

## VOC バイオセンサの開発

### 〔Ⅰ〕研究開発の目的

室内環境中の揮発性有機化合物(volatile organic compound: VOC)によるシックハウス症候群等の健康被害が指摘されている。代表的な VOC の一つであるホルムアルデヒド(formaldehyde: FA)は健康への強い影響が知られており、国際がん研究機関において、発がん性が認められるグループ 1 に分類されている。従来、生活環境における FA は建物自身に由来するものが主であったが、近年は厚生労働省などによる規制(室内濃度指針: 80ppb)とメーカーによる対策が進み、主な発生源は住居内に持ち込まれる家具等の各種製品へと変わってきた。FA の放散量は温度に影響されるため、一日の中でもその濃度は大きく変動する。特に省エネルギー住宅などの気密性の高い建物では、放散 FA が蓄積しないよう換気等の適切な対策を講じる必要がある。そこで、本研究では、安全・安心な生活環境作りを目的として、多様なガス成分が混在する環境中で FA を高感度・選択的にモニタリング可能な生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)の開発を行った。

### 〔Ⅱ〕研究開発の内容

FA を計測するためのセンサとして、pH 指示薬の変色域を読み取る検知管法や、酸化物表面における吸着と酸化反応による電子移動度の変化を利用した半導体センサ等が販売されている。しかし、これらの計測方法は共存する他のガス成分に影響を受けやすい(選択性が低い)、連続的な計測が行えない、絶対的な感度が不足している、等の理由から室内環境の管理には課題があった。

他方、タンパク質である酵素の中には、FA と酸化型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド( $\text{NAD}^+$ )を認識して、ギ酸と還元型の NADH を生成するホルムアルデヒド脱水素酵素(formaldehyde dehydrogenase: FALDH)が存在する。反応生成物である NADH は波長 340nm の紫外線に対して蛍光特性を有するため、その蛍光強度を調べることで FA の定量が可能である(図 1)。

本研究では、この性質を利用することで FA を高感度に連続モニタリングする新しい生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)を開発した(図 2)。酵素の分子認識機能はタンパク質の立体構造によるため、気相中、つまり乾燥した状態では活性が失われる。そこで、①反応生成物である NADH を高感度に計測する短波長の紫外線 LED を用いた光ファイバ式の NADH 蛍光検出システム及び、②FALDH を固定化した感応膜を隔膜とし、 $\text{NAD}^+$ を含むリン酸緩衝液を感応膜に常時供給するとともに、反応生成物等を洗浄除去するフローセルを開発し、これらを組み合わせることで FA の連続計測を可能とした。

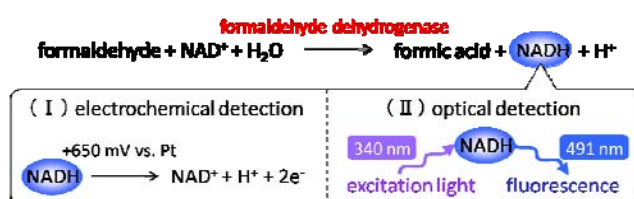


図 1 ホルムアルデヒドの計測原理

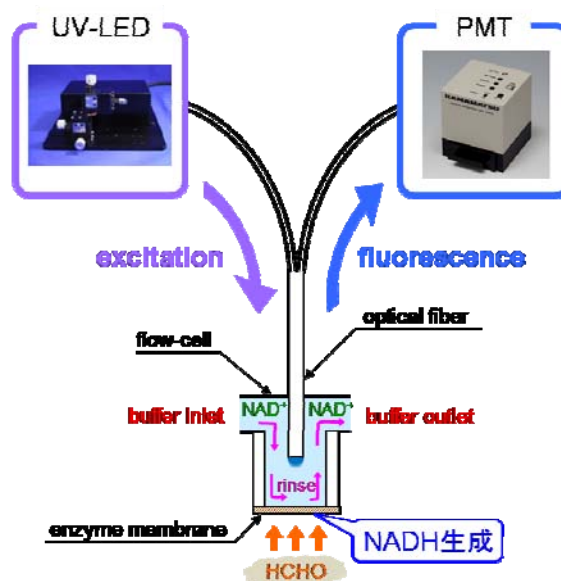


図 2 光学式ホルムアルデヒドの検出原理

### 研究開発体制



三林浩二



工藤寛之



荒川貴博



月精智子

[リ ー ダ]  
[参画研究者]

三林浩二 東京医科歯科大学 教授  
工藤寛之 東京医科歯科大学 講師  
荒川貴博 東京医科歯科大学 助教  
月精智子 東京都立産業技術研究センター

[参画企業]

柴田科学株式会社

### 〔Ⅲ〕 研究開発の成果

本テーマでは、事業開始より現在まで先に述べた① NADH 蛍光検出システムと②FALDH を隔膜としたフローセルを中心に開発を進めてきた。図3は開発したFA用バイオスニファの外観写真である。

①NADH 蛍光検出システムは、UV-LED をNADH の励起光源として用いることで、従来の水銀ランプ等と比較すると消費電力や発熱が大幅に低減され、可搬性の高い小型のシステムとなっている。検出器に光電子増倍管を用いることで、NADH を 10 nM からの高感度で計測が可能である。本蛍光検出システムは生化学式ガスセンサのみならず、多様な NADH 蛍光検出型のバイオセンサにも応用可能で、アルコール脱水素酵素を用いたエタノールセンサや、アミノ酸代謝異常症の評価を目的とした医療用バイオセンサなどへの展開も進めている。

②フローセルを上記 NADH 蛍光検出システムのプローブに組み合わせることで、FA 用バイオスニファを構築した。フローセルは、外形 6mm のアクリル製で、先端に感応膜が固定されている。図 4 は開発したバイオスニファによるFA ガスのモニタリング結果を示したものである。FA ガスの負荷に伴う著しい蛍光出力の上昇と安定値が得られた。また、ガスの負荷を停止した際には、リン酸緩衝液の洗浄効果によって出力が初期値を回復した。特性評価の結果、FA に対する定量範囲は 2.5ppb~15000ppb と高い感度と広いダイナミックレンジを得ることができた。また、FALDH を分子認識素子として用いたことでガス選択性も飛躍的に向上し、FA 以外には殆ど応答を示さない、高い選択性が得られた。

以上、本研究を通じて、環境中でFA を高感度・選択的にモニタリング可能なバイオスニファが開発された。開発したセンサは従来技術と比較して約 10 倍の感度を実現しており、本事業のテーマとして掲げている「安全・安心な環境」を生活環境において構築するために必要な性能をほぼ満足するものである。現在は、開発したバイオスニファを用いて、環境評価に向けた応用についても検討を行っており、生活環境の向上に資するものと期待される。

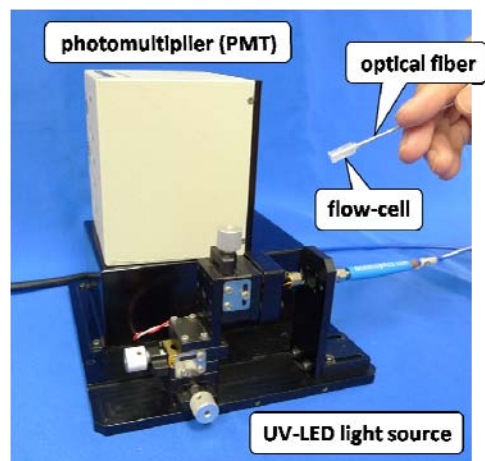


図3 FA用バイオスニファの外観写真

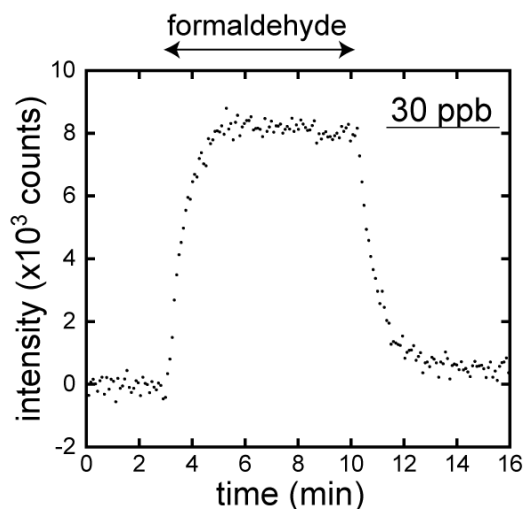


図4 FAガスに対する蛍光出力

表1 光学式ホルムアルデヒド用バイオスニファの仕様

	半導体センサ	ガス検知管	バイオスニファ
感度	20 ppb	50 ppb	2.5 ppb
ガス選択性	低	中	高
連続計測	可	不可 (30分計測)	可

### 〔Ⅳ〕 今後の展望

今後は、センサの高感度化とともに、実際の環境中 FA 評価や実用化を念頭に置いた参画企業との共同開発を進めていく予定である。また、開発したシステムは固定化する酵素を変更することによって多様な成分の計測に適用することが可能である。将来的には、環境中の化学物質のみならず、呼気等に含まれる揮発性生体成分の計測等にも応用し、非侵襲の医用スクリーニング等に展開していく。

## 〔I〕 研究開発の目的

本グループでは「バイオセンサ用 MEMS 技術の開発」と題して、出来る限り小型・安価なデバイスで、大気中の VOC の高感度・高速な計測を実現することを目的として研究を行っている。具体的には、東京医科歯科大学が開発した「バイোসニファ」と呼ばれる酵素反応を利用した非常に高感度な VOC センサを、早稲田大学が保有するマイクロマシンテクノロジー、ナノテクノロジー技術を駆使して ON CHIP 化し、ポータブルなマルチチャンネル VOC 計測システムを実現することを目指している。

## 〔II〕 研究開発の内容

## (1) バイোসニファの ON CHIP 化

図 1 にバイোসニファの原理を示す。大気中に浮遊する各種 VOC を隔膜を通して液相に溶解させ、酵素膜と反応させてその結果をセンサで検出する構造となっている。センサには光学式センサ又は電気化学センサを用い、酵素反応で生成する「NADH」という物質を計測することによって、VOC の濃度がわかるようになっている（図 1 は光学式センサを使った蛍光計測の場合の例）。この構造を ON CHIP 化する際に改良点として以下の 2 つの点に着目した。  
①隔膜を除去して気相と液相を直接接触させ、気相を液相に取り込む速度を速くすること。  
②センサの原理として光学的検出を用い、マルチアレイ化して多種類の VOC の同時計測や、集光による測定感度の更なる高感度化を目指すこと。図 2 に今回の開発要素の全体図を示す。現在のところ気相溶解部と計測部を別々に検討しており、目処が立ったところで、2 つの要素を一体化した CHIP を作製する計画である。

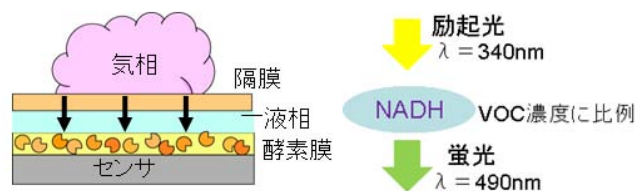


図 1 バイোসニファの原理

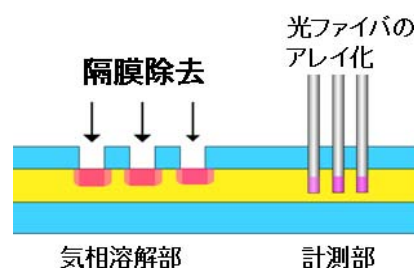


図 2 ON CHIP 型バイোসニファの模式図（断面図）

## (2) 2μTAS 技術の利用

早稲田大学の独自技術として 2μTAS (Micro Total Analysis System) 技術の利用が上げられる。ガラスやプラスチック基板上に、数 100 ミクロン以下程度の流路を作ると、流体が通常とは違う動きをする。図 3 は Y 字型気相溶解デバイスにおける流体シミュレーションの例であるが、穴の大きさをうまく設計すれば、気液混合部に於いて液相（赤）や気相（青）が反対側に流れ込むことなくきれいな二層流になること、及び取り込まれた気相は液相内で殆ど拡散せず、隔壁の表層を流れることが分かる。このような 2μTAS 技術を駆使して、バイোসニファの ON CHIP 化を試みている。

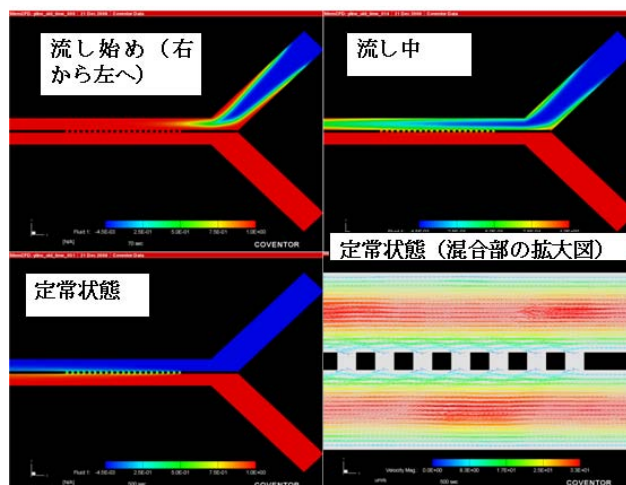


図 3 マイクロ流体シミュレーションの例

## 研究開発体制



関口哲志

荒川貴博

天野めぐみ

〔リ ー ダ〕 関口哲志 早稲田大学ナノテクノロジー研究所 准教授

〔参画研究者〕 荒川貴博 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 助教  
天野めぐみ 早稲田大学 理工学術院



### 〔Ⅲ〕研究開発の成果

#### (1) 気相溶解デバイス

まず、気液直接接触の有効性を確認するためにシリコンゴム的一种である PDMS を用いて気液層流型テストデバイスを作製した(図4)。これは、同一基板上に同じ形状で気液接触部に穴が空いているもの(本研究のコンセプト)と空いていないもの(従来型のバイオスニファに相当)を作製し、気相から液相への酸素ガスの透過度の比較を行うデバイスである。比較した結果を図5に示す。PDMS は元々酸素を良く通すのですが、グラフより、穴が空いているものの方が(図4-A) ガスの取り込み応答が早く、また、早く平衡状態に達することが分かり、本研究のアドバンテージが確認された。そこで、より実際の使用環境に近い形状で確認を行うため、上部から気体を取り込むタイプのデバイスを作製し、エタノールガスをターゲットとして計測を行った。図6に上部気体取り込みデバイスの外観図と蛍光顕微鏡による画像観察により得られた画像をソフトウェア処理して数値化したデータのグラフを示す。図6より、簡易的な蛍光測定において、エタノール濃度 0.01~100%が計測可能なことが分かった。簡易測定レベルではあるが、目標としている感度には未だ遠く及ばないため、更にデバイスデザインを改良し、現在擬似的にガス濃縮を行うような構造を設計し、感度を上げることを検討している。

#### (2) 光導波路型計測部の検討

光導波路型計測部に関しては、当初図7に示すような光ファイバアレイを試作していたが、加工に非常な工数がかかり、安価で大量生産という目的に適さないことから、パイレックスガラス基板又は PDMS 基板を使用した光導波路型デバイスのプロトタイプを作製し、計測部と一体化して ON CHIP 化を狙うことにした。本研究で計測する光は、励起光が 340nm、蛍光が 490nm といずれも紫外領域に近く、石英ガラス以外ではなかなか光の伝達が難しいが、当グループでの検討の結果、PDMS の作製条件を検討することにより、減光/自家蛍光が問題にならない光導波路が作製可能であることが分かった(図7 蛍光透過確認実験参照)。用途に応じ、PDMS 等のプラスチック、及び石英ガラスを使い分け、更に光導波路とマイクロレンズを一体化し集光して光学的強度を上げるべく現在検討中である。

【参考文献】1) M. Amano, T. Arakawa, H. Sato, T. Sekiguchi, S. Shoji H. Kudo, H. Saito, K. Mitsubayashi ECS Transactions, 16 (14) 117-122 (2008)

### 〔Ⅳ〕今後の展望

今後は、気相溶解デバイスと光導波路を1CHIP上に一体化し、小型で高感度な VOC 計測が可能なデバイスを開発していくとともに、マルチアレイ化して1CHIP上で多種の VOC の同時計測を可能としていく予定である。

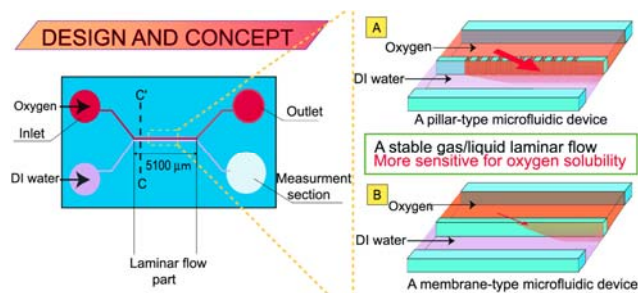


図4 気液直接接触型/膜透過型テストデバイス

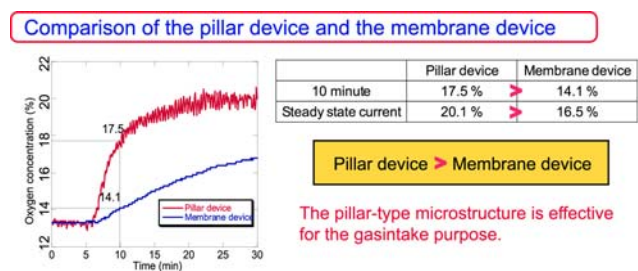


図5 直接接型/膜透過型の比較結果

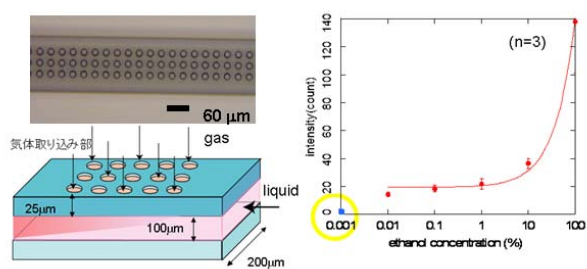


図6 上部気体取り込みデバイスの概観と計測結果

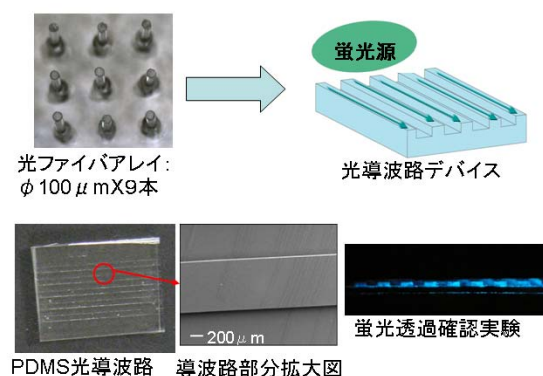


図7 光導波路型デバイスと蛍光透過の様子

## VOC 処理装置用センサの開発

### 〔Ⅰ〕研究開発の目的

VOC 処理装置において、吸着材の能力を最大限に発揮させるためには、吸着材の破過点を正確に検知する必要がある。また、処理装置の遠隔監視や自動運転のためにも VOC 濃度の監視が欠かせない。しかし、既存の VOC 検知法やセンサは処理装置に組み込んで使うことが難しい。公定法の「水素炎イオン化検出法（FID）」は水素炎を使用するため無人で運転するのが困難で、「赤外線検出法（NDIR）」は VOC を炭酸ガスに分解した後で赤外線の吸収量を計るために装置が複雑で高価になる。比較的安価な「触媒燃焼式センサ」は感度が不足し、「酸化物半導体センサ」は低濃度でのドリフトが大きい。したがって、低濃度を安定して測定可能な装置用センサの開発を目的とした。なお、既存の半導体センサの利用方法は、同じ 2-1-②の「VOC 処理リサイクルシステムの開発」中で検討した。

### 〔Ⅱ〕研究開発の内容

センサの感度は、トルエンの許容値が 50ppm（日本産業衛生学会勧告）であるため、その 1/10 の 5ppm を目標とした。寿命は、測定を 12 時間/日で 1 年以上連続させるために、5,000 時間とした。製造コストは 3 万円以下を目指した。上記の要件を満たす可能性のあるものとして、①交流駆動型光イオン化検出器（交流駆動 PID: Photo-Ionization Detector）、②局在表面プラズモン共鳴センサ（LSPR センサ: Localized Surface Plasmon Resonance Sensor）の開発を行った。

#### (1) 交流駆動 PID

ガスをイオン化して検出する PID は、感度が高く断続的な使用に適している。特にゼロ点のリセットが容易と言う特長がある。しかし、従来の PID はイオン検出用電極が汚染されると指示値への影響が大きく、塗装ミストなどの付着で大きな誤差が生じる。また、微小な信号を扱うために増幅器のドリフト対策が必要である。そこで、イオンに正弦波電圧を与えて、流れる電流を位相検波する方式の新しい PID を開発した。そのブロック図と電極配置を図 1、従来 PID との比較を表 2 に示す。

#### (2) LSPR センサ

表面プラズモンを利用したセンサは様々な種類が提案されている。本研究では、製造コストを下げるために構造の簡単な透過型 LSPR を採用した。しかしこの方式は VOC を直接測定するには感度が不足するため、金のナノドット上にメソポーラスシリカを被覆するなどの新しい工夫を加えた。構造と試作工程を図 2 に示す。

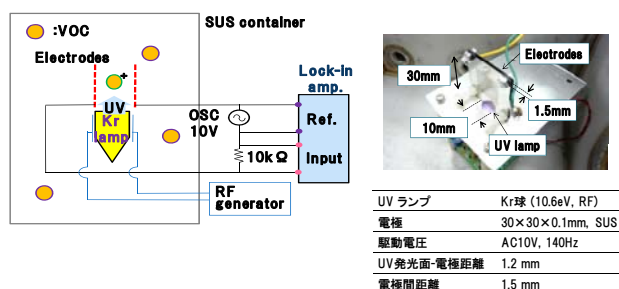


図 1 交流駆動 PID のブロックと電極配置

表 1 開発 PID と従来 PID の比較

特徴	測定電流	開発品	従来PID方式
		交流	直流
効果	電 極	誘電体、金属被覆可	金属のみ
	塗装ミスト付着	測定可能	測定不能(感度消失)
	メンテナンス	長期間不要	必要
	ドリフト	なし	あり
効果	耐腐食	強	弱

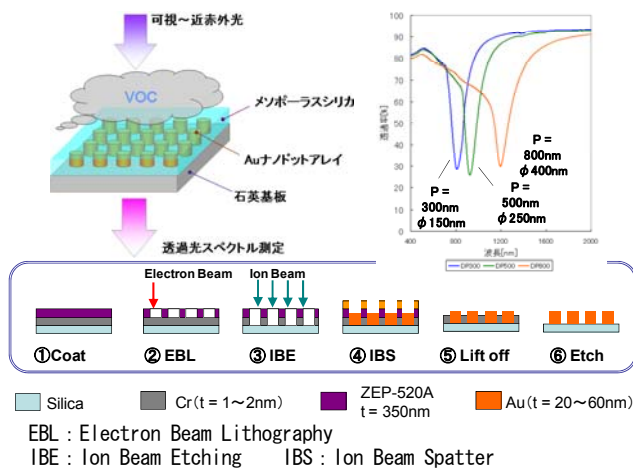


図 2 開発 LSPR センサの構造と試作工程

### 研究開発体制



加沢エリト 中野信夫 細川理彰 吉田裕道

【リ ー ダ】 加沢エリト 東京都立産業技術研究センター  
 【参画研究者】 中野信夫 理研計器株式会社  
 細川理彰 ナブノン株式会社  
 小林丈士、平野康之、吉田裕道 東京都立産業技術研究センター

【参画企業】 理研計器株式会社、ナブノン株式会社

### 〔Ⅲ〕研究開発の成果

#### (1) 交流駆動PID

試作した交流駆動PIDのトルエン、n-ブタノール、トリクロロエチレンの濃度に対する電流出力を図3に示す。VOC濃度は電流の大きさと位相の回転から読み取ることができ、トルエンで約1ppmまでは容易に検出可能であった。電極を厚さ10 $\mu$ mのポリイミド膜で被覆し、40ppmのトルエンを流した状態で紫外線ランプをオン・オフしたときの出力の応答を図4に示す。ポリイミド被膜の影響は小さく、絶縁物で電極を保護することも可能なことがわかった。この結果は、開発品が塗装ミストなどの汚染物質の付着や電極の酸化に強いことを示している。また、微小信号の増幅には交流アンプを使用するため、電子回路のドリフトが無視でき、回路の温度補償やオフセット調整が不要になった。ただし、検出するイオン電流が微小なために、電極部分をシールドして電磁ノイズを除去する必要があった。

#### (2) LSPR センサ

ナノドットの基盤への密着性と共振特性を改善した。図5(a)に金のナノドット(直径400nm、高さ40nm、ピッチ800nm)の下地にクロム層を挿入した場合の例を示す。クロム層(約2nm)によって基盤との密着性を向上させると共にこれを酸化することによってQ値を大きくすることができた。また、使用したメソポーラスシリカ(MPS)のトルエン吸着特性を図5(b)に示す。以上の工夫により、大気中のVOCを直接測定することが可能になった。図6にトルエン測定例を示す。光源にはLEDを使用し、特別の信号処理をせずリアルタイムで30ppm程度まで測定できた。今後、目標の5ppmに到達するためには、さらにノイズ除去などの方法を開発する必要がある。

【参考文献】1) 特願 2009-53490、2) 特願 2009-105359、3) 特願 2009-106520

### 〔Ⅳ〕今後の展望

交流駆動PIDは十分な感度と安定性を持つことが明らかになった。これまでの実験では電極を内蔵した筐体全体に紫外線を照射していたが、今後は細い流路を作製しその部分だけに紫外線を照射する構造に変更し、応答性を向上させ、形状を小型化する。また、製造コスト上は輸入品である紫外線ランプが高額になるため、製品化にあたってはランプの低価格化を図りたい。

LSPR センサは、感応部を小型チップ上に同時に多数製造でき、光学系もドットの変更などで自由度高く設計できる。光学系の寿命は開発要件を十分に満たしているが、課題は、増感のために使用したMSPの吸着特性を長時間にわたり安定させること、歩留まり良く同一特性の薄膜を作製することである。実用化に向けては、MPSの開発と共同研究が必要である。

センサは、VOC 処理装置の高性能化と低コスト運転のため、また、処理結果の安全性の監視と評価の上で欠かせない。フェーズⅡの後半では、センサ素子の開発と並行して、周辺回路とソフトウェアについても研究を進める予定である。

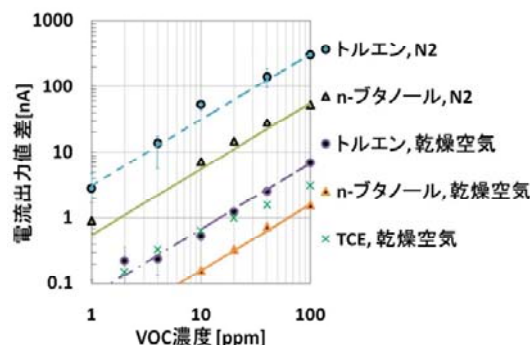


図3 交流駆動PIDのVOC濃度と出力電流

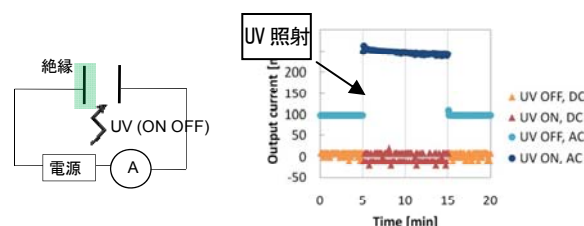
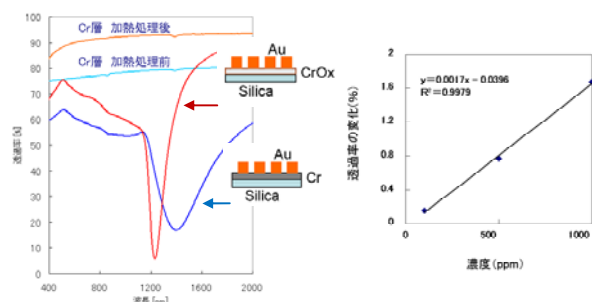


図4 交流駆動PIDに絶縁被覆電極を使用した場合の応答



(a) クロム層酸化によるQ値変化 (b) MPSトルエン吸着特性  
図5 LSPR センサの特性改善の方法(共振のQ値増加とMPSによる感度向上)

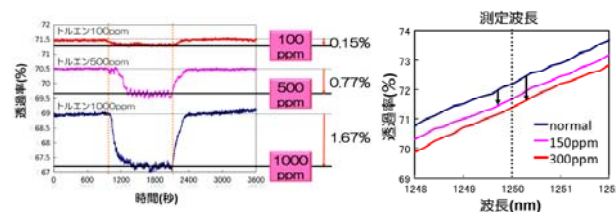


図6 LSPR センサによるトルエン測定例(左:リアルタイムの応答特性、トルエン濃度による透過率の変化)



## VOC 処理リサイクルシステムの開発

### 〔Ⅰ〕研究開発の目的

既存の塗装ブースに設置可能な低コストの VOC 排ガス処理装置の具現化のために、吸脱着処理が同時に行われる従来の処理装置を吸着装置と脱着装置とに分離して運用できるシステムの実現を試みている。吸着と脱着の各工程を分離し、塗装ブース（排出サイト）では吸着工程のみとすれば投資負担を軽減でき設置面積を抑制できることと、活性炭等吸着体に吸着された VOC を専門工場等（処理サイト）で一括して脱着できれば脱着効率を向上できるという可能性を秘めている。しかしその一方で、本システムでは、活性炭等の吸着材の輸送手段が必要となることから、輸送コストを低減するための新たな解決策が求められることになる。輸送手段まで含めた表題のリサイクルシステムを、エネルギーパフォーマンスを最小化した分離処理システムで樹立しようとするものである。そのために VOC 処理装置向けのセンシング技術の構築と、センシング対象となる処理装置を模擬し、連続的に吸着試験が実施可能な、吸脱着試験装置の実現を目的として研究開発を進めた。

### 〔Ⅱ〕研究開発の内容

対象とする塗装ブースでは、塗装ミストを含んだ平均濃度 700ppmC(トルエン換算 100ppm)の VOC ガスが、断続的に排出される。

基本的な吸着装置の構成は、塗装ブースからの廃棄ガスを活性炭等の吸着材で吸着して浄化するというものとなるが、吸着材の前後に VOC センサを設置し、前置の VOC センサは、吸着材への VOC 吸着量を計量する。そして、後置の VOC センサは、吸着材が破過していないかどうかを検出する。これら両者によって、吸着材の破過に至るまでの予想時間と、装置が確実に機能しているかどうかを確認でき、吸着材の輸送コストを抑えることが可能になる。その際に問題となるのは、塗装ミストあるいは連続運転によってセンサの劣化が進行することであり、センサの異常を検出するための手段①が必要となる。また、測定対象濃度に有効となる低コストの VOC センサは、既存センサの中では半導体型センサに絞られるが、図 1 に示す試験装置によってセンサの出力電圧をサンプリングした結果、半導体型センサは大気の状態によってゼロ点が変わるとともに、電源供給直後あるいは VOC ガス投入後の浄化ガスによるゼロ点への復帰時間が図 2 のとおり極めて長いため、ゼロ点の予測とキャリブレーション時間の短縮方法②が必要となる。さらに、長時間に渡ってセンサの性能を確認するには、実際に吸着材の前後にセンサを取り付け、連続的に VOC ガスを発生させて吸着させるのと同時に、吸着材を再生する脱着機構を備えた自動流路切替えが可能な吸脱着試験装置③が必要となる。以上①～③の課題を解決するため、実験装置の設計と実装を行った。



図 1 初期のセンサ試験装置

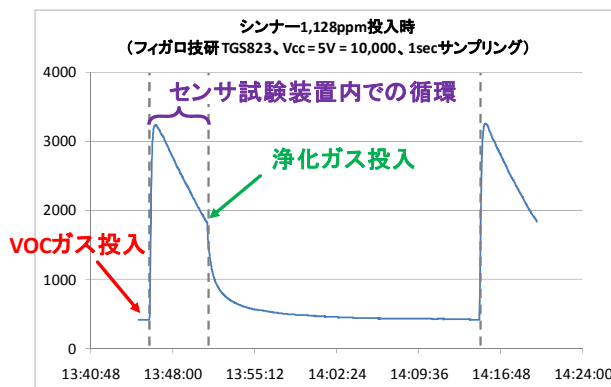


図 2 VOC ガス投入後の半導体型センサの挙動

### 研究開発体制



森川 潔 武田有志 佐藤俊彦 佐取 朗

〔リ ー ダ〕 森川 潔 株式会社モリカワ 代表取締役社長  
 〔参画研究者〕 武田有志 東京都産業技術研究センター  
 佐藤俊彦 東京都産業技術研究センター  
 佐取 朗 立教大学 元教授  
 〔参画企業〕 株式会社モリカワ

### 〔Ⅲ〕研究開発の成果

課題①に対して開発したセンシング機構は、VOC センサが 2 つ設置されており、片方のセンサで吸着材への VOC ガス投入量を常時計量し、他方のセンサで吸着材からの浄化ガスを計測する。また、プログラミングされたバルブにより流路を切り替えることで、吸着材への VOC ガスを 2 つのセンサで同時に計測でき、2 つのセンサレベルを比較することでセンサの劣化状況を監視できる仕組みになっている。流路に取り付けるセンサに対しては、防爆、かつ、交換が容易、そして、信号劣化抑制のため、A/D 変換チップを内蔵可能な SUS 製のプラグ式ネジ込み治具を開発した（図3）。

課題②における半導体型センサの立上り／立下り時間については、センサ出力に対して過渡解析を行った結果、表 1 に示す 2 つの曲線が得られた。これらの曲線が得られたことで、最小二乗法を適用することにより、センサの出力値が安定するまで待つ場合と比べ、誤差が 5%未満であれば、立上り時間は 0.555 倍、すなわち、1.80 倍、立下り時間は 0.0176 倍、すなわち、56.8 倍の速さでセンサの到達値（ゼロ点）を予想可能である。

課題③に対して開発した吸脱着試験装置は、吸着材が充填される 2 つの吸脱着塔ならびに流路切替えバルブから構成されており、すべての主要なバルブは右側にある制御盤から電氣的に開閉することが可能となっている（図4）。装置は、一方の吸脱着塔が吸着している間に、もう一方の吸脱着塔が脱着できるようにプログラムすることができ、吸着材前後の VOC ガス濃度を連続的に長時間、繰り返してセンシングすることが可能である。本装置は、VOC センサの耐久試験に利用できるだけでなく、吸着材の繰返し吸着性能を測る、あるいは、吸脱着塔の形状を変えての圧力損失を計測できる装置となっている。

以上の結果、VOC 処理リサイクルシステムに向けた計測制御技術を開発できた。

- 【参考文献】 1) 特開 2009-210455 号公報、  
2) 特開 2009-125670 号公報

### 〔Ⅳ〕今後の展望

半導体型以外のセンサとしては、低コストであるものとして接触燃焼式が候補の 1 つとして挙げられるが、低濃度域での感度が鈍いという問題があるものの、脱着工程での高濃度領域では機能を発揮することが予想できる。接触燃焼式センサを使って脱着工程でのセンシング技術開発についても今後、進めて行かなければならない課題である。よって、今回の開発による低濃度域までのカバーは、例えば、行政における PRTR 制度のための VOC ガス常時計測手段としての利用が期待できる。また、開発したセンシング機構により VOC センサの信頼性が向上することから、VOC ガス濃度によるパワーコントロールに活用でき、処理装置の省エネルギー化へと展開して、システムのダウンサイジングに大きく寄与できるものと考えている。

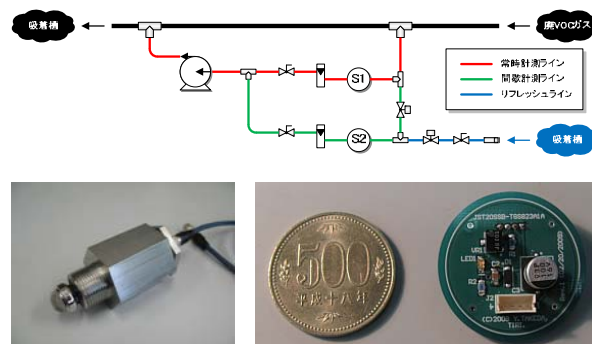


図3 開発したセンシング機構とセンサプラグ

表 1 センサレベル取得までの時間短縮率

#### a) 立上り（VOC ガス投入後）の応答曲線

$$V_{out}(x,t) = G_{gas}(x) \times (1 - e^{-t/\tau}) + V_{out}(t_0)$$

#### b) 立下り（浄化ガス投入後）の応答曲線

$$V_{out}(x,t) = V_{out}(t_0) - G_{air}(x) \times (1 - e^{-\sqrt{t}/\tau})$$

誤差	立上り時間（時間短縮率）	立下り時間（時間短縮率）
5%未満	5 秒 (0.555)	25 秒 (0.0176)
3%未満	5 秒 (0.555)	98 秒 (0.0690)
1%未満	9 秒 (1.000)	443 秒 (0.3120)



図4 開発したセンシング環境となる吸脱着試験装置



## VOC 処理技術の評価

### 〔Ⅰ〕研究開発の目的

「安全・安心」な VOC 処理技術に必要な条件として、処理後に排出されるガスが大気汚染（SPM や光化学オキシダント）の原因にならないこと、悪臭の原因にならないこと、健康への悪影響を及ぼさないこと等が挙げられる。本研究テーマでは、これらの視点に基づき、中小規模の塗装工場等において排出されるガス（処理前ガス）と VOC 処理装置から排出されるガス（処理後ガス）に含まれる VOC の特徴をフィールド調査やラボ実験によって明らかにし、「安全・安心」な VOC 処理技術を開発するための留意点をまとめた。得られた知見をもとに開発された VOC 処理技術の評価し、より「安全・安心」な処理技術を備えた装置の開発につなげることが研究の目的である。

### 〔Ⅱ〕研究開発の内容

本テーマにおける VOC 処理技術の評価のための研究項目を表 1 に示した。

#### (1) 処理前ガスの VOC 調査

はじめに、開発する処理装置が対象とする VOC を明確にするため、小規模印刷工場および塗装工場において排出される VOC の実態調査を行った。VOC の分析には GCMS および HPLC を用いた。また、塗装ブースシミュレータにおいて、代表的な塗料に関して、塗装工程ごとの VOC 成分と濃度を明らかにした（テーマ 1-1-④との連携）。特に、塗装工程のうち乾燥工程にて排出される VOC は悪臭の原因として危惧されていることから、臭気濃度による評価を行った。

#### (2) 処理後ガスの VOC 調査

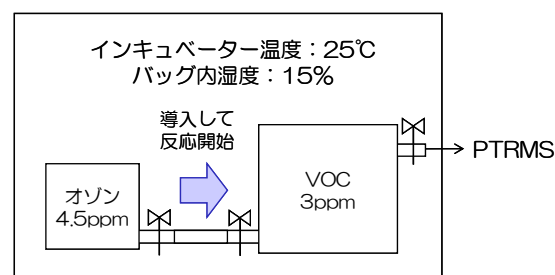
既存の処理装置を導入している工場において、処理後のガスに含まれる VOC を分析し、処理技術の評価した。また、処理後ガスの VOC の大気における動態を明らかにするため、VOC 排出施設付近において PID モニタによって TVOC 濃度を連続測定し、気温等の自然的条件との関係を調査した。

VOC 処理技術として注目されているオゾン酸化処理の効果をラボ実験によって検証した。サンプリングバッグ内で VOC とオゾンを反応させたときに生成する VOC を詳細に解析した（図 1）。分析には含酸素化合物を含む VOC の濃度を連続測定できる PTRMS（陽子移動反応質量分析計）を用いて、オゾン酸化によって生成する VOC を経時的に観測した。

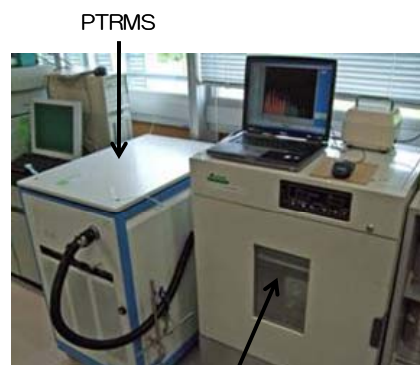
上記の調査で検討した分析法により、開発された熱触媒によるトルエン処理後の排出ガスの測定を行い、処理技術の評価を行った（テーマ 1-2-①との連携）。

表 1 VOC 処理技術の評価のための研究項目

	フィールド調査	ラボ実験
処理前ガス	塗装工場等において排出される VOC の実態調査	塗装ブースシミュレーター実験 (1.1.4)
処理後ガス	処理装置から排出されるガス中の VOC 実態調査 VOC の大気中動態調査	オゾンによる VOC 酸化処理実験 熱触媒処理後の排出ガス中の VOC の分析 (1.2.1)



実験方法



インキュベーター

図 1 オゾンによる VOC の酸化処理実験

### 研究開発体制



柳沢幸雄



水越厚史



野口美由貴

〔リ ー ダ〕

柳沢幸雄 東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

〔参画研究者〕

水越厚史、木下稔夫、染川正一 東京都立産業技術研究センター  
野口美由貴、倪悦勇、山下喬子、石塚祐輔 東京大学

### 〔Ⅲ〕 研究開発の成果

#### (1) 処理前ガスの VOC 調査

印刷工場では、印刷機の洗浄作業による VOC の排出や UV 照射のために発生したオゾンとの酸化反応による含酸素物質の生成の可能性が示唆された。塗装工場では、塗料成分に含まれない物質が塗装や乾燥ダクトで検出され、塗装や乾燥工程において VOC が生成している可能性が示唆された。

塗装ブースシミュレータ実験の結果、乾燥工程においてアルデヒド類の濃度が上昇し、臭気濃度（濃度／嗅覚閾値）の合計値が高くなることがわかった（図2）。アルデヒド類は一般に活性炭での吸着処理が困難であるため、乾燥炉においては、触媒燃焼等、吸着以外の処理方法が望ましいといえる。

#### (2) 処理後ガスの VOC 調査

ハニカム式濃縮装置（活性炭フィルター）と流動層吸着装置（粒状活性炭）の処理前後のガスを分析したところ、低分子量のアルデヒド類の処理率が低く、処理後のガスには ppb レベルで多成分の VOC が存在した。また、吸着した物質が脱離する現象が確認された。このことから、多成分の VOC、特に、アルデヒド類を処理することが既存の VOC 処理技術の課題といえる。

VOC 排出施設付近における大気中 VOC の調査では、逆転層が形成されている時間帯に TVOC 濃度が上昇することが明らかになった（図3）。VOC 成分には脂肪族炭化水素やアルデヒド類が多く、本地域住民の皮膚症状や呼吸器症状の訴えとの関連が示唆された。したがって、VOC 処理装置の設置に際しては、自然的条件などの局所性を考慮する必要があるといえる。

オゾンによる VOC の酸化処理実験の結果、VOC をオゾン処理すると、元の VOC は減少しても別の VOC が生成し、総質量数は増加する傾向が見られた（図4）。また、生成する VOC は経時的に高質量化し、粒子化している可能性が示唆された。これらの傾向は、VOC 酸化処理技術を評価するうえでの留意点と考えられる。

開発された熱触媒によるトルエン分解処理後の排出ガスは、上記の留意点を考慮し、GCMS、HPLC、PTRMS により分析した。その結果、処理後ガスは室内空気濃度レベルにまで低減し、臭気指数も大きく減少することが確認された。

### 〔Ⅳ〕 今後の展望

引き続き装置開発グループと連携し、フィールド調査やラボ実験で得られた知見をもとに、開発された処理技術および処理装置を評価する。今後は、処理装置を実際に設置した状態での評価も行い、既存の装置と比べてコスト面だけでなく性能面での優位性を保証するためのデータを収集していく。

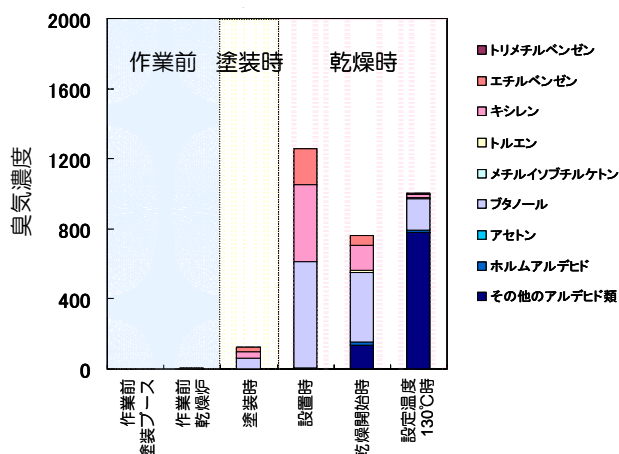


図2 塗装工程ごとの臭気濃度（メラミン樹脂）

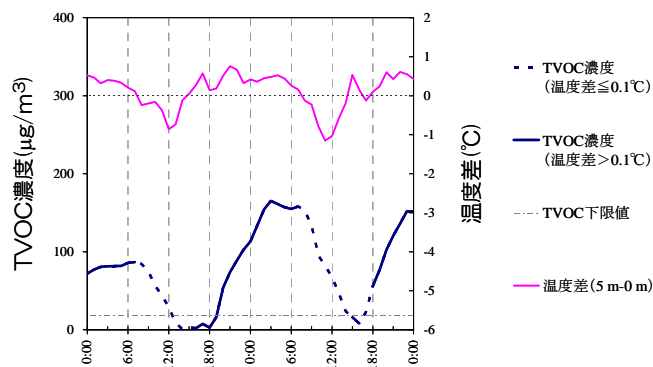


図3 高さ方向の温度差と TVOC 濃度の関係

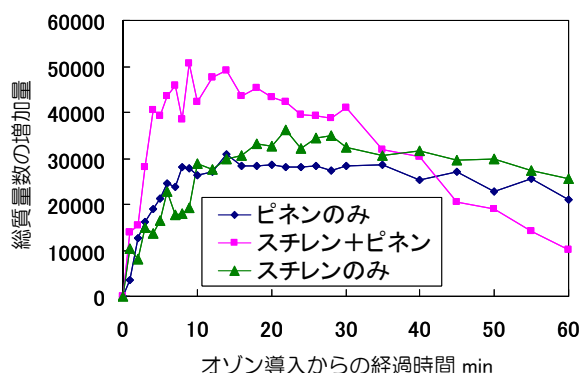


図4 オゾン導入後の VOC 総質量数の変化

## SPM の成分分析

## 〔Ⅰ〕研究開発の目的

近年、粒径  $10\mu\text{m}$  未満の浮遊粒子状物質（SPM）濃度は、大気環境基準をほぼ達成する状況になってきている。しかし、より粒径の小さい粒子の健康影響が大きいことから、粒径  $2.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子（PM<sub>2.5</sub>）の大気環境基準が新たに平成 21 年 9 月に設定された。この PM<sub>2.5</sub> の成分として、大気中での光化学反応等により二次的に生成される粒子状物質（二次生成粒子）が存在すること、その原因物質として VOC の寄与が大きいことが懸念されている。

本研究では、粒子状物質中に含まれる VOC 由来の有機成分の分析技術を検討し、大気環境中での粒子の生成に及ぼす VOC の影響を明らかにすることで、本プログラムの対象とする VOC 処理装置の開発に貢献することを目的とした。

## 〔Ⅱ〕研究開発の内容

## (1) 粒子状物質中の有機成分分析手法の検討

粒子状物質の採取には、電子式低圧インパクト（Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)、DEKATI）を用いた（図 1）。ELPI に導入された粒子はコロナ放電により荷電され、低圧型カスケードインパクトにより空気動学的粒径に従い、粒径が  $0.007\sim 4\mu\text{m}$  の 12 段階に分級される。各分級段のアルミ箔で粒子を捕集する。有機成分の分析には、加熱脱着装置（TDS3/CIS4、Gerstel）及びガスクロマトグラフ質量分析計（7890A/5975C、Agilent Technologies）を使用した（以下、「GC/MS」）。ELPI により採取した各分級段のアルミ箔を加熱脱着用のチューブに直接挿入し、GC/MS により分析した。自動車燃料及び潤滑油、自動車排出ガス、環境大気等の予備的測定により、微量有機成分の分析が可能であることを確認した。

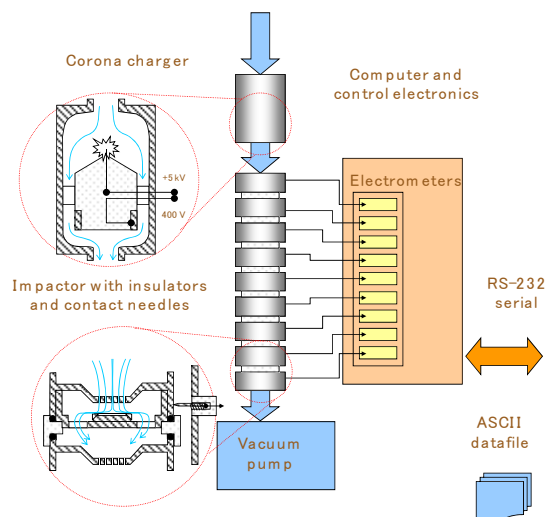


図 1 電子式低圧インパクト

## (2) 環境大気及び自動車排出ガス中の粒子成分比較

大気中で二次的に生成される微小粒子中の有機成分の実態について検討するために、排気管から排出されるディーゼル排出粒子と大気中の粒子状物質との比較を行った。ディーゼル車の測定には、東京都環境科学研究所の大型自動車排出ガス実験システム（図 2）を用いた。試験車には最新排出ガス規制適合の大型ディーゼル車を使用した。また、大気中の  $1\mu\text{m}$  以下の粒子状物質を対象に、粒径分布と成分組成を同時に計測可能なエアロゾル質量分析計（Aerosol Mass Spectrometer (AMS)、Aerodyne Research）を用いて、ELPI と同時に大気測定を行い、測定結果を比較した。



図 2 大型自動車シャシダイナモメータ

## 研究開発体制



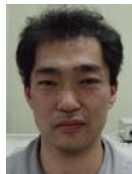
横田久司



吉野彩子



上野広行



木下輝昭

[リ ー ダ]  
[参画研究者]

横田久司 東京都環境科学研究所  
吉野彩子\* 東京都立産業技術研究センター  
上野広行 東京都環境科学研究所  
木下輝昭 東京都環境科学研究所  
（\*印：現 首都大学東京）



### 〔Ⅲ〕研究開発の成果

#### (1) 大気および自動車排ガス粒子中の成分比較

ディーゼル排出粒子と大気中粒子の加熱脱着 GC/MS による有機成分クロマトグラムの例を図 3 に示す。実験に使用した大型ディーゼル車には DPF が搭載され、粒子状物質の排出が非常に少ない状態であった。そのため、ディーゼル排出粒子では燃料や潤滑油由来成分が顕著であったが、大気中粒子においては、それらに加えカルボン酸類など大気中光化学反応により二次的に生成する物質が多く検出された。

#### (2) 二次生成粒子の推定

AMS でリアルタイム計測した粒径  $1\mu\text{m}$  以下の有機成分濃度と ELPI で測定した粒子濃度との間で高い相関が得られ、特に、光化学生成による酸化性有機物（カルボン酸やジカルボン酸等）の指標とされる質量電荷比  $m/z = 44$  の相関が最も高くなっていた。それに対して、一次生成有機物（飽和炭化水素化合物等）の代表的な指標である  $m/z = 57$  との相関は低い傾向であった。以上のことから、大気中の粒子においては燃焼、燃料由来などの一次排出物質よりも大気中での光化学反応等により二次的に生成する物質が特徴的であるという結果が得られた。

#### (3) PM<sub>2.5</sub> に占める有機成分

東京都が平成 20 年度に測定した都内 17 地点の PM<sub>2.5</sub> の平均的な成分組成を図 4 に示す。濃度の高い成分は、炭素成分（元素炭素：Elemental Carbon (EC)、有機炭素：Organic Carbon (OC)）、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) 等である。

このうち、OC は、ディーゼル排出粒子や燃焼由来の粒子など、発生源から粒子として排出される粒子（一次粒子）のほか、有機溶剤などの VOC が大気中で粒子化したもの（二次生成粒子）なども含まれているといわれており、その由来は必ずしも明らかになっていない。有機成分が含まれると考えられる OC は 20% 弱を占めており、上述の結果からも VOC に起因する微小粒子の影響は過小ではないことが推定される。

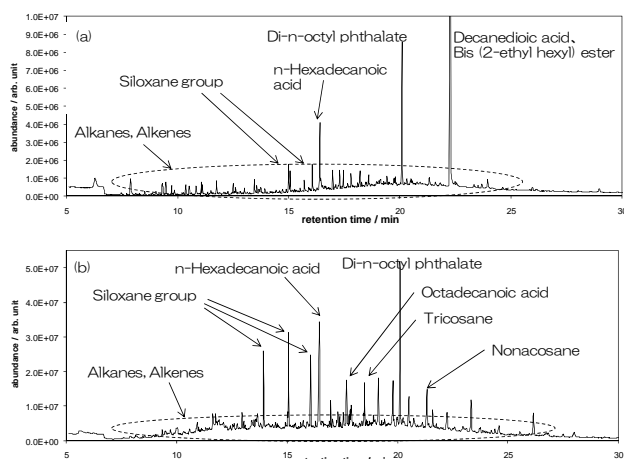


図 3 加熱脱着 GC/MS による有機成分クロマトグラム

(a) ディーゼル自動車排出ガス中粒子

(b) 大気中粒子

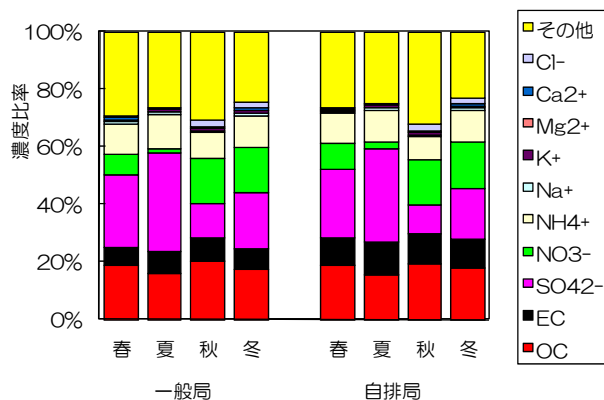


図 4 PM<sub>2.5</sub> の成分比率の例

(東京都における PM<sub>2.5</sub> 調査結果 平成 20 年度)

### 〔Ⅳ〕今後の展望

今後、PM<sub>2.5</sub> 対策を進めていくためには、ばいじんや自動車排出粒子などの一次粒子だけでなく、二次生成粒子への対応が重要であり、都では、PM<sub>2.5</sub> に関する大規模な調査を実施している。

本研究では、VOC に起因する粒子状物質の生成機序の解明を図るとともに、本プロジェクトで開発された環境浄化技術の環境面からの評価手法を検討する予定である。

## 電気移動度分級器（DMA）の開発

### 〔Ⅰ〕研究開発の目的

浮遊粒子状物質（SPM, Suspended Particulate Matter）は、気中に固体もしくは液体の粒子が安定して浮遊している状態を言う。この浮遊粒子状物質は、地球環境における大気中の雲形成プロセスを決定する主要因とされ、多くの場合人為起源のものは粒径が小さく健康への影響も少なくないとされている。近年は、ナノテクノロジーの発展などに伴い、数十 nm（ナノメートル=1/100 万ミリメートル）の粒子の測定、制御、健康影響に注目が集まっている。

本研究は、VOC（揮発性有機化合物）、ディーゼル排ガスなどを含む環境中の浮遊粒子状物質の分級、捕集、測定を行う機器の開発を通して、有害物質の低減技術・監視技術に寄与することを目的にしている。

### 〔Ⅱ〕研究開発の内容

従来から行われている浮遊粒子状物質の計測方法として幾つかの方法が存在するが、時間分解能が悪い（1 時間以上）、粒度分布の情報が得られない、ナノ粒子を測れない、などの問題を抱えていた。

この問題を解決するため、まず要素開発として、粒子を高分解能に分級できる DMA（電気移動度分級器）と大粒子からナノ粒子まで感度が変わらない FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）の開発を行った。次に開発した DMA と FCE を組合せて粒度分布測定器の開発を行った。さらに FCE を応用した表面積計測装置の開発にも取り組んだ。

DMA の概要を図1に示す。DMA は、サンプリングした粒子を Am241 で平衡荷電状態にし、二重円筒管の外筒から導入する。二重円筒管は、高圧電源（HV）により電場が構成されており、荷電を持った粒子は、電場に応じた速度で内筒側へ引き寄せられる。小さな粒子は内筒へ衝突し、大きな粒子は外部へ排出される。目的とした粒子だけが内筒下流に設けたスリットを通して排出することが出来る。

一方、FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）は、内部に入ってきた荷電量を高精度に計測することができる装置である。DMA から排出される粒子の荷電分布は、計算により精度よく求められることが知られており、DMA と FCE を組合せることで、得られる荷電量から粒子の個数濃度を算出することが出来る。FCE は、粒子の荷電量にのみ影響されるため、その感度は粒径の大小には関係しない。そのため、近年粒子計測で良く使われる凝縮核計数器（CPC）のように、粒径 20nm 以下（機種により異なる）

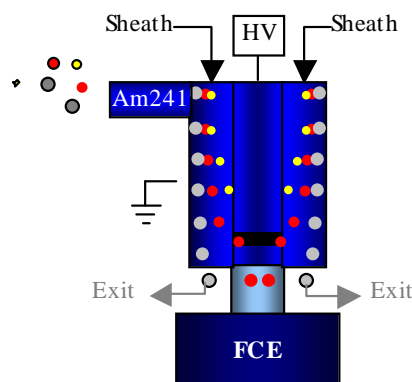


図1 粒度分布測定器の概要

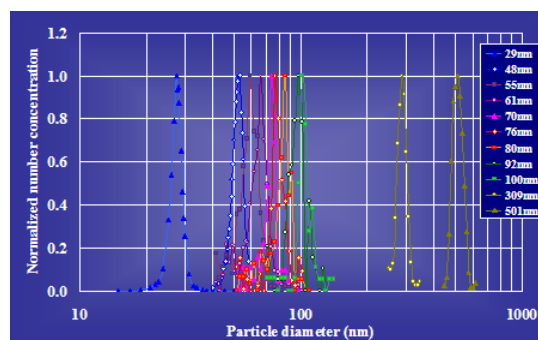


図2 標準粒子の測定結果

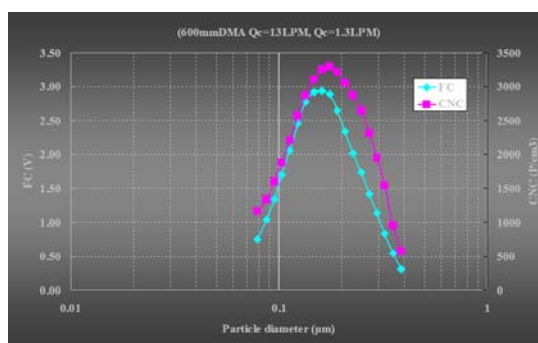


図3 たばこ煙の測定結果

### 研究開発体制



新関 満



小山 博巳



井川 誠司

#### 〔リ ー ダ〕

#### 〔参画研究者〕

新関 満 柴田科学（株）顧問  
 小山 博巳 柴田科学（株）開発部担当役員  
 井川 誠司 柴田科学（株）開発部員

で起きるとされる粒子の数え落としがないという利点がある。

また、浮遊粒子の表面積を測る計測器の開発も行っている。粒子はある条件で大量のイオン場を通過すると見かけの表面積に応じた荷電を持たせることができる。そこで DMA で一定の粒径に揃えた粒子を、この装置を通して表面積に応じた荷電を持たせ、FCE でその荷電量を測る装置の開発も行った。これにより、従来計測できなかった浮遊粒子の表面積を測ることが出来る。粒子の表面積計測は、粒径や組成と並んで人体や環境への影響を評価する新たな物理量として期待されている。

### 〔Ⅲ〕研究開発の成果

図2に、開発した DMA の分級特性を確認するため、標準粒子として使われるポリスチレンラテックス粒子（PSL 粒子）の測定結果を示す。これにより、開発した DMA が 1 レンジ（10～100nm, 100～1000nm）を最大 22 段階に分級することが出来ることを確認した。図3は、開発した DMA と FCE（図4）を組合せてたばこ煙の粒度分布を測定した結果で、開発した装置を使って他の測定器と同様な結果が得られることを確認した。

この結果を受けて 2008 年から分級レンジ別（10～100nm, 30～600nm, 50～1000nm）に3種類の粒度分布測定器の販売を開始した。その1つを図5に示す。図5は、主に 100nm 以下のナノ粒子を計測するためのもので、寸法 365(W)×319(D)×829(H)、重量 27Kg となっている。

その一方、従来の DMA のサンプリング流量最大 0.6LPM 程度を、30LPM までサンプリング可能な大流量でサンプリングでき、さらに粒子の個数濃度と表面積を同時に計測できる大流量型の粒度分布測定器の製作を行った。その外観を図6に示す。

### 〔Ⅳ〕今後の展望

現在、図6の大流量型粒度分布測定装置を用いて、東京都環境科学研究所及び東京都立産業技術研究センターと合同で、定期的な測定を行っている。ここでは、主に大気じんを目的とした測定（既存の他の測定器との比較、昼夜連続測定）を行っている。結果は、測定値だけでなく、装置の耐久性向上や機構的な不具合、ソフトウェアの改良に役立っている。具体的には、測定用ソフトウェアの不具合や計測時間の短縮、解析プログラムのなどについて課題が明らかになっており、これらを1つ1つ改良しよりよい製品化に向けて今後取組む予定である。



図4 開発した FCE



図5 開発した粒度分布測定器



図6 開発した大流量型粒度分布測定器