

## 導電性高分子を用いたにおいセンサによるジェオスミン臭の識別

太田幸治、佐竹由花、木村さおり、花里善夫

三菱電機(株) 先端技術総合研究所

尼崎市塚口本町8-1-1

### 概要

32種類の導電性高分子アレイで構成されたにおいセンサを用いてかび臭の一つであるジェオスミンの識別の検討を行った。におい袋を用いた気液平衡法では識別下限濃度が100ppbであったが、試料を霧状にする方法(ネビュライザー法)、および、ページ&トラップ法を採用することにより100pptのジェオスミン水溶液の識別が可能であることがわかった。

### キーワード

かび臭、ジェオスミン、においセンサ、導電性高分子

#### 1. はじめに

水道水の異臭による被害の一つにかび臭がある。かび臭物質としてジェオスミンと2-メチルイソボルネオール(2-MIB)が知られており、水質基準を補完する目的で設定された快適水質項目での目標値は、両者ともに粉末活性炭処理では20ppt以下、粒状活性炭等恒久施設では10ppt以下となっている。かび臭の検出は、現在、官能試験ならびにページ&トラップGC/MS法で実施されているが、これらは自動連続監視システムには適していない。最近、複数のガスセンサを用いこれらガスセンサの応答量をパターン認識することでおいを識別できるにおいセンサの研究開発が盛んに行われている<sup>1)</sup>。においセンサとして、金属酸化物半導体の電気伝導度を検出するもの、導電性高分子の電気伝導度を検出するもの、ガス吸着膜を形成した水晶振動子の周波数変化を検出するものが市販されている。においセンサは、簡便操作で自動監視できる可能性があるため、かび臭などの異臭の自動監視システムとして期待されている。そこで、今回、アロマスキャン社で開発された32種類の導電性高分子の電気伝導度を検出するにおいセンサを用いてかび臭物質の一つであるジェオスミンの識別可能性を気液平衡法、ネビュライザー法、ページ&トラップ法で検討した。その結果、ネビュライザー法とページ&トラップ法では快適水質項目の目標値に近い100pptの識別ができたので報告する。

#### 2. におい袋を用いた気液平衡法

ジェオスミン標準液(0.1mg/ml in methanol)を高速液体クロマト用蒸留水で希釈して100ppb( $\mu$ g/l)に調製し、これをにおい袋(容積900ml)に20ml入れ、その後、20%RH(30℃)に調湿した空気で満たした。蒸留水試料も同様に調整した。これらを30℃の恒温槽内で、2, 6, 18時間静置し、静置後直ちににおいセンサ(Aroma Scan 社製A32S型)で測定した。蒸留水とジェオスミン試料は交互に測定した。参照用ガスは外気を活性炭およびモレキュラーシーブで脱臭・除湿後、PID制御による湿度調整器で一定の湿度に調整したものをセンサ

に供給した。参照用ガスとにおい袋中のガスを三方バルブで切り換え、その時、生じた個々のセンサの抵抗値の変化率 ( $\Delta R/R_{ref}$ ; ここで  $\Delta R$  は抵抗変化量、 $R_{ref}$  は参照ガス作用時の抵抗値) の総和で各素子の変化率を規格化した応答パターンを検出した。

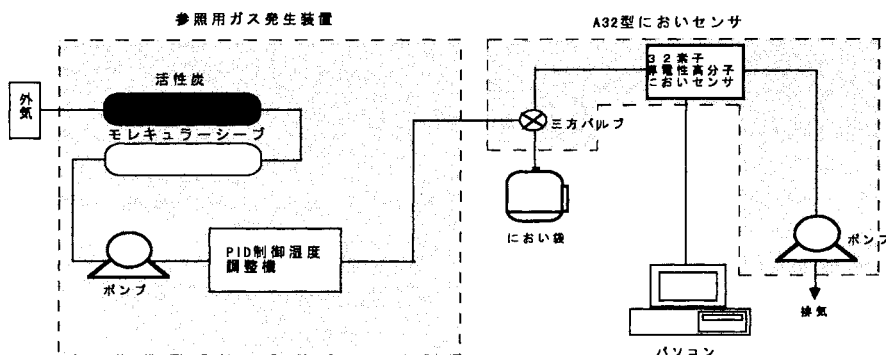


図1 においセンサ測定機構

静置時間を、2時間、6時間、18時間と変化させた時の結果をそれぞれ図2～4に示す。なお、この図は32素子の規格化応答量を32次元のベクトルとみなし、それらの空間距離が保たれるように2次元表示したものである<sup>2)</sup>。図中において蒸留水を■で、ジェオスミンを○で、1回の測定につき1点を表している。

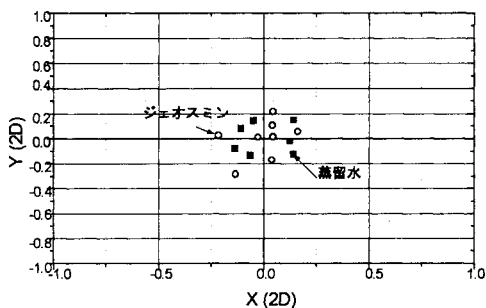


図2 2時間静置後の100ppb<sup>3)</sup> ジェオスミンと蒸留水の2次元マップ

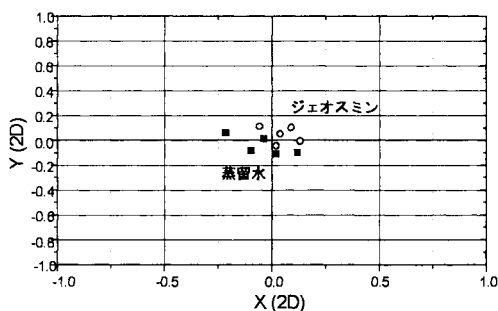


図3 6時間静置後の100ppb<sup>3)</sup> ジェオスミンと蒸留水の2次元マップ

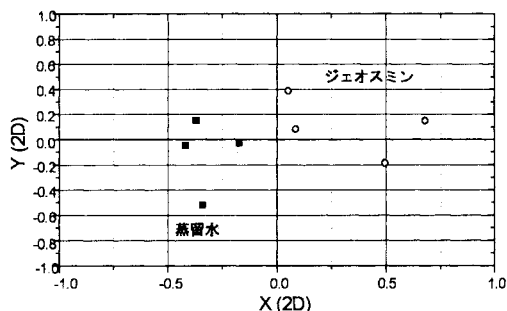


図4 18時間静置後の100ppb<sup>3)</sup> ジェオスミンと蒸留水の2次元マップ

図2では、ジェオスミンと蒸留水のクラスターが重なり合い、これら2種類の識別が不十分であったのに対し、図3ではクラスターにかなり分離がみられ、図4ではクラスターが明確に分離していることがわかる。これらの結果から、におい袋による気液平衡法では、30℃で18時間を要することにより、100ppbのジェオスミンと蒸留水の識別ができることがわかった。

100ppbのジェオスミンと蒸留水の識別ができた18時間の静置時間で、1, 10, 100, 1000ppbのジェオスミンおよび蒸留水の識別を行なった。その結果を図5に示す。この図より、1および10ppbのジェオスミン溶液と蒸留水はクラスターが重なり合い識別は不十分であり、100および1000ppbのジェオスミン溶液と蒸留水との識別ができていことがわかる。従って、におい袋による気液平衡法では、30℃で18時間の静置時間が必要でその識別下限は100ppbであることがわかった。

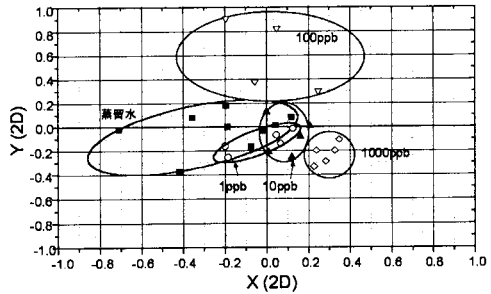


図5 18時間静置後の1, 10, 100, 1000ppbのジェオスミンと蒸留水識別結果

### 3. ネビュライザー法

におい袋を用いた気液平衡法よりも、感度の向上、検出時間の短縮化を図るため超音波加湿器に用いられているネビュライザー（超音波加湿ユニット）を利用して試料を霧状化し、気液界面の面積を増加させ液相中の臭気成分を短時間でより多く気相に抽出する方法を採用し、識別性能を評価した。図6にその構成図を示す。ネビュライザーで霧状化した試料は、湿度コントローラーで一定湿度に制御し、においセンサに供給した（感ガス材料である導電性高分子は湿度にも応答するため、その妨害を抑制するために湿度を制御した）。参照用ガスは気液平衡法と同様に調整した。この方法では1回の測定に要する時間は約30分であった。なお、本測定においては、ブランク試料として100pptのジェオスミン水溶液に含まれるメタノール濃度と同じ1ppmのメタノール水溶液を用い、10pptの試料も1ppmのメタノール水溶液で調製した。

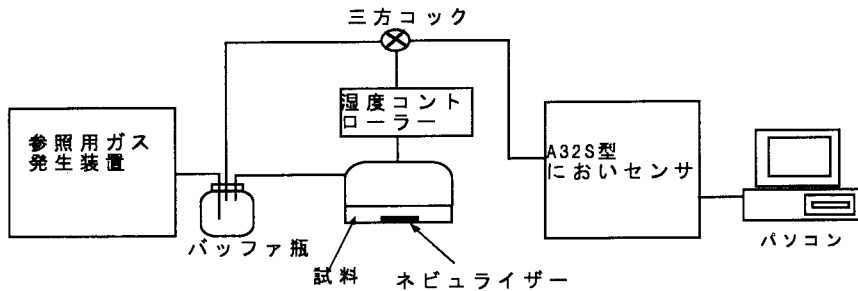


図6 ネビュライザーを用いた測定構成図

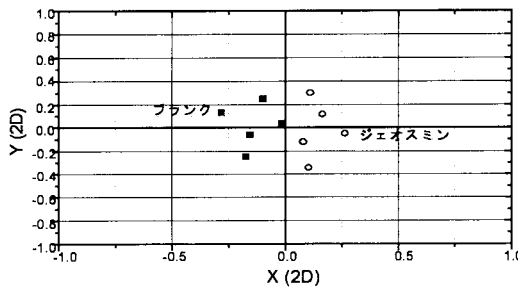


図7 ネビュライザーによる100pptのジェオスミンとブランクの識別結果

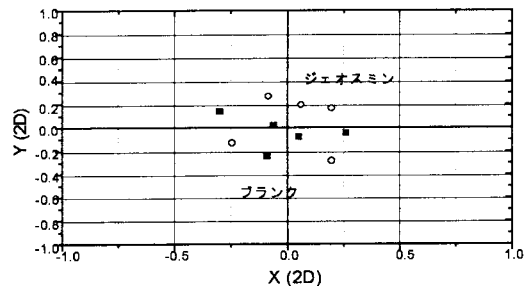


図8 ネビュライザーによる10pptのジェオスミンとブランクの識別結果

図7、8に100pptと10pptのジェオスミン溶液とブランクとの識別結果を示す。100pptのジェオスミンの識別は可能であったが、10pptの識別は不十分であった。

#### 4. パージ&トラップ法

低濃度の臭気を測定する方法としてにおい成分を濃縮する方法が知られている。そこで、パージ&トラップ法を用いてジェオスミンの識別を検討した。その測定構成図を図9に示す。

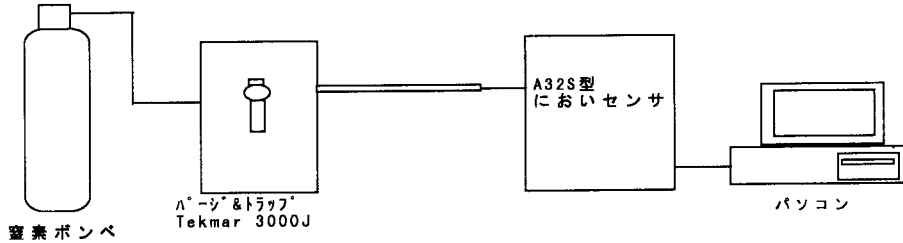


図9 パージ&トラップ法を用いた時の測定構成図

パージ&トラップ濃縮装置として、Tekmar3000Jを用い、においセンサに直接接続した。パージ&トラップのキャリアガスは乾燥窒素（純度 99.99%）を用い、この窒素ガスをセンサの参照用ガスとしても利用した。この方法でネビュライザーの時と同じ試料を用いて、100ppt および 10ppt のジェオスミン水溶液を測定した結果を図10および11に示す。

