

ニオイセンサの評価に関する研究 (第2報)

上野 広行 辰市 祐久 大岩川 由有子

要 旨

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検討として、半導体センサ及び二分子膜センサを用い、共存無臭成分の影響、混合臭気の臭気成分組成とセンサ指示値との関係、異なる測定機関でのデータのばらつきについて実験を行った。これらの結果から、ニオイセンサを使用するうえでの注意点についてまとめた。

Examination of Odor Sensors (II)

Hiroyuki Ueno, Sukehisa Tatsuchi and Yuko Oiwakawa

Summary

Several odor sensors using semiconductor or synthetic lipid membranes have been examined to evaluate their applicability for offensive odor problems. Effect of odorless compounds, relationship between composition of odorants and indicated value, and reproducibility of the sensors in two laboratories were tested. Information about using odor sensors based on their results is presented.

1 はじめに

前報¹⁾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。本報では、これに引き続き、実際の現場臭気を測定する際に重要となる、共存成分の影響、混合臭気の臭気成分組成とセンサ指示値との関係等について実験を行った。また、二つの測定機関間での測定結果のばらつきについても検討した。

2 実験

(1) 使用機種及び測定方法

使用機種(表1)及び測定方法は前報と同じであるが、二分子膜センサは感度的にかなり劣っていたため、今回は半導体センサの結果を中心に報告する。測定方法については、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。試料は原臭が特にうすいものでない限り、活性炭を通した空気中で原臭をポリエステル製バッグ内に希釈して調整した。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

(2) 評価方法

ア 単一臭気の濃度とセンサ指示値との関係

混合臭気を測定するうえでは、より多くの臭気成分に対する感度を調べておくことは重要である。そこで今回は、前報で調べた7種の悪臭物質の他、新たにメチルメルカプタン、酢酸エチル、MIBK、MEK、n-ブチルアルコール、アセトン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドの9物質を追加した。

イ 共存無臭成分の影響

水分がニオイセンサのベースラインを上昇させることは前報で報告した。しかし、湿度の変化により臭気物質に対する感度がどの程度変化するかは明らかではない。また、水分以外の無臭物質の影響も不明である。そこで通常排ガス中に含まれる可能性のある無臭成分がセンサの感度に与える影響について検討した。

ウ 臭気成分とセンサ指示値との関係

前報では、印刷工場の排ガスを測定し、臭気濃度に対するセンサ指示値のずれは臭気成分の組成にかなり影響される可能性を示した。ここでは、臭気成分の閏希釈倍数と各成分に対するセンサの感度からさらに検討を加えた。

エ 測定機関による測定値のばらつき

センサの再現性については、前報でも良好な結果を得ている。しかし、測定機関が異なった場合や同機種間で

表2 半導体センサの臭気物質に対する検出限界 (ppm)

	嗅覚閾値*	A	B	C	D
		汎用	S系用	NH ₃ 用	汎用
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
メチルメルカプタン	0.000070	0.01	0.0001	0.04	>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
m-キシレン	0.041	0.1	0.01	4	2
スチレン	0.035	0.3	0.01	1	5
酢酸エチル	0.87	0.03	0.002	2	50
MIBK	0.17	0.02	0.002	7	20
MEK	0.44	0.02	0.002	10	3
n-ブチルアルコール	0.038	0.02	0.006	0.5	3
アセトン	42	0.03	0.004	1	3
アセトアルデヒド	0.0015	0.03	0.002	0.3	10
プロピオンアルデヒド	0.0010	0.02	0.0005	0.3	2
n-ブチルアルデヒド	0.00067	0.01	0.0005	0.3	2

*永田ら²⁾ (1990)

の指示値の再現性については、検討された例はない。ニオイセンサは簡便な使用方法が大きなメリットであり、誰が測定しても同じ値が得られなければならない。そこで同一の試料を同一機種のセンサを所有する2つの機関で測定し、その結果を比較した。

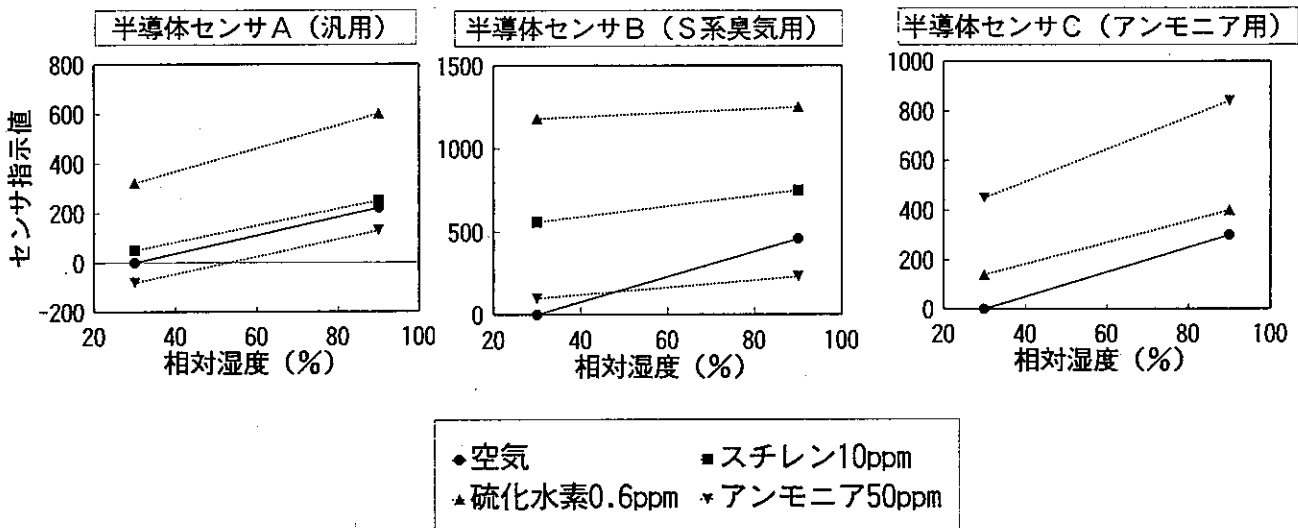


図1 湿度変化による指示値の変化

3 結果及び考察

(1) 単一臭気の濃度とセンサ指示値との関係

半導体センサについて単一臭気の濃度を変えて測定し、およそのセンサの検出限界を求めた結果を表2に示す。硫黄系臭気についてみると、嗅覚閾値の低い成分は検出限界も小さくなる傾向にあり、センサの感度は比較的人間の嗅覚に対応していることが分かる。これに対し、有機溶剤臭については、嗅覚閾値と検出限界は必ずしも良好に対応していない。特に、実際に使用されることの多いアセトンは閾値が高いにもかかわらず、センサの感度は他の成分と同程度であり、特に注意が必要である。

(2) 共存無臭成分の影響

図1に、湿度条件を変化させたときの標準ガスに対する指示値の変化を示す。この図より、センサA及びセンサCでは、湿度変化のみによるベースラインの変動が、臭気成分を測定する際にそのままプラスされるように見える。これに対し、センサBでは、湿度変化によるベースラインの変動は、臭気成分の測定値にそれほど影響しないことが分かる。これは、センサBが、ベースライン付近では感度が高いが、ある程度指示値がふれると感度が落ちてくるためである。センサの湿度補正を行う場合には、このようにセンサの特性により湿度影響が異なることに注意する必要がある。

表3に、通常の臭気物質以外で共存する可能性のある物質をセンサに吸引させ、指示値の変化を測定した結果

表3 各種ガスのセンサへの影響

センサ	A	B	C	D	E
CO 60ppm	130	20	-	-	-
NO 4ppm	-160	-160	-	-	-
CH ₄ 30ppm	-	不安定	140	-	-
O ₂ 11%	120	不安定	-240	-	-50

- : 影響なし

を示す。特にNO、O₂は影響が大きく、燃焼ガスを測定する場合には注意が必要である。センサD及びセンサEは影響が少ないが、これはセンサの感度自体が低いこともあると考えられる。

(3) 臭気成分とセンサ指示値との関係

混合臭気の臭気成分とセンサ指示値との関係を検討するため、印刷工場排ガスの2つの試料を測定した結果を表4に示す。表4では、臭気の主成分を推定するため、各臭気成分の物質濃度と嗅覚閾値から閾希釈倍数を算出した。これより臭気の主成分はどちらの試料もn-ブチルアルコールと考えられる。また、センサ指示値に最も寄与する成分を推定するため、各成分の検量線から各成分が単一で存在したときに示すであろうセンサ指示値を求めた。これよりセンサ指示値に最も寄与している成分は、センサAの場合、No.1の試料ではMEK、No.2の試料ではn-ブチルアルコールと推定される。センサBの場合にはどちらの試料もMEKである。このように、センサ指示値に最も寄与する物質が必ずしも臭気の主成分とは限らない。

表4 印刷工場排ガス測定結果

	排出口 No.	アセトン	MEK	n-ブチル 743-8	トルエン	キシレン	工場排ガス
臭気物質濃度 (ppm)	1	12	16	1.8	2.1	0.15	
	2	1.8	16	20	11	0.18	
閾希釈倍数	1	0	37	48	6	4	
	2	0	37	532	32	4	
検量線より求めた センサ指示値 半導体センサA	1	1390	1710	700	60	20	センサ指示値 1300
	2	470	1710	2740	140	20	1680
検量線より求めた センサ指示値 半導体センサB	1	1370	1670	930	570	220	センサ指示値 1690
	2	1000	1670	1390	810	250	1740

また、実際のセンサ指示値は、最大寄与成分が単独で存在した場合とそれほど変わらなかった。この結果から、ニオイセンサの指示値はセンサに最も感度の高い物質の濃度に大きく依存し、濃度の低い物質の影響はあまりないと考えられる。

(4) 測定機関による測定値のばらつき

実際の工場ではほぼ同時に試料を採取し、当研究所と新宿区で同じ機種を用いて測定した結果を図2に示す。比較結果としては、かなりばらついたものであった。ばらつきの要因としては、試料自体の濃度の違い、ゼロ調整

等測定方法の違い、センサの感度の機種間の違い等が考えられる。この場合、試料はほぼ同時に採取しておりそれほど大きく濃度が異なるとは考えにくい。また、比較結果はばらつきは大きいものの、その相関関係の傾きはほぼ1で対応しており、センサそのものの感度もそれほど異なっていないと考えられる。測定方法については、どちらも活性炭を通した空気ですゼロ調整、希釈を行い、試料はポリエステル製バッグに調整している。実際の測定の実験から最も問題になると考えられるのは、高濃度の臭気を測定した後、ベースラインに復帰するまでの時間が遅いことである。すなわち、試料を連続して測定するには指示値がベースラインまで戻ったかどうかわからなくなることがある。その結果、ベースラインの取り方により測定値が大きく異なる可能性があり、これがばらつきの原因ではないかと思われる。

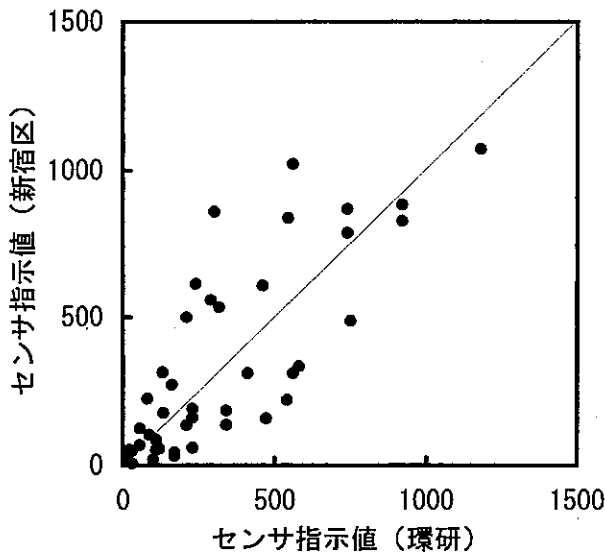


図2 異なる測定機関による測定結果の比較 (センサA)

4 まとめ

以上の結果から、ニオイセンサの活用にあたってはその特徴を理解しなければ、何を測定しているかわからなくなる恐れがある。また、センサの操作自体は非常に簡便であるが、試料の取り扱い等に注意しなければ、大きな誤差を生じる可能性がある。実用上は以下のような注意が必要である。

(1) 校正方法

ゼロ調整は活性炭を通した空気で行うのが望ましい。室内空気や屋外空気ではかなり変動する場合がある。いわゆるスパン調整は調整つまみもなく行うことはできない。したがって、使用の際には標準ガスを用いて感度のチェックをする程度であろう。

センサ指示値から臭気の程度を判断できるようにするためには、臭気濃度等の感覚量を対応させる方法がある。臭気濃度との対応については臭気成分組成が大きく変わらなければ、あらかじめ検量線を引き、センサ指示値から臭気濃度を推定することは可能である。しかし、センサの直線性は良好でないため、必ず多点検量線にする必要がある。

(2) 測定方法

測定方法はバッグに採取した試料を測定する方法と、現場で直接測定する方法がある。発生源臭気のように高濃度の場合は、ベースラインに復帰する時間が長いこと、オーバーレンジになる可能性が高いことからバッグに採取した試料を適宜希釈し測定した方がよい。バッグに試料を希釈することにより、湿度影響も除くことができる。

現場で直接測定する場合は、高感度なセンサほど指示値がふらつき安定した指示値が得られないこと、また温度、湿度の影響に注意しなければならないことが問題である。しかし、連続測定によりおよその傾向を知るためには、他に臭気の連続測定方法がない現在、非常に有効な手段と考えられる。ただし、応答速度の遅さから、秒単位で変化する臭気には追従できない。

(3) 実際の活用方法

ニオイセンサは臭気成分組成が大きく変わらない範囲であれば、有効に使用できる。すなわち、各発生源における臭気の管理、脱臭装置の性能監視等である。

悪臭行政において最も利用価値が高いのは、手間のかかる嗅覚測定法によらず、臭気濃度を把握できることであろう。しかし、このためには測定する発生源ごとに、あらかじめ臭気濃度と指示値の関係をおさえておかなければならない。業種別に検量線をつくり一般化する試みも考えられるが、同じ業種でも臭気成分組成が異なることが多く、今のところ難しいと考えられる。

ニオイセンサは以上のような問題点を持っているが、簡便性、連続測定の可能性など、大きな利点も持っている。今後、応答速度の改善や、更にすぐれたセンサが開発されることを望みたい。

参考文献

- 1) 上野広行ら：ニオイセンサの評価に関する研究、東京都環境科学研究所年報，1994，p134～139.
- 2) 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，p77～89(1990).