



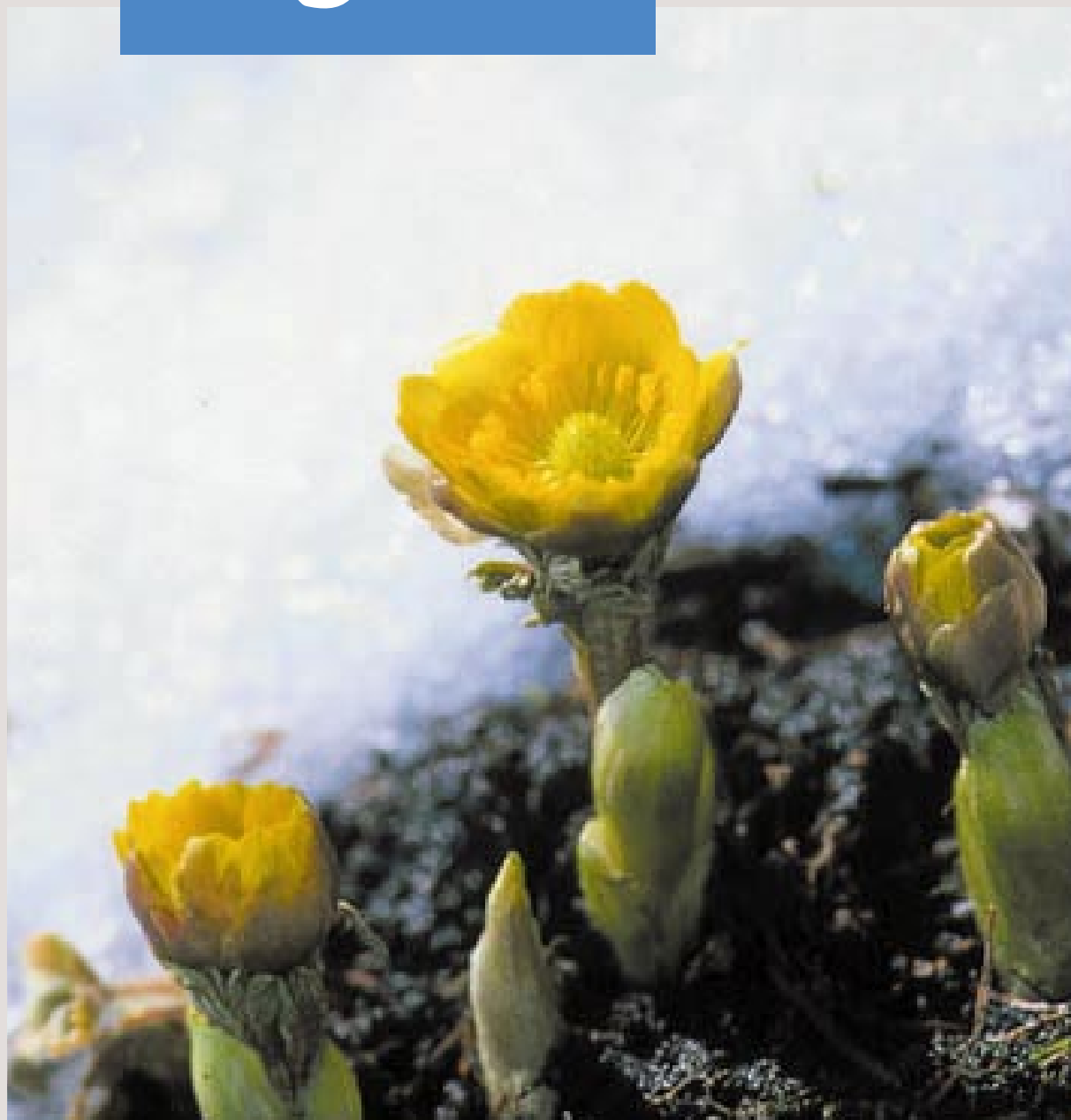
kju:



# SCAS NEWS

2001-

(通巻13号)



---

提言：国際貢献とこれからの人材

---

TALK ABOUT 21：ニオイの分析とその評価

---

FRONTIER REPORT：

「におい」評価技術 / 室内空気汚染とその評価

---

株式会社 住化分析センター

# 国際貢献とこれからの人材

保母敏行  
ほぼとしゆき  
東京都立大学大学院  
工学研究科応用化学専攻

## 国際標準への貢献

ISOの「大気の質」の測定に関する標準化を議論しているTC146という委員会がある。2年に1回総会があり、昨年トルコでの開催が予定されていたが、大地震で開けず、改めて今年開かれた。そこで、日本代表の一人として、9月11日から15日までの5日間エーゲ海に面したアンタリヤというところへ行って来た。TC146には分科会(SC)が6つあり、SC1は発生源、SC2は作業環境、SC3は環境大気、SC4は一般側面、SC5は気象、SC6は室内空気を扱っている。各SCにはいくつもの作業グループ(WG)があり、分担して標準づくりに励んでいる。例えばSC6のWG2では「室内空気中のホルムアルデヒド及びカルボニル化合物の測定のための試料採取法」、「室内空気中のホルムアルデヒド及びカルボニル化合物の測定法」といった項目に関して審議、投票を重ね、3年程度でISOxxxxxと番号をつけた標準が世に出ることになる。

ヨーロッパ諸国が中心で、しかも国数が多いところからヨーロッパの実状を反映する内容となりがちである。最近、アメリカ合衆国が力を入れ始め、前回の総会はメリーランド州にあるNISTで開かれ、その前はハワイであった。

日本ではJISをISOと整合化するということで、3年がかりでJISの見直し、修正を行った経緯もあり、ISO14000とかISO9000といった例に象徴されるようにISOの重要性が増している。

ところが、大気、水の測定用JISは大変な苦勞をしてISOと整合化させている。JISではすでに止めた内容をISOでは採用しているため、これを取り入れたり、JISにある優れた手法がISOに入っていないので、使用が制限されることになったりと言った例もみられている。従来から我が国で使われている方法を他の方法に切り替えるための費用、労力は大変なものがあると考えられる。標準を制するものは世界を制するとまでいわれている。そこで、出来るだけWGメンバーとなる人を募り、会議に出て貰い、われわれの使っている手法を認めさせる必要があると考える。

また、環境分析の研究機関、会社・その連合等がWGを分担し、日本の主張を盛り込ませる。また、WG会議さらには総会を日本で開催するなどの努力が必要であろう。欧米の方法に追随するためよりは、主張を盛り込むためにもっと金を使う必要があるであろう。我が国の分析化学、技術の水準は高く、多くの先端技術を支え、人々の生活環境に関する情報発信でも活躍している。世界に向かって発信、リードして行くための素地は十分ある。

さらに、総会を日本で開くには、会議のお膳立てと夕食会程度の費用を負担することができれば良いと考える。日本の代表を3、4人送り込むより、安上がりで、日本のエキスパートが多数参加できるなど、効果も大きいのではなかろうか。

また、これからはJIS規格の作成，見直し，ISO規格の作成，見直しと言った時，すぐに使える情報が揃っていることが大事であると考える．規格作りを依頼される機関等が普段から，技術情報を集める役割を果たすことが期待される．インターネットを使い，官民を問わず広い範囲から情報が集まり，又逆に発信もできるような仕組みを考えれば，費用はそれほど必要としないであろう．特に，現役を退いたばかりのエキスパートの力を活用する道を考えたらどうかと考えるものである．

## 人材について

さて，ISOばかりでなく英語での議論が出来る人が要求される場がますます増えてきた．また，新しい発想ができる人も各所で求められている．優れた人材を育てるのに，今までの教育では対応できないと考える人も増えてきて，文部省を始め，いろいろな動きがある．

現状，若者の理科離れが進み，大学の理工系学部への志願者が減り気味のものである．そのうえ，数学，物理，化学，生物といった理科系科目を高等学校で十分学んできていないと言ったことも問題となっている．一方，科学技術の面で，世の中では科学技術創造立国，IT革命，ナノテクノロジー等々にぎやかである．

これらのことを考えると，教育を根本的に考え直す必要がありそうである．最近読んだ本の中に，新しい教育を考える上で脳の研究が欠かせないという議論があった．言葉は右の耳が優位で，左脳で処理されるが，音楽は左の耳が優位になり，右脳で処理される．一方，その情報処理の方法は民族によって異なる．西洋人の脳では理性的な認知機構を左脳に，感性的な認知機構を右脳に局在化させているのに対し，日本人では右脳機能である感性的な認知機能の一部を左脳に同居させている．そのため，虫や鳥の鳴き声や波や風の音を雑音としてでなく自然音として左脳で聞いている．母音の処理法にも違いがあり，日本語の母音には多彩な意味があり，これを処理するのに右脳と左脳間に回路が形成されている．といったことである．

知識偏重の左脳型を中心にした教育をし，人を評価するのは間違いで，創造力開発のための右脳型教育が必要である．また，左脳の優れた人材だけでは美的感覚，創造力を養いがたいという論調である．さらに，成長してから英語を習得するのは脳機能が方向付けされた後となり大変になるとのこと，大いに耳を傾ける必要がある意見と考える．

「指示待ち人間」という言葉が聞かれたことがあったが，自分で発想し，考え，工夫し，物事を処理するといったことができない若者が増えている．創造の楽しさを味わえ，夢を持てるようにするには左脳型人間だけでなく，右脳型人間も育てて，正しく評価することが大事であると考える．知識とともにセンスが問われているのではなからうか．



### 著者略歴

1963年 東京都立大学工学部工業化学科 卒業  
1968年 東京都立大学大学院工学研究科  
博士課程修了 工学博士  
1968年 東京都立大学工学部助手  
1974 - 1976年  
メリーランド州立大学 (U.S.A.)  
博士研究員 (化学進化研究室)  
1985年 東京都立大学工学部助教授  
1987年 東京都立大学工学部教授  
1997年 東京都立大学大学院工学研究科教授  
主な要職，受賞歴  
1994 - 1995年 日本分析化学会，関東支部 支部長  
1997 - 1999年 日本分析化学会 副会長  
1997 - 2000年 日本分析化学会「分析化学」誌  
編集委員長  
1993年 - 日本工業標準調査会委員  
2000年 - 「ISO/TC146国内委員会」委員長  
1993年 日本分析化学会「分析化学」論文賞  
1998年 日本分析化学会 学会賞  
2000年 日本分析化学会 FIA研究懇談会 FIA学術賞

# ニオイの分析とその評価

九州大学大学院農学研究院助教授

下田 満哉

## 1 はじめに

視覚，聴覚，触覚，味覚，嗅覚，いわゆる五感と呼ばれるものである。このうち前三者を物理感覚と呼び，それを精密に計測する手段があり単位も標準化されている。これに対して，後二者は化学感覚と呼ばれ，計測法はもとよりその単位も未だ標準化されていない。したがって，化学感覚の計測はいわゆる官能に頼っているのが現状である。味覚については，甘味，酸味，塩味，旨味，苦味の五つの基本的味覚（五原味）から成ることがほぼ明らかにされている。それに対して嗅覚では，原臭の存在はかつて予測されたものの現在に至っても確かめられておらず，原臭の存在自体が否定的に考えられている。

ニオイの質：既にニオイ成分は1万種程報告されている<sup>1)</sup>が，それぞれ程度の差はあるものの特異的なニオイを呈する。自然界ではこれらの成分が単独で存在することはあり得ず，非常に複雑な混合物として存在するためにニオイの質における多様性は益々複雑なものとなっている。このようにニオイの質に関しては絶望的状况ともいえるが，僅かでもニオイの科学を進展させるには，ニオイがヒトに及ぼす心理的效果を詳細に調査し，色彩分野における色立体のように，ニオイ空間の立体モデルを構築する必要があると思われる。私達はこのための努力を重ねてきたが，ニオイの評価の難しさを痛感している。例えば，一定強度（濃度）のニオイ成分蒸気を発生させること



の困難さ，官能検査ブース内の残香の問題，さらには嗅覚の疲労（数時間で完全に麻痺してしまう）のために十分に長い休憩が必要など。理想的には個々のニオイ成分についてその官能特性を明らかにする必要がある。すなわち，系統的に選ばれたニオイ表現用語を用いて専門家パネルによる官能評価を行い，その結果をデータベース化することは極めて重要と考える。これは最近流行の“感性工学”という言葉で表現される学際領域のみならず，ヒトと物質との心理的係りという途方もなく大きな学問領域を拓く手掛りになるかもしれない。一つの試みとして，アメリカは香料原料として有用な144種の化合物と15種類の代表的な精油について146のニオイ用語，140名程度の専門パネルを用いた官能評価を国家プロジェクトとして行い，ATLAS OF ODOR CHARACTER PROFILESをAmerican Society for Testing and MaterialsのData series No. 61<sup>2)</sup>として1985年に公開している。この種のデータベースとしては最も充実したものであるが，144成分と15種類の精油しか扱っていないのは，このような取り組みの限界を示唆しているのかもしれない。

ニオイ強度：ニオイ強度を表すやり方に閾値を用いる方法がある。閾値には検知閾，認知閾，弁別閾があり，それぞれ次のように定義されている。すなわち，検知閾はヒトがニオイを感じることができる最低限の濃度，認知閾は何のニオイかを数種類のニオイを表す言葉の中から適切に選ぶことができる最低限の濃度，

### 著者略歴

1976年 九州大学農学部食糧化学工学科 卒業  
1981年 九州大学大学院農学研究所博士課程 終了（農学博士）  
1981年 九州大学農学部 助手  
1990年 九州大学農学部 助教授  
2000年 大学改組により名称変更  
九州大学大学院農学研究院 生物機能科学部門 食品バイオ工学講座

### 受賞歴

1990年 日本食品工業学会 奨励賞

### 専門 香りの分析と評価

超臨界二酸化炭素を使用する非加熱殺菌・酵素失活

弁別閾はニオイ強度及び質に関して違いが識別できる最低限の濃度である。単一成分のみを含む試料のニオイ強度は、その濃度を検知閾で割った値（オーダー・ユニット、Odor Unit）により定量的に取り扱うことができる。これは混合試料では個々のオーダー・ユニットの合計としてトータル・オーダー・ユニットを定義することにより混合試料のニオイ強度を表すことができる。また、個々の成分のオーダー・ユニットをトータル・オーダー・ユニットで割ったものは、ニオイ寄与率と呼ばれ、これは全体のニオイに対する各成分の寄与率を示している。これらの考え方は合理的にみえるが、大きな問題が二つある。一つはニオイ強度に関して相加性を仮定していること、もう一つはすべての成分の閾値が明らかにされている訳ではないことである。確かに、閾値はニオイ研究において機器分析と官能を関係付けるための重要な手段であるが、閾値（認知閾）が明らかにされている成分は有香成分の10%にも及ばないというのが現状である。理由は先ほど述べたように閾値を求めるためには、多くの人々の協力と膨大な費用がかかるためである。

以上、官能的データの重要性とそれが如何に不足しているかということとを述べた。このような状況からニオイ分析は揮発性成分分析と実際はほぼ同じである。すなわち、ニオイ分析は試料の前処理（揮発性成分の分離、濃縮）と機器分析（同定、定量）が中心であるが、申し訳程度にニオイ成分の分析を指向した特殊な方法がいくつかある。本稿では、ニ

オイ分析に特徴的な手法を中心に紹介したい。

## 2 前処理

最もニオイが強いとされている1-p-Menthen-8-thiolの水中の閾値は0.02ng/kg（20pg/kg）である。これに対して香気成分分析の常套手段であるガスクロマトグラフ（GC）の水素炎イオン化検出器（FID）の最小検出量は5pg/sec程度であるので、ピークの半値幅を2secと仮定するとスプリットレスで全量注入、試料からの回収率を100%と仮定しても、0.5kgの試料を1回のGC導入が可能なサンプルサイズまで濃縮する必要がある。1マイクロリットルまでの濃縮としても、濃縮率は10～100万倍に及ぶ。さらに定量分析にはこの10倍量程度は必要となる。しかしながらこのような高倍率の濃縮においては、挟雑物の影響を避けるための特別な操作が必要となることから回収率の低下は避けられない。

ヘッドスペースガス分析法<sup>3)</sup>：密閉容器内の試料の上部空間をヘッドスペース、そこに存在する揮発性成分をヘッドスペースガスと呼んでいる。本法はヒトがニオイを嗅ぐのに最も近い成分組成を分析する方法として重要である。平衡ガス組成を分析するために試料を恒温下に一定時間放置した後、ヘッドスペースガスを数百mlサンプリングする。環境中の悪臭物質の捕集は数十～数百リットルの空気を捕集管に通気することにより行われる。表1は代表的なニオ

イ成分の空気中での検知閾である。例えば、トリメチルアミンの検知閾は2.4ppb（分圧基準）であるので数ml以上のヘッドスペースガスがあれば理論上FIDで検出可能であることがわかる。なお、現在わかっている気相中の検知閾が最も低い成分は2-Iodophenol（2.51 ppt）である。水中揮発性有機化合物（VOC）の捕集には、ヘッドスペースガス分析の一つの方法であるパーミアンドラップ法が多用されている。

固相抽出法<sup>4)</sup>：本法は、芳香族ポリマービーズを充填したカラムに、液体試料を流しニオイ成分など疎水性物質を選択的に吸着させ、カラム内に残存した水溶性成分を少量の水で溶出・洗浄した後、エーテルで目的成分を溶出させる方法である。本法は、アルコール飲料からの香気成分の回収に優れた特性を有することから清酒、ビール等の香気成分の濃縮に用いられている。さらに、界面活性剤を含む水溶液中の揮発性成分の前処理が可能であることから、

表1 あるニオイ物質の空気中での検知閾

物質	分子式	検知閾濃度 (分圧ppm)
Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.145
Ammonia	NH <sub>3</sub>	5.75
Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	0.0417
2-Bromophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrO	0.0000251
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0.490
Coumarin	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.000724
Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0.000891
Dimethylamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	0.0813
Dimethylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	100
Acetaldehyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0.186
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	28.8
Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2.63
Ethyl octanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.000575
Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.0138
cis-3-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.000661
m-Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0.000794
Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.0851
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	0.708
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1.55
Trimethylamine	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	0.00240

<sup>3)</sup> ヒトの標準化嗅覚閾値 "臭気の研究 26巻1号 27-47(1995年)より抜粋

市販のシャンプーに添加されている香料成分の濃縮に優れた特性を示した。本法で使用可能な吸着剤としては、Porapak Q, Chromosorb 101, Amberlite XAD-2などがある。この抽出用カラムは、エーテル、メタノール、水で順次洗浄することにより再生され、繰り返し使用が可能である。しかしながら、樹脂を十分量のエーテルで洗浄した後も、微量の不純物（主としてアルキルベンゼン類）が溶出することがあるので、微量分析では注意が必要である。飲料水の異臭に関してヒトはとりわけ敏感であり、これに関するクレームは分析技術者をしばしば悩ませていると思われる。本法は、この分野で最も威力を発揮する前処理法として注目される。

SPME法<sup>5)</sup>：フィルム相（例えば、非極性フィルムとしてはpolydimethylsiloxane、極性フィルムとしてはpolyacrylate、他にポラスポリマーなど）がコーティングされた微細なfused silica fiber（図1）を一定温度に保持されている試料溶液内に直接、あるいはそのヘッドスペース中に露出させることにより揮発性成分をフィルム相に収着させることができる。一定時間（数十分程度）

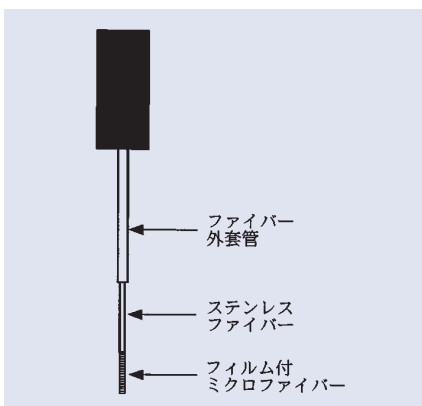


図1 固相マイクロ抽出器

経過した後、fiberを針状の鞘に引き込み、そのままGCセプタムを貫通させ気化室にてfiberを露出させる。揮発性成分は直ちに熱脱着されGC分析が始まる。このようにSPME法はサンプリングが簡易迅速であるばかりでなく、それを直接GC及びGC-MS分析に供することができるという特長を有する。図2は本法によりリンゴ果汁の香気成分を分析した例である。本法は、本来環境水中の揮発性有機化合物を抽出・濃縮するために開発されたものであるが、現在では食品はもとより、タバコ喫煙香<sup>6)</sup>、石油製品<sup>7)</sup>などに対しても適用例が多数見られる。

### 3 分析技術

GC分取 - 匂い嗅ぎ法<sup>8)</sup>：GCで分離される各成分のニオイの質と強度を知ることはとりわけ重要である。図3のようなGC分取ニオイ嗅ぎ法が考案されている。先ず、5～8min間の溶出物を一括分取し、そのフラクションのニオイ嗅ぎを行う。次いで、2min程度のフラクション毎に分取 - ニオイ嗅ぎを行い、最後に最も重要なニオイを呈したフラクション内で溶出する成分に対しては、個々に分取してそのニオイ特性を確認する。本法では、化学結合したフィルム（固定相）をもつ通常のGCキ

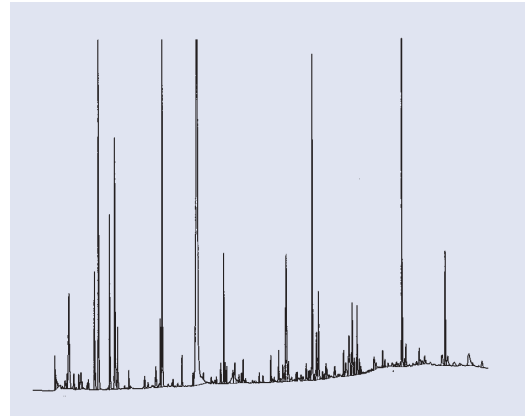


図2 リンゴ果汁の固相マイクロ抽出法によるヘッドスペースガス分析

ャピラリーカラム（内径0.32mm、フィルム厚1μm）を短く（～25cm）切って分取用捕集カラムとして使用することにより、冷却なしに室温で効率的な捕集を可能としていることに特徴がある。また、この捕集カラムはテーパーをつけた小さなガラス管にGCオープンの外から差し込んで使用されるので、瞬時に交換可能である。捕集成分は微量のエーテルで紙上に溶出してそのニオイを嗅ぐことができる。図4は、脱脂粉乳の特徴香気成分を検索したときのものである。

Sniff-GC(AEDA)<sup>9)</sup>：キャピラリーカラムの出口を二つに分岐し、一方を検出器に、他方をSniffing Portへ導きGC分析を行いながら各成

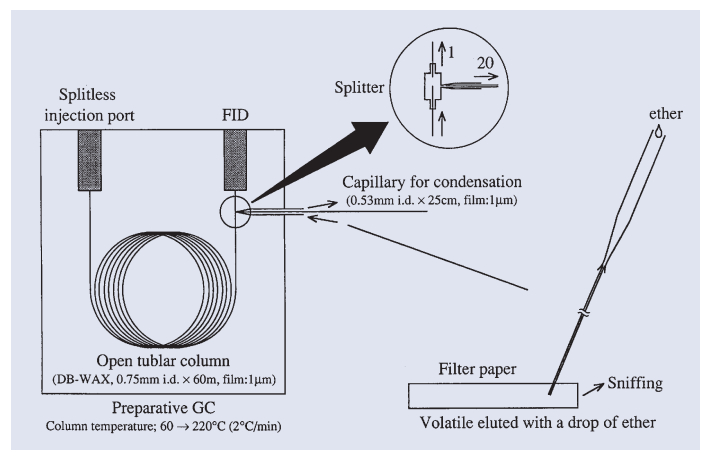


図3 分取GCニオイ嗅ぎ法

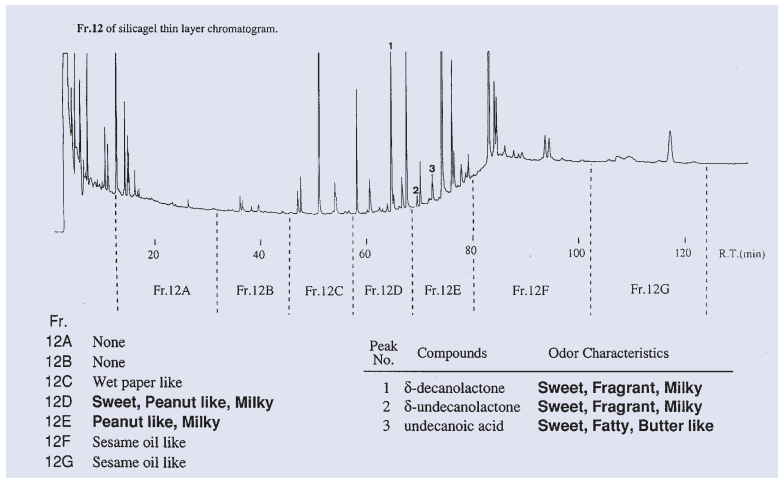


図4 分取GC法によるニオイ評価

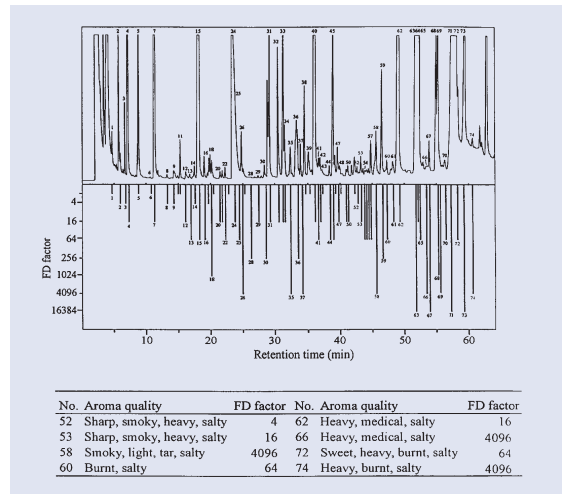


図6 醤油ニオイ濃縮物のアログラフ(下段)  
上段は水素炎イオン化検出器の応答

分のニオイ嗅ぎを同時に行う方法が Sniff-GCである(図5)。ニオイ成分の Sniffing Portでの滞留を防ぎ、鼻粘膜の乾燥を防ぐために Sniffing Portの出口に水蒸気飽和させた空気を毎分100ml程度供給する。このような装置を用いてニオイ濃縮物を順次希釈した一連の試料について希釈率が低い順に Sniff-GCを行う。このとき成分(A)は1/16倍希釈試料で、成分(B)は1/128倍希釈試料でニオイが認められなくなるとすると、この試料に関して成分(B)は(A)に比べて8倍ニオイ寄与率が高いことを意味する。これを Aroma Extract

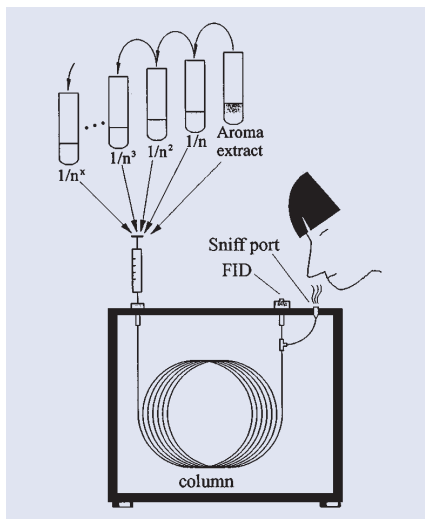


図5 Sniff-GCとAroma Extract Dilution Analysis

Dilution Analysis(AEDA)<sup>10)</sup>と呼び、ピークのニオイが認められた最終希釈率をFD Factorと呼んでいる。本法によると、ニオイ寄与率のみならずニオイの質も明らかにすることができる。図6は、最もニオイが複雑な試料の一つである醤油のニオイ濃縮物についてAEDAを行った結果である。

#### 4 おわりに

ニオイの研究はおもしろいけど難しい。このことをわかってもらいたくて、官能的にニオイを評価することの難しさとその重要性に関して多くの紙面を割いた。そして分析化学的手法について私達が行ってきたことを中心に解説した。この分野の研究は、未だプレ・サイエンス的であるのかもしれない。今後、夢のような話ではあるがニオイ成分の化学構造とニオイの質及び強度の関係が解明されることを期待したい。これが実現しなければニオイ研究の飛躍的な進展はないであろう。心理的(情緒的あるいは文化的)、生理学的そして分析化学的アプローチがますます重要になることは間違いない。

#### 文献

- 1) Volatile Compounds in Food, Qualitative and Quantitative Data, (1993), (editors; H. Maarse and C. A. Visscher, TNO Biotechnology and Chemistry Institute, 3700 AJ Zeist, The Netherlands).
- 2) Atlas of Odor Character Profiles. (1985) compiled by Andrew Dravnieks, Institute of Olfactory Sciences, Park Forest, IL 60466
- 3) 下田満哉: ヘッドスペース法の進歩と課題, *Fragrance Journal*, 1997(6), 21-26.
- 4) 下田満哉, 平野好司, 笹島 豊: ポーラスポリマーカラムによる食品香気成分の濃縮, *分析化学*, 36(11), 792-798 (1987).
- 5) 下田満哉: 試料中の目的成分をそのまま測る固相マイクロ抽出法, *化学と生物*, 35(7), 507-508 (1997).
- 6) T.J. Clark and J.E. Bunch: Qualitative and Quantitative Analysis of Flavor Additives on Tobacco Products Using SPME-GC-Mass Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 844-849 (1997).
- 7) P.A. Martos, A. Saraullo and J. Pawliszyn: Estimation of Air/Coating Distribution Coefficients for Solid Phase Microextraction Using Retention Indexes from Linear Temperature-Programmed Capillary Gas Chromatography. Application to the Sampling and Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Air. *Anal. Chem.*, 69, 402-408 (1997).
- 8) M. Shimoda, H. Shiratsuchi, Y. Nakada, Y. Wu and Y. Osajima: Identification and Sensory Characterization of Volatile Flavor Compounds in Sesame Seed Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3909-3912 (1996).
- 9) F. Ullrich and W. Grosch: Identification of most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 184, 277-283 (1987).

# 「におい」評価技術

大分事業所 川元 しのぶ

## 1 はじめに

私達の身の回りには数多くの「におい」が存在し、日常生活を営む上で密接な関わりをもっているが、これまでは科学的にはとらえられず何か感覚的なものとして広く受け止められてきた。

現在、「におい」を持つ化学種は約40万種以上あると言われており、あらゆる化学物質には「におい」があることになる<sup>1)</sup>。また、それら「におい」物質は単独で嗅いだ場合と、複合で嗅いだ場合では相互作用や相殺作用により、その質や強度が大きく変化することも知られており、「におい」の同定ならびにその分析の難しさを示唆している<sup>2)</sup>。また昨今、分析機器感度が飛躍的に向上したとはいえ、人間の嗅覚はより優れているため、機器分析による解析を困難なものとしている。

一方、「におい」の一つである悪臭は約30年程前、「公害対策基本法」において公害と認定され、さらに

## 「悪臭防止法」

で制定され、窒素化合物、硫化物、アルデヒド類及び脂肪酸類等の悪臭22物質が規制の対象となった。また、「におい」を数

量化した官能試験もその尺度の一つとして用いられるようになった。

今回「におい」の概念と共に、その評価事例について紹介する。

## 2 「におい」成分と閾値

### 2.1 においの不思議

「におい」成分の分子量は約20～400程度と言われており、化学構造も多種多様であるが、「におい」成分は揮発性を有し、親油性、親水性ならびに官能基（発香基）を持つことが必須条件とされている。一般的に「におい」の質や強度の本質は「におい」分子を構成する元素、分子量

表1 「におい」成分の検知閾値の例<sup>5)6)</sup>

成分名	閾値(ppm)	成分名	閾値(ppm)
ホルムアルデヒド	0.5	硫化メチル	0.003
アセトアルデヒド	0.0015	二硫化メチル	0.0022
プロピオンアルデヒド	0.001	メチルメルカプタン	0.00007
メタノール	33	アンモニア	1.5
エタノール	0.52	トリメチルアミン	0.000032
ジェオスミン	0.0000065	インドール	0.0003
プロピオン酸	0.0057	n-プロパン	1500
n-酪酸	0.00019	ベンゼン	2.7
n-吉草酸	0.000037	アセトン	42
硫化水素	0.00041	メチルエチルケトン	0.44

ならびに分子構造にあり、それにはさまざまな経験則があることが知られている<sup>3)</sup>。

ここで「におい」成分の一例を紹介する。まず、光学異性体、立体異性体、幾何学異性体など構造が類似している分子同士で「におい」が異なる例を図1に示した。また、構造が異なるが「におい」が類似している分子もある(図2)。さらに、嗅覚特性の一つとして、同じ「におい」成分でも濃度が変化すると強度だけではなくその質までが変化する(図3)。また、官能基によって「におい」の質が全く異なる場合も知られている(図4)<sup>4)</sup>。

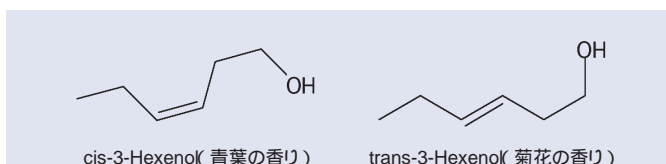


図1 化学構造が類似している成分でも「におい」の質が異なる例

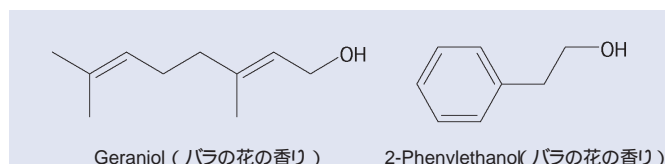


図2 化学構造が異なる成分で類似した「におい」の質を持つ例

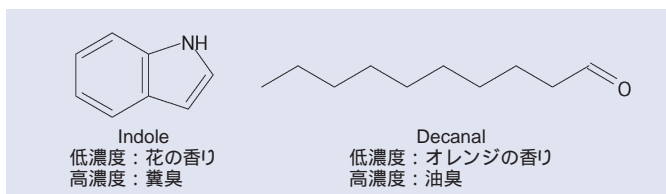


図3 濃度により「におい」の質が変化する成分の例

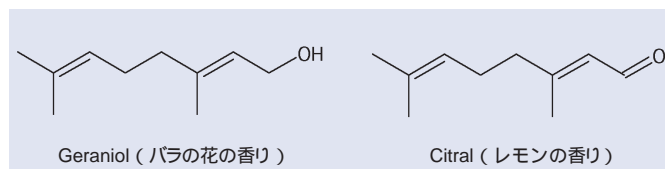


図4 官能基による「におい」の質の変化の例



## 2.2 「におい」成分の閾値

「におい」は成分毎に閾値(いきち)があり、その存在を検知できる最低濃度を検知閾値、どのような「におい」か識別できる濃度を認知閾値と呼んでいる。閾値のレベルは「におい」成分によりさまざまであるが、おおよそppm～ppb、成分によってはpptオーダーのものも存在する。検知閾値の例を表1に示す。

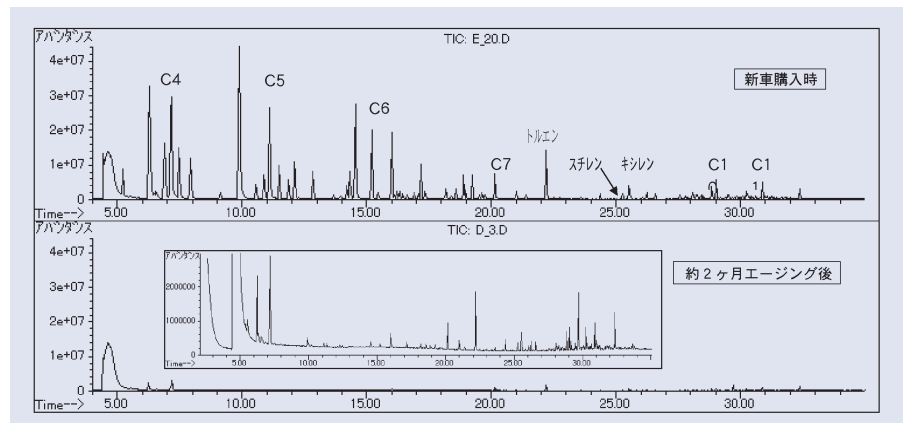


図5 自動車内の「におい」クロマトグラム

## 3 測定方法及び「におい」解析方法

### 3.1 サンプルング

「におい」分析において重要な点は、サンプルングにある。「におい」を発生する試料は大気だけではなく液体や固体の場合もある。試料の性状やその「におい」特性ならびに発生状況を事前調査し、最適な捕集方法を選択する必要がある<sup>7)</sup>。また、ターゲットとなる「におい」が無機もしくは有機由来なのかによっても捕集方法は変わる。発生要因を特定するためには、可能な限り周辺情報を集めることが望ましい。

今回着目した捕集方法は、キャニスターによるサンプルング方法である。「におい」成分は大部分が低濃度である場合が多く、表1に示したように閾値の低い成分も多いことから、内面吸着が少ないキャニスターを採用した。しかしながら本法だけでは対応できない場合もあり、目的に応じたサンプルング方法の選択も重要である。

### 3.2 測定手法

キャニスターでサンプルング後、最適な前処理を行い、採取した「におい」成分を濃縮し、ガスクロマト

グラフ質量分析計(GC/MS)にて測定を行う。検出されたピークを解析し、さらにその成分濃度を標準物質もしくは標準品のない場合にはトルエン換算として求める。

### 3.3 「におい」解析方法

香料の世界で閾値の違いを調香に生かすために考案された方法が、「におい」単位(Odor Unit)である。「におい」単位とは「におい」成分濃度を閾値で割ることにより得られ<sup>8)</sup>、その数値を用いて試料毎の「におい」寄与率を算出する。本手法では、検出された成分濃度に加え、どの種の成分が「におい」に寄与しているかが明らかとなり、その結果をもとに「におい」発生原因を解明する事ができる。

一般に、「におい」成分濃度と人間の嗅覚に感じる感覚量との間にはWeber-Fechnerの法則があり、人間の感覚量は物質濃度の対数に比例する。つまり物質濃度が10倍になっても人間の感覚ではおよそ2倍程度にしか感じないこと、反対に「におい」成分の90%濃度を除去しても人間の感覚ではせいぜい半分程度にしか減少したと感じないことを表している。

## 4 測定例

### 4.1 自動車内のにおい

新車購入時、車種にもよるが新車特有の「におい」を感じる事が多く、その原因調査を行った。新車購入時及び約2ヶ月エージング後、車内ガスをサンプルングし、測定を行った。得られた「におい」クロマトグラムを図5に示す。

新車購入時では、車内の内装材料(シート、フロアカーペット等の構成部材)からと推定される炭化水素類(脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素)ならびにプラスチックモノマー等多数の「におい」成分が検出された。新車購入時及び約2ヶ月エージングの濃度構成は炭化水素類が大半であるが、濃度が約2ヶ月で1/30にまで減少した(図6)。

これら試料について「におい」解析を行ったところ(図7)、新車購入時は炭化水素類の寄与率がほぼ100%であったが、約2ヶ月エージング後には炭化水素類濃度の減少と共にその寄与率は減少したものの、逆にアルデヒド類の寄与率が大きくなる事が判明した。これは構成部材の劣化による発生、環境からの流入、さらには乗員の嗜好や体臭など

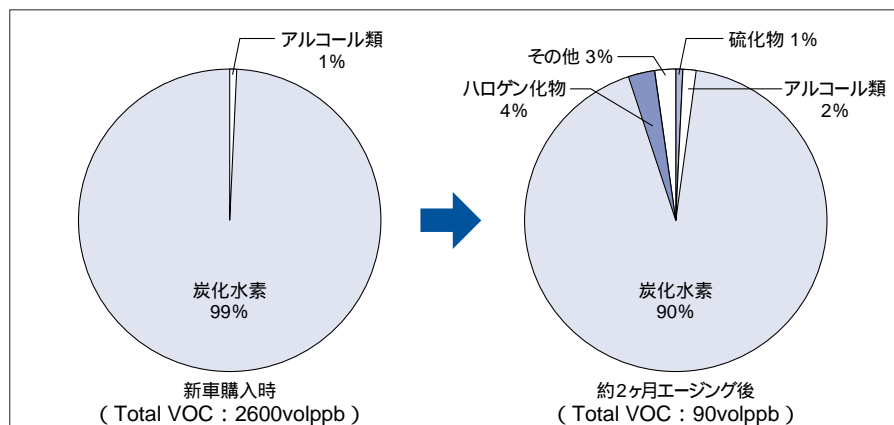


図6 自動車内の濃度構成

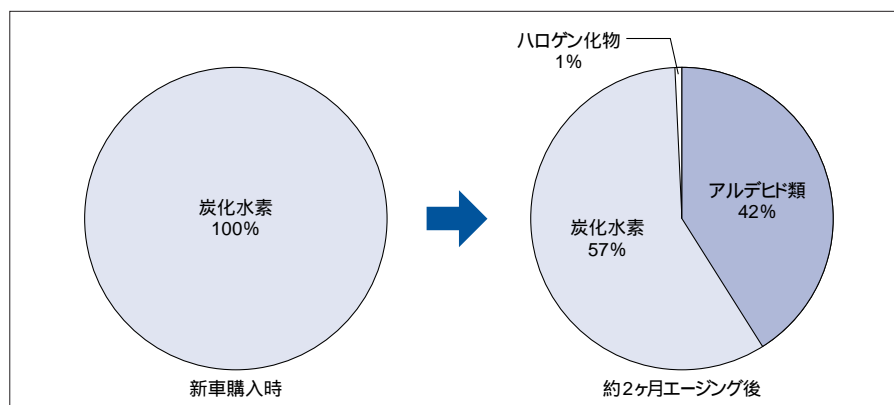


図7 自動車内のにおい構成

活の一部となっている場合が多く、その消臭対策は生活空間をいかに快適にするかのキーポイントになるものと思われる。

#### 4.3 体臭

人間が敏感に感じる体臭の一つである「汗臭」を対象に測定を試みた。20代の男女、各々3名がTシャツを1日着用し、衣類に付着した「におい」を解析したところ、図9に示す「におい」クロマトグラムが得られた。

男性と女性のクロマトグラムのパターンは類似しているものの、特に高沸点成分において濃度差があることが判明した。

人体からは、汗臭、頭皮・頭髮臭、口臭、腋臭、足臭などさまざまな「におい」が発生している。最近では、表2に示す「におい」キー成分が解明され話題を呼んでいる。さらに中高年の人の体臭に含まれている特有な「におい」がノネナールであることも明らかとなっている<sup>4)11)12)13)</sup>。

#### 4.4 クリーンルームのにおい

クリーンルーム内では、多種多様な有機溶剤が使用されているため「におい」が漂う場合が多い。クリー

も要因ではないかと推察される<sup>9)10)</sup>。

本測定事例以外にも電化製品（冷蔵庫、掃除機、空調機等）の「におい」評価に応用できると思われる。

#### 4.2 ペットのにおい

ペットの糞尿等の「におい」は我々の身近に経験する悪臭の一つであり、この「におい」について測定を行った。測定モデルとして、ペット（うさぎ）の糞尿処理後の砂および使用後のペットシートを入れた容器内ガスを試料とした。ペットの「におい」に対する消臭効果を確認するため、消臭前後の試料ガスを採取した。得られた「におい」クロマトグラムを図8に示す。なお、消臭には固形消臭剤及びスプレー式の消臭剤を併せて使用した。

消臭前には、糞尿由来と思われるアルデヒド類や硫化物等、ペットシート由来と思われる - ピネン等のテルペン類が検出された。消臭後では、濃度の高かったテルペン類および糞尿由来成分は減少し、約70%が消臭により減衰したことが判明した。

ペット類の飼育は現在の私達の生

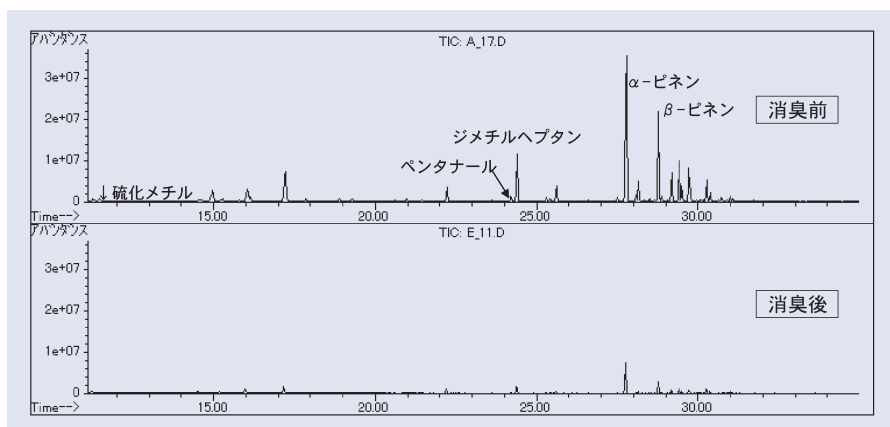


図8 ペットの「におい」クロマトグラム

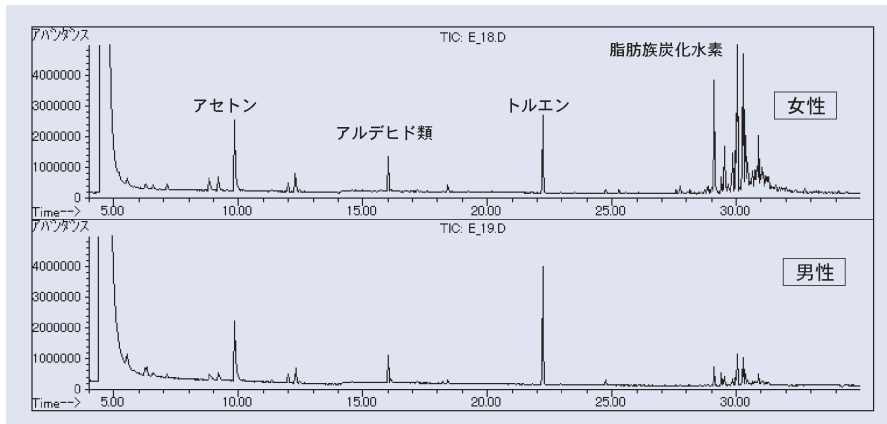


図9 体臭(男性、女性)の「におい」クロマトグラム

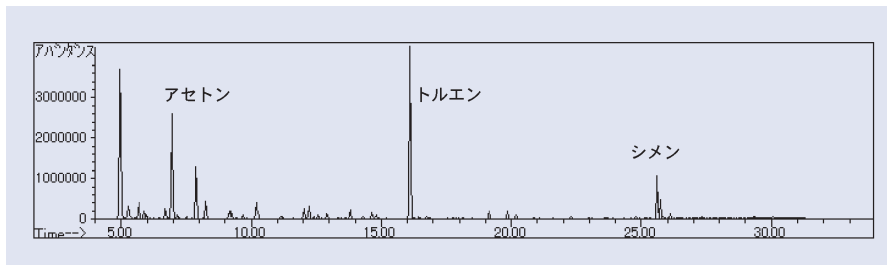


図10 クリーンルーム内の「におい」クロマトグラム

表2 体臭のキー成分<sup>4)</sup>

におい	「におい」のキー成分
汗臭	イソ吉草酸
頭皮・頭髮臭	低級脂肪酸、アルデヒド類
口臭	揮発性硫黄化合物
腋臭	3-メチル-2-ヘキセン酸、 アンドロステノン、アンドロステノール
足臭	イソ吉草酸、酪酸
加齢臭	ノネナール

ンルーム内環境ガスの「におい」クロマトグラムを図10に示すが、極めて多数の有機成分がクリーンルーム内に存在していることが判明した。これらの有機成分は、デバイス特性や製造上のトラブルに大きな影響を及ぼす<sup>14)</sup>可能性があるだけでなく、作業員への安全衛生面においても大きな問題となる場合がある。

## 5 おわりに

今回紹介した「におい」評価はさまざまな産業分野で活用出来ると思われる。本法の検出感度は、大半の「におい」成分の閾値と同等レベルも

しくはそれ以上であり、有効な評価手段である。

2000年6月、環境庁より「におい環境指針の策定について」<sup>15)</sup>が発表され、その中で「臭気環境目標」及び「かおり環境目標」が公表され、今後ますます「におい」への感心は高まるものと予想される。環境庁指針からもうかがえるように、いわゆる「悪臭」だけが対象ではなく、より快適な生活環境を過ごすための「かおり」評価も重要なポイントとなってくると思われる。今後、「Health」「Amenity」分野の「快適さ」評価も提案していきたい。



川元 しのぶ  
(かわもと しのぶ)  
大分事業所

## 文献

- 1) 高木貞敬, 土門徹, 重田芳廣, 石黒辰吉, 岩崎好陽, 西田耕之助: 悪臭と官能試験, 悪臭公害研究会 (1980)
- 2) 岩崎好陽: 臭気の嗅覚測定法マニュアル 三点比較式臭袋法測定マニュアル, 臭気対策研究協会 (1997)
- 3) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎: 嗅覚とにおい物質 (1998)
- 4) 土師信一郎, 合津陽子: 体臭について - 生物学的見地から -, 臭気の研究, Vol.31 No.2, 77-85 (2000)
- 5) 永田好男, 竹内教文: 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 第29回大気汚染学会講演要旨集, 528 (1998)
- 6) G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard: Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals, J Air Poll. Control Association, 19, 2, 91-95 (1969)
- 7) 安原昭夫: 臭気物質の機器分析法の現状と今後の課題, 環境と測定技術, Vol.25 No.11, 54-68 (1998)
- 8) 倉橋隆, 外池光雄, 斉藤幸子, 織部早穂, 下田満哉, 代島茂樹, 佐久井徳広, 南戸秀仁, 中本高道, 都甲潔, 粟野健一, 池山豊, 國枝里美, 鈴木潤: 香りのメカニズムとその測定・分析, 評価技術, 技術情報協会 (1999)
- 9) 佐藤重幸, 伊藤宏, 榊原清美, 貝谷和美, 浜田智恵, 松尾美穂, 水野博好, 内山一寿: 車室内のにおい解析, 日本味と匂学会誌, Vol.4, No.3, 617-620 (1997)
- 10) 榊原清美, 貝谷和美, 浜田智恵, 松尾美穂, 佐藤重幸: 車室内のにおい解析 第2報, 日本味と匂学会誌, Vol.4, No.3, 621-624 (1997)
- 11) 澤野清仁: 体臭とは何か ヒトから発散される揮発性物質, 香料, No.182, 123-130 (1994)
- 12) 土師信一郎, 合津陽子: 中高年齢層のための体臭ケア製品の開発, フレグランスジャーナル, 27, 42-46 (1999)
- 13) Phillips M, Herrera J, Krishnan S, Zain M, Greenberg J, Cataneo RN: Variation in volatile organic compounds in breath of normal humans, J Chromatography B, 729, 75-88 (1999)
- 14) 竹田菊男: 半導体製造プロセスにおける有機物汚染, SCAS NEWS Vol.7 (1998)
- 15) 環境庁大気保全局大気生活環境室: におい環境指針の策定について, (2000.06.28)

# 室内空気汚染とその評価

千葉事業所 長谷川 あゆみ  
平 敏 和

## 1 はじめに

「シックハウス症候群」や「化学物質過敏症」といった言葉が聞かれるようになって久しい。これらの言葉は、一般的には建築材料などから放散される化学物質により居住空間の空気が汚染され、これによってアレルギー症状や、不定愁訴等を訴える事を指す。欧米では古くからその対策が講じられてきたが、日本においても数年前に大きな社会問題となり、2000年には厚生省が化学物質の濃度指針を発表した。

ここでは室内空気汚染について概説し、その測定方法などについても述べる。

## 2 室内空気汚染<sup>1)2)3)</sup>

室内空気の汚染物質としてはホルムアルデヒドが有名であるが、表1に示すように広く様々なものが該当する。

欧米において1980年代のオイルショックを機に建設された「省エネビル」は、エネルギー効率を上げるため気密性・断熱性を高め、外気の取り入れを従来の1/3程度とした事が特徴である。この場合換気が少ないため建築材料や家具、その他様々

表2 厚生省の室内濃度指針値

化合物名	室内濃度指針値(μg/m <sup>3</sup> )
ホルムアルデヒド	100
トルエン	260
キシレン	870
パラジクロロベンゼン	240
エチルベンゼン	3800
スチレン	225
クロルピリホス	1
フタル酸ジ-n-ブチル	220
TVOC*	1000(新築)400(中古)

\* TVOCは暫定目標値

な生活用品から放散される化学物質が屋外に排出されず蓄積し、居住者は高濃度化学物質に暴露されることになる。これが原因となり居住者にめまい、頭痛、目・のどの痛み、といった症状が発生し、「シックビル症候群」や「シックハウス症候群」が顕在化した。

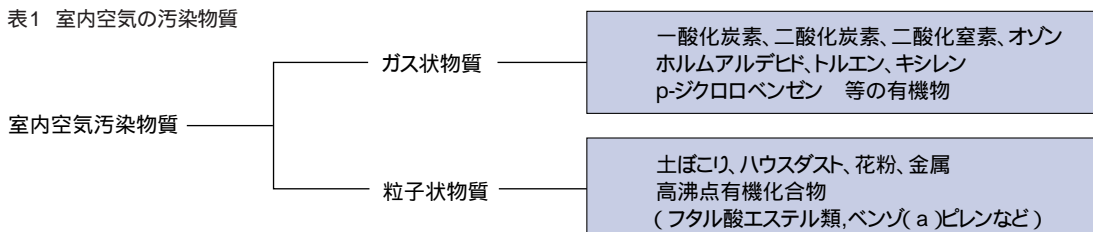
このような室内の空気汚染に対し、欧米では対策が早くから進められてきた。1980年代にはすでに室内濃度に関する検討をはじめ、1990年代にはその発生源となる建材・施工材の対策を始めている。現在では、入居後の数日は基準を超える事がまれにあるだけでほぼ基準を満たしていると言う。

## 3 厚生省の室内濃度指針値および各物質の測定方法<sup>4)5)6)</sup>

日本でも厚生省が1997年にホルムアルデヒド、2000年4月にトルエン・キシレン・パラジクロロベンゼンの室内濃度指針値とその測定方法が、9月にはエチルベンゼン・スチレン・クロルピリホス・フタル酸ジ-n-ブチルおよびTVOC(揮発性有機化合物総量)の室内濃度指針値が発表された。表2にその指針値を示す。

2000年4月に指針値と同時に室内空気中の化学物質の採取方法と測定方法が示されている。各化合物の室内濃度評価方法は以下の通りであり、当社においてもこれに沿った測定体制を既に構築している。

表1 室内空気の汚染物質



### 3.1 採取場所

居間，寝室，外気の3箇所

### 3.2 採取条件

新築住宅の場合

30分換気 窓・扉を閉鎖し建具・クローゼット・戸棚などの扉は開放して5時間維持 約30分試料採取

(常時換気システムを持つ住宅は換気システムを駆動させて5時間維持する)

居住住宅の場合

日常生活における状態で24時間採取

### 3.3 ホルムアルデヒドの測定方法

ホルムアルデヒドは2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) コートシリカゲルを用い，ヒドラジン誘導体として捕集する(図1)。反応性が高く，熱に不安定なホルムアルデヒドを安定誘導体化すると共に濃縮できる方法である。

誘導体化合物をアセトニトリルで溶出し，高速液体クロマトグラフ法(HPLC)で測定する。

### 3.4 揮発性有機化合物(トルエン，キシレン，パラジクロロベンゼン)の測定方法

専用のガラス管にTENAX-TAまたはTENAX-GRを充填し，エージングしたものをを用い，揮発性有機化合物を濃縮・捕集する(図1)。

採取したものは，加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法(TCT-GC/MSまたはATD-GC/MS)で測定する。

2000年9月に指針値が発表された化合物については，採取方法，測定方法はまだ具体的に示されていないが，エチルベンゼン・スチレン・クロルピリロスとTVOCは同様の方法で測定が可能である。フタル酸n-ブチルは，これらの成分よりも沸点が高く，同時に採取・測定する事が困難である。これについては後に述べることとする。

## 4 新築住宅の評価例

3項で述べた試料採取方法および測定方法に従って，ある新築住宅を評価した例を紹介する。評価したのは木造2階建ての1戸建て住宅，寝室に家具は搬入された状態，雨上がりで湿度は高かった(平均75%RH)。

ホルムアルデヒドを測定したHPLCクロマトグラムを図2に，VOCを測定したトータルイオンクロ

マトグラムを図3に示す。

結果は室内濃度指針値をやや超えるものもあった。特に寝室はホルムアルデヒド，トルエン，スチレン等の値が高く，搬入された家具に由来することも推測された。このように，厚生省の指針値(表2)を超える場合もあるのが現状と思われる。主要なピークを解析すると指針値が示されている成分のほか，アルデヒド類，エステル類，テルペン類なども大きく検出されていることがわかった(図3)。

また，これまでの測定例から，雨天や湿度の高い日は化学物質の室内濃度が高い傾向がみられる。建材・施工材は多くが多孔質であり，水分の吸着により材料中の化学物質が吐き出されると考えられ，本事例はその影響もあると思われる。

## 5 フタル酸エステル類の室内濃度評価方法

空気中のフタル酸エステル類の測定を行うにあたって，最も注意すべき点は操作ブランク値をいかに下げるかにある。この点に付いては我々も多くの技術蓄積を持っている。測定方法は幾通りかの方法が考えられているが，ここでは現在最も高感度な測定が可能なフィルター捕集法について紹介する。尚，本法によればフタル酸エステル類は約2~3ng/m<sup>3</sup>レベルまで定量可能となる。

### 5.1 サンプルング

あらかじめ十分に洗浄した石英フィルター2枚とエムポアディスク(C18)1枚を，フィルターカートリッジ内にサンプルング空気入口側が

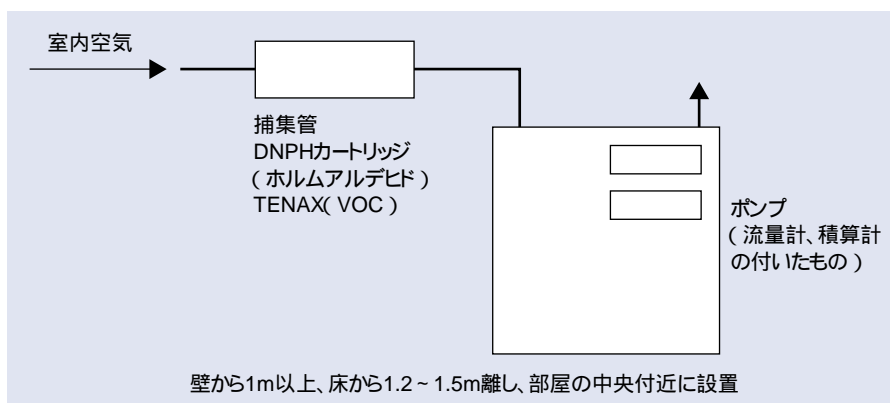


図1 試料採取方法

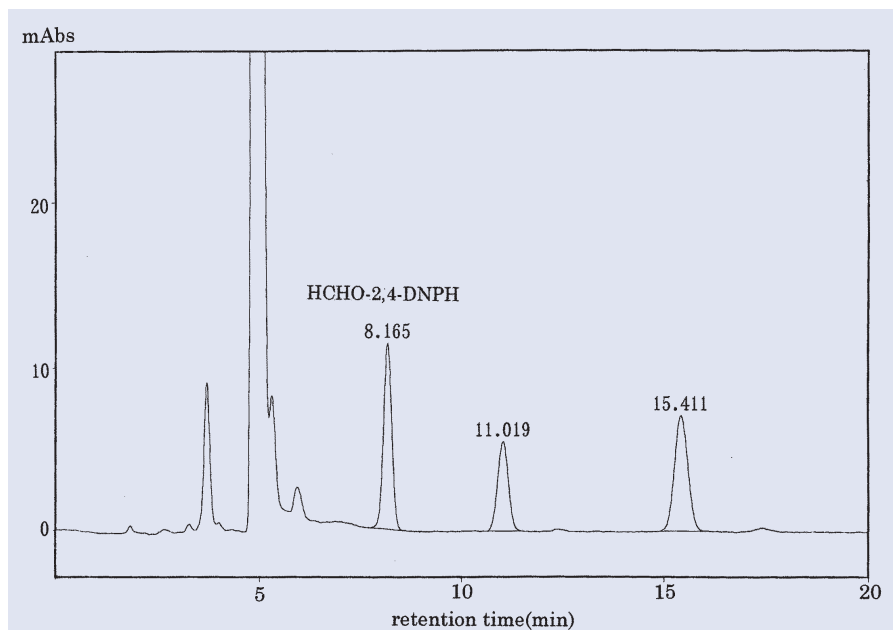


図2 寝室のホルムアルデヒド測定クロマトグラム

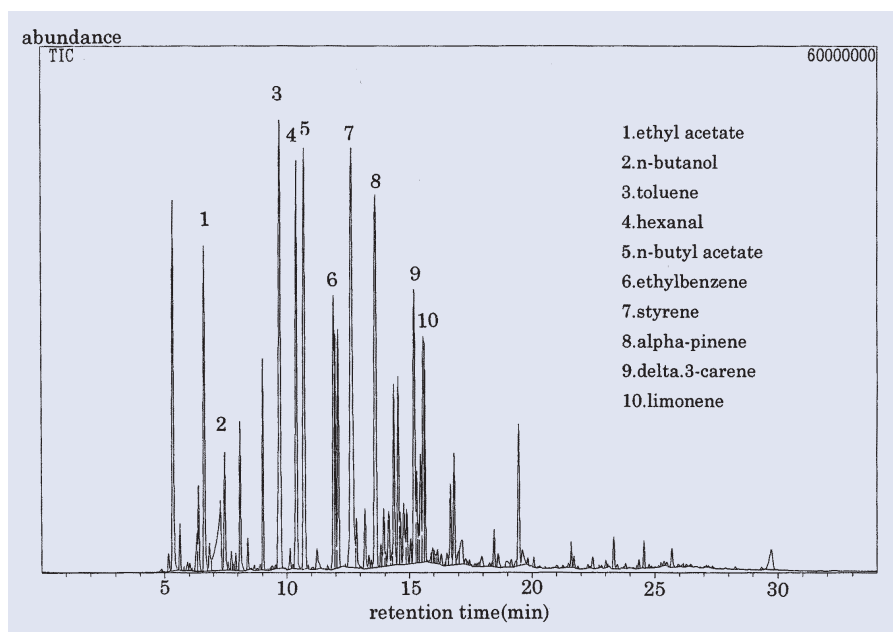


図3 寝室のVOC測定クロマトグラム

ら石英フィルター/石英フィルター/エムポアディスクの順で3層となるようにセットする。このフィルターカートリッジをローボリュームサンプラーに接続して、24時間サンプリングを行う。

### 5.2 前処理と測定

フィルターカートリッジ内のフィルター各々から超音波抽出にて、フ

ィルターに捕集されたフタル酸エステル類を抽出する。この抽出液をPTV (programmable temperature vaporizer) 濃縮し、ガスクロマトグラフ/質量分析計で測定する。

これら一連のフローは図4のようになり、フィルター構成、サンプリングは図5のようになる。

本法の操作ブランク値を表3に示したが数ng/m<sup>3</sup>レベルであり、操作ブランク値の標準偏差( )の10倍を定量下限値とした場合の値は1ng/m<sup>3</sup>以下となり、高感度に再現性よい評価が可能である。

## 6 建築材料のフタル酸エステル類放出量の加速試験

住宅内装材などから放散される化学物質の評価は室温(25 )下での放出量を測定するための標準試験法<sup>7)</sup>も公表されている。一方フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)など蒸気圧の小さい化合物は室温下での放出量も少ないため、感度の点で十分でない。以下にこの解決策として加熱による加速試験を紹介する。

加速試験は小スケール、短時間での評価が可能であり、多数の材料を評価する際の1次スクリーニングに適している方法でもある<sup>8)9)</sup>。

図6にパイレックスガラス製チャンバー(内容量150mL)を使用した加速試験方法を示した。

このチャンバーを用いてダイナミックヘッドスペース法で塩化ビニル

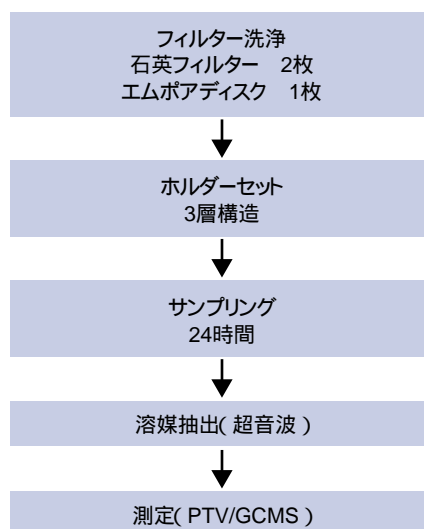


図4 フィルター捕集によるDOP分析フロー

表3 操作ブランク

		検出量	平均	10	
DBP	n=1	1.8	1.8	0.06	0.6
	n=2	1.8			
	n=3	1.8			
DOP	n=1	2.1	2.1	0.06	0.6
	n=2	2.0			
	n=3	2.1			

単位:ng/m<sup>3</sup>

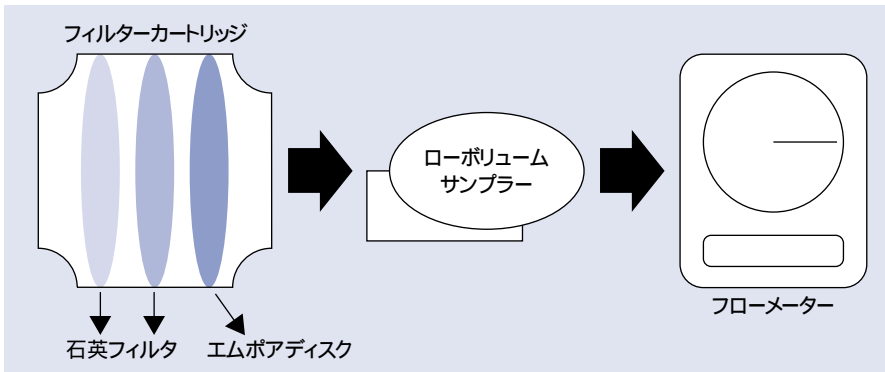


図5 フィルター補集法によるサンプリング

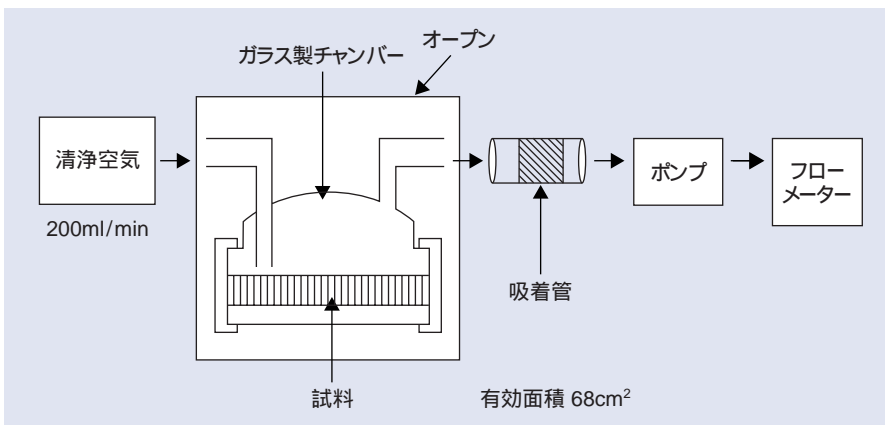


図6 放散速度加速試験方法

樹脂製壁紙の表面から80において放散するDOP, DBPを測定した。材料からの有機化合物の放散速度と試験温度の間には(1)式が成立することが知られているので、この80における放散速度から25での放散速度を算出する事ができる<sup>10)</sup>。

$$\log V = C_1/T + C_2 \quad (1)$$

ここで、Vは放散速度(μg/m<sup>2</sup>・h)。

Tは試験温度(絶対温度; K), C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>は定数である。この式を用い、80の放散速度から25の放散速度を求めた結果を表4に示した。

### 7 おわりに

室内空気汚染について概説し、その評価方法と併せて汚染原因の一つである建築材料の有機化合物放散速

表4 塩化ビニル樹脂製壁紙のDOP, DBP放散量加速試験結果

化合物	80の放散速度	25の放散速度計算結果
DOP	83	0.07
DBP	46	0.54

単位:μg/m<sup>2</sup>・h

度の測定について紹介した。室内空気汚染問題を解決するにあたっては、室内の濃度を測定するだけでなく建築材料・施工材料の評価も合わせて行う必要がある。

### 文献

- 1) 住まいQ&A 室内汚染とアレルギー 吉川翠, 阿部恵子, 小峯裕己, 松村年郎著 井上書院
- 2) 室内化学汚染 田辺新一著 講談社現代新書
- 3) わかりやすい空気環境の知識 健康住宅推進協議会編 オーム社出版
- 4) 第2回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会配布資料 (厚生省生活衛生局)
- 5) 第3回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会配布資料 (厚生省生活衛生局)
- 6) 第4回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会配布資料 (厚生省生活衛生局)
- 7) 壁装材料協会: 放散試験チャンバー法 - 建築材料の揮発性有機化合物(VOC)およびアルデヒド類放散測定 -
- 8) クリーンルーム内装材料から発生するガス濃度測定方法基準制定委員会: 空気清浄, 37(2), 82(1999)
- 9) 藤本武利, 竹田菊男, 野中辰夫, 飯田裕幸, 中原武利: エアロゾル研究, 14(4), 348(1999)
- 10) K.Takeda, T.Nonaka, I.Matsumoto, T.Fujimoto, T.Nakahara: Proc.15th ICCCS, p.60(2000) Copenhagen.



長谷川 あゆみ  
(はせがわ あゆみ)  
千葉事業所



平 敏和  
(たいら としかず)  
千葉事業所

# SIMSによるシリコンウェハー裏面からの深さ方向分析

筑波事業所 中津 和弘

## 1 はじめに

LSIの更なる高集積化に伴い、製造プロセスで用いられる各種薄膜は膜の数と種類が増え、構造が更に複雑精緻になってきています。高性能薄膜における膜中の不純物評価などの深さ方向の組成分析に対しては、従来からSIMS(二次イオン質量分析)による深さ方向分析が威力を発揮してきました。

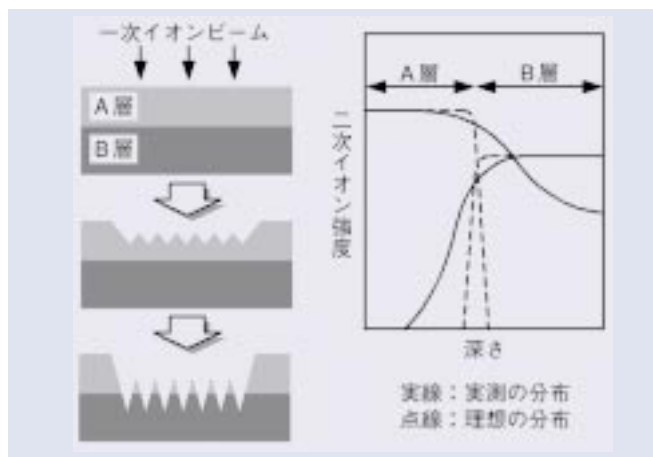
こうした中、配線金属膜やゲート電極などのプロセスで用いられる材料において、通常のSIMS測定を行った場合、表面凹凸の生成により評価が困難とされる材料系が従来よりも増えてきました。

当社では、上記の問題点を解決するために各種薄膜が成膜されているシリコンウェハーを表面からではなく、裏面からSIMS測定する手法(Backside SIMS)を実用化いたしましたので概要を紹介いたします。

## 2 Backside SIMS

### 2.1 表面凹凸の生成

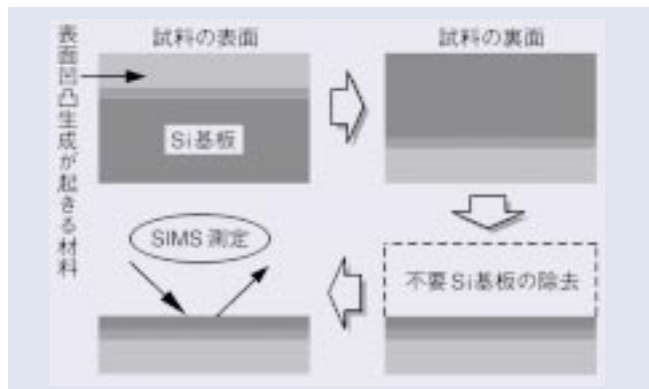
AlやCuおよび高融点金属などの薄膜をSIMS測定する場合、一次イオンビームによって表面では凹凸生成が起り、表面形状が変化します。この時、得られる深さ方向の分布は実際のものとは大きく異なります。



表面形状の変化とSIMS測定結果

### 2.2 試料の前処理

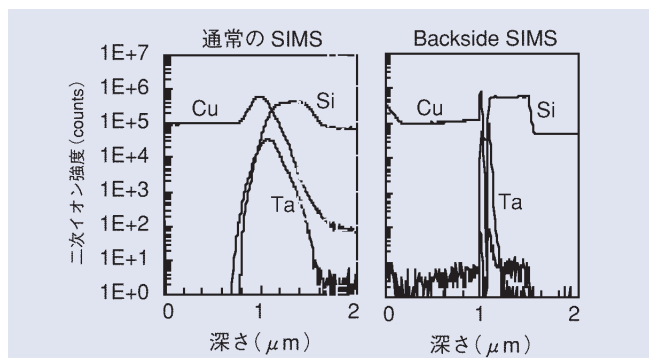
Backside SIMSはその名の通り「試料の裏面からのSIMS測定」です。実際には、試料(シリコンウェハー)の大部分を占めるシリコン基板(厚さ:約600 $\mu$ m)はそのほとんどが測定においては不要なものとなります。このため、測定に先立って試料の裏面側の不要Si基板の除去を行う必要があります。



Backside SIMSのフロー

## 3 分析事例

Cu配線構造(Cu/TaN/SiO<sub>2</sub>/Si)における深さ方向分析の事例を示します。Backside SIMSによる測定結果では、従来のSIMSによるものよりも明らかに深さ方向の分解能が良く、界面構造が明確となります。



通常の測定とBackside SIMSとの比較



中津 和弘  
(なかつ かずひろ)  
筑波事業所

S C A S

新分析技術  
新分析装置紹介

N O W



# 主な投稿論文・口頭発表等

2000.6 2000.11

## 投稿論文

有機物質のサンプリングと分析について  
空気清浄, 37(4) 334-341 (1999)

竹田菊男(千葉事業所)

半導体製造環境のみならず, 居住空間である住宅室内中の有機物質の汚染も大きな社会問題となっている。そこで有機汚染物質の分析について, サンプリング, 測定方法について解説した。更に有機物質の発生源の一つである内装部材からの脱ガス測定法についても紹介し, そのデータの活用についても示した。

クリーンルーム空気中およびウエハ表面上の有機汚染物の分析

エアロゾル研究, 15(1) 43-49 (2000)

藤本武利, 竹田菊男\*1, 平 敏和\*1, 野中辰夫\*1, 広野耕一\*1, 坂本保子\*2, 諏訪延行\*3, 大塚一彦\*4, 中原武利\*5(客員研究員, \*1千葉事業所, \*2営業本部, \*3富士電機株, \*4ニッタ株, \*5大阪府立大学)

クリーンルーム空気中に暴露されたシリコンウエハ表面への有機化合物の付着挙動について検討した。空気中の有機化合物の種類によって付着挙動が大きく異なり, 特にフタル酸エステル類, リン酸エステル類, シロキサン類などが選択的に付着した。化合物ごとの付着のし易さの指標として付着確率(Sticking probability)値を求めた。

クリーンルーム空気中のホウ素の超微量定量と存在状態の考察

エアロゾル研究, 15(2) 155-162 (2000)

藤本武利, 竹田菊男\*1, 野中辰夫\*1, 平 敏和\*1, 榎原孝明\*1, 武田直樹\*2, 中原武利\*3, (客員研究員, \*1千葉事業所, \*2営業本部, \*3大阪府立大学)

クリーンルーム空気中の1ng/m<sup>3</sup>以下のホウ素の定量法につき, ろ紙捕集法と溶液捕集法の2種類の高感度定量法を確立した。本法を用いてクリーンルーム空気中のホウ素の測定を行なった結果, 気中でホウ素は粒子状とガス状で存在することを明らかにした。

紙メディアの層構造および印刷適性の分析・評価

技術情報協会刊行物, 246-257 (2000)

末広省吾(大阪事業所)

近年のインクジェット記録方式の普及により, 誰でも手軽にフォト画質が得られる時代となった。本章では, 出力されたプリントのクオリティに大きな影響を及ぼす紙メディアについて, 構造観察ならびに印刷適性の分析・評価手法を適用し, 他の印字方式のメディアとの特性比較をした事例等を幾つか紹介する。

ハードディスクドライブ製造におけるコンタミネーションコントロール

月刊トライボロジ, 3 30-32 (2000)

竹田菊男(千葉事業所)

ハードディスク(HDD)の著しい記録密度の向上に伴い, HDDの信頼性に対してコンタミネーションコントロールが重要になってきている。そこでどのような汚

染物質がHDDに対して悪影響を及ぼすかを整理して解説し, 次いでこれらを分析評価する方法についても紹介した。

ウエハ加熱脱離ガスクロマトグラフィ/質量分析法を用いたウエハ表面の有機汚染評価

クリーンテクノロジー, 10(7) 44-46 (2000)

望月あい, 竹田菊男, 野中辰夫, 阿部勝正\*(千葉事業所, \*営業本部)

シリコンウエハ表面の有機汚染の評価法について紹介した。汚染されたウエハ表面はそのままの状態では分析が必要があるが, 従来の樹脂製ケースでウエハを保管した場合, ケースからの脱ガスによってウエハが汚染されてしまう。そこで, 分析評価専用の金属キャリアケースを開発した。本ケースの使用により正確な評価が可能となった。

クリーンルーム内に暴露した基板表面への有機汚染の挙動

月刊ディスプレイ, 6(11) 25-31 (2000)

坂本保子, 竹田菊男\*1, 今井 真\*1, 藤本武利\*2

(営業本部, \*1千葉事業所, \*2客員研究員)

クリーンルーム空気中に暴露したシリコンウエハ及びハードディスク用基板の表面付着有機物につき付着挙動の解析を行った。解析の結果, 基板表面への有機物の付着挙動が, 基板の種類によって異なることを見出した。この付着挙動を「付着係数」という定義で定量化し, クリーンルーム中濃度から基板表面への付着量の推定を可能にした。

## 口頭発表等

LC-MSの実験

溝奥康夫(ファーマ事業部)

日本質量分析学会主催 質量分析初級者講習会(中央電気倶楽部 大阪)  
2000年6月1日

地盤環境(土壌・地下水)調査について

藤本英治(営業本部)

第491回 大阪一水会例会(住友ビル 大阪)  
2000年6月7日

クリーンルーム構成部材からのアウトガス分析

竹田菊男(千葉事業所)

第491回 大阪一水会例会(住友ビル 大阪)  
2000年6月7日

土壌・地下水汚染の調査技術

藤本英治(営業本部)

神奈川県技術懇話会主催 第141回公開講演会(日揮株) 横浜)  
2000年6月13日

空気中の揮発性有機化合物の微量定量

平 敏和, 吉池恒久, 竹田菊男, 坂本保子\*1, 藤本武利\*2(千葉事業所, \*1営業本部, \*2客員研究員)  
日本環境化学学会主催 第9回環境化学討論会(北海道大学)  
2000年6月20日

フィルタ捕集法による大気中フタル酸エステル類の測定

坂本保子, 平 敏和\*1, 古澤由紀\*1, 望月あい\*1, 松尾博和\*1, 藤井博史\*1, 竹田菊男\*1, 藤本武利\*2(営業本部, \*1千葉事業所, \*2客員研究員)  
日本環境化学学会主催 第9回環境化学討論会(北海道大学)  
2000年6月20日

IRの測定と解析

藤原 豊(千葉事業所)

日本分析化学会関東支部主催 第41回機器分析講習会(日本電子株) 東京)  
2000年7月6-7日

Chromatographic application of an optically active crown ether having pseudo-18-crown-6 structure covalently attached to the stationary phase (ポスターセッション)

廣瀬敬治, 中村 崇, 戸部義人, 西岡亮太\*

上重哲郎\*(大阪大学, \*大阪事業所)

(社)近畿化学協会主催 The eighth international kyoto conference on new aspects of organic chemistry(京都パークホテル)  
2000年7月12日

クリーンルームにおけるガス状・粒子状汚染物質の制御(基調講演)

藤本武利(客員研究員)

日本エアロゾル学会主催 第17回エアロゾル科学・技術研究討論会(広島大学)  
2000年8月4日

分子汚染の現状と計測技術

藤本武利(客員研究員)

(社)建築設備技術者協会主催講習会「クリーン技術の最新動向」(建築会館 東京)  
2000年9月8日

空気中のフタル酸エステル類の微量定量

平 敏和, 竹田菊男, 坂本保子\*1, 藤本武利\*2(千葉事業所, \*1営業本部, \*2客員研究員)  
(社)日本環境測定分析協会主催 平成12年度日環協・環境セミナー全国大会(沖縄ハーバービューホテル)  
2000年10月12日

キラル擬クラウンエーテルを化学結合した新規キラル固定相の作製と性能評価

西岡亮太, 上重哲郎, 中村 崇\*, 廣瀬敬治\*

戸部義人\*(大阪事業所, \*大阪大学)

クロマトグラフィ-科学会主催 第11回クロマトグラフィ-科学会議(京都工芸繊維大学センターホール)  
2000年10月27日

擬クラウンエーテル固定化キラル固定相を用いた覚せい剤原料の光学異性体分離(ポスターセッション)

上重哲郎, 西岡亮太, 中村 崇\*, 廣瀬敬治\*

戸部義人\*(大阪事業所, \*大阪大学)

クロマトグラフィ-科学会主催 第11回クロマトグラフィ-科学会議(京都工芸繊維大学センターホール)  
2000年10月27日

内分泌攪乱化学物質(R-P, BPA, PAE)一斉分析法の検討

吉田寧子(環境技術センター)

千葉県環境計量協会主催 ワーキンググループ成果発表会/技術事例発表会(プラザ菜の花 千葉)  
2000年11月9日

超臨界流体を用いた耐熱性ポリマーの分析法の検討(ポスターセッション)

森川正弘(大阪事業所)

日本分析化学会主催 高分子分析討論会(名古屋工業研究所)  
2000年11月10日

各種情報記録紙の分析

末広省吾(大阪事業所)

(株)島津製作所主催 表面分析・EPMA合同研究懇談会(島津製作所 東京)  
2000年11月21日

各種情報記録紙の分析(ポスターセッション)

末広省吾(大阪事業所)

高分子学会主催 第9回ポリマー材料フォーラム(千里ライフサイエンスセンター)  
2000年11月29日

新規光学活性固定相の作製と評価

西岡亮太(大阪事業所)

(財)ヒューマンサイエンス振興財団主催 創薬等ヒューマンサイエンス研究総合事業研究成果発表会(東京大学)  
2000年11月30日

# T O P I C S

## 環境技術センター バイオ技術センター発足

技術開発の一層の推進を図り、お客様のニーズにお応えするため、2000年7月より環境技術センターならびにバイオ技術センターを発足させました。これらの分野では昨今伸長が著しく、お客様からはこれまでよりも更に優れた、新しい分析・試験の要望が相次いでおります。両センターでは先端的技術を駆使して、新しい分析技術・手法の開発を図り、関連部門と連携して商品化を進めて参ります。

## 新規光学活性カラム (SUMICHIRAL OA-8000)発売

当社では、大阪大学大学院基礎工学研究科の戸部教授、廣瀬助手らと共同で、光学活性クラウンエーテルをシリカゲルに固定化させたHPLC用キラルカラムSUMICHIRAL OA-8000を開発し、販売を開始致しました。これはアミン、アミノアルコール等、キラルなアミノ基を持つ光学異性体の分離に有効で、クラウンエーテルを化学結合で固定化したカラムの製品化は世界で初めてです。カラムの寿命が長い事その他、移動相の溶媒組成に制約が少なく疎水性アミン類にも対応できることが大きな特長となっています。

## 安定性試験ラボ建屋完成

当社の医薬品安定性試験の施設は、これまで大阪と大



分の二つのラボに別れておりましたが、2000年初めに大分に統合しました。

同時に、事業規模の拡充を目指して安定性試験棟の改築を行い、2000年9月に新棟がリニューアルオープンしました。

私どもでは、これまでGLPの趣旨に則って信頼性基準対応で試験を行って参りましたが、2001年度には、米国

FDA申請のためのcGMP要求事項にも対応できる安定性試験の受託体制が整う予定です。皆様のお問い合わせ・お越しをお待ちしております。

## 農林水産省による「農薬GLP基準」への適合確認を受けました

大阪事業所では、2000年8月14日に農林水産省の「農薬の毒性に関する試験の適正実施に係る基準」(農薬GLP基準)への適合性の確認を受けました。

従来、農薬GLP制度は毒性試験成績についてのみ適用されていましたが、1999年10月1日に施行された農薬GLP制度では、新たに物理的・化学的性状に関する試験(物化性試験)が適用対象試験として加わりました。

この物理的・化学的性状は、農薬の安全性及び環境挙動を評価するためのもので、農薬の登録申請には世界的に信頼性の保証されたデータ取得が必要になってきたものです。

従って、試験法は主としてOECDテストガイドラインに準拠したものです。

当社では、今回の適合確認を受けたことにより、農薬に限らず一般化学物質の物理化学性状もGLPのもとで実施することが可能となり、受託を開始いたしました。

## ARCを電池の危険性評価に応用

ARC(Accelerating Rate Calorimeter; 暴走反応測定装置)は、物質の温度変化を0.01 /minレベルで捉えることのできる装置であり、これによって物質(混合物や中間体も含む)に熱を加えた際に自己発熱を起こすかどうか、またその程度はどうかを明らかにすることができるため、化学プラントの安全な運転条件の確立に大変役立っています。

当社ではこの特徴に注目して昨年新規にARCを購入し、近年電子機器分野で多用されているリチウムイオン電池の熱安定性評価に応用することを検討してきました。その結果、種々の充電レベルについて評価することによって、実際の使

用状況下や過酷な使用状況下での危険性を知る尺度となり得る見通しが得られたことから、今後積極的に実用評価を展開していく予定です。

## 愛媛事業所が精度管理優良機関として表彰を受けました

(社)日本作業環境測定協会が平成7年度より労働省の委託事業と



して、作業環境測定機関を対象に統一精度管理事業を実施しております。

この事業は測定データの信頼性の維持向上を目的に、クロスチェック試料を作業環境測定登録機関に配布し、その分析結果を集計・解析して技術上の問題点を明らかにするとともに、測定技術の精度を評価して必要な指導を行うものです。

今回の受賞は、平成11年度クロスチェック試料の測定・分析結果において、精度管理優良機関として評価されたものです。

これを糧に測定機関としての信頼性の確保と精度管理体制の維持向上に更に取り組んでいきたいと考えています。

## 日本環境測定分析協会から 優良事業所表彰を受けました

大分事業所は、日本環境測定分析協会から平成12年度優良事業所として、平成12年5月26日、同協会が開催する通常総会にて表彰されました。

## 日本分析化学会から「2000年度有功賞」を受賞しました

千葉事業所の村内隆生、愛媛事業所の合田和司の両氏が2000年9月27日、社団法人日本分析化学会から「2000年度有功賞」を受賞しました。村内氏は無機工業薬品・合成樹脂・環境の分析など幅広い分析業務への、合田氏はEPMA、電子顕微鏡、X線回折などの機器分析を主としてアルミナ関係の工程改善、品質改善への貢献が認められました。

# 技術 ウォッチャー

## 1 はじめに

技術開発の高度化、産業のグローバル化、地球環境問題の深刻化などの背景を受けて、正確な分析データのニーズが急速に高まっています。客観的かつ正確なデータを得るための前提として、標準物質の供給や計量標準の整備が重要な課題となっています。

今回、この標準物質に関する基盤整備状況について、最近の動向を解説します。

## 2 標準物質とは

各種化学分析においては、分析機器、計測機器などの利用が一般的になっています。しかしながら、機器分析による分析結果は、機器の調整の程度、使用条件、使用者の熟練度などによって影響を受けることになります。これらを確認、補正して正確な結果を得るためには何らかの基準となるものが必要であり、その役割を担うものが標準物質です。

## 3 標準物質の重要性

産業の高度化や環境問題への対応が加速する中で、より難易度の高い化学分析が求められ、その分析値についてそれらが正確か否かの評価が従来にも増して重要となってきています。更に近年の経済活動のグローバル化の中で、品質保証に関する国際規格のISO 9000シリーズの採用拡大や、国際的相互承認の基盤となる試験所認定制度の導入が急速に進んでいます。これらの動きは分析・計測の信頼性を高めることにより、取り引きの合理化・効率化や試験データの有効性を保証しようとするものであります。この信頼性を確保するためにも、標準物質のトレ

# 標準物質

大分事業所 西本 和夫

サビリティ（国家計量標準とのつながり）の確立が必須となっており、これらに伴って国家標準物質の供給ニーズが高まっています。

## 4 標準物質の整備状況

日本における標準物質の供給（特に国家標準物質）の現状は、欧米諸国に大きく遅れをとっています。特に環境計測に必要な有機系標準物質については国による供給がなく、諸外国に依存しているのが実態です。



欧州調査団（1999年2月IRMMベルギーにて）

この現状を踏まえ現在、環境計測関係物質を中心に国家標準物質の供給について加速的、集中的な整備がはかられ、欧米主要国並の水準まで到達させることが当面の目標となっています。2001年には一昨年（2000年）の42物質の水準から、3倍の水準の約120物質の供給が実現される見通しです。

現在の研究開発、供給主体である物質工学研究所、製品評価技術センター、（財）化学物質評価研究機構の協力体制のもとで供給機能を強化し、また産業界の研究開発能力も活用することにより供給体制の充実が図られています。

環境規制等に関連して重要な環境標準物質の整備、供給は、関係省庁、関係学会との協力、連携のもとで推進されています。

## 5 標準物質総合情報システム

今後、国家標準物質の整備で約120物質の供給が計画されるとともに、国内の民間の主要16団体から現状で約800物質の標準物質が供給されて、今

後も増加していくと予想されます。一方海外においては、国家標準物質データベースに登録されている標準物質が1万件以上存在します。これらの膨大なデータを十分に活用していくためには、一元的にこれらの標準物質に関連する情報を入手できるシステムの整備が必要となります。

この情報システムは通産省工業技術院が（社）日本化学工業協会に委託し、平成10年9月より検討が開始され、標準物質利用者のニーズ調査、欧米及び

アジアにおける情報提供及びシステムの調査を経て、最新のインターネット技術をベースに実用化されました。

このシステムは「標準物質総合情報システム」（<http://www.rminfo.nite.go.jp/>）として今年の夏から無償で公開されています。

「標準物質総合情報システム」は標準物質の検索にとどまらず、

文献検索、学会情報、行政情報、海外動向など様々な関連情報を総合的に入手することが出来ます。

またCOMAR、NISTなどのデータベースとリンクされ、容易に海外のデータが入手できるようになりました。

## 6 おわりに

分析・計測の信頼性確保に関する要求は今後益々高度化していき、標準物質の重要性はますます増大していくと予想されます。

（株）住化分析センターはその社会的ニーズに応えるため分析技術の向上のみならず、分析結果の信頼性を科学的、客観的に保証できるシステムの一層のグレードアップに取り組んでいます。



西本 和夫  
（にしもと かずお）  
大分事業所

# 「観る眼」

取締役 技術本部長 土井 侃

いよいよ21世紀の幕開けである。21世紀はどんな世紀になるのだろうか。20世紀は科学技術の世紀であった。それは、物質、宇宙など外に向かって知の世界を広げたが、21世紀は人間自身と、そのコミュニケーションがキーワードになると言われている。

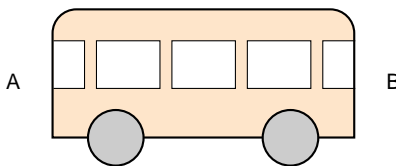
ついこの間、20世紀最後のシドニーオリンピックで大いに盛り上がったことは記憶に新しい。多くの感動的なシーンがいまだに脳によみがえるが、一方では審判の判定を巡る問題も少なからずあった。これらの競技では、プレーの判定は審判員の腕の見せ所であるが、勝負を左右するジャッジは審判員の能力、すなわち「観る目」によって大きく変わる。「観る目」が低いとトラブルが絶えず、ゲームの楽しさが半減する。スロービデオでの判定も、カメラの位置によっては必ずしも決め手にはならない。判定に適した位置、場所にいないと正確な判定はできない。審判員の「観る目」が極めて大事である。

われわれ分析の世界においても、真実を見分ける眼を養うことは重要である。今はコンピュータが発達して、厄介な計算はみんなやってくれる。もちろん、これによって我々は大きな恩恵を受けているのだが、測定器から打ち出されてくる数値を十

分に、中身を解析せずに報告値とするようなことはくれぐれも避けねばならない。そのためには、出てきたデータを吟味できる力が無くてはならない。また、そのデータがどのような過程を経て出てきたのかを十分に知っておくべきであり、試験の過程、測定の状態をよく観察するように心がけるべきである。

データは、コンピュータとその利用技術の発達で、どのようにでも加工できる。われわれの手にするのは、ほとんどの場合、加工されたデータである。加工されたものを真実の姿と誤解しないように、「観る目」を養い、肥すことが大切である。

ところで、ある幼稚園の“お受験”問題に「下に示すバスはA、Bどちらの方向に走っているか」というのがあった。正解はBであるが、この絵を穴の空くほど眺めて見ても、頭の硬くなった大人には、答はなかなかでてこない。頭を子供の時のように柔らかくし、バスというものの構造、利用目的、道路交通法など、さまざまな状況を考えてはじめて答がでてくる。



「観る眼」

を鋭くして、深く、真実を追究することは大事であるが、それだけでは解決できない問題は多い。物事を横に観る眼、広く観る眼も必要である。物事を、ある一面のみをとらえて論じるのではなく、視点を変え、深く、広く、見えない奥、裏の裏までよく観る訓練が必要である。視点が変われば、物事はまた別に見えるであろう。

分析の信頼性は、分析値の信頼性がまず第一に大切である。しかし、その分析は何のために実施しているのか、何がその分析によって生み出されるのか、その目的を見定めることによって、信頼性は一段と向上する。しっかりと真実を見分ける眼と、目的を見定める眼が必要である。本当の姿を正確に観察する眼が必要なのである。

分析とは物事を細かく分けて調べ、その結果を今度は集め、総合して全体をつかむことにある。「木を見て森を見ず」になってはいけない。最後には大きな森を捉えるように「観る眼」を養ってほしい。



## 編 集 後 記

弊社技術誌「SCAS NEWS」を1995年に発刊してから、早6年が過ぎ、本誌を21世紀最初の号としてここに発刊する事ができました。お客様に少しでも目を通して頂き、当社の技術が常にお客様に役立つ内容とすることをモットーに、歴代の編集担当者が苦心しながら編集してまいりました。地球環境、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーなどに関する分析・試験技術の紹介をしてまいりましたが、21世紀も時代の流れにマッチした技術の紹介に努める所存であります。今後ともご鞭撻とともにご愛顧下さるようお願い致します。

編集・発行 株式会社住化分析センター 発行日 2001.1.18 2001- (通巻13号)  
〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-6-17 TEL06-6202-1807 FAX06-6202-0116  
ホームページ <http://www.scas.co.jp> E-mail:webmaster@scas.co.jp



このロゴマークは、工業標準化法に基づく試験事業者認定制度の標準で、千葉事業所は、化学分野・高分子材料の引張実験、曲げ試験、ガスクロマトグラフ分析、原子吸光分析、水分測定区分の認定事業者です。  
千葉事業所の認定番号:  
LJP1-Z90117JP



千葉事業所と愛媛事業所は、ISO/IECガイド25に基づく認定事業所で、環境分野の特定項目の認定を受けております。  
千葉事業所の認定番号:  
JCLA1  
愛媛事業所の認定番号:  
JCLA5

当社事業所はISO-9001の審査登録も受けています。  
千葉・筑波事業所: JQA-1105 大阪・岡山事業所: JQA-1814  
愛媛事業所: JQA-0253 大分事業所: JQA-QM3707

はインシュタインの疑問符です。彼があくなき好奇心と探求心こそが、宇宙真理発見の原動力だったのかも知れません。

**SCAS** Sumika Chemical  
Analysis Service

東京営業所	TEL 03-3257-7201	大阪事業所	TEL 06-6466-5247
大阪営業所	TEL 06-6202-1000	筑波事業所	TEL 0298-64-4741
千葉営業部・千葉事業所	TEL 0438-64-2281	ファーマ事業部	TEL 06-6466-5246
岡山営業部・岡山事業所	TEL 086-477-8103	科学機器事業部	TEL 06-6202-0016
愛媛営業部・愛媛事業所	TEL 0897-32-3411	環境技術センター	TEL 0438-63-6176
大分営業部・大分事業所	TEL 097-523-1181	バイオ技術センター	TEL 06-6466-5251
SCAS SINGAPORE PTE LTD.	TEL 65-425-4477		

本誌は再生紙を使用しています