ミストサイクロンを用いた匂い物質収集装置の開発*

松原 修** 西澤宇一*** 姜 志恒*** 平山 修*** 遠山茂樹†

Development of Mist-Cyclone System for Effective Sampling on Odor Substances

Osamu MATSUBARA, Uichi NISHIZAWA, Zhiheng JIANG, Osamu HIRAYAMA and Shigeki TOYAMA

Many techniques have been developed to measure odor substances. However most of these methods are based on using aqueous solutions. Many odor substances, specifically at low density situation are difficult to dissolve into water. Finding the way how to absorb odor substances to get the highest concentration solutions within a limited time are key problems for olfactory systems. The Mist-Cyclone system has been developed to obtain a high concentration solution by blowing odor substances contained air mixture through the mist of water which has a huge contact surface generated by the ultrasonic transducer, and then separating the liquid from two-phase fluid by a cyclone unit. Eugenol and 2, 4-DNT were used as the odor substance in our experiments. Water solution samples were captured from 50 liters of Eugenol/air mixture gas at 0.13 ppm or DNT/air mixture gas at 0.06 ppm, and analyzed with GC-FID. As a result, Eugenol or DNT was detected respectively from the sample. By using with more sensitive method, it would be possible to detect or distinguish odor substance with much less amount of solutions.

Key words: odor, DNT, sampling, mist, aqueous solutions, biosensor

1. 緒 言

匂い関連技術は、これまでもガスセンサを中心に環境・医療・一般産業などの分野で幅広く用いられ、近年さらに関心が高まっている。本研究では、これらの技術を応用発展させ、テロや犯罪を未然に防止することを目的とした匂い物質検出装置の開発を目指している。具体的には、爆発物や麻薬の匂いをセンサで瞬時に検知して警報を発する可搬型の検出装置を開発し、空港や駅など多くの人が集まる場所で実用することである。

図1に代表的なセンサの感度および匂い物質の濃度を示す。多くの匂いが混在する気体から爆発物や麻薬等の匂いを識別するには、犬と同等またはそれ以上の嗅覚 (ppt から ppb 程度) を必要とする。しかし、汎用的な高感度センサは市販されておらず、現在も多くの研究者がセンサの開発に取り組んでいる¹⁾²⁾。その中で、実現の可能性が最も高いのがバイオセンサである。

センサ開発と同様に重要なのがサンプリング技術³⁾⁴⁾の開発である。高濃度の溶液を短時間で採集することや効率良くセンサに供給することが最も重要な課題である。特にバイオセンサは生物関連物質で構成されており、溶媒に水 (有機溶剤は使用不可) を使用しなければならない。しかし、多くの匂い物質は水に溶解し難く濃縮が困難⁵⁾なため、サンプリング技術の開発も遅れている。よって、仮に高精度なバイオセンサが開発されても、それを有効に活用できないのが現状である。

以上の点を考慮して本研究では、サンプリング技術としてミストサイクロン方式を提案する。この方式は、まず超音波振動子により微小かつ多量なミストを装置内に発生させる。そして、発生させたミストの莫大な表面積を利用して匂い物質を瞬時に溶解させ、サイクロンで水溶液を回収するという独自の方法であり、過去の研究例は見当たらない。

本研究では、最初にミストの生成からサイクロンによる採水までの全工程が迅速かつ確実に行えることを試作機により検証する。次に、実際の匂い物質を含む気体をサンプリングし、既存の化学分析装置 (ガスクロマトグラフィ) を用いて分析する。そして、サンプルした結果と標準溶液の結果とを比較し、匂い物質が確実に捕獲されていることを証明し、その時の濃度と回収率を算出する。

これらの実験と並行し、気体吸引速度と採水速度の関係を数値流体シミュレーションの結果を用いて検討する。この検討は、吸引速度を増すと採水量は増えるが匂い物質とミストとの接触時間が減少して濃縮度を低下させるという問題を含むため、効果的サンプリング方法の確立にとって重要である。

2. ミストサイクロン装置

2.1 ミストサイクロン装置の概要

ミストサイクロン方式による装置の外観を図2に示す。本装置の最大の特長は、構成部品の点数が少なく単純であるという点にある。仮に高濃度水溶液サンプルが短時間で採集できたとしても、大がかりなシステムでは実際の現場において使いにくいことが考えられる。よって、本装置はできる限り最少構成のシステムで構築している。

装置左側の<IN>側には気体の採取口があり、この部分には匂い物質・空気混合気体の入ったサンプルバックが接続されている。装置右側の<OUT>側には気体の出口があり、この部分には

Fig. 1 Sensitivity of sensors and concentration of odor substances

* 原稿受付 平成 22 年 8 月 6 日

** 正 会 員 株式会社 キュー・アイ (横浜市金沢区 2-4-7)

*** 東京農工大学 (東京都小金井市中町 2-24-16)

† 正 会 員 東京農工大学

流量計，真空チャンバ，真空ポンプが取付けられている．本装置の動作説明を以下に述べる．

- 1) <OUT>側の真空ポンプが作動すると，装置の内部全体が負圧になり，混合気体が<IN>側を通り，スプレーユニット (Sprayer unit) に吸い込まれる．
- 2) スプレーユニット容器の内部には純水が蓄えられており，その底部に装着した超音波振動子が多量のミストを発生させる．
- 3) スプレーユニットに入った匂い物質は，非常に大きな接触面を有するミストと接し，短時間で飽和して水溶液が生成される．
- 4) ミストと匂い物質の気液二相流体は，ダクト (Mixing duct) を上昇し，サイクロンユニット (Cyclone unit) の内壁面の接線方向に勢よく流入する．
- 5) サイクロンユニットにおいて，気体は<OUT>側から放出され，ミストは強力な遠心力によって円筒部の周壁に押し付けられて水滴となり，サンプル瓶 (Sampling cell) の中に落下する．将来は，この部分にバイオセンサを装着して連続的な計測を行う．

2.2 ミスト発生装置

装置に取付けた超音波振動子および駆動回路基板 (PCB) を図 3(a)に示す．超音波振動子 (1.6 MHz) に電圧が印加されると，水中に振動エネルギーが伝わり，水面に水柱が発生する．そして，その先端部に微小な表面張力波が集中的に発生し，図 3(b)のようなミストが多量に発生する．

2.3 気体吸引速度の導出

図 4 に示す簡素化モデルを用いて気体吸引速度 (V_m) を導出する．ダクト下部に取付けた超音波振動子によって発生したミストは，ダクト内の気流に沿って上昇し，上部サイクロン吸入口に到達する．ミストの一粒一粒を球状の液滴と仮定し，液滴に作用する力は重力，浮力，流体抗力であることから，運動方程式は次式で与えられる．

$$\rho_L \frac{\pi d^3}{6} \frac{dU_L}{dt} = -(\rho_L - \rho_G)g \frac{\pi d^3}{6} - 3\pi \mu (U_L - U_G) \quad (1)$$

ここで， ρ_L は水の密度 ($1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)， ρ_G は空気の密度 (1.226 kg/m^3)， μ は空気の粘性率 ($1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)， d は液滴の直径，

Fig. 2 Mist-Cyclone system overview

U_G はダクト内での気体上昇速度， U_L はダクト内での液滴上昇速度， g は重力加速度 (ここでは 9.8 m/s^2) である．また，液滴の直径 d は非常に小さいため，上昇を開始した直後から一定速度に達すると仮定し，時間微分の項 (左辺) を 0 として計算すると次式が得られる．

$$U_L = U_G - \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{18\mu} \quad (2)$$

液滴がサイクロン内に吸収されるかどうかは，液滴がダクト内を上昇できるかどうかで決まり， $U_L > 0$ を満たす必要があるため次の関係が得られる．

$$U_G > \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{18\mu} \quad (3)$$

式(3)より，次の気体吸引速度 ($V_m = U_G \times S_d$) が導出できる．

$$V_m > \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{18\mu} S_d \quad (4)$$

V_m が大きいほど吸込み可能な液滴径の最大値 (d_c) が大きくなることがわかる．ここで， S_d はダクト断面積である．

2.4 従来の水溶液サンプリング方式との比較

匂い物質を水に溶解させる方法の一つに気泡 (バブル) を用いた方式がある．この方式は，水中に配置したノズルから匂い物質を含んだ気体を泡として放出することで比較的容易に水溶液を生成できる．しかし，この方式では溶媒となる水量を数百 cc 以下にすることが困難である．仮に，この水量でミストサイクロン方式と同程度の濃度を得ようとすると，数千リットル相当の気体を水中に通さねばならない．よって，膨大な計測時間と大量の匂い物質を必要とし，実際の計測には不向きである．

一方，ミストサイクロン方式は，水をミストとして空気中に放出し，匂い物質と接触させる．このため，同量のバブルと比

Fig. 3 Ultrasonic mist generator with PCB (a) and mist generated on water (b)

Fig. 4 Test setup to measure airflow rate vs. water sampling speed

べて非常に大きな接触面積が得られ、高濃度の水溶液を短時間で採集できる。また、生成するサンプルの量についてもバイオセンサが必要とする最小限度 (0.1 cc 程度) に留められる。さらに、装置の構成がシンプルであり、小型軽量化や低価格化が可能なこともこの方式の特長である。

3. 実験方法

3.1 実験の概要

匂い物質として、オイゲノールおよびジニトロトルエン (2,4-DNT) を使用した。表 1 に詳細を示す。また、図 5 に実験の手順をフローチャートで示し、内容を順に説明する。

3.2 標準溶液 (匂い物質・ヘキサン) の準備

ミストサイクロン装置で採集した匂い物質の濃度は、採集した溶液のピーク面積 (ガスクロマトグラフの値) と標準溶液のピーク面積を比較することにより算出できる。そこで、オイゲノール (和光 1 級) をヘキサンで溶解し、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のオイゲノール・ヘキサン標準溶液を作製した (図 5 中の(a))。同様に、2,4-DNT (和光 1 級) をヘキサンで溶解し、190 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の 2,4-DNT・ヘキサン標準溶液を作製した (図 5 中の(b))。その後、それぞれの溶液をガスクロマトグラフ (GC2014-FID, SHIMADZU) およびキャピラリカラム (Stabilwax, 15 m, 0.25 mm ID, RESTEK) で分析し、各々のピーク面積を測定した (図 5 中の(c)および図 5 中の(d))。

3.3 標準気体 (匂い物質・空気) の準備

ミストサイクロン装置で採集する標準気体を次の手順で作製した。オイゲノールを校正用ガス調整装置 (PD-1B-2, GASTEC) に保温状態 (50°C) でセットして 2 l/min の希釈空気を 45 時間供給し、0.13 ppm の気体を容器 (50 l) に収容した。気体の濃度は、ガス採集に要した時間とオイゲノールの質量変化 (測定開始前と後で、5 mg の減少) より算出した (図 5 中の(e))。一方、DNT は常温で固体なので、蒸発拡散が困難である。そこで、DNT の蒸発を促進するために、希釈空気が DNT 粒子に直接吹きかかるように校正用ガス調整装置の一部を改造した。改造後の校正用ガス調整装置に 2,4-DNT を保温状態 (30°C) でセットして 0.5

l/min の希釈空気を 24 時間供給し、0.06 ppm の気体を容器 (50 l) に収容した。気体の濃度は、ガス採集に要した時間と DNT の質量変化 (測定開始前と後で 0.3 mg の減少) より算出した (図 5 中の(f))。

4. 実験結果および考察

4.1 採水試験

超音波ミストの粒径分布を図 6 に示す。測定には、レーザ回折式粒度分布測定装置 (HELOS, H1535, 日本レーザー) を用いた。横軸にはミストの粒子径を示し、縦軸左側には累積分布 (S 字形曲線)、縦軸右側には頻度分布 (釣鐘形曲線) を示す。累積分布 (篩下) では、特定の粒子径以下の粒子量が全体の何% を占めるかについて体積基準で示す。例えば、発生したミストの全容積を 100% とし、粒子径が 0 ~ 20 μm の全液滴をダクト上部のサイクロンユニット吸入口まで吸い上げると、全体の 96% が回収できる。同様に粒子径が 0 ~ 40 μm の全液滴を吸い上げると、ほぼ 100% が回収できる。このときの U_G (および V_m) を式(3) (および式(4)) から計算すると、粒子径が 20 μm (96%) では $U_G = 0.012 \text{ m/s}$ ($V_m = 1.2 \text{ l/min}$)、粒子径が 40 μm (100%) では $U_G = 0.048 \text{ m/s}$ ($V_m = 4.8 \text{ l/min}$) となる。頻度分布では、対象となる粒子径の範囲を分割している各々の粒子径区間に存在する粒子量を示す。測定の結果、液滴のメディアン径 (X50 : 累積値の 50%) は 6.16 μm 、90% 径 (X90 : 累積値の 90%) は 14.78 μm であった。

気体吸引速度 (V_m) と採水速度の関係を知るために図 4 と同寸法のダクトを作製し、測定を行った。気体吸引速度は、吸入口に接続したバルブで調整した。吸引時間を 5 分間とし、その間にダクトから排出された水の質量を測定して計算により採水速度を求めた。

図 7 中のプロット点 (四角形) が測定値を示している。採水速度は気体吸引速度が増加するにつれて上昇して 10 l/min 付近で最大となるが、その後はほとんど変化しない。このことから採水速度の限界は、超音波振動子のミスト発生能力に依存する

	Eugenol	2, 4 - DNT
Molecular Geometry
Molar Mass	164.20 g/mol	182.13 g/mol
Melting Point	-9°C	70°C
Boiling Point	253°C	250 ~ 300°C

Fig. 5 Flow diagram of experimental procedure

Fig. 6 Particle size distribution of ultrasonic mist

Fig. 7 Relationship between airflow rate and water sampling speed

ことが推測できる。気体吸引速度が遅い場合、ミスト生成速度は気流によって運ばれる速度を上回る。一方、気体吸引速度が速くなると、ミストの移動量がミストの生成量に近づき、採水速度はミスト生成量の限界と等しくなることがわかる。この結果を踏まえて実際の匂い物質のサンプリング速度を決定した。すなわち、採水効率の面からは最短時間で最多のサンプルが得られる 10 l/min が好ましい。一方、採集する溶液濃度の面からは、吸引速度を遅くして匂い物質とミストの接触時間を伸ばすことが望まれる。そこで両条件のバランスを考慮して 8 l/min に採水速度を決定した。なお、サンプルの濃度や匂い物質とミストとの接触時間の関係についての解明は、今後の研究課題である。

4.2 数値流体シミュレーションによるダクト内流速分布

実際のダクト内部の流速分布は均一ではない。そこで、気体吸引速度と採水速度の実際の関係を明らかにするために数値流体シミュレーションを行い、ダクト断面の流速分布を求めた。図 8 および図 9 にシミュレーション結果を示す。図中の色分けはダクト内における気体の鉛直方向の流速に対応している。赤色は 0.08 m/s 以上の上向きの流速を意味し、橙色は 0.07 ~ 0.08 m/s、黄色は 0.06 ~ 0.07 m/s、緑色は 0.05 ~ 0.06 m/s の順で上昇流速が遅くなり、青色で流速がゼロ、濃い青色で下向きに 0.01 m/s 以上の流速を意味する。

図 8 は気体吸引速度 (V_m) を 6 l/min に固定した場合の各高さ断面における流速分布を示す。L0 は匂い物質入口の断面、L50, L100, L150, L200 は匂い物質入口から 50 mm 毎の断面、L250 は気体吸引口の断面である。各部分の断面図よりわかるのは、ダクト内の空気の流れは均一ではなく、それぞれの場所で異なる速度分布を有することである。

ここで、粒子径が 0 ~ 20 μm の液滴を上昇させる気体速度以上 (0.012 m/s 以上) となる領域 (図では水色から赤色で示す) の面積の全面積に対する面積比率に着目する。断面 L50 付近において面積比率が最少となり、上方に移動するに従って増加し、サイクロン吸込み口付近で再び減少する。この領域の内側にある液滴は上昇し、外側の液滴は落下して水溜りに戻る。また、液滴がダクトの最下部から最上部に到達するためには、領域の一番狭い断面 L50、つまりボトルネック部を通過しなければならず、その部分の面積比率が上昇可能な液滴の割合を決定する。なお、断面 L0 付近では気流が複雑な乱流状態となっており、液滴の挙動が不安定なため、ボトルネック部とはしなかった。

図 9 は断面 L50 (ボトルネック部) において、気体吸引速度 (V_m) を変化させた場合の速度分布を示す。前述と同様に粒子径が 0 ~ 20 μm の液滴を上昇させる領域に着目し、その面積の

全面積に対する面積比率を求めた。気体吸引速度が 1 l/min では 18%, 2 l/min では 32%, 3 l/min では 42% と徐々に増加し、15 l/min 付近では最大の 78% に達する。

数値流体シミュレーションで得られた結果より、実際のダクト内は一様な気体の流れが存在しているのではなく、上下左右の流れと円周方向に対して速度差のある流れにより構成されていることがわかった。また、ダクト内にはボトルネック部が存在し、液滴の上昇を制限していることが判明した。そこで、数値流体シミュレーションによる結果を図 7 中に実線で示したところ採水試験の測定結果と良く一致した。以上より、数値流体シミュレーションの信頼性が確認できた。よって、これからの装置設計においては実寸大の実験ユニットを作製することなく、寸法・形状の検討が数値流体シミュレーションの結果を参考に行うことができる。

4.3 オイゲノール・空気混合気体を用いた実験

濃度 0.13 ppm のオイゲノール・空気混合気体が入ったサンプルバック (50 l) をミストサイクロン装置の気体採取口に接続し、気体サンプリング試験を実施した (図 5 中の(g))。サンプルバックの気体を吸引するのに約 6 分間を要し、4.6 cc の水溶液を得た。この溶液をガスクロマトグラフィで分析するには、水溶液を有機溶液に変換する必要がある。採集したサンプルに有機溶媒としてヘキサン 0.5 cc を加え (図 5 中の(h))、充分に攪拌した後、液体の上澄みを回収して分析した (図 5 中の(i))。

図 10 にオイゲノール・ヘキサン標準溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、図 11 にミストサイクロンで採集したオイゲノール・ヘキサン溶液のクロマトグラフを示す。二つのピークが同じ時間で両方の図に現れている。一つ目はサンプル投入後約 0.7 分におけるヘキサンの存在を示すピークであり、二つ目は 8.7 分におけるオイゲノールの存在を示すピークである。このことから 2 種類の溶液の成分は同一であり、ミストサイクロンによりオイゲノールを採集できたことが示された。

標準溶液のピーク面積と採集した水溶液のピーク面積から、採集した水溶液の濃度 (3.9 μM) が算出できる。さらに、この値と最初の気体の濃度 (0.13 ppm, 50 l) から、気体の回収率 (6.3%) が算出できる。

4.4 DNT・空気混合気体を用いた実験

濃度 0.06 ppm の DNT・空気混合気体が入ったサンプルバック (50 l) をミストサイクロン装置の気体採取口に接続し、気体サンプリング試験を実施した (図 5 中の(j))。サンプルバックの気体を吸引するのに約 6 分間を要し、8.0 cc の水溶液を得た。この溶液をガスクロマトグラフィで分析するため、採集したサン

Fig. 8 Velocity distribution in cross-section of the duct at different height

Fig. 9 Velocity distribution in cross-section of the duct at different airflow rate

Fig. 10 Chromatogram of 100 µg/ml eugenol/hexane standard solution

Fig. 12 Chromatogram of 190 µg/ml DNT/hexane standard solution

Fig. 11 Chromatogram of eugenol/air obtained by the Mist-Cyclone unit

Fig. 13 Chromatogram of DNT/air obtained by the Mist-Cyclone unit

ブルに有機溶媒としてヘキサン 0.5 cc を加え (図 5 中の(k)), 十分に攪拌した後, 液体の上澄を回収して分析した (図 5 中の(l)).

図 12 に DNT・ヘキサン標準溶液 (190 µg/ml), 図 13 にミストサイクロンで採集した DNT・ヘキサン溶液のクロマトグラフを示す. 二つのピークが同じ時間で両方の図に現れている. 0.7 分におけるピークはヘキサンの存在を示し, 11.9 分におけるピークは DNT の存在を示している. このことから 2 種類の溶液の成分が同一であり, ミストサイクロンにより DNT が採集できたことを示している.

標準溶液のピーク面積と採集した水溶液のピーク面積から, 採集した水溶液の濃度 (1.2 µM) を算出できる. さらに, この値と最初の気体の濃度 (0.06 ppm, 50 l) から, 気体の回収率 (7.9%) を算出できる.

本研究で提案するミストサイクロン方式によるサンプリング装置を作製した. 採水性能を確認すると共に, 実際の匂い物質であるオイゲノール (0.13 ppm) と 2,4-DNT (0.06 ppm) の気体をサンプリングし, 既存の分析装置との比較により, それぞれの物質が採集できたことを確認した. 本研究で到達できた感度を図 1 中に星印 (☆) で示した. 現行の測定方法 (ガスクロマトグラフィ) では, DNT のような匂い物質に対して検出感度が低く, それに反応させるためには高い濃度のサンプルが必要であった. これに対してバイオセンサは遥かに高い感度が期待できるので, 低い濃度のサンプルでも短時間で計測を行える. 例えば, 参考文献 1) は, 150 ppt の TNT・空気混合気体を特殊 SPR 装置で検出した報告である. この装置とミストサイクロン装置との組合せでは, 既存装置で必要としているサンプル時間を 5 ~ 6 分から 5 秒以内に短縮させることや既存装置で必要としているサンプル溶液量を 10 cc 程度から 0.1 cc 程度に減少させることが可能である.

5. 結 言

本研究によりミストサイクロン装置を用いた匂い物質の水溶液サンプリング技術の有効性が確認できた. このことにより本研究の当初からの目標である「空港や駅等多くの人が集まる場

所で使用し, 爆発物や麻薬の匂いをセンサで瞬時に検知して警報を発する可搬型の装置」の実用化に向けて大きく前進したと考える. 今回得られた成果は次の通りである.

- (1) 気体吸引速度と採水速度の特性を採水試験の測定と数値流体シミュレーションにより明らかにした.
- (2) 水溶液の採集に混合気体と水との非常に大きな接触面を利用し, 効率の良い物質変換プロセスが実施できた.
- (3) 実際の匂い物質であるオイゲノールと DNT を使用してサンプリングを行い, 短時間 (約 6 分間) で高濃度 (1.2 µM) の水溶液を採集できた. 特に DNT の検出を行え, 爆発物のサンプリングに広く応用できることを示唆した.
- (4) ミストの生成が容易であり, 安定的かつ広範囲な流量調整が行えるため, システムの小型軽量化・低価格化が見込め, 様々な分野に応用可能である.

今後は実機製作に向けて装置の小型化を推進すると共に, 数値流体シミュレーションを行うことで装置の形状および吸引速度などについて見直し, 装置の最適化を図り, 採集効率を向上する.

謝 辞

本研究はセコム株式会社からの資金助成を受けて実施した. ここに感謝の意を表します.

参 考 文 献

- 1) Y. Mizuta, et al.: Development of an oligo (ethylene glycol)-based SPR Immunosensor for TNT detection, *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, 2, (2008) 191.
- 2) P. Singh, et al.: Novel DNP-KLH Protein Conjugate surface for Sensitive Detection of TNT on SPR Immunosensor, *Sensors and Materials*, **19**, 5, (2007) 261.
- 3) G. W. Greenwood: The Solubility of Gas Bubbles, *Journal of Materials Science*, **4**, (1969) 320.
- 4) S. K. Goyal: Effect of sample flow rate and sampling duration on the absorption of NO₂ in the sodium arsenite monitoring method, *J. Environ. Monit.*, **4**, (2002) 579.
- 5) J. M. Phelan and J. L. Barnett: Solubility of 2,4-Dinitrotoluene and 2,4,6-Trinitrotoluene in Water, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 2, (2001) 375.