半導体センサによる総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds: TVOC)簡易測定法の開発

STUDY ON SIMPLE MEASUREMENT OF TVOC BY SEMICONDUCTOR-BASED SENSOR

山口 一*, 富岡 一之**

Makoto YAMAGUCHI and Kazuyuki TOMIOKA

Now believed to be responsible for anaphylaxis to chemical substances, concentration of formaldehyde (HCHO) and volatile organic compounds (VOCs) given off by interior finishing materials and furniture is very low in residential spaces. To accurately measure this concentration, it is necessary to concentrate the air sample during sampling and to employ high-precision analyzers such as a gas chromatographic (GC) analyzer and a GC Mass Spectrometer (GC/MS) to obtain the results. Since these complicated sampling and analytical operations require a high-level of expertise, the development of an on-the-spot precise measuring instrument has long been awaited. This study examines the application of a semiconductor-based odor sensor capable of measuring and evaluating TVOC (total VOCs) levels in low concentrations quickly and in a timed sequence. To evaluate the characteristics of the sensor, the results of the measurements were compared with results obtained from a GC analyzer and/or a GC/MS. A relatively good correlation was obtained between the results, indicating the sensor can be used to develop an effective complementary system to enhance the analyzers.

Keywords : Odor Sensor, TVOC, Semiconductor-based Sensor, Indoor Air Quality, Sick House, Measurement

ニオイセンサ、総揮発性有機化合物、半導体センサ、室内空気質、シックハウス、測定法

1. はじめに

室内のホルムアルデヒド (HCHO) や揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds ; VOCs) による、「シックハウス症候群」や「化学物質過敏症」等の室内空気質の問題が注目されている¹⁻⁴⁾。

室内の化学物質は比較的低濃度であり、ガスクロマトグラフ (GC)、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) 及び高速液体クロマトグラフ (HPLC) 等の精密法により測定されてきた。これらの方法は、精度が高い反面、複雑な処理過程、専門知識・技術及び専用の機器が必要である。そのため、測定結果を即座に得ること、多量の測定を一度に処理すること、連続して測定すること等が困難であった。そこで、VOCs の現場測定や発生対策の際、簡便で迅速かつ多量に対象物を測定・評価できる手法があれば、室内の VOCs 濃度評価のための有効なツールとなり得る。

我々は、半導体センサの一種であるニオイセンサに注目し、室内空間における総揮発性有機化合物 (Total VOCs ; TVOC) の簡易測定法を検討してきた^{5, 6)}。本論文では、ニオイセンサの特性を調査し、ニオイセンサ値と TVOC 濃度の関係及び本測定法の測定範囲を明確化したので報告する。

2. 測定方法

2.1 ニオイセンサによる測定

今回、使用したセンサは、 SnO_2 を主成分とするセラミック半導体式ガスセンサであり、VOCs 等に高感度に反応するタイプである^{7, 8)}。センサは、貴金属線のコイル上に多孔質の酸化タングステン

焼結し、直径 0.4mm 程度の球体の二端子構造とした。コイルは、半導体を加熱するためのヒータと、半導体の抵抗値変化を検出するための電極とを兼ねている。センサの構造を電気回路的にみると、コイルの抵抗と半導体の抵抗が並列と成っており、半導体表面にガス分子が吸着すると、半導体の抵抗が減少し、センサ全体の抵抗も低下する。ニオイセンサの出力 (以下、ニオイセンサ値) を電圧 (1 ~ 5 V) に変換し連続的にデータログに蓄積し、パソコンで処理した。

2.2 VOCs (TVOC) 濃度の測定

Tenax GR に試料空気を通常 10 L 捕集し、加熱脱着後、GC (FID [水素炎イオン化検出器]、島津製作所 GC-17A ; キャピラリーカラム : J&W 社製ワイドボアカラム 125-1035) にて分析・定量した。TVOC 濃度は、この GC を使用し、概ね n -ヘキサンから n -ヘキサデカンまでの範囲で検出された VOCs の総量を JIS A1901⁹⁾ に準拠しトルエン換算した。

2.3 VOCs 成分の同定

VOCs (TVOC) 濃度測定と同様に試料空気を捕集した Tenax GR を、GC/MS (島津製作所 QP-5000 ; キャピラリーカラム¹¹⁾) にて分析・同定した。尚、図 8 及び図 9 の場合は、対象の濃度に合わせ、捕集空気量を調整した。

2.4 ホルムアルデヒド及びその他カルボニル濃度の測定

DNPH (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン) サンプラ (Waters 製) を用いて、22.5 L の試料空気を捕集し、アセトニトリルで溶媒抽出後、高速液体クロマトグラフ (Hewlett Packard ; HP1100) にて分析・定量した。

* 清水建設技術研究所 主席研究員・理博
** 清水建設技術研究所 研究員

Chief Research Engineer, Institute of Technology, Shimizu Corporation, Ph.D.
Research Engineer, Institute of Technology, Shimizu Corporation

図1 小形チャンパー概略図

2.5 湿温度

湿温度センサ（おんどとり、TR-72S、ティアンドディ）にて、連続的にデータを収集した。

2.6 小形チャンパー試験

JIS A1901⁹⁾ に準拠した小形チャンパー（1,000mm × 1,000mm × 500mm、0.5m³；SUS304 製）を恒温室に設置し、上記ニオイセンサをこのチャンパー内に組み込んだ。（図1）¹⁰⁾。測定条件は、温度 25 ± 1℃、相対湿度 50 ± 5% とした。

ニオイセンサ値と VOCs（TVOC）濃度の関係を調査するため、代表的な室内化学物質としてトルエン、o-キシレン、n-デカン、酢酸エチル及びスチレンモノマーの5種類を選定した。これらの物質を所定濃度に設定するため、マイクロピペットを用いてガラスシャーレ（100mm φ）に滴下した。このシャーレをチャンパーに設置後、チャンパー出入口の二方弁を閉じ75分間放置し、ニオイセンサ値が平衡になった時点で、VOCs（TVOC）濃度測定のため、チャンパー内の空気 5L を専用の捕集管に15分間で捕集した。次に、チャンパー内化学濃度を段階的に低減させるため、出入口の二方弁を開放し、換気回数を1回/時間とし、30分間後、ニオイセンサ値が平衡になった時点で、チャンパー内の空気を捕集した。上記の操

図2 チャンパー内での化学物質濃度の調整フローの一例

表1 測定住戸の概要

住宅	測定 月日	温度 [℃]	湿度 [%]	建物		測定住戸			測定室		機械 換気
				構造	階数	測定 階	住戸 タイプ	面積 [m ²]	場所	容積 [m ³]	
A	11/5- 6	18.3- 26.8	34- 47	SRC	B1,19F PH1	3F	3LDK	64.6	LD	52.4	OFF
B	12/13 -14	17.7- 32.0	14- 39	RC 一部S	B1,32F PH3	10F	3LDK	89.6	LD	73.3	ON
C	11/13 -14	16.8- 24.1	41- 55	SRC	B1,10F PH1	5F	2LDK	51.4	LD	35.4	OFF
D	9/5- 9/19	20.0- 30.0	55- 85	RC	3F	2F	3LDK	80.0	LD	74.9	ON/ OFF

作を繰り返し、チャンパー内の化学物質濃度を測定した（図2）。この一連の測定のみ、チャンパー内にシロッコファン（60mm φ、8.0W）を設置し、チャンパー内の空気を攪拌した。

また、ニオイセンサ値への湿度の影響を把握するために、チャンパー内に飽和食塩水（KNO₃）を設置し、換気回数を0.06回/時間から0.5回/時間に調整し、チャンパー内湿度を変化させ、チャンパー内のTVOC濃度とニオイセンサ値を測定した。

建築材料からの化学物質の放散量（放散速度）は、試料負荷率（LF）を0.4m²/m³とし、上記の小形チャンパーと同じ条件で、換気回数は0.5回/時間とした。ビーズ法ポリスチレンフォーム板は1枚の試料（表裏）で、他の建材は同じ大きさの2枚の裏面同士を合わせ、全て小口処理を行い試料とした。

尚、小形チャンパー内の、精密法で測定したブランク値は、TVOC濃度で約10μg/m³であった。

2.7 住戸での測定条件

厚生労働省のガイドラインに則り、室内化学物質濃度の測定を行った^{11,12)}。測定対象の全ての住戸の内装は、床部がフローリング（Fco、旧JAS規格）、壁部がビニルクロス、天井が岩綿吸音板という標準的な仕様であった（表1）。住戸の開口部を30分間開放して、外気を導入し、室内空気質を外気のそれと同等なレベルにした。その後、窓を閉切って、継続して室内空気中の化学物質濃度を、ニオイセンサと精密法で測定した（図3）。

3. ニオイセンサ値と化学物質濃度の関係

図3 住戸内での試料空気捕集概略図

VOCsのような還元性ガスによる半導体センサの電気抵抗の変化^{注2)}は、その濃度と指数関数の関係を持ち、一定の濃度範囲において、次式で表すことが可能である。

$$R=KC^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

R：センサ抵抗値、K、n：定数、C：ガス濃度

半導体センサの反応性は(1)式のように、センサ部の抵抗値で評価するが、センサ部がブリッジ回路等の電気回路に組み込まれて使用する場合、抵抗値変化を電気回路の偏差電位として取り出し、電気的出力(V)で評価する。ガス感度 ΔV は清浄空気中での電気的出力をV0、ガスがある時の出力値をVtとすれば(2)式と定義される。

$$\Delta V=V_t-V_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ΔV とガス濃度Cの関係式は、(1)式と同様に次式となる。

$$\Delta V=K'C^{n'} \quad \dots\dots\dots (3)$$

K'、n'：定数

また、(3)式は、ニオイセンサ値と化学物質濃度の関係を表す次式に変換できる。

$$S=A \times \log_{10} C+B \quad \dots\dots\dots (4)$$

S：ニオイセンサ値^{注3)}、A、B：定数

実際の測定対象は、複数の化学物質が存在するため、(4)式を以下のように変換した。いま、室内のn種類の化学物質濃度をC1、C2・・・、Cn、各々の物質の単独のニオイセンサ値をS1、S2、・・・、Snとし、各々の定数をA1、A2・・・、An及びB1、B2・・・、Bnとする。

表3 ニオイセンサ値と混合化学物質濃度との関係(その1)

		[$\mu\text{g}/\text{m}^3$, $^{1)}\Delta V$]								
物質名	NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
トルエン		1,006	515	275	153	69	874	49	28	15
酢酸エチル		953	484	260	134	48	1,091	51	28	13
スチレン		1,680	861	452	249	98	1,433	84	50	28
o-キシレン		1,382	698	374	205	83	1,478	90	54	30
n-デカン		1,099	565	306	176	76	1,122	83	57	35
5物質総計濃度		6,120	3,124	1,665	917	375	5,997	357	218	122
TVOC濃度 [精密法]		5,403	2,734	1,433	779	398	5,214	302	192	114
ニオイセンサ 実測値 ¹⁾		2.267	2.045	1.793	1.509	1.223	2.243	1.019	0.800	0.618
TVOC濃度 [ニオイセンサ]		5,729	3,224	1,678	804	383	5,384	226	128	80

表4 ニオイセンサ値と混合化学物質濃度との関係(その2)

		[$\mu\text{g}/\text{m}^3$, $^{1)}\Delta V$]								
物質名	NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
トルエン		644	290	142	80	39	1,842	78	48	28
酢酸エチル		1,111	543	267	139	65	1,164	42	25	13
スチレン		1,252	767	375	213	101	654	29	20	12
o-キシレン		1,971	996	483	278	132	2,603	118	75	43
n-デカン		591	301	152	92	47	606	37	27	18
5物質総計濃度		5,569	2,897	1,419	802	385	6,869	304	195	113
TVOC濃度 [精密法]		4,769	2,483	1,209	674	324	6,019	263	174	106
ニオイセンサ 実測値 ¹⁾		2.251	2.027	1.731	1.443	1.164	2.267	0.988	0.779	0.610
TVOC濃度 [ニオイセンサ]		5,496	3,077	1,429	678	329	5,729	209	121	78

表2 ニオイセンサ値と化学物質濃度の関係

物質	A	B	決定係数 [R ²]	測定数 [n]
トルエン	0.8889	-1.0736	0.9894	8
酢酸エチル	0.5357	-0.8611	0.9011	13
スチレン	0.8711	-1.2228	0.9961	8
o-キシレン	0.9414	-1.2660	0.9958	8
n-デカン	0.5997	-1.2752	0.9723	8

各々の化学物質濃度(たとえばCi)を単一の化学物質濃度(Cj)に換算するため、まず(4)式から(5)式を得る。

$$\log_{10} C_j = (A_i \times \log_{10} C_i + B_i - B_j) / A_j \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、トルエン換算した全濃度(Ctvoc)は、(6)式となる。

$$C_{tvoc} = \sum_{i=1}^n 10^{(A_i \times \log_{10} C_i + B_i - B_n) / A_n} \quad \dots\dots\dots (6)$$

At、Bt：トルエンの定数

よって、室内でのニオイセンサ値(Stvoc)とトルエン換算した全濃度には、次式の相関があると考えられる^{注4)}。

$$S_{tvoc} = A_t \times \log_{10} C_{tvoc} + B_t \\ = A_t \times \log_{10} \sum_{i=1}^n 10^{(A_i \times \log_{10} C_i + B_i - B_n) / A_n} + B_t \quad \dots\dots\dots (7)$$

4. 小形チャンバーを用いたニオイセンサの特性試験

4.1 単一化学物質とニオイセンサ値の関係

上記のニオイセンサ値とVOCs濃度の関係を検証するため、トルエン、o-キシレン、スチレン、n-デカン、酢酸エチルの5物質を

図4 ニオイセンサ値と化学物質濃度との関係

表5 ニオイセンサ値とTVOC濃度との関係(1)

精密法	ニオイセンサ値		相関式	決定係数 R ²
5物質 総計	TVOC 濃度	実測値	TVOC 濃度	
	X	Y		
	X		Y	
X			Y	
Y	X			

標準物質とした。小形チャンバーで試験するこれらの化学物質濃度は、室内濃度のレベルに調整した。「2. 測定方法」で示した方法により、小形チャンバー内において、段階的に濃度を設定した。実測したニオイセンサ値と化学物質濃度間の近似式を求めた結果を表2及び図4に示す。高い相関で(4)式の関係が成り立つが、物質によって、同じ濃度でもセンサの反応性(感応性)に相違がある。今回の結果では、芳香族である α -キシレン、スチレンは、トルエンと同等の反応性であったが、 n -デカンや酢酸エチルは反応性が低かった。

4.2 混合化学物質とニオイセンサ値の関係

複数の化学物質が存在する場合のニオイセンサ値とVOCs濃度の関係を検証した。「4.1」で使用したニオイセンサと反応性が異なる5種類の標準物質を種々な割合に混合し、精密法で測定した各物質濃度とニオイセンサの実測値及び(7)式での計算値の関係を調べた。表3及び表4に、各々9通りの組み合わせの結果を示した。また、精密法で測定した5物質の化学物質濃度の総計とトルエン換算したTVOC濃度、ニオイセンサの実測値及び(7)式による計算値との相関関係を表5に示した。ニオイセンサと反応性が異なる5物

図5 ニオイセンサ値と湿度との関係(1)

図6 ニオイセンサ値と湿度との関係(2)

図7 ニオイセンサ値と各種建材から放散する化学物質濃度との関係

質の混合ではあるが、高い相関相関が得られた。しかし、これらの結果は、ニオイセンサによってTVOC濃度をいつでも正確に測定できることを示していない。ニオイセンサで測定した各々の化学物質の反応性は、GC及びGC/MS等の検出器¹⁾と同様に異なる(表2)。したがって、現場測定等で未知の化学物質が存在する場合は、たとえニオイセンサ値が同じでも、構成する化学物質の成分や比率が異なっていれば、真のTVOC濃度と異なる場合が考えられる。各

表6 各建材から放散する化学物質の分類 (%)

化学物質分類	全建材	建材A群	建材B群
脂肪族炭化水素	38.1 (35.2)	46.3 (19.2)	30.9 (2.9)
芳香族炭化水素	22.7 (56.2)	21.6 (30.1)	30.9 (2.9)
有機ハロゲン	2.8 (126.2)	2.2 (133.3)	4.8 (4.8)
脂肪族炭化水素	7.3 (84.8)	0.7 (200.0)	7.3 (37.5)
エステル族	0.3 (387.5)	0.0 (-)	0.0 (-)
カルボキシル類	18.9 (35.2)	14.9 (40.2)	9.5 (4.8)
脂肪族アルコール類	4.8 (97.2)	9.0 (61.6)	7.0 (29.0)
テルペン類	5.0 (94.5)	5.2 (66.7)	9.5 (4.8)
その他			

カッコ内の数値は変動係数(%) = 標準偏差/平均値 × 100を示す。

ビーズ法ポリスチレンフォーム板 (GC/MS の試料空気捕集量 : 6.5L)

塩化ビニル化粧板 (GC/MS の試料空気捕集量 : 10.0L)

タイルカーペット (GC/MS の試料空気捕集量 : 5.0L)

図8 チャンバー内 TVOC 濃度とニオイセンサ値との関係

(右図 : GC/MS チャート ; 矢印の数字は主要ピークの成分を示す。左図 : ニオイセンサ及び精密法の測定結果 ; 図中の数字は精密法での TVOC 濃度、括弧内はニオイセンサによる TVOC 濃度を示す。相関式はニオイセンサ値 y と精密法での TVOC 濃度 x の関係式である。)

精密法での測定時間は、塩化ビニル化粧板が 0 時間、2.5 時間、5 時間、7 時間、1 日及び 3 日で、残りの 2 種類の建材が 1 日、3 日、7 日及び 14 日であった。また、GC/MS 用の空気試料の捕集時期と捕集量は、精確な分析を実施するため、最もよい条件下で実施した結果を示した。

化学物質のトルエン換算による誤差、各化学物質によるニオイセンサの特性を十分に把握する必要がある。

5. ニオイセンサによる測定の留意点

半導体センサによる VOCs 等の測定の基本原理は、半導体表面への VOCs 等の還元性ガス分子の吸着とそれに伴う酸化反応による²⁾。したがって、TVOC 濃度測定に半導体センサを適用する場合、半導体表面のこのような一連の反応に干渉を及ぼすガスについて検討をする必要がある。

水蒸気は、半導体センサの抵抗値を変えるガスの一種であるため、ニオイセンサによって TVOC 濃度を評価する場合には、湿度にも留意する必要がある。本報では、小形チャンバーを用い、湿度を調整した場合のニオイセンサ値の変化をモニタリングした。(7) 式により、ニオイセンサ値は、トルエンによる TVOC 濃度に換算した。図 5 のように、チャンバー内に試料を設置しない条件で、チャンバー内の絶対湿度を 0.00914 kg/kg^* ~ 0.01931 kg/kg^* (温度 27.0°C 、

相対湿度 $43.6\% \sim 79.8\%$) に変化させた。この場合、ニオイセンサ値は、 -0.04460 から 0.46783 V まで変化し、(7) 式で換算した見かけ上の TVOC 濃度は $14.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $54.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ までの変化を示した。この場合、精密法で測定した TVOC 濃度は、 $12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。したがって、ニオイセンサ値により TVOC 濃度に換算した場合、ブランク値等の低濃度では、湿度の影響により若干の誤差を生じることが分かる。更に、小形チャンバー内にタイルカーペット (ナイロン繊維・塩化ビニル樹脂組成物) を設置し、相対湿度 50% にした場合と 70 から 80% にした場合の 2 条件でのニオイセンサ値と精密法で測定した TVOC 濃度の関係を図 6 に示した。相対湿度 50% の試験では、チャンバー内の TVOC 濃度は、精密法で 566 から $1,628 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、相対湿度 70 から 80% の試験では、 498 から $2,260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。各々の条件での相関式は $y = 0.5709 e^{3.5035x}$ と $y = 0.6128 e^{3.449x}$ で、各々の決定係数も良好であった。また、2 条件での測定結果を合わせた相関式は、 $y = 0.5560 e^{3.4987x}$ ($R^2 = 0.9899$) の関係にあり、各々の測定値は殆ど一致した。したがって、今回使用したニ

集合住宅 A (GC/MS の試料空気捕集量 : 2L)

集合住宅 B (GC/MS の試料空気捕集量 : 1.5L)

集合住宅 C (GC/MS の試料空気捕集量 : 10L)

図9 室内TVOC濃度とニオイセンサ値との関係

(右図: GC/MS チャート: 矢印の数字は主要ピークの成分を示す。左図: ニオイセンサ及び精密法の測定結果: 図中の数字は精密法でのTVOC濃度、括弧内はニオイセンサによるTVOC濃度を示す。相関式はニオイセンサ値 y と精密法でのTVOC濃度 x の関係式である。)

精密法では、換気後0時間、2.5時間、7.5時間及び24時間の4回の室内濃度を測定した。また、GC/MS用の空気試料の捕集時期と捕集量は、正確な分析を実施するため、最もよい条件下で実施した結果を示した。

オイセンサは、数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のTVOC濃度であれば、湿度の影響は受けにくいと考えられる。

また、水素、メタンやNO等の還元性ガスやオゾン等の酸化性ガスが干渉して、正確な定量を妨げる場合もある^{7,8)}。このようなガスが存在する場合、ニオイセンサを用いた室内TVOC濃度測定には、これらのガスの影響を留意すべきである。

6. ニオイセンサによる小形チャンパー試験

上記のニオイセンサの特性を鑑み、小形チャンパー試験において、ニオイセンサによるTVOC濃度測定の有用性について検討した。

6.1 ニオイセンサとTVOC濃度との相関

各種建築材料等から放散する化学物質濃度の測定(モニタリング)が、小形チャンパー内に設置したニオイセンサ値で代替評価できるか否かを調査・検討した。小形チャンパー内に設置した種々の建築材料から放散するTVOC濃度を精密法で測定し、これらの結果

とニオイセンサ値との相関を求めた。我々が調査した合板、フローリング、無垢木材、壁装材、接着剤等65種類の建材のTVOC濃度とニオイセンサ値の相関は、常用対数の近似式で R^2 (決定係数)は0.48程度であった(図7の上図)。しかし、測定した多くの建材を種類別に分類し、7種類の床材用建築ボード(建材A群)から放散されるTVOC濃度とニオイセンサ値の相関をとると、その相関は R^2 で0.85と良好化した(図7の中図)。複合フローリング(建材B群)のみの場合、 R^2 は0.93となり更に高い相関が得られた(図7の下図)。表6にクロマトパックC-R7A(島津製作所)を用い、図7で測定した各建材のクロマトグラムのチャート上で、ピークの面積がトータルイオンクロマトグラム(TIC)で2,000以上の化学物質を種類別に分類した。主要成分である脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族アルコール類及びテルペン類について、全建材から建材A群、B群へと変動係数は低下した^{注5)}。これは、全建材では建築材料の種類が多数あり、放散するVOCsの種類・濃度が異なるが、建材A群から建材B群へと放散するVOCsの組成が類似したためと考えられる。建

図10 ニオイセンサによる室内TVOC濃度モニタリングの例

右図：GC/MS チャート；矢印の数字は主要ピークの成分を示す。左図：ニオイセンサ及び精密法の測定結果；図中の数字は精密法でのTVOC濃度、括弧内はニオイセンサによるTVOC濃度を示す。相関式はニオイセンサ値 y と精密法でのTVOC濃度 x の関係式である。）

材から放散される VOCs 濃度をニオイセンサ値で代替評価する場合、放散される VOCs 成分及びその濃度比の類似度が高いほど、両者の相関は良くなり、ニオイセンサによる TVOC 濃度の代替評価の精度は高くなると考えられる。

6.2 小形チャンバー法による建築材料の放散試験

各種建築材料からの化学物質の放散特性を、小形チャンパー内に設置したニオイセンサで連続的に測定できるかを検討した。今回は、ビーズ法ポリスチレンフォーム板（EPS）、タイルカーペット（ナイロン繊維・塩化ビニル樹脂組成物）及び塩化ビニル化粧合板（塩ビシートとFco合板を酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤で接着）の3種の建材を調査した。図8の左図に、ニオイセンサ値と精密法で測定したTVOC濃度の関係を示した。今回測定した3種類の建材のチャンパー内TVOC濃度は百数十～数千 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、主要な放散化学物質も各々の建材で全く異なっているが、TVOC濃度とニオイセンサ値は、常用対数関数の近似式における R^2 が、ビーズ法ポリスチレンフォーム板とタイルカーペットでは0.9以上であり、塩化ビニル化粧合板も約0.89と高い相関関係を示した（図8、表7）。

更に、ニオイセンサ値を（7）式で換算したTVOC濃度と精密法で導いたTVOC濃度も、高い相関関係（ R^2 ）の1次回帰式を示した。しかし、ニオイセンサは、各々の試料から放散する化学物質の種類や濃度（放散速度）により、その反応性は異なり、試料毎にこれらの1次回帰式の定数も異なる（表7）。

また、今回試験を実施していない試料では、その化学物質放散量（放散速度）や化学組成により、ニオイセンサ値とTVOC濃度に上記のような相関関係がない場合も考えられる。事前に、精密法との相関をとる必要がある。

しかし、ニオイセンサにより、チャンパー内の化学物質濃度を連続的にモニタリングできることは検証できた。

7. 現場実測（フィールド実験）でのニオイセンサの適用検討

ラボスケールでのチャンパー試験によって、ニオイセンサを用いて、建築材料等から発生するTVOC等の化学物質を検出できる可能性が示唆された。ここでは、種々の化学物質が混在する実際の居住空間で、ニオイセンサが室内TVOC濃度の精密法の補完的代替手法として適用可能かどうかを検討した。厚生労働省の方法に準拠し、表1に示す3住戸（集合住宅A、B、C）を30分間換気後、全ての

開口部を閉切り、24時間後までの測定を実施した（図9）。これら3件の住戸は新築の集合住宅であり、「2.7の測定条件」で、竣工前の室内の化学物質濃度を精密法とニオイセンサで測定した。

「6.2の小形チャンパー法」での測定結果と同様に、3件の集合住宅でも、各々の測定場所で室内化学物質濃度とその組成は異なっていた。しかし、精密法で測定したTVOC濃度とニオイセンサ値は、指数関数の近似式における R^2 は0.9以上であり高い相関関係を示した。また、ニオイセンサ値を（7）式で換算したTVOC濃度と精密法で導いたTVOC濃度も、高い相関関係（ R^2 ）を示したが、小形チャンパーでの測定結果と同様に、ニオイセンサによるTVOC濃度は精密法でのTVOC濃度と、測定した集合住宅によって傾きは1に近似した独自の1次回帰式となった（図9、表7）。小形チャンパーによる単品の建材と異なり、数十種類以上の建材で施工された室内の化学物質濃度を測定した場合でも、ニオイセンサにより、TVOC濃度を測定できる可能性は示された。

更に、長期間の検討をするために、表1に示す集合住宅Dの住戸を使用した。本件は、建築後5年の集合住宅であり、引越し後の

表7 ニオイセンサ値とTVOC濃度との関係（II）

	精密法		ニオイセンサ		相関式	決定係数 R^2
	TVOC 濃度	実測 値	TVOC 濃度			
ビーズ法ポリスチレンフォーム板	X	Y			$Y=0.6498\log_{10}X-0.1539$	0.9996
	X		Y		$Y=0.7868X+1448.2$	0.9996
塩化ビニル化粧合板	X	Y			$Y=1.2048\log_{10}X-1.9119$	0.8588
	X		Y		$Y=1.2528X-128.07$	0.9991
タイルカーペット	X	Y			$Y=0.6488\log_{10}X-0.3380$	0.9997
	X		Y		$Y=0.7548X+270.51$	0.9992
集合住宅A	X	Y			$Y=1.8137\log_{10}X-4.0333$	0.9513
	X		Y		$Y=0.8832X-48.488$	0.8483
集合住宅B	X	Y			$Y=1.1027\log_{10}X-1.8701$	0.9927
	X		Y		$Y=1.1218X-660.69$	0.9932
集合住宅C	X	Y			$Y=0.77066\log_{10}X-0.7127$	0.8642
	X		Y		$Y=1.2256X-2.8858$	0.8637
集合住宅D 常時換気なし	X	Y			$Y=1.1752\log_{10}X-1.4913$	0.9709
	X		Y		$Y=3.4186X-415.76$	0.9267
集合住宅D 常時換気あり	X	Y			$Y=1.1735\log_{10}X-1.8349$	0.9457
	X		Y		$Y=1.0563X-59.788$	0.9871

未入居の状態にて測定を実施した。先付け家具以外の家具等は全くなく、床は美装工事(ワックス掛け)が施されていた。図10に、24時間常時換気を運転した場合としない場合におけるニオイセンサ値と室内TVOC濃度の経時変化の例を示す。TVOC濃度は、窓を開けると同時に上昇し始め、常時換気なしで最高700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に、常時換気ありで最高300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近くに達した。常時換気ありとなしの場合、ニオイセンサ値及びニオイセンサ値からのTVOC換算濃度と精密法で測定したTVOC濃度との間には良好な相関(R^2)があった(表7)。しかし、常時換気なしの場合、ニオイセンサ値からのTVOC換算濃度は、精密法によるTVOC濃度より高値となり(1次回帰式の傾きが約3)、常時換気のある場合は同等な値となった。この場合の主要VOCs成分は、ワックス成分と考えられる2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレートと2-butynoic acidであった^{注8)}。上記のような現象は、ニオイセンサ値によるTVOC濃度は(7)式からトルエン換算して求めており、これら2物質とトルエンとのニオイセンサによる反応性の違い((4)式の定数A及びBの違い)により生じた結果である可能性が高いと考えられる(表2、図4)。

このように室内化学物質濃度の測定においても、室内化学物質濃度の変化を、ニオイセンサにより、連続的にモニタリングできることが証明された。しかし、小形チャンバーでの建築材料測定と比較し、室内では多数の異なった化学物質が測定対象であるから、ニオイセンサによる室内TVOC濃度換算には、小形チャンバー測定以上の注意を必要とする。

8. 考察

我々はVOCs等の化学物質の測定手法の補助対策として、ニオイセンサを用いた簡易測定法を開発した。今回検討したニオイセンサは、居住環境における mg/m^3 から $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm~ppb)オーダーの濃度の化学物質を簡易に測定でき、データログ・パソコン等で容易に測定データを蓄積・解析できる。

ラボ実験等のように測定対象が1種類の化学物質であれば、ニオイセンサによって、定量分析が可能である(図4)。しかし、室内空気中で検出されるVOCsの種類は大気中で確認されるより多く、その種類は年々増加し数百種類に及んでいる¹⁴⁾。ニオイセンサばかりでなく、直読式の簡易装置(検知管は範囲外)やGC、GC/MS、HPLC等の精密法の検出器(装置)は、検出する化学物質の構造や化学組成の違いによって、検出感度が異なる¹³⁾。したがって、化学物質濃度を定量的に求めるには、精密法のように、カラムによって化学物質を分離し、各々の標準物質のretention timeとピークの面積(あるいは高さ等)を基にした測定・分析が一般的である。直読式では、試料によって、擬陽性や擬陰性を生じる場合がある。我々が使用しているニオイセンサも、テトラデカン等の脂肪族炭化水素と比較し、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素は感度がよい(表2)。

本論文では、ニオイセンサによる多種類の化学物質の測定に際し、ニオイセンサによるTVOC濃度のトルエン換算の手法を考案した。ニオイセンサ値から換算したTVOC濃度と精密法によるトルエン換算したTVOC濃度の間は、高い相関関係(R^2)を示し(表3、4、7、図8、9)、ニオイセンサによりTVOC濃度を導く可能性が示された。しかし、図7の上図や図10のように、ニオイセンサにより求めたTVOC濃度が真値と異なる場合があることに留意する必要がある。

ある。これは、トルエン換算してTVOC濃度を求めているため、ニオイセンサに対しトルエンと反応性に偏りのある物質が主要物質である場合は、ニオイセンサ値のみで、TVOC濃度を算出することはできないことを示している(表2)。以下の「10. まとめ」に示すように、使用するニオイセンサの特性を充分把握した上であれば、チャンバーや室内の化学物質濃度の変化をニオイセンサで一次スクリーニングやモニタリングすることは可能である。更に、測定対象毎に、精密法とニオイセンサとの相関関係を明確にした上であれば、連続的に対象物を定量的に測定できる可能性は高いと考えられる(表7、図8、9)。

今回は、精密法によるTVOC濃度の算出はJIS A1901に準拠したが、TVOCの定義は1通りでなく、換算方法によってTVOC濃度は異なる場合があるので注意が必要である。たとえば、JIS A1901による定義では、GC/MSで分析した、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでの範囲で検出されたVOCsをトルエン換算したものとし、WHO(世界保健機構)では、一定の条件下で、主要なピーク10本以上の定量値とその他のピークのトルエン換算値の合計と定義している^{9,12)}。

また、ニオイセンサは他のセンサと同様に、対象物質濃度が上昇変化時には、応答は比較的早い、低下変化時にはかなり緩慢に応答する場合が多い。たとえば、ニオイセンサによっては、高濃度VOCsやフッ素化合物等の測定で、測定直後にはセンサは反応するが、その後、急速に感度が不安定になってしまう場合がある。これは、センサ表面にこれらの物質が吸着し、清浄空気や窒素等の不活性ガス等でパージしなければ、当初の測定性能に直ちに戻らないためであると考えられる。本センサは、比較的ドリフトが少ないが、測定する環境によってはドリフトが生じる場合も考えられるので、使用するニオイセンサの過渡特性を充分把握する必要がある。

9. 今後の課題

今後、特性の異なる複数のセンサの組み合わせや、温湿度センサを併用する等で、ニオイセンサ値を真値に近似するための数値補正ができれば、室内TVOCの簡易測定ツールとしての信頼性はより高まり、換気装置や空気清浄機への制御にも期待がもたれる。

ニオイセンサの特色を活かし、現場及びラボ実験等の測定において、機器分析と併用し、機器分析のみでは物理的に不可能である、連続的な測定法等を確立することも有用であると考えられる。

現時点で、ニオイセンサによるTVOC濃度測定は、完全なものではない。しかし、ニオイセンサの更なる展開を考え、現在、室内の天井面や壁面にニオイセンサを設置し、長期間の室内空気質のモニタリングが可能であるかを事務所ビルで検討中である¹⁵⁾。また、建物内で室内化学物質濃度が厚生労働省の指針値をオーバーした場合、より効率のよい対策法を講じるため、その汚染源を特定できるニオイセンサの測定法を検討中である¹⁶⁾。更に、限られた物質であるが、現場等で、迅速に定量分析を可能とするため、試料中の化学物質を分離するためのカラムと検出器にニオイセンサを搭載した測定装置の開発も進めている¹⁷⁾。

10. まとめ

・今回、室内環境における $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーのVOCs濃度でニオイセ

ンサの特性を調査した。

- ・今回検討したニオイセンサは、化学物質毎に感応性は異なるが、各々の化学物質濃度とニオイセンサ値には、よい相関が認められた。
- ・室内やチャンバー内で、同じ化学物質組成や比率であれば化学物質の種類やその組成が未知でも、ニオイセンサを用いて、化学物質濃度の変化を連続的にモニタリングできる。
- ・同じニオイセンサ値でも、物質組成や比率が異なれば、TVOC濃度は同一ではない。
- ・室内化学物質の種類が多ければ、ニオイセンサ値及びニオイセンサ値でトルエン換算したTVOC濃度と精密法でトルエン換算したTVOC濃度はよい相関がある場合が多い。
- ・未知の試料の真のTVOC濃度を、ニオイセンサのみを用いて測定することはできない。
- ・事前に試料の情報を入手した場合や精密法と併用した場合は、ニオイセンサでTVOC濃度を測定できる。
- ・ニオイセンサは、連続的に化学物質濃度をモニタリングでき、間欠にしか測定できないGCやGC/MSの補助的ツールとして有効であると考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、清水建設（株）技術研究所布施幸則氏及び（株）ツカダ・テクノス加藤清明氏から多大なる支援を頂きました。ここに記して謝意を表します。

注

- 1) 建材の測定は、Frontier Laboratories 社製ミドルボアカラム UA1-30M-1.0F を使用した。集合住宅の室内空気測定は、J & W 社製ワイドボアカラム 123-1034 を使用した。
- 2) 一般に、酸化錫や酸化亜鉛等の金属酸化物の半導体の電気伝導は、キャリアの実効電荷、移動度、濃度の積に比例すると考えられる。これらの金属酸化物は、結晶中に自由電子（伝導電子）が存在しn型半導性能を有する。さらに空気中に存在する酸素が、結晶中に存在する伝導電子の一部を捕獲し吸着している。これら吸着酸素は、ポテンシャルバリアを構築し、キャリア移動を妨害させることで、センサの電気抵抗を増大させる。室内の化学物質等の還元性ガスが共存すると酸化反応が生じ、捕獲していた電子を半導体の結晶中へ再び放出する。この結果、伝導電子が増加することで、半導体の電気伝導度が増加し、センサの電気抵抗は減少する。この過程には、半導体表面での還元性ガスの吸脱着反応が供する。
- 3) 実際の試料の測定値より清浄空気の測定値（ブランク値）を差し引いた値
- 4) 本論文は、半導体センサによるTVOC簡易測定法を対象としている。(7) 式は、各化学物質のトルエン換算による誤差や各化学物質によるニオイセンサの特性には対応していない。
- 5) 有機ハロゲン脂肪族炭化水素とエステル族の変動係数は、全建材から建材A群では値が増加し、全建材から建材B群では低下した。両者の化学物質のグループは全体の寄与が低いため、ニオイセンサ値とTVOC濃度の相関は、全体として、全建材から建材A群、B群へと向上したと考えられる。
- 6) GC/MSのマススペクトルの分析結果で、最も可能性の高い物質として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレートと判断した。

参考文献

- 1) 日本建築学会：特集健康建築、化学物質室内空気汚染、建築雑誌、第113巻、第1421号、1998
- 2) 日本建築学会：特集健康建築、その2高気密・高断熱、建築雑誌、第114巻、第1438号、1999
- 3) 日本建築学会：特集、シックハウスから健康住宅へ、建築雑誌、第117巻、第1491号、2002

- 4) 日本建築学会：特集、シックハウス問題は解決したか、建築雑誌、第119巻、第1521号、2004
- 5) 江原勝夫：臭気の測定センサとその動向、臭気の研究、第28巻、第4号、1-8、1997
- 6) 福井清：酸化錫半導体ガスセンサを用いたニオイの計量、臭気の研究、第20巻、第4号、1-8、1989
- 7) 山口 一、岡田 博：室内空気質の簡易計測法、臭いセンサーの応用、臭気の研究、第30巻、第1号、23-33、1999
- 8) 山口 一、岡田 博、布施幸則、富岡一之、鈴木道哉：臭いセンサーを活用した室内空気質の簡易計測法、室内環境学会、第1巻、第1号、27-34、1998
- 9) 村上周三監修：シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法（JIS A1901）、日本規格協会、2003
- 10) 三浦靖弘、山口 一、朱 清宇、加藤信介：小型チャンバー内の物質伝達率と数値解析、空気調和・衛生工学会学術講演会論文集、633-636、2002
- 11) 国土交通省住宅局編集：改正建築基準法に関する講習会テキスト「改正建築基準法に対応した建築物のシックハウス対策マニュアル」、工学図書株式会社、2003
- 12) 厚生労働省ホームページ：<http://www.mhlw.go.jp/>
- 13) 山口 一、富岡一之：室内空気質の簡易測定法の開発（その3）臭いセンサー値によるTVOC濃度の測定、空気調和・衛生工学会学術講演会論文集、1937-1940、2003
- 14) 安藤正典：室内空気中に存在する化学物質一覧、資源環境対策、第33巻、第8号、53-60、1997
- 15) 佐々木寛篤、光田恵、杉山史典、笠原浩、山口 一：ガスセンサによる高齢者施設の空気質評価に関する研究、第1報センサ値とにおいの感覚評価の関係、人間環境系26回シンポジウム梗概集、5-8、2002
- 16) 山口 一、富岡一之：室内空気質の簡易測定法の開発（その3）ニオイセンサによる化学物質放散部位の特定、日本建築学会学術講演梗概集、955-956、2004
- 17) 久世 恭、山口 一：ポータブル型VOC分析計を用いた新たな測定法、日本建築学会学術講演梗概集、905-906、2004

（2005年1月19日原稿受理、2005年10月7日採用決定）