

悪臭センサーの開発に関する基礎的研究

内 山 晴 夫*・十文字 正 憲**

Fundamental Study on Development of Rank Odor Sensors

Haruo UCHIYAMA, Masanori JYUMONJI

Abstract

Rank odor generated from the livestock excretions treatment facilities is becoming a social problem recently. We have succeeded in decreasing rank odor emitted from excretions of pigs or chickens by using an electrostatic fog-liquefier, which has been developed for Yamase fog dissipation in our laboratory.

This paper presents development of rank odor sensors using a quartz crystal. Response of five kinds of sensing films deposited on quartz crystals are measured. It is found that phosphatidylcholine, for example, is most sensitive for ammonia and diethylene glycol succinate is for trimethylamine.

Key words: Rank odor sensor, Quartz, Sensor

1. はじめに

家畜の糞尿処理場より発生する悪臭が新たな環境汚染問題として浮上してきている。人工の増加に伴い住宅地が郊外へと進出し、養鶏や養豚等の畜産関連施設の近くにも住宅建設が行われるようになってきたからである。

我々は、これまでに、実際の家畜糞尿処理施設において静電式ネットを用いた悪臭対策の実験を行い、悪臭除去の効果を十分確認している¹⁾。しかしながら、アンモニア等の悪臭成分がどの程度発生しているかをリアルタイムで定量評価するに至っていない。においの成分を嗅ぎ分けて識別できるセンサーが開発されていないからである。本研究の目的は、このような悪臭成分を識別するための“においセンサー”を開発することにある。すなわち、開発したセンサーを糞尿処理場近辺に配置することにより、現在

実用化を目指して進めている静電式ネットの自動運転を可能とし、処理場周辺における環境問題の解決を図ろうとするものである。本文は、その第一歩として、糞尿処理場からの悪臭を対象とした“においセンサー”開発に関する基礎的実験につき述べたものである。

2. 水晶振動子“においセンサー”の動作原理

水晶振動子“においセンサー”の構造を Fig. 1 に示す。市販の AT カット水晶振動子の電極表面に、においを吸着させるための膜材料を塗布したものである。AT カット振動子を用いた

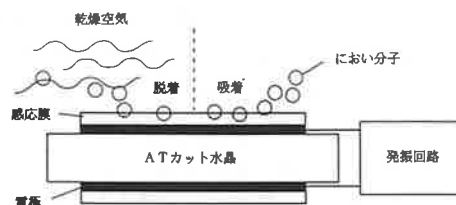


Fig. 1 水晶振動子“においセンサー”の構造

平成 8 年 12 月 10 日受理

* 八戸工業大学 エネルギー工学科 助教授

** 八戸工業大学 電気工学科 教授

のは、他のカットと比較して温度特性に優れており、安定したセンサ応答が得られるからである。

AT カット水晶振動子の共振振動形態は、厚みすべり振動であり、基本周波数 F は次式で表わされる。

$$F = V/2d \quad (1)$$

ただし、 V ：厚さ方向のバルク波の速度

d ：水晶振動子の厚さ

この水晶振動子の電極に感応膜を塗布すると、質量負荷効果変化²⁾により水晶振動子の共振周波数が変化する。この周波数変化量 ΔF_f は次式で表わされ、その量は膜物質を変えなければ感応膜の厚さに比例することになる。

$$\Delta F_f = \Delta M_f F^2 / N \rho A \quad (2)$$

ただし、 ΔM_f ：電極上に塗布した膜物質の質量

ρ ：水晶の密度

A ：電極面積

N ：周波数定数

また、においガス分子がこの感応膜物質に吸着しても、質量負荷が増すので水晶振動子の共振周波数が変化（減少）する。従って、感応膜を塗布した水晶振動子の共振周波数変化を検出すれば、においの検出が可能となる。このときの周波数変化 ΔF_g は次式で表わされる。

$$\Delta F_g = -\Delta M_g F^2 / N \rho A \quad (3)$$

ただし、 ΔM_g ：膜に吸着したにおい物質の質量

この周波数変化はナノグラム程度の質量変化に相当するので、非常に敏感なセンサーを実現できることになる。また、感応膜に吸着したにおい分子は、乾燥空気に触れると感応膜から脱着するので、センサの共振周波数は元に戻る。よって、再現性の良い測定が繰り返し可能である。一方、センサの応答は、使用する感応膜とにおいの種類に大きく依存し、しかも、感応膜

は複数のにおいに応答し、ある特定のにおいだけに応答するというわけではない。従って、においを特定するには、複数のセンサ応答を解析する必要があるので、感応膜と個々のにおい成分との応答関係をあらかじめ調べておく必要がある。

3. 実験方法

3.1 水晶振動子においセンサーの試作

Fig. 1 に示す水晶振動子(AT カット、共振周波数約 10 MHz)においセンサーは、アセトンで超音波洗浄した後、クロロホルムで希釈した感応膜をキャスト法（感応膜材料を溶かした溶液をマイクロシリンジにより振動子電極上に滴下する方法）で電極表面の両面に塗布することにより試作した。

実験で使用した膜材料は五種類である。すなわち、コレステロール(CH：和光純薬工業)、スフィンゴミエリン(SM：フナコシ薬品)およびホスファチジルコリン(PC：和光純薬工業)という三種類の脂質膜と、こはく酸ジエチレングリコール(和光純薬工業)およびエチルセルロース(和光純薬工業)という二種類のガスクロマトグラフィ用固定相膜である。膜材料は全てクロロホルムの 99% 溶液で希釈した。そのときの希釈方法および希釈した感応膜のキャスト量と ΔF_f (膜を塗布する前後の共振周波数の差) との関係を表 1 に示す。

Fig. 2 は試作した水晶発振回路である。

3.2 実験装置・方法の概略

測定装置を Fig. 3 に示す。まず、パイトン栓に取りつけたリード線にセンサを取り付け、これを密閉容器（容積 1 l のフラスコ）内に設置する。密閉容器内の温度は恒温水槽を用いて所定の温度（30℃）に保つ。測定に先立って、乾燥空気を約一時間通気して容器内の不純物・水分を取り除き、センサの共振周波数が安定するのを待つ。次に、テフロンチューブを通してにお

Table 1 感応膜の希釈方法とキャスト量による共振周波数の減少量

アンモニア

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2072
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	8297
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4694
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	5968
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5403

硫化水素

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2196
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	8928
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4796
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	6329
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5516

二硫化メチル

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2129
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	9109
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4779
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	6270
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5485

トリメチルアミン

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2075
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	8437
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4647
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	6051
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5401

ジメチルアミン

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2082
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	8562
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4590
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	5987
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5415

硫化ジメチル

膜材料	膜材料の量	クロロホルム	キャスト量	ΔF_f
コレステロール	100 (mg)	100 (ml)	12 (μ l)	2161
スフィンゴミエリン	100 (mg)	120 (ml)	2 (μ l)	8905
ホスファチジルコリン	250 (mg)	50 (ml)	2 (μ l)	4518
こはく酸ジエチレングリコール	500 (mg)	40 (ml)	2 (μ l)	5960
エチルセルロース	100 (mg)	210 (ml)	4 (μ l)	5960

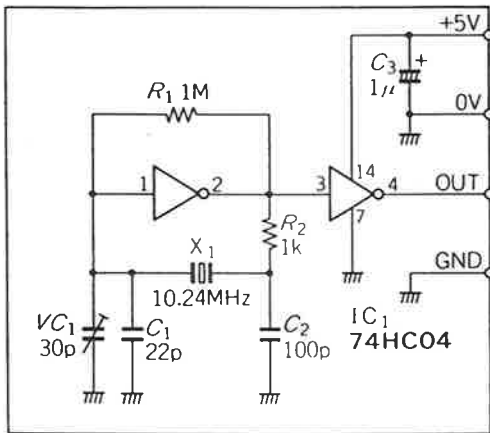


Fig. 2 試作した水晶発振回路

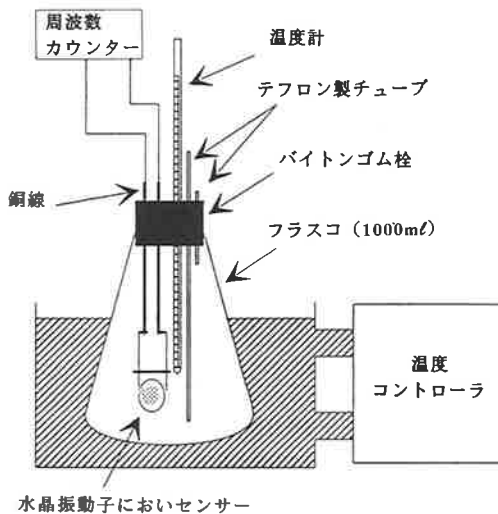


Fig. 3 実験装置の概略

い物質（液体）をマイクロシリッジにより 10 μ l 注入する。におい物質が完全に気化すると、モニタしている共振周波数の値が安定するので、そのときの周波数を記録する。におい濃度を上げるには、さらに 10 μ l におい物質を注入する。この操作を繰り返して飽和ガス濃度近くまで測定する。

3.3 実験に使用したにおい物質

下水処理場やし尿処理場等で脱臭対象となる主要な悪臭成分は、通常 Table 2 に示すアンモニアからトリメチルアミンまでの六成分で、これらの成分を脱臭すればその目的が果たせることが多いと言われている。そこで本研究では、これらのにおい物質に対する Table 1 の感応膜の特性を測定することにした。しかしながら、メチルメルカプタンおよび硫化メチルの試薬を入手することができなかった。

実際の家畜糞尿処理施設においては、ジメチルアミンも悪臭成分となっている³⁾ので、このにおい成分を追加した。また、硫化ジメチルを

Table 2 実験に使用した悪臭成分とその原液濃度

物質名	濃度 (%)
アンモニア	25
硫化水素	30
メチルメルカプタン	
硫化メチル	
二硫化メチル	100
トリメチルアミン	30
ジメチルアミン	50
硫化ジメチル	100

入手することができたので、硫化メチルのかわりに実験項目に加えた。Table 2 に示す物質濃度は購入した試薬の濃度である。ただし、硫化水素は、粉末を加熱したとき発生するガスを水に溶かして飽和溶液とした自作のものである。いずれの試薬も希釈せずに原液を使用した。マイクロシリンジによるこのときの注入量より、におい濃度を次式により算出した。

$$C = (22.4 \cdot \rho \cdot T \cdot V_s / 273 \cdot M \cdot V) \times 10^3 \quad (4)$$

ただし、 C ：におい物質の濃度 (ppm)

ρ ：におい物質の密度 (g/ml)

T ：測定温度 (°K)

V_s ：におい物質の量 (μ l)

M ：におい物質の分子量

V ：容器の容積 (l)

Table 2 の試薬を 10 μ l だけ容器に注入したときにおい濃度を Table 3 に示す。

Table 3 10 μ l 当たりの悪臭濃度

物質名	10 μ l
アンモニア (ppm)	14290
硫化水素 (ppm)	7150
二硫化メチル (ppm)	2760
トリメチルアミン (ppm)	3980
ジメチルアミン (ppm)	5320
硫化ジメチル (ppm)	3340

4. 実験結果

まず、感応膜の塗布量とセンサの共振周波数との関係を調べる基礎実験を行った。感応膜にスフィンゴミエリンを使用した場合のトリメチルアミン (濃度 3,980 ppm) に対する ΔF_g の測定結果を Fig. 4 に示す。 ΔF_f は感応膜の膜厚に相当するので、センサの応答は膜厚に比例して大きくなっていることがわかる。しかし、膜厚が厚すぎると水晶振動子の Q 値が低下するため、水晶発振回路が動作しなくなるので、あまり厚くできない。また、膜厚が厚くなれば膜へのおい分子の吸脱着に時間がかかることになり、センサ応答を速くするという点からもあまり膜厚を厚くすることはできない。

次に、クロロホルムで希釈した Table 1 の各感応膜を、 ΔF_f が約 5 kHz となるように水晶振動子に塗布した後、Table 4 に示す六種の悪臭に対するセンサ応答の変化を測定した。結果を Fig. 5 に示す。ただし、各センサの ΔF_f は完全

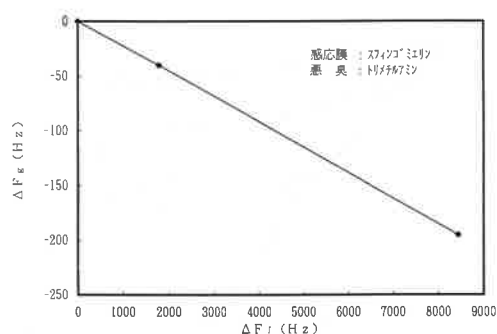
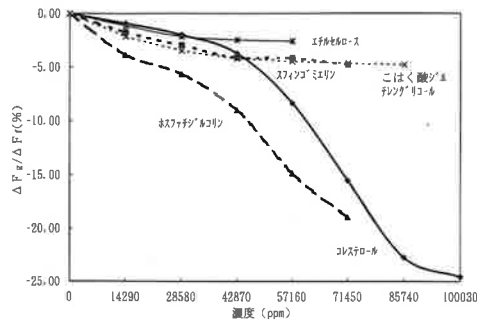


Fig. 4 ΔF とセンサ応答

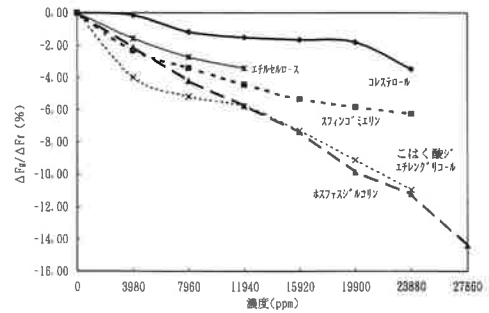
Table 4 におい成分に対する各センサの相対感度の比較

	アンモニア	硫化水素	二硫化メチル	トリメチルアミン	ジメチルアミン	硫化ジメチル
コレステロール	×	△	△	×	△	○
スフィンゴミエリン	△	△	○	△	△	×
ホスファチジルコリン	○	○	×	△	△	△
こはく酸ジェチレングリコール	△	△	×	○	○	×
エチルセルロース	×	×	△	△	×	×

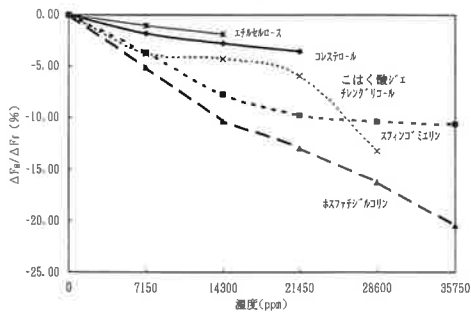
○ 高感度 △ 普通 × 低感度



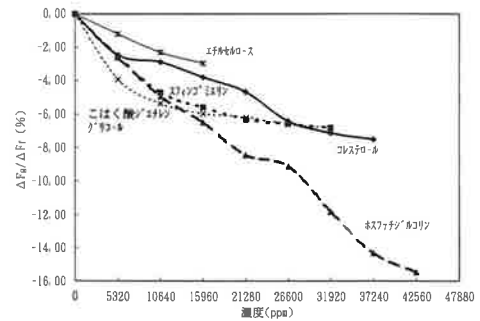
(a) アンモニア



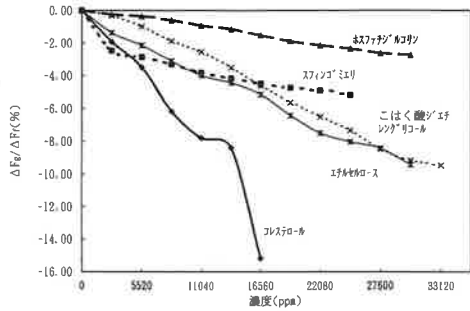
(d) トリメチルアミン



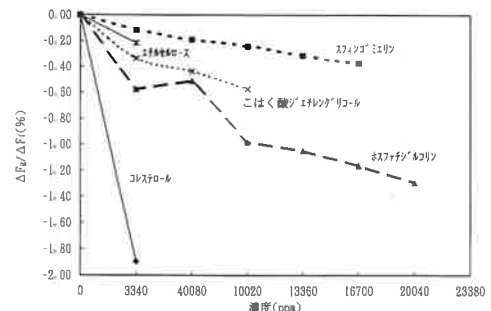
(b) 硫化水素



(e) ジメチルアミン



(c) 二硫化メチル



(f) 硫化ジメチル

Fig. 5 悪臭濃度とセンサ応答

に一致しないために、 ΔF_g を ΔF_f で規格化して示してある。この規格化により、感応膜のキャスト量に依存しないセンサ応答の比較が可能となる⁴⁾。この図よりわかるように、センサ応答は、二、三の例外を除いてにおい濃度に比例しており、同じ感応膜でもにおい成分ごとに異

なった特性を示している。

Fig. 6 は、各悪臭成分に対する感応膜の感度を示したものである。ここでいう感度とは、においが比較的低濃度のときの単位濃度当りのセンサ応答であり、Fig. 5 に示すセンサ特性の傾きである。特定のにおい成分に対してだけ感度

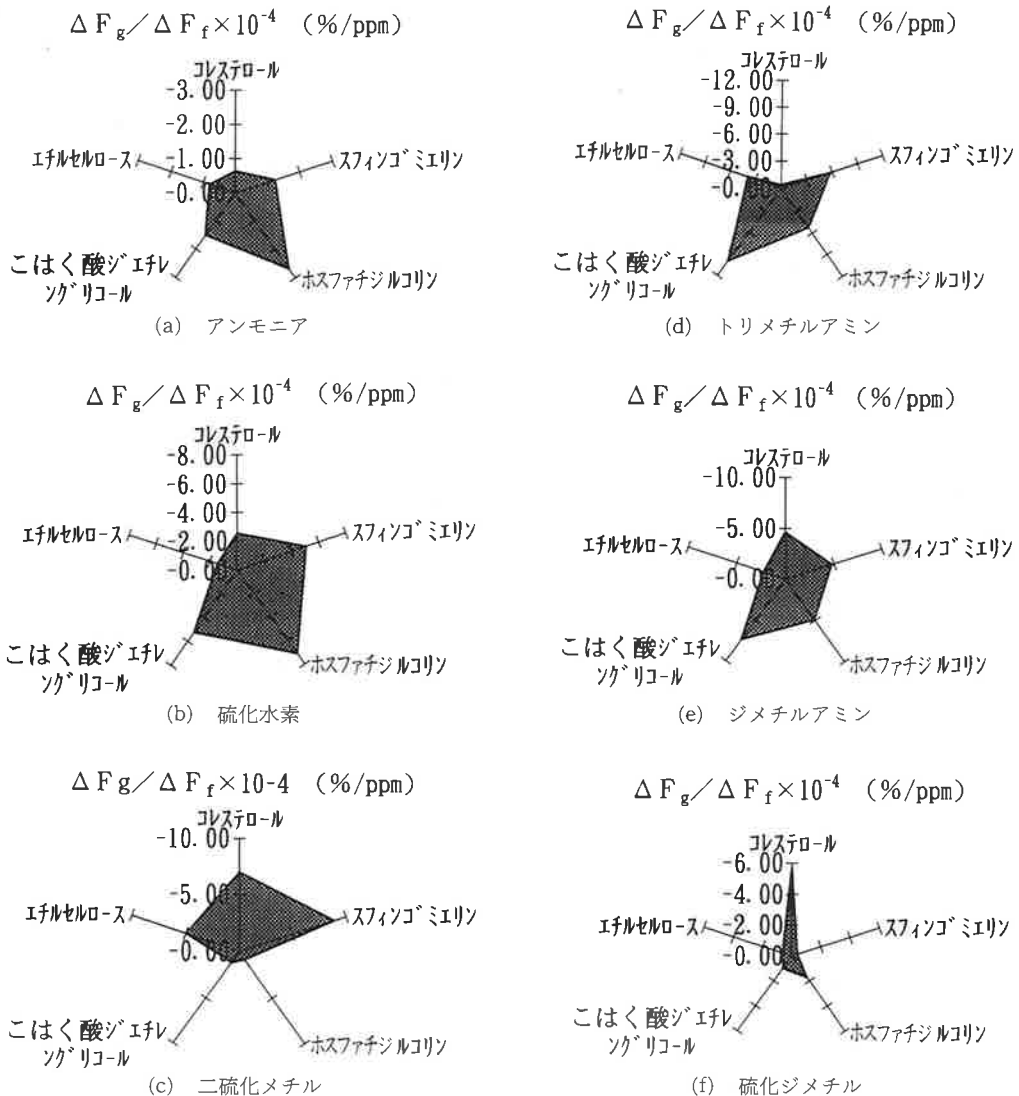


Fig. 6 におい成分に対する各センサの感度

が高いという感応膜は認められない。

これまで示したものは、単一のにおい成分に対するセンサ応答の測定結果であるが、現場では複数のにおい成分が混在している。このような場合を想定し、二種のにおい成分を異なる濃度で容器に注入した。Fig. 7 に示すセンサ応答は、におい成分が単独で存在するときの和となっており、感応膜へのにおい分子の吸着は、に

おい成分毎に独立して行われていることが確かめられた。

5. む す び

実験の結果、感応膜はにおい成分ごとに異なった感度を示し、中にはホスファチジルコリンのように複数のにおい成分に対して高感度な

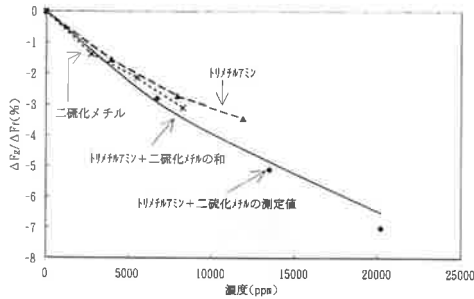


Fig. 7 単独臭および混合臭(トリメチルアミン+二硫化メチル)のセンサ応答

ものがあるということや、逆に、エチルセルロースのように硫化水素等に対して他のどの感応膜よりも低感度なものがあるということ、さらに、複数のにおい成分があるときは感応膜の応答はそれぞれのにおい成分の濃度の和になっている、というような基礎データを得ることができた。これらのことは、ある特定のにおい成分を検出するには複数のセンサを用いればよいということを示唆している。今後は、悪臭除去装置

の自動運転に適したセンサの構成法(例えば、マルチチャンネルにおいセンサ⁵⁾等)を検討する予定である。

謝 辞

本研究の一部は、本学の平成七年度特別助成費(特定研究)の補助を受けて行われた。また、実験に当たっては本学研究生の服部忠良君の協力をいただいた。関係者に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 十文字, 内山: 八戸工大紀要 **14** (1995) pp. 43-56
- 2) G. Sauerbrey: Z. Phys. **155** (1959) pp. 206-222
- 3) 松永, 江崎: 三菱電機技報 **67** (1993) pp. 133-138
- 4) 中本, 福田, 森泉: 信学論 **J74-C-11** (1991) pp. 450-457
- 5) 都甲 潔編著: 味覚センサ, 朝倉書店, 1993