっては湿度の影響が現れると考えられる。

イ 二分子膜センサ

結果を図4に示した。センサE, G, Hはだいたい同じ傾向を示し、湿度の上昇と共にセンサ指示値も上昇し、特に高湿度側で顕著であった。センサFは湿度の影響を受けにくいことが特徴であり、実験の結果も他のセンサに比べると影響は小さかった。

二分子膜センサは臭気に対する感度が低いため、半導体センサ以上に湿度の影響を受けやすいといえる。

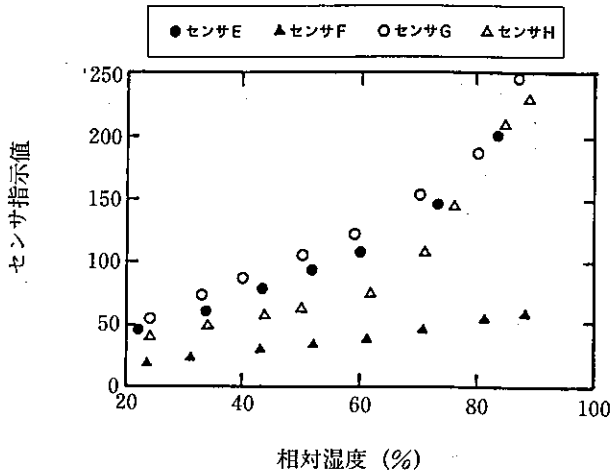


図4 湿度変化によるベースラインの変動(二分子膜センサ)

(4) 現場臭気の臭気濃度とセンサ指示値との関係
ア 半導体センサ

図5に現場臭気の臭気濃度とセンサ指示値との関係を示した。図には半導体センサ4機種のうち代表的なものとしてセンサAの結果のみ示した。この図より、ニオイセンサによりどの程度の臭気濃度の臭気が測定可能かが分かる。測定範囲は臭質によりかなり異なっていたが、今回用いた臭気では、臭気濃度10あれば測定可能であるといえる。測定範囲の上限は臭気濃度100~10000程度であり臭質により異なった。センサBも臭気濃度が10あればほとんどの場合測定できた。センサC、Dは感度が低く、臭気濃度10以下のものはほとんど測定できなかった。センサCは安定性が悪く、センサDの測定範囲は臭気濃度でおおよそ数十~数万であった。

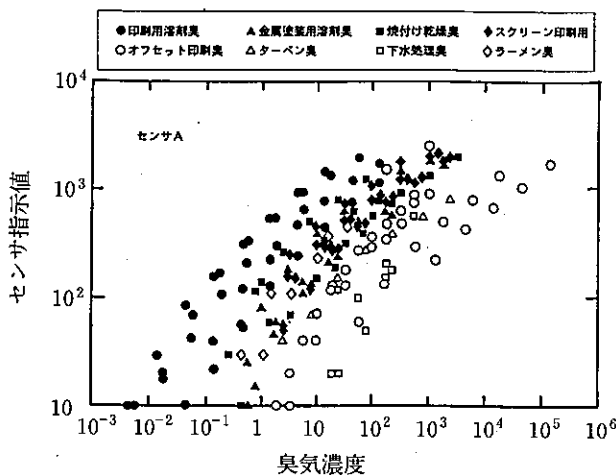


図5 現場臭気の臭気濃度とセンサ指示値との関係 (センサA)

臭質による感度の違いは、どのセンサも傾向は同じであった。すなわち、溶剤臭には感度が高く、オフセット印刷臭や下水処理臭に対しては感度が低かった。また、同じ業種の臭気でもばらつきがあり、臭気成分の構成により感度が異なっていることが、この図からも示唆された。

イ 二分子膜センサ

図6にセンサEについての結果を示した。二分子膜センサは半導体センサに比べ、感度が低く、臭気濃度で数100以上でないと、測定は難しかった。

また一方、臭気濃度が高い試料は応答速度が遅いため、センサ指示値は5分程度では一定にならなかった。

センサFは感度的にはセンサAと同程度であった。センサGは感度的には最も高かったが、応答速度、安定性の面では劣っていた。

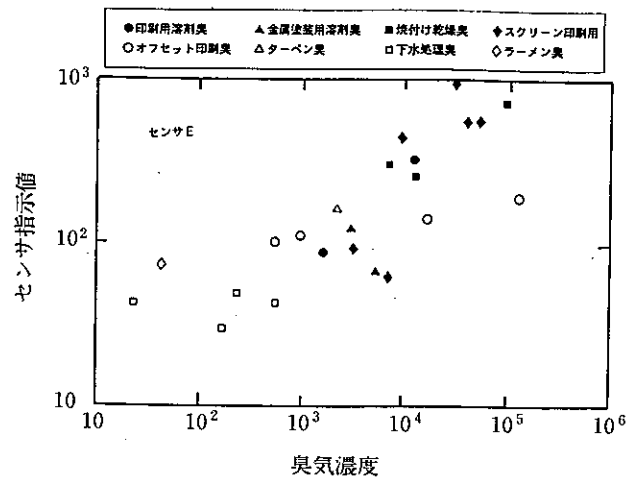


図6 現場臭気の臭気濃度とセンサ指示値との関係 (センサE)

臭質による感度の違いは今回の実験では明確に認められなかったが、アンモニアに選択性をもつセンサHは下水処理臭に対して比較的感度が高かった。

(5) 臭気成分とセンサ指示値との関係

2つの排出口において、約半年間の間隔において排ガスを2回採取し、段階的に希釈しセンサAにより測定した結果を図7に示した。なお、2回目の採取時には、排出口において直接排ガスの測定を試みたが、臭気の濃度が高く、センサの測定範囲を超えてしまった。

図7をみると、同じ工場の排ガスでも、センサの応答はかなり異なっていたことが分かる。同じ臭気濃度でも

センサ指示値は6倍程度も異なる場合があることが分かった。

また、排出口1の結果は、ほぼ一致しているが、排出口2の結果は1回目と2回目とでかなり異なっており、同じ臭気濃度でもセンサ指示値はおよそ2倍異なっていた。

これらのことは臭気成分の組成が異なっているためと考えられる。そこで表4に排ガスの成分分析結果を示した。排出口1の排ガス中臭気成分の組成は1回目と2回目ではほとんど変わっていなかった。それに対し、排出口2の組成はかなり変わっており、2回目はTHCが約10倍になっているがアセトン濃度は逆に低くなっていた。このことから、臭気濃度に対するセンサ指示値のずれは成分の組成にかなり影響されることが考えられる。

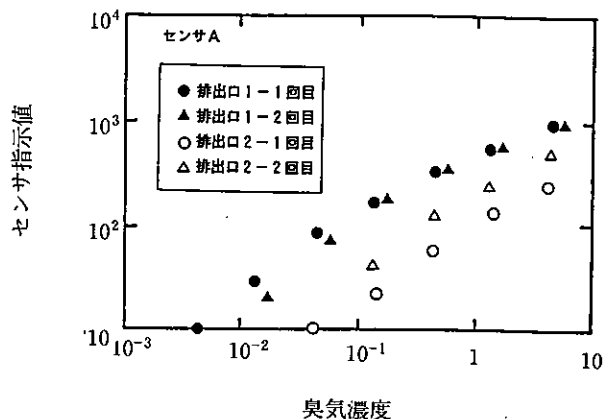


図7 印刷工場排ガスの測定結果 (センサA)

表4 印刷工場排ガス分析結果 (ppm)

排出口	採取	アセトン	MEK	n-ブチルアルコール	トルエン	キシレン	THC
No. 1	1回目	766	1330	ND	103	9.3	14500
	2回目	1210	1630	183	206	15	16500
No. 2	1回目	258	220	263	169	ND	4200
	2回目	177	1640	2020	1060	18	38000

参考文献

- 1) 藤嶋謙一、河野稔：ニオイセンサによる河川臭気の連続測定結果について、大気汚染学会悪臭部会講演要旨 (1993)。
- 2) 岡田誠之、武藤暢夫：臭気センサーを用いた水中溶存揮発性物質の測定、第7回臭気学会発表要旨集、p. 36~37 (1994)。
- 3) 増田淳二、福山丈二：臭気センサーによる発生源臭気の測定例、第5回臭気学会発表要旨集、p.16~17 (1992)。
- 4) 増田淳二、福山丈二：臭気センサーによる臭気の評価法、第6回臭気学会発表要旨集、p.10~11(1993)。
- 5) 房家正博ら：においセンサーの比較試験、静岡県衛生環境センター報告、34、p.93~97 (1991)。
- 6) 房家正博ら：においセンサーの現地試験、静岡県衛生環境センター報告、35、p.113~118 (1992)。
- 7) 臭気対策研究協会：平成3年度環境庁委託業務結果報告書、悪臭防止対策検討調査 (臭気センサーによる悪臭測定法検討調査) (1992)。
- 8) 臭気対策研究協会：平成4年度環境庁委託業務結果報告書、悪臭防止対策検討調査 (臭気センサーによる悪臭測定法検討調査) (1993)。
- 9) 臭気対策研究協会：平成5年度環境庁委託業務結果報告書、悪臭防止対策検討調査 (臭気センサーによる悪臭測定法検討調査) (1994)。
- 10) 永田好男、竹内教文：三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果、日本環境衛生センター所報、17、p.77~89(1990)。