



リアルタイムモニターを用いた 室内空气中的 TVOC の測定法

工学博士 保利 一
Hajime Hori

Measurement of Total Volatile Organic Compounds in
Indoor Air Using Real Time Monitors

1. はじめに

環境中のホルムアルデヒドあるいは揮発性有機化合物(VOCs)の測定法として、JISには固相吸着-溶媒抽出法あるいは固相吸着-加熱脱着法が示されている¹⁾。しかしながら、これらの方法はサンプリング後、結果が得られるまで時間を要することや、サンプリングや分析に熟練を必要とするので、誰でも簡単に測定できるわけではない。これに対し最近では、各種のセンサーを用いて環境中のVOCを簡単に測定できるリアルタイムモニタリング機器が開発されつつあり、これを利用すれば、迅速かつ比較的簡便に濃度を測定することができる。

本報では、まず、VOC測定用として開発されているリアルタイムモニターに使用されているセンサーの原理と特徴について紹介する。次に、市販のリアルタイムモニターを用いて大学等における室内のTVOCの測定を行った結果²⁾、並びに従来の固相吸着法との併行測定を行い、比較検討した結果³⁾について述べ、さらにVOC用リアルタイムモニターの活用法について考察する。

2. リアルタイムモニターの原理と種類

リアルタイムモニターは、センサーを用いて環境濃度をリアルタイムで計測できる機器であり、現在、環境測定のほか、ガス漏れ警報器や、装置の監視用モニターなど、さまざまな用途に利用されている。現在実用化されているリアルタイムモニターに用いられるセンサーには多くの種類がある。ここでは、そのなかで環境中のVOC測定に汎用されている半導体式と光イオン化式の概要について述べる。

1) 半導体式

半導体ガスセンサーの歴史は古く、1960年代に家庭用ガス警報器として開発された。その後も盛んに研究され、現在では使用される半導体材料も非常に多種に及んでいる。このうち、早くから開発が進み実用化されているものに酸化物半導体系の SnO_2 系センサーと ZnO 系センサーがある。このほか、燃焼排気ガスモニタなどで用いられる WO_3 系センサーもある⁴⁾。これらは、金属酸化物半導体(SnO_2 、 ZnO 等)への可燃性(還元性)ガスの化学吸着による

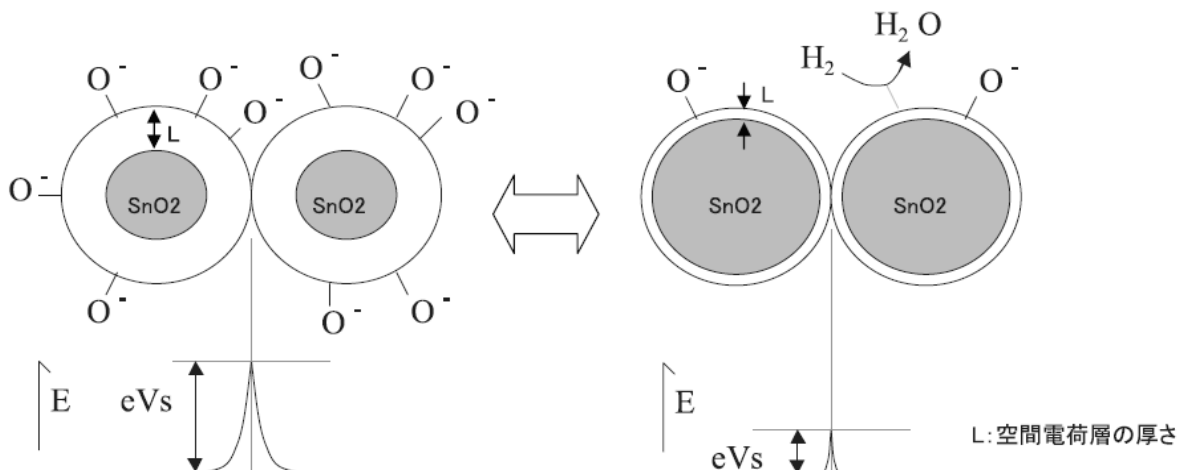


図1 半導体センサーの原理

電気伝導度の変化を利用した検知方式であり、可燃ガスや毒性ガス等の低濃度領域において優れた検知特性を有している。最近ではガス選択性のあるものも開発され、実用化されている。図1にSnO₂系半導体式センサーの原理を示す⁵⁾。酸化スズの固体表面を加熱し、空気中に置くと、酸素が粒子表面に吸着し、粒子中の電子を捕捉する。このとき、粒子表面付近の電子が酸素原子によって固定され、空間電荷層が形成されるので、ポテンシャル障壁が形成され、電子の移動が妨げられるが、還元性ガスが存在すると、このガスが固体表面の酸素と結合し、酸素が固体表面から離れるので、電子が動きやすくなる。還元性ガスの濃度が高くなるほどこの反応も進むので、抵抗の変化を検出することによりガスの濃度を測定することができる。

2) 光イオン化式

図2に光イオン化方式の原理を示す。イオンチャンバー（イオン化室）内に導入された試料ガスは、紫外線によってイオン化される。このイオンはチャンバー内の二つの電極間に印加された電位によって、電極を移動し電極間に電流が流れる。このイオン電流はガス濃度に比例するため、電流を測ることによってガス濃度を検知することができる。

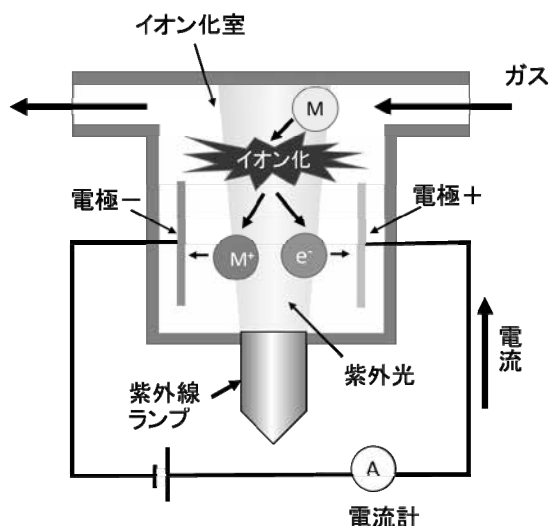


図2 光イオン化検出器の原理

被検知ガスのイオン化電位が紫外線の放射エネルギーより低い場合に、被検知ガスはイオン化され検知することができる。放射する紫外線の波長を変

えることによって、ある程度の選択性をもたせることができるが、一般的には選択性はない。この方式は検知可能なガスの種類が無機ガスから有機ガスの広い範囲にわたっているので、ガスクロマトグラフの検出器としても広く利用されている。市販の製品は、10.6 eVのイオン化電位でVOCをイオン化するものが多いが、イオン化電位がこれよりも高いVOCはイオン化されないため、このセンサーでは検出することはできない。また、ガスのイオン化電位が10.6 eV以下であっても、センサーの感度はガスによって大きく異なるので、測定対象ガスでキャリブレーションをしておく必要がある。

このほかにも、ガス、蒸気を吸収して膨潤する高分子薄膜の膜厚の変化を反射光の干渉により検出する干渉増幅反射方式、ガス分子に赤外線領域の光線を当てると分子構造によって決まる特定波長の光をガスが吸収することを利用した赤外線吸収方式、可燃性ガスを含む空気が検出素子に接触すると触媒による酸化反応で素子の温度が上昇し、抵抗が大きくなることを利用した接触燃焼式など、様々な方式のセンサーが開発されている⁶⁾。これらのセンサーは、物質に対する選択性や、定量範囲、特性もさまざまであるため、使用目的、測定対象ガスの種類や濃度範囲に適した装置を選択する必要がある。いずれにしても、これらの測定器は、対象物質を直接測定するのではなく、物質との相互作用によって生じる物理化学的指標を間接的に測定する方式のものが多い。したがって、測定対象物質と同じような反応や挙動をする物質が共存する場合には妨害となり得るので、対象物質を選択的に測定するには、スクラバーやフィルターなどを用いて妨害物質の影響を取り除く必要がある。ただし、TVOC（総揮発性有機化合物）を測定する場合には、逆に選択性はないほうが望ましいといえる。

3. リアルタイムモニターによる大学校舎内環境の測定

半導体センサーを内蔵したVOCモニター(FTVR-01、フィガロ技研)を用いて、某大学内の講義室、実習室など数箇所でのTVOC濃度を測定した^{2,3)}。使用したVOCモニターは、データロガーが内蔵されており、24時間の

連続測定ができる。ただし、VOC の各成分を分離して測定することはできず、総揮発性有機化合物(TVOC)をトルエン換算したものが表示される。測定の対象とした建物は7階建ての鉄筋コンクリート製で、築 11 年が経過している。この建物の室内で 24 時間 TVOC の連続モニタリングを行うとともに、一部の測定については、固相吸着法による測定を併行して行い、両者を比較した。固相吸着法は厚生労働省の室内空气中化学物質の測定マニュアル⁷⁾に準拠して行った。すなわち、Tenax-TA を充填したステンレス管に流量 0.5 L/min で 30 分環境空気を捕集したあと、加熱脱着装置(Perkin Elmer、Turbo Matrix TD)で脱着し、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)、島津製作所、GCMS-QP5050)で濃度を定量した。

4. 測定結果と考察

1) VOC モニターによる室内濃度の経時変化

半導体センサーを有する VOC モニターを用いて、研究室(実験室)で 24 時間連続測定を行った結果²⁾を図 3 に示す。全体的には、VOC 濃度は昼間低く、夜間が高くなる傾向が見られる。昼間の TVOC 濃度は 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるが、夕方 18 時ごろから VOC 濃度は上昇をはじめ、暫定目標値を超えて高くなり、朝 8 時ごろは 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近くにまで上昇し、その後急激に減少している。この大学では建物内の空調は中央監視室で制御しており、8時から18時までは空調が稼働し、18時から翌朝8時の間は空調が止まることがわかった。図 3 中の TVOC 濃度はこのことを忠実に反映する結果となっている。この研究室には、実験器具や試薬、実験台、壁紙や床材等、さまざまな VOC の発生源が存在し、これらから常に VOC が放散されている。昼間は空調により強制的に換気されているため、TVOC 濃度は比較的低濃度に保たれているが、18 時以降に空調が停止すると、空調による換気がなくなるので、放散された VOC が室内に蓄積し濃度は上昇する。朝 8 時に再び空調が動き始めると、室内空気が換気されるため、滞留していた VOC が屋外に排気され、濃度が低下したと考えられる。厚生労働省の TVOC の暫定目標値は 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。前にも述べた通り、VOC のセンサーに対する感度は物質によって異なるため、室内に存在する VOC の種類によっては VOC モニターによる指示値と

実際の TVOC 濃度は異なることが考えられる。本研究で使用したモニターの指示値はトルエン換算値であることを留意しておく必要があるが、後で示すように、モニター指示値と固相吸着法との間に比較的よい相関があることを考慮すると、この部屋は、昼間の TVOC は厚生労働省の暫定目標値以下になっているものの、夜間は暫定目標値を超えている可能性が高いことが推察される。この建物に限らず、近年の鉄筋コンクリート造りの建物は、省エネルギーの観点から、高气密性、高断熱性の構造になっており、空調が働かなければ VOC が室内に蓄積する。図 3 に示す部屋は実験室であり、試薬等があるので一般の部屋よりも発生量が高いことも考えられるが、他の部屋でも同様の結果が得られている。そこで、この部屋の場合、どの程度の VOC が室内で発散しているのかを推定した。

室内の空気が完全混合状態と仮定すると、この部屋の物質収支は次式であらわされる。

$$V \frac{dC}{dt} = QC_0 - QC + F \quad (1)$$

ただし、 V は部屋の容積(m^3)、 C は TVOC の濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_0 は部屋に流入する空気中の TVOC 濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 t は時間(h)、 Q は換気流量(m^3/h)、 F は室内の TVOC の発生速度 ($\mu\text{g}/\text{h}$)である。式(1)を初期条件: $t=0$ で $C=C_{in}$ 、境界条件: $t=t$ で $C_0=0$ として $t=0$ から $t=t$ まで積分すると式(2)が得られる。

$$C = \left(C_{in} - \frac{F}{Q} \right) \exp \left(- \frac{Q}{V} t \right) + \frac{F}{Q} \quad (2)$$

ここで、 Q/V は換気回数(h^{-1})である。

TVOC の発生速度を一定とし、換気回数を昼間と夜間はそれぞれ一定とし、(2)式を測定値にフィットするように発生速度および見かけの換気回数を求めた。ベストフィットした線を図 3 中に破線で示す。見かけの換気回数(Q/V)が夜間は 0.12 h^{-1} 、昼間は 0.9 h^{-1} 、のときに両者はよく一致し、これから TVOC の発生速度は約 40 mg/h と推定された。この結果から、この部屋で室内 TVOC を室内環境基準の暫定目標値である 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満にするには、少なくとも 100 m^3/h の換気量が必要と推定される。このようにリアルタイムモニターは、室内環境対策に有用な情報を提供することができる。

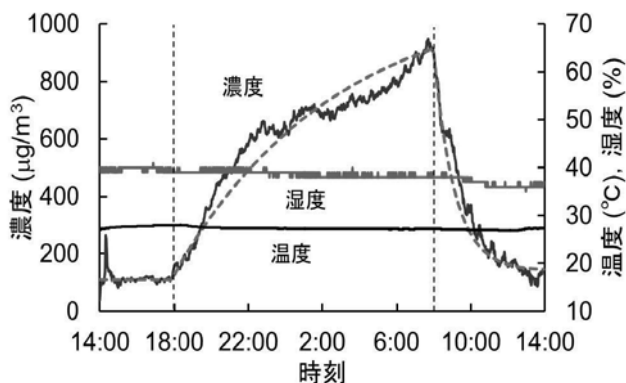


図3 研究室における TVOC 濃度、温度、湿度の経時変化(5月8日)

さらに、このモニターを用いて、月1回、1年にわたって同じ室内で 24 時間測定を行い、TVOC の季節変動を調べた。昼間と夜間それぞれの平均濃度の推移を図4に示す。昼間は年間を通して室内環境基準の暫定目標値を下回っているが、夜間は、冬場は比較的 TVOC 濃度は低いものの、夏場を中心に TVOC 濃度は暫定目標値を上回っている月が多いことがわかる。この部屋のほか、学生居室、工学系実習室、講義室、図書館、コンピュータールーム等でも測定を行ったが、同様の傾向を示した。ただし、コンピュータールームは昼夜を問わず濃度は低かった。これは、コンピュータールームは 24 時間空調が入っており、夜間も換気が行われているためと考えられる。空調稼働している昼間はいずれも暫定目標値を超えていないので、この建物に限らず、気密性の高い建物の室内においては、特に夏場は、昼間だけではなく夜間も換気を行い、VOC の滞留を防ぐように心がけることが重要である。

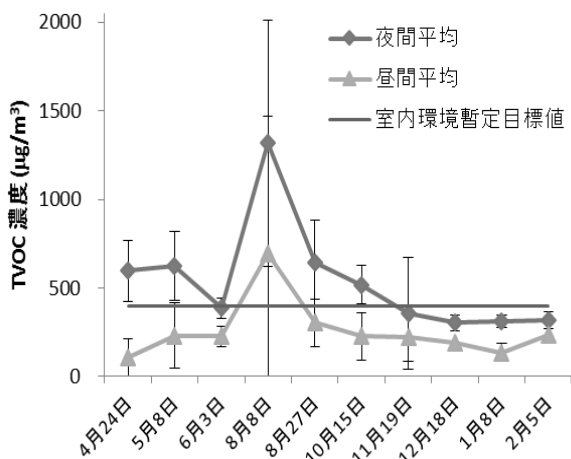


図4 研究室における TVOC 濃度の季節変化

図 5 に研究室(実験室)において、動物実験でマウスの解剖が行われていた時間を含む 24 時間、室内環境を測定した結果の例を示す²⁾。1 日目は目立った濃度の変化は見られないが、2 日目の午前中にモニターは高濃度の VOC を検出している。解剖が行われていたのは図の網掛の時間であり、消毒用エタノールを大量に使用していた。VOC モニターはこのエタノールに強く反応し、高濃度を示したと考えられる。解剖実験中は濃度は上昇を続け、解剖終了時に濃度は最大となっている。これは、解剖中は VOC の発散が継続しており、解剖終了後は発生源がなくなったことを物語っている。また、解剖が行われていた時間は気温が下がっているが、これは、測定日が 11 月であり、作業中ドラフトチャンバーで排気を行っていたため、冷たい外気が室内に導入され、気温が低下したものと考えられる。解剖終了後は VOC 濃度が低下するとともに、気温も再び高くなっている。このように、VOC モニターは、環境の状態を逐次記録しているので、あとから、その環境の状況を推定することができる。

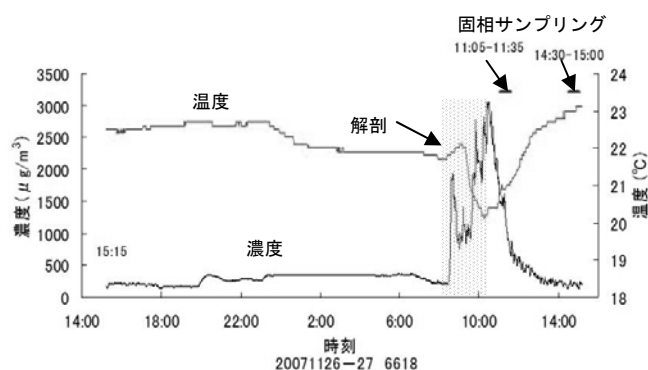


図5 研究室(実験室)における VOC 濃度の経時変化

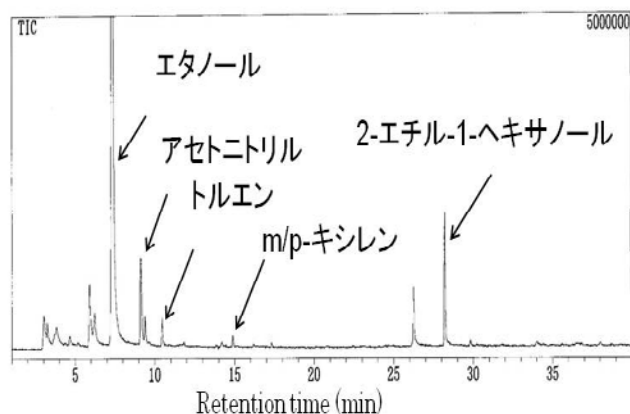


図6 解剖時の研究室における VOCs の GC/MS クロマトグラム

解剖中に捕集管を用いてサンプリングした VOC の GC/MS のクロマトグラムを図6に示す。トルエン、キシレン、2-エチル-1-ヘキサノールのほかに、エタノール、アセトニトリルが高濃度で検出された。エタノールは、前にも述べたとおり、解剖の際の消毒に使用されており、これが検出されたものと考えられる。

2) VOC モニターと固相吸着法の比較

VOC モニターによる TVOC の値と固相吸着法による値を比較した結果を図7に示す。

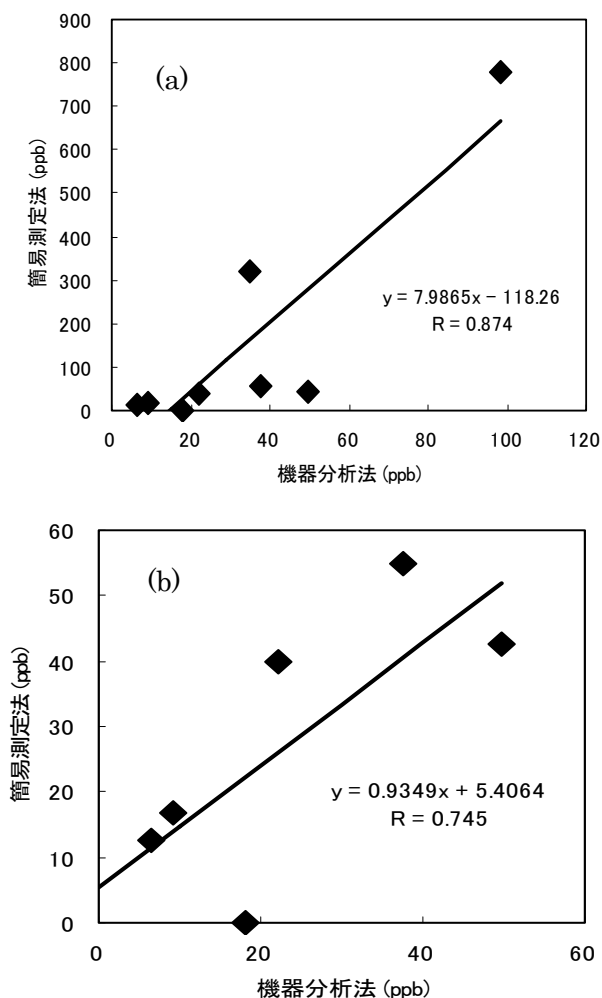


図7 VOC モニターと固相吸着/機器分析法による測定値の比較

VOC モニターの値は固相吸着法によるサンプリングを行っていた30分間の平均値である。VOC モニターも固相吸着法による方法も TVOC の値をトルエン換算値として表している。両者間には相関があることがわかるが、図7(a)の回帰直線の傾きは約8となっており、VOC モニターの値の方が固相吸着による値よりもはるかに

高い。これは、VOC モニターで高濃度を示した2点の影響が大きいためであるが、この2点は、ラットの解剖中に得られたデータである。このときは、図6からわかるように消毒用のエタノール濃度が高かったことがわかる。一般に半導体センサーは、有機溶剤の中でもアルコール系には高い感度を示すが、本研究でもそのことが確認された。これは解剖という特殊な場合であるので、通常の室内環境における両者の値を比較するため、この2点を除いたものが図7(b)である。相関係数は(a)よりも低くなったが、傾きは1に近くなり、VOC モニターと固相吸着法ではほぼ同様な値が得られている。このほか、一般住居3軒のリビングルームにおいても固相吸着法と VOC モニターの比較を行ったが、回帰式の傾きが0.923、相関係数(R)が0.952とよい相関が得られた。さらに VOC の種類によってモニターの感度は異なるが、一般の室内環境においては、TVOC としては固相吸着法と大きく変わらないことから、特にセンサーの感度が高い高濃度の発生源がない限り、半導体センサーを用いる VOC モニターは室内環境中の TVOC の測定に利用可能と考えられる。

3) 混合物質の測定の可能性

半導体センサーに限らず、一般にリアルタイムモニターは、1つのセンサーで環境中に存在するさまざまな種類の VOC を分離して測定することは原理的に不可能である。固相吸着法との比較では、比較的よい相関が見られたが、図7(a)では、高濃度ではリアルタイムモニターのほうが高い値を示している。これはセンサーの感度が VOC の種類によって異なることが一因と考えられる。本調査に用いた測定器は出荷時にトルエンで校正されているが、VOC によってセンサーの感度が異なれば、室内の VOC の組成によって TVOC 濃度の測定値が変わるので、極端に感度が異なる VOC が存在する環境の計測には、センサーの各種 VOC に対する相対感度を把握しておくことが必要になる。ただし、作業環境のように、使用する VOCs(有機溶剤)の種類濃度比がわかっているならば、リアルタイムモニターで各成分の濃度をある程度把握できるのではないかと考えられる。そこで、著者らは、PIDセンサーを有するリアルタイムモニター(MiniRAE 3000、RAE

Systems) を用い、作業環境で使用される混合有機溶剤蒸気の濃度を把握する方法について考えた^{8,9)}。半導体式ではなく、PID 式のセンサーを使用したのは、所有している半導体式のモニターが室内環境用であり、ほとんどの VOC について、作業環境の基準である管理濃度付近は測定範囲外になるためである。トルエンおよびキシレンについて、それぞれ単一物質に対する調製濃度とモニター指示値の関係を示す検量線を作成し、混合したときのモニターの指示値を、それぞれの検量線から推定できるか否かを検討した。その結果、モニターの指示値はそれぞれの単独物質の指示値の和で良好に表現できることがわかった⁹⁾。このことから、作業環境で混合有機溶剤を使用する場合、使用する溶剤の種類と、その成分比を推定するかまたは確認することができれば、VOC モニターでも環境中の混合有機溶剤蒸気濃度を把握できる可能性が示された。

5. 今後の展望

これまで、開発されているリアルタイム測定器とその実用性、測定例について述べてきた。リアルタイムモニターは、簡便、迅速に環境濃度を測定することができるが、感度が物質によって異なること、混合物質を分離して測定できないなどの問題点があることが指摘された。ただし、ここでは紹介しなかったが、たとえば非分散型の赤外線吸収方式のセンサーはスペクトル解析を行うことによって、多成分を同時に分離定量できる可能性がある。このほか、半導体ガスセンサーを検出器とした可搬型のポータブルガスクロマトグラフも市販されている。この装置は VOC を分離して定量できる可能性があるが、重量が可搬型とはいえまた重いことや、価格が高いこと、多成分になるとピークの分離が十分ではないことなど、まだ簡便に使用するには問題がある。今後、多成分の VOCs を分離測定できる軽量で安価なリアルタイムモニターの開発が望まれる。

参考文献

- 1) 日本工業規格(2007)：室内及び放散試験チャンパー内空气中揮発性有機化合物の Tenax TA[®] 吸着材を用いたポンプサンプリング、加熱脱離及び MS/FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量. JIS A 1965:2007
- 2) 保利 一 (2009): 教室内空気の簡易測定法の検討. 私立大学環境保全協議会会誌 8 : 35-40
- 3) Hori H, Ishimatsu, S, Fueta Y, Ishidao T (2013): Evaluation of a real-time method for monitoring volatile organic compounds in indoor air in a Japanese university. *Env Health Prev Med* 18: 285-292
- 4) 都甲 潔、宮城 幸一郎 (1995) : センサ光学 6. 化学センサ. 電子情報工学講座 25. 培風館、東京 p 109
- 5) 日本セラミックス協会 (2008): 半導体式ガスセンサ. セラミックス 43(5): 421-423
- 6) 保利 一 (1999) : ガス、蒸気状物質のリアルタイムモニタ測定技術とその応用. 労働衛生工学 38 : 1-6
- 7) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室(2001) : 室内空气中化学物質の測定マニュアル. <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>
- 8) 保利 一、石松維世、笛田由紀子、樋上光雄、石田尾徹(2012): PID センサーを内蔵したリアルタイムモニターの有機溶剤蒸気に対する反応特性. 産業医科大学雑誌 34(4): 363-368
- 9) 保利 一、上川路香、石松維世、笛田由紀子、石田尾徹(2010): リアルタイムモニタリング法による混合有機溶剤蒸気の評価法の検討. 作業環境 31(2): 57-62