

原著論文

臭いセンサーを活用した室内空気質
(Indoor Air Quality; IAQ) の簡易計測法山口 一¹, 岡田 博¹, 布施幸則¹, 富岡一之¹, 鈴木道哉¹

[受付 1998.7.8] [受理 1998.10.9]

The Application of Semiconductor-based Odor Sensors Capable of
Measuring and Evaluating Indoor Air QualityMakoto YAMAGUCHI¹, Hiroshi OKADA¹, Yukinori HUSE¹, Kazunori TOMIOKA¹ and Michiya SUZUKI¹

[Received July 8, 1998] [Accepted Oct. 9, 1998]

Abstract

In general, the Japanese spend some eighty percent of their day working in thermally-insulated, air-tight residential or office buildings. Lack of proper ventilation in these buildings give rise to a number of problems including concentration of hazardous chemical substances emitted from building materials and open type heaters, and a rise in room humidity and condensation. Furthermore, lack of proper ventilation promotes increased growth of room bio-pollutants (allergens), such as mites, mold and house dust, and studies of allergic diseases traceable to these substances have shown marked tendency to increase over the years. Currently, one-third of all Japanese suffer from some form of allergic diseases, while about one-tenth are hypersensitive to chemical substances.

Now believed to be responsible for anaphylaxis to chemical substances, concentrations 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 these concentrations, it is necessary to concentrate the air sample during sampling and to employ high-precision analyzers such as a gas chromatographic (GC) analyzer 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 three semiconductor-based odor sensors each capable of measuring and evaluating HCHO and VOCs levels in low concentrations quickly and in a timed sequence. HCHO and VOCs in a variety of concentrations were measured both in the field and in a special laboratory chamber. To evaluate the characteristics of each sensors, the results of the measurements were compared with results obtained from high-precision analyzers, such as a GC Analyzer, a Gas Chromatography Mass Spectrometer and a Liquid Chromatographic Analyzer. A relatively good correlation was obtained between the results, indicating the sensors can be used to develop an effective complementary system to enhance the analyzers. Furthermore, the effects of moisture and chemicals which could interfere with the proper operation of the sensors were studied under various conditions to clarify the characteristics of the interference.

In conclusion, this study proposes some the essential technology required to accurately and quickly measure HCHO and VOCs levels in low concentrations in residential spaces.

Key word: IAQ, formaldehyde, VOC, odor sensor, semiconductor sensor

要 旨

日本人は、1日の約80%を住宅やオフィスビル等で過ごしており、現在のような断熱・気密化された住宅で、適切な換気がされない場合、建材・開放型の暖房機器等から発生する有害化学物質の濃縮、また室内湿度の上昇、結露等の問題が生じ、ダニ・カビ・ハウスダスト等の、室内生物汚染粒子（アレルゲン）の増加が顕著となる。これら由来のアレルギー疾患や有害化学物質による化学物質過敏症も年々増加する傾向にあるという。

化学物質過敏症の原因と考えられる、住宅の内装材・家具等から発生するホルムアルデヒド（HCHO）や揮発性有機化合物（VOC）等の有害化学物質の居住空間での存在濃度は低い。そのため、濃度測定のためには、対象空気のサンプリング時に濃縮したり、ガスクロマトグラフ（GC）等の精密分析機器による測定が必要になってくる。しかし、これらの操作は非常に煩雑且つ専門的であるため、現場サイドの簡易な測定法の開発が望まれている。そこで本研究では、半導体センサーを利用した「臭いセンサー」の適用を検討し、室内の低濃度のHCHO、VOCを迅速かつ時系列に測定・評価できる3種の臭いセンサーを選出した。これら3種の臭いセンサーを使用し、現場計測、ラボにおけるチェンバー試験にて、種々のHCHO・VOC濃度で測定し、GC、ガスクロマトグラフ・マススペクトロメトリ、液体クロマトグラフ等の機器分析と比較し、その特性を評価した。概して、両者の相関の結果は善く、機器分析の補完システムとして有用であることが示された。

また、臭いセンサーの干渉物質として考えられる湿気や化学物質等の影響を、種々の条件で調査し、その特性を把握した。本研究の成果は、居住空間におけるHCHO・VOC対策の必須技術であると考えられる。

1 清水建設株式会社 技術研究所, 東京都江東区越中島3丁目4-17
Institute of Technology, Shimizu Corporation, 4-17, Etchujima 3-Chome, Koto-ku, Tokyo, Japan

1 結 言

最近の日本の住宅は、その使用建材、構工法の改良によって、ますます住宅の気密化、断熱化性能を高め、西欧型の閉鎖性の高い住宅スタイルに移行してきた。日本の風土は、西欧と異なり、高温多湿であり、西欧型の住宅をそのまま導入することには問題がある。旧来の和風建築の自然換気回数が 2~3 回/時間であったのに比較し、高度に断熱・気密化された住宅では、0.25 回/時間 (R2000 では 0.1 回/時間) まで、自然換気の回数が減少している^{1,2)}。

日本人は、1 日の約 80% を住宅やオフィスビル等で過ごしており、現在のような断熱・気密化された住宅で、適切な換気がされない場合、建材・開放型の暖房機器等から発生する人体に影響を及ぼすホルムアルデヒド (以下、HCHO とする) や揮発性有機化合物 (以下、VOC、その総量を TVOC とする) 等化学物質の濃縮、また室内湿度の上昇、結露等の問題が生じ、ダニ・カビ・ハウスダスト等の、室内生物汚染粒子の増加が顕著となる。これら由来のアレルギー疾患も年々増加する傾向にあり、実際に日本人の約 1/3 がアレルギーに悩まされ、有害化学物質による化学物質過敏症も約 1/10 に達しているという^{3~5)}。

従来、HCHO や VOC の測定は、精度は高いが複雑な処理過程と専門知識・技術および専用の機器が必要であった。測定結果を即座に、経時的に得ること、多量の測定を一度に処理することが困難であるなどの問題点を有していた。実際、室内における HCHO、VOC の現場測定や発生対策の技術開発の際、簡便、迅速かつ多量に試料を測定・評価できる手法があれば、非常に有効なツールとなり得る。本論文では、居住空間における快適性を維持し、これらアレルギーや上記化学物質の問題に対処するため、ラボや現場レベルで、迅速に対応できる VOC・HCHO の簡易測定法を検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 温湿度の測定

温湿度センサー (CHS-ATS および CHS-APS TDK (株)) を設置し、データロガ (THERMODAC-E 江藤電気 (株)) のメモリーに記録し、RS232C ケーブルを通してパソコンに出力した。また、サーモレコーダー (おんどとり RH TR-72 (株) T AND D) を併せて使用し、専用の通信ケーブルを用いて同様のパソコンに出力した。

2.2 揮発性有機化合物 (VOC) の測定

2.2.1 TVOC 濃度の測定

テナックス管 (GL サイエンス, テナックス GR) に試料空気を 10 ℓ (0.5 ℓ/min×20 min) 通気させ、加熱脱着ガスクロマトグラフィー (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。ガスクロマトグラフの昇温条件は 5 分間 50℃ を保持し、以降 20 分間 10℃/min で昇温させ 250℃ とし、5 分間 250℃ で保持した。この間に現れる、全ての VOC のピーク面積の総和をトルエン換算し、濃度を $\mu\text{g}\cdot\text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ にて示した。

2.2.2 各種 VOC の測定

TVOC 濃度と同様な条件で、試料空気をサンプリングしたテナックス管を、ガスクロマトグラフ・マススペクトル (島津製作所 QP-5000; キャピラリーカラム: J&W 社製 ワイドボアカラム 123-1034) にて分析・同定した。

2.3 ホルムアルデヒド (HCHO) 濃度の測定

捕集管として 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) カートリッジ (Waters 製) を用いて 22.5 ℓ (0.75 ℓ/min×30 min) の試料空気をサンプリングし、アセトニトリルで溶離し、高速液体クロマトグラフ (HP1100; Hewlett Packard) にて分析・定量した。

2.4 臭いセンサーによる TVOC の測定

試料空気を 3 種類の臭いセンサー (半導体タイプ) を用い測定し、経時的に測定値をデータロガ (THERMODAC-E, 江藤電気 (株)) のメモリーに蓄積し、後日 RS232C ケーブルを通してパソコンに出力した。

2.4.1 臭いセンサー S タイプによる TVOC の測定

S タイプ (KALMOR-Σ, (株) カルモア) は、高感度金属酸化物熱線型半導体式ガスセンサーで、アルコール類やトルエン、キシレンおよびホルムアルデヒドやアセトアルデヒドについての反応性が確認されているが、これらの対象揮発性化合物の濃度と S タイプ指示値との関係は明らかにされていない。

2.4.2 臭いセンサー T6 および T2 タイプによる TVOC の測定

T6 および T2 タイプは、 SnO_2 を主成分とするセラミック半導体式ガスセンサーである。ここで T6 タイプは、アンモニアに高感度に反応するセンサーで、30~300ppm アンモニアの検出が可能である。また典型的検

出対象ガスであるアンモニアの他に、エタノールあるいはイソブタン等との相関性が示唆される。一方 T2 タイプは、アルコール類や有機溶剤に高感度に反応するセンサーで、50～5,000ppm のアルコール、トルエン、キシレン等が検出可能である。ベンゼンや n-ヘキサン、メタンやアセトンなどの検出も可能である。

2.5 換気回数の測定

換気回数を算出するため、ここでは CO₂ ガスおよび CO₂ モニタ（ポータブル赤外線炭酸ガス測定器 RI-411A 型 理研計器（株））を用い、CO₂ ガス濃度の減衰を実測した（JIS A 1406 に準じた）。

3 結 果

我々は、臭いセンサーを活用し、簡易に感度よく IAQ を測定できるシステムを目指した。しかしながら、建材、家具等から発生する HCHO や VOC 濃度は非常に希薄（ppb オーダー）であり、これらのシステムを完成させるためには、感度アップやその感度アップによる干渉物質の影響を考慮する必要があった。

有毒ガス警報器、水素ガス検知器、工業用ガス検知警報器など従来のガスセンサー技術、嗅覚モデル技術を基礎とした臭いセンサーが開発されている。これらセンサーの対象ガスは、揮発性硫化物、CO₂、CO、可燃性ガス、アンモニア、LP ガス・都市ガス、トルエン・キシレンなどの有機溶媒等であり、室内の HCHO や VOC を限定しているものはなかった。我々の調査

研究において、ppb オーダーで HCHO や VOC に反応し、データログ等の計測器で容易に測定データを時系列で蓄積でき、パソコンによるデータ解析も容易であると思われる臭いセンサーを最終的に 3 種類（S、T6 および T2 タイプ）を選別した（Table 1）。

次に、下記のように、これら 3 種類の臭いセンサーの有用性を測定・評価した。

3.1 現場実測実験での検討

ホルムアルデヒドや種々の VOC が混在していると考えられる居住空間等での臭いセンサーの反応特性を実測により検討した。まず、集合住宅 T と集合住宅 H の 2 つの鉄筋コンクリート造の新築物件において実測を行なった。両物件共に、壁・天井仕上げは、RAL・ISM 規格外のビニールクロスで、ホルムアルデヒド含有のクロス糊を使用していた。集合住宅 T の床仕上げは汎用カーペットを、集合住宅 H は、木質複合フローリングを採用していた。

3.1.1 集合住宅 T での測定

11 月下旬、集合住宅 T 内の 12 階 A 室リビング（約 28 m²、11 月中旬施工完了）中央において室内空気のサンプリングおよびデータ収集を実施した。室内空気はまず、計測開始から 1 時間、リビングのハキダシ窓を開放して十分外気を導入し、IAQ を外気のそれと同等なレベルにした。その後窓を閉め切って 24 時間の IAQ の変動を経時的にモニタリングした。またこのとき、室内温度は 15～19℃、室内相対湿度は 40～60%

Table 1 Comparison of odor sensors' characteristics

Sensor type ^{*1}	1	2	3	4	5	6
Detection type	Catalytic combustion	PID	FID	Semiconductor	Metal oxide semiconductor	Quartz resonator and membrane
Air flow (sampling) rate	About 0.5 l/min.	0.4 l/min.	0.8 l/min.	Not required	0.5 l/min.	Batch type
Sampling time	About 1 min.	4 sec.	10 sec.	Continuous	90 sec. at 90%	Varies depending on measuring substances and conditions
Sensitivity	About 2ppm (for toluene)	0.1ppm (for benzene)	0.5ppm (for methane)	A few ppm (varies depending on accuracy)	Below 0.1ppm, except for NH ₃ , H ₂ S and lower fatty acids	Varies depending on substances to be measured and sensors in use
Substances that can be measured	Combustible hydrocarbon gases	Depends on the ionization potential of gases. CH ₄ and C ₃ H ₈ cannot be measured.	All hydrocarbons	TVOCs can be measured. HCHO can be detected although sensitivity is low.	Low in sensitivity to NH ₃ and lower fatty acids. Other substances can be measured without problem.	Basically VOCs can be detected with ease.
Output signal level/interface	0-150 mV	0-1 V/RS232C	0-1 V/RS232C	0-5 V	0-200 mV	±1 V/RS232C
Environments for measurement	Temperature	0-40℃	0-35℃	0-45℃	Not provided	0-40℃
	Humidity ^{*2}	Not provided	There should be no dew condensation.	There should be no dew condensation.	Not provided	20-90% RH
Temperature/humidity compensation	Temperature	Not provided	Not provided	Temperature compensation is possible	No error due to variations in temperature arises.	Basically there is no need to compensate for variations in environments for measurement.
	Humidity			Not provided	Errors due to variations in humidity are introduced.	

*1 Commonly used sensors are listed.

*2 Generally speaking, odor sensors are susceptible to changes in humidity

RH の間を推移し、このリビングの測定条件における換気回数は 0.22 回/時間であった。

3.1.1.1 センサー法による指示値と TVOC および HCHO 濃度との関係

Fig.1 にトルエン換算した VOC (TVOC) 濃度の測定結果を示す。TVOC については、8 時間後に $3,000 \mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 近くに達し、WHO ヨーロッパ勧告値 $300 \mu\text{g} / \text{m}^3$ を大きく超えた。これは、内装施工完了直後の物件であるため、内装材や接着剤から VOC 等が盛んに放散されているためと考えられる。また、HCHO 濃度も 8 時間後に WHO の勧告値 0.08ppm を超え、これも、VOC と同様の原因によるものと推察された。更に、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS 分析) の結果から、本物件における主要 VOC は、トルエン、デカン、トリメチルベンゼン、ウンデカンおよびキシレンであった。

Fig.1 にセンサー S タイプ指示値の経時変化と TVOC 濃度推移の関係を示す。TVOC 濃度が 0~約 $3,000 \mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ の上昇に伴い、センサー S タイプ指示値も上昇し、室内の IAQ が一定値 (平衡) に達していく様子が確認できた。TVOC 濃度とセンサー指示値との相関式は $y=208.38e^{0.041x}$ 、相関は R^2 で 0.9845 であり、室内の TVOC 濃度とセンサー S タイプの指示値と良好な相関が確認できた。HCHO 濃度が 0 から約 0.12ppm に上昇した際の、センサー S タイプ指示値との関係も VOC 濃度と同様な挙動を示した。相関式は $y=0.0385e^{0.017x}$ 、 R^2 は 0.9937 であり、こちらも良好な相関が得られた。従って、臭いセンサー S タイプを用いて経時的にモニタリングすることで、室内の TVOC や HCHO 濃度の代替評価が可能になりうると考え、さらに検討を進めることとした。

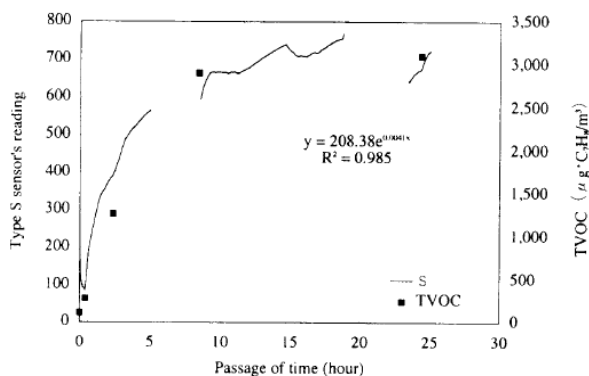


Fig. 1 Relationship between Type S odor sensor's readings and TVOC concentrations (measured in Type T apartment building)

3.1.2 集合住宅 H での測定

2 月初旬、集合住宅 T の場合とほぼ同様な手法で、12 月上旬に施工が完了した 3 階 B 在リビング (約 28m^2) 中央において室内空気のサンプリングおよびデータ収集を実施した。室内温度は $11\sim 16^\circ\text{C}$ 、室内相対湿度は $30\sim 45\%\text{RH}$ の間を推移し、このリビングの測定条件における換気回数は 0.38 回/時間であった。

3.1.2.1 センサー法による指示値と TVOC および

HCHO 濃度との関係

TVOC については、時間の経過とともに室内濃度が上昇し、24 時間後の最終的な測定で、 $1,200 \mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ を越え、この物件も WHO ヨーロッパ勧告値 $300 \mu\text{g} / \text{m}^3$ を大きく超えたが量的には集合住宅 T の 4 割程度であった。また HCHO 濃度は経過時間とともに上昇したが、24 時間後の測定においても WHO の勧告値 0.08ppm を超えることはなかった (Fig.2)。ここで、TVOC、HCHO 濃度とも集合住宅 T の場合と比較して低くなり、かつ時間とともに上昇した (短い時間で平衡 (飽和) に達しなかった) 要因の一つとして、本物件では構造上キッチンのエアバランスの配慮から LDK 部分と廊下部分に自然流通用のレタンパス給排気口があり、自然換気回数が 1.2 倍であった事、施工完了から約 2 カ月が経過していたこと等が作用していると考察される。

Fig.2 にセンサー T6 タイプ (左図) および T2 タイプ (右図) の指示値の経時変化と HCHO 濃度推移の関係を示す。HCHO 濃度が 0 から約 70ppb において、T6 タイプにおける HCHO 濃度とセンサー指示値の相関式は $y=0.053x-0.1565$ 、相関が R^2 で 0.8958、T2 タイプが相関式 $y=0.0807x-0.1338$ 、 R^2 で 0.9199 であり、T6 タイプおよび T2 タイプにおいても IAQ 代替評価手法としての可能性が示唆された。ここで T2 タイプに関しては、指示値の変動 (振れ) が大きく、瞬時の値で代替することは適当でないと考えられた。このような T2 タイプの値の乱れは、3 種類の中で T2 タイプが最も湿度に対し反応性が高く、さらに室内の低濃度の HCHO 濃度測定のため、低い範囲でのセンサー指示値であったためと考えられる。センサー S タイプは T6 タイプと同様な挙動を示し、相関式 $y=0.0001x-0.0318$ 、相関 R^2 が 0.9307 であった。

TVOC 濃度とセンサー T6 タイプ値の関係を示す。TVOC 濃度 0~約 $1,200 \mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ において相関式 $y=1.9932e^{1.5614x}$ 、 R^2 は 0.9778 であり、概ね良好な相関が得られた。センサー S および T2 においても同様な結

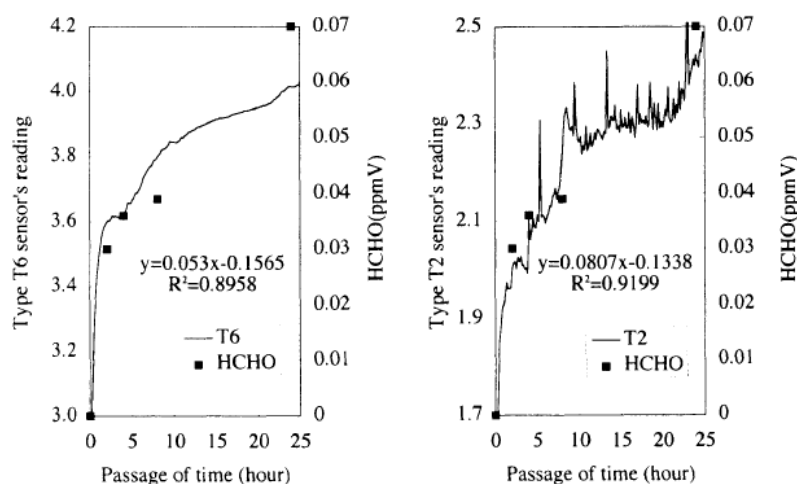


Fig. 2 Relationship between odor sensors' readings and TVOC concentrations
(measured in type H apartment building)
(Left: Type T6 odor sensor, Right: Type T2 odor sensor)

果が得られ、各々相関式 $y=77.18e^{0.0032x}$, $y=4.1255e^{2.3102x}$ であり、 R^2 は各々 0.9923, 0.9706 であった。

3.2 チェンバーを用いた測定での検討

ラボスケール実験として、チェンバー (1,000×1,000×500 mm, 0.5 m³; SUS304 製) を作成し、部材 (フローリング合板等) 由来の TVOC 濃度等が、チェンバー内に設置した臭いセンサーで代替評価できるかどうかを検討した。

本測定では、チェンバー内にサンプルを静置した後、約 1 時間活性炭を通過させた清浄空気 で換気した後、閉切り、一晚 (約 20 時間) 経時的にチェンバー内空気のサンプリングおよびモニタリングを実施した。なお、チェンバー内空気は 25℃ 前後に保たれるように配慮した。湿度は RH50% 程度であった。

3.2.1 TVOC 濃度別による各種臭いセンサーとの相関

先の現場測定実験では、TVOC 濃度がトルエン換算で最終的に 3,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 弱および 1,200 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 強になる室内空気の雰囲気のもとで、3 種類の臭いセンサーが IAQ の代替評価に利用できる可能性が示された。しかし、WHO 勧告値である 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の場合など、低濃度の TVOC の場合に、臭いセンサー指示値がどのような挙動を示すのか把握しておく必要があると考えられた。

しかし、実際の居住空間では TVOC 濃度を一定濃度に設定することが困難であるため、チェンバーを利用し、ある程度 VOC 発散量の予想ができる各種フローリング材を用いて、低濃度および高濃度 TVOC と臭いセンサー指示値との相関を検討した。

尚、HCHO 濃度については、現場実験において、低濃度から比較的高濃度までの臭いセンサーとの相関が得られたと判断し、今回使用したフローリング材はノンホルマリンタイプであったため、ホルマリンと臭いセンサー値の相関はとっていない。

経時的にサンプリングしてガスクロマトグラフ (GC) で分析した TVOC 濃度と S タイプの臭いセンサー指示値の関係を Fig.3 に示す。ここでは、一晚 (21 時間) 静置後の TVOC 濃度がそれぞれ 300 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 強 (フローリング 41), 1,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 弱 (フローリング 59), 2,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 強 (フローリング 52) の 3 つの部材を用いて試験した。

その結果、21 時間後の TVOC 濃度が 300 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 強と低濃度の場合が、もっとも各種臭いセンサーとの相関がよく、S タイプセンサーについては、センサー指示値と対応時間における TVOC 値との指数関数相関式は $y=74.3e^{0.0025x}$, R^2 値は 0.998 となった。21 時間後の TVOC 濃度が 1,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ の場合は、相関式 $y=54.171e^{0.0031x}$, R^2 値 0.970, また 2,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ の場合は、相関式 $y=22.326e^{0.0037x}$, R^2 値 0.944 と、TVOC 濃度が高くなるにつれて、両者の相関は概して悪くなったが、これは TVOC 濃度が高濃度の場合、臭いセンサー指示値が TVOC 値に比べて比較的早期に飽和に達する傾向にあるためと考えられた (Fig.3)。しかし、各種臭いセンサー指示値を簡易で半定量的な一次スクリーニングの手法として特に現場サイドで活用するのであれば、十分有用性があると思われた。また、フローリング材ばかりでなくチェンバー試験にお

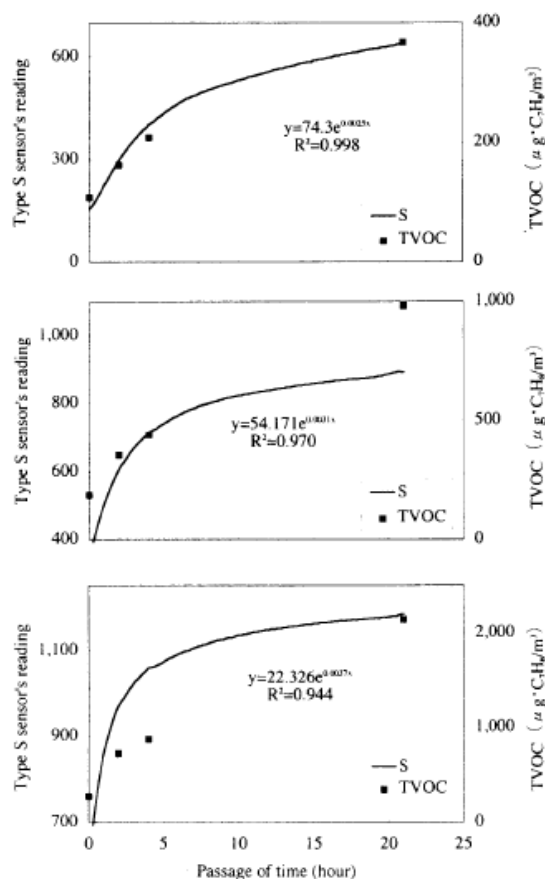


Fig. 3 Changes in Type S odor sensor's readings and TVOC concentration with time

いて、接着剤、塗料、合板等の建材に対しても、TVOC 値が $2,000 \mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ 以下の場合、Fig.3 と同様な良好な相関関係が認められた。

3.3 臭いセンサー指示値に与える干渉物質の検討

我々は、IAQ の簡易でリアルタイムの測定法の開発を目指し、臭いセンサーの活用を検討してきた。ラボ実験ではなく、現場測定等で環境条件（温湿度等）の設定が困難な場合は、臭いセンサーの原理から判断して測定値（センサー指示値）が不安定になることが懸念され、さらに、種々の VOC の測定に関しては、反応性の高い物質あるいは低い物質の存在も考えられ、あらためてセンサーの基本特性を正確に把握しておく必要が生じた。そこでここでは、臭いセンサー指示値に与える干渉物質や湿度の影響についてラボスケール実験で検討した。

3.3.1 TVOC 等測定における干渉物質の影響

半導体センサーの測定原理は、還元ガスの存在による半導体表面へのガス分子の吸着や酸化反応であった。従って、IAQ における清浄度の際に問題となる各種

VOC やホルムアルデヒドの測定にセンサーを適用する場合、他の還元ガスが干渉して、正確な定量を妨げる可能性が考えられた。

半導体センサーの検出原理が、ガスのセンサー表面への化学吸着現象に依っていることおよび水蒸気がセンサーの抵抗値を変えるガスの一種であることから、測定時の温湿度条件に留意する必要性が示唆された^{6~9)}。ここでは、ホルムアルデヒドを標準ガスとして、その存在下あるいは非存在下における湿度変化が各種臭いセンサーの指示値におよぼす影響について、ラボスケール実験にて検証した。温度 25°C 前後における相対湿度を 45%, 60%, 75%, 90%RH の 4 段階に設定し、それぞれ約 1 日間、T6 タイプおよび T2 タイプ臭いセンサーによるリアルタイムのモニタリングを実施した。Table 2 に、測定結果の概要を示した。ここでホルムアルデヒド非存在下と設定した場合の清浄空気の HCHO 濃度は 0.016ppm 以下に保たれ、ホルマリン溶液を用いて設定した場合の HCHO 濃度は 1.0ppm 前後に保たれた。上記 2 種類のセンサーは、HCHO ガス非存在下においては、指示値に大きな違いが生じなかつ

Table 2 Effects of relative humidity on odor sensor's readings

HCHO; <0.016ppm						
Relative humidity			Type T2 odor sensor		Type T7 odor sensor	
Set value %RH	Reading %RH	Variation %RH	Variation* ¹ V	Slight Variation* ² V	Variation V	Slight Variation V
45	40-50	3	2.6~2.8	—	0.7~1.2	0.05
60	55-65	8	2.68~2.8	—	0.9~1.2	0.058
75	68-75/71-79	8	2.8~3.0	—	1.1~1.6	0.05
90	91.5-92.5	1	2.6~3.2	—	0.4~1.6	—

HCHO; ≒1.0ppm						
Relative humidity			Type T6 odor sensor		Type T2 odor sensor	
Set value %RH	Reading %RH	Variation %RH	Variation* ¹ V	Slight Variation* ² V	Variation V	Slight Variation V
45	40-50	5	3.4~3.65	—	1.3~1.62	0.08
60	53-70	10	2.85~3.35	—	0.74~1.68	0.07
75	66-87	10	2.6~2.8	0.02	0.68~1.12	0.05
90	85-92	1	2.25~2.72	—	0.84~1.36	—

*1 Variatio: variation in orodor sensor's reading (V) in mimutes

*2 Slight variation: instantanious variation in orodor sensor's reading (V) in seconds

たが、90%RH 以上の高湿条件においては、指示値の緩やかな変動幅が他条件の2~3倍に広がった。さらに、HCHO ガス存在下においては、いずれも高い反応性を示したが、相対湿度の上昇に伴い、指示値の減少が観察され、高湿の場合、水蒸気との拮抗作用によりセンサー感度が低下することが実証された。センサーSタイプの指示値は、湿度1%当たり1.02の割合で変動していく傾向にあった。

湿気以外の干渉物質としてメタン、CO や水素等の還元ガスやオゾン・塩素ガス等の酸化ガスが考えられる。センサーT2タイプにおいて、65%RHの場合10ppmのメタンやCO存在下では殆ど影響を受けないが、100ppmのメタンで約10%、100ppmのCOで約5%のセンサー指示値の増加を、1ppm以下のオゾンや塩素ガスの存在では、センサー指示値が一定せず、測定不能となった。今回検討した他の2種類のセンサーについても、各々のガス濃度、共存する湿度等の条件により異なるが、センサーT2タイプと同様な傾向を示した。

4 考 察

本研究では、住環境における、建材・什器・備品等から発生する、低濃度のVOCあるいはHCHO等の揮発性化学物質の、一般に困難な測定手法の補助対策として、臭いセンサーの利用について検討した。臭いセ

ンサー測定原理は、本論文で用いた半導体センサーの場合、半導体の電気伝導度はキャリアーの実効電荷、移動度、濃度の積に比例することに起因している。たとえば、酸化スズや酸化亜鉛を主成分とするn型半導体センサーは、清浄な空気中にあるときは、半導体粒子表面への酸素吸着により粒子界面のポテンシャル障壁が高くなり、電子の移動を妨げ、高い抵抗値を示す^{6~9)}。そこにHCHOやVOCなどの還元ガスが到達すると、VOCの種類や濃度によって、n型半導体表面へのガス分子の吸着や酸化反応が生じ、ポテンシャル障壁が低くなり、電子の移動が容易になり抵抗値が低くなるという原理である。その素子抵抗値の変化の大きさを出力電圧で取出し、ガス濃度を把握することができる。分類として、熱線型半導体式センサー(Sタイプ)やセラミック等の基板型半導体式センサー(T6およびT2タイプ)などが存在する。臭いセンサーは、低濃度の化学物質測定のため感度が高いほど、干渉物質の影響を受けやすく、疑陽性・疑陰性の値を得る傾向になる。

本論文で調査した3種の臭いセンサーにおいて、HCHOについては、干渉物質の問題はあるものの0~0.14ppm、VOCでは0~2,000 $\mu\text{g} \cdot \text{C}_7\text{H}_8/\text{m}^3$ の濃度までの範囲において、臭いセンサー測定の有用性が求められた。HCHOやVOC以外のメタン、COや水素等の

還元ガスやオゾン・塩素ガス等の酸化ガスの存在での干渉効果が認められた (3.3.1 参照)。しかし、現場測定やチェンバー試験において、上記の臭いセンサーの特性を十分に把握した上での測定や、1 種類の半導体センサーの使用ではなく、今回、試験した 3 種類の臭いセンサーのように複数の特性の異なったセンサーの組み合わせや温湿度センサーの利用等からのベストミックスを導きだし、干渉物質の影響を最小限にする事により、簡便で迅速な、室内の HCHO および TVOC 濃度を測定できるシステムとして期待できる。また、半導体センサーと原理の異なる水晶振動子を脂質二分子膜で被覆した二分子膜被覆センサー等他の臭いセンサーも試みたが、上記の 3 つの臭いセンサーと比較した場合、我々の測定法では、良好な結果は得られなかった。

今回試験した 3 種の臭いセンサーは、試料空気 (ガス) 中の HCHO や TVOC と反応し、反応値 (センサー指示値) を電圧差としてデータログ等に記録することで、HCHO や TVOC 濃度をリアルタイムに把握できる。現場およびラボ実験の測定の場合、ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフマスマススペクトロメトリ、高速液体クロマトグラフ等の機器分析では物理的に不可能である経時変化の測定を、これら臭いセンサーと併用することで可能にし、より高度な測定法を確立することが有用であろう。

謝 辞

本研究は、通商産業省「生活価値創造住宅開発技術研究組合プロジェクト」の「健康配慮技術の研究・開発に関する研究」の成果の一部である。また、本研究の遂行にあたり多大の助言・助力を頂いた、清水建設 (株) 技術研究所、成富隆昭氏、梶間智明氏、米村惣太郎氏、石原恵子氏に感謝の意を表す。

参考資料

- 1) 吉川 翠「ダニに影響する生活環境要素との対策」: 住と建築, Vol.404, 12-14 (1994)
- 2) 大澤元毅, 澤池孝男「住宅の断熱・気密化への変遷」: 建築技術, 8月号, 52-57 (1994)
- 3) 高岡正敏「ダニ, 室内塵の傾向とその対策」: MEDICA-MENT NEWS, 第 1458 号, 16-17 (1994)
- 4) (社) 空気調和衛生工学会特集「室内空気質とアレルギー」: 空気調和・衛生工学, Vol.72, No.5, 335-381 (1998)
- 5) (社) 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, Vol.113, No.1421, 15- 57 (1998)
- 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, Vol.20, No.4, 1-7 (1989)
- 7) 高原康光, 井奈波良一, 岩田弘敏「ニオイセンサーによる悪臭評価—有機溶剤臭気への適用—」: 資源環境対策, Vol.30, No.9, 69-75 (1994)
- 8) 北口久雄「においセンサの最近技術動向」: 悪臭防止法の改正と対策動向, エヌ・ティー・エス, 141-156 (1996)
- 9) 江原勝夫「臭気の研究測定センサとその動向」: 臭気の研究, Vol.28, No.4, 221-228 (1997)