

# 自動車業界を取り巻くニオイの問題と その評価手法

## 1 はじめに

近年住宅施工に関しては、エネルギー問題解決のため、高気密・高断熱化に関する技術開発が行われてきた。併せて、室内に使用される材料も技術開発を重ねることで様々な化学材料が使用されるようになった。

その結果、住宅建築は大きく進化し、省エネルギー化や汚れに強く、かつ施工しやすい内装材の使用によりその様相を変えた。

一方で、高気密化による換気量不足や、内装材及び持込み家具などからの化学物質の放散により室内化学物質汚染問題が急増し、「シックハウスシンドローム」問題が顕在化した。

そこで、かかる問題を解決するために、国(各省庁及び研究所)、業界団体、各メーカーにより現状把握のための測定法及びその結果に基づく対策法の研究が数多く行われ、その研究を基に、2003年の建築基準法改正や2008年に制定された建材の「VOC(揮発性有機化合物)放散速度基準値」による自主表示制度等が実施され、居室内の化学物質濃度は大幅に下がった。

自動車業界においても、2007年に日本自動車工業会が「車室内VOC低減に対する自主取り組み」を開始した。併せて、各自動車メーカー(以下、OEM)においても積極的に車室内化学物質濃度の低減のための取り組みが行われ、まずは車室内の化学物質濃度の測定方法の開発に始まり、次いで材料からの放散量測定方法の開発、更には材料からの化学物質放散情報による材料選定と進めることで、車室内化学物質濃度の低減に繋がった。

## 2 測定方法及び化学物質規制

現在制定されている自動車に係わる化学物質の測定に関する国際規格を以下に示す(表1)。

表1 国際規格(IS)

ISO12219-1	Whole vehicle test chamber – Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors (完成車の車室内VOC試験方法)
ISO12219-2	Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Bag method (小型バッグ法)
ISO12219-3	Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Micro-scale chamber method (マイクロチャンバー法)
ISO12219-4	Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method (小型チャンバー法)
ISO12219-5	Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Static chamber method (スタティックチャンバー法)
ISO12219-6	Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials at higher temperature–Small chamber method (SVOC試験方法)
ISO12219-7	Odor determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements (ニオイ試験方法)
ISO12219-8	Handling and packaging of materials and components for emissions testing (試験用材料/部品の取り扱い方法)
ISO12219-9	Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials—Large bag method (大型バッグ法)

SVOC : 準揮発性有機化合物

これらの中で注目すべき規格は、「ISO 12219-1:完成車のVOC試験方法(Part1)」、「ISO12219-2:部品/材料のVOC試験 小型バッグ法(Part2)」、「ISO12219-9:部品/材料のVOC試験 大型バッグ法(Part9)」である。これらの3規格のうち、Part2、Part9は日本がホスト国としてとり進め制定されたものであり、また、Part1に関しても、対応しているJASO規格は近年ISO規格にハーモナイズされたため、日本で実施されている測定方法である。

日本のOEM各社は、これらの方法に準じて測定を重ね、車室内VOCを低減した。

なお、ISO規格と日本における測定規格の関係については、「ISO12219-2」には「JASO M902」が対応しており、「ISO12219-9」には「JASO M903」が対応している。このようにISO規格は、規格同士が対応している場合と、各国(各OEM)規格に引用されている場合が多くある。従い、ISO規格を理解することは非常に重要であり、逆説的に言うとISO規格の理解なしには測定はできないと考えている。

また、車室内の化学物質濃度に係わる日本における自主規制値及び中国における規制値を比較して下記(表2)に示す。

表2 車室内濃度規制について

化学物質名	日本:自主規制値 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中国:GB/T (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Formaldehyde	100	100
Acetaldehyde	48	50
Acrolein	—	50
Benzene	—	110
Toluene	260	1100
Xylene	870	1500
Ethyl benzene	3800	1500
Styrene	220	260
Di-n-butyl phthalate	220	—
Tetra Decane	330	—
Di-2-ethylhexyl phthalate	120	—

ところで、日本における自主規制値制定については、「自動車室内は居住空間の一部と考え、業界全体で研究を進め、住宅とは異なる自動車の使われ方や環境を考慮した『車室内 VOC試験方法』と『車室内VOC低減に対する自主取り組み(後述)』を新たに策定した。」という経緯がある。

また、『車室内VOC低減に対する自主取り組み』の内容は以下のとおりである。

「厚生労働省の室内濃度に対する指針値指定13物質に対し、乗用車については2007年度発売の新型車から、トラック・バス等商用車については2008年度発売の新型車から指針値を満足させる。また、それ以降も各社は室内濃度の更なる低減に努める。※なお、国内で生産し、国内で販売するものを対象とする。」

※一般社団法人日本自動車工業会HPより抜粋。

### 3 化学物質とニオイについて

上記のように化学物質の低減に関しては非常に大きな成果を上げてきたが、最近では化学物質濃度だけではなく、車室内の「ニオイ」についての問題も提議されるようになってきた。

ニオイを数値化して評価を行い、また、その評価を基にニオイを低減することを目指す開発が行われている。

前項の国際規格にも「ISO12219-7:ニオイ試験方法」においてニオイの評価に関する規格が制定されている。ただ、当該試験法の使用には試験をする際の問題点があるのではないかと考えている。

そこで(株)MCエバテック(以下、MCET)では、ニオイの評価のための測定法開発に取り組んでいる。ニオイの評価は非常に困難であるが、その原因是ニオイを検知するのが人間であることに起因する。人間のニオイに関する感度は非常に高く、機器分析で検出できる感度を超えており、また人によって得意なニオイと不得意なニオイが違う、及び体調や嗅覚疲労によって感じ方の違いがあること等がその要因として挙げられる。またニオイは、単一の化学物質によるものより多種の化学物質が複合的に絡み合っていることも評価を難しくしているのではないかと考えている。

本稿では、以下に、MCETにおける困難な本課題への取り組みを、分析事例などとともに紹介する。

## 4 ニオイの評価について

### 4-1.なぜニオイの評価が必要か

「購入したばかりの新車のニオイ」をどのように感じるだろうか。「新車というステータスを感じるニオイ」、「誇らしい気分がするニオイ」、「ワクワクするニオイ」等、良いニオイと感じる人は少なくない。しかし、このニオイを、「車酔いの原因となるニオイ」として嫌う人もいる(写真1)。また、「新車のニオイ」＝「化学物質のニオイ」という思考から、健康を害するものとして嫌う人も多い。特に近年では、健康志向の強い中国において、ニオイに対する指摘が厳しくなっており、巨大な中国市場の取り込みを目指すOEM各社は、対策を余儀なくされている。

前述のように、ニオイの感じ方には個人差があり、同じニオイでも、感じ方が異なる。日本国内で「問題無」と評価された製品が国外で指摘を受けるケースもあり、「ニオイで指摘を受けたが何が問題なのかが判らない」といった相談も増えている。個人差が生じる理由には、「個人の感度や嗜好性が異なる点」、「国や時代背景等、その人の置かれている環境により価値観が異なる点」等が挙げられる。このような個人差が、ニオイの問題をより複雑、かつ難しくしている。誰もが快適な車室内空間を達成するためには、車室内は「全くの無臭」にする必要があるのかもしれない。



写真1 車のニオイが嫌いな子供

### 4-2.ニオイはどこから

車室内のニオイは、ウレタン材料、ゴム材料、接着剤、塗料、樹脂材料等様々な部材から発生する化学物質により構成されている。問題となるニオイは、部品単体のニオイが原因の場合もあれば、複数の部品の複合臭の場合もある。

また、ニオイの原因となる化学物質は閾値が低く、極めて低濃度でもニオイの原因となることがある。さらに意図的に添加されている物質ではなく、製造過程で意図せず生成した物質が原因となっているケースもあり、ニオイの発生要因、発生形態は様々である。このためニオイの評価には、車室内全体の評価、Assy品での評価、部品毎の評価、原材料ベースでの評価等、様々な形態での評価が必要となっている。

### 4-3.ニオイの放散方法

車室内評価では、車室内で発生するニオイを直接または、濃縮して評価する。一方、部材、原材料については、樹脂製バッグ(写真2)やガラス容器(写真3)、ステンレス容器(写真4)、チャンバー(写真5)等の容器内で発生させたニオイを評価する。製品の性状や大きさに応じて、様々な条件でニオイを発生させることが可能である。



写真2 樹脂製バッグ



写真3 ガラス容器



写真4 ステンレス容器



写真5 VOCチャンバー

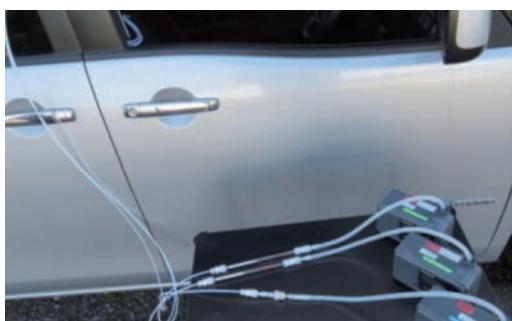


写真6 捕集管による車室内臭気の濃縮

#### 4-4. ニオイの濃縮方法

2,6-Diphenyl-p-phenylene Oxideをベースにした弱極性ポーラスポリマービーズであるTenax TA(ジーエスサイエンス社製)やカーボン系吸着材、等を充填した捕集管を用いる方法(写真6)が一般的である。車室内、バッグ内、チャンバー内に発生させたニオイ成分をポンプで吸引し吸着材に濃縮する。本方法はVOC成分の濃縮と同様の方法であるが、低沸点成分などでは、吸着破過に注意する必要がある。

この他に「シリカモノリス捕集剤 Mono Trap®」(写真7)、「固相マイクロ抽出 SPME」(写真8)を用いる方法も有効である。ニオイがしている空間に設置するだけで、ニオイ成分を吸着・濃縮させるがことでき、バイアル瓶等狭い空間で発生させた微量のニオイ成分でも可能である。

原材料の評価などでは、加熱脱着装置(写真9)を用いた加熱脱着冷却濃縮法も有効である。サンプルを直接加熱して装置に導入することで、該当臭気を効率よく装置に導入することができる。「ドイツ自動車工業会VDA」のVOC



写真7 Mono Trap® ジーエルサイエンス社製



写真8 SPME SigmaAldrich社製など

#### 解説1 「におい嗅ぎGC/MS」

官能評価を行いながら、GC/MS分析を行うことにより、ニオイの原因物質の特定を行う。

- 捕集管  
空気中の化学物質を捕集管に濃縮。

- TDS 加熱脱着装置  
捕集管に捕集した化学物質を加熱脱着装置でGCに導入する。

- GC ガスクロマトグラフ  
複合成分をキャピラリーカラムで分離する。

- MS 質量分析計  
検出された成分の定性を行う。

- ODP におい嗅ぎポート  
人の鼻を検出器の代わりにしてニオイの官能評価を行う。

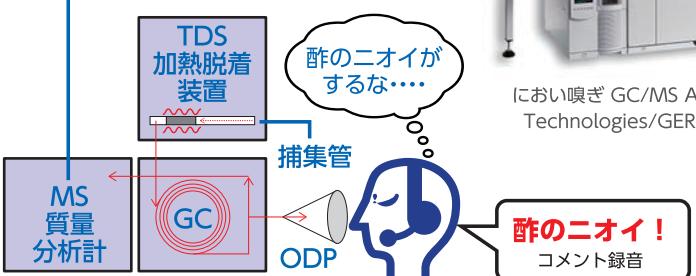
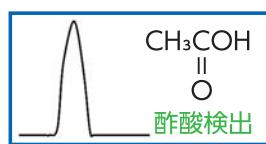


写真9 加熱脱着装置TDS3 GERSTEL社製

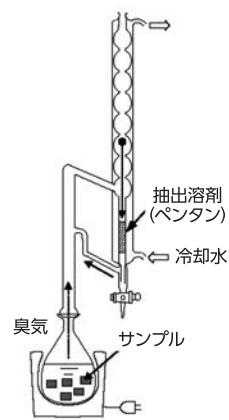


図1 精油抽出器

及びSVOCの分析規格にも採用されており、低沸点から高沸点まで幅広い物質の評価が可能である。

アロマオイルを濃縮する方法「精油抽出法」(図1)を用いて、該当臭気と同じニオイのする抽出液を得ることも可能である。サンプルを沸騰水中で加熱し、水蒸気とともに放散されたニオイ成分を冷却後にペンタン相に濃縮して抽出液とする。得られた抽出液の臭質を確認後に分析を行うことで、確実に該当臭気を分析装置に導入することができる。

#### 4-5. におい嗅ぎGC/MS

製品や、車室内から発生しているニオイの原因成分の定性や定量を行うのに最も有効な手段が「におい嗅ぎGC/MS」(解説1)となる。

官能評価を行いながら、GC/MS分析を行うことで、検出成分の臭質の情報を得ることができる方法で、ニオイの原因物質特定に効果的である。

「におい嗅ぎGC/MS」での分析事例を以下に示す。(解説2、解説3)

例示したように、GC/MS分析と官能評価を同時にを行うことで、複数検出された成分の中からニオイの原因となっている物質を的確に見つけることが可能である。ニオイの原因物質は、強いニオイがするからといって必ずしもGC/MSの検出強度が強いわけではない。

クロマトグラム上では僅かなピークであっても強いニオイを放つ成分がある。従来のGC/MSシステムに官能評価を組み合わせることで、このような成分を見つけることも可能である。しかし、官能評価でニオイは検知するものの、GC/MSではピークが検出されないケースもある。このような場合には、サンプルの更なる濃縮、検出器の変更などの検討が必要となる。

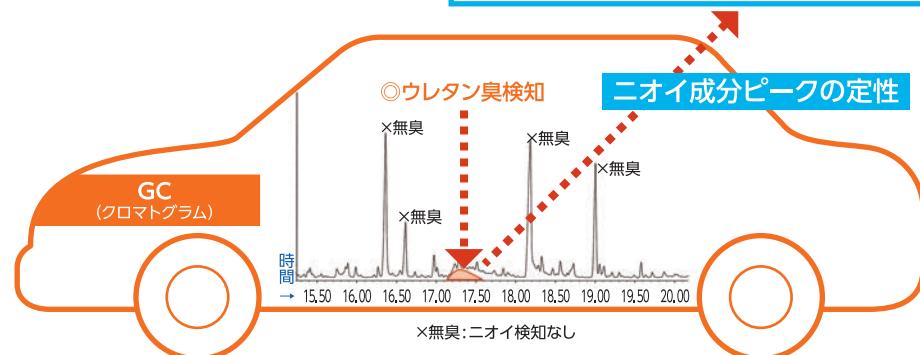
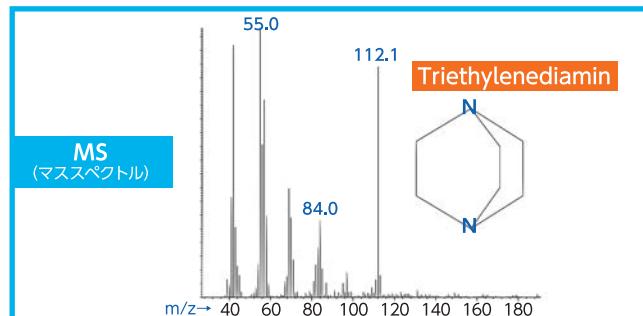
## 解説2 「車室内で検出されたニオイ成分」

「におい嗅ぎGS/MS」により、複数成分の中から埋もれた微量のニオイ成分を発見

「におい嗅ぎGS/MS」では、人の鼻を検出器として併用することで、閾値の低い僅かなニオイ成分でも見つけることができる。

### Point! ニオイ分析のここが難しい

- ・検出強度が強くてもニオイの原因物質とは限らない。
- ・検出強度が僅かでもニオイの原因物質となり得る。



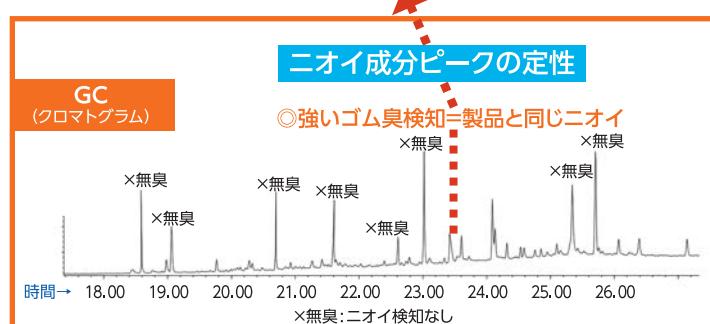
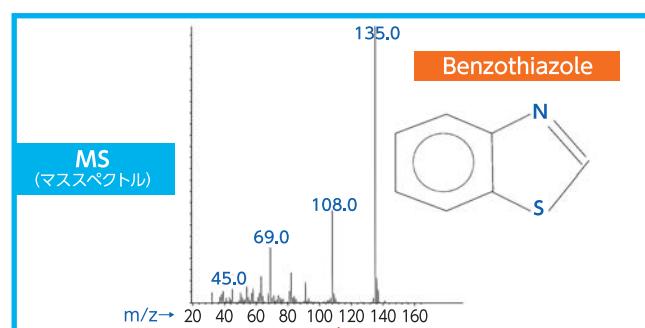
## 解説3 「ゴム製品から検出されたニオイ成分」

「におい嗅ぎGS/MS」により、複数成分の中から製品のニオイを特徴づけている成分を発見。

「におい嗅ぎGS/MS」では、人の鼻を検出器として併用することで、問題となっているニオイがどの成分に由来するものなのか確認することができる。

### Point! ニオイ分析のここが難しい

- ・複合臭の問題となっている場合、GCで分離することで臭質が変わってしまう場合もある。



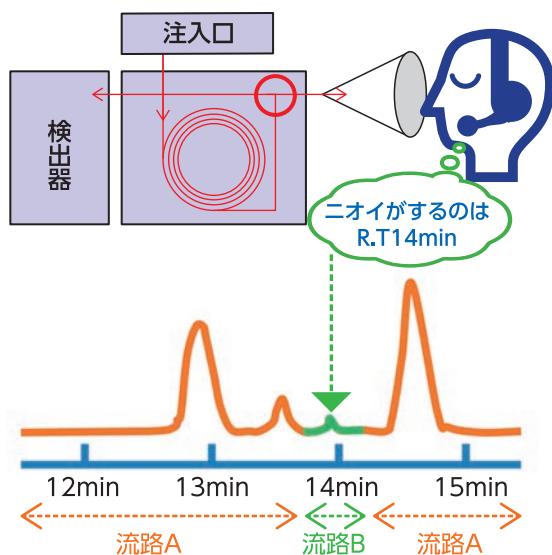
#### 4-6. におい嗅ぎ分取システム

「におい嗅ぎGC/MS」の「におい嗅ぎポート」に、捕集管を取り付け、ニオイ成分が検出される時間だけ流路を切り替えて、ニオイ成分を分取するシステムを導入している(解説4)。

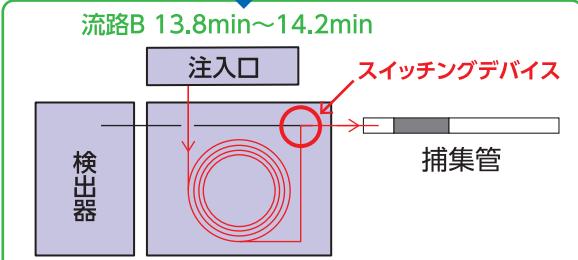
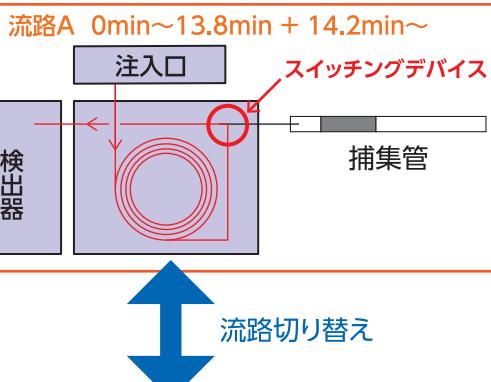
本操作を繰り返し行うことで、夾雜成分の影響を受けずにニオイ成分のみの濃縮をすることができる。「におい嗅ぎGC/MS」でニオイは感じるものの、目的成分の検出強度が得られない場合に有効なシステムである。

#### 解説4 「におい嗅ぎ分取システム」

Step 1 「におい嗅ぎポートから目的のニオイが検出される時間を確認



Step 2 スイッチングデバイスにより目的のニオイが検出される時間だけ流路を切り替えて目的のニオイ成分だけを捕集管に濃縮する



Step 4 目的成分を濃縮した捕集管を分析する。  
カラムを変更することで、夾雜成分を更に分離することも可能。

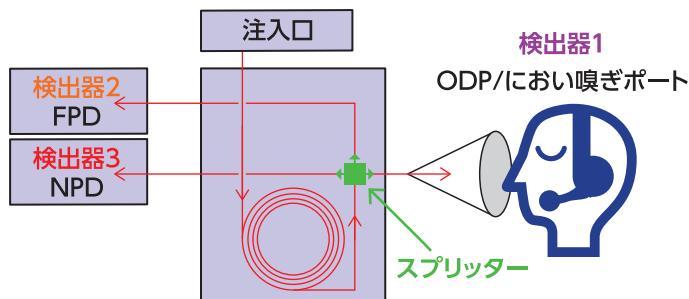
#### 4-7. におい嗅ぎGC/FPD/NPD

微量の硫黄化合物や窒素化合物の検出のため、FPD(Flame Photometric Detector、炎光光度検出器)及びNPD(Nitrogen Phosphorous Detector、窒素リン検出器)という2台の検出器を搭載した「におい嗅ぎGC」も導入している(解説5)。硫黄化合物、窒素化合物を選択的に検出する検出器を用いることで、夾雜成分の影響を抑え、質量分析計

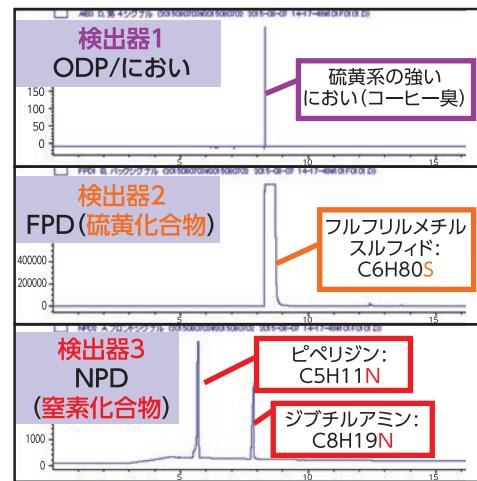
(MS)では、検出感度が得られない、微量の硫黄化合物や、窒素化合物を高感度に分析することが可能である。硫黄化合物、窒素化合物の中には、嗅覚閾値が低く、極く僅かに存在するだけで強いニオイを感じる成分が複数存在する場合がある。このような成分は「におい嗅ぎGC/MS」では検出できることも多く、FPD及びNPDの2台の検出器を併用することによる検出性能向上が期待されている。

## 解説5 「におい嗅ぎGC/FPD/NPD」

カラム出口をスプリッターで3方に分岐  
人の鼻 + FPD + NPD 3種類の検出器で同時分析。



**Point** 3種の特徴的な検出器を併用することで、質量分析計(MS)では感度の得られない、微量の硫黄化合物や、窒素化合物の検出を目指す。



## 4-8. その他の分析方法

ここまで、ガスクロマトグラフィー(GC)を中心に分析方法を紹介してきたが、他の分析手法が適している成分もある。特定悪臭物質に指定されている、アセトアルデヒド等のアルデヒド類の分析には、HPLC(高速液体クロマトグラフ)法が有効である。また、アンモニアの分析では、イオンクロマトグラフ法や、吸光光度法が用いられる。ニオイの発生状況や臭質等、様々な情報から、ある程度ニオイ成分を予測し、適切な分析手法を選択することも重要である。

## 4-9. 官能評価

製品や車室内のニオイについて、どの様なニオイなのか、どの程度のレベルなのか等の情報を得るには、官能評価が有用である(写真10、写真11)。官能評価では、様々な方法で発生させたニオイについて、臭気判定士



写真10 2m<sup>3</sup>チャンバーを用いた官能評価



写真11 ガラス容器を用いた官能評価

(国家資格)のオペレーションの下、官能パネル(評価者)が、「臭質」、「臭気強度」、「臭気濃度」、「臭気指数」、「快不快度」等の評価を行っている。

## 4-10. 官能評価の精度管理

官能評価の信頼性と、客觀性を高めるため、様々な手法で精度管理及び、パネルのトレーニングを行っている。パネルの臭質表現を統一するためのトレーニングでは、以下の19種類の基準臭(写真12、写真14、表3、表4)を用い、それぞれの臭質を的確に表現できるようにトレーニングしている。

また、パネルの強度表現を統一するためのトレーニングでは、様々な臭質の強度標準(写真13)を用い、それぞれのニオイについて強弱の判定を正しく行えるようにトレーニングしている。

臭質の評価	製品のニオイがどのような印象か、複数のパネルが評価する。
臭 气 強 度	臭気強度は以下の0から5までの6段階の尺度で評価する。
0 無臭	
1 やつと感知できるニオイ	
2 何のニオイであるかがわかる弱いニオイ	
3 楽に感知できるニオイ	
4 強いニオイ	
5 強烈なニオイ	
臭 气 濃 度	あるニオイを希釈していった時に、ちょうどニオイを感じなくなった時の希釈倍数。
臭 气 指 数	臭気濃度を指數尺度で表したもので、以下の式で表される。 臭気指数=10×log(臭気濃度)
快 不 快 度	快不快度は以下の-4から4までの9段階の尺度で評価する。
-4 極端に不快	
-3 非常に不快	
-2 不快	
-1 やや不快	
0 快でも不快でもない	
1 やや快	
2 快	
3 非常に快	
4 極端に快	



写真12 オフフレーバーキット (林純薬工業社製、他)



写真13 臭気強度標準液 (におい・かおり環境協会製、他)

表3 オフフレーバーキットの内訳

ボトル No.	化合物名	濃 度	ニオイの質
1	グアヤコール	0.5%以下	薬品臭、胃腸丸薬の臭い、歯科用薬の臭い
2	ジメチルジスルフィド	0.5%以下	ニンニクのような臭い、野菜の腐敗臭
3	ナフタレン	0.5%以下	防虫剤臭
4	2-メチルイソボルネオール	0.5%以下	かび臭、墨汁臭
5	トリメチルアミン	0.5%以下	腐敗臭、魚の腐敗臭、スルメのにおい
6	2,4-デカジエナール	0.5%以下	油の酸化臭、使い古した天ぷら油臭
7	トルエン	0.5%以下	シンナー臭、溶剤臭
8	2,4,6-トリクロロアニソール	0.5%以下	かび臭
9	n-吉草酸	0.5%以下	不快臭、汗くさい臭い、靴下のむれた臭い
10	2,6-ジクロロフェノール	0.5%以下	消毒臭、塩素臭
11	4-メチル-3-ヘキセン酸	3%以下	雑巾様臭、生乾き臭
12	メチルエチルケトン	3%以下	溶剤臭
13	2,4,6-トリブロモアニソール	3%以下	かび臭
14	2-トリデカノン	3%以下	樹脂様臭、加熱劣化臭
15	1-オクテン-3-オン	3%以下	金属様臭
16	n-ヘキサノール	3%以下	紙・ダンボール様臭、青臭い
17	n-ヘプタノール	3%以下	魚様臭
18	酪酸	3%以下	腐敗臭
19	酢酸エチル	3%以下	シンナー臭
PG	プロピレングリコール	99%以下	においなし(ブランク)

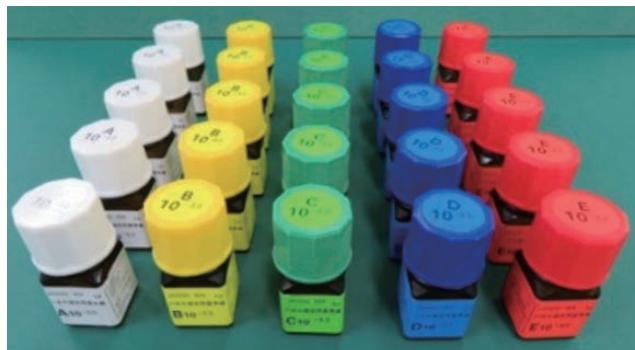


写真14 パネル選定用基準臭 (第一薬品産業社製、他)

表4 パネル選定用基準臭の内訳

ニオイ の 強さ	ニオイの成分(5種類)				
	A	B	C	D	E
	βフェニル エチルアルコール	メチルシクロ ペンテノロン	イソ吉草酸	γ-ウンデカ ラクトン	スカトール
花の ニオイ	あまい こげ臭	むれた 靴下のニオイ	熟した 果実臭	かび臭い ニオイ	
			$10^x$ (希釈倍数)		ex. - 1:10倍希釈
強 	-3.0	-3.5	-4.0	-3.5	-4.0
	-3.5	-4.0	-4.5	-4.0	-4.5
	-4.0	-4.5	-5.0	-4.5	-5.0
	-4.5	-5.0	-5.5	-5.0	-5.5
弱	-5.0	-5.5	-6.0	-5.5	-6.0

## 5 おわりに

MCETでは、これまでVOC分析や環境分析で培った高度な分析技術、様々な用途に対応できる豊富な試験設備を駆使し、様々なニオイの評価を行ってきた。

一方、近年ではニオイ分析の要求がますます高度化し、原因成分の特定が難しいケースが増えてきており、分析会社には、より高度な技術の確立が要求されるようになっている。

MCETは、今後、これらのニーズに応えられるよう、更なる分析技術の向上に注力し、ニオイの分析及び評価を通じて、OEM各社のニオイの少ない自動車内装材開発の動きに対して、一体となって取り組んで行く。

