

平成12年度農林水産省補助事業
木材加工・利用技術開発促進事業

平成12年度 農林水産省補助事業

木材加工・利用技術開発促進事業、付加価値向上事業

化学物質汚染防止検討事業報告書

平成13年3月

財団法人日本住宅・木材技術センター

平成12年度 農林水産省補助事業、木材加工・利用技術開発促進事業
付加価値向上事業「化学物質汚染防止検討事業」報告書

目 次

1. はじめに	1
2. 事業目的	2
3. 実施概要	4
4. 実施内容	5
4. 1 文献調査	5
4.1.1 海外の状況	5
1) ASTM関係	5
2) ISO関係	6
3) EN関係	6
4) ECA	7
5) WHO関係	8
4.1.2 抄訳文献の概要	8
1) ASTM D5116-97	9
2) ISO/DIS 16017-1	11
3) ISO/DIS 16017-2	13
4) ECA-IAQ Report19	15
5) 室内空気の規制 Seifert, B.	17
4. 2 木質建材から放散される揮発性物質に関する既往の 研究成果及びそれらの健康などに及ぼす影響について	19
4. 3 本委員会における実験	29
4.3.1 実験目的	29
4.3.2 供試材料	29
4.3.3 測定方法	30
4.3.4 試験結果と考察	37
5. 今後の課題	61
6. 参考資料編（文献）	62

1. はじめに

近年、居住空間内に含まれる化学物質による健康被害等が問題となっており、いわゆるシックハウス（室内空気汚染）問題として、その解決のための検討が国土交通省、厚生労働省等で実施されている。このうち、木質建材との関係では合板やパーティクルボード等の接着剤から放散されるホルムアルデヒドについて、平成9年6月に厚生労働省（旧厚生省）から室内濃度指針値（30分平均値で気中濃度が 0.1 mg/m^3 （0.08ppm））が公表され、これに対応して日本農林規格の改正が実施され、低ホルムアルデヒドの集成材、合板、パーティクルボード、フローリング等の木質建材が市販されている。その後、平成12年6月のシックハウス問題に関する検討会の中間報告で、トルエン（ $260\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.070ppm））、キシレン（ $870\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.20ppm））、パラジクロルベンゼン（ $240\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.040ppm））の室内濃度指針値が策定された。この他にもエチルベンゼン、スチレン、クロルピリホス、フタル酸ジ-n-ブチルなどの個別の化学物質に関する濃度指針値の策定とともに総揮発性有機化合物（TVOC）の暫定目標値の策定作業が進められている。また、これらの化学物質の濃度指針値や暫定目標値の策定に合わせて各物質の測定方法をJIS化するための検討がISOやENなどの試験方法を参考に実施されている。

このような状況の下に、木材や木質建材自身から放出される揮発性有機化合物の種類や放散量を確認することや、木材や木質建材が建物内装に使用された場合に施工に用いられる塗料や接着剤から放散される揮発性化学物質の種類や放散量を明らかにすることが必要である。このことにより、木材や木質建材を建物内装材として用いた場合の屋内空気汚染の程度の把握と汚染防止手段の検討を行うことは、木材や木質建材の環境に対する影響を評価するためには極めて重要な課題と考えられる。

2. 事業目的

近年、シックハウスとして建物屋内の空気が揮発性化学物質で汚染され、居住者の健康被害に影響を及ぼしているとして問題となっている。これらの化学物質にはホルムアルデヒドの他に接着剤や塗料に含まれるトルエン、キシレンなどの有機溶剤も含まれており、塗装木質建材や木質建材を施工した場合にこれらの揮発性化学物質が放散される可能性が高いと考えられる。また、木材自身にはテルペン類のような揮発性化学物質が含まれており、総揮発性化学物質（TVOC）として空気中に含まれる化学物質を規制対象とする場合には、木材のような天然資源材料が不利な状況になる恐れがある。木材自身から放散される揮発性化学物質の種類などについては、これまでも研究が行われており多くの研究報告があるが、屋内の空気汚染の観点からの検討はこれまでほとんど行われていない。

木材や木質建材を建物内装材に用いた場合に、屋内空気をどの程度汚染するのか、汚染を防止するためにはどのような手段があるのか等を検討すること目的として本事業を実施することとした。

上記の目的を達成するために、本年度は、木材や木質建材自身から放出される揮発性有機化合物の種類や放散量をISOやJIS原案に規定されている測定方法で確認し、さらに塗装木質建材や接着剤を用いて木質建材を施工した場合の揮発性有機化合物の種類や放散量を明らかにすることとした。

本事業を実施するために、学識経験者、関連業界などによる下記委員会を設置し、事業計画及び成果の検討を行った。

2.1 化学物質汚染防止検討委員会（敬称略、順不同）

委員長	吉田 彌明	静岡大学農学部森林資源科学科教授
委員	田辺 新一	早稲田大学理工学部建築学科助教授
委員	本橋 健司	建設省建築研究所第2研究部維持保全研究室長
委員	井上 明生	農林水産省森林総合研究所木材化工部接着接合研究室長
委員	木口 実	農林水産省森林総合研究所木材化工部耐候処理研究室、主任研究官
委員	大平 辰朗	農林水産省森林総合研究所生物機能開発部生物活性物質研究室、主任研究官
委員	堀口 和彦	日本接着剤工業会 建設用接着剤協議会会長 (日立化成ポリマー(株))
委員	松本 庸夫	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
委員	川村 二郎	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
委員	高橋 正春	(社)日本塗料工業会製品安全部
事務局	西村 勝美	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部長
事務局	山田 誠	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部主任研究員
事務局	杉山 慎吾	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部

2. 2 接着剤分科会

主査	吉田 彌明	静岡大学農学部森林資源科学科教授
委員	田辺 新一	早稲田大学理工学部建築学科助教授
委員	井上 明生	農林水産省森林総合研究所木材加工部接着接合研究室長
委員	大平 辰朗	農林水産省森林総合研究所森林化学科生物活性物質研究室主任研究官
委員	堀口 和彦	日本接着剤工業会 建設用接着剤協議会
委員	松本 庸夫	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
事務局	山田 誠	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部主任研究員
事務局	杉山 慎吾	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部

2. 3 塗料分科会

主査	吉田 彌明	静岡大学農学部森林資源科学科教授
委員	田辺 新一	早稲田大学理工学部建築学科助教授
委員	木口 実	農林水産省森林総合研究所木材加工部耐候処理研究室主任研究官
委員	大平 辰朗	農林水産省森林総合研究所森林化学科生物活性物質研究室主任研究官
委員	川村 二郎	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
委員	高橋 正春	(社)日本塗料工業会製品安全部
事務局	山田 誠	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部主任研究員
事務局	杉山 慎吾	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部

3. 実施概要

本年度の事業では、木材や木質材料そのものから放散される揮発性有機化合物（VOC類）、アルデヒド類等の測定を行う。また、木材や木質材料を床材として接着剤を用いて施工した場合を想定して揮発性有機化合物類を測定することとした。

試験用試料として針葉樹4種（スギ、ヒノキ、ベイスギ、ホワイトウッド）、広葉樹2種（ミズナラ、レッドセラヤ）、木質材料5種（ラワン合板、ナラフローリング、複合フローリング、パーティクルボード、MDF）を選定した。

試験方法はISO、CEN及びJIS原案（ISO/TC146 SC6国内委員会）で推奨されているステンレスモールドチャンバーを用いて揮発性有機化合物類やアルデヒド類を捕集し、アルデヒド類は高速液体クロマトグラフ、揮発性有機化合物類はGC/MASを用いて測定を行った。

その結果、木材からはセスキテルペンを主体とするテルペン類が検出され、ミズナラでは酢酸、酢酸エチル、エチルアルコールなどが検出された。また、ガス捕集用吸着剤の種類により捕集される揮発性有機化合物の種類が異なることが明らかとなり、定量分析を行うためには、発生する化合物を最も効率的に捕集できる吸着剤を選定することが必要であることが明らかとなった。

キーワード

揮発性有機化合物（VOC）、アルデヒド類、シックハウス症候群、ステンレス製ステンレスモールドチャンバー、液体クロマト、GC/MAS、木材、木質材料、床用接着剤

4. 実施内容

4. 1 文献調査

4.1.1 海外の状況

化学物質発生及びその測定方法や室内空気のガイドラインに関して I S O、A S T M、E C N及びWHOの文献を調査した。文献資料などは主に壁装材料協会が調査収集したものであり、このうち本委員会で収集した文献及び抄訳を行ったものも含めて以下にそのリストを示す。

1) A S T M関係

(1)ASTM-E1333-96

Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber, 1996

(2)ASTM-D6007-96

Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber, 1996

(3)ASTM-D5116-97 (抄訳あり)

Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products, 1990

(4)ASTM-D 3614-97

Guide for Laboratories engaged in sampling and Analysis of atmospheres and emissions

(5)ASTM-D 3960-98

Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound(TVOC) Content or Paints and Related Coatings

(6)ASTM-D 6330-98

Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound(Excluding Formaldehyde) Emission from Wood-Based Panels Using Small Environmental Chambers Under Defined Test Conditions

(7)ASTM-D 6196-97

Standard Practice for Selection of Sorbents and Pumped Sampling/ Thermal Desorption Analysis Procedure for Volatile Organic Compounds in Air

(8)ASTM-D 5466-95

Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres(Canister Sampling Methodology)

(9)ASTM-D 5197-97

Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air(Active Sampling Methodology)

(10)ASTM-D 411-92

Test Method for Trace Quantities of Carbonyl Compounds with 2,4-Dinitrophenylhydrazine

2) ISO関係

(1) ISO/554-1976

Standard atmospheres for conditioning and/or testing-Specifications

(2) ISO/186-1994

Paper and board-Sampling to determine average quality

(3) ISO/187-1990

Paper and board and pulps-Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples

(4) ISO/DIS 16000-1

Indoor air-Part1:General aspect of sampling strategy

(5) ISO/DIS 16000-2

Indoor air-Part2:Sampling strategy for formaldehyde

(6) ISO/DIS 16000-3

Indoor air-Part3:Detemination of formaldehyde and other carbonyl compounds-Active sampling method

(7) ISO/DIS 16000-4

Indoor air-Part4:Detemination of formaldehyde-Diffusive sampling method

(8) ISO/DIS 16000-6

Indoor air-Part6:Detemination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA, thermal desorption and gas-chromatography MSD/FID

(9) ISO/DIS 16017-1 (抄訳あり)

Indoor, ambient and workplace air-sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography Part1:Pumped sampling

(10) ISO/DIS 16017-2 (抄訳あり)

Indoor, ambient and workplace air-sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography Part2:Diffusive sampling

3) EN関係

(1) EN/120-1992

Wood-based panels-Detemination of formaldehyde content-extraction method called the Parforator method

(2) EN/717-1 1999

Wood-based panels-Detemination of formaldehyde release Part1:Formaldehyde emission by the chamber method

(3) EN/717-2 1995

Wood-based panels-Detemination of formaldehyde release

- Part2:Formaldehyde release by the gas analysis method
- (4)EN/717-3 1996
Wood-based panels—Detemination of formaldehyde release
- Part3:Formaldehyde release by the flask method
- (5)EN/326-1 1994
Wood-based panels—Sampling and cutting of test pieces and expression of test results
- (6)EN/326-3 1998
Wood-based panels—Sampling, cutting and inspection
- Part3:Inspection of a sonsignment of panels
- (7)ENV 13419-1 1998
Building products—Determination of the emission of volatile organic compound—Part1:Emission test chamber method
- (8)ENV 13419-2 1999
Building products—Determination of the emission of volatile organic compound—Part2:Emission test cell method
- (9)ENV 13419-3 1999
Building products—Determination of the emission of volatile organic compound—Part3:Procedure for sampling, storage of samples and preparation of test specimens
- 4) E C A, Indoor Air Quality & Its Impact on Man
- (1)Report No.2, 1989
Guideline for the determination of steady state concentration in test chamber(FORMALDEHYDE EMISSION FROM WOOD BASED MATERIALS)
- (2)Report No.4, 1989
Sick Building Syndorome A Practical Guide
- (3)Report No.6, 1989
Strategy for Sampling Chemical Substances in Indoor Air
- (4)Report No.7, 1990
Indoor Air Pollution by Formaldehyde in European Countries
- (5)Report No.8, 1991
Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers
- (6)Report No.10, 1991
Effects of Indoor Air Pollution on Human Health
- (7)Report No.11, 1992
Guidelines for Ventilation Requirements in Buildings
- (8)Report No.13, 1993
Determination of VOCs emitted from indoor materials and products

(Interlaboratory comparison of small chamber measurements)

(9) Report No.14, 1994

Sampling Strategy for volatile organic compounds(VOC) in indoor air

(10) Report No.16, 1995

Determination of VOCs emitted from indoor materials and products

(Second interlaboratory comparison of small chamber measurements)

(11) Report No.19, 1997

Total Volatile Organic Compounds(TVOC) in Indoor Air Quality
Investigations

5) WHO関係

(1) WHO, 2001

Guideline for Air Quality

(2) WHO, 1987

Indoor air quality:organic pollutants

(3) WHO, 1982

Indoor air pollutants:exposure and health effects

(4) WHO, 1987

Air Quality Guidelines for Europe

(5) WHO regional office for Europe, 2000

The right to healthy indoor air

上記の収集した文献の内ゴシック体のものは当センターにおいて収集したものである。それ以外の文献については壁装材料協会(〒107-0052東京都港区赤坂4-9-25、新東洋赤坂ビル5階、TEL:03-3403-5301)において収集されている。

4.1.2 抄訳文献の概要

- 1) ASTM-D5116-97:Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products
- 2) ISO/DIS 16017-1:Indoor, ambient and workplace air—sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography Part1:Pumped sampling
- 3) ISO/DIS 16017-2:Indoor, ambient and workplace air—sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption /capillary gas chromatography Part2:Diffusive sampling
- 4) Report No.19, 1997:Total Volatile Organic Compounds(TVOC) in Indoor Air Quality Investigations
- 5) Regulating indoor air by Seifert, g., Federal Republic of Germany(1990), Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate

1) ASTM D 5116-97

室内材料・製品から放散する有機化合物の小規模環境試験室による測定指針 Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determination of Organic Emission From Indoor Materials/Products

大項目 目次

1. 適用範囲	7. 実験計画
2. 引用文献	8. 試験手順
3. 用語	9. データの解析
4. 意義と用途	10. 品質保証/品質確保 (QA/QC)
5. 設備と装置	11. 試験結果の報告
6. 試料採取と分析	12. キーワード
	Appendix

適用範囲

小規模環境試験室(スモールチャンバー)を利用して、室内材料及び製品から放散する有機物を特色づけるための装置、試験操作、データの解析法の指針である。各種の変法や変更が行われていて、関係ある団体でやり方の違いが続いているため、室内材料から放散する有機物(VOC)を定量する場合の適当な装置やテクニックを指針として示した。

スモールチャンバーは、一般に大きなものはカーペット程度までで、家具のようなものには適用できない。また、燃焼器具(石油ヒーターのようなもの)や燃焼を伴うものにも適用できない。有機溶剤を多く含む材料(塗料、ワックスなど)を塗る作業の部分的な放散挙動の測定には利用できるが、塗布作業時の評価には適用できない。

木質材料から放散するホルムアルデヒドの定量には大規模環境試験室法(ラージチャンバー法)がよく研究され、広く利用されている(ASTM-E 1333を参照)。

ASTMの指針として、特別の方法を規定しているものではなく、評価や標準化が行えるように、多種の方法から利用者が注意すべき事項を喚起したものである。

設備と装置

a) 環境試験室(スモールチャンバー)：容積は数リットル～5m³程度(5m³を超えると大形とされ、家具のような組み立てた完成品の試験や、作業の評価を行う。)。表面は試験対象とする化合物を吸着せず、不活性で、平滑でなければならない。製造に当たっては充てん剤、接着剤を使用してはならない。電気研磨したステンレススチール及びガラスが一般的な材料である。チャンバーには密閉できるドアを付ける。シール材は非吸着性のものでなければならない。空気を取り入れ口と排出口、温度及び湿度センサー用の穴などが付いていなければならない。排出空気を採取するのでなければ、空気採取用の穴も必要である。

b) 清浄空気発生装置：清浄な空気をチャンバーに送り込む装置。典型的な装置はオイルレスコンプレッサーを使用し、周辺空気を脱湿及び微量の有機物を除去して得る。他の方法は外気又は研究室内の空気を木炭フィルターにかける。供給空気量はあらかじめ計算しておく。

c) サンプル装置：サンプルはガスシリンジ、GCサンプルリグ、真空筒などに吸い込むか、ポンプを使用して吸着剤カートリッジに捕集する。適切なサンプル捕集法を選択するには、対象とする化合物の沸点、極性、対象物質の濃度範囲、捕集する空気中の水分など

の因子が関係する。単一の条件で対象とする物質すべてに適するというような条件はない。サンプル吸着剤（又は吸着剤の組み合わせ）は捕集する化合物によって決まる。

d) 捕集サンプルの脱着と濃縮：吸着剤カートリッジに捕集されたVOCは熱脱着する。熱脱着した気体はpurge and trap concentratorの濃縮カラムに送り、更にこれをGCカラムに送る。溶剤抽出し、液体でGCカラムに注入する場合もある。

分析機器

GC(ガスクロマトグラフ)は最も一般的で、GCには有機物を分離するために各種のカラムが用意されている。検出器としては、質量分析機(MS、mass spectrometer)が最も用途が広い。

GCで分析困難な化合物もある。そのような化合物は低分子量のアルデヒド類で、他の機器分析が必要である（例えば高速液体クロマトグラフ、化学的な比色定量法）。

試験手順

放散成分の確認：製品に関する情報収集、予備試験としてのHeadspace analysis等によって確認する。塗料のような液体製品は、その成分表から放散する可能性のある多種類のVOCsに関する情報が得られる。

分析対象物質の決定：研究目的に基づき、この後のチャンバー試験ではHeadspace analysisで検出されたVOCsのうちのある化合物のみを分析対象とすることがある。この選択の基準はGCで主なピークを示したものの、発がん物質とされているもの、毒物、刺激性物質、臭閾値が小さいものなどである。

チャンバー試験：チャンバー試験には準備段階と試験段階がある。準備段階では環境条件、材料の設置法、コンディショニング期間、サンプリング法、分析法などを決める。試験段階では環境条件の制御・記録システム、サンプルの捕集・濃縮法、分析法の決定などがある。この段階ではGC/MSによるHeadspace analysisの結果から、分析カラム及び検出器の選択、サンプル吸着媒、適当な内部標準物質も決めなくてはならない。

データの解析

放散係数(emission factor、EF)の算出：チャンバー試験で得られた結果を解析して放散係数を算出する。放散速度を示す場合、二つの専門用語が使用される。一つは放散係数(emission factor、EF)、他は放散速度(emission rate、ER)で、その関係は次式のとおり。

$$ER=A \times (EF) \quad \text{ここに、ER：放散速度 (mg/h) \quad A：発生源面積 (m}^2\text{)}$$

$$EF：放散係数 (mg/m^2 \cdot h)$$

放散係数(EF)の計算方法：チャンバー濃度が得られると、放散係数は次の4方法で算出できる。どの方法を使うかは発生源、データ量、サンプリング頻度などによる。

- (1) 各個のデータから計算
- (2) 濃度の時間経過曲線から計算
- (3) an explicit chamber modeを用いる計算
- (4) 高度技術(advanced techniques)を用いる計算

算出された放散係数は材料、製品からのVOC放散の予測に利用される。

室内、大気、職場空気—吸着管/熱脱着/キャピラリーガスクロマトグラフィー法
 による揮発性有機化合物のサンプリングと分析— 第1部 ポンプによるサンプリング
 Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic c
 ompounds
 by sorbent tube / thermal desorption / capillary gas chromatography—Part 1 : Pu
 mped sampling

大項目 目次

1. 適用範囲	9. 手順
2. 引用規格	10. 計算
3. 原理	11. 妨害物質
4. 試薬と材料	12. 精度と偏差
5. 装置	13. 貯蔵
6. サンプル管の調整	14. 報告
7. ポンプのキャリブレーション	15. 品質制御
8. サンプリング	Annex A~E

適用範囲

このISO 16017-1 (案) は、空気中の揮発性有機化合物 (以下VOCsと記す) のサンプリングと分析法の一般的な指針である¹⁾。大気、室内、職場の環境で応用でき、小規模試験室、実大試験室での材料からの放散についても応用できる。

この国際規格は広い範囲のVOCs、すなわち炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、グリコールエーテル類、ケトン類及びアルコール類に適している。これらのVOCsに対し、多数の吸着剤²⁾が推奨されている。各吸着剤は応用範囲が異なっている。極性の大きい化合物は一般に誘導体化が必要であり、沸点の非常に低い化合物は吸着剤に部分的に吸着されるだけで、定性的にしか評価できない。半揮発性の化合物は完全に吸着剤に留まるが、部分的にしか回収されない。この規格で試験できる化合物は表 (注: 複数の表) に示されている。この規格はこれらの表に示されていない化合物にも適用できるが、このような場合には同種か更に強力な吸着剤のバックアップ管を使用することを勧める。

この国際規格は空気中のVOCs濃度が各化合物について約 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^3$ の範囲で応用できる。利用できる上限は、使用される吸着剤の吸着容量、分析に使用するガスクロマトグラフ (GC) カラムと検出器の性能、分析機器の分離能力等によって決まる。吸着容量は空気のブレイクスルー量³⁾として測定される。利用できる下限は、検出器のノイズレベルと吸着管の分析対象物質・妨害物質のブランクレベルによって左右される。妨害物質は、

*1 ISO 16017-2 (案) 拡散法によるサンプリング」と対をなす。

*2 原文Annex D参照

*3ブレイクスルーとは吸着されないで出てくること。ブレイクスルー量はサンプリング時に超えてはならない最大の空気量として決定される。

よく調整されたTenax GR^{*1}、Carbopack/Carbotrap^{*1}タイプのような炭素系吸着剤、炭化分子篩、Spherocarb^{*1}のような純粋な木炭などはng(ナノグラム)以下であり、Tenax TA^{*1}はngレベル、Chromosorbs^{*1}、Porapaks^{*1}のような多孔質の高分子物質は5 ng~50 ngレベルである。感度は10 L(リットル)のサンプル空気を採取する場合、後のグループの吸着剤では0.5 μg/m³に抑えられる。それは固有のバックグラウンドが大きいからである。

ここで規定する方法は、低流量の個人用サンプリングポンプの場合と、長時間の平均値に重点のある場合の双方に対応できるものである。瞬間的な測定や濃度変化が短時間で変化するような場合には適用できない。

原理

サンプル空気の一定量を1本又は連結した複数の吸着管にポンプで引き込む。適応する吸着管は採取する化合物又は混合物によって選択する。適応する吸着管が選択されると、VOCsは吸着剤に留まり、空気流から分離される。吸着管に捕集されたVOCsは加熱によって脱着され、不活性なキャリアーガスによってGCに送り込まれる。GCにはキャピラリーカラムと炎イオン化検出器又は適当な検出器が装填されている。分析は吸着管にとおした液体又は気体によってキャリブレーションする。

キャリブレーショングラフの調製

ブランクレベルで補正した分析対象物質のピーク面積の対数(10を底とする対数)を縦軸に、溶液注入した標準吸着管、又は雰囲気注入した標準の分析対象物質の質量(mg)の対数(10を底とする対数)を横軸にプロットしたキャリブレーショングラフを調製する。

測定と計算

ポンプで既知体積の空気を吸引した吸着管(サンプル)とサンプルブランクを熱脱着とGCによって分析する。

該当するピークを測定し、キャリブレーショングラフから吸着サンプル中の分析対象物質の質量を読み取り、所与の式で空気中の濃度を算出する。

(本文にはキャリブレーションの方法、分析手順、計算法、精度と偏差等が詳細に述べられている。)

*1 いずれも市販吸着剤の商品名。原文のAnnex D参照

3) ISO/DIS 16017-2

室内、大気、職場空気—吸着管/熱脱着/キャピラリーガスクロマトグラフィー法
による揮発性有機化合物のサンプリングと分析— 第2部 拡散法によるサンプリング
Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic c
ompounds
by sorbent tube / thermal desorption / capillary gas chromatography—Part 2 : Di
ffusive sampling

大項目 目次

1. 適用範囲	8. 手順
2. 引用規格	9. 計算
3. 原理	10. 妨害物質
4. 試薬と材料	11. 精度と偏差
5. 装置	12. 報告
6. サンプル管の調整	13. 品質制御 (QC)
7. サンプリング	Annex A~D

適用範囲

このISO 16017-2 (案) は、空気中の揮発性有機化合物 (VOCs) の拡散法によるサンプリングと分析法の一般的な指針である^{*1}。大気、室内、職場の環境で応用可能である。

この国際規格は広い範囲のVOCsに適しており、ISO/DIS 16017-1 (ポンプによるサンプリング) で推奨されている多数の吸着剤が本法にも利用できる。

この国際規格は空気中のVOCs濃度が各化合物について、暴露時間が8時間の場合は約0.02mg/m³~100mg/m³の範囲で、暴露時間が4週間の場合は約0.3 μg/m³~300 μg/m³の範囲で応用できる。

原理

拡散型サンプリング器 (複数本の場合もある) を測定期間の間、空気に暴露する。サンプリングの割合 (rate) は標準雰囲気中における事前キャリブレーションで決定しておく。有機物の気体は拡散によって吸着剤に浸透し、吸着剤に捕集される。吸着管に捕集された気体は加熱によって脱着され、不活性なキャリアーガスによってGCに送り込まれる。GCにはキャピラリーカラムと炎イオン化検出器又は適当な検出器が装填されている。分析結果は吸着管にとおした液体又は気体によってキャリブレーションする。

サンプリング条件の影響の影響などに関する情報が付属書Dにある。付属書Dでは吸着速度が汚染物質の濃度レベル、非理想吸着剤に対する拡散サンプリング時間に依存すること

*1 「ISO 16017-1 (案) ポンプによるサンプリング」と対をなす。

が分かる。後の表に示されているように異なる数値の結果が得られている。拡散サンプラーに関する更に詳しい情報は、prEN 13528-1にある。

サンプリング

サンプリングすべき化合物（又は混合物）に適する吸着管（又は吸着管の組み合わせ）を選ぶ。適する吸着管の数例を後の表^{*1}に示す。

個人サンプリングのときは、吸着管は呼吸ゾーンに取り付けなければならない。固定した空間でのサンプリングのときは適切な場所を選ぶ。室内空気の場合はISO 16000-1による。大気の場合、場所の選択や不利益な環境条件からサンプルを保護するための注意事項は付属書D及び prEN 13528-3にある。

この国際規格で対象とするVOCsに対する暴露時間の推奨値は、作業場所のモニタリングでは8時間、大気及び室内空気のモニタリングでは4週間である。サンプリング期間を短縮することも可能である。作業場所のモニタリングで30分に短縮すること、大気及び室内空気のモニタリングで1週間に短縮することなどであるが、その場合には測定範囲がそれぞれ減少する。例えば4時間のサンプリングでは測定範囲は大略0.004mg/m³～200mg/m³となる。

（本文にはキャリブレーションの方法、分析手順、計算法、精度と偏差等が詳細に述べられている。）

吸着管に対する拡散吸着速度—大気及び室内空気に適用（原文Table 2b抜粋）

化合物	吸着剤	暴露時間	吸着速度（ ）内は標準偏差		測定数
			cm ³ /min	ng(μL/L) ⁻¹ ・min ⁻¹	
ベンゼン	Tenax TA	1週間	0.46	1.45	1
ベンゼン	Tenax TA	2週間	0.32 (0.01)	1.03 (0.04)	2
ベンゼン	Tenax TA	4週間	0.22 (0.03)	0.70 (0.09)	3
ベンゼン	Carbograph TD-1	1週間	0.67 (0.06)	2.14 (0.21)	2
ベンゼン	Carbograph TD-1	2週間	0.63 (0.07)	2.02 (0.22)	4
ベンゼン	Carbograph TD-1	4週間	0.58 (0.05)	1.85 (0.15)	4
ベンゼン	Chromosorb 106	1週間	0.48 (0.03)	1.52 (0.08)	2
ベンゼン	Chromosorb 106	2週間	0.47 (0.06)	1.47 (0.22)	5
ベンゼン	Chromosorb 106	4週間	0.40 (0.08)	1.28 (0.25)	4
トルエン	Tenax TA	2週間	0.32	1.22	1
トルエン	Tenax	4週間	0.27 (0.07)	1.03 (0.26)	2

*1全体は原文Annex B参照

4) 室内空気質に関する研究—総揮発性有機化合物 (TVOC)

【Total Volatile Organic Compound (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations】

欧州協同行動 (European Collaborative Action) (ECA-IAQ)

環境と生活の質 報告No.19(1997)

【Environment and Quality of Life, Report No.19(1997)】

大項目 目次

要約

1. 緒言

2. TVOC—分析法レビュー

3. TVOC—新しい定義の提案

4. VOCsと健康への影響：暴露と症状の関係

5. 指標としてTVOCの利用

6. 結論と勧告

7. 文献

Appendix 1~4

要約

この報告では室内空気中の揮発性有機化合物 (VOCs) が健康と快適性に及ぼす影響に関する文献をレビューしている。暴露の影響と健康への影響を予測するためにTVOC (揮発性有機化合物の総量) の概念を用いることの有利な点と不利な点を評価している。

文献に報告されているTVOC値は大抵比較できない。それはTVOCの定義が研究者によって異なるため、比較できるようにするためにはTVOCをはっきり定義しなければならない。ここでは特別な範囲のVOCsの中で、特定された個別化合物の測定濃度 (空气体積当たりの質量で表される濃度) を加算し、特定されない化合物はトルエンに換算して特定されたものに加えたものをTVOC値とする

多くの報告では非生産場所の室内環境のTVOC濃度は $1\text{mg}/\text{m}^3$ 未満で、 $25\text{mg}/\text{m}^3$ を超える例はほとんどない。この範囲を超えると知覚への影響が大きくなる。この知覚への影響は知覚刺激 (sensory irritation)、乾燥感 (dryness)、目・鼻・気道 (airways) 及び皮膚への弱い炎症性刺激 (inflammatory irritation) である。TVOC濃度が $25\text{mg}/\text{m}^3$ を超えると健康への別の影響が大きくなる。

制御された条件での人の暴露研究はほとんどなく、結果は不確かなものであり、疫学的研究の結果は一致していない。これらのことから、現在のところ、非生産場所の室内環境のVOCs質量濃度の和が人の知覚と関連があると結論づけることはできない。それ故、TVOC濃度が増加すると人への刺激は増すらしいけれども、現在のところは人の健康と快適性の観点からTVOCレベルの的確な指針値を出すことはできない。そして保護限界量も決定することはできない。

室内環境の汚染を減少させるために発生源を制限することは必要であるが、健康、快適性、エネルギー効率及び持続性の観点から、室内空気のVOC水準を「合理的に達成できる低い値に」(ALARA、*as low as reasonably achievable*) として推奨する必要がある。このようなALARA原則では、室内環境のTVOC濃度は、明白な理由がない限り今日の建物ストックで出会う代表的なレベルを超えないことが要求される。将来、特定のVOCsが他のVOCs

平均よりも人への影響が大きいことが分かる場合もある。このような場合、化合物個々に評価してそのような化合物のリストをつくる必要がある。

TVOC又は他のVOCs測定値は他にも多方面で応用できる。そのような例は材料の試験、建物の換気設計の不十分さの指標、空気を汚染させるような活動の特定などである。

TVOCの定義提案

定義の基礎となる事柄は以下の3点である。

- ①TVOC値に含まれる化合物の範囲を明確に定義しなければならない。
- ②TVOCは空気サンプル中のVOCsの総濃度をできるだけ正確に示すべきである。このことは空気サンプル中の化合物の含有割合を決定し、それぞれの応答係数を用いて量を決定しなければならない。
- ③TVOC値は、室内空気質の評価に対する有用性をできるだけ発揮できるように組み立てられなければならない。

TVOC測定手順提案

上記のような定義に基づき、TVOC値の測定法として次の手順を勧める。

- 1) サンプリングにはTenax TA（訳注：市販品で、VOC吸着剤を充填した吸着管）を使用する。他の吸着剤でも保持・流出挙動（retention and elution performance）がTenax TAと同一又はより良いものであることが確認できれば使用できる。
- 2) 捕集したVOCsを吸着剤からGCカラムに移すには熱脱着を利用する。
- 3) クロマトグラム上で、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンの中に現れた化合物を検討の対象とする。
- 4) 個々の応答係数に基づき、できるだけ多種類のVOCs、少なくとも特に注意すべきとされている既知のVOCsリストに含まれているもの、及びピークの高いもの10化合物を定量する。
- 5) 特定できない化合物濃度の合計をトルエンの応答係数を用いて決定する。
- 6) 合計量（④+⑤）がTVOC濃度又はTVOC値と定義されるものである。

TVOC値が上記の手順で定量されても、室内空気中のすべての有機化合物が含まれているわけではないことを承知しておく必要がある。TVOC値には反映されていないが、IAQ（室内空気質）に高度に関連する有機汚染物質がある。それらは低分子量のアルデヒド類であり、ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）法で別に測定する。

（TVOCの指針値として、本書に収録してあるSeifert, B. (1990)の提案値を紹介している。）

5) 室内空気の規制 (Regulating indoor air) ^{*1,*2}

by Seifert, B., Federal Republic of Germany (1990)

室内空気質及び気候に関する第5回国際会議議事録 第5巻

【Walkinshaw, D. S. (ed.) : Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Toronto, Canada, July 29 - August 3, Vol. 5, pp. 35-49 (1990)】

大項目 目次

1. はじめに	4. 規制のコスト
2. 規制の必要性	5. 結論
3. 受け入れ可能な室内空気質達成の可能性	文献

規制の必要性

空気汚染物質を減少させることは環境の質に関わる事項である。多くの国には空気汚染物質の屋外空気への放散を規制する法律 (regulation) があり、それには大気質の基準が含まれているが、実際の規格は科学的な知識と政治的な意思に基づく妥協の産物である。

屋外環境や作業場とは対照的に、室内環境は単一の行政機関の管轄下ではなく、どの国にも室内空気質に関する特別の法律はない。いくつかの国には健康的な環境-健康的な室内環境-のために個人の権利を保障することを目的とする一般的な法律 (general legislation) がある。それらは普通、殺虫剤制限、危険な薬品、消費財の安全性、家庭用品の安全性、エネルギー管理などの領域に適用される特別な法律 (specific laws) のバックグラウンドであるに過ぎない。

はっきり規定された責任の所在がない中で、規制は簡単には確立できない。その結果、私的な訴訟が環境問題に起因する被害に対する重要な防衛手段となっている。しかし、そのような場合、科学的な事実が裁判官の手にゆだねられることになる。それ故、その判断から出されるであろう判決の独断的な性格を排除することは、環境分野での規制の確立に最も重要なことのひとつである。

室内空気質の指針値設定

多くの国では屋外 (大気) 汚染物質の規格を作っている。しかし、世界的には室内空気汚染物質の規格はない。指針値 (guideline value) は指針を示すもので、規格より弱く、拘束力の少ないものである。異なる国によっても受け入れられそうなものでもある。

指針値はWHO (世界保健機構) が指摘しているように、「空気汚染物質をそれ以下の濃度と暴露時間で吸入した場合、健康に対して害になる影響は出ないであろう」。しかし、そ

*1 「regulate」という語は、「決められた方法で調節する」という意味で、「法律で制限する」意味ではない。

*2 (訳注) ここで提案されたTVOC指針値は、ECA-IAQ Rept No.19(1997)等、多くの文献で引用されている。

の性格としてシャープなボーダーラインを定義しているものではなく、指針値に従ったとしても「その値以下のレベルにおいて絶対に影響が出ないということを保証するものではない」。いくつかの国では建物内の平均濃度として複数の指針値をセットで示している。すなわち、即刻改善処置をとらなければならない濃度と、将来の住宅に対する予防目的の濃度である。

現在までに公表されている指針値は、個々の物質について直接・間接の健康への影響に関する知識に基づいて設定されてきた。このような物質ごとの検討ではなく、VOC混合物の場合には相互作用を考慮に入れることが重要である。先駆的研究によって、TVOC（総揮発性有機化合物）でシックビルディング症候群のような問題の発端となるような濃度レベルを定義づけることは可能であるが、このTVOCの定義が研究者によって異なるので、指針値を設定しても異議を残すことになる。それ故、TVOCの定義を次のように提案する。

- (1) TVOCは個々のVOCをガスクロマトグラフ（GC）法で分離・定量したものの合計を意味する。
- (2) 合計を求めるに当たっては、各VOCを次表の化学的分類のいずれか一つに分類し、測定された濃度によってランクづけする。
- (3) 各分類の最初の10種のVOC濃度を合計する。

このように定義することによって、TVOCの目標指針値（target guideline）を設定することが可能になり、その値として次表を提案する。この表はVOCの異なる分類間でいくらの寄与が許されるかを示したものであり、オフィス、学校、幼稚園などの私的空間を除く非生産性室内環境で、人がいない状態に適用できるものである。

この提案目標値は毒物学的な検討によるものではなく、著者の最良の判断によるものである。この判断はVOCに関する文献に見られる濃度レベルに関する現在の知識を参酌し、達成可能なレベルを反映させたものである。

室内空気TVOCの提案目標指針値（原文の表4）

VOCの化学的分類	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
アルカン類（脂肪族炭化水素類）	100
芳香族炭化水素類	50
テルペン類	30
ハロカーボン類（ハロゲン化炭化水素類）	30
エステル類	20
アルデヒド・ケトン類（ホルムアルデヒドを除く）	20
その他	50
-----	-----
目標とする指針値（VOCの合計）	300

注：個々の化合物濃度は、それが属する化学的分類の濃度の50%を超えないこと、また、TVOC濃度の10%を超えないこと。

4. 2 木質建材から放散される揮発性物質に関する既往の研究成果及びそれらの健康等に及ぼす影響について

1. 木質建材から放散される揮発性物質について

木材そのものから放散される揮発性有機化合物の直接的な測定例は散見される程度であり、木質系材料が使用されている居住空間における実際の調査結果や各種建材や無垢の木材から放散される揮発性物質の測定例、また木材から採取された精油から放散される揮発性物質の測定例が数例あるのみである。以下に最近の研究例について概説する。

1) 居住環境中の揮発性有機化合物の調査結果¹⁾

実際の居住環境下における調査結果としては、旧厚生省生活衛生局主導の調査結果がある。全国の地方自治体所属の衛生研究所等の協力のもと、平成9 10年度の2年間に計385家屋について新築、中古別の調査を行っている。測定対象物質として、45種類を選定し、室内、室外濃度をそれぞれ測定し、さらに個人暴露濃度の関係も明らかにしている。検出された化学物質は全体的に室内の方が室外に比べ高いレベルにあり、特に平均値が高かった物質はp-ジクロロベンゼン(平均値 123.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、トルエン(平均値 98.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)等であった。トルエン等については WHO 空気質ガイドライン値を超える事例が認められている。個人暴露濃度については、全体的に、室内濃度と高い相関関係を示し、室内暴露が個人暴露量に大きく寄与していることが明らかにされている。新築住宅と中古住宅を比較すると、トルエンの室内濃度平均値が、中古住宅の平均値 47.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して、新築住宅では平均値 303.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示すなど、一部の物質で高い傾向を示すこと、建材の材質別、暖房器具の種類別などで一部の室内濃度や個人暴露濃度に差が認められたことなどが報告されている。

2) 建材による室内空気汚染物質について²⁾

一般に広く用いられている建材(木材:3種、合板、畳:4種、壁紙、床材、断熱材、接着剤:2種、塗料:12種、防腐剤)から放散する揮発性物質について測定した例がある(表4. 2-1)。検出された主な揮発性物質としては、木材からは α -ピネン等、畳からはジメチルジサルファイド等、壁紙からはメチルイソブチルケトン等、床材(ビニール製)からはリン酸トリブチル等、断熱材からはフロン11やジクロロメタン等、木工用接着剤からは酢酸ビニル等、金属コンクリート用接着剤からは酢酸エチルやメチルエチルケトン等、また木材防腐剤(クレオソート)からはメチルナフタリン、キノリン、インドール等が検出されている。その他、新築木造住宅における空気質の調査結果として、入居前ではトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族化合物とn-デカン、n-ウンデカンなどの脂肪族炭化水素が多いことを報告している。

3) 木材及び精油から発生する揮発性成分について³⁾

7種類(ヒノキ科4種、マツ科2種、スギ科1種)の木材及び精油(熱水蒸留物、超臨界二酸化炭素抽出物)から放散する揮発性物質について測定した結果がまとめられている。20℃、65%RHの恒温恒湿室にてコンディショニング後の低沸点成分の測定では主要な物質として α -ピネン、カンフェン、 β -ピネン、サビネン、 Δ -3-カレン、ミルセン、 α -フェランドレン、 γ -テルピネン等のモノテルペン類、2種のセスキテルペン類が検出され、これらの物質の中

で検討した樹種間に共通して割合の高い物質は、 α -ピネン、 β -ピネンであることを報告している。同じ樹種における精油分の測定では、木材の測定結果と比べ、検出された物質の種類が少ないことが特徴であることも報告している。

4) 無垢の木材から放出する揮発性成分について⁴⁾

ASTM あるいは ISO に採用されているチャンバー法による測定例ではないが、花の香りや食品等から放散される揮発性物質の測定に用いられているテナックス捕集装置による測定例があり、参考になる。以下に国産材(スギ、ヒノキ、ヒノキアスナロ)の測定例を紹介する。

①スギ材から放散する揮発性成分の測定例⁴⁾

スギ材の分析結果を図4. 2-1に示した。スギ材から放散する揮発性物質としては δ -Cadinene, α -Muuroolene, Thujopsene, γ -Cadinene, Calamenene 等セスキテルペン類が存在割合の高い物質として検出された。スギ材のやや酸味を帯びた甘い香りは、これらの物質で構成されていると考えられる。

②ヒノキ材から放出する揮発性成分の測定例⁴⁾

ヒノキ材の分析結果を図4. 2-2に示した。柱材やお風呂などにヒノキは使用されることが多い。木材で作られた風呂に入ると疲れがとれ、気分さわやかになるといわれるが、これは温かいお湯で血液の循環が良くなるだけでなく、木材の香りが脳を刺激して気分をリラックスさせている効果に基づいているようである。浴室のような環境とは一般に湿度の高い状態であり、柱材などは比較的乾燥した環境下で使用される。そこで同じヒノキ材ではあるが、実験的に材料の湿度を7.3%(乾燥)と74%(湿潤)の各状態のものを作成し、それらから放散する揮発性物質を測定した。その結果、両者の構成成分比が異なることがわかった。この結果は、同じヒノキ材でも材料の湿度が異なると放出する揮発性成分の組成が異なることを意味しており、木材から放出する揮発性成分を評価する上で材料条件等が重要になることを示唆している。乾燥状態の材から放散する揮発性成分の中で相対割合の高い物質としては δ -Cadinene, γ -Cadinene, α -Muuroolene, γ -Muuroolene, δ -Elemene, α -Pinene 等が検出され、セスキテルペン類の割合が多いことがわかる。一方、湿潤状態の材から放散される揮発性物質の中で相対割合の高い物質としては δ -Elemene, Bornyl Ac, γ -Cadinene, Limonene, δ -Cadinene, α -Muuroolene, Terpinen-4-ol, *p*-Cymene, α -Pinene 等が検出され、乾燥状態の材に比べ、モノテルペン類の割合が多いことがわかる(図4. 2-3)。モノテルペン類は、一般的に沸点の低い(揮発性の高い)物質が多いことを考慮すると、湿潤状態で使用されるヒノキ材の香りは揮発性の高い「フレッシュな」香りであり、乾燥した状態で使用されるヒノキ材の香りは「おちついた」香りと表現できる。

③ヒノキアスナロ材から放散する揮発性成分の測定例⁴⁾

アテ(ヒノキアスナロ)材の分析結果を図4. 2-4に示した。アテは石川県能登地方を中心に生育している品種で、生物学的には青森ヒバ(ヒノキアスナロ)と同種であるとされている。その林業品種として4種類の材について検討したところ、主要な揮発性物質としてThujopsene, Terpinolene, Camphene, γ -Terpinene 等が検出された。特に、Thujopsene は揮発性成分の相対割合が50-80%と半分以上を占めており、ヒノキアスナロ材から放出する揮

発性成分の主要物質であると考えられる。さて、独特なヒノキアスナロ材の香りに大きく寄与する特徴的な香気成分はどのような物質であろうか。Thujopsene のような相対割合の高い物質が香りへの寄与率も高いのだろうか。そこで特徴的な香り物質を検索することにした。それらの検索方法として匂い嗅ぎガスクロマトグラフィー(GC-olfactometry)が有効である。GC による化学的なデータに加え、GC カラムの出口でそれぞれの溶出成分の匂い嗅ぎ試験(sniffing test)によって、物質の匂いが官能的に判定できる。この方法によりヒノキアスナロ材の特徴的な香り成分を見つけだすことができる。さらに、香気成分試料を累乗倍希釈していき、匂いが知覚できなくなるまで、順次匂い嗅ぎ試験をくり返していくことにより、個々の成分の特徴的な香りへの貢献度(FD factor: Flavour Dilution factor)が決定できる。以上のような手法により得られたヒノキアスナロ材の香気成分分析結果を図4. 2-5に示した。FD factor を縦軸にとったクロマトグラムを FD クロマトグラムと呼んでいる。成分分析結果から、Thujopsene の相対割合が最も高いことがわかるが、FD クロマトグラムでは FD factor が 2 と低い。つまり、割合は多いのだが、香りとしては非常に弱いことを意味している。FD factor の高い物質は、Cuparene, δ -Cadinol 等であり、それらの相対割合は非常に少ない。この結果は、ヒノキアスナロ材の香りの特徴を示す物質が上記のような微量なセスキテルペン類であることを示唆している。この例は、揮発性物質の組成として割合が高くても、香りとしては殆ど感じない物質が存在し、それらが仮に人体に影響があった場合、人間の嗅覚では存在が判定しづらいことになり、知らない間に暴露された化学物質により影響を被ることになる。化学物質が引き起こす問題を考える上で、厄介でかつ重要な点である。

以上の結果から代表的な国産材から放散される揮発性物質の特徴としては、テルペン類(モノテルペン、セスキテルペン類)が主体であること、樹種によりその種類と割合が異なっていることなどが考えられる。

2. 木質建材から放散される揮発性物質の人等に及ぼす影響について

香りの人等に及ぼす影響については、大学医学部、香料会社を中心に研究例が豊富にある。その中で、木材及び森林の香りに関連した研究例をあげると、微弱な香りの人体へ及ぼす影響について脳波や瞳孔反応を指標に測定したもの、フリッカーテスト、血流、脈波、血圧等を測定したもの、皮膚電位、事象関連電位、誘発脳波、CNV(随伴性陰性変動)、キセノンを用いた脳内血流量の測定、ポジトロン放出核群の測定などを行ったものなどあげられる⁵⁻¹¹⁾。それらの測定の効果、沈静効果、リフレッシュ効果、覚醒効果等が確認されている。例えばスギ、ヒノキ、ヒノキアスナロ(青森ヒバ)の揮発性物質の CNV 測定の結果からは、いずれの材にも顕著な鎮静作用が認められている(図4. 2-6)。以上の結果は、人へのよい影響といった観点の研究例であるが、化学物質が原因でおこる悪い影響については、検討された例は少なく、揮発性物質が引き起こす有害性に関する研究が待たれている。特に揮発性物質の雰囲気中における濃度と人への影響の関係は今後の対策を講じる上で重要な課題であると考えられる。参考までにヒノキやトドマツの葉の揮発性物質のハツカネズミの運動量に対する影響を調べた研究を紹介する。谷田貝らは森林大気中のテルペン濃度に最も近い濃度(トドマツ葉油で 0.08ppm、ヒノキ葉油で 0.003ppm)でハツカネズミが最大の運動量を示すことを見出し¹²⁾、この結果と一般に森林内のテルペン濃度が 10^{-3} 5×10^{-2} ppm 程度であるという研究結果から¹³⁾、マウスは森林内のテルペン濃度領域で最も活発になり、揮発性物質がその有効性を発揮するためには、最適濃度というものが重要であると結論づけ

ている¹³⁾。

3. 木質建材から放散される揮発性物質が微生物や害虫に及ぼす影響について

木質建材から放散される揮発性物質が人の健康等に害を及ぼす微生物や害虫に対して抗菌性や防虫性等の生物活性を調べた研究例がある。各種木材由来の香気成分(精油)による衛生害虫(ゴキブリ、ダニ、かび、しろあり、蚊)等に対する効果が検討された例が多くあり¹⁴⁾、さらにそれらの実用化に向けた試みとして林野庁主催の技術研究組合において木材の精油類によるダニやかびに対する忌避効果等が調べられ、商品化にむけた実用的な研究が行われている。特にヒノキ材油からは強力な殺ダニ成分が見い出されており、それらの応用例として、畳表への利用やカーペットへの利用などが提案されている^{15,16)}。その他、木材から得られる抗菌性物質を建材等へ混入する技術を駆使し、合板等の開発を目指した研究例もある¹⁷⁾。

4. 木質建材から放散される揮発性物質の消臭効果について

木質建材から放散される揮発性物質による悪臭成分の消臭効果が検討されている。

代表的な悪臭成分(アンモニア、二硫化炭素、二酸化窒素、酢酸)に対する消臭効果が調べられ、ヒノキやヒバ等の精油に顕著な消臭効果が認められている¹⁸⁾。また、同様にしてホルムアルデヒドに対する消臭効果も調べられており、材油より葉油の方が消臭効果が高い傾向にあり、特にスギ葉油、トドマツ葉油等に顕著な効果が認められることが判明している¹⁹⁾。

表4. 2-1 建材中揮発性有機成分の測定結果

() 含有量 単位 : mg/g(No. 1~13) mg/mL(No.14~26)

No.	試料	品 種	成 分 及 び 含 有 量
1	木、材	杉	α -ピネン(0.003)、 β -ピネン(0.00009)、リモネン(0.00037)
2		檜	α -ピネン(0.73)、 β -ピネン(0.011)、リモネン(0.0072)
3		ラワン	α -ピネン(0.011)、 β -ピネン(0.00012)
4	合板	ラワン	α -ピネン(0.0012)、ホルムアルデヒド(0.002)
5	畳	表	ジメチルジサルファイド、カブロンアルデヒド
6		わら床	粒状ナフタリン
7		防虫シート	フェニトロチオン(1.6)
8		防虫シート	フェンチオン(2.4)
9	壁紙	ビニール	メチルイソブチルケトン(0.6)
10	床材	ビニール	リン酸トリブチル(0.02)
11	断熱材	ウレタンフォーム	フロン11(20)、ジクロロメタン(1.6)
12	接着剤	木工用	酢酸メチル(0.14)、酢酸ビニール(0.28)
13		金属コンクリート用	アセトン、メチルエチルケトン(87)、酢酸エチル(420)
14	塗料	ベイント 油性	n-ヘキサン(1.6)、トルエン(2.6)、n-オクタン(2.9)、n-ノナン(25)、n-デカン(53)、n-ウンデカン(67)、n-ドデカン(3.1)、n-トリデカン(0.5)、エチルベンゼン(15)、m, p-キシレン(26)、o-キシレン(14)、m, p-エチルトルエン(37)、1,2,4-トリメチルベンゼン(50)、m, p-ジエチルベンゼン(10)
15		うすめ液 油性ベイント用	トルエン(1.0)、m, p-キシレン(7.1)、o-キシレン(9.5)、m, p-エチルトルエン(79)、1,2,4-トリメチルベンゼン(105)、n-ノナン(28)、n-デカン(134)、n-ウンデカン(99)、n-ドデカン(0.18)
16		ベイント水性	エチレングリコール(32)、ベンジルアルコール(22)
17		ベイント水性	1-メトキシ-2-プロパノール(18)、ベンジルアルコール(6.8)
18		ラッカー 油性	酢酸エチル(49)、n-ブタノール(4.4)、メチルイソブチルケトン(41)、トルエン(180)、酢酸ブチル(80)、エチルベンゼン(40)、m, p-キシレン(70)、o-キシレン(30)、n-デカン(1.7)、2-n-ブトキシエタノール(20)
19		ラッカー 油性	iso-プロピルアルコール(29)、酢酸エチル(94)、トルエン(570)、エチルベンゼン(4.9)、m, p-キシレン(10)、o-キシレン(5.0)、2-n-ブトキシエタノール(110)、メチルイソブチルケトン(55)
20		ラッカー 油性木部用	iso-プロピルアルコール(59)、酢酸エチル(68)、酢酸ブチル(80)、トルエン(300)、エチルベンゼン(14)、m, p-キシレン(50)、o-キシレン(10)、2-n-ブトキシエタノール(47)
21		うすめ液 油性ラッカー用	酢酸エチル(69)、iso-ブチルアルコール(180)、トルエン(640)、酢酸ブチル(4.1)、エチルベンゼン(1.2)、m, p-キシレン(12)、o-キシレン(1.2)、2-n-ブトキシエタノール(83)
22		油性ニス	n-ヘキサン(0.14)、酢酸エチル(0.21)、n-ヘプタン(0.15)、n-オクタン(1.6)、n-ノナン(14)、n-デカン(56)、n-ウンデカン(37)、n-ドデカン(1.1)、ベンゼン(1.2)、トルエン(2.4)、m, p-キシレン(25)、エチルベンゼン(35)、o-キシレン(12)、p-エチルトルエン(43)、o-エチルトルエン(20)、1,3,5-トリメチルベンゼン(23)、1,2,4-トリメチルベンゼン(41)、1,2,3-トリメチルベンゼン(27)、p-ジエチルベンゼン(17)
23		水性ニス	1-メトキシ-2-プロパノール(37)、ベンジルアルコール(3.1)
24		うすめ液(水性ニス用)	エタノール(780)、iso-プロピルアルコール(150)
25	ワックス	n-オクタン(1.2)、n-ノナン(10)、n-デカン(33)、n-ウンデカン(13)、n-ドデカン(1.1)、n-トリデカン(0.1)、m, p-エチルトルエン(4.8)、1,2,4-トリメチルベンゼン(15)	
26	防腐剤	クレオソート	1,1,1-トリクロロエタン(64)、トリクロロエチレン(9.0)、テトラクロロエチレン(2.9)、トルエン(1.9)、エチルベンゼン(0.6)、m, p-キシレン(2.2)、o-キシレン(0.9)、1,2,4-トリメチルベンゼン(3.5)、n-ノナン(2.4)、n-デカン(7.1)、n-ウンデカン(11)、ナフタリン(19)、キノリン(4.5)、インドール(19)、メチルナフタリン(77)、ジメチルナフタリン(52)、ピフェニル(25)、アセナフテン(23)、ジベンゾフラン(27)、フルオレン(19)

出典:花井義道、陳 永紅、中西準子:横浜国大環境研紀要、22、1-10(1996)

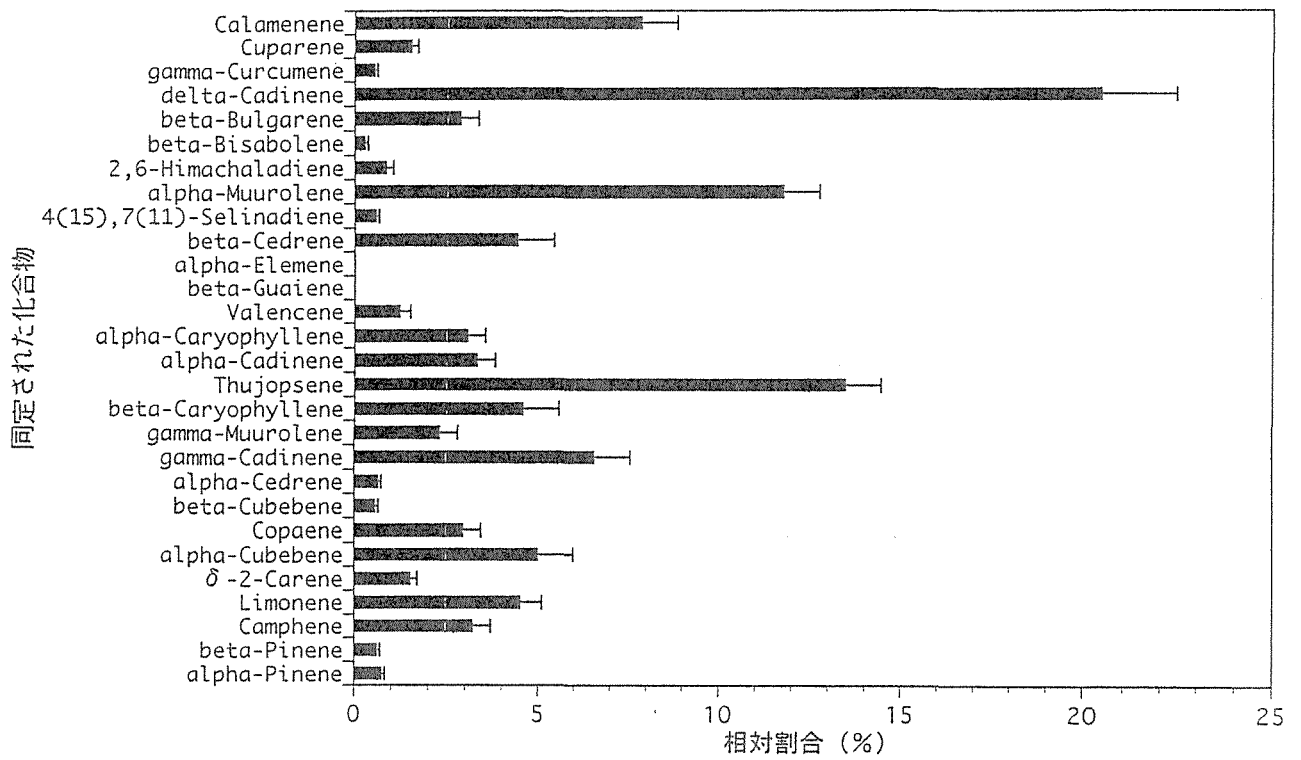


図4. 2-1 スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)材から放散する揮発性物質。
 注：誤差線は標準誤差を示す (N=5).
 テナックス捕集装置を使用

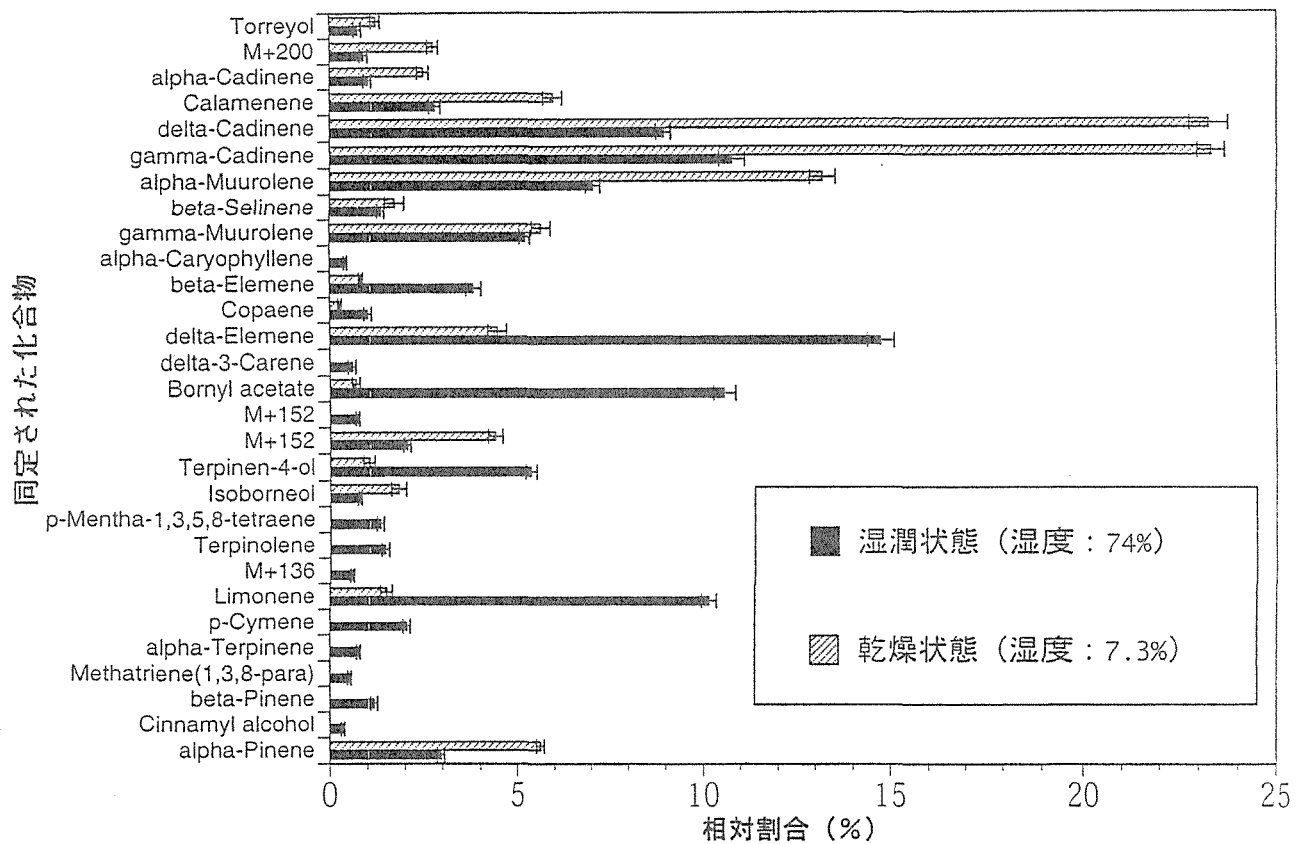


図4. 2-2 ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.)材から放散する揮発性物質。
 注：誤差線は標準誤差を示す (N=5)
 テナックス捕集装置を使用

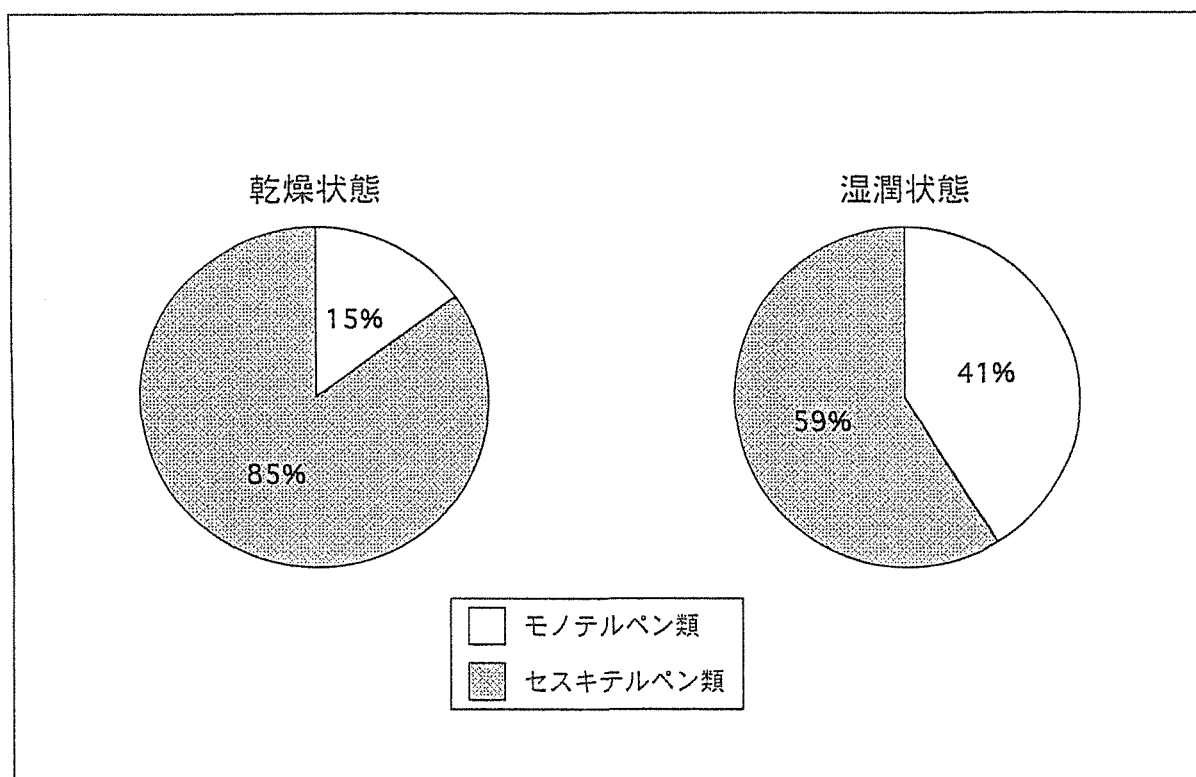


図4. 2-3 ヒノキ材 (乾燥、湿潤状態) から放散する揮発性物質.

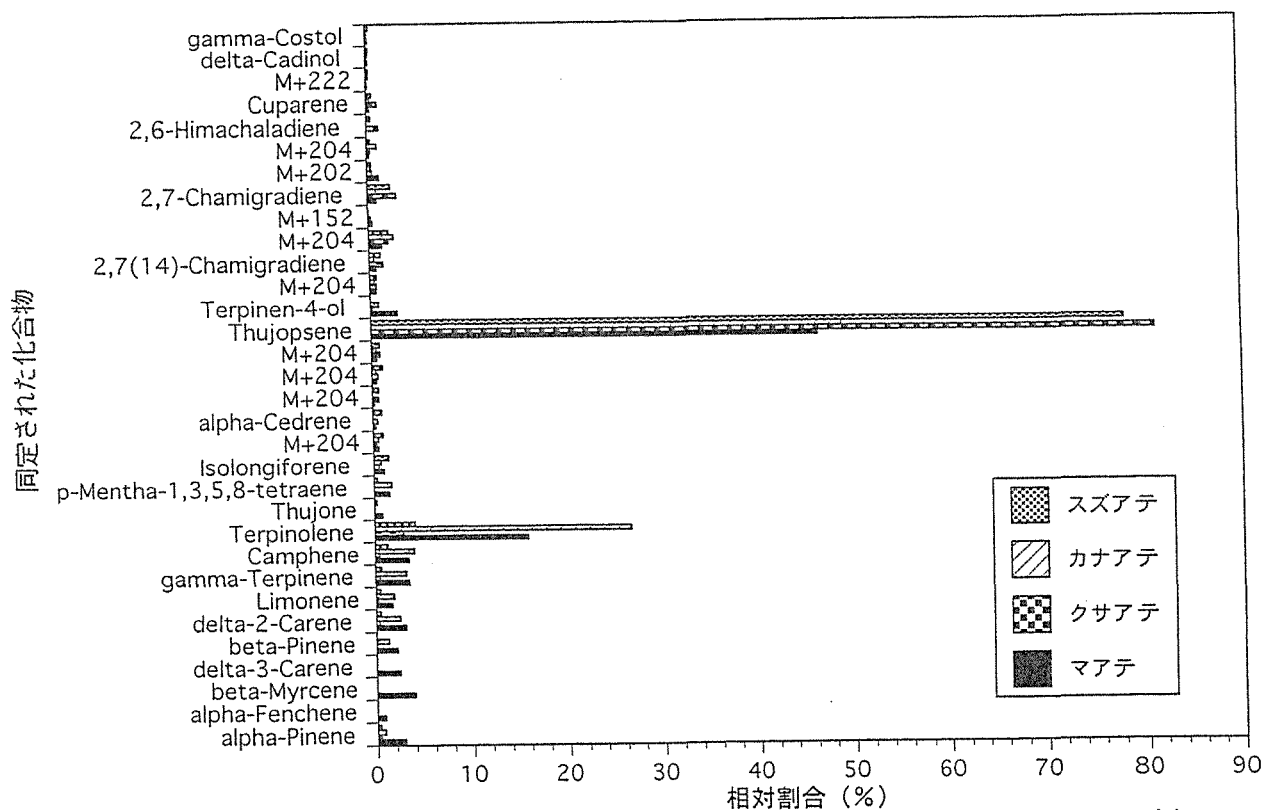


図4. 2-4 アテ (ヒノキアスナロ) (*Thujopsis dolabrata* Sieb. et Zucc.)材から放散する揮発性物質.

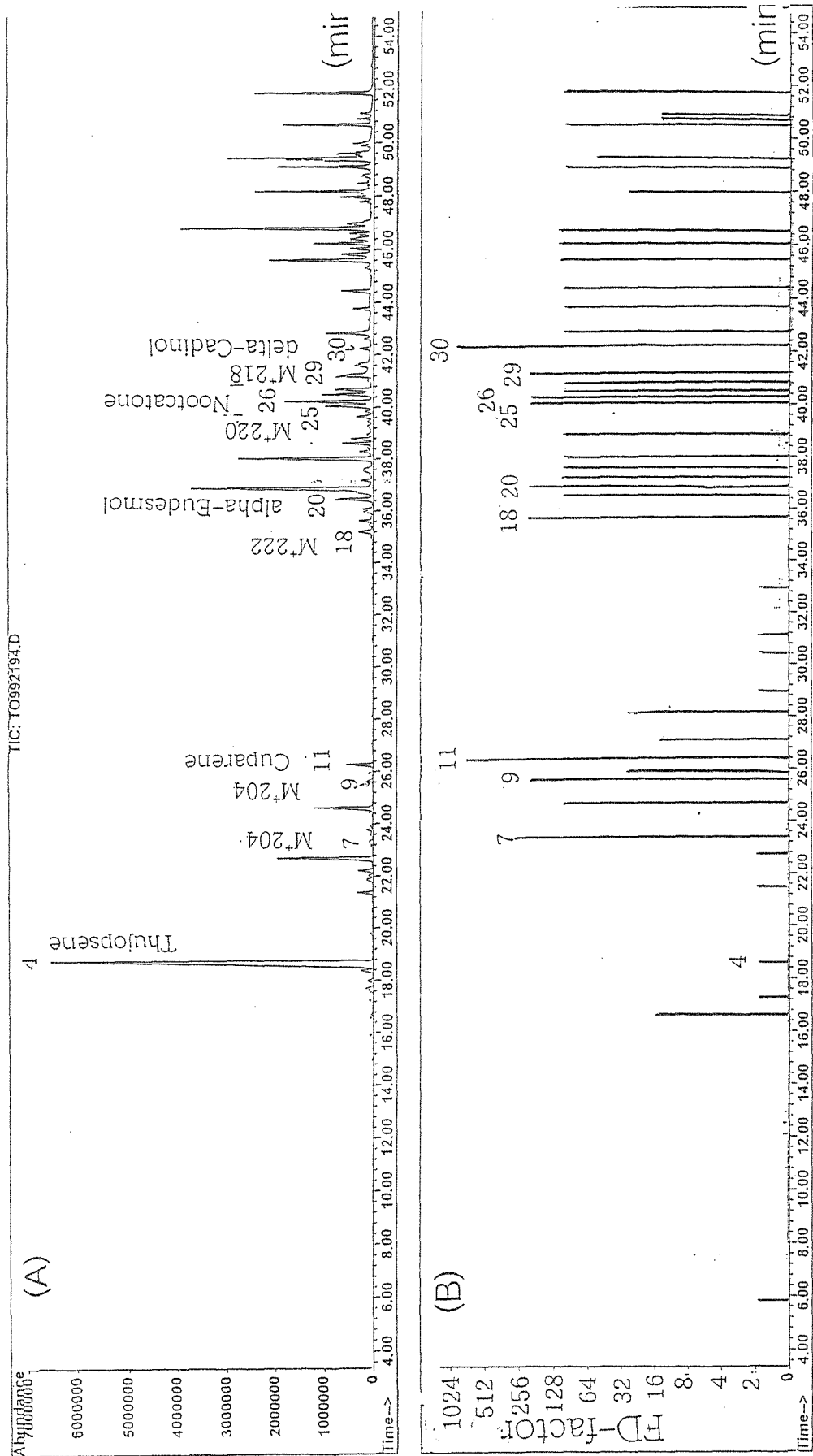


図4.2-5 アテ（ヒノキアスナロ）材の香気特徴成分。
 (A):Total ion chromatogram, (B):FD chromatogram

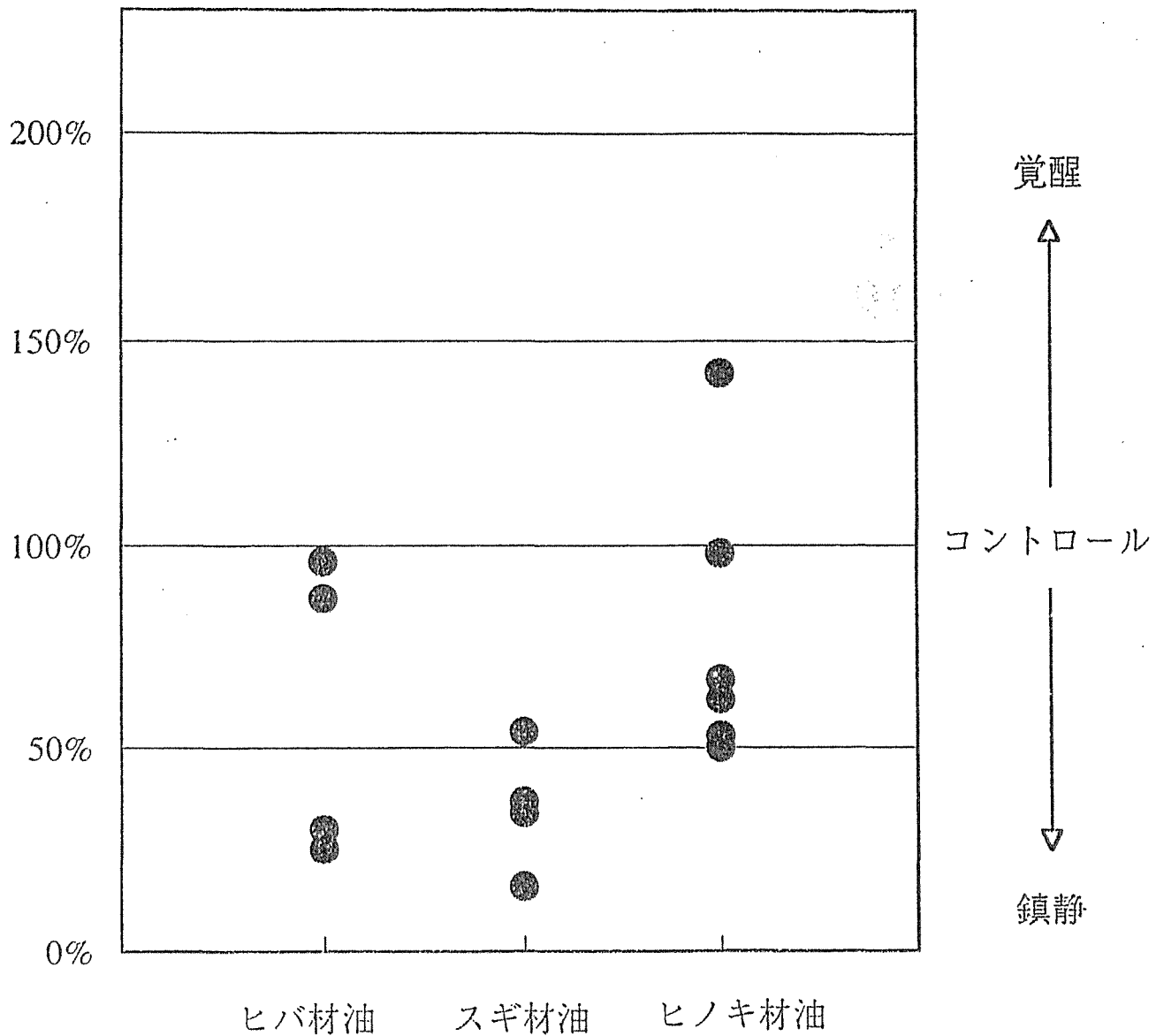


図4. 2. -6 各種材油に対するCNV測定結果。

出典 樹木抽出成分利用技術研究組合編：樹木抽出成分利用技術研究成果集、415 (1995)。

引用文献

- 1) 厚生省生活衛生局: 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について、旧厚生省ホームページ、(1999)。
- 2) 花井義道、陳 永紅、中西準子: 建材による室内空気汚染、横浜国大環境研紀要、22、1-10(1996)。
- 3) 寺内文雄、大平辰朗、谷田貝光克、大釜敏正、青木弘行、鈴木 邁: 木材および精油のヘッドスペース揮発成分、木材学会誌、39(12)、1431-1438(1993)。
- 4) 大平辰朗: 木質系材料由来の揮発性有機化合物(VOC)、木材工業、55(10)、444-450(2000)。
- 5) 岡野 健他: 木材居住環境ハンドブック、朝倉書店、東京、302-305(1995)。
- 6) 佐野孝太: みどりの香りの化学構造と匂いの相関及び脳波(P-300)に対する影響、AROMA RESEARCH, 1(1)、39-43 (2000)。
- 7) 山岡貞夫、富田晃代: ラット性行動と森林揮散物質、AROMA RESEARCH, 1(3)、55-60(2000)。
- 8) 石山誠一: 森の香りとおロマロジー、AROMA RESEARCH, 1(4)、15-21 (2000)。
- 9) 沢田和彦、駒木亮一、山下嘉那、鈴木 靖: 森林の香りとお生理効果、AROMA RESEARCH, 1(3)、67-71 (2000)。
- 10) 寺内文雄、久保光徳、大釜敏正、青木弘行: 針葉樹材のニオイが随伴性陰性変動(CNV)に及ぼす影響、材料、45(4)、397-402 (1996)。
- 11) 寺内文雄、青木弘行、大釜敏正、久保光徳、鈴木 邁: 木材と木材精油のニオイ評価、デザイン学研究、41(1)、11-18 (1994)。
- 12) Yatagai, M. et al., : Terpenes emitted from trees II, Mokuzai Gakkaishi, 34 (1), 42-47(1988)。
- 13) 谷田貝光克、土師美恵子: 精油のマウスの運動量におよぼす影響とその揮散度について、木材学会誌、31(5)、409-417(1985)。
- 14) 岡野 健他: 木材居住環境ハンドブック、朝倉書店、東京、290-300(1995)。
- 15) 樹木抽出成分利用技術研究組合編: 樹木抽出成分利用技術研究成果集、195-223(1995)。
- 16) 樹木抽出成分利用技術研究組合編: 樹木抽出成分利用技術研究成果集、273-288(1995)。
- 17) 樹木抽出成分利用技術研究組合編: 樹木抽出成分利用技術研究成果集、169-194(1995)。
- 18) 農林水産省農林水産技術会議事務局: バイオマス変換計画研究報告、(24)、36-71(1990)。
- 19) 大平辰朗、谷田貝光克: ホルムアルデヒド類の捕集方法とホルムアルデヒド類捕集剤、日本国特許、特開平 11-290652、(1999)。

4. 3 本員会における実験

4.3.1 実験目的

室内空気汚染による健康影響、すなわち「シックハウス症候群」が大きな社会問題となっている。これに対して1996年には旧4省庁による「健康住宅研究会」が組織され、官民あげての研究が開始された。その後も解決に向けてき様々な取り組みが続けられている。これらの成果を基に、旧厚生省は1997年ホルムアルデヒドに関する気中濃度指針値(0.1mg/m³:30分平均値)を提示し、2000年12月には、これに加えてVOC8種の指針値、および暫定値として揮発性有機化合物の室内気中濃度総量(TVOC)400μg/m³を提示した。さらに、2001年4月には4種の物質が追加されパブリックコメントを求めている。これらホルムアルデヒド(HCHO)を含む揮発性有機化合物(VOCs)の放散源として建築材料、特に内装に用いられている木質建材あるいは施工に使用されている接着剤が指摘されている。業界はこれに対する取り組みを強め、非ホルムアルデヒド系の接着剤を使用した製品や低ホルムアルデヒド製品、低放散VOC製品、あるいはムク材を指向している。

このような状況に鑑み、本実験では現在市場に流通している主要製品を対象にホルムアルデヒドを含むVOCs放散の現状を把握するための測定実験に着手した。初年度は床用接着剤からの放散を主眼に、木質複合フローリング及び木材そのものからの放散VOCsについても予備的な実験をおこなった。

4.3.2 供試材料

1) 床用接着剤

床用接着剤からの放散化学物質測定用供試接着剤として以下の4種の接着剤から6品目を供試した。

①アクリル樹脂系エマルジョン接着剤

- ・AE1: セレクトィーNB-700(大鹿振興)
- ・AE2: ネオストロングEM(タイルメント) (日本住宅・木材技術センター認定品)
- ・AE3: ネダボンドW1000(コニシ)

②ポリウレタン系接着剤(1液型)

- ・PU1: セレクトィーUR-70(大鹿振興)

③酢酸ビニル樹脂系エマルジョン形接着剤

- ・VA1: ボンドニューCH18(コニシ)

④合成ゴム系接着剤(スチレンブタジエンゴム: 溶剤形)

- ・G1: セメダインG25(セメダイン)

2) 複合フローリング

MD F ベース突き板張り/レジンシートバッカー、UV塗装12mm厚フローリ

ング2種(12-1及び2)、同7mm厚/単板バッカーフローリング2種(7-1及び2)について測定した。

2) 供試木材

木質系建材の基材である木材そのものからどのような物質がどの程度放散するのかを把握しておくことが必要であり、以下の針葉樹4種(国産材2種、外国産材2種)、広葉樹2種(国産材1種、外国産材1種)、計6種について放散測定実験をおこなった。

①針葉樹材

- ・スギ：*Cryptomeria japonica*.D.don (静岡産60年生丸太)
- ・ヒノキ：*Chamaecyparis obtusa* endl. (静岡産樹齢60年生丸太)
- ・ホワイトウッド：*Picea jezoensis* carr. (フィンランド産樹齢60年生製材品)
- ・ベイスギ：*Thuja plicata*.D.don (カナダBC州産200年生フリッチ材)

②広葉樹

- ・ミズナラ：*Quercus crispula* (北海道産、樹齢300年生丸太)
- ・レッドセラヤ(ラワン)：*Shorea* spp (マレーシア産200年生丸太)

なお、供試材はいずれも板目材で2000年9月静岡市内の民間工場で、厚さ20mm、幅100mm、長さ有寸に製材したものをを用いた。ホワイトウッドを除き生材から製材したものである。これらの材料をさらに長さ約1mに鋸断、表裏面を各1mm程度鉋削した後、静岡大学森林資源科学科実験室構内に自然放置し2ヶ月以上乾燥させ放散測定用試験材とした。なお、放置した実験室構内は通気もよくホルムアルデヒド及びVOCの吸着の可能性はほとんどないと考えられる。ただし、材料間の影響については特に考慮していない。さらに、測定にあたってはその直前に1mm程度の表層研削を行うので、この自然乾燥間の影響は排除できると考えた。

4.3.3 測定方法

1) 測定方法の概要

本試験に用いた測定法はASTMあるいはISOに採用されているチャンバー法による方法である。温湿度、換気回数を一定条件に保った空間に一定の暴露面積を持つ試験材料を設置し、一定期間ごとにその空間の空気試料を捕集し、その中に放散される化学物質の同定と定量を行うものである。

2) 空気の捕集システム

①放散試験チャンバー (ADPAC システム)

今回使用したADPACシステム(Advanced Pollution and Air Quality Chamber:図-1)は早稲田大学田辺研究室が開発したもので、ASTM D5116、ECAレポートNo19、ENV13419 1, 3、ISO/DIS16000-3, 6、JIS Z 8703

に準拠している。また、わが国では、壁装材料協会の放散試験チャンバー法¹⁾として採用されている。

この ADPAC システムは円筒形の 20L ステンレス (SUS 304) タンク (チャンバー) とエアークントロールユニットで構成される。試料空気の捕集は外付けのサンプリングポンプによっておこなう。ボンベから供給された人工空気は、活性炭を通りエアークントロールユニットに送り込まれる。エアークントロールユニット内で 2 系統に分かれ、一方は何も通さないドライな空気、一方は蒸留水の入ったバブリングタンクに取り込まれ加湿されたウェットな空気となる。それぞれの空気は流量をフローメーターによって計測されミキシングタンクに送り込まれ、ミキシングタンク内で空気が調湿される。ミキシングタンク内の空気はサーモレコーダー (タバイエスベック、RS11) によって温湿度を確認する。この時、温度は恒温器、湿度はエアークントロールユニットに備え付けのフローメーターで微調整を行う。調湿された空気を 20L チャンバー内に送り込み、エアークントロールユニット内に装備された換気用ポンプで空気をパージすることにより一定条件の空気チャンバー内を換気する。

本研究では、エアークントロールユニットを恒温器内ではなく室内に設置したため、ミキシングタンク内の湿度が室温の変化に大きく左右されることが認められた。そのため、室内に間仕切りを設置し空調することによって室内湿度を一定にした結果、ミキシングタンク内の湿度は安定した。

②シールボックス

シールボックス (ステンレス製) はチャンバー内に材料の設置を行う際に用い、測定する表面のみが暴露するようになっている。テフロンパッキンでシールボックスと材料を固定し表面以外の 5 面からの放散を完全に防ぐ。シールボックスを用いることにより試料の表面積を試料設置率に合わせて一定にすることができる。シールボックス 2 セットを用いることで試料設置率が壁装材料規格に定める $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ となる。

但し、今回の実験では 1 シールボックスを用いた。したがって、試料設置率は $1.1\text{m}^2/\text{m}^3$ である。

③人工空気

バックグラウンドが影響するチャンバー内の汚染を防ぐために用いる。本研究では U 級の清浄空気を用いた。人工空気は大気組成と同様のものである。

④レギュレーター

清浄空気の供給に際し、2 次空気圧を 0.1Mpa 以下に押さえることが必要なため、ボンベ内の高圧空気の減圧に使用した。供給する空気の圧力、流量はレギュレーターで制御する。本研究で用いたレギュレーターはニードルバルブ、流量計付きのものである。

⑤活性炭

活性炭は人工空気の吸湿、清浄化を行うために用いた。活性炭の交換は約一ヶ月ごと（ボンベ交換時）に行った。

⑥温湿度計

20Lチャンバー内の温度、湿度の調整のために用いた。センサーはミキシングタンク内に取り付けられ、ミキシングタンク内部の温湿度をタバイエスペック、RS-11によって測定し、チャンバーに送り込まれる空気の温湿度の制御を行った。温湿度計は測定終了後、パソコン（OS：Windows）によってデータを取り込み、換気時、サンプリング時の温湿度を確認した。

⑦配管（テフロンチューブ、シリコンチューブ、銅管）

レギュレーターから活性炭までの配管には純空気の圧力を最小限に押さえるために銅管を用いた。テフロンチューブはチューブが影響する空気の汚染を防ぐため、それぞれの器具の接続に使用した。活性炭からチャンバー入口までの配管は全てテフロンチューブを用いた。チャンバー出口から吸着管まではステンレスパイプで接続した。このステンレスパイプは測定前に行うチャンバーのクリーニング時に同時にクリーニングを行った。吸着管からの排気用ポンプ、サンプリング用ポンプへの配管にはシリコンチューブを用いた。それぞれの継手にはステンレス又はしんちゅうの配管継手（スエジロック型）を用いた。

⑧高温乾燥機

使用する20Lチャンバーを、化学的に吸着した汚染物質の除去を行うため高温乾燥機によって260℃で加熱した。加熱浄化する前に蒸留水でチャンバーを洗浄することにより物理的に吸着した汚染物を除去し、乾燥時に起きる汚染物の焦げ付けを防いだ。

⑨恒温機

20Lチャンバー、ミキシングタンクの温度は恒温機内に設置することで制御した。恒温機はミキシングタンク、20Lチャンバー2機が設置できるのものを用いた。また、恒温機から発せられる熱が測定室内の温度上昇を招く恐れがあるので恒温機の設置場所は空調を行い一定温度を確保した。

⑩吸着管（DNPH シリカカートリッジ、TenaxTA、PEJ-02）

DHPHシリカカートリッジ（Waters社製）：

2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)がコーティングされた高純度シリカゲルが充填されており、カルボニル化合物類をDNPH誘導体化して捕集される。

TenaxTA（SUPELCO社製）：

2,6-diphenylene oxide 構造の非多孔性耐熱性樹脂であり最高使用温度は350℃である。表面積は18~35m²/g程度である。揮発性物質や半揮発性物質の捕集に用いられ、水やアルコールに対して親和性が小さく空気中でも影響をう

け難い吸着剤であり、高沸点の VOC は捕集できないためカーボン系吸着剤と組み合わせ用いる。最高使用温度付近で繰り返し脱着を行うとゴーストピークが検出される恐れがあるので注意しなければならない。TenaxTA の吸着管にはガラス製、ステンレス製のものがあり、実験の用途に応じて使い分けする必要があるが、本実験ではガラス製を用いた。

PEJ-02 (SUPELCO 社製) :

日本における大気モニタリング用に開発された吸着剤である。CarbopackB (190mg) と Carboxen1000 (140mg) が混合せずに、別々の層として充填されている。CarbopackB は、非多孔性高純度グラファイトカーボンブラックであり、最高使用温度は 400°C、表面積は 100m²/g 程度である。中沸点以上の各種有機物質の捕集に適している。Carboxen1000 は、マイクロ、メソ、マクロ細孔を有するカーボンモレキュラーシーブであり、最高温度は 400°C 以上、表面積は 1200m²/g 程度である。他の吸着剤では一般に捕集効率の悪い低沸点化合物や低分子化合物なども良好な捕集効率を得られる。

それぞれの吸着管は冷蔵保存した。特に DNPH カートリッジは温度に左右されるためできるだけ高温下に長時間暴さないように注意した。

3) 試験体

①床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類及びVOCs測定用試験体

床基材として旧 JAS 規格の 12mm×167mm×167mm 厚 F2 合板および根太材として SPS204 材を長さ 167mm、幅 40mm、厚さ 10mm に裁断したものを準備した。それらの材料を 20°C65%RH で 1 週間養生し、図-2 示すような 1 試験体に 2 枚の栈材をもった試験体を作成した。接着剤は栈材にビーズ状に塗布した。塗布量は、実際の床用接着剤の塗布量から栈材 1 枚に 7g/枚とした。試験体は 1 条件につき 3 体とした。

なお、コントロールとして合板基材のみについても同様の放散測定試験に供した。

②複合フローリングからのアルデヒド・ケトン類及びVOCs測定用試験体

シールボックス内に設置できるサイズ (167mm×167mm) にカットした状態で製造メーカーから提供されたものを用いた。供試材料の履歴は定かではないが、裁断後直ちにアルミフォイルで完全に包み込み、測定直前までその状態で保管した。試験体は 3 体とした。

③木材からのアルデヒド・ケトン類及びVOC測定用試験体

試験材を 1 週間以上 20°C65%RH 恒温室内にて養生し、材料設置直前にシールボックス内に設置できるパネルサイズ (167mm×167mm、ツーピースからなり木端は突きつけ) に切り落とし、暴露面を 1mm 程度鉋削し、新鮮な面を露出させた。また、試験体設置前にそれぞれの試験体の含水率を測定した。試験

体の含水率は10～13%の範囲にあった。試験体は1条件につき3体とした。

4) 試験条件

チャンバー環境条件は壁装材料規格に準拠した表-1の条件で行った。試験に先立ち20Lチャンバーの水洗をおこない、恒温乾燥機で260℃まで昇温させ、チャンバーのクリーニングを行った。クリーニング後チャンバーの運転を開始し約15時間後チャンバー内温湿度、換気回数が安定したことを確認した後、シールボックスに取り付けた試験体を設置した(図-3)。

表1 スモールチャンバー法試験条件

チャンバー容積	20L
試料負荷率	1.1m ² /m ³
温度	25±1℃
湿度	50±4%r.h.
換気回数	0.5±0.05 回/hr
空気流量	0.167L/min

アルデヒド・ケトン類及びVOC測定用捕集管、DNPH、TenaxTA及びPEJ-02の設置図をそれぞれ図-4、図-5に示した。特に、最適流量が0.1mL/minのTENAX TA及びPEJ-02は、サンプリング時の換気回数を0.5回/hに維持するために、サンプリングポンプでは0.1mL/minを捕集し、残りの流量(0.067mL/min)を換気用ポンプでパージした。サンプリング条件はそれぞれの捕集管を考慮した条件(表-2)で行った。ブランク試験に関しては、チャンバー内に試験体を設置しない空の状態稼働させ、同様条件でサンプリングを行ってシステムブランク値とした。

表2 試料空気サンプリング条件

	アルデヒド類	VOCs類
捕集管	Sep-Pac DNPH-Silica Cartridge (Short type, Waters)	TenaxTA(60/80mesh, 200mg 充填) PEJ-02(60/80mesh CarbopackB, 190mg 60/80mesh Crboxen1000, 140mg)
捕集流量	0.167mL/min	0.1mL/min
捕集量	10L	3.2L
捕集時間	1h	32min

DNPHはHPLC法、TenaxTAは加熱脱着-GC/MS法により分析した。DNPH捕集管では捕集後2週間以内、TenaxTAでは1ヶ月以内にそれぞれHPLC、GC/MSによって分析した。

5) 試料空気の捕集

①床用接着剤からのVOC

床用接着剤からの試料空気の捕集は試験体作製後 20°C、65%RH の条件に放置し、1週間後及び1ヶ月後にチャンバーに設置し、捕集を行った。捕集は前項と同じくチャンバー内条件の安定後試験体を設置し、約15時間後の試料空気からの捕集を行った。なお、3試験体のうち2試験体については Tenax TA 管でサンプリングを行い、残り1体は PEJ-02 管でサンプリングを行った。

②複合フローリング及び木材からのアルデヒド・ケトン類及びVOC

試料空気の捕集は試験体設置後15時間、72時間経過後に行った。

なお、捕集終了後の試験体については放散量の経時変化測定のために引き続き保管している。試験体は3体である。

6) 分析方法

①アルデヒド・ケトン類

一般的には、アセトニトリル 3mL をカートリッジに注入して溶出を行い、全量が 5ml になるようにアセトニトリルで希釈を行うが、今回の測定では捕集した DNPH シリカカートリッジ内容物をアセトニトリル 2mL で溶出させ、そのまま試料溶液とした。調製された試料溶液は表-3 の条件で分析した。本実験では装置、カラムの関係上木材からの放散測定は isocratic で分析を行ったためアセトン、アクロレインの分離が不十分であった。アルデヒド・ケトン類の定量にはアルデヒド・ケトン-DNPH 誘導体 13 成分混合標準溶液 15 μ g/ml を 100 倍希釈した溶液 (0.15 μ g/ml) を標準溶液として用いた。また、DNPH シリカカートリッジ自体のブランク測定はカートリッジのロット No.ごとにそれぞれ試料分析前に行った。DNPH シリカカートリッジはカートリッジブランクのバラツキが大きいので必ずブランク測定を行った。

②VOCs

吸着剤に捕集した物質を GC/MS に供するために、2段階の加熱脱着濃縮機構を備えた装置 (ATD-400、PERKIN ELMER) を用いた。一次脱着として高純度ヘリウムガスの存在下、脱着温度：200°C、脱着時間：15分にて脱着し、捕集に用いた吸着剤と同じ材質を充填したトラップにて、-30°Cでコールドトラップした。次に、コールドトラップした物質を、2次脱着として、再度、急速加熱 (40°C/sec.) して、GC/MS に導入して含有物質を分析した。なお、検出された物質の同定は、標準物質のマスマスペクトル、リテンションタイム及びライブラリー (NIST) を併用して行った。

表 3. 分析条件

HPLC：条件1（床用接着剤・フローリングの測定に適用）	
カラム	ZORBIX Bonus-RP(4.6×150mm)
移動層 (グラジエント)	Acetonitrile : Water = 4 : 6 (0~5min) / 6 : 4(5→25min) / 6 : 4(25~40min)
検出器	UV at 360nm
分析時間	40min
流量	1.2ml/min
サンプル注入量	20 μ L
HPLC：条件2（木材の測定に適用）	
カラム	STR-ODS II (4.6×150mm)
移動層	Acetonitrile : Water = 6 : 4、isocratic
検出器	UV at 360nm
分析時間	30min
流量	1.0mL/min
サンプル注入量	20 μ L
GC/MS	
カラム	HP-INNOWax (crosslinked polyethylene glycol(30m length×0.25mm(I.D.),film thickness:0.25 μ m)
ページガス	He ガス
流速	1.0ml/min
圧力	7.1psi
オープン温度	40℃ (3min) → 180℃ (3min) → 200℃ (10min)
分析時間	67min
スプリット比	50 : 1

それぞれの分析結果は以下の式によって算出した。

$$W_d = W_s \cdot W_b$$

W_d = DNPH カートリッジから抽出した DNPH 誘導体の正量 (μ g)

W_s = サンプルカートリッジで空白を補正していない量 (μ g)

$$= A_s \times (C_{std} / A_{std}) \times v_s \times d_s$$

W_b = 空白カートリッジの分析量 (μ g)

$$= A_b \times (C_{std} / A_{std}) \times v_b \times d_b$$

A_s = サンプルカートリッジからの溶出液のエリア面積

A_b = 空白カートリッジからの溶出液のエリア面積

A_{std} = 標準物質のエリア面積

Cstd=毎日の校正標準物質での分析濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

Vs=サンプルカートリッジの溶出液の合計量 (mL)

Vb=ブランクカートリッジの溶出液の合計量 (mL)

ds =サンプルカートリッジ溶出液に対する希釈係数
(もしサンプルが再度希釈されなかったら 1 である)

以上の方程式からサンプルのカルボニル化合物の濃度を計算する。

$CA = Wd \times (MWc / MWder) \times 1000 / Vm$

CA=オリジナルのサンプルで複合的なカルボニル化合物濃度 (ng/L)

Vm=空気のサンプリング量 (l)

MWc=カルボニル化合物の分子量 (ホルムアルデヒド=30)

Mwder=DNPH 誘導体の分子量 (ホルムアルデヒド=210)

カルボニル化合物の濃度を ppb (v/v) に変換するには次式を用いた。

$CA (\text{体積分率}) = Cas \times 24.4 / MWc$

CA (体積分率) =カルボニル化合物の体積での ppb 濃度

Cas=25°C、1atm で換算したオリジナルサンプル中のカルボニル化合物の濃度 (ng/L)

22.4=25°Cで換算した理想気体の体積 (L/mol)

4.3.4 試験結果と考察

1) 床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類及びVOCの放散

①アルデヒド・ケトン類

図-6に床用接着剤試験体から放散するアルデヒド・ケトン類の測定結果を示した。なお、図中にはコントロールとあるのは、床台板に使用した合板のみから放散されるアルデヒド・ケトン類の値である。供試合板には旧 JAS の F2 合板を用いたために、かなり高いホルムアルデヒドの放散を示している。床用接着剤からの値は、このコントロールの値を差し引いた値である。

これによると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン及びプロピオンアルデヒドの放散が観測されている。ホルムアルデヒドについて見ると、放置 1 週間後ではすべての接着剤試験体に放散が観測され、中には $200 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$ に達するものも見受けられるが、放置 1 月後ではアクリルエマルジョン系の AE-3 に僅かな放散が認められるのみでほぼゼロとなっている。これは、1 週間後の放散値は試験体に用いた合板の影響によるものであり、床用接着剤か

らのホルムアルデヒドの放散はゼロと見て差し支えないことを示している。同様にアセトアルデヒドについて見ると、アクリルエマルジョン及び酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤の試験体に放散が認められるが、アクリルエマルジョン系の AE-3 を除き、1 月後にはゼロかほぼゼロになっている。ただ、AE-3 は1 月後でも減衰が認められず、明らかにアセトアルデヒドが放散していると判断される。

②VOCs 類

アクリルエマルジョン系(AE-1, 2, 3)、ポリウレタン系(PU-1)、酢酸ビニルエマルジョン系(VA-1)及びゴム系接着剤試験体(G-1)から放散されるVOCの測定結果を図-7～12に示した。また、コントロールとして使用した合板単体の結果も同時に示した。これらの図は各VOCsの定性分析の結果を示したものである。したがって、示した値は試料中に占める各VOCの相対量(%)であって絶対量ではない。今回の測定では定量分析までは行っていない。放散量を大まかに把握するために、表-4に相対量10%時のGC・MS分析チャートのエリア面積を示した。

表4 エリア面積 (相対量10%時)

接着剤	エリア面積	接着剤	エリア面積
AE-1	1,068,000	PU-1	1,251,700
AE-2	264,000	VA-1	1,429,230
AE-3	2,442,500	G-1	276,338,400

このエリア面積は潜在放散量を示すもので、同じアクリルエマルジョンでもAE-2とAE-3を比較すると、放散能に10倍の差があり、ゴム系のG-1はAE-2と比較すると1000倍に達する。

放散VOCsの中には明らかに木材由来と判断されテルペン類も観測されている。これらのものを除き接着剤に由来すると判断されるVOCsの放散を個々について見ていくと、アクリルエマルジョン系AE-1, 2にはスチレンが共通に観測され、1週間後よりも1月後の相対値が明らかに増大しており、接着剤から放散していることを示している。さらに、AE-1ではベンゼンの放散が観測されるが1月後には大幅に低くなり、早期に散逸していくこと示している。また、トルエンの若干の放散が観測されている。AE-2については、これらのVOCsの他に可塑剤であるジブチルフタレート、あるいはイソプロピルアルコールが観測される。これに対して同じアクリルエマルジョン系のAE-3では、スチレンの放散は観測されず、トルエン、エタノール及びシクロヘキサンの放散がかなりの割合で観測され、同じアクリルエマルジョン系でも成分の違いにより放散種が全く異なることを示している。ウレタン系のPU-1は、同じくスチ

レンの放散が観測され、その他にベンゼンが観測される。酢酸ビニル樹脂エマルジョン系のVA-1では、同じくスチレンの放散がかなりの割合で観測され、その他に少々のシクロヘキサシロキサン、トルエン、ベンゼンの放散が観測される。ゴム系のG-1では、溶剤であるp-キシレン、エチルベンゼン、トルエンの放散が主であり、1月後でも依然として主要放散物であることを示している。

2) 複合フローリングからのアルデヒド・ケトン類及びVOCの放散

①アルデヒド・ケトン類

12mm 及び 7mm 厚複合フローリングからの放散するアルデヒド・ケトン類の測定結果を図-13に示す。8種類の放散が観測される。厚生労働省の指針値が示されているホルムアルデヒド(HCHO)及び案が示されているアセトアルデヒド(CH₃CHO)について見ると、HCHOの放散はいずれも低く、最も高いもので16 μ g/m²hr、低いものは7 μ g/m²hrである。これは0.5mg/Lのデシケータ値が約50 μ g/m²hrに相当すること考えると、最近の製品のホルムアルデヒド放散量はかなり低く抑えられていることが看取される。これに対してCH₃CHOの放散はやや多く30 μ g/m²hr程度のもも観測され、提案されている指針値をオーバーすることも懸念される。また、2-ブタノン(MEK)の放散が多いことが注目される(12-1, 12-2 及び 7-1)。24時間後で80 μ g/m²hr、72時間後でも40 μ g/m²hrが観測されている。

②VOCs類

図-14~17に各フローリングからのVOCs類の放散を示す。酢酸ブチルの放散はすべてのフローリングに、スチレン、酢酸エチルの放散は3種のフローリングからの共通に観測され、スチレンは相対量も多い、恐らくUV塗料中の未反応スチレンが放散しているものと考えられる。その他酢酸ブチルエステルも多く、キシレン、トルエン、2-ブタノン、エチルベンゼン、ブタノール等が観測されている。

3) 木材からのアルデヒド・ケトン類及びVOCの放散

①アルデヒド・ケトン類

実験に供した各種材から放散されるアルデヒド・ケトン類の一覧を表-5に示した。放散種はホルムアルデヒド以下11種(図-18)に及び、樹種によって放散種が大きく異なる。

a) 針葉樹

供試針葉樹から放散されるアルデヒド・ケトン類の種類とその量を樹種別に図-19に示した。これらの数値は3体の値を平均したものである。放散種はスギ6種、ヒノキ・ベイスギの7種に対し、ホワイトウッドの放散種は9種に及ぶ。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは共通的に見知され、ホルムアルデヒドの量は0.001~0.003ppmの範囲であった。これらの値はマイヤーらの報告⁴⁾と

ほぼ同等である。それぞれの樹種についてみると、ベイスギが最もアルデヒド・ケトン類の放散が少なく、その中で最大放散量を示すのは m-Tolaldehyde の約 0.005ppm である。次いでスギが少なく最大放散量はアセトアルデヒドの 0.007ppm である。ヒノキはやや多く、最大放散量は Acetone+Acrolain が示すが Benzaldehyde 及び Valeraldehyde が 0.01ppm 前後の放散を示す。最も放散量が多く特徴的な樹種はホワイトウッドで、他の樹種に比べて放散種も多く、その量も桁違いである。すなわち、ホワイトウッドにあつては、Acetaldehyde 0.023ppm、Acetone+Acrolain 0.027ppm、Hexaldehyde 0.029ppm の放散を示す。これはホワイトウッドがすでに熱処理を経た乾燥材で搬入されことによるものと考えられる。

なお、今回の測定では分析をアイソクラテックで行った結果、Acetone と Acrolain の吸収が重なって分離できなかったため、重なった値をそのまま示した。

b) 広葉樹

供試広葉樹ミズナラ及びラワンから放散されるアルデヒド・ケトン類の種類とその量を樹種別に図-20 に示した。これらの数値は3体の値を平均したものである。放散種はホルムアルデヒド以下8種で針葉樹に比べて少ない。針葉樹と同様ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの放散はいずれの樹種にも認められるが、アセトアルデヒドの放散が顕著である。特にミズナラからのアセトアルデヒドの放散量が大きく72時間後の放散量は0.018ppmに達する。放散種はミズナラが多くホルムアルデヒド以下8種(24時間時)が検知された。これに対しラワンはホルムアルデヒド以下6種で少なく、アセトアルデヒドの放散量は0.008ppmとミズナラの1/2以下である。

c) 針葉樹と広葉樹の違い

針葉樹と広葉樹を比較すると、針葉樹は広葉樹に比べて放散種が多く、放散量も大きい傾向にある。

②VOC類

実験に供した各種材から放散されるVOC類の一覧を表-6に示した。放散種は δ -Cadinene以下23種(図-21、図-22)にわたり、樹種によって極めて特徴的な放散を示している。

a) 針葉樹

針葉樹からのVOC放散の結果を樹種ごとに図-23~26に示した。スギ、ヒノキに関しては約7割が α -Cadineneを代表とするセスキテルペン類が占め、この他にヒノキは α -Pinene、Limonene及び β -Myrceneといったモノテルペン類、スギは α -Pinene及びp-Cymeneの放散が認められた。ホワイトウッドはアルデヒド、ケトン類の結果とは違い放散種が少なく、モノテルペン類の α

-Pinene、 β -Pinene 及び Limonene の放散が大きなウエイトを占め、この他にヘキサナールが認められた。これにもアルデヒド・ケトン類の項で触れた熱履歴が影響しているものと考えられる。ベイスギでは Thujic acid methyl ester の放散が約 5 割を占め、この他に α -Pinene 及び酢酸が認められた。このベイスギの Thujic acid methyl ester 成分は、抽出した精油成分の一つで臭いの成分であるが、他の成分の放散が見られないので、抽出成分のなかでも室温下では放散される成分と放散されにくい成分が存在することがわかる。国産材は外国産材と比較して放散種、特にテルペン類が多いことが特徴的である。

b) 広葉樹

広葉樹からの VOC 放散の結果を樹種ごとに図-27、図-28 に示した。ミズナラ、ラワン共に酢酸、エタノール及び酢酸エチルの放散が見られる。ラワンにはこの他 α -Pinene の放散が見られるが、ミズナラの場合はテルペン類の放散がなく約 7 割の放散を酢酸が占めている。

c) 針葉樹と広葉樹の違い

国産の針葉樹 2 樹種は外国産の針葉樹 2 樹種、広葉樹 2 樹種に比べて多種のテルペン類の放散が検知された。広葉樹には悪臭の主体である低級脂肪酸（酢酸）の放散が見られるが、針葉樹にはほとんど見られない。

- 1) 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)及びアルデヒド類放散測定—(平成 12 年 5 月 30 日)
- 2) ISO/DIS 16000-3 Indoor air-Part-3:Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds-Active sampling method
- 3) 田辺新一他：空気調和・衛生工学学術講演会論文集、1999,9 (富山)
- 4) B. Meyer and C.Boehme:Formaldehyde emission from solid wood,FPJ,47(5),45-48(1997)

表5 木材から放散されるアルデヒド・ケトン類

放散種	試料 採取時間	ヒノキ	スギ	ベイスギ	ホワイト ウッド	ミズナラ	ラワン
Formaldehyde	24	+	+	+	+	+	+
	72	+	+	+	+	-	+
Acetaldehyde	24	+	+	+	+	+	+
	72	+	+	+	+	+	+
Acetone+Acrolain	24	+	+	+	+	+	+
	72	+	+	+	+	+	+
Propionaldehyde	24	-	-	-	+	-	-
	72	-	-	-	+	-	-
Crotonaldehyde	24	-	-	-	-	-	-
	72	-	-	-	-	-	-
2-Butanone	24	-	-	-	-	+	-
	72	-	-	-	-	-	-
Methacrolain	24	+	-	+	+	+	+
	72	+	-	+	+	+	+
n-Butyraldehyde	24	-	-	-	+	+	+
	72	-	-	+	+	+	+
Benzaldehyde	24	+	+	+	+	+	+
	72	+	+	-	+	+	-
Valeraldehyde	24	+	+	+	+	-	-
	72	+	+	+	+	-	-
m-Tolaldehyde	24	+	+	+	-	-	-
	72	-	-	-	-	-	-
Hexaldehyde	24	-	-	-	+	+	-
	72	+	+	-	+	+	+

放散量は20Lスモールチャンバー法によって測定。

表6 木材から放散される揮発性有機化合物 (VOCs)

放散VOC	種別	試料採取時間	ヒノキ	スギ	ベイスギ	ホワイトウッド	ミズナラ	ラワン
δ-Cadinene	S	24	+	+	-	-	-	-
		72	+	+	-	-	-	-
1,6,7-Cadine, -4,9-diene	S	24	+	+	-	-	-	-
		72	+	+	-	-	-	-
γ-Murollene	S	24	+	-	-	-	-	-
		72	+	-	-	-	-	-
Calamenene	S	24	+	+	-	-	-	-
		72	+	+	-	-	-	-
Caryophyllene	S	24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-
β-Bisabolene	S	24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-
β-Elemene	S	24	+	-	-	-	-	-
		72	+	-	-	-	-	-
α-Caryophyllene	S	24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-
β-Cubebene	S	24	+	+	-	-	-	-
		72	+	+	-	-	-	-
α-Cubebene	S	24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-
β-Selinene	S	24	+	-	-	-	-	-
		72	+	-	-	-	-	-
Copaene	S	24	-	-	-	-	-	-
		72	-	-	-	-	-	-
α-Pinene	M	24	+	+	+	+	-	+
		72	+	+	+	+	-	+
β-Pinene	M	24	-	-	-	+	-	-
		72	-	-	-	+	-	-
Limonene	M	24	+	-	-	+	-	-
		72	+	-	-	+	-	-
β-Myrcene	M	24	+	-	-	-	-	-
		72	+	-	-	-	-	-
p-Cymene	M	24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-
β-Carene	M	24	-	-	-	+	-	-
		72	-	-	-	+	-	-
Thujic acid methyl ester		24	-	-	+	-	-	-
		72	-	-	+	-	-	-
Acetic acid		24	-	-	+	-	+	+
		72	-	-	+	-	+	+
Ethanol		24	-	-	-	-	+	+
		72	-	-	-	-	+	+
Hexanal		24	-	-	-	+	-	-
		72	-	-	-	+	-	-
Ethyl acetate		24	-	-	-	-	+	+
		72	-	-	-	-	+	+
otheres		24	-	+	-	-	-	-
		72	-	+	-	-	-	-

S:Sesquiterpene M:Monoterpene
 放散量は20Lスモールチャンバー法によって測定。

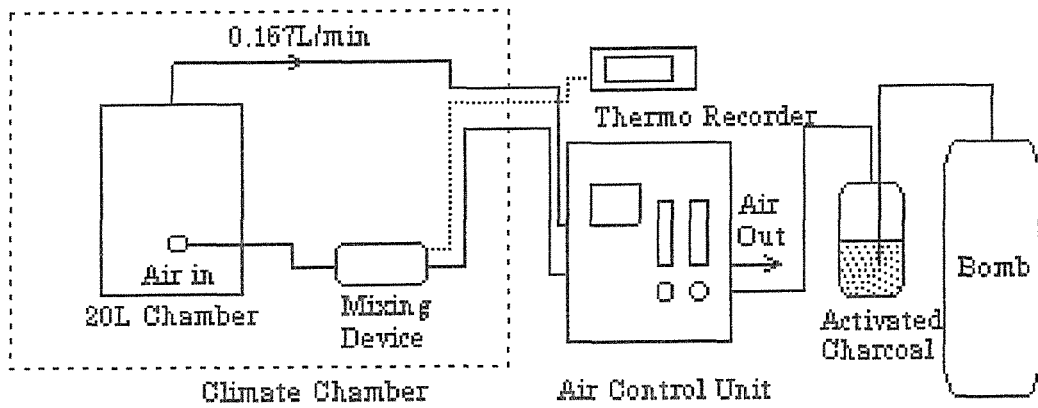


图-1 ADPAC 装置图

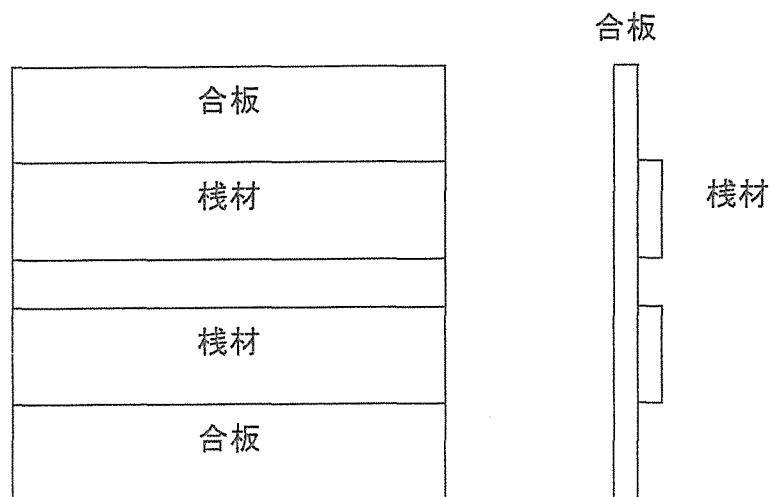


图-2 床用接着剂用試験体

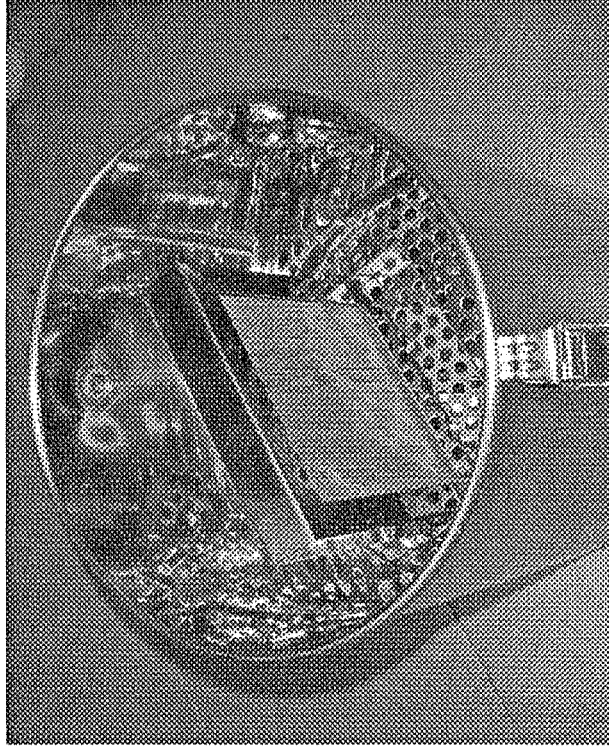
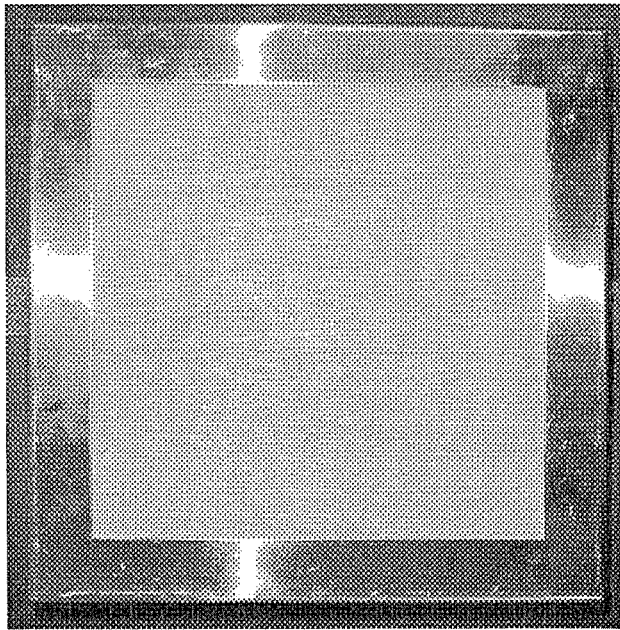


図-3 シール試験体 (左) とそのチャンバー内への設置状況 (右)

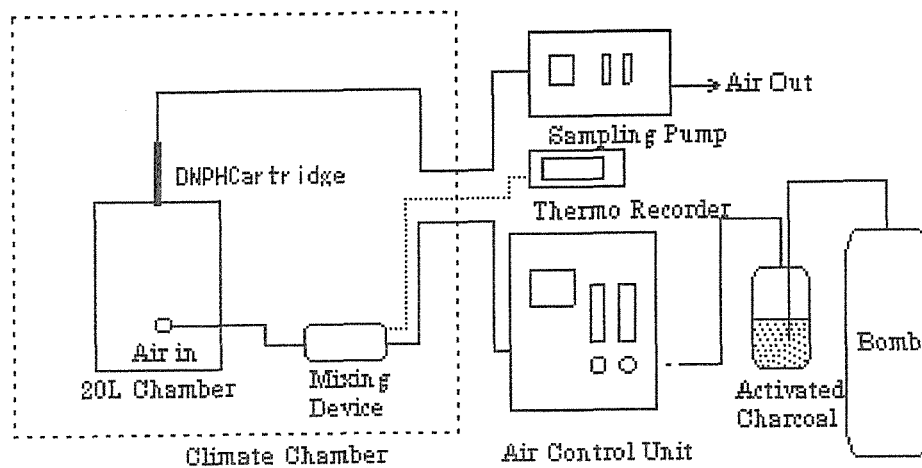


図-4 DNPH サンプルング時の装置図

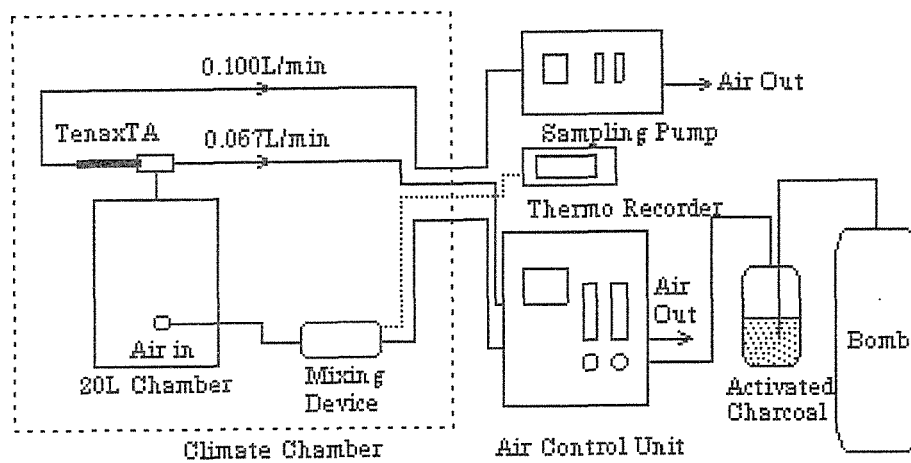


図-5 TenaxTA サンプルング時の装置図

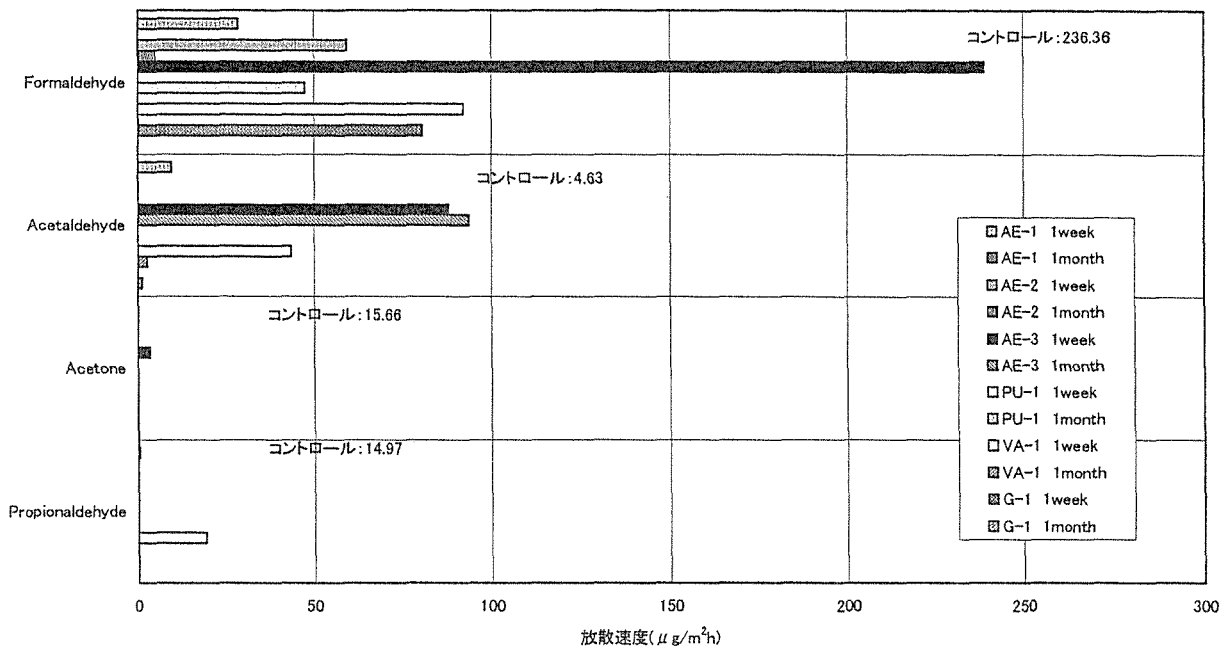


図-6 床用接着剤試験体からの放散アルデヒド・ケトン類

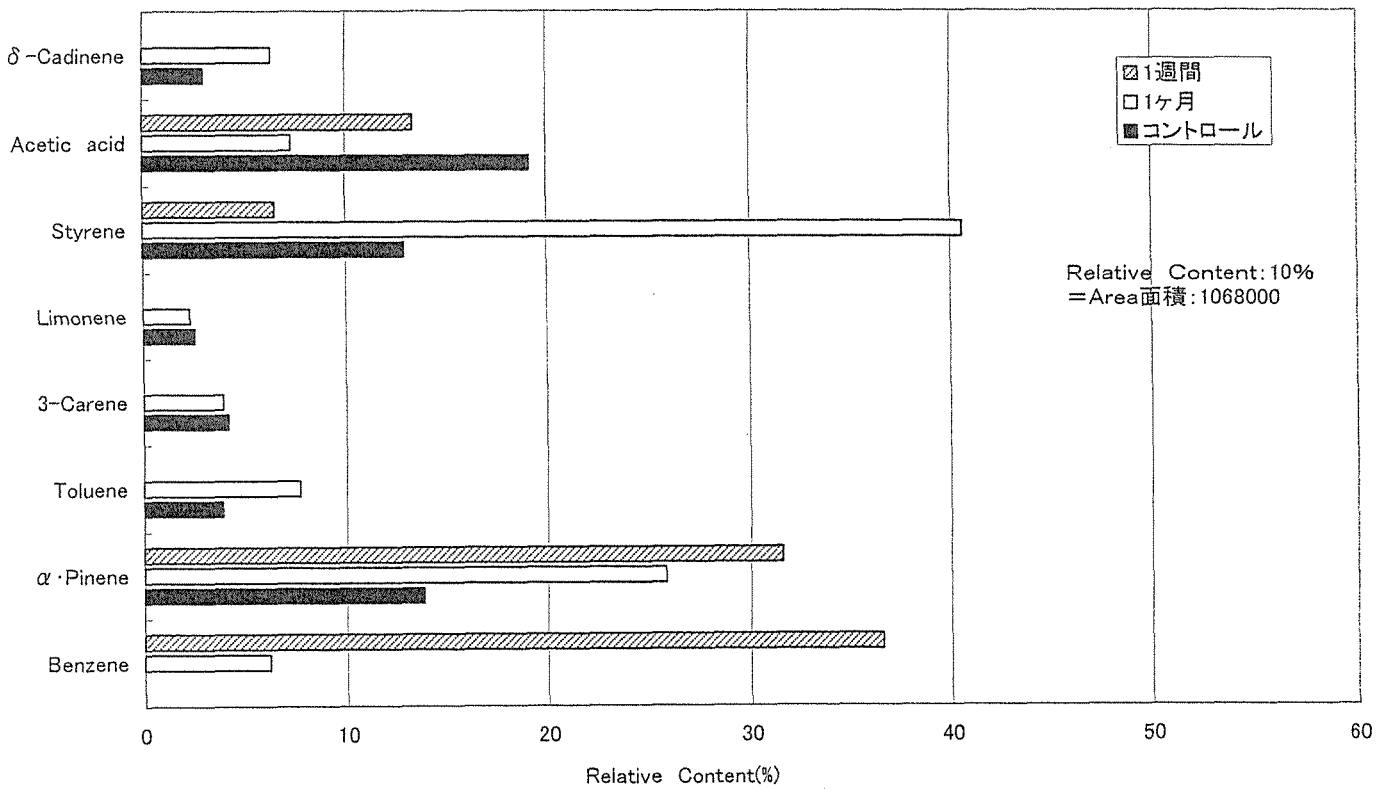


図-7 アクリルエマルジョン系接着剤試験体からの放散VOCs(AE-1)

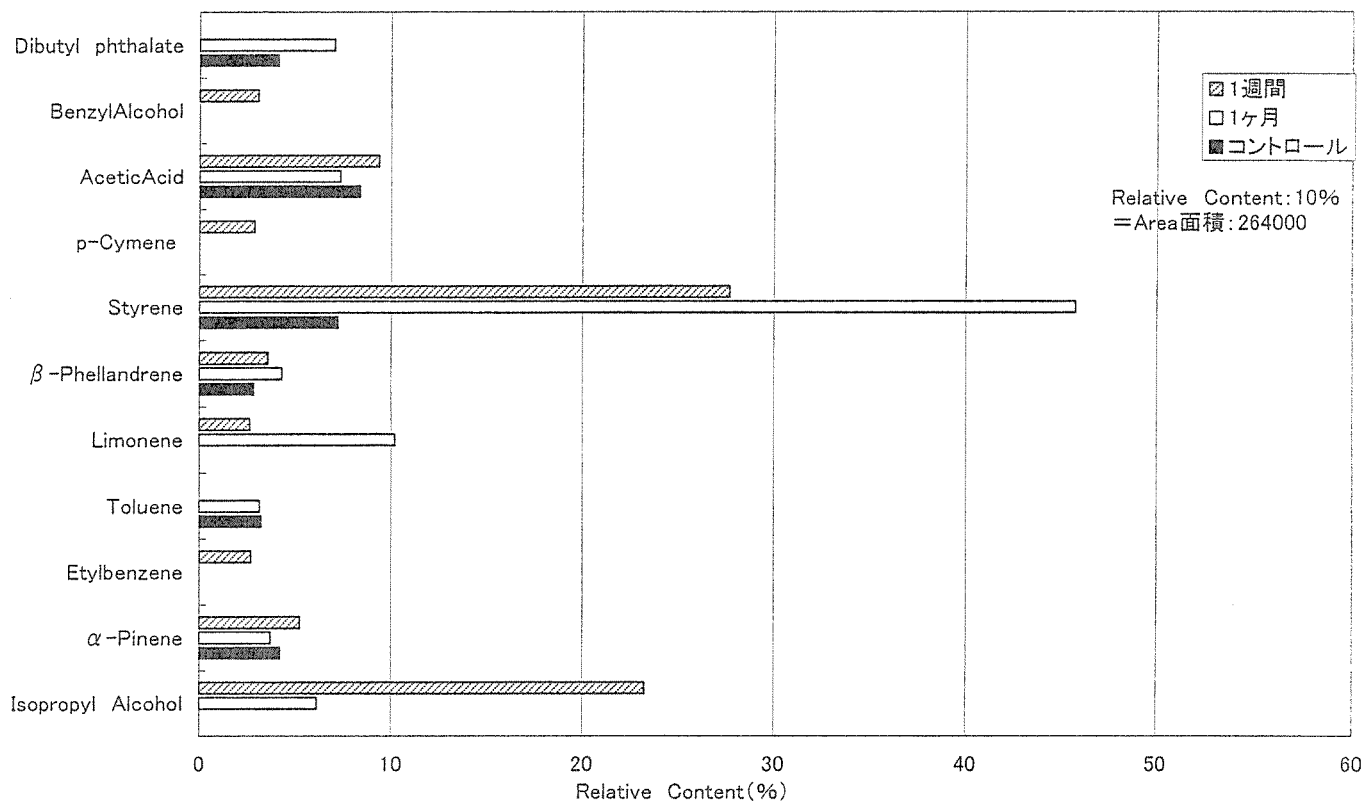


図-8 アクリルエマルジョン系接着剤試験体からの放散VOCs (AE-2)

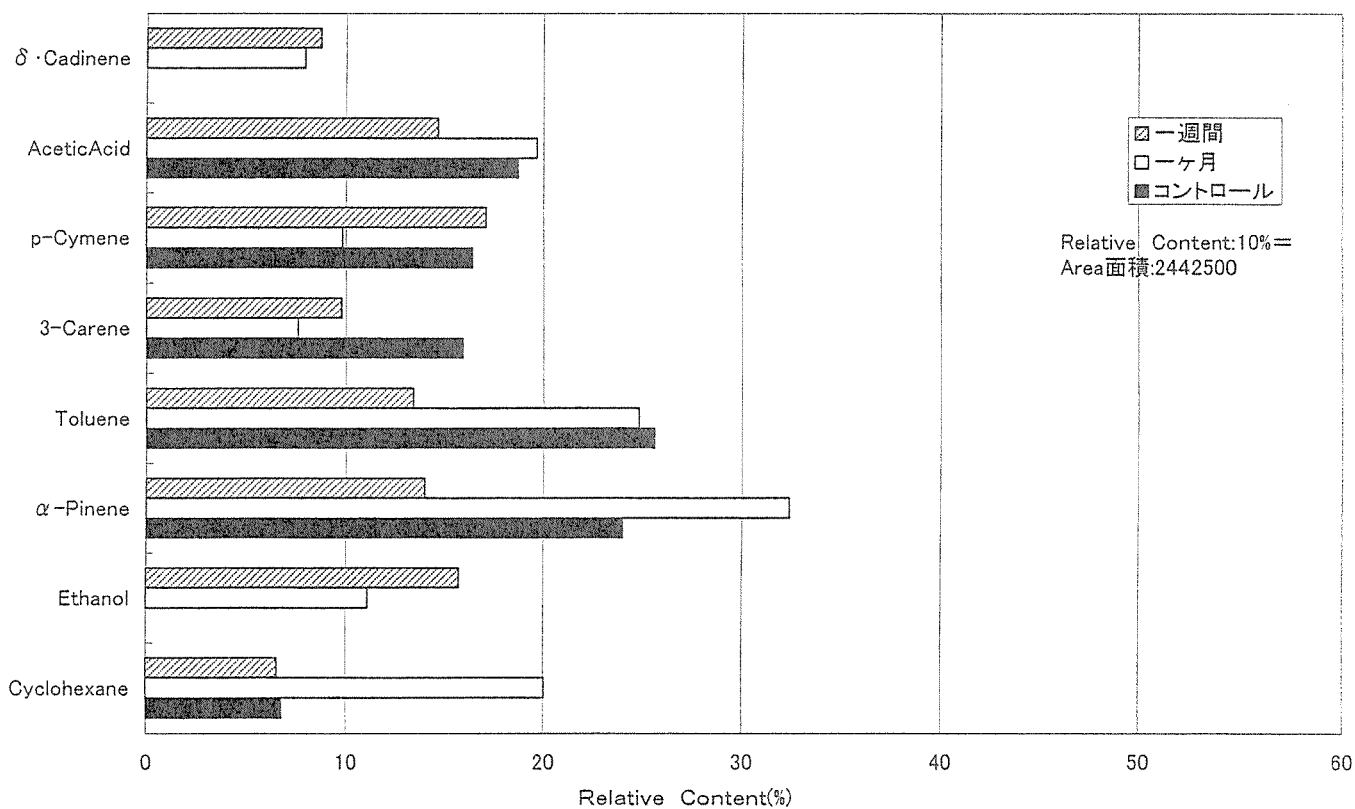


図-9 アクリルエマルジョン系接着剤試験体からの放散VOCs (AE-3)

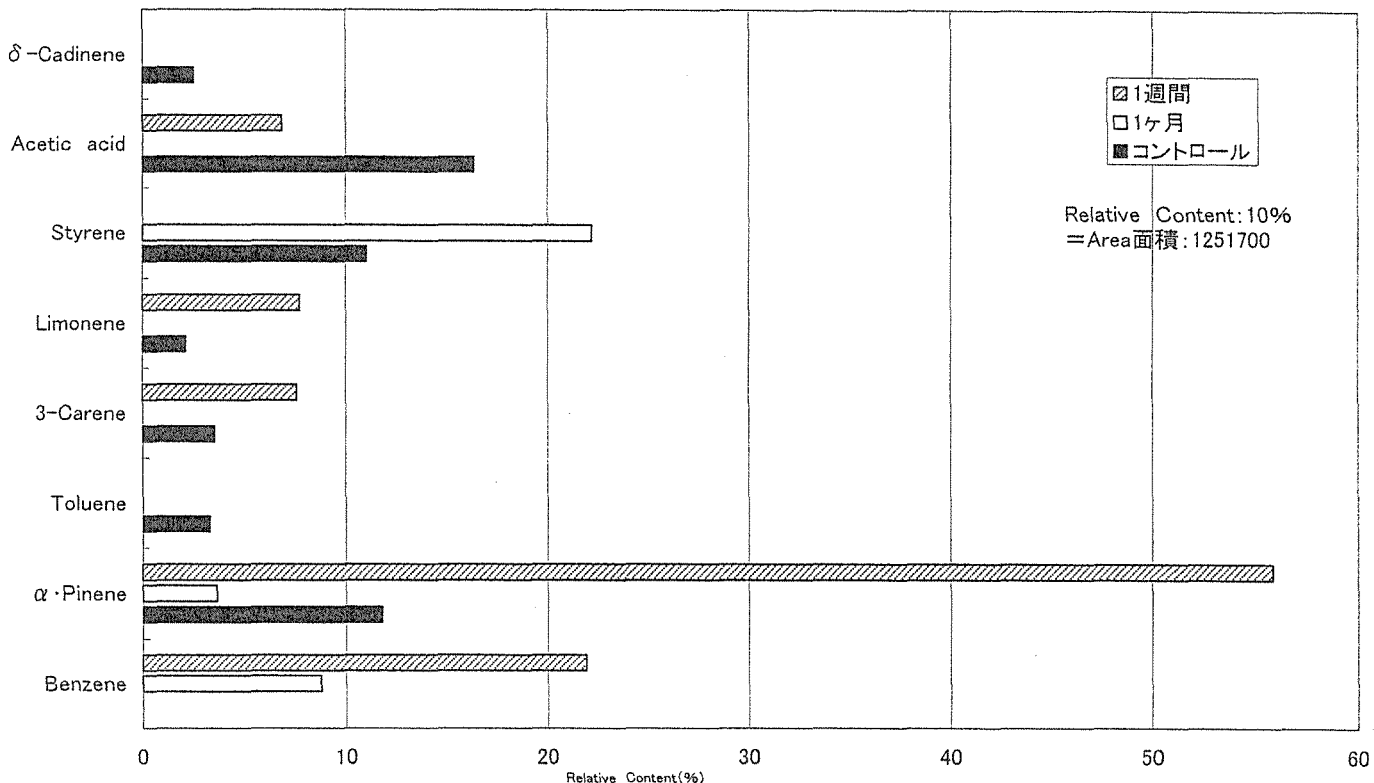


図-10 ウレタン系接着剤試験体からの放散VOCs (PU-1)

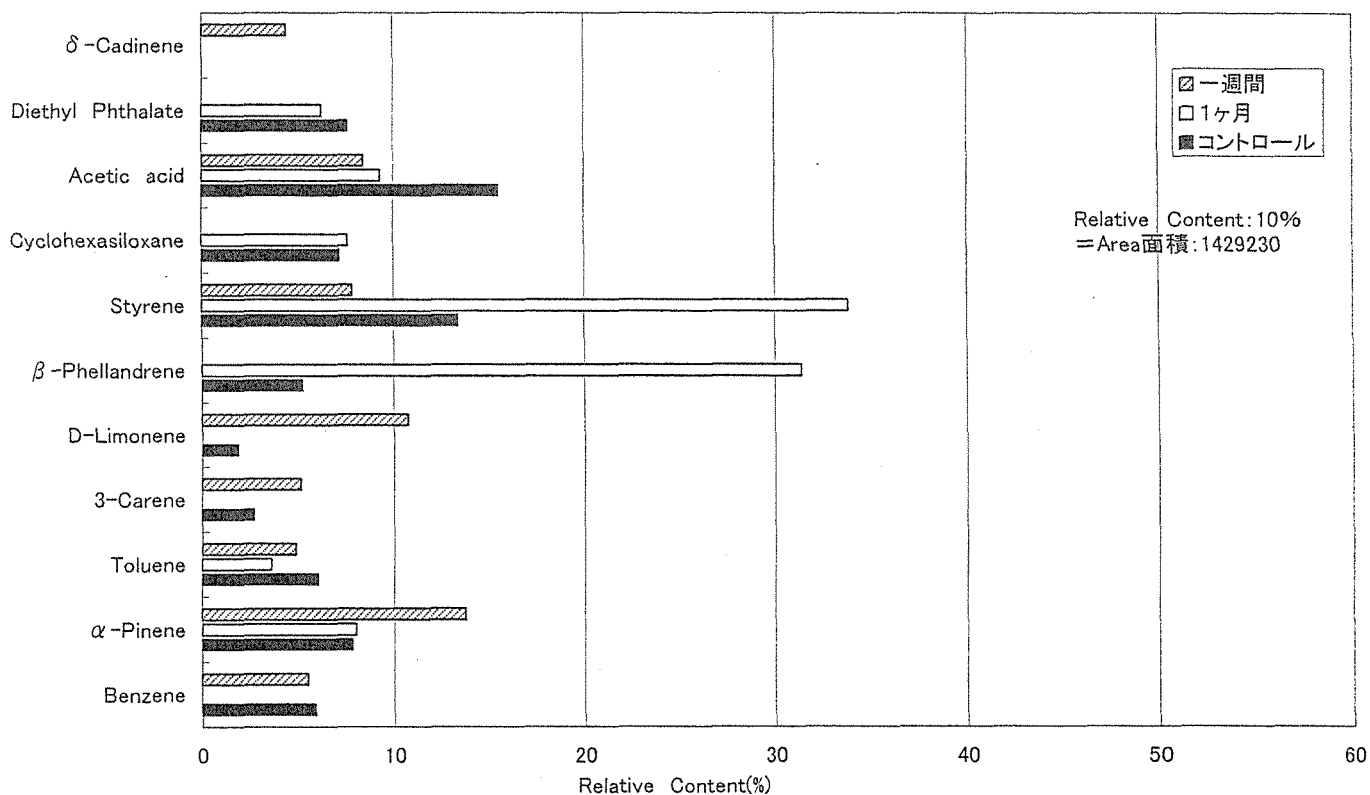


図-11 酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤試験体からの放散VOCs (VA-1)

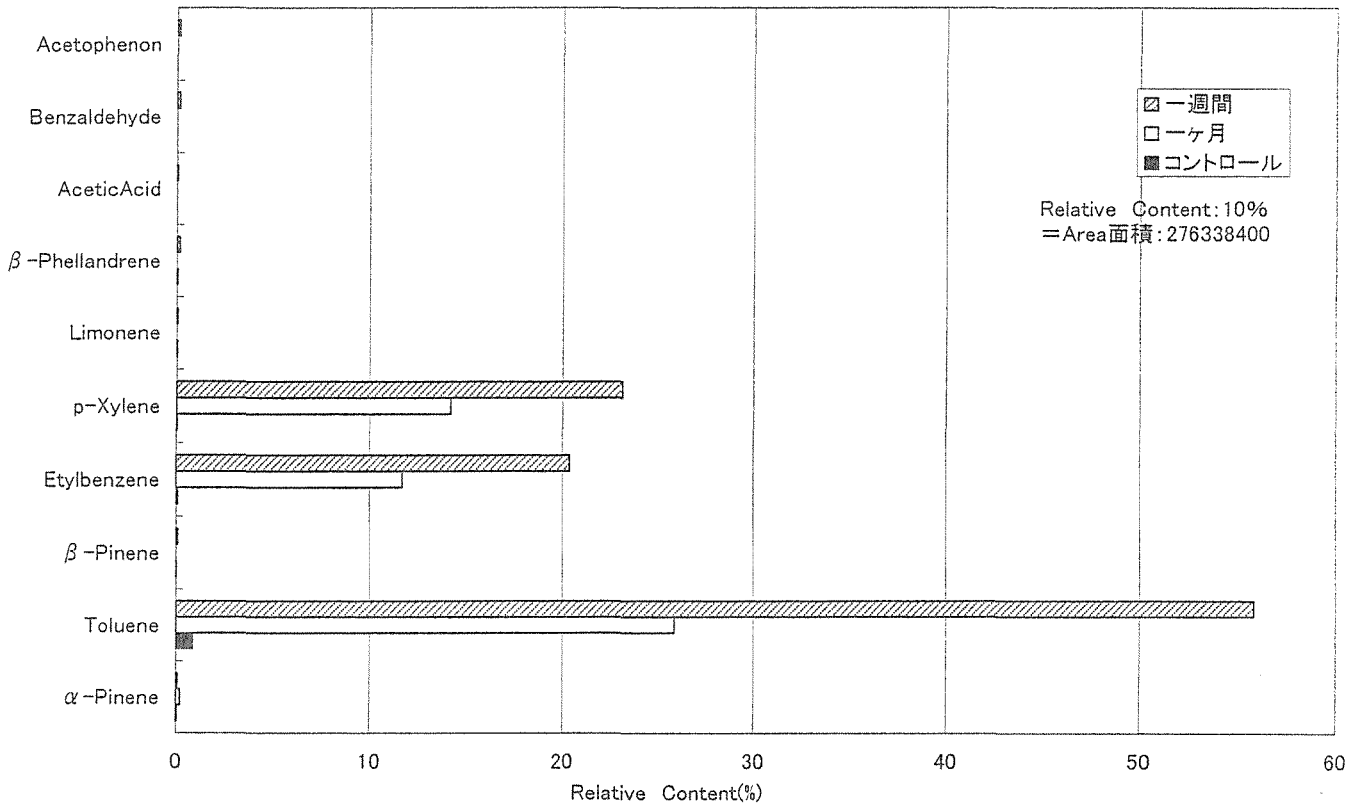


図-12 ゴム系接着剤試験体からの放散VOCs(G-1)

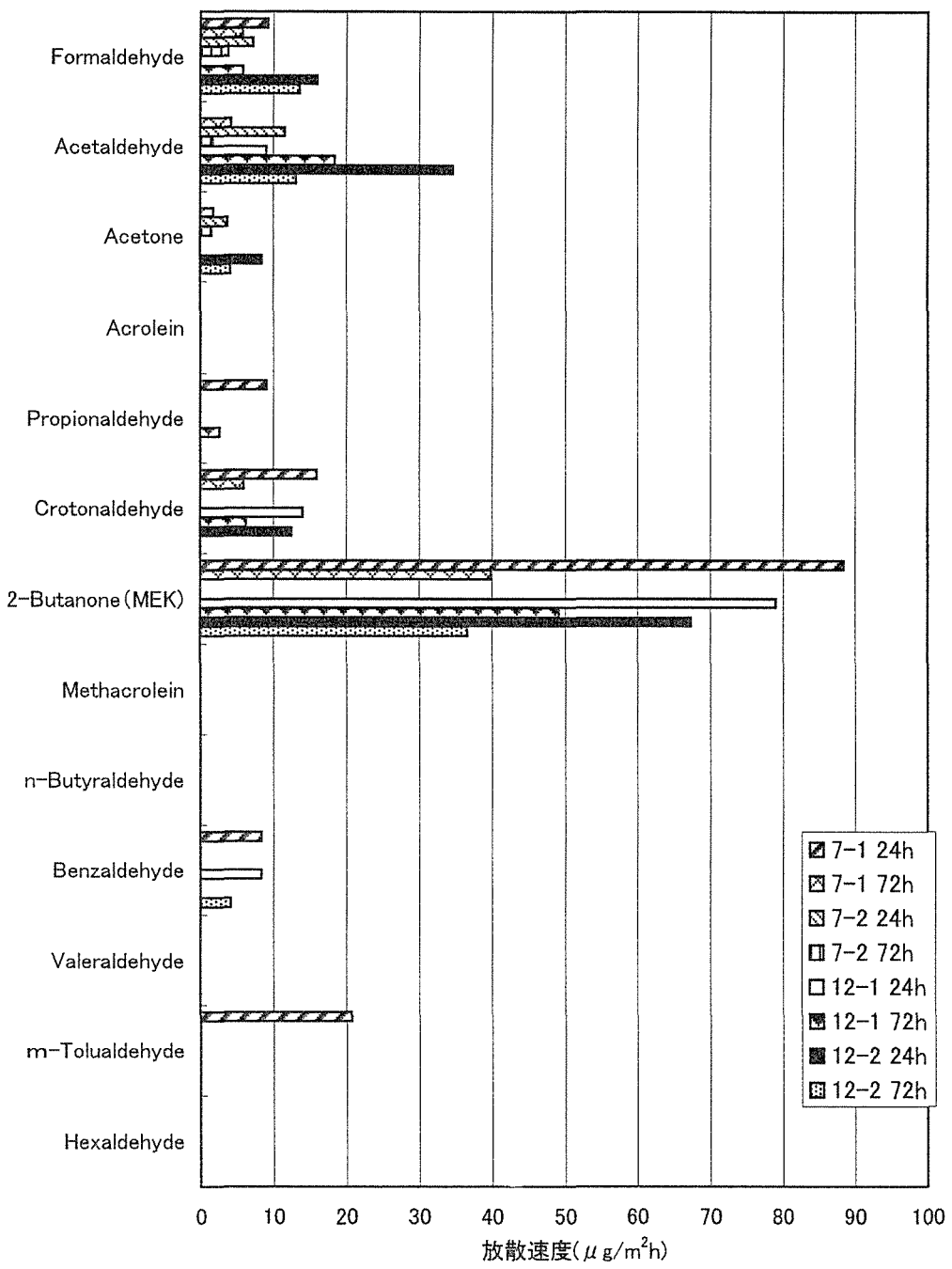


図-13 複合フローリング材のアルデヒド・ケトン類の放散速度

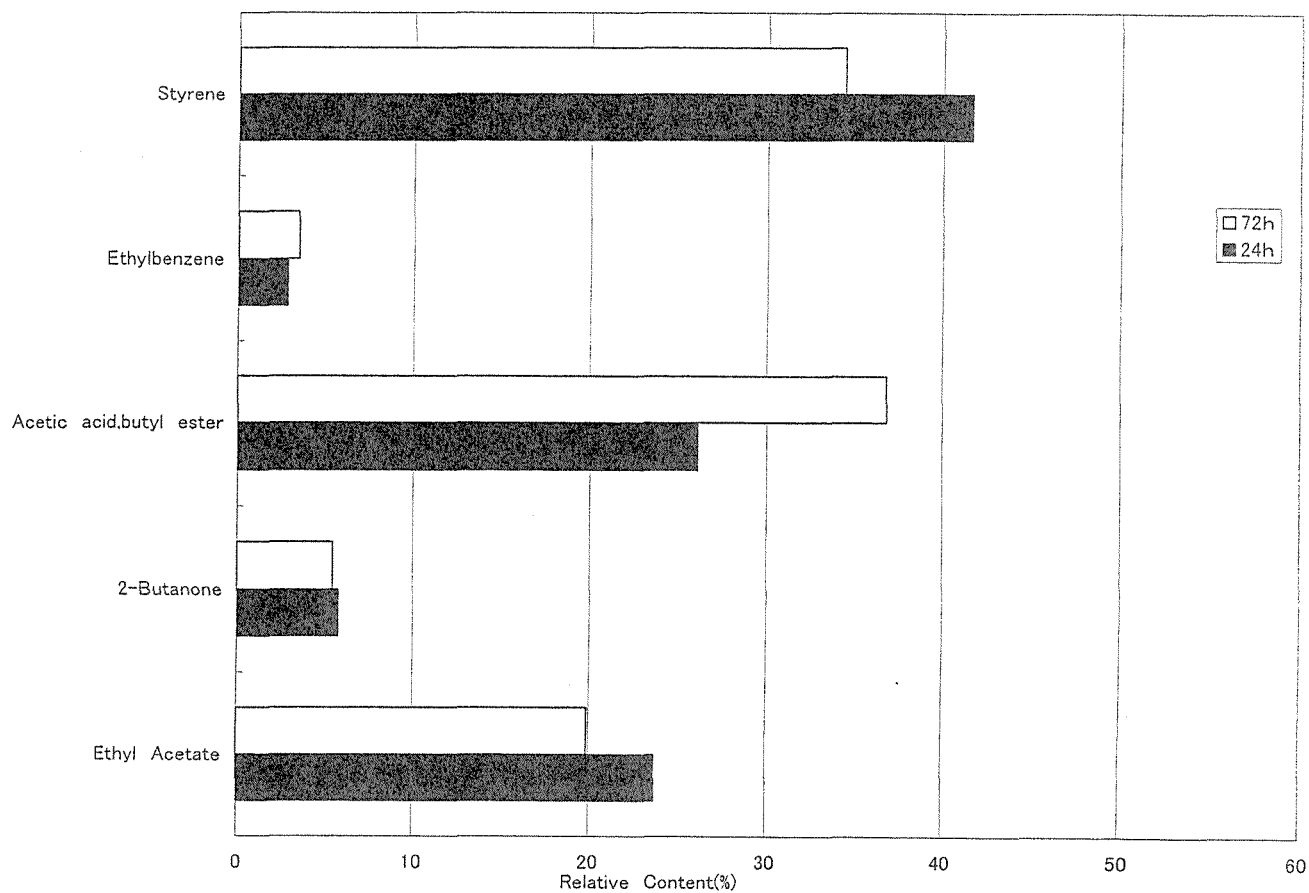


図-14 7mmフローリング材からのVOCsの放散（相対放散比率）（7-1）

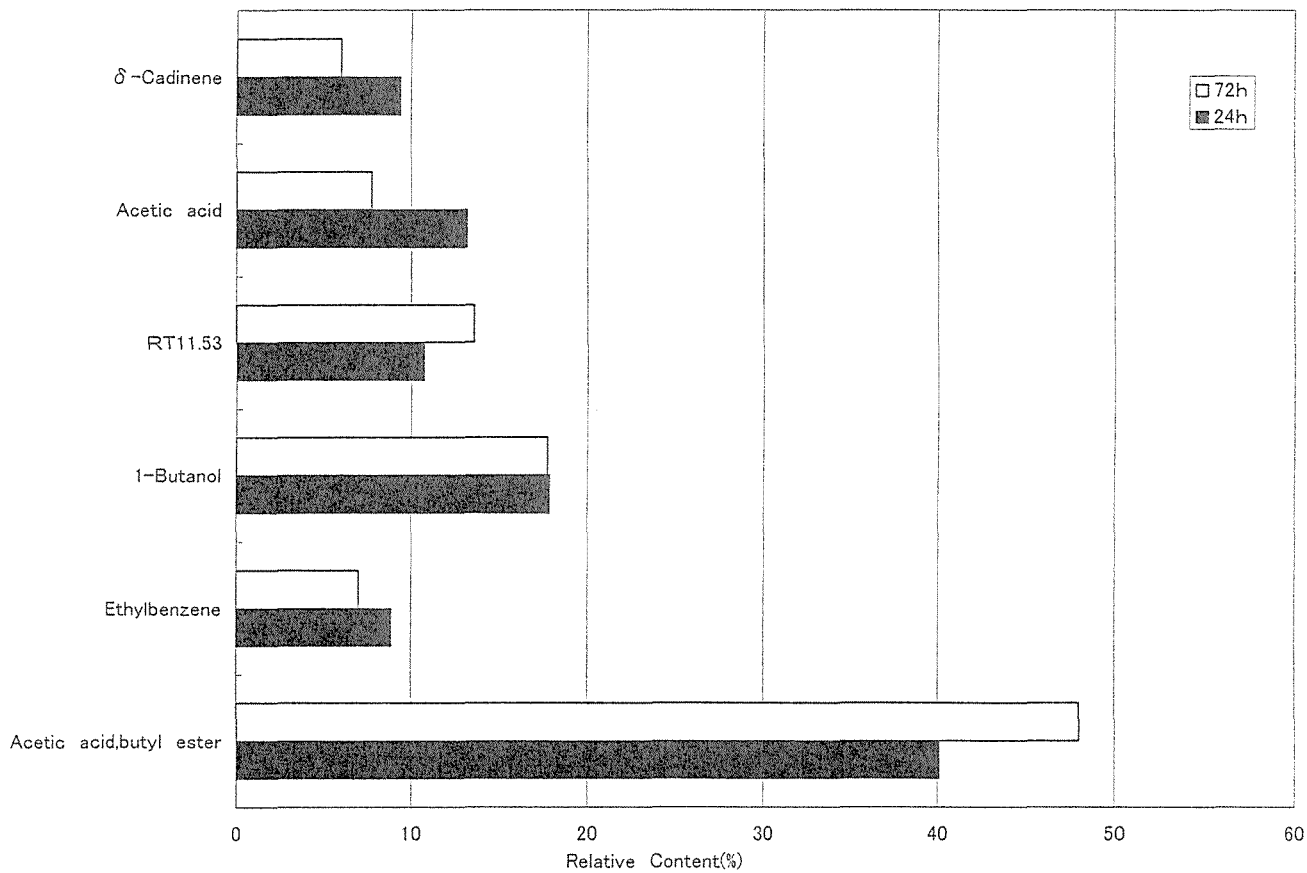


図-15 7mmフローリング材からのVOCsの放散（相対放散比率）（7-2）

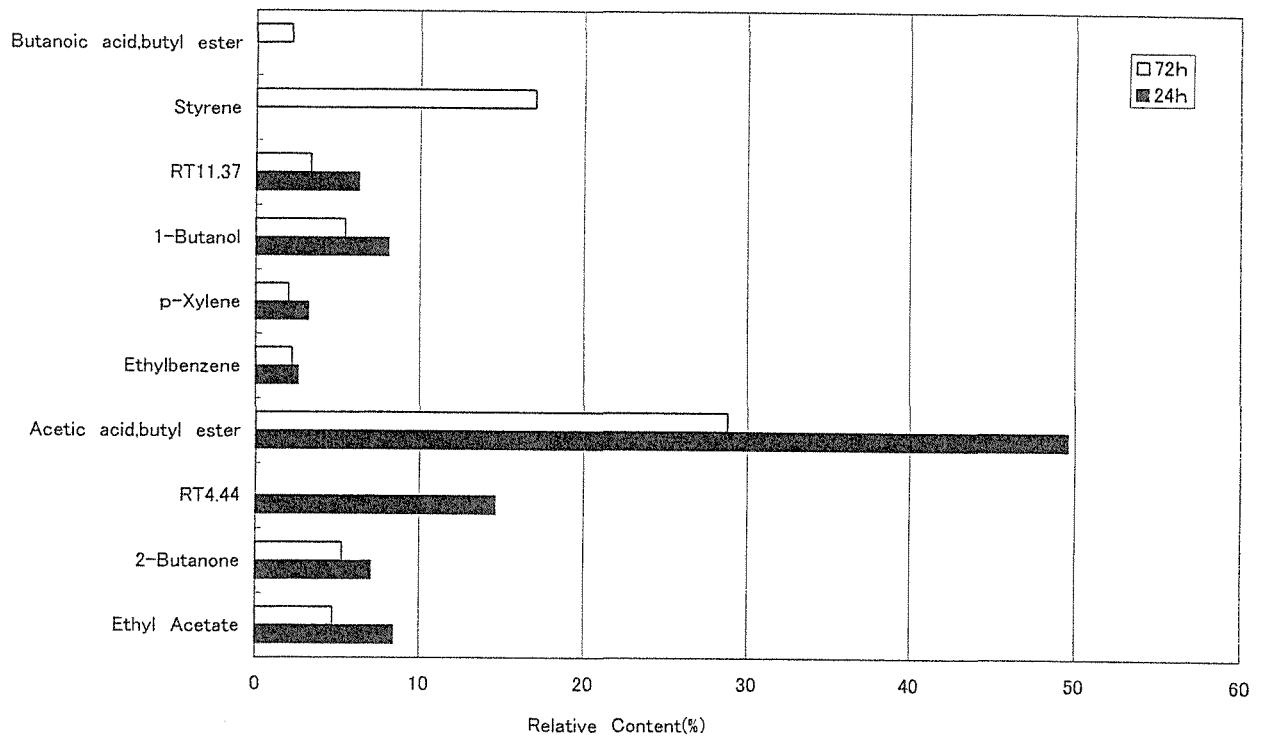


図-16 12mmフローリング材からのVOCsの放散（相対放散比率）（12-1）

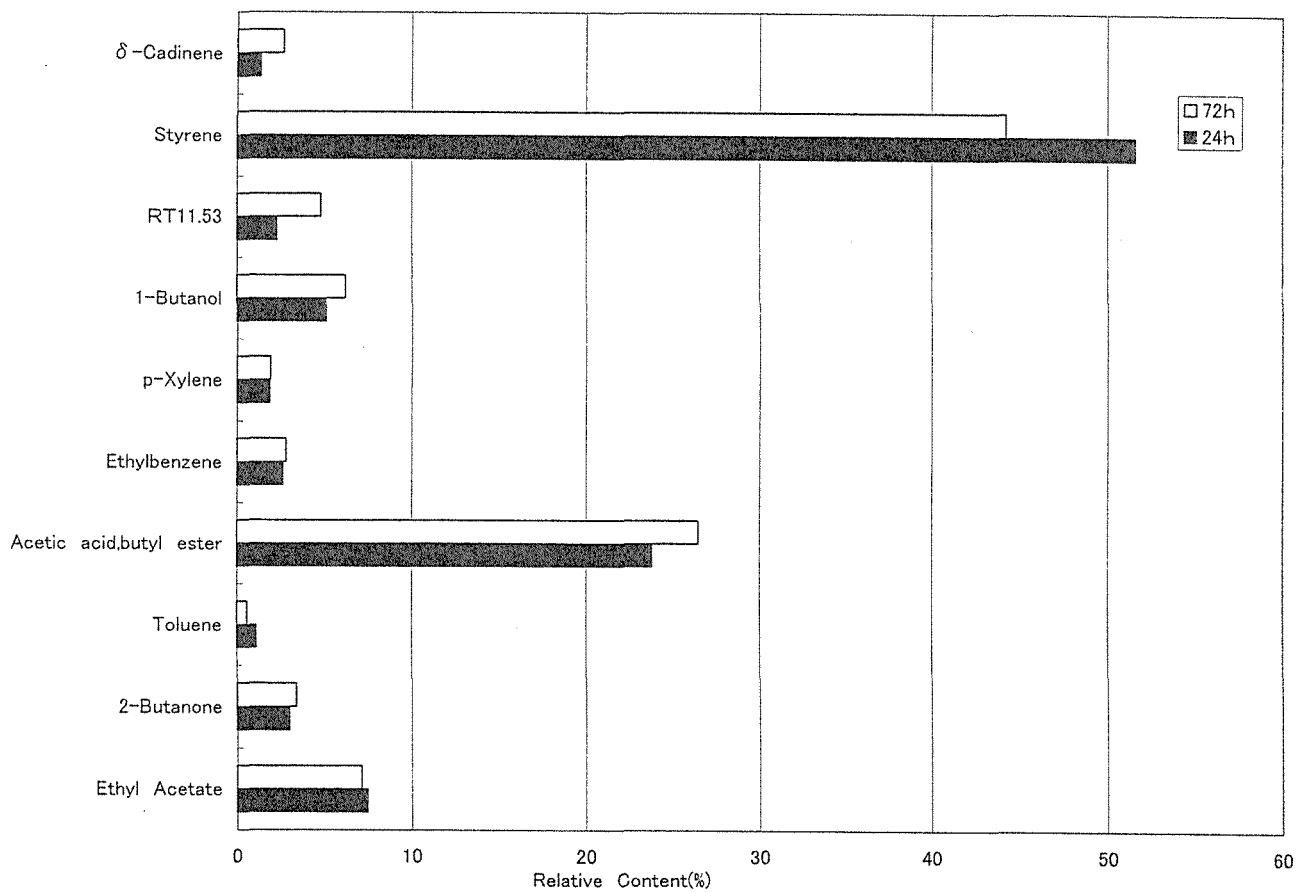


図-17 12mmフローリング材からのVOCsの放散（相対放散比率）（12-2）

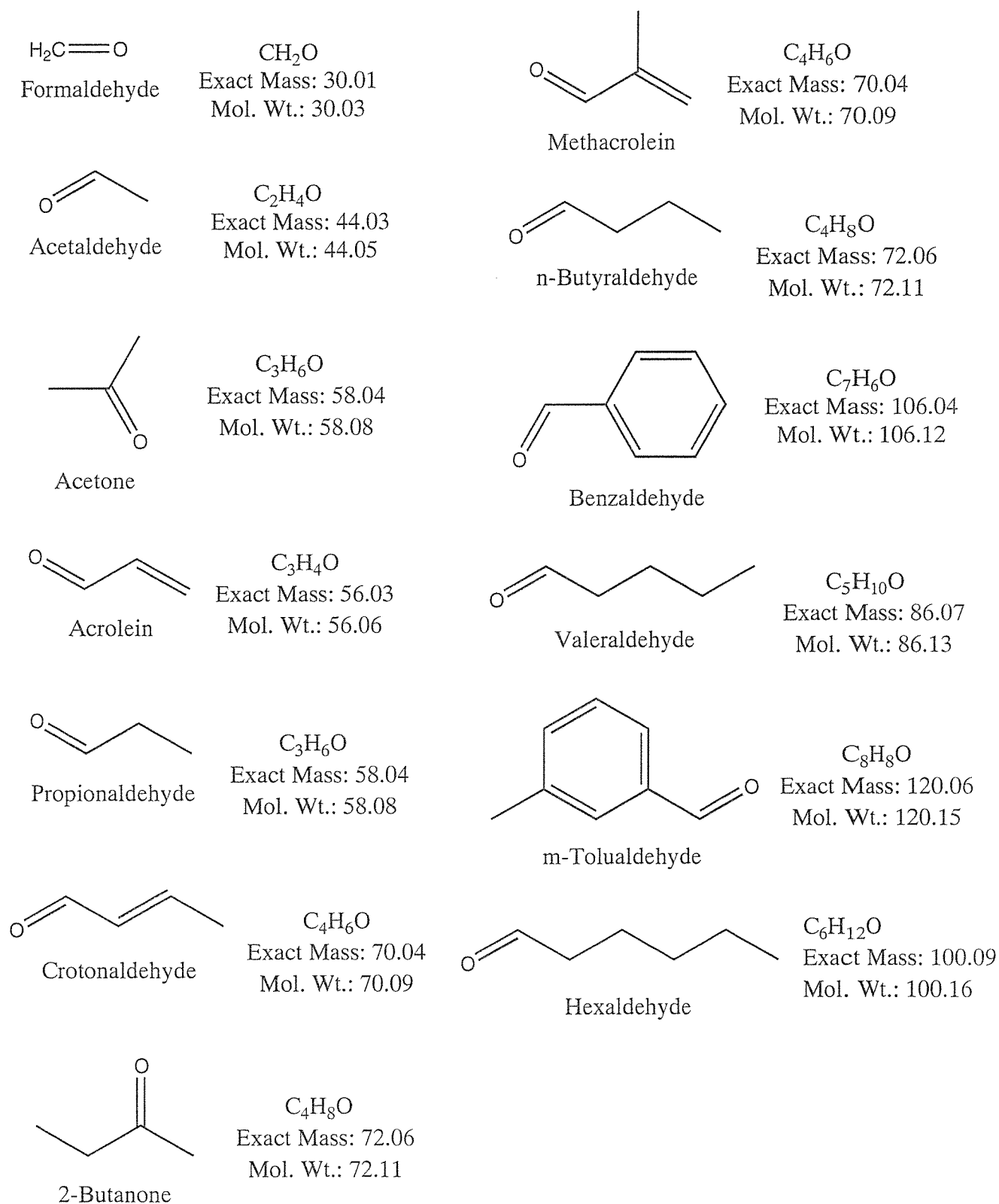


図-18 アルデヒド・ケトン類13物質の構造式

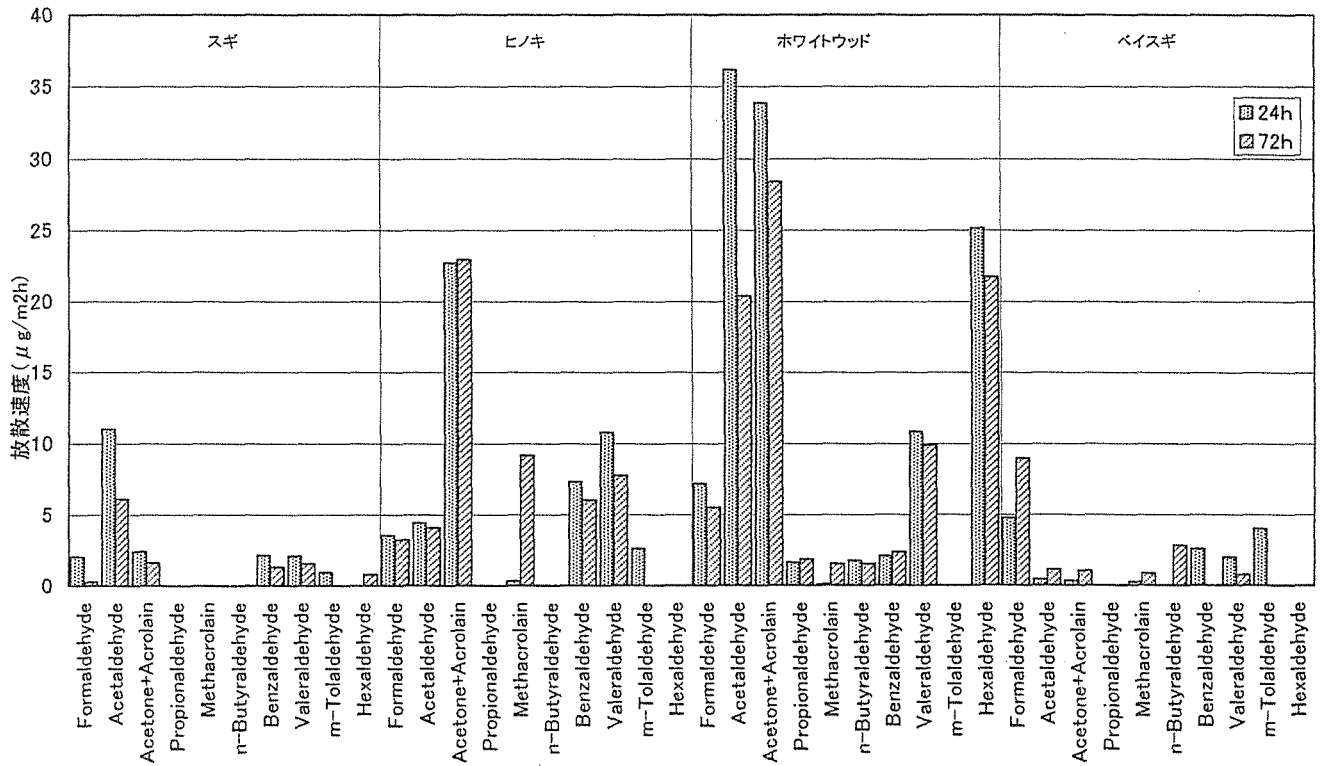


図-19 針葉樹から放散するアルデヒド・ケトン類

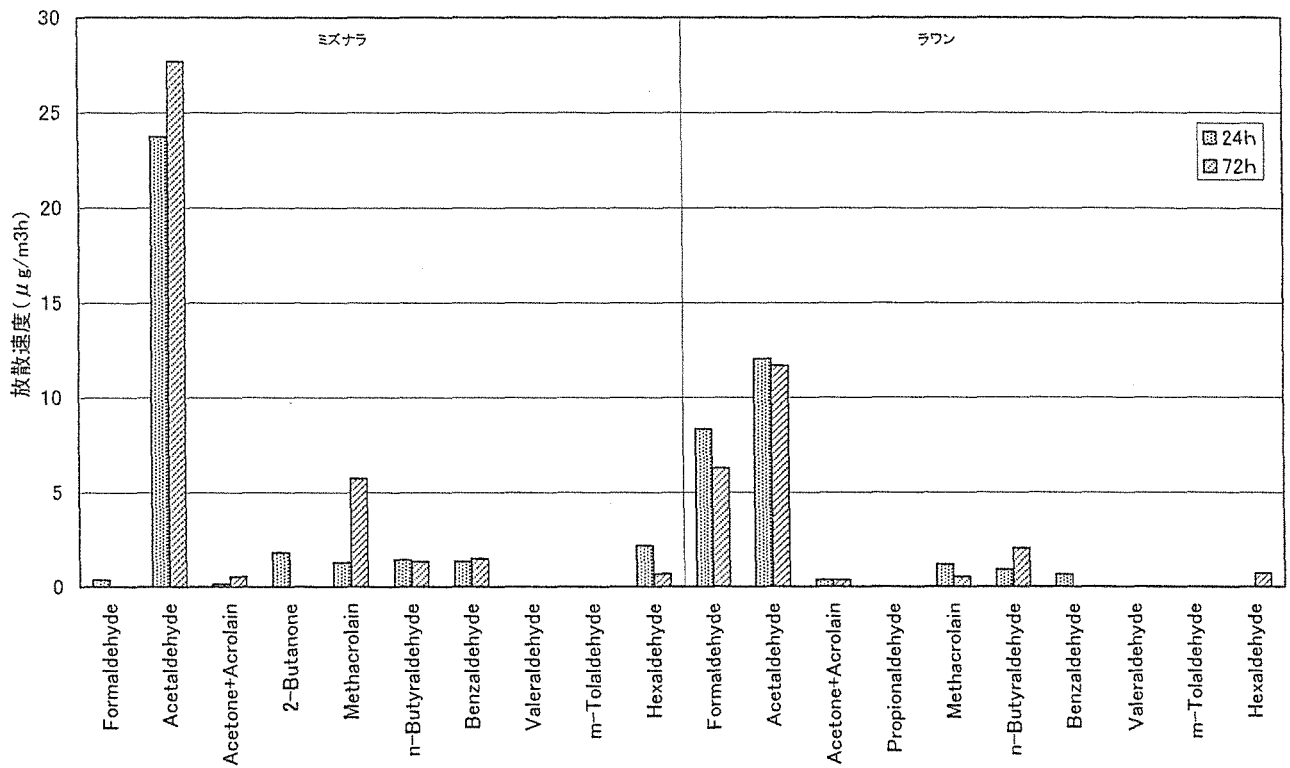
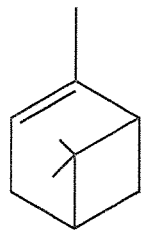
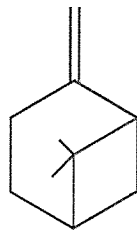


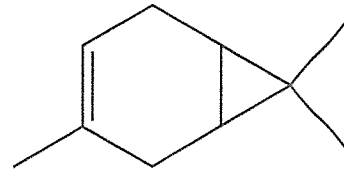
図-20 広葉樹から放散するアルデヒド・ケトン類



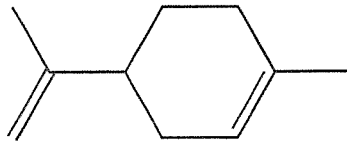
α -Pinene



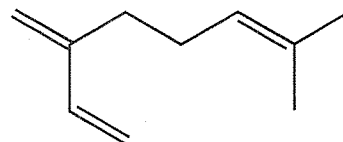
β -Pinene



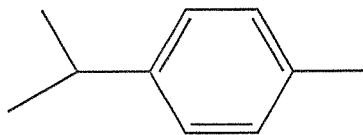
Δ -3-carene



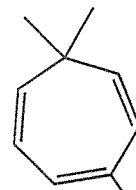
Limonene



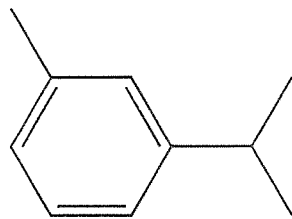
β -Myrcene



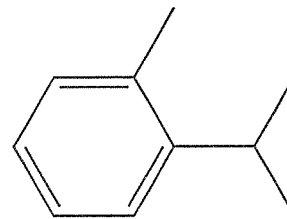
p-Cymene



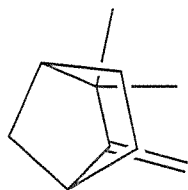
COOCH₃
Thujic acid methyl ester



m-Cymene

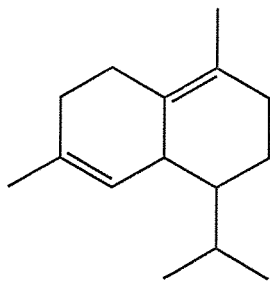


o-Cymene

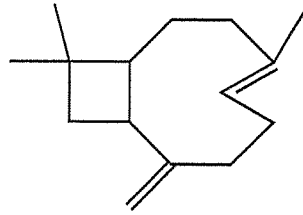


camphene

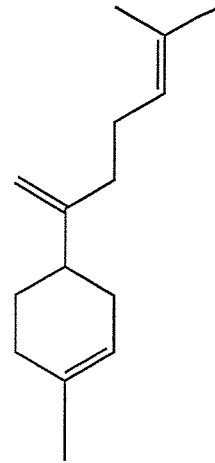
図-21 モノテルペンの構造式
(Molecular Formula=C₁₀H₁₆
Molecular Weight=136)



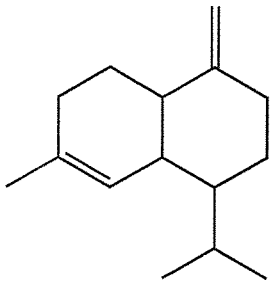
δ -Cadinene



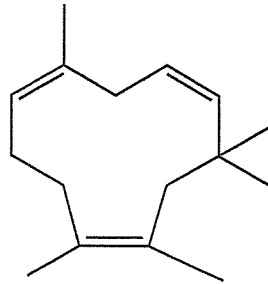
Caryophyllene



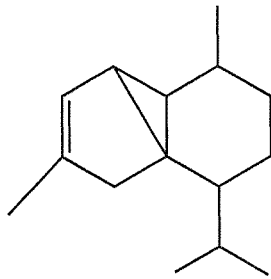
β -Bisabolene



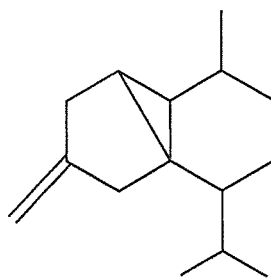
γ -Muurolene



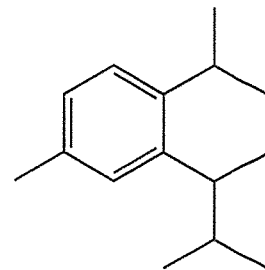
α -Caryophyllene



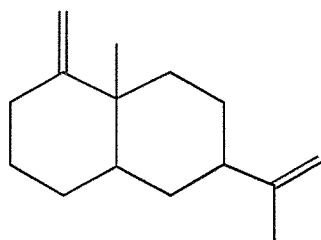
α -Cubebene



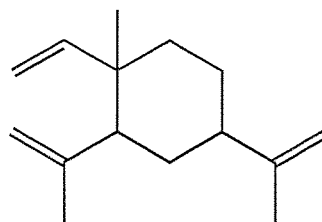
β -Cubebene



Calamenen



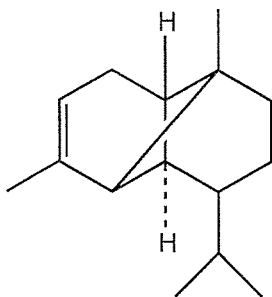
β -Selinene



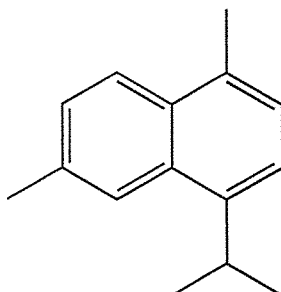
β -Elemene

?

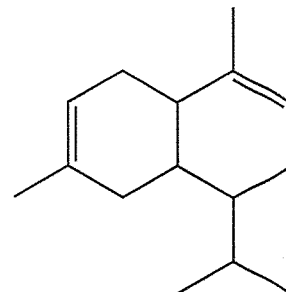
1,6,7-Cadina-4,9-diene



Copaene



4-Isopropyl-1,6-dimethylnaphtalene



(-)- β -Cadinene

図-22 セスキテルペンの構造式

(Molecular Formula= $C_{15}H_{24}$
Molecular Weight=204)

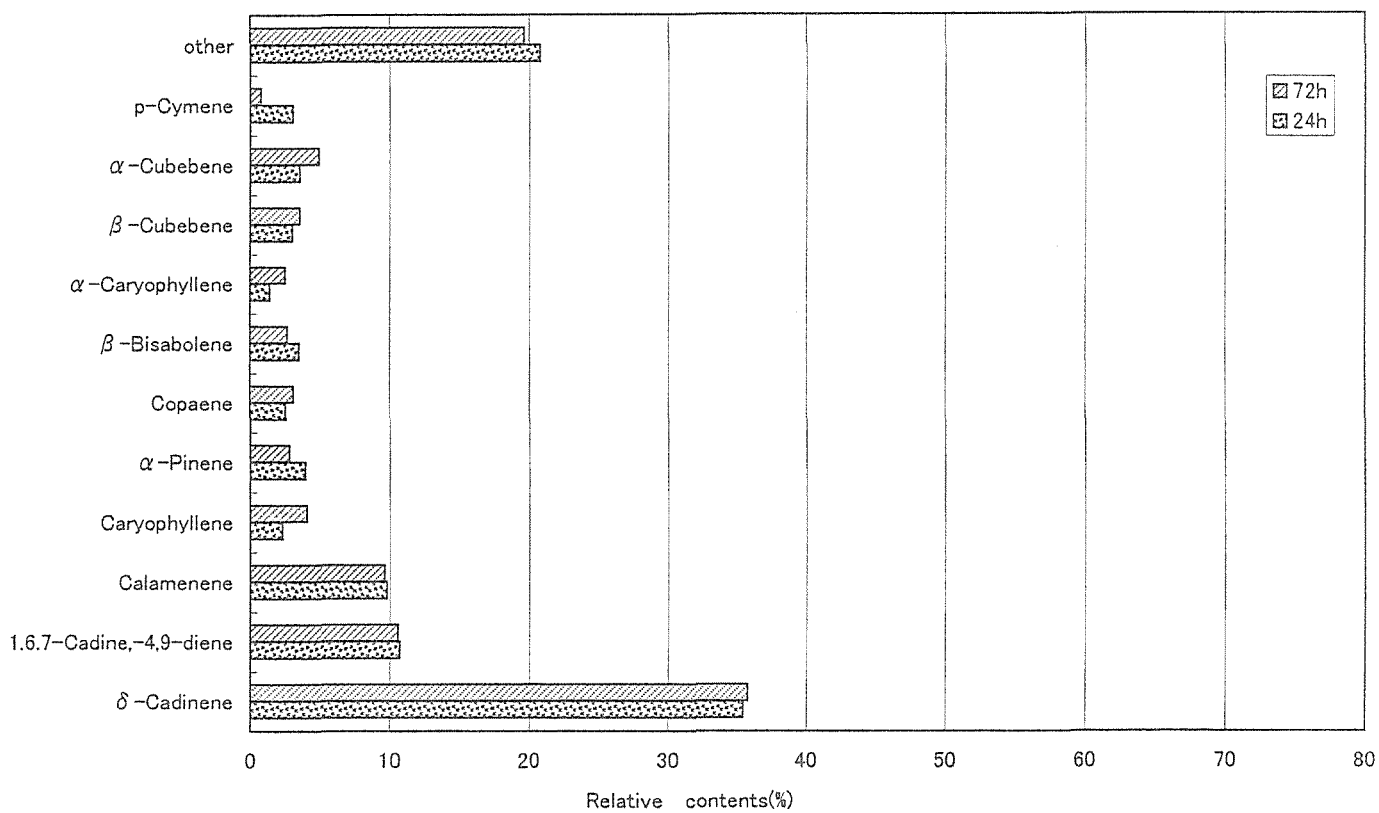


図-23 スギ材から放散するVOC

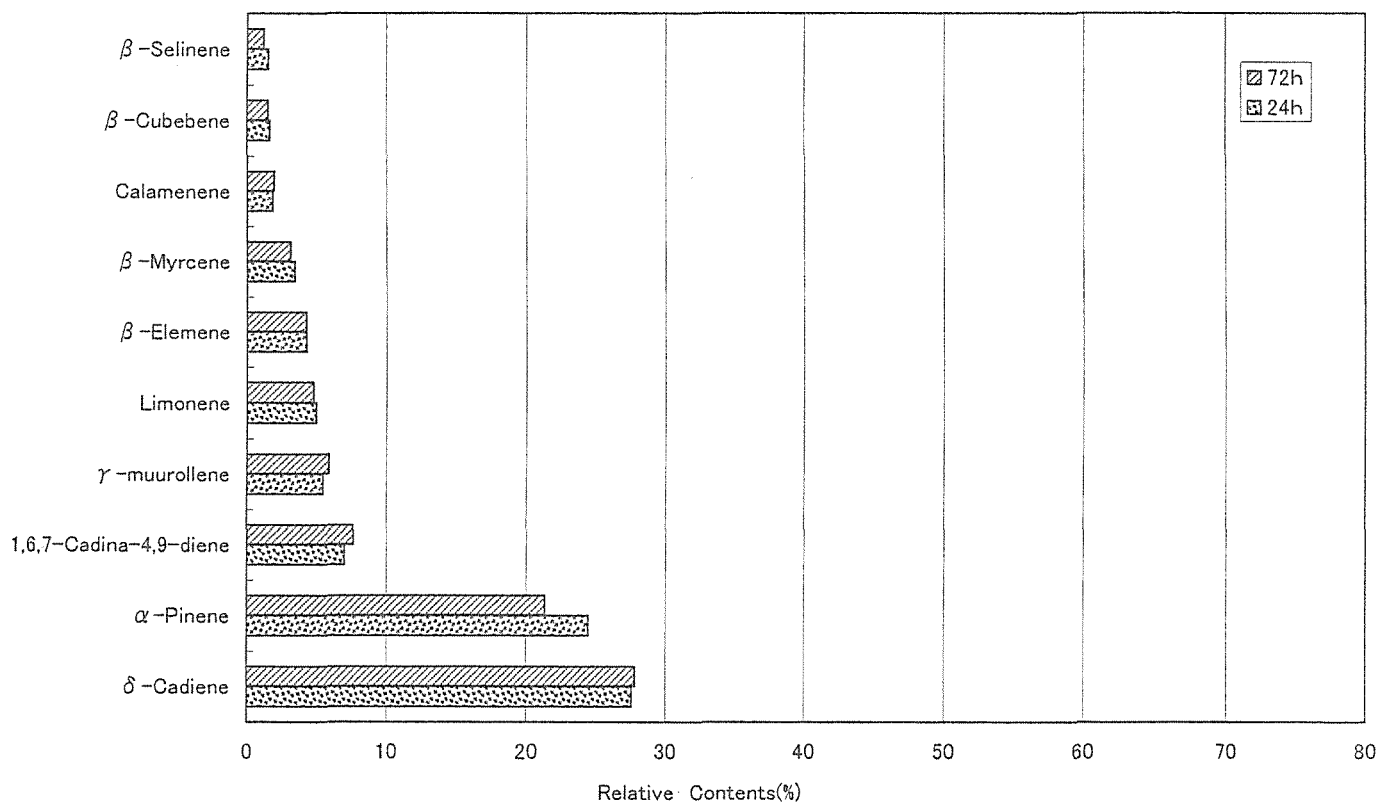


図-24 ヒノキ材から放散するVOC

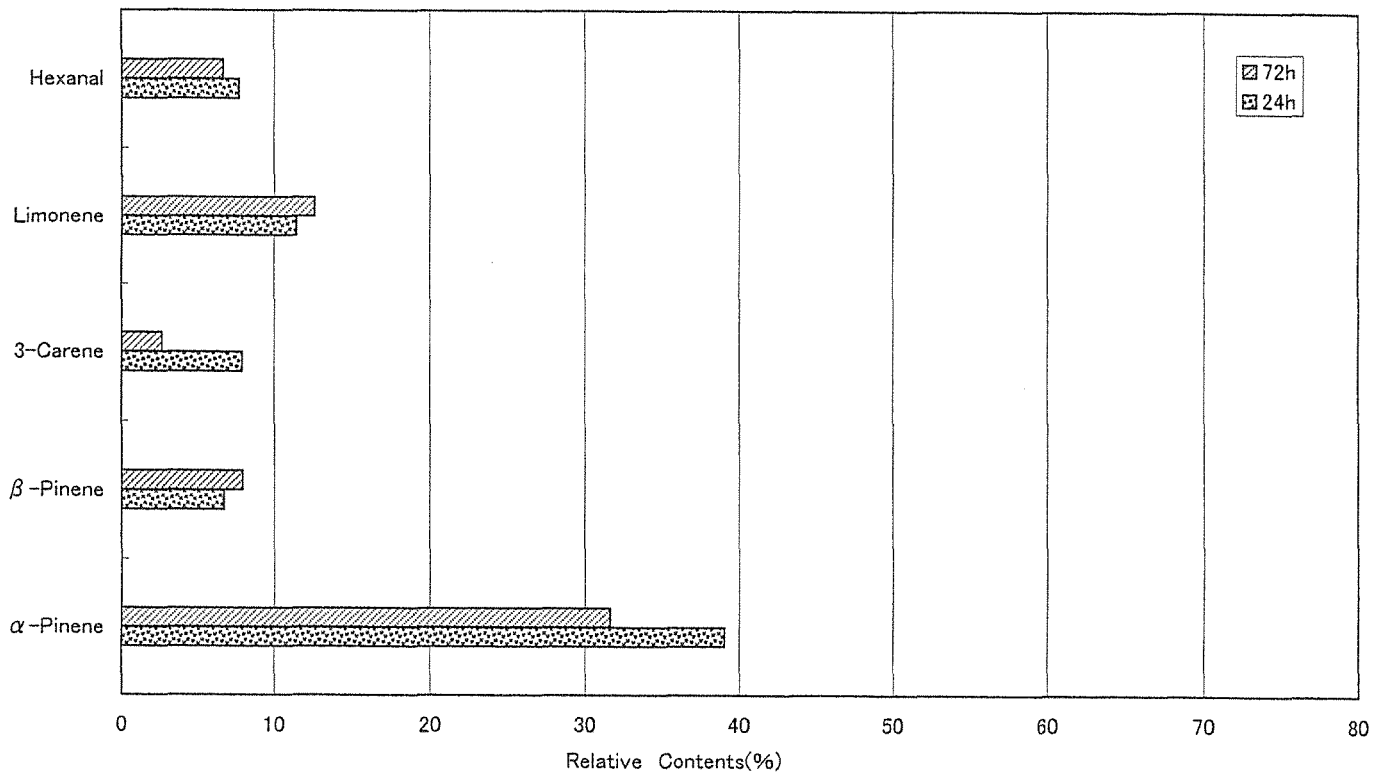


図-25 ホワイトウッド材から放散するVOC

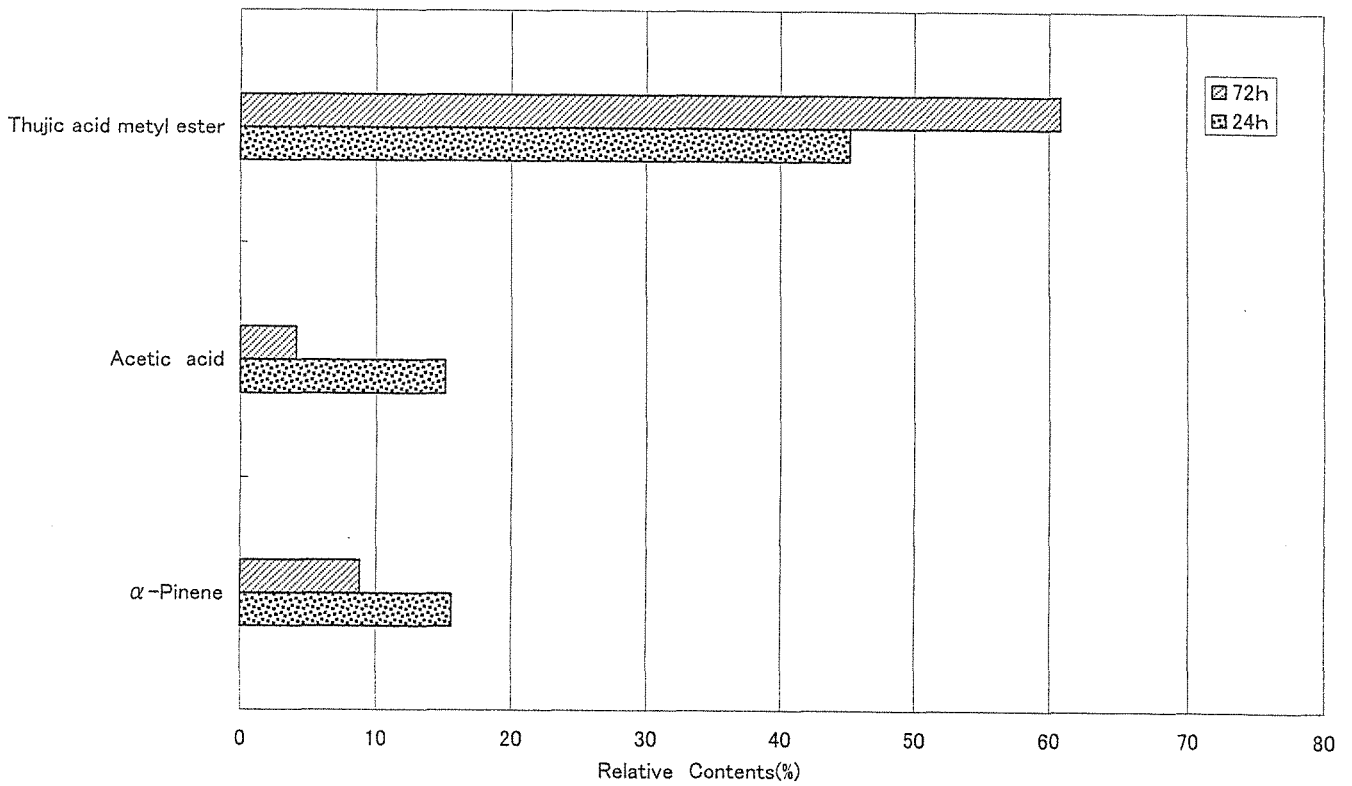


図-26 ベイスギ材から放散するVOC

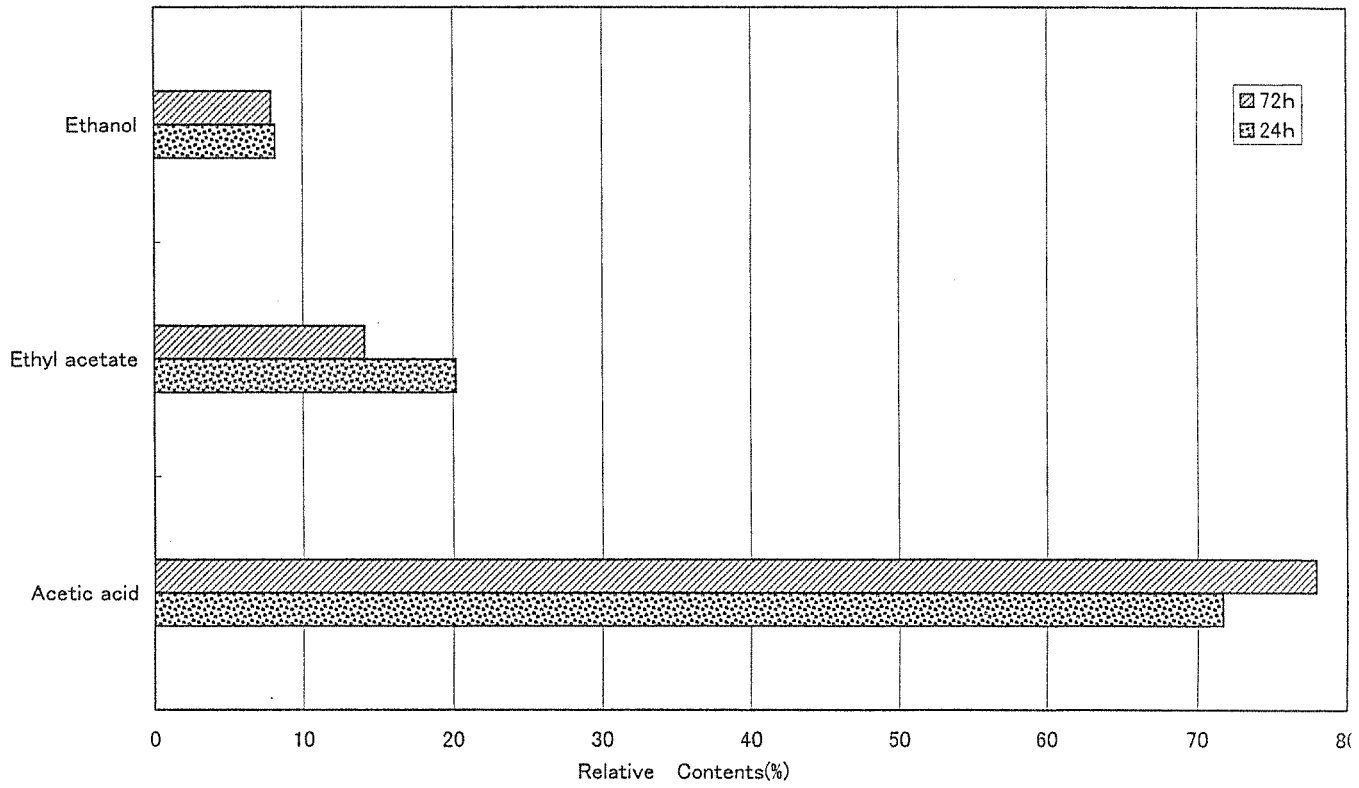


図-27 ミズナラ材から放散するVOC

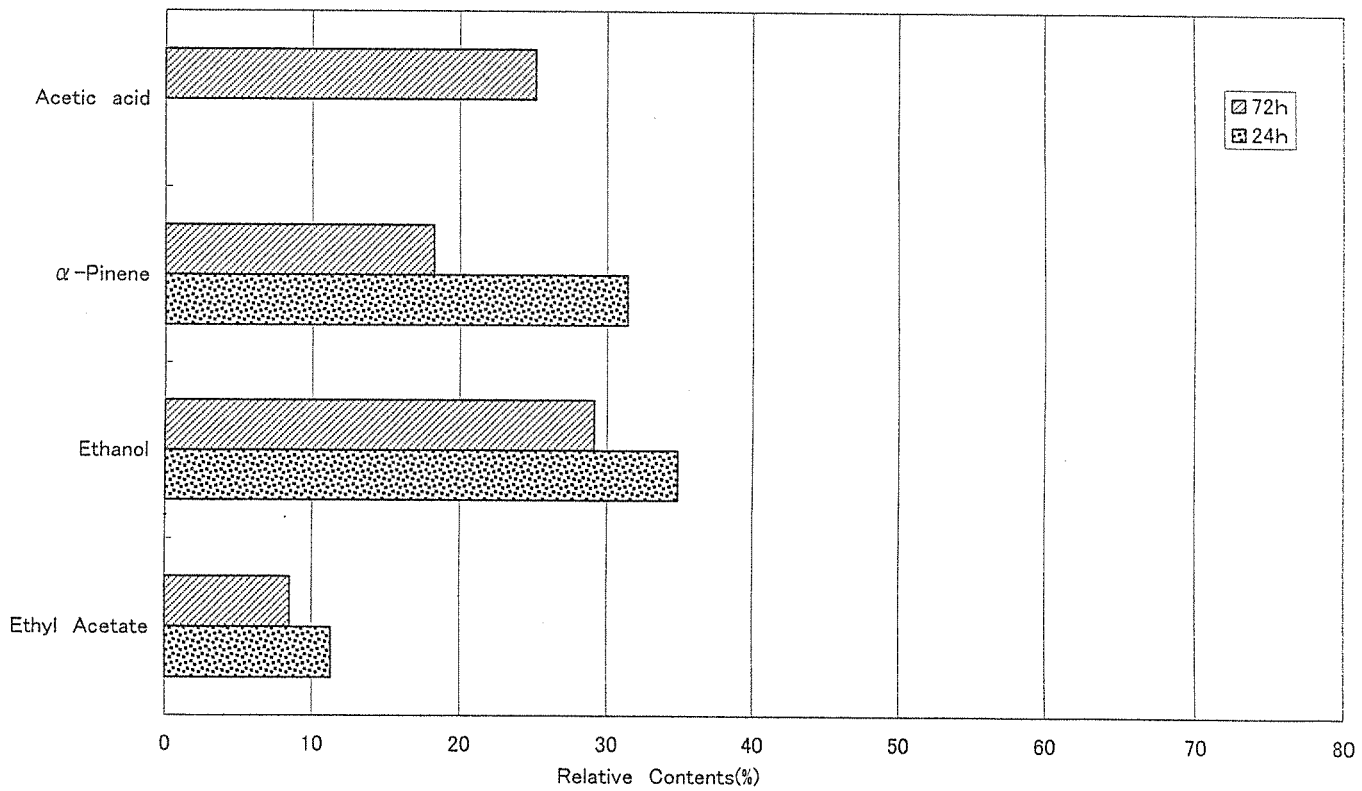


図-28 ラワン材から放散するVOC

5. 今後の課題

平成12年度には床用接着剤を塗布した試験体から放散されるアルデヒドやケトン類の定量を行い更にVOCの定性分析を行って放散される化学物質の種類を特定した。

アルデヒド・ケトン類については、ホルムアルデヒドの他にアセトアルデヒドの放散が認められたが、今後はアセトアルデヒドの放散量も問題となることが考えられるため、ホルムアルデヒドとともにアセトアルデヒドの減少対策も考慮する必要があると考えられる。今回の測定は24時間及び72時間測定を実施したが、放散量の減衰状況を明らかにするためにはISO等で提案されている28日間測定も今後は実施する必要があると考えられるが、器具・装置類が限られている中で測定方法を検討する必要がある。

VOCについては、ゴム系の接着剤（溶剤系）からトルエン、キシレン、エチルベンゼンが検出され、総量と比率は他の試験体で得られた結果よりも相当大きくなった。アクリルエマルジョン系やウレタン系接着剤から放散される化学物質には木材由来の α -ピネンの他にスチレンも検出され、水系の接着剤からも有機溶剤が放散されることが認められた。これらの有機溶剤や木材由来の化学物質については今年度の定性試験で放散される化学種が特定できたので今後は放散量を明らかにするための定量分析を行い、さらに時間の経過に伴う減衰傾向を調べる必要があると考えられる。

実験に供試したブランク用木材（針葉樹4種、広葉樹2種）から放散されるアルデヒド・ケトン類では、針葉樹からアセトアルデヒド及びアセトン・アクロレインが認められたが、人工乾燥を行ったホワイトウッドからの放散量が多い結果が得られたことは熱処理による影響とも推定されるため、他の樹種についても熱処理による放散化学物質の種類とその減少方法なども検討する必要がある。

6. 参考資料編（文献等）

6.1 ASTM-D 5116-97

室内材料・製品から放散する有機化合物の小規模環境試験室による測定指針
Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determination of
Organic Emission From Indoor Materials/Products 63

6.2 ISO/DIS 16017-1

空気、大気、職場空気－吸着管／熱脱着／キャピラリーガスクロマトグラフィ
ー法による揮発性有機化合物のサンプリングと分析－
第1部 ポンプによるサンプリング
Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic
compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -
Part 1 : Pumped sampling 83

6.3 ISO/DIS 16017-2

空気、大気、職場空気－吸着管／熱脱着／キャピラリーガスクロマトグラフィ
ー法による揮発性有機化合物のサンプリングと分析－
第2部 拡散法によるサンプリング
Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic
compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -
Part 2 : Diffusive sampling 103

6.4 ECQ-IAQ EQL Report No.19 (1997)

室内空気質と人へのインパクト (INDOOR AIR QUALITY & ITS IMPACT ON MAN)
室内空気質に関する研究－全揮発性有機化合物 (TVOC)
Total Volatile Organic Compound(TVOC)in Indoor Air Quality Investigations 125

6.4 Regulating indoor air (室内空気の規制)

室内空気質及び気候に関する第5回国際会議議事録 第5巻
Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality
and Quality and Climate, Toront, Canada, July 29-August 3, Vol.5, pp.35-49(1990)
Seifert, B., Federal Republic of Germany(1990) 149

ASTM-D 5116-97Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determination of
Organic Emission From Indoor Materials/Products室内材料・製品から放散する有機化合物の小規模環境試験室による測定指針(抄訳)^{*1}**1. 適用範囲**

1.1 小規模環境試験室（スモールチャンバー）を利用して、室内材料及び製品から放散する有機物を特色づけることは、今なお改良されてきている。装置、試験操作、データの解析法の変法や変更がこの分野の進歩によって行われている。関係ある団体が標準法に同意しなければ、やり方の違いが続くだろう。この指針は室内材料から放散する有機物（注：VOC）を定量する場合の適当な装置やテクニックを提供するものである。

1.2 小規模環境試験室（以下、スモールチャンバーと記す。）には種々の制約がある。一般に大きなものはカーペット程度で、家具のように組み立てられたものには適用できない。また、燃焼器具（石油ヒーターのようなもの）や燃焼を伴うものにも適用できない。有機溶剤を多く含む材料（塗料、ワックスなど）を塗る作業の部分的な放散挙動の測定には利用できるが、塗布作業時の評価には適用できない。

1.3 この指針は、木質材料から放散するホルムアルデヒドの定量には適用できない。そのような場合には大規模環境試験室法（ラージチャンバー法）がよく研究され、広く利用されている。詳しくは ASTM-E1333 を参照されたい。

1.4 この指針は、室内で使用される材料にのみ適用できる。

1.5 ASTM の指針として、特別の方法を規定しているものではない。評価や標準化が行えるように、多種の方法から利用者が注意すべき事項を喚起するものである。

1.6 この項で述べた背景の下で、この指針の目的は室内材料・製品から放散する有機物を小規模環境試験室によって定量する方法と手順を示すものである。テクニックは製品の日常的な製品試験、室内空気質（indoor air quality, IAQ）の研究者にも有用である。appendix XI には追加的な参考文献が示してある。

1.7 SI 単位系の数値に注意すること。

1.8 （注：この項目は、全ての規格に付いている決まり文句）

This standard does not purport to address the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

*1 (訳者注) 関心のある事項については、原文と対照して利用のこと。

2. 引用文献

2.1 ASTM 規格類

- D 1193 Specification for Reagent Water^{*1}
- D 1356 Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres^{*2}
- D 1914 Practice for Conversion Units and Factors Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres^{*3}
- D 3195 Practice for Rotameter Calibration^{*4}
- D 3609 Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes^{*5}
- D 3686 Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method)^{*6}
- D 3687 Practice for Analysis of Organic Compound Vapors Collected by the Activated Charcoal Tube Adsorption Method^{*7}
- E 355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships^{*8}
- E 1333 Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Test Chamber^{*9}

3. 用語

- 3.1 定義：ASTM D 1356 による。
- 3.2 この規格特有の用語の定義
- 3.2.1 換気量：チャンバーに流入する清浄で調湿された空気量を、チャンバー容積で除した値。普通時間当たりの数値で表す。
- 3.2.2 製品負荷：試験片面積のチャンバー容積に対する比。

4. 意義と用途

- 4.1 目的：室内材料から放散するVOCを測定するためにスモールチャンバーを用いるにはいくつかの目的がある。
- 4.1.1 製品のスクリーニング技術を開発すること。
- 4.1.2 VOC放散に及ぼす温度、湿度、換気率など環境因子の影響を求めること。
- 4.1.3 種々の材料について、放散挙動をランクづけすること。
- 4.1.4 種々のVOCについて特性を明らかにし、建物の空気環境の評価の助けとすること。
- 4.1.5 VOCの室内濃度を予測するためのデータを提供すること。

*1 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.01.

*2 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*3 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*4 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*5 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*6 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*7 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 11.03.

*8 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 14.02.

*9 Annual Book of ASTM Standard, Vol. 04.10.

4.1.6 材料メーカーや建築業者に空気環境を改善するためのデータを提供すること。

4.2 物質移動 (mass transfer) の考察

スモールチャンバー試験は、VOCの放散速度に関する三つの基礎的な物質移動を評価できる。それらは①材料表面からそれが接する空気相への蒸発的物質移動、②吸着されている物質の脱着、及び③材料内における拡散である。

4.2.1 材料が接する空気相へのVOCの蒸発的移動は次式で表せる。

$$E = k_m (VP_s - VP_a) \text{ ----- (1)}$$

ここに、E：放散速度

k_m ：物質移動係数

VP_s ：材料表面の蒸気圧

VP_a ：材料表面直上空気 (overlying air) 中の蒸気圧

蒸気圧は濃度に直接的に関連しているので、放散速度は材料表面と直上空気の濃度差に比例する。物質移動係数は対象としている化合物の空気中の拡散速度の関数である。

4.2.2 材料に吸着された化合物の脱着速度は吸着された分子の retention time (保留時間) で測定できる。すなわち、

$$\tau = \tau_0 e^{-Q/RT} \text{ ----- (2)}$$

ここに、 τ ：retention time、秒

τ_0 ：定数、典型的な値では $10^{12} \sim 10^{15}$ 秒

Q：吸着に対する分子エントロピー変化 (or 吸着エネルギー)、ジュール/モル

R：気体定数、8.314ジュール/モル・K

T：温度、K (注： $^{\circ}\text{C}+273$)

retention time が大きいほど、脱着速度は遅くなる。

4.2.3 材料内における拡散による物質移動はその特定化合物の拡散係数の関数である。

ある材料中における特定化合物の拡散係数は、その化合物の物理的・化学的性質 (分子量、分子サイズ、極性など)、温度、拡散させる材料の構造などの関数である。

4.2.4 物質移動に影響する因子：物質移動の理論はここでの議論の範囲外であるが、スモールチャンバー試験における物質移動に影響する因子も試験しておくことが必要である。

4.2.4.1 温度はVOCの蒸気圧、脱着速度、拡散係数に影響する。

4.2.4.2 換気率は外気が室内に流入する量を部屋の容積で除したもので、一般には時間当たりの数値 (1時間当たりの流入量/室の容積) で表される。

4.2.4.3 空気速度：物質移動係数 (k_m) は材料上の境界相の空気速度に影響される。乱流の程度が大きいほど物質移動係数も大きくなる。木質材料から放散するホルムアルデヒド試験で空気速度 0.3m/s \sim 0.5m/s が採用されているが、これらの値は一般の住居6軒で測定した平均値 0.07m/s、中央値 0.05m/s より大きいものである。

4.3 放散に影響する他の因子

室内材料・製品から放散するVOCは非反応性であり、チャンバーは表面での反応や吸着を防止するように設計されている (5.2.1 参照)。しかし表面吸着がおこるケースもあり得る。相対的に分子量が大きく、沸点が高い化合物は表面に吸着した後、オゾンと反応す

る。このような因子を考慮しないと不正確な放散速度を算出する結果となる(9.4 参照)。

4.4 測定結果の利用

スモールチャンバーでは放散源のVOC放散速度を測定することになる。これらの値はI A Q (indoor air quality)モデルで材料・製品から放散するVOC気中濃度を予測することに利用される。

5. 設備と装置

5.1 設備は次のとおり。

試験室(テストチャンバー)

清浄な空気発生システム

制御システム及び監視システム

試料採取装置及び分析装置

標準濃度ガス発生装置とキャリブレーションシステム

5.2 環境試験室

スモールチャンバーは各種の建築材料や消費者向け製品試験体を試験できるように設計されている。容積は数リットル ~ 5m³程度である。一般にチャンバーは5m³を超えると大形とされ、家具のような組み立てた完成品の試験や、作業(例えば塗料の噴霧作業のような)の評価を行うことに使用される。スモールチャンバーを対象とするこの指針は、実大材料や作業工程を試験するのではなく、大きい材料や製品から採取した試験片を対象にするものである。

5.2.1 構造：小形環境試験室(スモールチャンバー)の表面は、試験対象とする化合物を吸着せず、不活性で、平滑でなければならない。製造に当たっては充てん剤、接着剤を使用してはならない。それらはVOCを放散したり吸着する。電気研磨したステンレススチール及びガラスが一般的な材料である。チャンバーには密閉できるドアを付ける。シール材は非吸着性のものでなければならない。空気の取り入れ口と排出口、温度及び湿度センサー用の穴などが付いていなければならない。排出空気を採取するのでなければ、空気採取用の穴も必要である。

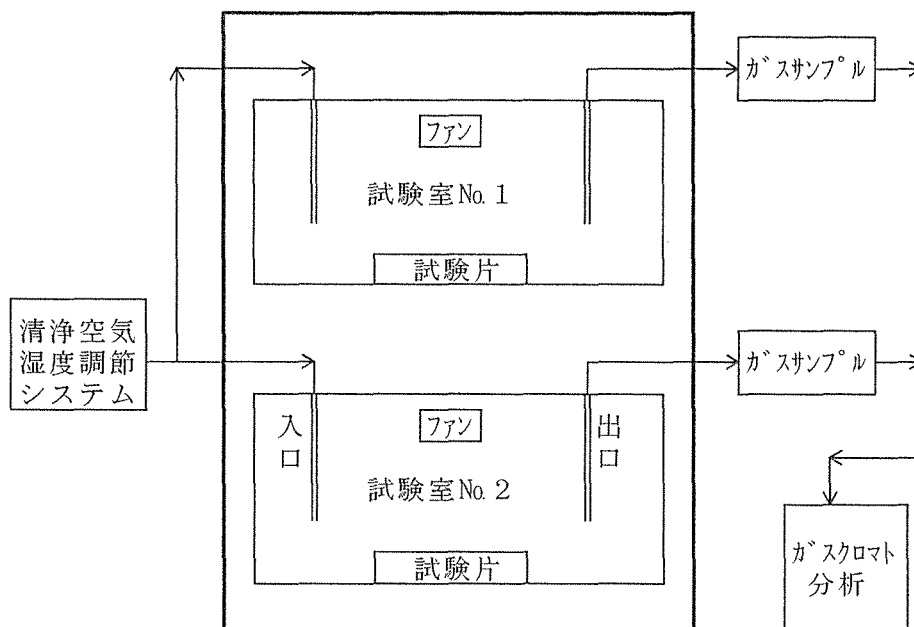


図1 スモールチャンバー試験装置の模式

5.2.2 攪拌：流入空気と室内空気をよく攪拌するための装置も必要である。チャンバー内には汚染物質（注：VOCのこと）の濃度傾斜が、特に発生源近くにはあるが、攪拌はこれを均一化するものであればよい。

5.2.2.1 空気攪拌の検査：攪拌がうまく行われているか否かは、トレーサーガスの濃度減退試験 (a tracer gas decay test) によって評価する。他の方法によってもよい。この試験はチャンバーが空の時だけでなく、試験片に相当する不活性の材料を設置した状態でも実施しなければならない。

5.2.2.2 攪拌の効率試験：トレーサーガスの濃度減退は、排出空気中のガス濃度を時間を追って測定することによる。一定速度でトレーサーガスを注入し排出空気中の濃度が均一になるまで待機する。濃度減退はトレーサーガスの注入を停止した直後から開始し、少なくとも1つ、時間定数 t_n が得られるまで継続する。ここに、 t_n はチャンバーの換気率の逆数である。この解析では、流入空気のトレーサーガス濃度は 0 とする。攪拌の程度は次式で定義づけられる η で示される。

$$\eta = \left\{ 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [C_m(t_i) - C(t_i)] (t_i - t_{i-1})}{\sum_{i=1}^n [C(t_i) (t_i - t_{i-1})]} \right\} \times 100 \% \quad \text{-----} \quad (3)$$

ここに、 η ：攪拌水準 (mixing level)

N ：時間の逆数の単位で示される換気率

t_n ：チャンバーの時間定数 $= N^{-1}$

$C_m(t_i)$ ：時間 t_i の時のトレーサーガス濃度

$C(t_i)$ ：攪拌が完全なときの時間 t_i におけるトレーサーガス濃度。

$C(t_i) = C_0 \cdot e^{-N t_i}$ で計算される。

n ：不連続な濃度測定の数

t_i ： i 番目の濃度測定的时间

C_0 ： $t=0$ のときのトレーサーガス濃度

式(3)で示される攪拌水準 η が 80 % を超えておれば、チャンバーの空気攪拌は適当であると考えてよい

5.2.3 表面速度：4.2.4.3 でも述べたように、試験片表面近くの空気速度は物質移動係数に影響する。そのため、典型的な室内速度（例えば 5 ~ 10cm/s）で試験しなくてはならない。この条件は小形ファンで達成できる。直流ファンで目的を達している例もある。ファンは針金で試験片の上方に吊り下げる。

5.2.4 温度制御：チャンバーをインキュベーター又は恒温室に入れることによる。流入空気の温度は温調コイルによる。

5.2.5 電灯：スモールチャンバーは普通電灯なしで操作する。点灯の影響を測定する場合には、適当なランプをつける。この場合、チャンバー内の温度上昇に配慮する必要がある。

5.3 清浄空気発生装置(システム)：清浄な空気をチャンバーに送り込む必要がある。典型的な装置はオイルスクロップ^oレッチャーを使用し、周辺空気を脱湿及び微量の有機物を除去（例えば酸化によって）して得る。他の方法は外気又は研究室内の空気を木炭フィルターにかける。発生装置の供給空気量はあらかじめ計算しておく必要がある。測定対象の試験片の多くは、完全に清浄な空気を必要とする。流入させる空気の清浄度は、単一有機物の測定の場合は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、全VOCs測定の場合は $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えてはならない。空気の清浄度はバックグラウンド^o値の日常的な測定で確認されなければならない。

5.3.1 湿度調整：脱イオン水又は高速液体クロマト級の蒸留水を空気の流れの中に加えることにより調整する。あるいは空気の一部を温度調節された水中にバブリングし、この湿った空気と乾燥した空気を一定の割合で混合することで所定の湿度を得る。蒸気加湿も可能である。

5.4 環境測定及び制御装置

環境条件の測定・制御事項は、空気流、温度、湿度である。空気流は electronic mass flow controller により自動的に、あるいは手動により計測・調節される (ASTM D 3195 参照)。チャンバーを気圧よりやや高めの圧力で運転し、測定は気圧下とチャンバー圧下の両方で測定することを勧めている研究者もいる。温度制御は 5.2.4 項で述べた。温度測定は熱電対又はサーミスターで自動的に行える。丸形のものや棒状の温度計でもよい。湿度制御は採用した加湿システムによる。液体注入方式によるものの水流はポンプの設定で制御する。飽和空気による湿度制御の場合は、水の温度制御と飽和空気の流量制御が必要となる。湿度測定には数タイプのセンサー(露点検出計、thin-film capacitor など)がある。温度及び湿度センサーは空気の入口と出口の中央付近で、内壁面から少なくとも 5 cm 以上離れた場所に設置する。

5.4.1 自動システム：マイクロコンピュータによる測定・制御装置は、試験中の空気流速、温度、相対湿度を制御し、それらをモニターできる。温度、湿度センサー、流速計からのアナログ信号はデジタル信号に変換してコンピュータに蓄えられ、計算に使用される。この方法で、チャンバーの環境条件が連続的にモニターされるので、オペレータの手間を省くことができる。

5.4.2 手動システム：簡便さと低コストの点では手動システムも可能である。

6. 試料採取と分析

6.1 VOCの発生源は発生量、VOCの種類とも多岐にわたっている。材料間で放散速度が10の数乗倍異なることも珍しくない。放散有機物を性格づけるには、揮発性化合物、半揮発性化合物、極性化合物、非極性化合物などを定量的に採取し、分析することが必要である。

試料採取と分析は化合物の種類と濃度に対して適切なものでなければならない。このようなシステムは、サンプリングはシリンジ、吸着媒(adsorbent media)、真空にした筒などであり、分析はGC(ガスクロマトグラフ)(ASTM E 335 参照)のような機器が一般的である。

6.2 サンプリング装置

排気口(例えばチャンバーの出口)が普通サンプリングポイントとなる。複数の穴から採取することもある。サンプリング装置はガラス、ステンレスのような不活性な材料で作られていなければならない。そしてチャンバーと同じ温度に保たれていなければならない。サンプリング装置からの排気は、試験室の環境を汚染しないようにダクト又はファンによって室外に排出されなければならない。

6.2.1 サンプルはガスシリンジ、GCサンプリಂಗグループ、真空筒などに吸い込むか、ポンプを使用して吸着剤カートリッジに捕集する。後の方法は多量の空気を捕集できる。electronic mass flow controller 又は他の方法により、空気流入速度を調整する。この流入速度はチャンバーシステムの安定性を保持できるように制御されなければならない。このことは、サンプリング量が全体の空気排出量の50%以下でなければならない。

6.3 サンプル吸着剤：適切なサンプル捕集法を選択するには、対象とする化合物の沸点、極性、対象物質の濃度範囲、捕集する空気中の水分などの因子が関係する。単一の条件で対象とする物質すべてに適するというような条件はない。どんなシステムでも、限界がある事を理解すべきである。サンプリングがシリンジとか closed-loop で行われたときは、サンプルを直接GC又は他の分析機器に注入する。サンプリングバッグ(例：Tedlar^{*1})、筒(例：ガラス、ステンレス製)を使用すれば、多量のサンプリングができる。スモールチャンバーによる試験では多くの場合、多量のサンプルを必要とし、多くの場合、適当な吸着剤が必要となる。単独又は複数の吸着剤を組み合わせたいくつかの吸着剤が市販されている。吸着剤は活性炭(ASTM D 3686 参照)、ガラスビーズ、Ambersorb^{*2}、Tenax^{*3} (polyphenylene oxide)、石墨化炭素(graphitized carbon)、XAD-2^{*4} などである。吸着剤(又は吸着剤の組み合わせ)は捕集する化合物によって決まる。XAD-2 樹脂は半揮発性又は不揮発性の化合物(例えば沸点が180℃以上の化合物)の捕集に使用できる。吸着剤による捕集を行うときは、実験室に保存施設が必要である。密閉できるガラスチューブ、あるいは化学的に不活性なバ

*1 Tedlar は Dupont の登録商標

*2 Ambersorb は Rohm and Haas の登録商標

*3 Tenax は Enka Research Institute の登録商標

*4 XAD-2 は Rohm and Haas の登録商標

ッグなどが適当である。使用前に高純度の窒素ガスを吹き込んでで貯蔵容器を清浄にしておく。サンプルは-20℃のフリーザーに貯蔵しなければならない。可能なら、捕集したサンプルは48時間以内に脱着・分析しなければならない。

6.3.1 サンプルの捕集に吸着剤を使用するときは、脱着と濃縮が必要である（その実際はASTM D 3687 参照）。例えば、吸着剤カートリッジの熱脱着には clamshell oven (clamshell はハグリの殻)を使用することができる。熱脱着した気体は purge and trap concentrator の濃縮カラムに送り、更にこれをGCカラムに送る。溶剤抽出し、液体でGCカラムに注入する場合もある。このほか、cryotrapping のような他の濃縮技術も適用できる。

6.4 分析機器

チャンバーから採取した有機物の分析には種々の機器が利用できる。GC (ガスクロマトグラフ) は最も一般的に使用される。GCは有機物を分離するために各種のカラムが用意されている。一般的にはキャピラリーカラムがよい。試験の目的と対象化合物により、検出器にも何種類かある。質量分析機(MS、mass spectrometer)は最も用途が広く、スキャンモードで不明確物質の判定に利用される。スキャンモードで使用したときには、普通のMSは 10^{-9} g (ナノグラム)の感度がある。イオントラップはスキャンモードで使用したとき、 10^{-12} g(ピコグラム)に近い感度がある。イオンモードを選択して感度をピコグラムに上げると、普通のMSで既知化合物を分析できる。MSは負イオン化によって更に感度を上げることができる。炎イオン化検出器(FID、Flame ionization detector)も広く使用される。これは広範囲の有機化合物に適用でき、感度は 10^{-11} g(100ナノグラム)である。電子捕捉検出器(ECD、electron capture detector)はハロゲン化有機物のような electron negative の化合物に使用され、感度は 10^{-13} g(0.1ピコグラム)である。

GCで分析困難な化合物もある。そのような化合物は低分子量のアルデヒド類で、他の機器分析が必要である（例えばHPLC(高速液体クロマトグラフ)、化学的な比色定量法)。

6.5 標準の調製と検量線作成

検量線作成用のガスはチャンバー又は sampling manifold(サンプリング用多岐管?)に permeation oven(ASTM D 3606 参照)、ガスボンベ(gas cylinder)あるいは希釈瓶から加えられる。キャリブレーションガス(あるいはトレーサーガス)は試験中のチャンバーの混合効率試験、漏れの試験、あるいはチャンバーの sink 効果を評価するためにも加えられる。品質管理のための内部標準はサンプリングシステムの head に加えられる。この内部標準は試験材料に吸着する可能性があるため、チャンバーに加えてはならない。品質管理は spiked samples で行うことができる。

7. 実験計画

7.1 試験目的：実験計画の第一段階は試験の目的をはっきりさせることである。例えば施主や建築家は、特定のビルに使用される各種の材料からの放散に関心がある。この場合には、環境条件は一定で、各種の材料を試験したいということになるだろう。製造業者の場合には、一つの製品について、環境条件を変えて放散挙動を知りたいと希望するだろう。

I A Qの研究者は各種の要因間の相互作用に関心があるだろう。

7.2 影響する因子：スモールチャンバー試験の基本的な実験計画は、対象試料の放散に影響する因子を調べることである。パラメータとして6因子が考えられる。それらは①温度(T)、②湿度(H)、③換気率(N)、④製品負荷率(L)、⑤時間(t)、⑥空気速度(\bar{v})である。

7.2.1 温度(T、℃)：温度は材料中にあるVOCの蒸気圧、拡散係数、脱着速度に影響し、放散の主な因子である。

7.2.2 湿度(H)：湿度はパーティクルボードからのホルムアルデヒド放散に影響することが知られており、他の水溶性気体でも同様な影響があるだろう。湿度は相対湿度(%)又は絶対湿度(g water / m³ air)で示される。

7.2.3 換気率(N、1/h)：換気率はチャンバー内へ流入する清浄空気量をチャンバー容積で除したものである。換気率は室内環境における濃度希釈や、空気流入の指標となる。気中濃度に対する主要な因子である。

7.2.4 製品負荷率(L、m²/m³)：製品負荷率は試験片面積のチャンバー容積に対する比である。この変数は実際の使用条件に合わせて決めることになる。ホルムアルデヒド放散の試験では、N/Lはemission rateに比例することが分かっている。したがって、N/Lはチャンバー実験のパラメータとなっている。ある場合には、発生源の構成によって不適当なパラメータとなる。例えば、シール材の場合、長くビーズ状に延ばして使用されるので、このような場合は長さで負荷率を考えるとよい。

7.2.5 経過時間(Age)(t、hr、dayその他)：多くの材料のVOC放散は時間とともに変化するので、経過時間は主要なパラメータである。溶剤を含む液状製品は数時間のうちに桁違いの放散量変化をもたらす。圧縮木材製品などは、減少するのに数年間かかる。

7.2.6 空気速度(v、cm/s、m/s)：空気速度はVOC放散源上の空気速度は放散速度に大きく影響するので、重要な因子である。特に液状製品、蒸発性発生源では影響が大きい(4.2.4.3、5.2.3参照)。

7.3 製品の経歴：試験する材料/製品の経歴は、実験計画の立案に有用な情報である。製造・組立の詳細は、揮散してくる化合物の決定に役立つ。製品の経過時間(age)、処理(塗装、線状など)、貯蔵条件(時間、温度、湿度、換気条件など)、取り扱い/運搬などの情報も役立つ。例えば、古い材料は新しい材料より放散量は少ないだろうし、高温で貯蔵されていたものは低温で貯蔵されていたものより、試験すれば放散量は少ないだろう。他の材料と一緒に貯蔵したり輸送したものは、他の材料から有機物を吸着することもあるだろう。

7.4 試験片の抜き取り：スモールチャンバー試験に供試する試験材料を抜き取る方法は試験目的に依存している。

7.4.1 試験目的が当該製品の代表値を求めようとする場合には、統計的方法に基づいてサンプリングしなければならない。ASTMには各種のタイプの材料について、サンプリング方法が規定されている。

7.4.2 これに対し、試験目的が環境因子の放散に対する影響を調べることであれば、市販品でよい。もし同じタイプの材料間で、VOCの放散機構あるいは放散の程度が明らかに異なる場合は、試験材料の選択方法が異なれば環境因子の影響は異なったものになる。環

境因子の影響の程度は、特定の材料の評価についてだけ、適用できる。同じ方法は製造業者が異なる同種製品の比較にも適用できる。このような比較の場合、製品の経歴(histry of the products)が同じであることを確認する必要がある。

7.4.3 サンプリングの詳細はこの指針の範囲外であるので、これ以上の情報は統計に関する文献を参照されたい。

7.5 Test Matrix：試験条件(Test Matrix)は経費と試験時間に関係する。限られた条件の中で、最大の情報を得るには、実験計画法の手法を用いる。表1は放散に影響するいくつかの因子を評価する試験条件の例である。

表1 試験条件の例

試験番号	温度(°C)	RH(%)	N(l/h)	L(m ² /m ³)	N/L(m/h)
1A 1B	23	50	0.5	0.2	2.5
2A 2B	23	50	1.0	0.2	5.0
3A 3B	23	50	2.0	0.2	10.0
4A 4B	23	50	1.0	0.4	2.5
5A 5B	35	50	0.5	0.2	2.5

この例は2回の繰り返し(AとB)がある5試験条件を示している。特定の試験条件の評価は次の条件の比較で行われる。

温度の影響(T)：試験1と5

換気率の影響(N)：試験1、2及び3

製品負荷率の影響(L)：試験2と3

定数N/Lの影響：試験1と4

相対湿度の影響はこの実験例では試験できない。

エイジングの影響は製品の乾燥時間を変えた多くの実験から求める。

8. 試験手順

8.1 放散成分：適切な試験法を決めるためには、予備試験によって放散成分を確認する必要がある。単一成分であれば、それ以上の予備試験は必要ない。そうでない場合は更に情報を集める必要がある。先ず発生源に関する事前の研究報告や製品に付けられているラベルの成分表、製品安全データシート(MSDA)、製造業者、団体などから情報収集する。こうして集めた情報は、大抵の場合、分析の対象とすべき化合物を知るには不十分であるが、対象とすべきものの指針にはなる。塗料のような液体製品の成分表から放散する可能性のある多種のVOCsに関する情報が得られる。これは放散物の量的割合を計算する上で有用な情報である(9.5参照)。

8.2 Headspace 分析：試験片直上の空気を分析して放散有機物(VOCs)を確定するプロセ

スであり、Headspace analysisと言われる。密閉容器中で試験する場合と空気を流しながら試験する場合とがある。

8.2.1 Headspace analysisの一方法は、内側を不活性材料で裏打ちした小さな箱（1 L以下）に試験片を入れる。VOC放散が多い材料では、static 試験（注：密閉試験？）の場合、スキャンモードで運転するMS検出器又は他の検出器の検出限界以上となる0.1～0.25gの試料で十分である。カーペットのような、放散量の少ない材料では異なる検討が必要である。flow-through 試験（注：空気を流しながらの試験？）の場合、排出ガス（例えば窒素ガス）は材料の上を流し、sorbent trapで捕集する。MS検出器又は他の検出器で検出可能な適当な材料量とサンプリング時間をとる。Headspace analysisは普通、常温（例23℃）・常圧で行われるが、検出器に対して捕集量が少ない場合には、温度を上げたり（放散量が多くなる）、捕集量を多くする必要がある。

8.2.2 Headspace 成分の定性には、スキャンモードのGC/MSが一般的である。試験対象のすべての化合物について、GCカラムのretention timeの情報が分かれば、他の検出器でも可能である。吸着剤は多種のものがある（6.3参照）。捕集したものの脱着には加熱又は溶剤抽出が応用される。GCへの注入には特製の道具が使用される。

8.2.3 Headspace analysisとチャンバー試験で別々の機器が使用される場合は、GCカラム、ガス流量、温度経過が同一でなければならない。

8.2.4 研究目的に基づき、この後のチャンバー試験ではHeadspace analysisで検出されたVOCのうちのある化合物のみを分析対象とすることがある。この選択の基準はガスクロマトグラフで主なピークを示したものの、発がん物質とされているもの、毒物、刺激性物質、臭閾値が小さいものなどである。

8.2.5 Headspace analysisは有用な情報を提供してくれるが、全ての放散物が検出されるとは限らない。サンプリング及び分析技術が不十分であったり、Headspace analysisでは検出されなかったものが乾燥過程（注：塗料などの）や相互反応で後で放散したりするものがある。

8.3 チャンバー試験：チャンバー試験は試験段階とともに準備段階がある。準備段階は試験計画の立案から始まる。環境条件、材料の設置法、コンディショニング期間、サンプリング法、分析法などを決めることである。コンディショニング期間は試験片がコンディショニング環境下に置かれる時間で、その温度・湿度条件は一般的には試験条件と同じで、試験片をチャンバー内に設置する前に行う。

試験計画はこのほかに環境条件の制御・記録システム、サンプルの捕集・濃縮法、分析法の決定などがある。この段階ではGC/MSによるHeadspace analysisの結果から、分析カラム及び検出器の選択、サンプル吸着媒、適当な内部標準物質も決めなくてはならない。

8.3.1 内部標準：ある有機化合物で、既知量を空にしたチャンバー(chamber exhaust)に加える。この標準物質は次の条件に合致することが必要である。

8.3.1.1 容易に入手できること。

8.3.1.2 測定対象となるVOCと分析カラムでretention timeが重ならないこと。

8.3.1.3 試験に使用する吸着媒で吸着・脱着が定量的に行われること。

8.3.1.4 安価で毒性が低いこと。

8.3.2 チャンバーの準備：事前にチャンバー内部をアルカリ性洗剤と水道水により洗浄する。最終段階では脱イオン水を使用する。乾燥後、温度その他を試験条件にして空運転する。チャンバーのバックグラウンドを測定し、汚染が品質保証(QC)制限内にあることを確認する。この時点でチャンバーの準備は終わる。チャンバーのバックグラウンドサンプルを分析し、清浄空気及びチャンバーに起因する関連有機物量を求める。更に他の材料(例えば木材のような)が試験中に使用される場合にはこれもバックグラウンドに含めなければならない。

8.3.3 試験片の準備：試験片のタイプは試験材料・製品によって異なる。固体材料はそのまま使われるが、例えばエッジからの放散が通常露出される表面と異なる場合には、エッジをシールしなければならない。例えば、パーティクルボード試験片の場合、エッジからの放散量が多いことを防ぐために、エッジを珪酸ナトリウム(注：水ガラス)でシールする。

塗料、着色剤、ポリウレタン、ワックスのような液状製品(wet products)はブラシ、ローラー、噴霧、スポンジその他の方法で塗布する。このような場合、均一に塗布し、厚さの再現性をよくするスリット塗布器を使用することもある。基材としてはガラス、ステンレススチール、木材、プラスチックなどが使用される。基材は製品からの放散に影響するので、その選択は重要である。例えば、石綿板に塗布したラテックス塗料(注：エマルジョン塗料のこと)の場合、ステンレスに塗布したものとVOC放散が全く異なる。石綿板に塗布されたVOCsのあるものは基材に吸着され、長期にわたり放散する。この場合、基材にステンレスのような非吸着性の材料を使用すると、役に立つ情報は得られない。それ故、試験結果を予測に利用するときは実際の基材を使用すべきである。また、バックグラウンド測定の際には塗装しない基材を入れておくべきである。

液状材料の場合、塗布はチャンバー外で行い、試験の開始までに少なくとも10分以上の間をとる。塗布時刻と試験開始時刻を記録する。

8.3.4 試験片のコンディショニング：ある場合には、材料/製品がある時間経過後、例えば塗装後数か月経過したときなどの放散データが必要なことがある。このような場合、試験片は試験に先立ちコンディショニングする。コンディショニングはチャンバー試験で採用するのと同じ環境因子(温度、湿度、換気率、負荷量)で行う。これが不可能な場合は、環境因子をよく記録しておかなければならない。理想的には試験の時まで、そのライフサイクルでコンディショニングする。これが不可能な場合は、コンディショニングは試験条件の下で放散が平衡に達するまで(例えば1~2週間)行う。

8.3.5 試験片の汚染：他の材料と一緒に使用されていたり貯蔵されていた試験材料には注意を払わなければならない。このような場合、対象となる材料は“sink”のように他の材料から有機物を吸着している。

8.4 サンプルング：チャンバーから代表となるサンプルを採取するには、存在する有機物の揮発度に応じた方法を採用する必要がある。GC/MS Headspace analysis から得られた情報により、サンプル採取方法、吸着媒を選択する。

8.4.1 サンプルング方法及びサンプルング時間はVOC濃度によって決める。

8.4.2 放散速度が一定の放散源の場合、サンプルングタイムはcriticalなものではない。それはチャンバー内濃度は一定の平衡値に達するからである。チャンバー内濃度が平衡値の

99.9 %に達した後、少なくともなお3回サンプリングする。式(3) (5.2.2.2 項) を変形してこの時間を計算できる。

$$\text{換気率 } N \text{ に対し, } 0.999 = 1 - e^{-Nt}; \quad e^{-Nt} = 0.001; \quad Nt = 6.9; \quad t = 6.9/N$$

時間の逆数の単位で示される換気率 $N = 1/h$ のとき、チャンバーの気中濃度が平衡値の 99.9 %に達する時間は 6.9h となり、一定の放散源をチャンバー内に置いたときの時刻を出発点($t=0$)とすると、 $N = 0.5$ のときは 13.8h となる。

8.4.3 接着剤、ワックス、木材用塗料のような液状材料を試験するときは、気中濃度は非常に早く変化する。接着剤は、放散を抑制する遮蔽材（カーペット、タイル、壁装材料など）で被覆されるまで、空気にさらされている。この遮蔽材の効果もチャンバーで試験できる。この場合、遮蔽材そのものからの放散を考慮しなければならない。時間経過による濃度変化を正確に調べるにはサンプリング頻度を多くするか、連続又は半連続のモニターを使用する必要がある。急速に変化する事象を見るには、これら二つの方法の組み合わせが最も効果的である。個々の化合物濃度は材料の age によって異なる。ある場合には、headspace あるいは試験の初期段階では検出されなくても、主要な放散物質になることもある。それ故、濃度変化が速い事象を検討するには全炭化水素 (total hydrocarbon) モニターが有用であるが、不完全な定性資料しか得られない。

8.4.4 それ故、材料の乾燥過程における放散状況の変化をモニターすることは重要である。サンプリングの仕方は各サンプリングがほぼ同量のVOC量を含むようにする。すなわち、サンプル体積が重要になる。チャンバー濃度が高いときは、吸着媒が過負荷にならないように採取量を少なくする必要がある。サンプル体積が1 L (リットル) 以下の時はガスタイトシリンジで直接採取し、加熱した port を通して清浄空気の流れの中に注入し、サンプリングカートリッジに通す。分子量の大きい化合物はガラスの表面などに吸着現象を起こし、精度低下の原因になるので、ガスタイトシリンジは注意深く取り扱う必要がある。それより少ないサンプル(例えば1 mL)の場合にはGC中に直接注入する。多量のサンプリングはすでに記述したようなカートリッジでチャンバーの空気流から抜き取る。カートリッジをとる流れは一定であるので、サンプリング時間を長くすればサンプル量は多くなる。サンプリング方法は予備試験をする必要がある。

8.4.5 カートリッジの取り扱い、汚染を起こさないよう、特別に注意する必要がある。一つの方法は窒素ガスで空気を追い出した不活性材料(例えばテフロン)製の袋に封入することである。密栓できるガラスチューブも使用できる。

8.5 分析：分析方法はサンプリング方法や吸着媒によって異なる。GCへのサンプルの注入法には、直接注入、熱脱着注入法、溶剤抽出法がある。

9. データの解析

9.1 データの処理・解析は多くの過程による。試験結果は材料・製品からの放散速度を予測することに利用される。

9.2 環境データ：温度、相対湿度、換気率、気流速度などの環境データは人手によるか自

動的に記録する。サマリーシートとして表2のようなものを作成する。

表2 環境データの例

試験 ID 番号 : PWF 10				
材料 : 木材用ホリウレン塗料				
試験片サイズ : 質量 = 2.39g 面積 = 34.7 cm ²				
チャンバー ID : #1U チャンバー容積 : 0.166 m ³				
材料負荷量 (L) : 0.21 m ³ /m ³				
	開始日	開始時刻	終了日	終了時刻
	6/16/87	11:05	6/19/87	13:00
チャンバーの環境因子				
因子	設定値	平均	標準偏差	Max / Min
温度 (°C)	35.0	34.91	0.18	35.4 / 34.5
RH (%)	50.0	54.25	1.57	60.4 / 45.2
流量 (L/min)	2.8	2.72	0.01	2.86 / 2.67

9.3 ガスクロマトグラフィのデータ : GCs (GC/MS を含む) はクロマトグラムを電子計算機によってプロットしたりピーク面積を計算したりする機能をもっている。印字されるものはアナログのクロマトグラムサマリーレポートである。データはその他にも将来のために磁気記録される。

9.3.1 環境情報と GC 分析結果は個々の化合物と全有機物の気中濃度の算出に使用される。計算に当たっては次の事項が考慮される。

9.3.1.1 GC システムのバックグラウンド (吸着媒のブランク、purge-and-trap concentrator を含む。)

9.3.1.2 チャンバーのバックグラウンド

9.3.1.3 経過時間 (試験開始時刻からサンプリングの中間時刻までの時間)

9.3.1.4 空気の流速

9.3.1.5 内部標準の添加量と測定された回収量

9.3.1.6 各有機物の測定量

9.3.1.7 与えられた化合物 (例えばトルエン) に換算した全有機物 (TVOC)

9.3.1.8 サンプリング期間と流速

9.3.1.9 テストチャンバーの空気の流速

9.3.2 TVOC と各有機物の濃度は、多くの過程を経て算出される。

9.3.2.1 内部標準の回収率によって各データの標準化を行う。それには内部標準の回収率が 95 % であれば、各データに $1/0.95=1.053$ を乗じる。標準化を行わないときは内部標準の回収率を付記する。

9.3.2.2 標準化された質量をシステムバックグラウンドとチャンバーバックグラウンドで補正する。

9.3.2.3 標準化された質量をサンプル容積で除して種々の濃度に換算する。

9.3.2.4 最終的にチャンバー濃度は次式で算出される。

$$\text{チャンバー濃度} = \text{サンプル濃度} \times \frac{(\text{chamber flow} + \text{internal standard flow})}{(\text{chamber flow})}$$

これは internal standard flow によってチャンバー濃度が薄められることを補正するものである。

9.3.3 サンプル量及びチャンバーの換気率と一対になるチャンバー濃度は放散係数 (emission factor) の推定に使用される。この方法は次項で述べる。

9.4 放散係数 (emission factor、EF)：室内材料からの放散速度を示す場合、一般に二つの専門用語が使用される。一つは放散係数 (emission factor、EF)、もう一つは放散速度 (emission rate、ER) で、その関係は (5) 式のとおり。

$$ER=A(EF) \text{ ----- (5)}$$

ここに、ER=emission rate、mg/h

A = 発生源面積、 m^2

EF = emission factor、 $mg/m^2 \cdot h$

9.4.1 emission factor (EF) の計算方法：チャンバー濃度が得られると、emission factor は次の四つの方法で算出できる。どの方法を使うかは発生源、データ量、サンプリング頻度などによる。

- (1) 各個のデータから計算
- (2) 濃度の時間経過曲線から計算
- (3) an explicit chamber mode を用いる計算
- (4) 高度技術 (advanced techniques) を用いる計算

9.4.1.1 各個のデータから EF の計算：放散速度が一定に近く、チャンバーが平衡状態に達しているときは一つのデータポイントから次式で計算できる。

$$EF = C_s \cdot (N/L) \text{ ----- (6)}$$

ここに、 C_s = 平衡状態におけるチャンバーの気中濃度 mg/m^3

N = 換気率 $1/h$

L = 材料負荷率 m^2/m^3

この方法は放散速度が一定でなかったり、チャンバーが平衡に達していなかったりすると誤差が大きい。

9.4.1.2 濃度の時間経過曲線から EF の計算：室内濃度と時間の関係のデータが十分 (例えば 10 以上) あり、データが比較的スムーズで、濃度データから経時変化曲線が直接得られる場合。

$$EF(t_i) = (\Delta C_i / \Delta t_i + NC_i) / L \text{ ----- (7)}$$

ここに、EF(t_i) = 時間 t_i における放散係数

C_i = 時間 t_i におけるチャンバーの気中濃度

$\Delta C_i / \Delta t_i$ = 時間 t_i における濃度の経時変化曲線の傾斜

この傾斜は隣り合う二つの間隔の傾斜平均で近似できる。

$$\Delta C_i / \Delta t_i = [(C_i - C_{i-1}) / (t_i - t_{i-1}) + (C_{i+1} - C_i) / (t_{i+1} - t_i)] / 2 \text{ ---- (8)}$$

濃度に関する (n+1) のデータがあれば、この方法で (n-1) の EF が算出できる。このような計算は計算機で簡単にできる。計算の前に、繰り返し試験のあるデータは平均値に置換しておく。これは 0 で除することを避けるためである。この方法は 9.4.1.1 で述べた方法より応用が広い。これは放散速度が一定であろうが、そうでなかろうが、このことは問

題ではなく、定常状態であることが必要なためである。この方法による結果は、どんな放散モデルとも独立した値である。直接計算する方法には二重の利点がある。すなわち、①計算結果は選択したモデルの妥当性を検証することに利用でき、②続くデータ解析にあたって、もっと適当なモデルを選択するのに役立つ。このような微分法は不確実さが高い可能性もあることに注意すべきである。データが少ないときはランダムエラーが大きいので、この方法を適用する前に、データをスムーズ化することを検討するとよい。図2(注：原本では図3と誤記)はエマルジョン塗料のVOC放散曲線からこの方法で求めた例である。

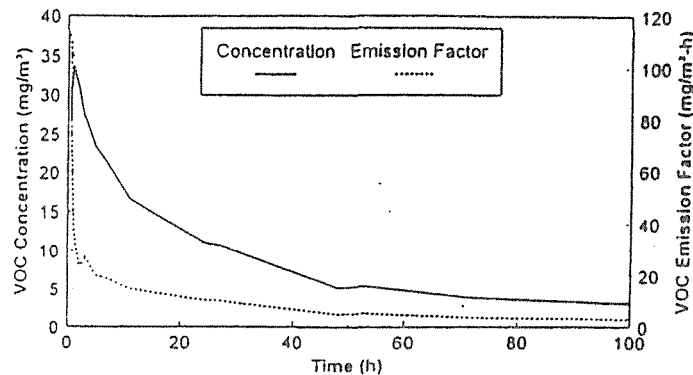


図2 濃度の経時変化曲線から Emission Factor を算出(エマルジョン塗料の例)

9.4.1.3 an explicit chamber mode に基づく EF の計算：ある放散源の放散挙動がある数学的表現で近似できれば、emission factor は普通のチャンバーモードに合わせ、濃度の経時変化曲線を非線形曲線に当てはめて推定できる。室内における放散源に対して多くのモデルが発表されている。簡単な二つの例を次に示す。正しいモデルを選ぶことはチャンバーからデータを収集することと同様に重要である。

一つの方法は EF_0 と k を一次式の減少モデル(decay model)として((b)例2参照)推定するが、推定精度を統計的手法により向上させる。この推定に大きな誤差が生ずるのは、モデルの選択が不適切なことによるものである。適切なモデルが選ばれた場合でも、roughなチャンバーデータからはパラメータの推定に大きな誤差が出る。

もう一つの方法はデータとそれにフィットさせた曲線を視覚的(visually)に比較するか、計算によりフィットさせる(例えば、推定値との偏差二乗和 SS_0 を最小にする方法)ことである。

(a)例1 放散量が一定の場合：この場合は質量バランスは次式になる。

$$dC/dt = L(EF) - NC \quad \text{-----} \quad (9)$$

初期条件 $t=0$ 、 $C=0$ を代入すると、 C の解は：

$$C = L(EF)(1 - e^{-Nt})/N \quad \text{-----} \quad (10)$$

未知のパラメータ EF は式(10)をチャンバーの濃度データにフィットさせることによって推定できる。時間 t が大きくなると、式(10)は式(6)に近づく。

(b)例2 放散量が一次式で低下する場合：このケースは最も一般的な実験モデルで、濃度低減式は次式になる。

$$EF = (EF_0)e^{-kt} \text{ ----- (11)}$$

ここに、 EF_0 = 最初の EF $\text{mg/m}^3 \cdot \text{h}$

k = 一次減少速度定数 $1/\text{h}$

対応するチャンバーモデルは：

$$dC/dt = L(EF_0)e^{-kt} - NC \text{ ----- (12)}$$

初期条件 $t=0$ 、 $C=0$ を代入すると、 C の解は：

$$C = L(EF_0)(e^{-kt} - e^{-Nt})/(N - k) \text{ ----- (13)}$$

式(13)は非線形相関を用いてチャンバーの濃度データをフィットさせるモデルである。

図4(原文には欠落)はデータをフィットさせた例である。curve-fitting プログラムに初期値として式(10)の EF_0 、又は式(13)の EF_0 と k を用いる。最初の推定値が測定値より離れすぎている場合は、非線形相関が適合しない(may fail)ためである。式(13)の k の良い初期推定値は次式である。

$$k = (N)e^{(k-N)t-\max} \text{ ----- (14)}$$

ここに、 $t-\max$ = 最大濃度(C_{\max})までの時間

Note: 式(14)は二つの根(root)を持っている。その一つは $k=N$ であり、もう一つの根は選択しなければならない(The other root should be selected.)。

9.4.1.4 高度技術(advanced techniques)を利用した EF の計算：チャンバー濃度に明確な解(explicit solution)のモデルがなかったり、解の取り扱いが複雑すぎる場合には、EF は普通の微分方程式によるチャンバーモデルで推定できる。商業用ソフトウェアには積分方程式を解くことができるものがある。蒸発、拡散、吸着を包括した質量バランス理論に基づく発生モデルがいくつかの製品及び材料について開発されている。

チャンバーデータは数学的手法によってこのようなモデルに適合(フィット)させることができる。このような手法に関心のある方は Appendix の文献を参照されたい。

9.5 質量バランス計算：テストチャンバーに対する質量バランスを計算することはいくつかの理由で有効である。すなわち；

- (1) 試験した放散源からの全放散量を決定できる。
- (2) 既知の放散源による試験でチャンバーテストの性能をチェックできる。
- (3) チャンバー壁面の sink 効果を評価できる。

9.5.1 発生源に対する質量バランス一般式

発生気体が反応しないとすると、質量バランス方程式は次のとおり。

$$W_E = (W_{a,t} - W_{a,0}) + (W_{s,t} - W_{s,0}) + W_x \text{ ----- (15)}$$

ここに、 W_E = テスト時間 $0 \sim t$ の間に放散した全質量

$W_{a,t}$ = 試験終了時のチャンバー中の全質量

$W_{a,0}$ = 試験開始時のチャンバー中の全質量

$W_{s,t}$ = 試験終了時にチャンバー壁面に吸着している全質量

$W_{s,0}$ = 試験開始時にチャンバー壁面に吸着している全質量

W_x = 換気によってチャンバー外に出た全質量

清浄なチャンバーから開始すると(この場合、 $W_{a,0}=0$ 、 $W_{s,0}=0$)、質量バランスは次式に

単純化される。

$$W_{E,t} = W_{a,t} + W_{s,t} + W_x \text{ ----- (16)}$$

更に、チャンバー壁面の吸着を無視すると；

$$W_{E,t} = W_{a,t} + W_x \text{ ----- (17)}$$

かくして放散源から放散した全質量はチャンバーに残存する量と換気によってチャンバー外へ排出された量(W_x)の和になる。 W_x の測定は次項で述べる。 $W_{a,t}$ は次式で算出される。

$$W_{a,t} = C_{a,t} V \text{ ----- (18)}$$

ここに、 $C_{a,t}$ = 時間 t におけるチャンバー濃度

V = チャンバー容積

9.5.2 チャンバーから出ていく全質量の計算

換気によってチャンバーから出ていく全質量は、時間-濃度曲線から trapezoid 法則で積分することにより概算できる。(n+1)個の測定データ(t_0, C_0)、(t_1, C_1)、(t_2, C_2)、(t_n, C_n)があるとす。濃度曲線より下方の全面積 S_c は n 個の trapezoid 値の合計に近似している。

$$S_c = \sum [(C_i + C_{i+1})(t_{i+1} - t_i)/2] \quad (i=0, 1, 2, \dots, n) \text{ ----- (19)}$$

この計算は計算機で容易にできる。チャンバーから出ていく全質量は次式になる。

$$W_x = S_c \cdot Q \text{ ----- (20)}$$

ここに、 Q = チャンバーの flow rate

9.5.3 発生源から放散する全汚染物質質量の計算への質量バランスの利用

チャンバー内で気相における化学反応がなく、試験終点での壁面吸着を無視できるとすれば、発生源から放散する全汚染物質質量は式(17)で計算できる。

9.5.4 チャンバーシステムの性能チェックへの質量バランスの利用

チャンバーシステムの性能を簡単にチェックする方法は、一定量の非吸着性試験用化合物をチャンバーに注入(気体の場合は pulse injection で、液体の場合は flash vaporization で)し、清浄空気を流しながらその気中濃度の経時変化を測定する。測定は定量の限界値以下になるまで続ける。注入した化合物の量と、式(17)で算出した量との間に有意差があれば、チャンバーシステム又はサンプリング/分析法に何か問題があることを示している。

9.5.5 チャンバー壁面の sink 効果への質量バランスの利用

チャンバー壁面の化合物吸着が可逆的であれば(ほとんどこのケース)、この吸着を測定する方法の一つを述べる。①試験用化合物をチャンバーに注入する(pulse injection 又は flash vaporization で)。②定常状態になった時点でサンプルを採取し、初期濃度 C_0 を測定する。③その後清浄な空気を流し込み(flush)、濃度低下を測定限界以下まで続ける。

壁面に吸着された化合物の全量(M_s)は次式で概算できる。

$$M_s = QS_c - [(C_0 - C_n) V] \text{ ----- (21)}$$

10. 品質保証/品質確保(QA/QC)

10.1 VOC放散のスモールチャンバー試験は品質保証計画(QAPP, quality assurance project plane)の観点で実施されなければならない。それには次の事項を含んでいること。

10.2 プロジェクトの内容：試験材料、試験方法、試験の責任者についての簡単な記述と、Q A P Pに基づく実験計画(7.項参照)を含んでいなければならない。

10.3 Data Quality Objectives / Acceptance Criteria (データの目標値と許容基準)：表3に例示したような各パラメータの目標値。

表3 Data Quality Objectives / Acceptance Criteria

パラメータ	精度 (precision)	精密さ (accuracy)	completeness
温度	± 0.5 °C	± 0.5 °C	> 90 %
相対湿度	± 5.0 %	± 10.0 %	> 90 %
空気の流速	± 1.0 %	± 2.0 %	> 90 %
材料面積	± 1.0 %	> 90 %
試料量 ^A	± 10.0 %	> 90 %
有機物濃度	± 20 % RSD ^B	> 90 %
Emission Rate	± 20 % RSD	> 90 %

^A 液状試料の場合。

^B RSD：相対標準偏差＝(標準偏差／平均値)

Precision と Accuracy は特記のない限り、一般的には±の一つの数値で示される。
Completeness は計画した測定と実測数との比。例えば、測定 100 を計画し、実際に 92 測定した場合、completeness は 92 %となる。

10.4 Q A/Q C 対応/活動：Q A P Pに基づく次のような項目を含む記録を残すこと。

10.4.1 サンプルの受け取り、貯蔵記録、材料の性質など。

10.4.2 GC 標準の調製日誌、有機化合物標準の調製日誌。

10.4.3 全ての permeation tube の質量減少に関する記録日誌。

10.4.4 環境条件を含むシステム調節の記録日誌。

10.4.5 機器類のメンテナンス、修理に関する記録。

10.4.6 サンプルの詳細、サンプル固体番号(ID)、GC分析番号などを含む適切な情報。

10.4.7 吸着剤カートリッジの清浄化、脱着、熱洗浄、及び吸着剤カートリッジのQC上の有効性の記録。

10.4.8 記録の所在が分かるように記録されているフロピーディスク又は研究室保存日誌。

10.4.9 全ての機器のメンテナンスマニュアル。

10.5 Q A/Q C 成果のシステム操作や測定法へのフィードバック：次のことが必要。

10.5.1 日常的なシステムの点検。

10.5.2 日常的なGC点検。

10.5.3 すべてのサンプルに加えられる内部標準回収率の適時点検。

10.5.4 二重のサンプリングと分析。

10.5.5 吸着媒のQCチェック。

10.5.6 独立した供給源による供給ガス源の定期的な分析。

10.6 QA/QC 検査：専属人を置いて、定期的に点検すること。

11. 試験結果の報告

11.1 試験結果の報告には次の事項を含むこと。

11.2 試験目的：試験目的がクリヤーに記述されていること。

11.3 設備と機器：試験チャンバー、清浄空気の供給法、環境因子の測定・制御法、サンプルの捕集法（吸着媒を使用したときはこれについても）、分析機器（GC、GC/MS）、標準ガス発生法及びキャリブレーション。

11.4 実験計画：温度、湿度、換気率材料負荷量、実験条件の記述。

11.5 サンプルについての記述：詳しく記述すること。①材料/製品のタイプ、②供試材料の大きさ又は量、③製造記録、④商品名、及び⑤試験片のサンプリング経過（例えばランダムにとか）。液状製品の場合には基材も記述する。コンディショニングについても環境条件や期間を記述する。

11.6 実験手順：サンプリング及び分析方法の詳細を記述。液状試料の場合は、試験片作成時の塗布方法の情報。

11.7 データ解析：チャンバー試験値から emission factor を計算するモデル又は方程式の提示

11.8 結果：試験片の種類、環境条件ごとに emission factor を示す。emission factor の示し方は化合物ごとに、あるいは全化合物として、あるいはその両方による。

11.9 考察と結論：試験で判明したことを考察し、結論を述べる。例えば、emission factor に及ぼす温度あるいは換気率の影響などである。

11.10 品質保証／品質管理：データ内容について、許容限界などとの関連を記述する。このことは環境変数と化学的結果の双方の観点から行う。二重サンプリングあるいは繰り返し測定の結果、その他の結果についても記述する。

12. キーワード

12.1 室内空気質、室内汚染源、室内材料、室内製品、スモールチャンバー試験、環境試験室、有機物放散、放散因子、物質移動

APPENDIX (略)

国際規格案 ISO/DIS 16017-1

ISO/TC146/SC6

室内、大気、職場空気 — 吸着管/熱脱着/キャピラリーガスクロマト
グラフィック法による揮発性有機化合物のサンプリングと分析 —
第1部 ポンプによるサンプリング

Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds
by sorbent tube / thermal desorption / capillary gas chromatography —
Part 1 : Pumped sampling

はじめに

ISO（国際標準化機構）は国家的な標準化団体（ISO 会員団体）の世界的な連合体である。国際規格を作成する作業は、通常 ISO の技術委員会（Technical Committees, TC）で行われる。ある主題（subject）に関心のある会員団体は、設立されている TC に対して提案する権利を有する。国際機関、政府及び非政府組織、ISO 事務局も作業を分担する。ISO は電気関係規格のすべてについて、国際電気委員会（International Electrotechnical Commission, IEC）と密接に連携している。

国際規格は ISO/IEC 指令第 3 部のルールに基づいて起草される。

技術委員会で採択された国際規格案は会員団体の文書投票にかけられる。国際規格となるためには会員団体の最低 75 % の賛成を得なければならない。

国際規格案 ISO 16017-1 は技術委員会 ISO/TC146-空気質、サブコミティ SC6-室内空気、WG5-大気、室内空気、職場空気中の揮発性有機化合物（VOCs）によって作成された。この WG5 は合同作業グループで、SC2-職場の雰囲気、SC3-大気の大気、SC6-室内空気の専門家が参画している。

CEN/TC137 — 職場暴露の評価、及び CEN/TC264 — 空気質の専門家も含まれている。

目 次

1	適用範囲	4
2	引用規格	4
3	原理	5
4	試薬と材料	5
4.1	揮発性有機化合物 (VOCs)	5
4.2	希釈溶剤	6
4.3	吸着管	6
4.4	キャリブレーション標準	6
4.5	標準雰囲気	6
4.6	標準雰囲気を注入した標準吸着管	6
4.7	液体注入のための溶液調製	7
4.7.1	各液体成分を約 10 mg/mL 含む溶液	7
4.7.2	液体成分を約 1 mg/mL 含む溶液	7
4.7.3	各液体成分を約 100 μ g/mL 含む溶液	7
4.7.4	液体成分を約 10 μ g/mL 含む溶液	7
4.7.5	気体成分を約 1 mg/mL 含む溶液	7
4.7.6	気体成分を約 10 μ g/mL 含む溶液	7
4.8	キャリブレーション用混合溶液の安定性	8
4.9	液体注入による標準吸着管	8
5	装置	8
5.1	吸着管	8
5.2	吸着管の端部キャップ	9
5.3	吸着管の組み合わせ	9
5.4	シリンジ	9
5.5	サンプリングポンプ	9
5.6	連結チューブ	9
5.7	ポンプのキャリブレーション用流量計	10
5.8	ガスクロマトグラフ	10
5.9	熱脱着装置	10
5.10	液体注入による標準調製のための注入器具	10
6	サンプル管の調整	10
7	ポンプのキャリブレーション	11
8	サンプリング	11
9	手順	12

9.1	安全対策	-----	12
9.2	脱着と分析	-----	13
9.3	キャリブレーション	-----	15
9.4	サンプル濃度の測定	-----	15
9.5	脱着効率の測定	-----	15
10	計算	-----	15
10.1	分析物の質量計算	-----	15
10.2	分析物の体積濃度	-----	16
11	妨害物質	-----	16
12	精度と偏差	-----	17
13	貯蔵	-----	19
14	報告	-----	19
15	品質制御 (QC)	-----	20

1 適用範囲

この ISO 16017 第 1 部は、空気中の揮発性有機化合物（以下 VOCs と記す）のサンプリングと分析法の一般的な指針である。大気、室内、職場の環境で応用可能であり、小規模試験室、実大試験室での材料からの放散についても応用できる。

この国際規格は広い範囲の VOCs、すなわち炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、グリコールエーテル類、ケトン類及びアルコール類に適している。これらの VOCs に対し、多数の吸着剤^{*1} が推奨されている。各吸着剤は応用範囲が異なっている。極性の大きい化合物は一般に誘導体化が必要であり、沸点の非常に低い化合物は吸着剤に部分的に吸着されるだけで、定性的にしか評価できない。半揮発性の化合物は完全に吸着剤に留まるが、部分的にしか回収されない。この規格で試験できる化合物は表に示した。この規格は表に示されていない化合物にも適用できるが、このような場合には同種か更に強力な吸着剤のバックアップ管を使用することを勧める。

この国際規格は空気中の VOCs 濃度が各化合物について約 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^3$ の範囲で応用できる。

利用できる上限は、使用される吸着剤の吸着容量、分析に使用するガスクロマトグラフ（訳注：以後 GC と略記する）カラムと検出器の性能、分析機器の分離能力等によって決まる。吸着容量は空気のブレイクスルー量^{*2} として測定される。ブレイクスルー量はサンプリング時に超えてはならない最大の空気量として決定される。

利用できる下限は、検出器のノイズレベルと吸着管の分析対象物・妨害物質のブランクレベルによって左右される。妨害物質は、よく調整された Tenax GR、Carbopack/Carbotrap タイプのような炭素系吸着剤、炭化分子篩、Spherocharb のような純粋な木炭などは ng (ナノグラム) 以下であり、Tenax TA は ng レベル、Chromosorbs、Porapak のような多孔質の高分子物質は $5 \text{ng} \sim 50 \text{ng}$ レベルである。感度は 10L (リットル) のサンプル空気を採取する場合、後のグループの吸着剤では $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に抑えられる。それは固有のバックグラウンドが大きいからである。

ここで規定する方法は、低流量の個人用サンプリングポンプの場合と、長時間の平均値に重点のある場合の双方に対応できるものである。瞬間的な測定や濃度変化が短時間で変化するような場合には適用できない。

2 引用規格

次に掲げる規格類はこの文書に引用されることによってこの国際規格の一部を構成する。発行年を付記してあるものはその後の改訂版には適用しない。しかし、この国際規格

*1 原文参照

*2 (訳注) 吸着されないで出てくること

に基づいて合意した団体が下記の規格については最新版の適用の可能性について調査することを勧める。発行年を付記していない引用規格は、その最新版を適用する。ISO 及び IEC 会員は最新の規格を登録しておくようにする。

ISO 5725-1:1994, 測定法と結果の精度 第 1 部 一般原理と定義

ISO 5725-2:1994, 測定法と結果の精度 第 2 部 標準測定法の反復性と再現性の決定に関する基本的方法

ISO 6141:1984, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物—混合物調製の証明

ISO 6145-1:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 1 部 キャリブレーション法

ISO 6145-3:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 3 部 ガス流への定期的な注入

ISO 6145-4:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 4 部 連続注入法

ISO 6145-5:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 5 部 毛細管ガス装置

ISO 6146-1:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 6 部 音響的な穴 (sonic orifices)

ISO 6439:1979, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—透過法

ISO/CD 16000-1, 室内空気—サンプリング法の一般条件

3 原理

サンプル空気の一定量を 1 本又は連結した複数の吸着管に引き込む。適応する吸着管は採取する化合物又は混合物によって選択する。適応する吸着管が選択されると、VOCs は吸着剤に留まり、空気流から分離される。吸着管に捕集された VOCs は加熱によって脱着され、不活性なキャリアーガスによって GC に送り込まれる。GC にはキャピラリーカラムと炎イオン化検出器又は適当な検出器が装填されている。分析は吸着管にとおした液体又は気体によってキャリブレーションする。

4 試薬と材料

分析には認定された分析試薬級の薬品のみを使用する。

4.1 揮発性有機化合物 (VOCs)

広範囲の VOCs がキャリブレーション用試薬として要求される。これらは液体 (4.7~4.9) 又は気体 (4.4~4.6) で吸着管に注入 (spike) する。

4.2 希釈溶剤

希釈溶剤は液体注入するキャリブレーション用混合液の調製 (4.7) に必要である。この溶剤はクロマトグラフ級の品質のものでなければならない。それは対象とする化合物と同時に流出する化合物を含んでいてはならない (4.1)。

注：メタノールがよく使用される。それに代わるものとして、特に反応や同時流出の可能性がない場合には酢酸エチル、チクロヘキサンも使用できる。

4.3 吸着管

粒子サイズ 0.18 mm ~ 0.25 mm (60 ~ 80 メッシュ) が適当である。各吸着剤は管に充填する前に、不活性ガスの流れの中で最低 250 °C^{*1} (当該吸着剤について公表されている最高温度以下) に一昼夜加熱して事前調整する。再汚染を防ぐために、吸着管は室温に冷え、貯蔵、管への充填までの間、清浄雰囲気中に置いておく。可能なら、分析過程の熱脱着温度は事前調整の加熱温度以下にする。

注：吸着剤に関する記述が付属書Cに、吸着剤の選択指針が付属書Dにある。同等の吸着剤も使用できる。吸着剤事前調整、及び分析時の脱着条件を付属書Eに示す。

4.4 キャリブレーション標準

キャリブレーション標準は該当する化合物を標準雰囲気 (4.5及び4.6参照) から吸着管に必要量だけ注入して準備することが望ましい。この手順は実際のサンプリング法と非常に似ている。

4.5 標準雰囲気

対象となる VOC(s) が既知濃度となる標準雰囲気の準備は、認定された手順で行う。それには ISO 6141、ISO 6146、及び ISO 6349 が適している。この手順が応用できない場合は、第一次標準の発生濃度が質量又は体積で再現できるようにしておく。また、発生システムの化学的不活性が保証できないときは、濃度は独立した手順で確認されなければならない。

4.6 標準雰囲気を注入した標準吸着管

正確に既知体積のキャリブレーション用雰囲気を、ポンプを使用して吸着管に注入し、標準吸着管を準備する。注入した雰囲気は、対象物質と吸着剤の組み合わせにおけるブレイクスルー量を上回らないようにする。その後、吸着管を取り外し、栓をする。サンプルのバッチごとに新しい標準を準備する。10 mg/m³ 及び 100 µg/m³ に相当する標準

*1 (訳注) 原文は 25 °C となっているがミスプリントと思われるので、250 °C とした。

雰囲気を準備する。職場空気に対しては、100 mL、200 mL、400 mL、1 L、2 L 又は 4 L の 10 mg/m^3 の標準雰囲気を、大気又は室内空気に対しては、100 mL、200 mL、400 mL、1 L、2 L、4 L 又は 10 L の $100 \mu \text{ g/m}^3$ 標準雰囲気を注入する。

4.7 液体注入のための溶液調製

4.7.1 各液体成分を約 10 mg/mL含む溶液

それぞれ約 1g の各対象物質を正確に秤量して 100 mL 容のメスフラスコに取る。希釈溶剤 (4.2) で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.2 液体成分を約 1 mg/mL含む溶液

希釈溶剤 50 mL を 100 mL 容のメスフラスコに取る。4.7.1 の溶液 10 mL を加え、希釈溶剤で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.3 各液体成分を約 $100 \mu \text{ g/mL}$ 含む溶液

それぞれ約 10 mg の各対象物質を正確に秤量して 100 mL 容のメスフラスコに取る。希釈溶剤 (4.2) で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.4 液体成分を約 $10 \mu \text{ g/mL}$ 含む溶液

希釈溶剤 50 mL を 100 mL 容のメスフラスコに取る。4.7.3 の溶液 10 mL を加え、希釈溶剤で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.5 気体成分を約 1 mg/mL含む溶液

エチレンオキサイドのような気体成分の高レベルのキャリブレーション溶液は次のようにして調製する。純粋な気体のボンベから、小さなプラスチック袋に大気圧の気体を採取する。1 mL のガスタイトシリンジに 1 mL の純粋気体を取りシリンジの栓を閉じる。2 mL のセプタムバイアルを使用して 2 mL の希釈溶剤を加え、セプタムキャップで閉じる。シリンジの針先をセプタムキャップをとおして希釈溶剤までさし込む。栓を開き、プランジャーを僅かに引いてシリンジ内に希釈溶剤を吸引する。希釈溶剤に気体を溶解するこの操作は、一種の減圧状態をつくりシリンジを溶剤で満たすことになる。この溶液をフラスコに戻す。シリンジに溶液を吸い込み、洗浄した液をフラスコに戻す操作を 2 度繰り返す。気体の法則により、添加した気体の質量を計算する。すなわち、気体 1 モルは STP (標準温度・圧力: 273.15 K 及び 1013.25 hPa) で 22.4 L である。

4.7.6 気体成分を約 $10 \mu \text{ g/mL}$ 含む溶液

エチレンオキサイドのような気体成分の低レベルキャリブレーション溶液は次のように

して調製する。純粋な気体のボンベから、小さなプラスチック袋に大気圧の気体を採取する。10 μ L のガスタイトシリンジに 10 μ L の純粋気体を取りシリンジの栓を閉じる。2 mL のセプタムバイアルを使用して 2 mL の希釈溶剤を加え、セプタムキャップで閉じる。シリンジの針先をセプタムキャップをとおして希釈溶剤までさし込む。栓を開き、プランジャーを僅かに引いてシリンジ内に希釈溶剤を吸引する。希釈溶剤に気体を溶解するこの操作は、一種の減圧状態をつくりシリンジを溶剤で満たすことになる。この溶液をフラスコに戻す。シリンジに溶液を吸い込み、洗浄した液をフラスコに戻す操作を 2 度繰り返す。気体の法則により、添加した気体の質量を計算する。すなわち、気体 1 モルは STP (標準温度・圧力: 273.15 K 及び 1013.25 hPa) で 22.4 L である。

4.8 キャリブレーション用混合溶液の安定性

新しい標準溶液は 1 週間ごとに調製しなければならない。アルコール類とケトン類の縮合のような明らかな変化が認められた場合には、更に頻繁に調製すること。

4.9 液体注入による標準吸着管

標準吸着管は標準溶液を清浄な吸着管に注入することによって次のように調製する。吸着管をインジェクション装置 (5.10) につなぎ、不活性排出ガスを 100 mL/min で通過させる。そして所用の標準溶液 1 μ L ~ 4 μ L (不鮮明) μ L をセプタムによって注入する。5 分後、管を取り外し栓をする。サンプルの各バッチごとに新鮮な標準を調製する。職場空気については 4.7.1、4.7.2、4.7.5 の標準溶液 1 μ L ~ 5 μ L を注入した吸着管を調製する。大気と室内空気については 4.7.3、4.7.4、4.7.6 の標準溶液 1 μ L ~ 5 μ L を注入した吸着管を調製する。

5 装置

普通の研究室用装置と次のようなもの。

5.1 吸着管

これらの管(チューブ)は使用する熱脱着装置 (5.9) と適合しているものでなければならない。典型的なものはステンレス鋼の管で、外径 6.3 mm (1/4 インチ)、内径 5 mm、長さ 90 mm のものである。これ以外の寸法のものも使用できるが、表 1 ~ 6 に示した安全サンプリング量 (safe sampling volume、SSV) はこの管寸法のものについての値である。硫黄(S)を含む化合物のような不安定物質の場合には内側がガラスの管又はガラス管(普通内径 4 mm)を使用しなければならない。管の一方の端には印を付けておく。例えば、管のサンプル流入端から 10 mm の所に引っ掻きリングの印を付けることなどである。吸着管は 1 種又は複数種の事前調整された吸着剤 (4.3) が詰められている。吸着剤ベッドは脱着加熱ゾー

ン内にあり、ポンプの吸引速度が非常に小さい場合の誤差を小さくするために、管の両端に最低 14 mm の余地を残しておく。管には 200 ~ 1000 mg の吸着剤が充填されている。充填量は吸着剤の密度にもよるが、多孔質ポリマーの場合は約 250 mg、炭素分子篩あるいはグラファイト化炭素の場合は約 500 mg が普通である。吸着剤はステンレス鋼製の網や非シラン化ガラスウールで保持されている。1 本の管の中に複数種の吸着剤が使用される場合は、吸着力が大きくなる順にし、管の入口には吸着力の最も弱いものを配置する。吸着剤の境は非シラン化ガラスウールで分離する。

最高脱着温度が 50 °C 以上も異なるような吸着剤を 1 本の管に充填してはならない。そうでないと吸着剤の分解なしで脱着することが不可能になる。

5.2 吸着管の端部キャップ

吸着管は PTFE シールのあるメタルスクリューキャップで栓をする。

5.3 吸着管の組み合わせ

2 本の吸着管を使用するときは、サンプリング時には直列に PTFE シールのあるメタルスクリューで連結する。

5.4 シリンジ

0.1 μ L まで読みとれる精密 10 μ L 液体シリンジ、0.1 μ L まで読みとれる精密 10 μ L ガスタイトシリンジ、及び 0.01 mL まで読みとれる精密 1 mL ガスタイトシリンジ。

5.5 サンプリングポンプ

EN1232 [11] * の要求事項を満たすもの又は同等品であること。

注：サンプリングポンプは地域の安全基準に合致すること。

5.6 連結チューブ

ポンプとサンプル管又はサンプル管保持具（使用する場合）を漏れを起こさないように連結する、適当な直径のプラスチック製又はゴム製のチューブ約 90cm。サンプル管と連結チューブを固定するためのクリップも準備する。

サンプリングチューブと吸着管からサンプルを排出するためのプラスチック製又はゴム製のチューブを共用してはならない。そのようにすると、サンプリングした VOCs が汚染される。

*1 [] 内は引用文献番号

5.7 ポンプのキャリブレーション用流量計

流量計は一次流量標準と比較して較正する。

注：キャリブレーションされていない積算流量計をポンプの流量キャリブレーションに使用すると、数十%の誤差を生じる。

5.8 ガスクロマトグラフ

炎イオン化検出器、光イオン化検出器、マススペクトロメーター(MS)式検出器又は他の適切な検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC)で、0.5 ng のトルエンを注入したとき、シグナル/ノイズ比が最低 5/1 で検出できる性能のもの。

GC カラムは対象成分が他の化合物と分離できるものであること。

5.9 熱脱着装置

吸着管の熱脱着と、脱着した蒸気を不活性ガスの流れによって GC 中に送り込む 2 段階装置が必要である。典型的な装置は吸着管を保持し、加熱と同時に脱着成分を不活性キャリアーガスで排出する機構がある。キャリアーガスの流速のほか、脱着温度と時間も調節できる必要がある。この装置はサンプル管の装着、リークテスト、脱着サンプル (9.2) を濃縮するための移動ライン中のコールドトラップなどの付属装置と連携を保っていなければならない。排出ガス中に含まれるこの脱着サンプルは GC に導かれ、加熱された移動ラインを経由してキャピラリーカラムへ送り込まれる。

5.10 液体注入による標準調製のための注入器具

従来の GC 用注入部分は標準サンプル管の調製のために使用される。この場合、そのままでも、装置から取り外してでも使用できる。注入のためのキャリアーガスラインはそのままにしておかなければならない。注入部分の背後 (back) は、サンプル管とフィットさせるために必要なら改造する必要がある。これは^{オ+}リングシールによる連結で可能になる。

6 サンプル管の調整

使用に先立ち、管は分析時の脱着温度 (付属書 E 参照) 以上で、最低 100 mL/min のキャリアーガスを通しながら 10 分間脱着して再調整する。キャリアーガスの流れはサンプリングの際の流れとは逆方向にする。その後、管は通常の分析条件で熱脱着のブランクが十分小さいことを確認する。もしこのブランク値が受け入れられないものであれば、この操作を繰り返して再調整する。一度サンプルが分析されると、直ぐにこの吸着管は別のサンプルの採取にも再利用される。しかし、再利用までの時間が長い場合や対象物質が異なる場合には、熱脱着ブランクをチェックすることを勧める。管は PTFE 補強の金属スクリュー

キャップで栓をし、密閉容器に保存する。

注：吸着管のブランクレベルは、妨害ピークが分析対象物の典型的なピーク範囲の 10 %以下であれば許容できる。

7 ポンプのキャリブレーション

吸着管を装置に取り付け、適切にキャリブレーションされた外部メーターを使用してポンプをキャリブレーションする。

キャリブレーションした流量計の一方の端は、一般操作と同じにするために大気圧でなければならない。

8 サンプリング

サンプリングすべき化合物（又は混合物）に適する吸着管（又は吸着管の組み合わせ）を選ぶ。適する吸着管の指針を付属書Dに示す。

2本以上の吸着管を使用するときは**5.3**に従って組み合わせ吸着管を作製する。

吸着管とポンプをプラスチックチューブ又はゴムチューブで接続する。その際、吸着力が大きい方の吸着管をポンプに近い側に置く。

個人宅でサンプリングするときは、呼吸する高さで行う。ポンプは不便にならない場所に置く。固定場所でサンプリングするときは適当な場所を選定する。

ポンプを回転させ、可能な時間内に必要なサンプル量が得られるように流速を調節する。この規格で対象とする VOCs のサンプリングに推奨されるサンプル空気の体積は1～10 Lである。全サンプルが1 mg（各吸着管に1 mg）を超すようであったり、過負荷が起こりそうな場合には、サンプル量を少なくする。

注1：サンプリング効率は吸着剤が吸着能を超えなければ100%（定量的に）である。吸着能を超えると吸着管から蒸気のブレイクスルー^{*1}が起こる。ブレイクスルー量は標準蒸気雰囲気からサンプリングすることによって測定できる。この間、炎イオン化又は同等の検出器（適当な方法は付属書A参照）を用いて流出する空気をモニタリングする。あるいは、ブレイクスルー量を直接測定する代わりに、関連する保持容量(retention volume)を数学的に測定することもできる。保持容量はクロマトグラフ的に高温で求め、室温に外挿するものである。適当な方法を付属書8に示す。

多孔質高分子物のブレイクスルー量は周辺の気温により異なる。温度が10℃高くなるごとに約

*1（訳注）吸着されないで出てくること

2 のファクターで減少する。また、流速によっても異なる。5 mL/min 以下又は 500 mL/min 以上の流速では本質的に減少する。炭素分子篩のブレイクスルー量は温度や流速の影響は少ないが、VOCs 蒸気濃度が高いときや、相対湿度が高い時は本質的に減少する。安全限界として、SSV（安全サンプリング量、safe sampling volume）は 5 %-ブレイクスルー量（付属書 A の 1.1）の 70 % を超えない体積、あるいは retention volume（付属書 B.1）の 50 % を超えない体積と定義される。表 1～6 は retention volume と SSV の典型的な数値である。これらの数値はクロマトグラフ的な手法で測定されたものである（付属書 B）。

注 2：表 1～6 に示した SSV はクロマトグラフ的な手法で測定されたものである（付属書 B）。直接法（付属書 A）[4] によって測定すると、ガスクロマトグラフ的な測定が実際のブレイクスルー量の確かな指標であることが分かる。ただし、濃度が高いときや湿度が非常に高いときは例外である。このような測定 [4] によって、高湿度（80 %）におけるブレイクスルー量は低湿度の場合に比較して、多孔質ポリマーではファクターは約 2 以下、炭素系吸着剤では 10 以下であることが分かる。濃度が高い（300ppm、300 mg/m³ 以上）ことが予想される場合、炭素系吸着剤の場合はブレイクスルー量はファクター 2 によって更に減少させなければならない。

ポンプを on にすると、時刻、温度、流速又は流速の読み、気圧を記録する。サンプリング期間の終点で流速又は流速の読みを記録する。ポンプを off にし、時刻、温度、気圧を記録する。

サンプリングした吸着管の接続を外し、各管の両端を圧縮シールで栓をする。この栓はしっかりとする。吸着管にはラベルを付けておかなければならない。

8 時間以内にサンプルの分析ができないときには、清浄で塗装していない金属容器又はガラス容器に密閉保存する。

濃度を特定の条件（10.1）下で表現しようとする場合には、サンプリング時間中、定期的に気温、気圧を記録しておく。

サンプリングに使用したのと同じ吸着管を、実際のサンプリング操作以外全く同じように取り扱ってフィールドブランクを準備し、これらを「ブランク」とラベルしておく。

9 手順

9.1 安全対策

この国際規格は安全性について対応することを趣旨とするものではない。この規格の利用者は事前に適切な健康・安全対策を定め、法律による制限に対する適用性を決めておかなければならない。

9.2 脱着と分析

吸着管を適合する熱脱着装置に置く。管から空気を抜くが、これは吸着剤の熱酸化を避けるためや、GC 的安定状態を保つためである。吸着管はその後加熱して VOCs を脱着させ、キャリアガスの流れによって VOCs を GC に導く。ガスの流れはこの段階ではサンプリング時とは逆になるようにする。すなわち印を付けた端をガスクロマトグラフカラム入口に一番近くなるようにする。吸着管を通過するガスの流速が 30mL/min ~ 50mL/min のとき、脱着効率は最適である。

注1：初期の空気抜きの場合、管内の空気量 (2 mL ~ 3 mL) を完全に置き換えるには、管体積の 10 倍 (すなわち 20 mL ~ 30 mL) の不活性ガスが必要である。しかし、強い親水性吸着剤が必要な場合には、吸着されている空気や水分を抜き、コールドトラップで氷が生成するのを防ぐために、もっと多量の不活性ガスが必要である。空気抜き期間中、管の加熱は最小限にとどめなければならない。

脱着したサンプルは数 mL の気体であるので、キャピラリー GC 分析の前に事前濃縮を行う。このためには小さく、冷却した二次トラップを設け、バンドが広がるのを最少にし、細かいピークを得るために 5 mL/min 未満の低流速で脱着する。サンプルの事前濃縮には空の二次トラップとガラスビーズのような不活性物質を含んだトラップを交互に使用する。しかしこのようなトラップは -100 °C 以下に冷却しておくことが求められる。脱着したサンプルは直接 GC に導き (一段脱着)、再濃縮 (be refocused) することができる。このためには高相比のカラム (フィルム厚さ 5 μ m、内径 0.2 mm ~ 0.32 mm) と、開始温度は室温以下であることが必要である。

注2：もし事前濃縮に二次コールドトラップが入手できず、ゼロ以下のキャピラリー濃縮温度が適用される場合は、脱着前にサンプル管から水を完全に除去しなければならない。キャピラリーに氷が生ずるのを防ぎ、熱脱着過程が停止するのを防ぐためである。

注3：もし事前濃縮に二次コールドトラップが入手できず、適切なサンプル管の脱着流量 30 ~ 50 mL/min が適用できれば、高分離能キャピラリーカラムを使用する操作では、最低分離比 (split ratio) 30:1 ~ 50:1 が要求される。一段熱脱着はこのように感度に制約がある。

脱着条件としては、サンプル管からの脱着が完全であり、二次トラップを使用するときにはそこにサンプル損失が起こらないような条件を選ばねばならない。典型的な条件は次のとおり。

脱着温度	250 ~ 325 °C
脱着時間	5 ~ 15 min

脱着流速	30 ~ 50 mL/min
コールドトラップ 低温	+20 ~ -180 °C、コールドトラップの型による。
コールドトラップ 高温	250 ~ 350 °C
コールドトラップ 吸着剤	普通は吸着管に同じ。使用するなら 40 ~ 100 mg
キャリアーガス	ヘリウム
分離比	サンプル管と二次トラップの間、二次トラップと分析カラムの間の分離比は、予想される雰囲気濃度によって可変であること。(熱脱着装置メーカーの説明書参照)

注4：脱着温度は分析物と使用した吸着剤による。推奨値は表1～6に示す。特殊な吸着剤についての最高脱着温度は付属書D及びEによらなければならない。吸着剤の熱に対する不安定性のために、揮発性第二級及び第三級アミン類、1個又は2個の炭素原子を持つある種の多ハロゲン化合物類、特にブロム化化合物類はある種の熱分解を受ける。

分析物の縮合を防ぎ、かつ分解を起こさないような十分高い温度にサンプル流路温度(移動ライン温度)をセットする。分析物は常温で気体として存在するので、150 °C以上の流路温度は一般的には必要ない。しかし、ある種の型の装置ではもっと高温を必要とするかも知れない。

VOCs を分析できるように GC をセットする。各種のクロマトカラムがこれらの化合物の分析に使用できる。それらの選択は化合物の中に GC による分析を妨害するものがあるか否かによる。典型的な例として、表8に示したデータの分析にはジメチルシロキサンの厚いフィルム(1 ~ 5 μ m)をもつ 50 m \times 0.22 mmの溶融シリカカラム、又は 50 mの7%シアノプロピル、7%フェニル、86%メチルシロキサンの安定相を用いている。これらのカラムによる典型的な操作条件は、50 °Cから 250 °Cまで 5 °C/minの温度プログラムで、初期維持時間は 50 °Cにおいて 10分である。

熱脱着装置から GC までの移動線をキャピラリーカラム、好ましくはある長さのコートしない不活性化溶融シリカでつなぐ。この際、コールドトラップ中の吸着剤とできるだけ密接に、一段脱着装置中の管とできるだけ近くでつなぐようにする。内部連結は空きスペースが最低になるようにする。分岐バルブは二次トラップの入口及び/又は出口に置くのが便利である。分岐比は応用条件による。

注5：低い分岐比は大気(1:1 ~ 10:1)、室内(1:1 ~ 20:1)の測定に使用され、高い分岐比(100:1 ~ 1000:1)は職場空気の測定に適している。

シングルカラムによる保持時間(retention time)の情報は同一性の証明にはならない。

9.3 キャリブレーション

各標準吸着管（4.6～4.9）を熱脱着とガスクロマトグラフィによって分析する。

ブランクレベルで補正した分析物のピーク面積の対数（10 を底とする対数）を縦軸に、溶液注入した標準吸着管（4.7）、又は雰囲気注入した標準（4.4）の分析物の質量（mg）の対数（10 を底とする対数）を横軸にプロットしたキャリブレーショングラフを調製する。

9.4 サンプル濃度の測定

サンプルとサンプルブランクを9.2で述べた方法で分析する。該当するピークを測定し、キャリブレーショングラフから吸着サンプル中の分析物質の質量を読み取る。

9.5 脱着効率の測定

標準吸着管（9.3）の GC による測定値と、標準溶液又は標準雰囲気の一定量を GC に直接注入した場合の測定値とを比較して脱着効率を確かめて（チェックして）おく。こうして9.3のように（溶液は4.7を、雰囲気の場合は4.4を使用）ピーク面積と分析物の質量との関係を示す2番目のキャリブレーショングラフを調製する。このキャリブレーションは9.3と同じか9.3に近いものでなければならない。脱着効率は、標準吸着管の測定値を相当する液体標準を直接注入した場合の値で除したものである。

注：熱脱着装置は製品によっては直接液体を注入する装置を備えていないものがある。このような場合や装着された吸着管がキャリブレーション用混合雰囲気から準備された場合は、脱着効率は対象とする物質のキャリブレーショングラフと n-ヘキサンのそれとを比較することによってチェックしなければならない（4.1）。対象とする物質のキャリブレーショングラフの傾斜と n-ヘキサンの傾斜との比は、対象とする物質に対する相対応答因子（response factor）と同じでなければならない。他の化合物に対する応答因子は有効炭素数から概略計算できる[3]。もしキャリブレーショングラフの傾斜が相対応答因子と 10 %以内で一致しないときは脱着条件を変更する。

10 計算

10.1 分析物の質量計算

採取した空気中の分析物質の濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を次式により算出する。

$$C_m = \frac{F - B}{V} \times 1000 \quad \text{-----} \quad (1)$$

ここに

C_m : 採取した空気中の分析物質の濃度 ($\mu\text{ g/m}^3$)

F : **5.3**に見られる実際のサンプル中に存在する分析物の質量 ($\mu\text{ g}$)
(複数の吸着管を使用したときは各吸着管の合計)

B : ブランク吸着管中に存在する分析物の質量 ($\mu\text{ g}$)
(複数の吸着管を使用したときは各吸着管の合計)

V : 採取したサンプルの体積 (L)

注1 : F 及び B が mg 単位の場合は、 C_m は mg/m^3 の単位となる。

注2 : 特定の条件、例えば $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 101 kPa での濃度で表現したいときは次式による。

$$C_c = C_m \times \frac{101}{P} \times \frac{T+273}{298} \quad \text{-----} \quad (2)$$

ここに

C_c : 特定条件に換算したサンプル空気中の分析物質の濃度 ($\mu\text{ g/m}^3$)

P : 採取した空気の圧力 (kPa)

B : 採取した空気の温度 ($^\circ\text{C}$)

10.2 分析物の体積濃度

空気中の分析物質フラクションの体積 ($\mu\text{ L/m}^3$) を求めるときは次式により算出する。

$$C_v = C_m \times \frac{24.5}{M} \times \frac{101}{P} \times \frac{T+273}{298} \quad \text{-----} \quad (3)$$

ここに

24.5 : $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 101 kPa における分子体積

C_v : 空気中の分析物質フラクションの体積 ($\mu\text{ L/m}^3$)

M : 対象物質の分子量 (g/mol)

注 : C_m が mg/m^3 単位の場合は、 C_v は mg/m^3 の単位となる。

11 妨害物質

GC 分析において、対象物質の保持時間が同じか接近している有機化合物の場合には妨害が起こる。GC カラムと条件を選ぶことや、使用前の吸着管と分析体系を厳格に調整することによって妨害を少なくすることができる。

この国際規格は、多孔質ポリマーや Carbopack/Carbotrap のようなすべての疎水性吸着剤に対し、相対湿度 95 % までの雰囲気に適している。

注 : 相対湿度 65 % 以上の場合のように、疎水性の少ない強力な吸着剤 (純粋な木炭、炭化分子篩のような) が使用される場合には、分析過程で水による妨害に注意する必要がある。水の適当な除去・減少法は二次トラップに回収された水分の分離、採取空気量を 0.5 L に減少させることな

どである。

最初、ブランクレベルが良好な水準の吸着管は後で変質物 (artefact) を生成するかも知れない。オゾン [12, 18] と窒素酸化物は水の存在下で Tenax TA に損傷を与える [13]。ベンツアルデヒドやアセトフェノンはこのような反応生成物として可能性のある物質である。

オゾンや窒素酸化物は測定されるべき成分と反応する可能性があるので、採取空気中にそのような成分を多く含んでいる可能性があるときには、サンプリング量をできるだけ少なくする必要がある。そのようなガスが存在するために Tenax TA に所要の安定性がないときは、吸着剤として Carbo-pack を使用するとよい [13, 14, 15]。

1.2 精度と偏差

この方法による研究室試験 (ラボテスト) の結果数例を示す。

① 研究室試験の例 [2] *1

5.1 で規定した吸着管を使用して、EN 1076 [10] に従い、EN 1232 に適合するポンプを使用したヘキサンの試験 (ヘキサン濃度 1.0 mg/m^3 、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 50 \% RH) で、全体の不確かさ (overall uncertainty) (EN 482) として表される回収結果 [9] は：

Tenax TA、Tenax GR 及び Chromosorb 106 の 5 測定値の平均 8.9 \%

Carbo-pack 8 及び Carbotrap の 3 測定値の平均 16.8 \%

であった。

② 研究室試験の例 [2]

4.1 で規定した液体注入の吸着管 Chromosorb 106 又は Carboxen 569 を使用した試験では標準偏差が分析物質により $1.3 \sim 5.9 \text{ \%}$ で、反復性 (repeatability) (ISO 5725-1) は $3.7 \sim 16.7 \text{ \%}$ であった (表7)。

③ 研究室試験の例 [1]

広い範囲の化合物を液体注入した吸着管 Tenax TA で、単品では約 $10 \text{ } \mu\text{g}$ になるものの分析結果を表8に示す。

標準偏差は分析物質により $0.4 \sim 2.8 \text{ \%}$ で、再現性 (ISO 5725-1) は $1.1 \sim 5.6 \text{ \%}$ であった。

④ 研究室試験の例 [6]

ベンゼン、トルエン、キシレン及びイブプロパノールを含む 11 種のモデル化合物 $0.5 \text{ } \mu\text{g} \sim 250$

*1 [] 内は引用文献番号

μg を液体注入した吸着管 Chromosorb 106 での試験結果を表 9 に示す。反復性 (repeatability, ISO 5725-1) で示す精度は負荷レベルにより 7.2 ~ 21.6 %であった。再現性 (reproducibility, ISO 5725-1) で示す精度は負荷レベルにより 25.9 ~ 43.2 %であった。

⑤研究室試験の例 [16]

ベンゼン、トルエン及びキシレンを 80 ~ 200ng レベルで液体注入した例を表10に示す。吸着管は現場に運び、栓をして1か月間暴露し、その後研究室に戻して分析に供した。Chromosorb 106 及び Carbograph TD-1 での回収率は 82.7 ~ 105.9 %であった。標準偏差で示す精度は吸着剤と分析物により 3.2 ~ 12.1 %であった。

⑥研究室試験の例 [17]

メタン、エタン、プロペン、塩化ビニル、イソブタン、イソブテン、n-ブタン、イソペンタン、n-ペンタン、ベンゼン及びトルエンを、2段階の濃度で含む場合の例を表11に示す。この場合、管には外径 6 mm、内径 4 mm、長さ 150 mmのガラス管を使用し、35/60 メッシュの Tenax TA 63 mg (サンプリングに近い側) と 35/60 メッシュの XAD-4 を 297 mg 充填した。表11に示した化合物^{*1} に対し、標準偏差で示す精度は高い濃度レベルの場合 6.3 ~ 8.2 %、低い濃度レベルの場合 14.4 ~ 16.5 %であった。他の化合物に対しては定量しなかった。

⑦研究室試験の例 [17]

n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン及び m-キシレンを含む標準雰囲気を注入した例を表12に示す。この場合、管には外径 8 mm、内径 5 mm、長さ 260 mmのガラス管で両端の外径を 6.3 mmとしたものを使用し、Tenax TA 500 mg (サンプリングに近い側) と 60 ~ 80 メッシュの Carbosieve-S を 300 mg 充填した。標準偏差で示す精度は分析物質によって 3 ~ 9 %であった。

注：職場環境の測定の場合、ヘキサン 1.0 mg/m^3 の模擬試験を行ったところ、すべての吸着剤についてこの手順は EN 482 の要求事項—全体の不確かさ (overall uncertainty) が 30 %より良いことに適合した [2]。EN 482 は部分的な評価を許しており、EN 1076 のテストすべては行っていない。

研究室試験の結果 [6]、試験したすべての化合物について、分析の精度に有意な差はないことが分かった。表 7 及び表 8 の化合物について、この方法 (手順) は EN 482 の要求事項に合致すると結論することができる。表 1 ~ 表 6 には SSV (安全サンプリング量) を示した。大気及び室内の測定には EN 1076 に相当するものはない。しかし、研究室試験 [16, 17] によれば、一般的な化合物

*1 (訳注) イソペンタン、n-ペンタン、ベンゼン、トルエンの 4 化合物

の分析精度は職場環境濃度の値の約3倍が得られている。それ故、全体の不確かさは50%より良いものと期待できる。

1.3 貯蔵

① 研究室試験の例 [2]

8.1.1に示した方法で、各種の化合物を Chromosorb 106 及び Carboxen 569 に約 1.0 μ g 注入し、室温で2週間貯蔵後に分析した場合の回収率を、貯蔵しないものと比較した結果を表7に示す。Chromosorb 106 に対する平均回収率は105.6%であった。

② 研究室試験の例 [1]

広い範囲の化合物を液体注入した吸着管 Tenax TA で、単品では約 10 μ gになるものを室温で5か月間貯蔵した分析結果を表8に示す。ヘキサンとメトキシエタノールを除外すると、平均回収率（貯蔵しないものと比較した値）は99.7%、平均標準偏差は2%であった。11か月間貯蔵したものではヘキサンとメトキシエタノールを除外すると、平均回収率（貯蔵しないものと比較した値）は99.4%、平均標準偏差は0.9%であった。

③ 研究室試験の例 [7]

CRM 112 の証明の過程で、ベンゼン、トルエン、m-キシレンを含ませた一連の吸着管を、0℃及び4℃で25か月間まで保存したものの安定性を調べた。0℃及び4℃で14か月間保存したものの3化合物の回収率は101～103%であった。同じ条件で温度だけ室温と、40℃としたときの回収率はそれぞれ102～104%、100～104%であった。25か月後も不安定性は検出されなかったとしているが、この文献には数値は示されていない。

多種類の吸着管を併用した貯蔵実験のデータは現在はまだない。そこで分析前の貯蔵は4℃で30日を超えないことを推奨する。室温条件はサンプリングや運搬には支障ないが、40℃を超える条件での輸送は冷却することを勧める。単一吸着管での貯蔵データ [1] によれば、室温で数か月貯蔵しても回収率は100%であった。

注：冷蔵庫に保存している間に熱膨張係数の差によって栓がゆるんでくる。サンプルの損失や外部からの汚染を避けるために、定期的に栓をチェックする必要がある。

1.4 報告

報告には最低次の情報を含んでいること。

- a) サンプルについての完全な情報
- b) この国際規格又は補足規格についての参考文献

- c) サンプリング場所、サンプリング時刻・期間、ポンプの容量
- d) 10項で要求される場合は気圧と気温
- e) 試験結果
- f) 測定中の異常
- g) この規格に含まれていない操作あるいは追加的に参考にした国際規格

1.5 品質制御 (QC)

文献 [5] を参考にして、適切レベルの品質管理手法を採用すること。

フィールド吸着管ブランクは、変質物のピークが対象分析物質の標準面積の 10 % より大きくなければ受け入れられる。

ベンゼン、トルエン及びキシレンのブランクレベルは、5.1及び6で規定した未注入、調整済みの吸着管で測定する [16]。吸着管を現場に運び、栓をして1か月間暴露し、その後研究室に戻して分析に供する。Chromosorb 106 及び Carbograph TD-1 の結果を表13に示す。両吸着剤の回収量は ng の範囲以下で、新規に調整した Carbograph について(1)¹に示したものより僅かに高いものであった。

吸着管の SSV (安全サンプリング量) は付属書A又はBの手順により、定期的に再試験しなければならない。その管は再充填できる。

表 1 ~13 (略)

付属書A~E (略)

文献 (略)

*1 (訳注：該当部分不明)

国際規格案 ISO/DIS 16017-2

ISO/TC146/SC6

室内、大気、職場空気 — 吸着管/熱脱着/キャピラリーガスクロマト

グラフィー法による揮発性有機化合物のサンプリングと分析 —

第2部 拡散法によるサンプリング

Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds

by sorbent tube / thermal desorption / capillary gas chromatography —

Part 2 : Diffusive sampling

はじめに

ISO（国際標準化機構）は国家的な標準化団体（ISO 会員団体）の世界的な連合体である。国際規格を作成する作業は、通常 ISO の技術委員会（Technical Committees, TC）で行われる。ある主題（subject）に関心のある会員団体は、設立されている TC に対して提案する権利を有する。国際機関、政府及び非政府組織、ISO 事務局も作業を分担する。ISO は電気関係規格のすべてについて、国際電気委員会（International Electrotechnical Commission, IEC）と密接に連携している。

国際規格は ISO/IEC 指令第 3 部のルールに基づいて起草される。

技術委員会で採択された国際規格案は会員団体の文書投票にかけられる。国際規格となるためには会員団体の最低 75 % の賛成を得なければならない。

国際規格 ISO 16017-2 案は技術委員会 ISO/TC146-空気質、サブコミティ SC6-室内空気、WG5-大気、室内空気、職場空気中の揮発性有機化合物（VOCs）によって作成された。この WG5 は合同作業グループで、SC2-職場の雰囲気、SC3-大気の大気、SC6-室内空気の専門家が参画している。

CEN/TC137 — 職場暴露の評価、及び CEN/TC264 — 空気質の専門家も含まれている。

目 次

1	適用範囲	-----	4
2	引用規格	-----	4
3	原理	-----	5
4	試薬と材料	-----	5
4.1	揮発性有機化合物 (VOCs)	-----	5
4.2	希釈溶剤	-----	5
4.3	吸着管	-----	6
4.4	キャリブレーション標準	-----	6
4.5	標準雰囲気	-----	6
4.6	標準雰囲気を注入した標準吸着管	-----	6
4.7	液体注入のための溶液調製	-----	7
4.7.1	各液体成分を約 10 mg/mL 含む溶液	-----	7
4.7.2	液体成分を約 1 mg/mL 含む溶液	-----	7
4.7.3	各液体成分を約 100 μ g/mL 含む溶液	-----	7
4.7.4	液体成分を約 10 μ g/mL 含む溶液	-----	7
4.7.5	気体成分を約 1 mg/mL 含む溶液	-----	7
4.7.6	気体成分を約 10 μ g/mL 含む溶液	-----	8
4.8	キャリブレーション用混合溶液の安定性	-----	8
4.9	液体注入による標準吸着管	-----	8
5	装置	-----	8
5.1	吸着管	-----	8
5.2	吸着管の端部キャップ	-----	9
5.3	吸着管の端部キャップ-サンプリング	-----	9
5.4	シリンジ	-----	9
5.5	ガスクロマトグラフ	-----	9
5.6	熱脱着装置	-----	9
5.7	液体注入による標準調製のための注入器具	-----	10
6	サンプル管の調整	-----	10
7	サンプリング	-----	10
8	手順	-----	11
8.1	安全対策	-----	11
8.2	脱着と分析	-----	12
8.3	キャリブレーション	-----	13
8.4	サンプル濃度の測定	-----	14

8.5	脱着効率の測定	-----	14
8.6	脱着速度のキャリブレーション	-----	14
9	計算	-----	14
9.1	分析対象物質の質量計算	-----	14
9.2	分析対象物質の体積濃度	-----	15
9.3	吸着速度	-----	15
9.4	気体の全濃度	-----	16
10	妨害物質	-----	16
11	精度と偏差	-----	16
12	報告	-----	18
13	品質制御 (QC)	-----	18

1 適用範囲

この国際規格は、空気中の揮発性有機化合物（以下 VOCs と記す）のサンプリングと分析法の一般的な指針である。大気、室内、職場の環境で応用可能である。

この国際規格は広い範囲の VOCs、すなわち炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、グリコールエーテル類、ケトン類及びアルコール類に適している。これらの VOCs に対し、多数の吸着剤^{*1}が推奨されている。各吸着剤は応用範囲が異なっている。極性の大きい化合物は一般に誘導体化が必要であり、沸点の非常に低い化合物は吸着剤に部分的に吸着されるだけで、定性的にしか評価できない。半揮発性の化合物は完全に吸着剤に留まるが、部分的にしか回収されない。

この国際規格は空気中の VOCs 濃度が各化合物について、暴露時間が 8 時間の場合は約 0.002 mg/m³ ~ 100 mg/m³ の範囲で、暴露時間が 4 週間の場合は約 0.3 μg/m³ ~ 300 μg/m³ の範囲で応用できる。

利用できる上限は、使用される吸着剤の吸着容量、分析に使用するガスクロマトグラフ（訳注：以後 GC と略記する）カラムと検出器の性能、分析機器の分離能力等によって決まる。

利用できる下限は、検出器のノイズレベルと吸着管の分析対象物質・妨害物質のブランクレベルによって左右される。妨害物質は、よく調整された Tenax GR、Carbopack/Carbotrap タイプのような炭素系吸着剤、炭化分子篩、Spherocarb のような純粋な木炭などは ng (ナノグラム) 以下であり、Tenax TA は ng レベル、Chromosorbs、Porapaks のような多孔質の高分子物質は 5 ng ~ 50 ng レベルである。

2 引用規格

次に掲げる規格類はこの文書に引用されることによってこの国際規格（ISO 16017）の一部を構成する。発行年を付記してあるものはその後の改訂版には適用しない。しかし、この国際規格に基づいて合意した団体が下記の規格については最新版の適用の可能性について調査することを勧める。発行年を付記していない引用規格は、その最新版を適用する。ISO 及び IEC 会員は最新の規格を登録しておくようにする。

ISO 5725-1:1994, 測定法と結果の精度 第 1 部 一般原理と定義

ISO 5725-2:1994, 測定法と結果の精度 第 2 部 標準測定法の反復性と再現性の決定に関する基本的方法

ISO 6141:1984, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物—混合物調製の証明

ISO 6145-1:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法
第 1 部 キャリブレーション法

*1 原文参照

ISO 6145-3:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法

第3部 ガス流への定期的な注入

ISO 6145-4:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法

第4部 連続注入法

ISO 6145-5:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法

第5部 毛細管ガス装置

ISO 6146-1:1986, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—動的容積法

第6部 音響的な穴 (sonic orifices)

ISO 6439:1979, ガス分析—キャリブレーション用ガス混合物の調製—透過法

ISO/CD 16000-1, 室内空気—サンプリング法の一般条件

3 原理

拡散型サンプリング器（複数本の場合もある）を測定期間の間、空気に暴露する。サンプリングの割合（rate）は標準雰囲気（8.6）中における事前キャリブレーションで決定しておく。有機物の気体は拡散によって吸着剤に浸透し、吸着剤に捕集される。吸着管に捕集された気体は加熱によって脱着され、不活性なキャリアーガスによってGCに送り込まれる。GCにはキャピラリーカラムと炎イオン化検出器又は適当な検出器が装填されている。分析結果は吸着管にとおした液体又は気体によってキャリブレーションする。

吸着剤ベッドの飽和量、一時的滞留の影響、表面速度の影響などに関する情報を付属書Dに示す。付属書Dでは吸着速度が汚染物質の濃度レベル、非理想吸着剤（non-ideal sorbents）に対する拡散サンプリング時間に依存することが分かる。表1及び表2に示されているように異なる数値の結果が得られている。拡散サンプラーに関する更に詳しい情報は、prEN 13528-1[1]¹にある。

4 試薬と材料

分析には認定された分析試薬級の薬品のみを使用する。

4.1 揮発性有機化合物(VOCs)

広範囲のVOCsがキャリブレーション用試薬として要求される。これらは液体（4.7～4.9）又は気体（4.4～4.6）で吸着管に注入(spike)する。

4.2 希釈溶剤

希釈溶剤は液体注入するキャリブレーション用混合液の調製（4.7）に必要である。こ

*1（訳注）[]内数字は引用文献番号

の溶剤はクロマトグラフ級の品質のものでなければならない。それは対象とする化合物と同時に流出する化合物を含んでいてはならない (4.1)。

注：メタノールがよく使用される。それに代わるものとして、特に反応や同時流出の可能性がない場合には酢酸エチル、チクロヘキサンも使用できる。

4.3 吸着管

粒子サイズ 0.18 mm ~ 0.25 mm (60 ~ 80 メッシュ) が適当である。各吸着剤は管に充填する前に、不活性ガスの流れの中で最低 250 °C^{*1} (当該吸着剤について公表されている最高温度以下) に一昼夜加熱して事前調整する。再汚染を防ぐために、吸着剤はそれが室温に冷え、貯蔵、管への充填までの間、清浄雰囲気中に置いておく。可能なら、分析過程の熱脱着温度は事前調整の加熱温度以下にする。

注：吸着剤選択に関する案内が付属書 B にある。同等の吸着剤も使用できる。吸着剤事前調整、及び分析時の脱着条件を付属書 C に示す。

4.4 キャリブレーション標準

キャリブレーション標準は該当する化合物を標準雰囲気 (4.5 及び 4.6 参照) から吸着管に必要な量だけ注入して準備することが望ましい。この手順 (procedure) は実際のサンプリング法と非常に似ている。

もしこの調製法を使用できないとき、注入手順の精度が次のいずれかの場合にはキャリブレーション標準は液体注入法 (4.7 ~ 4.9 参照) によって調製してもよい。

- a) 注入量が一次標準の質量及び/又は体積で十分追跡できる手順が確立している場合。
- b) 対照物質 (reference) が入手できるならそれと比較するか、標準雰囲気で作製したキャリブレーション標準と比較するか、対照物質測定手順の結果と比較すること等によって、注入手順の精度が確かめられている場合。

4.5 標準雰囲気

対象となる VOC(s) が既知濃度となる標準雰囲気の準備は、認定された手順で行う。それには ISO 6141、ISO 6146、及び ISO 6349 が適している。この手順が応用できない場合は、第一次標準の発生濃度が質量又は体積で再現できるようにしておく。また、発生システムの化学的不活性が保証できないときは、濃度は独立した手順で確認されなければならない。

4.6 標準雰囲気を注入した標準吸着管

*1 (訳注) 原文は 25 °C となっているがミスプリントと思われるので、前後の関係から 250 °C とした。

正確に既知体積のキャリブレーション用雰囲気、ポンプを使用して吸着管に注入し、標準吸着管を準備する。注入した雰囲気の体積は、分析対象物質 (analyte) と吸着剤の組み合わせにおけるブレイクスルー量を上回らないようにする。その後、吸着管を取り外し、栓をする。サンプルのバッチごとに新しい標準を準備する。10 mg/m³ 及び 100 µg/m³ に相当する標準雰囲気を準備する。職場空気に対しては、100 mL、200 mL、400 mL、1 L、2 L 又は 4 L の 10 mg/m³ の標準雰囲気を、大気又は室内空気に対しては、100 mL、200 mL、400 mL、1 L、2 L、4 L 又は 10 L の 100 µg/m³ 標準雰囲気を注入する。

4.7 液体注入のための溶液調製

4.7.1 各液体成分を約 10 mg/mL 含む溶液

それぞれ約 1g の各対象物質を正確に秤量して 100 mL 容のメスフラスコに取る。希釈溶剤 (4.2) で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.2 液体成分を約 1 mg/mL 含む溶液

希釈溶剤 50 mL を 100 mL 容のメスフラスコに取る。4.7.1 の溶液 10 mL を加え、希釈溶剤で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.3 各液体成分を約 100 µg/mL 含む溶液

それぞれ約 10 mg の各対象物質を正確に秤量して 100 mL 容のメスフラスコに取る。希釈溶剤 (4.2) で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.4 液体成分を約 10 µg/mL 含む溶液

希釈溶剤 50 mL を 100 mL 容のメスフラスコに取る。4.7.3 の溶液 10 mL を加え、希釈溶剤で 100 mL とし、栓をして振り、混合する。

4.7.5 気体成分を約 1 mg/mL 含む溶液

エチレンオキサイドのような気体成分の高レベルのキャリブレーション溶液は次のようにして調製する。純粋な気体のボンベから、小さなプラスチック袋に大気圧の気体を採取する。1 mL のガスタイトシリンジに 1 mL の純粋気体を取りシリンジの栓を閉じる。2 mL のセプタムバイアルを使用して 2 mL の希釈溶剤を加え、セプタムキャップで閉じる。シリンジの針先をセプタムキャップをとおして希釈溶剤までさし込む。栓を開き、プランジャーを僅かに引いてシリンジ内に希釈溶剤を吸引する。希釈溶剤に気体を溶解するこの操作は、一種の減圧状態をつくりシリンジを溶剤で満たすことになる。この溶液をフラスコに戻す。シリンジに溶液を吸い込み、洗浄した液をフラスコに戻す操作を 2 度繰り返す。気体の法則により、添加した気体の質量を計算する。すなわち、気体 1 モルは STP (標準

温度・圧力：273.15 K 及び 1013.25 hPa) で 22.4 L である。

4.7.6 気体成分を約 10 µg/mL 含む溶液

エチレンオキサイドのような気体成分の低レベルキャリブレーション溶液は次のようにして調製する。純粋な気体のボンベから、小さなプラスチック袋に大気圧の気体を採取する。10 µL のガスタイトシリンジに 10 µL の純粋気体を取りシリンジの栓を閉じる。2 mL のセプタムバイアルを使用して 2 mL の希釈溶剤を加え、セプタムキャップで閉じる。シリンジの針先をセプタムキャップをとおして希釈溶剤までさし込む。栓を開き、プランジャーを僅かに引いてシリンジ内に希釈溶剤を吸引する。希釈溶剤に気体を溶解するこの操作は、一種の減圧状態をつくりシリンジを溶剤で満たすことになる。この溶液をフラスコに戻す。シリンジに溶液を吸い込み、洗浄した液をフラスコに戻す操作を 2 度繰り返す。気体の法則により、添加した気体の質量を計算する。すなわち、気体 1 モルは STP (標準温度・圧力：273.15 K 及び 1013.25 hPa) で 22.4 L である。

4.8 キャリブレーション用混合溶液の安定性

新しい標準溶液は 1 週間ごとに調製しなければならない。アルコール類とケトン類の縮合のような明らかな変化が認められた場合には、更に頻繁に調製すること。

4.9 液体注入による標準吸着管

標準吸着管は標準溶液を清浄な吸着管に注入することによって次のように調製する。吸着管をインジェクション装置 (5.10) につなぎ、不活性排出ガスを 100 mL/min で通過させる。そして所用の標準溶液 1 µL ~ 4 か? µL をセプタムによって注入する。5 分後、管を取り外し栓をする。サンプルの各バッチごとに新鮮な標準を調製する。職場空気については 4.7.1、4.7.2、4.7.5 の標準溶液 1 µL ~ 5 µL を注入した吸着管を調製する。大気と室内空気については 4.7.3、4.7.4、4.7.6 の標準溶液 1 µL ~ 5 µL を注入した吸着管を調製する。

5 装置

普通の研究室用装置と次の器具。

5.1 吸着管

これらの管 (tube) は使用する熱脱着装置 (5.9) と適合しているものでなければならない。典型的なものはステンレス鋼の管で、外径 6.3 mm (1/4 インチ)、内径 5 mm、長さ 90 mm のものである。これ以外の寸法のものも使用できるが、表 1 に示した吸収速度 (uptake rates) はこの管寸法のものについての値である。硫黄 (S) を含む化合物のような不安定物質の場合には内側がガラスの管又はガラス管 (普通内径 4 mm) を使用しなければならない。管の

一方の端には印を付けておく。例えば、管の（拡散）サンプリング端から 10 mmの所に引っ掻きリングの印を付けることなどである。

吸着管には事前調整された吸着剤を詰める。その際、吸着剤ベッドは脱着加熱ゾーン内にあり、管の印を付けた拡散端に最低 14 mmの余地を残しておく。

注：表1の吸収速度はいわゆる空気ギャップ（吸着剤ベッドと拡散端キャップの間のすき間）15 mmの場合の値である。実際には充填チューブ（吸着剤を充填した吸着管）の寸法は異なり[2]、エアギャップ（吸着剤ベッドを保持するステンレス網とチューブ端の間のギャップ）が 14.0 mm～14.6 mm以外のものは除外する。

管には 200 ～ 1000 mgの吸着剤が充填されている。充填量は吸着剤の密度にもよるが、多孔質ポリマーの場合は約 250 mg、炭素分子篩あるいはグラファイト化炭素の場合は約 500 mgが普通である。吸着剤は拡散側の端はステンレス鋼製の網（ガーゼ）で、他端は非シラン化ガラスウール及び／又はステンレス鋼製の網で保持されている。

5.2 吸着管の端部キャップ

吸着管は PTFE シールと合致するメタルスクリューキャップで栓をする。

5.3 吸着管の端部キャップ-サンプリング

拡散口キャップは5.2と同じであるが、金属網（メタルガーゼ）を通過して気体が入ることができる。開口部の大きさはチューブの断面と同じとする。

5.4 シリンジ

0.1 μ Lまで読みとれる精密 10 μ L液体シリンジ、0.1 μ Lまで読みとれる精密 10 μ Lガスタイトシリンジ、及び 0.01 mLまで読みとれる精密 1 mLガスタイトシリンジ。

5.5 ガスクロマトグラフ

炎イオン化検出器、光イオン化検出器、マススペクトロメーター(MS)式検出器又は他の適切な検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC)で、0.5 ngのトルエンを注入したとき、シグナル/ノイズ比が最低 5/1 で検出できる性能のもの。

GCカラムは分析対象物質が他の化合物と分離できるものであること。

5.6 熱脱着装置

吸着管の熱脱着と、脱着した気体（vapours）を不活性ガスの流れによって GC 中に送り込む 2 段階装置が必要である。典型的な装置は吸着管を保持し、加熱と同時に脱着成分を不活性キャリアーガスで排出する機構がある。キャリアーガスの流速のほか、脱着温度と

時間も調節できる必要がある。この装置はサンプル管の装着、リークテスト、脱着サンプル（8.2）を濃縮するための移動ライン中のコールドトラップなどの付属装置と連携を保っていないなければならない。排出ガス中に含まれるこの脱着サンプルは GC に導かれ、加熱された移動ラインを経由してキャピラリーカラムへ送り込まれる。

5.7 液体注入による標準調製のための注入器具

従来の GC 用注入部分は標準サンプル管の調製のために使用される。この場合、そのままでも、装置から取り外してでも使用できる。注入のためのキャリヤーガスラインはそのままにしておかなければならない。注入部分の背後（back）は、サンプル管とフィットさせるために必要なら改造する必要がある。これは⁺Oリングシールによる連結で可能になる。

6 サンプル管の調整

使用に先立ち、管は分析時の脱着温度（付属書 B 参照）以上で、最低 100 mL/min のキャリヤーガスを通しながら 10 分間脱着して再調整する。キャリヤーガスの流れは、吸着剤の再汚染を防ぐために、拡散サンプリング口へ向かう方向にしなければならない。その後、管は通常の実験条件で熱脱着のブランクが十分小さいことを確認する。もしこのブランク値が受け入れられないものであれば、この操作を繰り返して再調整する。一度サンプルが分析されると、直ぐにこの吸着管は別のサンプルの採取にも再利用される。しかし、再利用までの時間が長い場合や分析対象物質が異なる場合には、熱脱着ブランクをチェックすることを勧める。管は PTFE 補強の金属スクリューキャップで栓をし、密閉容器に保存する。

注：吸着管のブランクレベルは、妨害ピークが分析対象物の典型的なピーク範囲の 10 % 以下であれば許容できる。

7 サンプリング

サンプリングすべき化合物（又は混合物）に適する吸着管（又は吸着管の組み合わせ）を選ぶ。適する吸着管の指針を表 1 及び表 2、並びに付属書 A¹ に示す。

サンプリングの直前にサンプル管の印を付けた端（marked end）からキャップ（storage end cap）を外し、拡散口キャップ（diffusion end cap）と置き換える。拡散口キャップが正確に位置し、他端のキャップも定められた位置にあることを確認する。

個人サンプリングのときは、吸着管は呼吸ゾーンに取り付けなければならない。固定した空間でのサンプリングのときは適切な場所を選ぶ。室内空気の場合は ISO 16000-1 によ

*1 省略、原文参照

る。大気の場合、場所の選択や不利益な環境条件からサンプルを保護するための注意事項を付属書D及び prEN 13528-3[1]に掲げる。次の3事項、①空気の流速、②落ちないように、③他人に邪魔されないように、注意しなければならない。もっと詳しい情報が次項、付属書D.5及び文献[1]にある。

サンプリング管は表面流速の要求値を満たす条件の場所に置く。5.3規定の端部キャップ (end cap) を付けた5.1規定の吸着管に対しては、気流速度の影響ない。他の器具では最低気流速度を含む異なる要求事項がある。

0.007 m/sec 以下のような低風速を測定する装置は、一般的には入手できない。それ故、風速は間接的に測定することになる。12 m/sec 以上のような非常に風速が大きいときの性能についても現在では分からないので注意を要する。

この国際規格で対象とする VOCs に対する暴露時間の推奨値は、作業場所のモニタリングでは8時間、大気及び室内空気のモニタリングでは4週間である。サンプリング期間を短縮することも可能である。作業場所のモニタリングで30分に短縮すること、大気及び室内空気のモニタリングで1週間に短縮することなどであるが、その場合には測定範囲 (working range) がそれぞれ減少する。例えば4時間のサンプリングでは測定範囲は大略 $0.004 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ となる。

注：適用範囲 (1章) で8時間及び4週間として規定した測定範囲 (working range) と同等ではない。それは吸着剤の選択、拡散吸着速度の違い、実験方法の違いなどによるものである。

サンプリング開始時の時刻、温度、気圧を記録する。サンプリングの終了時もこれらを記録する。

拡散端部キャップと貯蔵端部キャップを置き換え確実に栓をする。その吸着管には識別ラベルを付ける。ラベルは塗料、マーカー、接着剤のような溶剤を含むものを使用してはならない。

8時間以内にサンプルの分析ができないときには、清浄で塗装していない金属容器又はガラス容器に密閉保存する。

濃度を特定の条件 (9.1) 下で表現しようとする場合には、サンプリング時間中、定期的に気温、気圧を記録しておく。

サンプリングに使用したのと同じ吸着管を、実際のサンプリング操作以外全く同じように取り扱ってフィールドブランクを準備し、これらに「ブランク」のラベルを付しておく。

8 手順

8.1 安全対策

この国際規格は安全性について対応することを趣旨とするものではない。この規格の利用者は事前に適切な健康・安全対策を定め、法律による制限に対する適用性を決めておか

なければならない。

8.2 脱着と分析

吸着管を適合する熱脱着装置に置く。管から空気を抜くが、これは吸着剤の熱酸化を避けるためや、GC 的安定状態を保つためである。吸着管はその後加熱して VOCs を脱着させ、キャリアーガスの流れによって VOCs を GC に導く。ガスの流れはこの段階ではサンプリング時とは逆になるようにする。すなわち印を付けた端をガスクロマトグラフカラム入口に一番近くなるようにする。吸着管を通過するガスの流速が 30 mL/min ~ 50 mL/min のとき、脱着効率は最適である。

注 1：初期の空気抜きの場合、管内の空気量 (2 mL ~ 3 mL) を完全に置き換えるには、管体積の 10 倍 (すなわち 20 mL ~ 30 mL) の不活性ガスが必要である。しかし、強い親水性吸着剤が必要な場合には、吸着されている空気や水分を抜き、コールドトラップで氷が生成するのを防ぐために、もっと多量の不活性ガスが必要である。空気抜き期間中、管の加熱は最小限にとどめなければならない。

脱着したサンプルは数 mL の気体であるので、キャピラリー GC 分析の前に事前濃縮を行う。このためには小さい、冷却した二次トラップを設け、バンドが広がるのを最少にし、細いピークを得るために 5 mL/min 未満の低流速で脱着する。サンプルの事前濃縮には空の二次トラップとガラスビーズのような不活性物質を含んだトラップを交互に使用する。しかしこのようなトラップは -100 °C 以下に冷却しておくことが求められる。あるいは脱着したサンプルを直接 GC に導き (一段脱着)、再濃縮 (be refocused) することもできる。このためには高相比のカラム (フィルム厚さ 5 μ m、内径 0.2 mm ~ 0.32 mm) を用いることと、開始温度は室温以下であることが必要である。

注 2：もし事前濃縮に二次コールドトラップが入手できず、ゼロ以下のキャピラリー濃縮温度が適用されるときは、脱着前にサンプル管から水を完全に除去しなければならない。キャピラリーに氷が生ずるのを防ぎ、熱脱着過程が停止するのを防ぐためである。

注 3：もし事前濃縮に二次コールドトラップが入手できず、適切なサンプル管の脱着流量 30 ~ 50 mL/min が適用できれば、高分離能キャピラリーカラムを使用する操作では、最低分離比 (split ratio) 30:1 ~ 50:1 が要求される。一段熱脱着はこのように感度に制約がある。

脱着条件としては、サンプル管からの脱着が完全であり、二次トラップを使用するときにはそこにサンプル損失が起こらないような条件を選ばねばならない。典型的な条件は次のとおり。

脱着温度	250 ~ 325 °C
脱着時間	5 ~ 15 min

脱着流速	30 ~ 50 mL/min
コールドトラップ° 低温	+20 ~ -180 °C、コールドトラップ° の型による。
コールドトラップ° 高温	250 ~ 350 °C
コールドトラップ° 吸着剤	普通は吸着管に同じ。使用するなら 40 ~ 100 mg
キャリアーガス	ヘリウム
分離比	サンプル管と二次トラップの間、二次トラップと分析カラムの間の分離比は、予想される雰囲気濃度によって可変であること。(熱脱着装置メーカーの説明書参照)

注 4：脱着温度は分析対象物質と使用した吸着剤による。特殊な吸着剤についての最高脱着温度推奨値を付属書 C 及び D に示す。吸着剤の熱に対する不安定性のために、揮発性第二級及び第三級アミン類、1 個又は 2 個の炭素原子を持つある種の多ハロゲン化合物類、特にブrom 化合物類は、ある種の熱分解を受ける。

分析対象物質の縮合を防ぎ、かつ分解を起こさないような十分高い温度にサンプル流路温度(移動ライン温度)をセットする。分析対象物質は常温で気体として存在するので、150 °C 以上の流路温度は一般的には必要ない。しかし、ある種の型の装置ではもっと高温を必要とするかも知れない。

VOCs を分析できるように GC をセットする。各種のクロマトカラムがこれらの化合物の分析に使用できる。それらの選択は化合物の中に GC による分析を妨害するものがあるか否かによる。典型的な例として、ジメチルシロキサンの厚いフィルム(1 ~ 5 µm)をもつ 50 m × 0.22 mm の溶融シリカカラム、又は 50 m の 7%シアノプロピル、7%フェニル、86%メチルシロキサンの安定相を用いている。これらのカラムによる典型的な操作条件は、50 °C から 250 °C まで 5 °C/min の温度プログラムで、初期維持時間は 50 °C において 10 分である。

熱脱着装置から GC までの移動線をとおして、キャピラリーカラム、又はできればある長さのコートしない不活性化溶融シリカをつなぐ。この際、コールドトラップ中の吸着剤とできるだけ密接に、一段脱着装置中の管とできるだけ近くでつなぐようにする。内部連結は空きスペースが最低になるようにする。分岐バルブは二次トラップの入口及び/又は出口に置くのが便利である。分岐比は応用条件による。

シングルカラムによる保持時間(retention time)の情報は同一性の証明にはならない。

注 5：低い分岐比は大気(1:1 ~ 10:1)、室内(1:1 ~ 20:1)の測定に使用され、高い分岐比(100:1 ~ 1000:1)は職場空気の測定に適している。

8.3 キャリブレーション

各標準吸着管(4.6~4.9)を熱脱着とガスクロマトグラフィによって分析する。

ブランクレベルで補正した分析対象物質のピーク面積の対数（10を底とする対数）を縦軸に、溶液注入した標準吸着管（4.7）、又は雰囲気注入した標準（4.4）の分析対象物質の質量（mg）の対数（10を底とする対数）を横軸にプロットしたキャリブレーショングラフを調製する。

8.4 サンプル濃度の測定

サンプルとサンプルブランクを8.3で述べた方法で分析する。該当するピークを測定し、キャリブレーショングラフから吸着サンプル中の分析対象物質の質量を読み取る[3]。

8.5 脱着効率の測定

標準吸着管（8.3）のGCによる測定値と、標準溶液又は標準雰囲気の一定量をGCに直接注入した場合の測定値とを比較して脱着効率を確かめて（チェックして）おく。こうして8.3のように（溶液は4.7を、雰囲気の場合は4.4を使用）ピーク面積と分析対象物質の質量との関係を示す2番目のキャリブレーショングラフを調製する。このキャリブレーションは8.3と同じか8.3に近いものでなければならない。脱着効率は、標準吸着管の測定値を相当する液体標準を直接注入した場合の値で除したものである。

注：熱脱着装置には直接液体を注入する装置を備えていない製品がある。このような場合や装着された吸着管がキャリブレーション用混合雰囲気から準備された場合は、脱着効率は対象とする物質のキャリブレーショングラフとn-ヘキサンのそれとを比較することによってチェックしなければならない（4.1）。対象とする物質のキャリブレーショングラフの傾斜とn-ヘキサンの傾斜との比は、対象とする物質に対する相対応答因子（response factor）と同じでなければならない。他の化合物に対する応答因子は有効炭素数から概略計算できる[3]。もしキャリブレーショングラフの傾斜が相対応答因子と10%以内で一致しないときは脱着条件を変更する。

8.6 脱着速度のキャリブレーション

表1及び表2に示した吸着速度は、吸着管が5.1の寸法で、5.3の拡散端部キャップに膜の無いものについての値である。他の仕様については、吸着速度を決定するにはEN 838[4]又はEN xxx-2[5]に従う必要がある。

9 計算

9.1 分析対象物質の質量計算

採取した空気中の分析対象物質の濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を次式により算出する。

$$C_m = \frac{F - B}{U \cdot t} \times 10^6 \quad \text{-----} \quad (1)$$

ここに

C_m : 採取した空気中の分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

F : 8.4に見られる実際のサンプル中に存在する分析対象物質の質量 (μg)
(複数の吸着管を使用したときは各吸着管の合計)

B : ブランク吸着管中に存在する分析対象物質の質量 (μg)
(複数の吸着管を使用したときは各吸着管の合計)

U : 拡散吸着速度 (表1又は8.6) (cm^3/min)

t : 暴露時間 (min)

注1 : F 及び B が mg 単位の場合は、 C_m は mg/m^3 の単位となる。

注2 : 特定の条件、例えば 25 °C、101 kPa での濃度で表現したいときは次式による。

$$C_e = C_m \times \frac{101}{P} \times \frac{T+273}{298} \quad \text{-----} \quad (2)$$

ここに

C_e : 特定条件に換算したサンプル空気中の分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

P : 採取した空気の圧力 (kPa)

T : 採取した空気の温度 (°C)

9.2 分析対象物質の体積濃度

空気中の分析対象物質フラクシオンの体積 ($\mu\text{L}/\text{m}^3$) を求めるときは次式により算出する。

$$C_v = \frac{F - B}{U' \cdot t} \times 10^6 \quad \text{-----} \quad (3)$$

ここに

C_v : 空気中の分析対象物質フラクシオンの体積 ($\mu\text{L}/\text{m}^3$)

U' : 拡散吸着速度 (表1又は8.5) ($\text{ng}(\mu\text{L}/\text{L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)^{*}

t : 暴露時間 (min)

注 : F 及び B が mg 単位の場合は、 C_v は mL/m^3 の単位となる。

9.3 吸着速度

吸着速度を cm^3/min 及び $\text{ng}(\mu\text{L}/\text{L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ で求めるときは次式による。

$$U' = U \times \frac{24.5}{M} \times \frac{101}{P} \times \frac{T+273}{298} \quad \text{-----} \quad (4)$$

ここに

24.5 : 25 °C、101 kPa における分子体積

M : 分析対象物質の分子量 (g/mol)

*1 $\mu\text{L}/\text{L}$ は ISO 単位ではない ppm と同じ、又は体積フラクシオン $\phi = 10^6$ (訳注 : 原文は $\phi = 10^6$)

9.4 気体の全濃度

9.1又は9.2で算出した個々の数値を合計し、気体類の全濃度を算出する。

10 妨害物質

GC 分析において、分析対象物質の保持時間が同じか接近している有機化合物の場合には妨害が起こる。GC カラムと条件を選ぶことや、使用前の吸着管と分析体系を厳格に調整することによって妨害を少なくすることができる。

この方法は、多孔質ポリマーや Carbo-pack/Carbotrap のようなすべての疎水性吸着剤に対し、相対湿度 95 %までの雰囲気に適している。

注：相対湿度 65 %以上の場合のように、疎水性の少ない強力な吸着剤（純粋な木炭、炭化分子篩のような）が使用される場合には、分析過程で水による妨害に注意する必要がある。水の適当な除去・減少法は二次トラップに回収された水分の分離、シリコン膜と一緒に拡散端部キャップの使用（5.3）、及びサンプリング時間を短縮することなどである。

最初、ブランクレベルが良好な水準の吸着管は後で変質物（artefact）を生成するかも知れない。オゾン [6] と窒素酸化物は水の存在下で Tenax TA に損傷を与える [7]。ベンツアルデヒドやアセトフェノンはこのような反応生成物として可能性のある物質である。

オゾンや窒素酸化物は測定されるべき成分と反応する可能性があるので、採取空気中にそのような成分を多く含んでいる可能性があるときには、サンプリング量をできるだけ少なくするようにする必要がある。そのようなガスが存在するために Tenax TA に所要の安定性がないときは、吸着剤として Carbo-pack を使用するとよい [8, 9, 10]。

環境へ応用する場合、この手順は主として安定な化合物について試験してきたものである（表2）。捕集した VOCs は、特に気温が非常に高いときやオゾン濃度が高いときには、変質物生成あるいは分解を起こす可能性がある [4]。そのような環境のときには、オキシダントプレトラップ（oxidant pre-trap）のあるポンプ吸入吸着管を用いるような、あまり環境条件の影響を受けないサンプル収集法に変更する慎重さが求められる。

11 精度と偏差

適切な吸着剤を充填した5.1記述の拡散チューブを使用し、EN 833[4]の手順によるラボテスト（研究室試験）では、個々の有機化合物は表1の拡散サンプリング速度を示す。適切な吸着剤を充填した5.1記述の拡散チューブを使用し、prEN xxx-2[5]の手順によるラボテスト及び野外テストでは、個々の有機化合物は表2の拡散サンプリング速度を示す。拡散キャップ内のシリコン膜は使用していない。シリコン膜を使用した場合は約 10 %低い値を示す。多くの場合、サンプリングが短時間で終わる作業環境と、サンプリング時間

が長い大気、室内空気の場合では異なる拡散速度を適用する。これらの評価の結果は発生源の違いによって異なる。表1は文献[10]によるものである。表2の原文番号は表中に記した。拡散チューブの違い、膜使用の有無、吸着剤の種類によって吸着速度は異なるが、他のシステムの一般的な状態はここに記述したことと同様なものであると思われる(8.6参照)。

ラボテストの結果[2]では、芳香族炭化水素類、塩化炭化水素類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類など14種の代表的なVOCsを含むものをTenax又はChromosorb 106で拡散捕集したバッチ内実験で、反復性(repeatability、 σ_{n-1} 、6反復の変動係数で表す)は0.5%~2%であった。拡散サンプルは不確かさが3%よりも良い条件で発生させた対照雰囲気(reference atmosphere)から採取した。バッチ間変動(例えば暴露時間が2~4時間、濃度が0.5~2.0 Limit Value(LV)のような異なる条件で行う)は2%~12%であった。変動性(variability)は化合物、暴露条件による吸着速度の小変化を反映し、吸着剤/分析対象物質の組み合わせが理想的でないときには高い値になる。バッチ間変動は全体の不確かさに等しく、6%~24%である。

ベンゼン、トルエン、キシレンを80 ng又は200 ngレベルで液体注入したチューブについて実施した回収率に関するラボテストの結果[11]を表3にまとめた。チューブを野外実験場に送り(一実験はworld-wideに)、栓をしたまま1か月間並べて放置し、その後研究室に返送して分析した。回収率はChromosorb 106、Carbograph TD-1で82.7%と105.9%の間であった。変動係数として表した精度は吸着剤と分析対象物質によって異なるが3.2%と12.1%の間であった。

炭化水素の固定モニタリングをしている英国(UK)の多数の実験サイトの結果では、変動係数(n=4、4週間暴露したChromosorb 106チューブ2本、Carbographチューブ2本)で表す拡散法の精度は、ベンゼン:11%、トルエン:7%、キシレン:5%であった。これらの実験サイトではベンゼン、トルエン、キシレンの大気濃度 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が拡散チューブで測定された。全結果を表4(原文参照)に示す。VOCの空気データは、拡散サンプリング期間の適用範囲が小さいので、参考にとどめる。同様な野外実験が多くの世界的な実験サイトで行われた(表5、原文参照)[11]。ブラジルを除き、拡散法の平均精度(変動係数で表す)はベンゼン:11%、トルエン:8%、キシレン:6%であった。

拡散チューブ法と炭化水素固定モニタリング器の双方で、大気からベンゼンが $1 \text{mg}/\text{m}^3$ 未満から $2.5 \text{mg}/\text{m}^3$ の範囲で測定されたUKの1実験サイトにおける野外実験[12]で、固定機器の年間運用平均 $1.95 \text{mg}/\text{m}^3$ に対し、拡散チューブを使用した場合は $1.76 \text{mg}/\text{m}^3$ であった。

表1でレベルA又はBとしたものはEN 482[13]で定義する全体の不確かさ(Overall Uncertainty)が30%より良いものである。表2のデータではprEN 13528-1[14]で定義する全体の不確かさ(Overall Uncertainty)は30%より良いものであることが期待できる。

注：職場環境の測定の場合、表1のレベルAはEN 838[4]に完全に適合し、レベルBは部分的に適合する。表2の大気の場合、prEN 13528-2[5]に完全に適合するにはラボテストと野外テストが必要で、表2のデータの中には完全に適合するものはない。レベルBの中にはprEN 13528-1に適合するものはない。しかし、上記のデータから環境サンプリングの野外精度は5～11%、吸着速度の再現性は約10%（表4、原文参照）と期待される。それ故、組み合わせた精度は約15%、得られる全体の不確かさは30%である。

貯蔵

各種の化合物をChomosorb 106及びCarboxen 569に負荷レベル約1.0 µgで液体注入し、室温で2週間貯蔵後に分析した場合の回収率を、貯蔵しないものと比較した結果を表6（原文参照）に示す。Chromosorb 106に対する平均回収率は105.6%であった[15]。

広い範囲の化合物を液体注入した吸着管Tenax TAで、単品では約10 µgになるものを室温で5か月間貯蔵した分析結果を表7（原文参照）に示す。ヘキサンとメトキシエタノールを除外すると、平均回収率（貯蔵しないものと比較した値）は99.7%、平均標準偏差は2%であった。11か月間貯蔵したものではヘキサンとメトキシエタノールを除外すると、平均回収率（貯蔵しないものと比較した値）は99.4%、平均標準偏差は0.9%であった[16]。

CRM 112の証明の過程[17]で、ベンゼン、トルエン、m-キシレンを含ませた一連の吸着管を、0℃及び4℃で25か月間まで保存したものの安定性を調べた。0℃及び4℃で14か月間保存した3化合物の回収率は101～103%であった。同じ条件で温度を室温又は40℃にしたときの回収率はそれぞれ102～104%、100～104%であった[17]。25か月後も不安定性は検出されなかったとしているが、この文献には数値は示されていない。

12 報告

報告には最低次の情報を含んでいること。

- a) サンプルについての完全な情報
- b) この国際規格又は補足規格についての参考文献
- c) サンプリング場所、サンプリング時刻・期間、ポンプの容量
- d) 9章で要求される場合は気圧と気温
- e) 試験結果
- f) 測定中の異常
- g) この規格に含まれていない操作あるいは追加的に参考にした国際規格

13 品質制御(QC)

文献[5]を参考にして、適切レベルの品質管理手法を採用すること。

フィールド吸着管ブランクは、変質物のピークが分析対象物質の標準面積の 10 %より大きくなければ受け入れられる。

ベンゼン、トルエン及びキシレンのブランクレベルは、5.1及び6で規定した未注入、調整済みの吸着管で測定する [11]。吸着管を現場に運び、栓をして1か月間暴露し、その後研究室に戻して分析に供する。Chromosorb 106 及び Carbograph TD-1 の結果を表 8 (原文参照) に示す。両吸着剤の回収量は ng の範囲以下で、新規に調整した Carbograph について(1)^{*}に示したものより僅かに高いものであった。

表1及び表2に示した吸着速度は吸着管の使用可能限度 (lifetime) 内であれば一定であると思われる。しかし、吸着管は過度の振動による包装の破断、吸着剤の不測の劣化などがある。それ故、吸着管は常に目視による検査を行い、ほぼ 100 回使用したとき、又は使用回数は少なくとも 2 年間使用したときは新しい吸着剤を充填しなくてはならない。

表1～3 (次ページ以降)

表4～8 (原文参照)

付属書A(参考) 吸着剤タイプの説明 (原文参照)

付属書B(参考) 吸着剤選択の指針 (原文参照)

付属書C(参考) 吸着剤の利用案内 (原文参照)

付属書D(参考) 拡散サンプリングの操作原理 (原文参照)

文献 (原文参照)

*1 (訳注：該当部分不明)

表1 5.1項記載の吸着管(膜なし)に対する拡散吸着速度
作業環境の空気に適用

化合物	吸着剤	レベル ³⁾	吸着速度 ⁴⁾	
			cm ³ /min	ng(μL/L) ⁻¹ ・min ⁻¹
炭化水素類				
1,3-ブタジエン	Molecular Sieve 13X	A	0.59	1.30
n-ペンタン	Chromosorb 106	A	0.50	1.46
	Carbopack B ⁵⁾	B	0.60	1.77
n-ヘキサン	Chromosorb 106	A	0.50	1.77
ベンゼン	Tenax TA ⁶⁾	A	0.41	1.3
	Porapak Q	A	0.42	1.37
	Tenax GR	B	0.57	1.81
	Chromosorb 106 ⁵⁾	B	0.54	1.72
n-ヘプタン	Chromosorb 106	A	0.48	1.95
	Tenax TA ⁵⁾	A	0.43	1.77
	Carbotrap B	B	0.47	1.94
トルエン	Tenax TA ⁵⁾	B	0.44	1.67
	Tenax GR	B	0.56	2.12
	Chromosorb 106	B	0.52	1.94
	Carbopack B	B	0.55	2.06
n-オクタン	Chromosorb 105	A	0.46	2.13
	Tenax TA ⁵⁾	A	0.43	2.00
キシレン	Tenax TA ⁵⁾	B	0.42	1.82
	Chromosorb 106	B	0.48	2.10
	Tenax GR	B	0.57	2.48
エチルベンゼン	Tenax TA ⁵⁾	B	0.46	2.0
	Tenax GR	B	0.56	2.43
	Chromosorb 106	B	0.44	1.9
	Porapak Q.	D	0.55	2.38
スチレン	Tenax TA ⁵⁾	A	0.47	2.0
	Chromosorb 106	B	0.51	2.15
n-ノナン	Chromosorb 106	A	0.46	2.40
	Tenax TA ⁵⁾	A	0.40	2.12
イソプロピルベンゼン	Chromosorb 106	C	0.46	2.26
	Tenax TA ⁵⁾	C	0.46	2.26
	Porapak Q	D	0.51	2.5
トリメチルベンゼン	Chromosorb 106	C	0.48	2.37
	Tenax TA ⁵⁾	C	0.48	2.37
n-デカン	Tenax TA	A	0.40	2.3

3) レベルA : EN 384 レベル 1A 同等 [4]

レベルB : 部分的に EN 482 同等 [13]

レベルC : 計算値 (理想的な値)

レベルD : 動的ブレイクスルー値から計算

レベルE : 等温吸着から計算

- 4) 数値は作業環境に 4 ~ 8 時間暴露したとき、又は大気・室内に 4 週間暴露したときの値。
 5) 好ましい吸着剤
 6) 吸着速度が異なるため、推奨できない吸着剤の例

表1 5.1項記載の吸着管(膜なし)に対する拡散吸着速度(つづき1)
 作業環境の空気に適用

化合物	吸着剤	レベル ³⁾	吸着速度 ⁴⁾	
			cm ³ /min	ng(μL/L) ⁻¹ ・min ⁻¹
ハロゲン化炭化水素類				
塩化メチル	Spherocarb	B	0.63	1.3
塩化ビニル	Spherocarb	B	0.78	2.0
1,1-ジクロロエタン	Spherocarb	B	0.63	2.5
トリクロロ トリフルロ エタン	Chromosorb 102	B	0.46	3.5
クロロ トリフルロ メタン	Chromosorb 102	B	0.42	1.8
ジクロロメタン	Chromosorb 106	B	0.43	1.56
	Chromosorb 102	B	0.45	1.56
1,2-ジクロロメタン	Chromosorb 102	B	0.47	1.9
ハロタン (halothane)	TenaxTA	B	0.32	2.59
	Chromosorb 102	B	0.45	3.6
エンフルラン (enflurane)	Tenax TA	B	0.33	2.29
イソフルラン (isoflurane)	Tenax TA	B	0.32	2.20
臭化エタン	Chromosorb 106	E	0.55	2.45
トリクロロメタン(クロロホルム)	Tenax GR	B	0.45	2.18
	Chromosorb 102	B	0.48	2.35
四塩化炭素	Tenax GR	B	0.59	3.72
	Chromosorb 102	B	0.48	2.87
トリクロロエタン	Chromosorb 106	B	0.47	2.66
	Chromosorb 102	B	0.43	2.3
1,1,1-トリクロロエタン	Chromosorb 106	B	0.42	2.3
	Chromosorb 102	B	0.42	2.3
	Tenax GR	B	0.54	2.92
テトラクロロエタン	Chromosorb 106	B	0.46	3.1
	Tenax TA	B	0.41	2.8
	Chromosorb 102	B	0.38	2.6
エピクロロヒドリン	Chromosorb 106	E	0.65	2.45
ハ ^o -フルロメチル チクロブ ^o タン ⁷⁾	Carbotrap	B	0.25	
ハ ^o -フルロメチル チクロペン ^o タン ⁷⁾	Carbotrap	B	0.25	
ハ ^o -フルロメチル チクロヘキサ ^o ン ⁷⁾	Carbotrap	B	0.25	

7) ステンレススチール網の代わりにニッケル網を使用すること。

表1 5.1項記載の吸着管(膜なし)に対する拡散吸着速度(つづき2)
作業環境の空気に適用

化合物	吸着剤	レベル ³⁾	吸着速度 ⁴⁾	
			cm ³ /min	ng(μL/L) ⁻¹ ・min ⁻¹
エステル類、グリコールエーテル類				
酢酸エチル	Chromosorb 106 ⁵⁾	B	0.49	2.00
	Tenax TA	B	0.40	1.60
酢酸 n-ブチル	Tenax TA	B	0.61	2.26
メタアクリル酸メチル	Porapak Q	B	0.49	2.0
アクリル酸ブチル	Tenax TA	B	0.51	2.6
2-メトキシエタノール	Porapak Q	A	0.48	1.5
	Chromosorb 106	B	0.51	2.1
2-エトキシエタノール	Tenax	A	0.44	1.8
酢酸 2-メトキシエチル	Porapak Q	A	0.58	2.8
酢酸 2-エトキシエチル	Chromosorb 106	B	0.39	2.3
	Tenax TA	B	0.36	2.10
2-ブトキシエタノール	Chromosorb 106	B	0.35	2.1
	Tenax TA	B	0.31	1.9
2-メトキプロパノール	Chromosorb 106	B	0.45	1.85
	Tenax TA	B	0.37	1.52
酢酸 2-ブトキシエチル	Tenax TA	A	0.38	2.8
アルデヒド類、ケトン類				
メチル イソブチル ケトン (2-メチル-4-ペンタノン)	Tenax TA	B	0.42	1.71
	Chromosorb 106	B	0.49	2.01
チクロヘキサノン	Tenax TA	D	0.57	2.3
フルフラール	Tenax TA	A	0.63	2.5
アルコール類				
イソプロパノール	Spherocarb	C	0.81	2.0
その他				
アクリロニトリル	Porapak N	A	0.62	1.35
アセトニトリル	Porapak N	A	0.60	1.0 (2h)
	Porapak N	A	0.48	0.8 (8h)
プロピオニトリル	Porapak N	A	0.53	1.4 (2h)
	Porapak N	A	0.49	1.3 (8h)
二硫化炭素	Spherocarb	A	0.83	2.6
一酸化窒素 (笑気)	Molecular Sieve 5A	B	0.70	1.25
エチレンオキシド	Spherocarb	B	0.88	1.6
1,4-ジオキサン	Spherocarb	C	0.84	3.0

欧州協同行動 (EUROPEAN COLLABORATIVE ACTION) (ECA-IAQ)

室内空気質と人へのインパクト (INDOOR AIR QUALITY & ITS IMPACT ON MAN)

環境と生活の質 報告No. 19 (1997)

【Environment and Quality of Life, Report No.19 (1997)】

室内空気質に関する研究 - 全揮発性有機化合物 (TVOC)

【Total Volatile Organic Compound (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations】

目次

要約	-----	3
1 緒言	-----	4
2 TVOC-分析法レビュー	-----	5
2.1 はじめに	-----	5
2.2 VOCs の直読式測定器	-----	6
2.2.1 測定原理	-----	6
2.2.2 有利性と限界	-----	7
2.3 VOC 分離法	-----	7
2.3.1 一般分析手順	-----	8
2.3.2 個別化合物を特定しない方法	-----	9
2.3.3 個別化合物の特定に基づく方法	-----	9
2.4 分析方法の比較	-----	9
2.5 室内空気中の特殊有機化合物	-----	10
3 TVOC - 新しい定義の提案	-----	11
3.1 勧告した TVOC 測定法の合理性	-----	11
3.2 勧告した手順	-----	11
3.3 品質保証	-----	12
4 VOCs と健康への影響：暴露と症状の関係	-----	13
4.1 単一化合物と相互作用	-----	13
4.2 複雑な混合物	-----	14

4.3	材料や建物からの複雑な混合物	15
4.4	評価のための事前調査	16
5	指標として TVOC の利用	17
6	結論と勧告	18
6.1	結論	18
6.1.1	一般的な見解	18
6.1.2	TVOC はどう役立つか?	18
6.1.3	指標として TVOC を利用してはならない場合	19
6.2	将来の研究	20
6.2.1	分析手順	20
6.2.2	健康と快適性へのデータ	20
7	文献 (略)	20
	付録 1 : TVOC 分析における含有化合物の最低数	21
	付録 2 : 指標物質とその利用 (略)	
	付録 3 : TVOC に関連する影響の測定 (略)	
	付録 4 : ECA-IAQ 運営委員会の構成 (略)	

要約

この報告では室内空気中の揮発性有機化合物 (VOCs) が健康と快適性に及ぼす影響に関する文献をレビューしている。暴露の影響と健康への影響を予測するために全揮発性有機化合物 (TVOC、Total Volatile Organic Compounds) の概念を用いることの有利な点と不利な点を評価している。

文献に報告されている TVOC 値は大抵比較できない。比較できるようにするためには TVOC をはっきり定義しなければならない。そのような定義は特別な範囲の VOCs に対して与えられる。この特別な範囲の VOCs の中で、特定された化合物の測定濃度 (VOCs の空気体積当たりの質量で表される濃度) を加算する。特定されない化合物はトルエンに換算し、特定されたものに加えたものが TVOC 値である。

多くの報告では非生産場所の室内環境の TVOC 濃度は 1 mg/m^3 未満で、 25 mg/m^3 を超える例はほとんどない。この範囲を超えると知覚への影響が大きくなる。この知覚への影響は知覚刺激 (sensory irritation)、乾燥感 (dryness)、目・鼻・気道 (airways) 及び皮膚への弱い炎症性刺激 (inflammatory irritation) である。TVOC 濃度が 25 mg/m^3 を超えると健康への別の影響が大きくなる。

制御された条件での人の暴露研究はほとんどなく、結果は不確かなものであり、疫学的研究の結果は一致していない。これらのことから、現在のところ、非生産場所の室内環境の VOCs 質量濃度の和が人の知覚と関連があると結論づけることはできない。それ故、TVOC 濃度が増加すると人への刺激は増すらしいけれども、現在のところは人の健康と快適性の観点から TVOC レベルの的確な指針値を出すことはできない。そして保護限界量も決定することはできない。

室内環境の汚染を減少させるために発生源を制限することは必要であるが、健康、快適性、エネルギー効率及び持続性の観点から、室内空気の VOC 水準を「合理的に達成できる低い値に」(ALARA、as low as reasonably achievable) として推奨する必要がある。このような ALARA 原則では、室内環境の TVOC 濃度 (建物や空間を代表するサンプルを、提案した方法で測定したもの) は、明白な理由がない限り今日の建物ストックで出会う代表的なレベルを超えないことが要求される。

将来、特定の VOCs が他の VOCs 平均よりも人への影響が大きいことが分かる場合もある。このような場合、化合物個々に評価してそのような化合物のリストをつくる必要がある。

TVOC 又は他の VOCs 測定値は他にも多方面で応用できる。その例としては、材料の試験、建物の換気設計の不十分さの指標、空気を汚染させるような活動の特定などである。

1 緒言

西ヨーロッパでは人々は1日20時間以上も室内空気にさらされている。室内空気の質は人の快適性や健康にまで無視できない影響を与えている。これらの二つの事実は、室内空気を性格づける簡単で効果的な方法について関心が高まっている由縁である。

過去において、人に生物的な影響がある最も重要な室内空気汚染物質として二酸化炭素(CO₂)が考えられ、室内空気質(IAQ)の指標となった。今日ではこの機能は部分的に失われている。それは人類が室内空気に汚染物質を吐き出す以上に発生源があるからである。事実、新製品、新材料が広く使用されるようになった結果、室内汚染物質特に揮発性有機化合物(VOCs)の濃度が増加しており、人の健康にも影響を及ぼしている。その結果、すべての種類の室内空間のVOCsがしばしば測定されている(Brown et al., 1994)。

VOCsに関する多くの科学的な出版物では、分析したVOCsの個々の濃度ではなく、全揮発性有機化合物(TVOC)という用語でVOCsの合計濃度を示している。その一つの理由は、室内で検出される数ダースにも達する人の健康に影響する物質の濃度を個々に示すより、一つの指標で示すことが単純だからである。それに加え、科学誌の編集者が化合物の長いリストの印刷を避ける傾向にあるからである。

残念ながらこのことは、分析結果からTVOC値を計算する標準法が欠落していることをも示している。文献には、分析結果からTVOC値を計算する多くの方法が示されている(De Bortoli et al., 1986; Gammage et al., 1986; Krause et al., 1987; Møllhave, 1992; Rothweiler et al., 1992; Seifert 1990; Wallace et al., 1991)。これに加え、サンプリングに使用する吸着剤、サンプリング速度と量、分離法と検出法などの分析システムによって測定値に差が出てくる。これらすべての理由によって、公表されたTVOCデータは比較することができない。そこで分析者の立場で「TVOC」の意味するものを合意しておく必要がある。

多くのVOCsは短期間及び長期間にわたり人の健康と快適性に影響するので、VOCsは室内空気質が悪いと居住者が不満を表明した場合に測定される。VOCsが快適だと感じるのは香りの知覚に関係がある。これに対し健康への反応は、主に目・鼻・のどの粘膜の刺激、及び各種の長期毒性反応である(ECA-IAQ, 1991)。これらの反応の強さは化学的な分類が異なると同じ濃度でも桁違いに異なる。

VOC混合物の複合的な影響の評価は困難である。汚染物質の影響に関する毒物学的な基礎知識では①加算的に(additive) ($\text{Effect}_{\text{Mix}} = \text{Effect}_A + \text{Effect}_B + \dots$)、②同時作用的に(synergistic) ($\text{Effect}_{\text{Mix}} > \text{Effect}_A + \text{Effect}_B + \dots$)、③対抗的に(antagonistic) ($\text{Effect}_{\text{Mix}} < \text{Effect}_A + \text{Effect}_B + \dots$)、④あるいは互いに独立的に(independent)作用する。多くの汚染物質が低濃度で存在するとき、それらが複合した人への影響は、現在の毒物学的な知識で予測することは困難である。知覚反応については強い臭気をもつ少グループのVOCsについてのみ相互作用のメカニズムが知られていて、軽度に加算的(hypoadditive)な働きが示されている(Berglund & Olsson, 1993)。

TVOC の定義について統一されたものはないが、文献では室内空気暴露に関して記述するときや健康への影響やリスクを推定する場合にはしばしば使われている。このことに対する正当化は主として Møhlhave (Møhlhave:1986, Møhlhave et al., 1986; 1993) の研究によっている。彼は 22 種の VOCs の混合物について健康や快適性への影響を調べた。更にほとんど同じ VOCs 混合物について US-EPA の研究所で補足的な研究を行った (Otto et al., 1990; Hudnell et al., 1992; Koren 1992)。これらの研究では相対的に少数の VOCs しか使用せず、混合物は特定の組成であったので、TVOC レベルがこれと非常によく似ている他の混合物の場合であっても、一般的な不快さや CNS が介在する症状の度合いを予想することはできない。

最近、シックビルディングシンドローム (SBS) 効果と気中の VOC 含有量の相関に関する新たな示唆が出された。Ten Brinke (1995) は各個別 VOCs の刺激性の差を、マウスの結果に基づいて相対刺激値 (relative irritation value) という数値で表し、主要な成分の分析によって VOC 混合物の性質と関連づけた。これに似た考えで「VOC 知覚レベル」(PWVOC、perceptually weighted level of VOCs) を Cometto-Muniz and Cain (1995) が提案している。VOC 暴露に対するこれらの指標の有用性の評価は、この作業グループの範囲外であるので、この報告には含まれていない。

この報告の第一の目的は VOC 分析の背景を議論し、用語「TVOC (全揮発性有機化合物)」の意義ある定義を提案することである。第二の目的は VOCs、と知覚・神経毒性、動作に対する特異な影響、粘膜への刺激との関係などを、指標「TVOC」との関連で議論することを念頭においたものである。

2 TVOC-分析法レビュー

2.1 はじめに

室内空気中に存在する多数の有機化合物を考える場合、取り扱いを容易にするためにいくつものクラスに分類する傾向がある。この分類は化学的性質 (脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルデヒド類など)、物理的性質 (沸点、蒸気圧、炭素数など)、健康への影響度 (刺激、神経毒性、発癌性など) 等によって行われる。表 1 の分類は WHO の室内空気汚染作業グループによるもので一般的なものとなっている。沸点範囲によって更に VVOC、VOC、SVOC、POM に分類している。

室内空気中の VOC 混合物が分析されたとき、その結果は TVOC (全揮発性有機化合物) として表される。このことは一つの数値が VOC 混合物を表すことである。TVOC 値は空気中の VOC 含有量として測定されるが、分析条件は VVOC 及び SVOC (表 1) に属するものを含んでいる可能性があるか否かで決まることを認識しておく必要がある。

TVOC 値を求める場合、どの化合物を含めるべきかの一般的な合意は残念ながらまだな

い。そのため、研究論文に現れる VOCs の数と性質は論文ごとに異なっている。このことが TVOC 値を健康影響への指標とする場合の問題点である。

室内空気の VOCs を測定するには三つの基本的な事柄がある。これらは作業量と提供される情報量によって異なる。最も単純な方法は個々の化合物を分離することなく、化学的又は生物学的な検出法を利用することである。この原理は「直読式測定器」に利用されている。もっと精巧な方法は化学的混合物の成分を分離し、各化合物の機器に対する応答の合計を求めるものである。この場合、各化合物の特定は行わない。第三の方法は混合物の成分を分離し、それらを同定する方法である。このような三つの方法について次に詳しく述べる。

表1 室内有機汚染物質の分類 (WHO, 1989)

カテゴリー	説明	略称	沸点範囲* (°C)	現場における一般的なサンプリング剤
1	非常に揮発性の高い(気体状の)有機化合物	VVOC	0 未満から 50-100	バッチサンプリング; 木炭に吸着
2	揮発性有機化合物	VOC	50-100 から 240-260	Tenax、石墨化カーボンブ ラック又は木炭に吸着
3	半揮発性有機化合物	SVOC	240-260 から 380-400	発泡ポリレタン又は XAD-2 に吸着
4	粒状物質又は粒状有機物 と関係ある有機化合物	PMO	380 超	フィルター上に集める

*極性化合物はこの範囲の高い方に現れる。

2.2 VOCsの直読式測定器

GC (ガスクロマトグラフ) で成分分離後、個々の化合物を検出する検出器は、事前の分離段階なしで与えられた混合物の情報を得るために利用できる。VOC 検出器としてこの目的に利用できるものに、例えば炎イオン化型検出器 (FID)、光イオン化型検出器 (PID) がある。さらに VOCs の直読式測定器には光-音響センサー (PAS、photo-acoustic sensor) がある。他形式の開発中のセンサー (例えば電気的な鼻) も将来重要になるであろう。

2.2.1 測定原理

FID の場合、有機化合物は水素炎中で燃やされイオンを発生する。このイオンはコレクター電極に引かれる。この電流を増幅して記録する。このシグナルの強さは一次的には分子の炭素原子数に依存するが、その化学物質の性質、構造にもある程度影響される。それ

故、同じ炭素原子数をもち、分子量が同じ二種類の VOCs でも、二つの異なるシグナルが得られる。FID は非常に安定しており、多種類の VOCs を検出できるので、VOCs の検出器として最もよく使用される。

PID の場合、VOCs は紫外線照射によってイオン化される。多くの VOCs は、紫外線ランプからのエネルギーでイオン化する。しかしすべての化合物ではなく、例えばある種の塩化化合物はイオン化されない。多くの VOCs の場合、PID は FID より 1 桁程度感度が高い。しかし PID は FID より安定性が少ないので、TVOC の検出器としてのみ評価される。

PAS は赤外線吸収による温度上昇に伴う有機物蒸気の圧力変化と、音響検出を組み合わせたものである。これは赤外線ライトの強さを音響周波数で調節することによって達成される。PAS の応答は検出に使用される赤外線ライトの波長に依存するが、水蒸気及びメタンの妨害に特に注意を要する。

直読式検出器は一般に単独の化合物、すなわち n-ヘキサン、トルエンのような炭化水素でキャリブレーションされる。その結果 VOCs の混合物で得られるシグナルは常にその混合物の組成に関係なく、キャリブレーションに使用した化合物に換算した濃度で示される。

直読式機器で測定された TVOC 値は互いに異なり、この報告の 3 章で定義した新しい TVOC 値とも異なっている。将来、混乱を避けるために、これらの数値は直読式機器の形式を「TVOC」、「TVOC_{PID}」あるいは「TVOC_{PAS}」のごとくサフィックスで示すように提案する。

2.2.2 有利性と限界

直読式機器は使用が容易である。ポータブルであり、濃度変化がはげしい場合でもリアルタイムで測定できる。

直読式機器は VOCs に応答するばかりでなく、他の有機化合物、特に VVOCs にも応答する。この機器はただ一種の化合物でキャリブレーションしているので、シグナルはこの化合物同等値としてすべての混合成分を示している。測定値は混合物の組成情報については何も示していない。

2.3 VOC分離法

多くの場合、有機化合物個々の情報が必要なので、直読式機器から得られた情報は不十分である。この必要性を満たすために、混合物を組成成分に分離する必要がある。室内空気の一般的な VOC 分析は、吸着剤にサンプリングし、GC で分離する。しかし、VOCs の特定のクラスに特別の注意が払われるなら、GC 以外の分析手法も利用できる。一つの例として、アルデヒドはしばしば 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの誘導体として高速液体クロマトグ

ラフで測定される。室内空気の VOCs を測定する多くの GC 手順は面倒 (Otson and Fellin, 1992) で、推奨するような単純な方法はない。室内空気分析手順に関するの編集物 (Seifert et al., 1993) では、短期間サンプリングと長期間サンプリングの例を示している。

次のセクションでは分離段階における一般的な手順に関する情報と、分析結果から TVOC 値を算出するいくつかの異なる方法を示す。

2.3.1 一般分析手順

個々の化合物を分離することが必要なら、室内空気の VOCs を分析する完全な手順が必要である。その手順は次のステップを含んでいる。

- (a) サンプリング (b) サンプルの貯蔵 (c) サンプルの分析装置への移しこみ
- (d) 分離 (e) 個々の VOCs の検出と定量

分析機関の間で結果に矛盾があるときは、TVOC 値を求める方法が異なっているか、サンプリング及びサンプル移しこみ技術の違い、あるいは分離段階の違いによるものである。

サンプリングはパッシブ法又はアクティブ法のどちらかで行われる。これらはサンプリング時間が異なる。アクティブサンプリングは分 (minutes) 又は時間 (hours) 単位の範囲であり、パッシブサンプリングは時間又は日 (days) 単位の範囲であるが、例外もある。一般にはサンプリング用吸着剤は 2 方法とも同じものである。

使用する吸着剤は試験しようとする VOC 混合物の性質によって決まる。普通は多孔質ポリマー又は木炭系の吸着剤が使用される。すべての VOCs を測定できる吸着剤は現在は見当たらない。室内空気の VOCs サンプリング吸着剤について、近年比較が行われた (De Bortoli et al., 1992 ; FCA, 1995 ; Tirkkonen et al., 1995)。Tenax TA が VOC サンプリングには最適であるとして最もよく使用されている。

VOCs が吸着剤に集められると、サンプルは分析に供するため、分析機関へ送られる。

汚染物質を吸着剤から分離・検出装置へ移す手順はすべての分析精度に大きく影響する。このサンプル移動には主として 2 方法がある。(i) 吸着剤からサンプルを溶剤抽出してその一定量を GC に注入するか、(ii) 吸着剤から吸着された VOCs を熱分離させ、キャリアガス (普通はヘリウム) で送り込む。後者の場合、吸着されていた化合物はクリオトラップで再濃縮され、そこから GC カラムに直接送り込まれる。熱分離の方法はサンプルから集められたすべての化合物を一度の分析で測定できる。そのため、熱分離法は最も感度が高く、最もよく応用される。

GC カラムは集められた VOCs を分離するために使用される。一般的なカラムと温度プログラムの選択は難しい。それはこれらの条件が保持時間 (retention time) とそれに続く質量分析で確定できる VOCs の数にも影響するからである。

個々の VOCs を検出するために、FID (炎イオン化型検出器) や ECD (電子捕獲型検出器)、あるいは MS (質量分析計) のような機器が使用されることもある。FID 法について

はすでに述べたが、多種類の VOCs の中から約 50 種の VOCs を定性できる。多孔質の度合いを異にする 2 本の GC カラムを組み合わせて使用するか、FID と ECD を併用することにより、VOCs の識別は更に信頼できるものになる (Mattinen et al., 1995)。

MS は個々の VOCs に関する情報を得る点では有利であるが、GC/MS の組み合わせでサンプル中のすべての化合物が特定できるとは限らない。

2.3.2 個別化合物を特定しない方法

分離段階の結果は多数のピークを含むクロマトグラムである。大抵の分析システムではピーク部分の積分値はコンピュータで自動的に得られる。しかしすでに述べたように、すべてのピークが識別できるとは限らない。TVOC 値を求めるには、たとえすべての化合物が識別できなくても、GC カーブ下の全面積と、一種の単体化合物、例えば n-ヘキサン又はトルエンの応答係数 (response factor) とを結びつけてみるのも一つの方法である。

もう一つの方法として、Wallace et al. (1991) は異なる VOCs に対する応答係数の変異性を考察した。この著者は単独化合物の応答係数より、目的とする 17 種の VOCs 応答係数の平均とガスクロマトグラム下の全面積とを結びつけている。

2.3.3 個別化合物の特定に基づく方法

TVOC 値を求める理想的な方法は、先ず混合物中のすべての VOCs を特定し、それからそれら自身の応答係数で量を測定し、最後に個々の物質でキャリブレーションしたもので質量を求めて総量を算出することである。面倒なことではあるが、この方法を試みている (Krause et al., 1987)。しかし、普通の室内の場合、VOC 混合物は Krause らによって求められた 54 化合物よりも多種類の VOCs を含有している。

実際には VOCs のある量は特定できないのが普通であり、Clausen ら (1991) は「個別キャリブレーション」と「1 応答係数」とを組み合わせている。彼等は TVOC 値を「(識別された VOCs) + (クロマトグラム上の未識別ピークにトルエンの応答係数を当てはめた量)」と定義している。

2.4 分析方法の比較

異なる方法で求めた TVOC 値の違いを比較しても情報はほとんど得られない。Knöppel and De Bortoli (1990) は PID を備えた機器で得られた TVOC 値と、Tenax サンプリング-GC 分析で得られた TVOC 値を比較して、はっきりした相関は見られなかったとしている。

室内空気 12 サンプルのクロマトグラムを用いて、二種類の分離法による結果の違いを求めた (Ullrich and Seifert, 未発表)。全体で 65 種の VOCs の和として得られた TVOC 値は、クロマトグラムの全面積からトルエンの応答係数を用いて求めた TVOC 値の約 50 % (平均値、範囲: 30 ~ 90 %) であった。

Hodgson(1995)は VOCs 混合物 8 種類について、FID、GC/MS 及び光音響型検出器 (PAS, photoacoustic detector) を使用して TVOC 値を測定した。FID 法では炭素濃度として計算した測定値は平均精度 $93 \pm 18 \%$ 、FID 法と GC/MS 法での平均精度はそれぞれ $77 \pm 37 \%$ 、 $75 \pm 22 \%$ であった。その場合、炭化水素同等値は混合物の質量濃度期待値と比較した。FID 法で不確実性が高いのは、主として塩化化合物の質量応答が 27% と低いためである。PAS 検出器の応答は異なるクラスの化合物に対して $6 \sim 560 \%$ の間で変化している。10 棟のビルディングから採取した空気サンプルを FID 法と GC/MS で分析した。その結果は高い相関があり、GC/MS 法の方が平均値で約 20% 高い値を示した。

Krüger ら(1995)は室内空気の TVOC 値測定に PAS を使用した。そしてこの機器はこの目的に応用できるが、種々の汚染物質、特に ppm オーダーでしばしば存在するメタンによって妨害されることがこの PAS 法の欠点だとしている。

2.5 室内空気中の特殊有機化合物

室内空気中には IAQ (室内空気質、Indoor Air Quality) と深い関係はあるものの、VOC に適用されるサンプリング-分離法では検出できない有機化合物が存在する (3.2 参照)。それらは非常に低濃度であったり、反応性であったりする。これらの測定には特別の方法が必要である。そのような化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸、アミン類、ジイソシアネート類、 β -グルカン、大部分の多環芳香族炭化水素、多種類の biocide (殺生物剤) などがある。

また、臭気のある VOCs が多種類ある。これらはある特別の人達によって分析限界以下の濃度 (しばしば $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のオーダー) でも感知される (Devos et al., 1990)。このような特殊な化合物が室内空気に存在すると、室内空気の TVOC 値が低くても苦情は正当化される。

3 TVOC—新しい定義の提案

次に TVOC の新しい定義を提案する。最初に定義の基礎となる事柄を簡単に述べ、次に新提案による実際的な方法を述べる。

3.1 勧告したTVOC測定法の合理性

次に述べる TVOC の定義は以下の 3 点に基づいている。

1. TVOC 値に含まれる化合物の範囲を明確に定義しなければならない。
2. TVOC は空気サンプル中の VOCs の総濃度をできるだけ正確に示すべきである。上記に述べたことに照らし、このことは空気サンプル中の化合物の含有割合を決定し、それぞれの応答係数を用いて量を決定しなければならないことを意味している。
3. TVOC 値は、室内空気質の評価に対する有用性をできるだけ発揮できるように組み立てられなければならない。

上記のことを考慮し、

- ・できるだけ多くの化合物、すなわちサンプル中で量の多い、少なくとも 10 種の化合物を特定する。
- ・TVOC 値の算出に含まれる化合物に関する規定—これには次の定義を含む。
 - ‘analytical window’ 及び
 - 室内空気中で遭遇する VOCs の最も重要な化学的クラスを表示する化合物リスト（このリストには、VOCs がもたらす特異な影響の効力を示す質量因子も示すとよい。このような因子は入手可能になるべきである。1 章も参照）

3.2 勧告した手順

上記のような根拠に基づき、TVOC 値の測定法として次の手順を勧告する。

1. サンプルングには Tenax TA (2.3.1参照) を使用する。他の吸着剤でも保持・流出挙動 (retention and elution performance) が Tenax TA と同一 (又はより良い) であることが確認できれば使用できる。
2. 捕集した VOCs を吸着剤から GC カラムに移すには熱脱着を利用する。
3. 分析には十分非活性化した非極性 GC カラムを使用する (固定相: 純粹のメチル-シリコン又は 8 %未満のフェニル-シリコンを付加したメチル-シリコン)。このシステムはトルエン $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、2-ブトキシエタノール $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の検出限界があること (ノイズレベルの 3 倍)。
4. クロマトグラム上で、n-ヘキサンから n-ヘキサデカンの中に現れた化合物を検討の対象とする。この手順で、WHO の定義は僅かに修飾 (modified) されていることを注意しておく。それは特定の化合物の見地から “分析窓 (analytical window)” の定義によって、沸点の範囲が置き換えられていることである。

5. 個々の応答係数に基づき、できるだけ多種類の VOCs、少なくとも特に注意すべきとされている既知の VOCs リストに含まれているもの、及びピークの高いもの 10 化合物を定量する。この特に注意すべきであるとされている化合物のリストを付録 1 に示す。 S_{id} (mg/m^3)、すなわち特定された個々の化合物濃度の合計を計算する。
6. S_{un} (mg/m^3)、すなわち特定できない化合物濃度の合計をトルエンの応答係数を用いて決定する。
7. 化合物特定の許容レベルは、5.及び 6.のステップの後で、 S_{id} が合計量 ($S_{id} + S_{un}$) の 2/3 以上であること。この合計が $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 未満であれば、 $S_{id} : S_{un} = 1 : 1$ でも十分である。
8. 合計量 ($S_{id} + S_{un}$) が TVOC 濃度又は TVOC 値と定義されるものである。
9. もし、上記の 4.で定義した VOC の範囲外の化合物が多数あるときはこの旨を TVOC 値に注書きしておく。

TVOC 値が上記の手順で定量されても、室内空気中のすべての有機化合物が含まれているわけではないことを承知しておくことが重要である。2.5で述べたように、TVOC 値には反映されていないが、IAQ (室内空気質) に高度に関連する有機汚染物質がある。このことは低分子量のアルデヒド類に関して事実であり、IAQ の研究中、デニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 法での測定値を加算した。

3.3 品質保証

意義ある結果を得るには品質保証が重要である。優良分析技術 (GAP, Good Analytical Practice) の原理と手順について、ISO(1994)で定義されている真実性 (trueness) と精度 (precision) 双方の観点で、分析結果が正しいという保証を、すべての分析機関が受けるべきである。

実際には、分析結果の高レベルの真実性は、サンプリング過程も含め、測定化合物の個々についての回収率を計算に入れた確かなキャリブレーション手順を経て達成される。証明された対照材料を内部物質保証 (システムエラーの検出) として使用することを勧める。

使用した分析手順の精度は測定の目的に照らしてチェックし、評価しなければならない。精度は通常、試験結果の標準偏差として表される。

ここで検討する TVOC に関しては、分析手順の全段階 (VOC サンプリング、サンプル貯蔵、サンプル移動、分離、化合物の特定と定量) について真実性と精度の観点から注意深くチェックすべきである。特に、サンプリング中にブレイクスルー (breakthrough) *1 を起こしていないこと、及びサンプルが吸着剤から定量的に回収されることには特別の注意を払わなければならないし、ブランク値 (すなわち、吸着剤と分析システム) が低くて妥

*1 (訳注) 吸着剤の吸着能力を超え、VOCs が吸着されないで出てくること

当なやり方であることにも注意を払わなければならない。

サンプリング条件(サンプリング期間、時刻と頻度、サンプラーの位置など)はECA-IAQ(1994)を参照すること。

4 VOCsと健康への影響：暴露と症状の関係

非生産場所の室内環境でVOCsに暴露されたときの健康への影響は、低/中レベルの暴露による知覚刺激から、高レベルの暴露による明らかな毒性効果(frunk toxic effect)までいろいろある。後者の場合は、神経毒性、器官毒性、発癌性を含んでいる。VOCsの低レベル暴露の影響はほとんど知られていない(Berglund et al., 1992)。一般的に感応する組織は目・鼻・のどの粘膜、顔面・首・手の皮膚であり、上部・下部の気道(airways)である(Møhlhave, 1991)。制御された条件下で観察される主な影響(effect)は敏感な性質の影響(of an acute nature)であり、これには適応性(嗅覚適応性)がある(Clausen et al., 1985)。ある影響(例えば頭痛)はこの次に敏感な性質の影響であり、時間経過とともに頻度や強度が増す傾向にある(Otto et al., 1990)。

続いて、VOCsに暴露されたときの健康と快適性への影響について述べる。

暴露と感応の関係についてはほとんど知られていないが、臭気と刺激効果の双方に閾値(threshold)があることが想像できる。臭気と刺激の双方を伴う化合物については、臭気閾値は一般に最低であることが知られている。VOCs濃度がより高いとき、知覚と健康に対する影響の程度はVOC濃度とともに変化する。

4.1 単一化合物と相互作用

嗅覚系統と三叉神経系統の間には感知の差がある。すなわち：(a)感知した刺激は臭気より反応時間が長い、(b)感知した刺激はより長い時間継続する、(c)知覚適応性は少ない。ある種の空気伝播性の化学物質は臭気だけと信じられ、またあるものは臭気は無く知覚刺激だけと考えられている。しかし、臭気だけと記述されている化学物質でも、特に濃度が高いときは三叉神経系統にも刺激を与えるようである。三叉神経の応答は臭気感知の先天的な部分のようである。嗅覚系統と三叉神経系統の間には相互作用があるらしいことが分かる。

知覚強度の相互作用は各種の方法(Berglund, Berglund & Lindvall 1976; Berglund & Olsson, 1993 などの総説参照)で研究されてきている。混合物の感応に関する広範囲に異なる見解は、例えば閾値の検出、同じ強さの作用、心理学的作用などの結果を推し量る焦点であった。

最も一般的なやり方は心理学的な方法である。混合汚染物質の知覚強度が1組の汚染物質の濃度に関係があるという基本的な仮定に基づいている。完全な加算則、同時作用則、部分的加算則などが報告されている。しかし、少ない実験例の中でも方法が異なっており、

また、実験の組み合わせが少なく、一般的な結論を引き出すことはできない。

もう一つの方法は知覚的な方法である。臭気感知の相互作用の研究に多くのモデルが提案されている (Berglund & Olsson, 1993)。臭気の相互作用モデルを比較して、2種混合物の臭気強度はそれら成分の臭気強度と体系的な相関があることが分かった。軽度加算則 (hypoadditivity) がその有力な法則である。混合物の臭気強度は最も強い成分臭気強度を下回ることは事実上滅多にない。

4.2 複雑な混合物

人を実験室の中で、非生産性室内環境で見られるのと似た組成と濃度の VOCs 混合物に暴露する、いくつかの実験を行った。

この中の一つのシリーズで、室内空気中に普通に見られる 22 種の VOCs を含む特別の混合物に人を暴露した (McIhave et al., 1986 表 2 参照)。これらの化合物はすべて建築材料から放散することが知られているものである。この実験では、事前に SBS-症状を経験している人を対象とした。TVOC 濃度 25 mg/m³ で多くの主反応と神経行動傷害 (neuro-behavioural impairment) が起こり、5 mg/m³ で臭気を感じた。この 5 mg/m³ という濃度はこの実験で採用した最低の濃度である。この反応は暴露開始後数分以内に起こった。臭気以外は、統計的に有意な適応性は見られなかった。臭気閾値、目・鼻粘膜の化学的变化、行動と気分に関する心理的効果の兆候が観察された。

表2 制御した条件下での暴露試験に供した22種のVOCsと濃度比
(McIhave et al., 1986; Otto et al., 1990; Kjaergaard et al., 1991)

化合物	比	化合物	比
n-ヘキサン	1	n-ペンタナール	0.1
n-ノナン	1	n-ヘキサナール	1
n-デカン	1	iso-プロパノール	0.1

n-アンデカン	0.1	n-ブタノール	1
1-オクタン	0.01	2-ブタノン	0.1
1-デカン	1	3-メチル-3-ブタノン	0.1

チクロヘキサン	0.1	4-メチル-2-ペンタノン	0.1
m-キシレン	10	n-ブチルアセテート	10
エチルベンゼン	1	エトキシエチルアセテート	1

1,2,4 トリメチルベンゼン	0.1	1,2-ジクロロエタン	1
n-プロピルベンゼン	0.1		
α-ピネン	1		

別の研究では、上記 22 種 VOCs の同じ特別混合物への暴露と人の知覚反応との薬剤応

答関係 (dose-response relationships) を調べるのが主な目的であった (Kjaergaard et al., 1991)。臭気は 3 mg/m^3 で感知された。空気質は濃度が 8 mg/m^3 以上のとき不愉快に感じられ、もっと換気するか、明らかになった発生源を除去する必要性があったと報告されている。また、粘膜への刺激は、濃度が 8 mg/m^3 以上で暴露時間が 50 分の場合にのみ統計的に有意であった。

制御された条件でのチャンバー試験で、上記と同じ 22 種 VOCs 特別混合物 25 mg/m^3 に暴露したときの反応を、健康な 21 名のグループとシックビル症候群 (SBS 患者) の 14 名のグループとの間で比較した (Kjaergaard et al., 1995)。SBS 患者の中により強い応答が見られる傾向があった。物理的な測定値では、SBS 患者の間に暴露に関係ある肺機能の低下が認められた。暴露の結果として、両グループとも涙の中に多形核白血球 (polymorpho-nuclear leukocyte) の数が増加していた。このことは鼻の分泌物には見られない。

Otto ら (Otto et al., 1990a; 1990b) は若い健康人について、上記と同じ 22 種 VOCs 特別混合物の影響を特徴づける、一連の 14 種の神経行動テスト (neurobehavioural test) を行った。多くの項目で、 25 mg/m^3 では反対の結果であった。Mølhavé の先の実験の如く、一般的な不快感 (目・鼻・のどへの刺激と定義される) の度合いは、臭気強度、空気質、目・のどへの刺激、頭痛、眠気 (drowsiness)、疲労と混乱の度合いなどについての症状の質問回答と同じように、清浄な空気と VOC 暴露条件の間では予想した方向とはすべて異なっていた。しかし、この VOC 混合物への暴露に関係ある神経行動の混乱は、何も見られなかった。

4.3 材料や建物からの複雑な混合物

空気汚染物質の複雑な混合物の影響調査 (risk assessment) が種々行われている。それらは引き起こされる影響の類似性 (Nielsen et al., 1995; ECA-IAQ, 1997 参照) や、汚染物質の化学的構造との類似性 (HSE, 1995) などである。

VOCs のどんな混合物でも、合計濃度が十分高ければ暴露した大多数の人に知覚刺激を引き起こす。同じ VOCs 混合物でも、合計濃度が十分低ければ暴露した大多数の人に同様な知覚刺激を引き起こすことはない。混合物が異なれば、これらの濃度は恐らく異なるであろう。これら二つのレベルについてどの値を使用すべきか、現在では確たるデータはない。

横断的な疫学的研究により、換気条件と VOCs を放散する汚染源 (例えばコピー機械、新聞取扱 (handling papers)、加湿器など) との間に関連のあることが見出されている (Sundell, 1994)。換気条件と居住者の症状との間に相関があることが報告された (Sundell et al., 1994) あと、汚染物質濃度がそのような症状の発生に重要であることが認識された。他の研究でも、空気の流速が増加すれば室内空気の許容度は増加することが示された (Yaglou et al., 1936; Fanger et al., 1988)。このことは臭気のある VOCs 濃度が減少したことに主な理由が

あると思われる。

各種の測定法、分析法によって多くの現場試験が行われたが、TVOC 測定値と不快感又は健康への影響に関し、一定の関係は見られなかった。ある疫学研究では、TVOC 濃度と症状の間に正の相関が報告されている (Norbäck, 1990; Norbäck et al., 1990; Lundin, 1991; Hodgson et al., 1991; Hodgson et al., 1992) が、他の研究ではそのような関係は無いといい (Skov et al., 1990; Nagda et al., 1991)、更には負の相関も報告されている (De Bortoli et al., 1990; Sverdrup et al., 1990; Nelson et al., 1991; Stridh et al., 1993; Sundell et al., 1993)。VOC 混合物の組成変化が少ないと思われる建物で行った単独試験では、TVOC と症状の間には正の相関があると報告されている (Berglund et al., 1989)。

室内 VOCs の主な関心は発生源の強さ、希釈、分散、吸着、脱着に向けられ、VOCs の化学的な変質ではなかった (Olson and Fellin, 1992)。近年の研究で複雑な室内空気化学の存在が分かってきた。それは普通の方法ではサンプリングもされないし、分析もできないような汚染物質が得られるらしいことである (Weschler et al., 1992a; Wolkoff et al., 1992; Sundell et al., 1993; Zhang and Liou, 1994)。この室内化学は、他の反応に混じって、オゾン、フリーラジカルと反応して VOCs、例えばアルデヒド類、有機酸のようなものを生ずる反応を含んでいる。TVOC レベルと SBS 症状の間の疫学的研究に見られる一致しない関係は、普通に測定される VOCs 以外の化合物に関する室内環境研究の成立によって説明できるようになるであろう。しかしこの理論に関する実験的な資料はまだ不足している。

4.4 評価のための事前調査

VOCs (ホルムアルデヒド、発癌性 VOCs を除く) の室内空気質ガイドライン (指針値) を設定するために二つの方法が提案されている (Møllhave 1990; Seifert, 1990)。両方とも TVOC という語を使っているが、定義は異なっている。

Møllhave (1990) の方法は室内空気汚染に関する文献に発表された情報を一般化したものである。Møllhave は増加関係にある (トルエンでキャリブレーションした GC-FID 法による測定) 4 段階の暴露範囲を提案している。快適範囲 (0.2 mg/m³ 未満)、多因子暴露範囲 (0.2 ~ 3 mg/m³)、不快範囲 (3 ~ 25 mg/m³)、及び毒性範囲 (25 mg/m³ 超) である。

Seifert (1990) ^{*1} による提案は、一般的に超過してはならない TVOC の上限値を決めるために、ドイツの住宅における現場データを使用している。実験データにより、彼は TVOC 300 μg/m³ (研究の平均値) はドイツの住宅ではすでに達成されているようであり、これを超えるべきではないと主張している。もしこの TVOC 濃度を異なる化合物に割り当てると次の濃度が求められる。

*1 Seifert, B., 1990. Regulating indoor air. In: Walkinshaw, D. S.(ed.), Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Toronto, Canada, July 29 - August 3, Vol. 5, pp.35-49.

アルカン類 (脂肪族炭化水素) :	100 μ g/m ³
芳香族化合物 :	50 μ g/m ³
テルペン類 :	30 μ g/m ³
ハロカーボン類 (ハロゲン化炭化水素) :	30 μ g/m ³
エステル類 :	20 μ g/m ³
カルボニル化合物類 (ホルムアルデヒドを除く) :	20 μ g/m ³
その他 :	50 μ g/m ³

更に Seifert は個々の化合物はそのクラス (物質グループ) の平均値の 50 % を超えないこと、又は測定された TVOC 値の 10 % を超えないことを提案している。これらの値は毒物学的な考慮によるものではなく、どのレベルが合理的に達成できるかの判断に基づいている。

5 指標としてTVOCの利用

TVOC の本質は多方面に応用できる。その応用例は次のようなものである。

材料の試験 材料について化学物質放散の試験をする場合、TVOC は材料区分に利用される。ただし、いかなる濃度でも空気中に見つかってはならない物質を除く (ECA-IAQ, 1997 参照)。健康、快適性の評価は放散速度 (emission rate) では不可能である。むしろ、健康、快適性の評価はその空間で暴露される濃度に基づいたものでなくてはならない。その空間の一樣な状態における濃度を計算するには、放散速度又は放散係数 (emission factor) のほかに、発生源 (材料) の量と空間に供給される空気の量と質 (換気) が既知でなくてはならない。室内空気中にある VOCs に対する IAQ ガイドラインがない以上、ALARA の原則 (as low as reasonably achievable、合理的に達成できる低い値に) は賢明な処置である。

換気不足又は換気設計の不備 空間における汚染物質の濃度は、空間における実質放散量と換気によって除去・排出されるものとのバランスによる。もし建物中の TVOC が高いとき、このことは室内又は屋外に強い発生源があるか、そうでなければ全体的又は部分的に換気が不適當であることを示している。第一のケースでは発生源を抑制する手段をとるべきであり、第二のケース、又は発生源の抑制措置が取れない場合は、換気方法を改良しなければならない。これらのケースでは、人の居住という点では TVOC は CO₂ と同じ作用である。更に、TVOC (又は直読式機器で測定した全炭化水素値) は換気効率が悪いことの発見に利用される。これはある空間の異なる位置で濃度を測定し、使用中の換気方法 (置換換気か完全混合換気か) から期待される濃度と比較することによって行われる。

汚染がひどい活動の特定 十分長い時間測定できる機器で測定された TVOC (又は直読式機器で測定した全炭化水素値) は、放散性の高い作業過程 (such as working with some old

type correction fluids) を作業パターンによる濃度変動の比較によって特定することに利用される。

6 結論と勧告

6.1 結論

6.1.1 一般的な見解

室内空気中にある個々の VOCs すべてを特定し、定量することは不可能ではないにしても困難である。更に、すべての個々のデータを報告することは、多種の VOCs について多数の分析が必要で、やっかいなことである。これらの理由で、VOC の測定結果を簡略化して表現する方法が多くの研究者によって受け入れられている。これが TVOC の本質である。TVOC は空気質の指標として暴露の報告に使用され、また、健康や快適性効果の可能性の予想手段としても使用されている。

VOCs に関する WHO の定義は、従来 of 分析手法における化合物の挙動に基づいており、不快感や健康への影響の原因となる環境暴露の可能性に基づいたものではない。また、WHO で定義された VOC 以外の有機化合物でも、あるものは知覚中枢への影響をもたらす。

個々の VOCs についての化学分析手順は研究者によって異なっている。そのため、現在では文献に報告されている TVOC 値は大抵比較することはできない。比較できるようにするには、TVOC を明確に定義しなくてはならない。そのような定義が 3.2 に与えられている。この実際的な手順は、事前に選んだ、及び/又は特定の分析窓 (analytical window) に含まれる多種類の VOCs の特定に基づいている。特定された VOCs の濃度と、特定できない化合物の濃度をトルエンに換算したものの合計とを加算したものが TVOC 値である。

ある与えられた VOC 混合物への暴露と、健康への影響及び不快感との間に関連があることが期待されている。しかしこれらの関連は、その形式も未知であり、複雑であることが予想でき、存在する VOCs の合計量よりも他の因子によって影響されることが多い。

それ故、質量和 (mass addition) は、考えられる知覚中枢への影響でもなく、不快感や他の健康への影響でもないような生物学的原則を最もよく反映するモデルでもない。しかしより良いモデル、例えば個々の VOCs の重量濃度を、生物学的な活性度 (1 章参照) で重みづけしたようなモデルが将来確立されるであろう。

6.1.2 TVOC はどう役立つか？

この研究グループは次のように考える。TVOC は室内空気中の VOCs の存在を記述する未完成な一つの方法 (a crude way) ではあるが、提案した方法で測定すれば有用である。TVOC 評価手順は、トルエン相当値で濃度を報告する簡単な検出器から始まったが、個々の成分を特定して定量するもっと詳細な分析法に変わった。TVOC の評価に簡単な集積装

置 (simple integrating instruments) (例えば炎イオン化型検出器(FID)、又は光イオン化型検出器(PID)を備えた装置)を使用することは、次のような場合に限定しなければならない。それは組成がわずかに異なる多くのサンプル(例えば発生源が同一である場合)を比較する場合や、簡単な測定器の TVOC 指示値と、推奨手順での測定値との関係が、特殊な目的のために求められている場合である。もし簡単な集積検出器で得られた値が 0.3 mg/m^3 を超えておれば推奨手順で詳細な分析を実施すべきである。

推奨の GC/MS 法によっても十分な感度で定量できない他の化合物が存在すると、別の分析法を追加すべきである。IAQ で行った研究から、低分子量のアルデヒドの測定には特に追加分析を勧める。

非生産環境での TVOC 測定値の大部分は 1 mg/m^3 以下で、 25 mg/m^3 を超えることはほとんどない。この程度の濃度レベルでは知覚効果はあるが、長期の暴露以外では健康への影響はない。知覚効果は知覚刺激、乾燥感、目・鼻・気道 (airways) ・皮膚に対する弱い炎症性刺激である。TVOC 濃度 25 mg/m^3 以上では他のタイプの健康への影響が大きくなる。

生産職場従事者の健康状態から得た理論的な検討と経験によれば、VOCs の複雑な混合物はどんなものでも合計濃度が十分高い場合、暴露された時には知覚刺激と同時に臭気を呼び起こすようである。しかし人を制御された条件下で暴露させた研究はほとんど無く、結果も不確実であり、疫学的研究の結果も一致していない。これらのことから、非生産性室内空気で見られるような低濃度レベルの VOCs の質量濃度の合計と、知覚刺激との間に相関があると結論づけることは現在では不可能である。現在のところ、健康と快適性の観点から TVOC のレベルどうすべきかの的確な指針を出すことはできないし、必要な保護限界の程度も決定することはできない。

健康、快適性、エネルギー効率、持続性などの観点から、室内環境に対する汚染負荷を低減させるために、発生源の取り扱い改良が必要となるが、これが ALARA 原則の勧告に至ったものである。それは室内空気の VOC レベルを「合理的に達成できる低い値に」(as low as reasonably achievable) すべきであるということである。この ALARA 原則は、十分に明白な理由がない限り、既存の建物で遭遇する普通の TVOC レベルを超えない室内環境を要求しているものである。ここでいう TVOC 値は、建物と空間代表するサンプルを推奨した方法で分析したものである。

TVOC、あるいは VOCs の他の測定値は多数の応用分野がある。例えば材料の試験、建物の換気設計の良否の指標、汚染性作業の特定などである。

6.1.3 指標としてTVOCを利用してはならない場合

TVOC 指標の主な目的は、室内空気中のいくつかの VOCs に複合暴露されたときの簡単な表示値を得ることである。この指標は標準化された分析手順によらなければならない。この研究グループは「TVOC」の語を、目標とする化合物群の中のある選択されたグルー

プのみの特定と定量に基づいた合計値とすることは推奨しない。

TVOC を知覚刺激(癌、アレルギー、神経学上の影響ではなく)以外の健康と不快性に関係ある指標値として使用した文書の裏づけはない。現在のこの報告書に記載されたものとして評価されても、TVOC は何らかの効果の強さや受け入れの代表値としては用いられない。

特定の VOCs が将来、人に対する影響が平均的な VOCs より大きいと分かる場合もあり得る。このような場合は個々に評価し、そのような化合物リストを確定しなければならない。

TVOC 値はすべてのケースで慎重に利用しなければならない。温度、湿度、騒音等の環境因子が平常範囲を越えている場合の非生産性室内環境では、特に慎重でなければならない。

6.2 将来の研究

6.2.1 分析手順

異なる測定手法で得られた TVOC 値の相関は、混合物の内容が異なるものについて更に深く研究しなければならない。特にここで定義した TVOC と直接集積装置で得られた値との相関をもっと詳しく研究すべきである。TVOC 測定のための分離カラムの適当な組み合わせと分析手順を確立しなければならない。暴露の広がりに関するもっと多くの情報が必要であるので、複雑でなく、また高価でない測定法も開発しなければならない。第一段階はこの報告書で推奨した TVOC 値の測定法の自動化分析手順を提供することであろう。

6.2.2 健康と快適性へのデータ

ある範囲の VOC 混合物に対し、暴露とその影響の関係についてもっと多くの情報が必要である。特に TVOC、臭気、知覚刺激間の関係は VOCs の異なる混合物について研究すべきである。VOC 暴露の指標に関連する影響を明らかにする展開を強化しなければならない。

建物居住者の健康と快適性に果たす VOCs の役割はつきりさせるために、注意深く計画した疫学的研究が求められる。

7 文献¹⁾

(略 - 原文参照)

*1 (訳注) 本文中に著者名・発表年で示した文献の所在が、6ページにわたりリストアップされている。

付録

- 付録1 : TVOC分析における含有化合物の最低数 (別添)
- 付録2 : 指標物質とその利用 (原文参照)
- 付録3 : TVOCに関連する影響の測定 (原文参照)
- 付録4 : ECA-IAQ運営委員会の構成 (原文参照)

付録1 : TVOC分析に含める化合物の最低数 (1)^{*)}

化合物	Cas 番号	沸点 (°C)
芳香族炭化水素類		
ベンゼン	71-43-2	80.1
トルエン	108-88-3	111
エチルベンゼン	100-41-4	136.2
m/p-キシレン	108-38-3/106-42-3	139.1/138.3
o-キシレン	95-47-6	144
n-プロピルベンゼン	103-65-1	159
1,2,4-トリメチルベンゼン	95-63-6	169.4
1,3,5-トリメチルベンゼン	108-67-8	165
2-エチルトルエン	611-41-3	165.2
スチレン	100-42-5	145.2
ナフタレン	91-20-3	218
4-フェニルチクロヘキセン	31017-40-0	251-3 ^{*)}
^{*)} 1-フェニルチクロヘキセンの値		

*1 (訳注) 連続した表を(1)~(4)に分割して示した。

付録1 : TVOC分析に含める化合物の最低数 (2)

化 合 物	Cas 番号	沸点 (°C)
脂肪族炭化水素類		
n-C6 ~ n-C16		
n-ヘキサン	100-54-3	69
n-ヘプタン	142-82-5	98.4
n-オクタン	111-65-9	125.7
n-ノナン	111-84-2	150.8
n-デカン	124-18-5	174.1
n-アンデカン	1120-21-4	196
n-ドデカン	112-40-3	216.3
n-トリデカン	629-50-5	235.4
n-テトラデカン	64036-86-3	253.7
n-ペンタデカン	629-62-9	270.6
n-ヘキサデカン	544-76-3	287
2-メチルペンタン	107-83-5	60.3
3-メチルペンタン	96-14-0	63.3
1-オクテン	111-66-0	121.3
1-デセン	872-05-9	170.5
環状脂肪族炭化水素類 (チクロアルカン類)		
メチルチクロペンタン	96-37-7	71.8
チクロヘキサン	100-82-7	81
メチルチクロヘキサン	108-87-2	101
テルペン類		
3-カレン	13466-78-9	167
α -ピネン	80-56-8	156
β -ピネン	181172-67-3	164
リモネン	138-86-3	170
アルコール類		
2-プロパノール	67-63-0	82.4
1-ブタノール	71-36-3	118
2-エチル-1-ヘキサノール	104-76-7	182

付録 1 : TVOC分析に含める化合物の最低数 (3)

化 合 物	Cas 番号	沸点 (°C)
グリコール類/グリコールエーテル類		
2-メトキシエタノール	109-86-4	124-25
2-エトキシエタノール	110-80-5	135
2-ブトキシエタノール	111-76-2	171
1-メトキシ-2-プロパノール	107-98-2	118
2-ブトキシエタノール	112-34-5	231
アルデヒド類		
ブタナール	123-72-8	76
ペンタナール	110-62-3	103
ヘキサナール	66-25-1	129
ノナナール	124-19-6	190-2
ベンツアルデヒド	100-52-7	179
ケトン類		
メチルエチルケトン	78-93-3	80
メチルイソブチルケトン	108-10-1	116.8
チクロヘキサノン	108-94-1	155.6
アセトフェノン	98-86-2	202
ハロゲン化炭化水素類		
トリクロルエタン	79-01-6	87
テトラクロルエタン	127-18-4	121
1,1,1-トリクロルエタン	71-55-6	74.1
1,4-ジクロルベンゼン	106-46-7	173
酸類		
ヘキサノン酸 (hexanoic acid)	142-62-1	202-3
エステル類		
酢酸エチル	141-78-6	77
酢酸ブチル	123-86-4	126.5
酢酸イソプロピル	108-21-4	85
酢酸 2-エトキシエチル	111-15-9	156.4
TXIB (テキサノールイソブチレート)	6846-50-0	

付録 1 : TVOC分析に含める化合物の最低数 (4)

化 合 物	Cas 番号	沸点 (°C)
その他		
2-ペンチルフラン	3777-69-3	120 超 ²⁾
THF (テトラヒドロフラン)	109-99-9	67
²⁾ 2-tert-ブチルフランの値		

室内空気の規制

Regulating indoor air^{*1}

Seifert, B., Federal Republic of Germany (1990)

室内空気質及び気候に関する第5回国際会議議事録 第5巻

[Walkinshaw, D. S. (ed.) : Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Toront, Canada, July 29 - August 3, Vol. 5, pp.35-49 (1990)]

目次

1. はじめに	-2
2. 規制の必要性	-3
3. 受け入れ可能な室内空気質達成の可能性	-4
3.1 換気標準の規定	-5
3.2 化学物質、化学製品の禁止	-5
3.3 室内空気質標準の設定	-6
3.4 室内空気質の指針値設定	-7
3.5 放散標準の普及	-12
3.6 任意の合意	-13
4. 規制のコスト	-14
5. 結論	-14
お断り	-15
文献	-15

*1 「regulate」という語は、ここでは「ルール、方法、あるいは決められた方法で調節する」という一般的な意味で用いられていて、「法律で制限する」という意味ではない。

屋外や作業環境の空気とは対照的に、室内空気標準の設定は汚染物質を減少させるために適当な方法であるとは思われない。しかしながら、汚染物質濃度の指針値 (guideline value) の使用は推奨される。指針値は一度に二つの値を設定しているようである。一つは短期の行動に対する被害レベルを規定し、もう一つは将来に対する目標濃度である。そのような指針値を策定するための個々の物質に対する毒性情報は充分得られるかも知れないが、混合物について評価することは容易ではない。そこで、収集可能な濃度レベルの情報に基づいて、TVOC (全揮発性有機物) の「目標指針値 (target guideline value)」を提案する。指針値は室内空気の許容し得る汚染物質レベルを提案するだけでなく、放散基準の開発まで、製品や材料の規制にも利用されるべきである。

1. はじめに

この千年の間、人は多くのルールを作ってきた。グループで生活するルール、コミュニケーションのルール、住居を作るルール、食物や仕事を分配するルールなどである。地球上の人の数は多くなり、これらのルールは従来のように口頭で伝えられるものではなくなった。成文化に当たりこれらは性質によって分類され、新しい「規則 (regulation)」という名が与えられた。今日では何千という法律家が簡単に見えるが人類の発展のための重要なステップである生活ルールを作っている。

人間の生活が複雑になるほど、また、地球の汚染速度が速くなるほど、我々の常識や互いの信頼性が薄れている。しかし、常に希望があった。これらの美しい道具—「規則 (regulation)」である。信用されない道具の重要性は別である。ローマの歴史家 Tacitus(1) の著述「・・・そして、国が退廃するとき、法律は豊富である。」のように。

そのような個人的批判にもかかわらず、人はその道を歩んできた。特別な規制がどんなインパクトを我々の生活に与え、本当にそれを必要としているかどうかは読者の判断に任せたい。最近の良い例として、ヨーロッパ協同体委員会 (Commission of The European Communities) の提案がある(2) : 「2本の柱を組み込む転がり防止構造 (roll-over protection structure) に関する法律を、加盟国で近似させる管理評議会 (Council Directive) は、車輪幅の狭い農業用・林業用のトラクターについて、運転席の前面に付け加えた。」

この例が、技術主義者が人類にサービスするという恐らくは正しい欲望から、恐ろしく見える生き物を産み出すことができるということを示しているとしても、規制は原則的には有益なものである。強者に対抗するために弱者に支持を与えることによって、恐ろしい生き物が弱者を常食とすることを止めるに違いない。

そのような良好なフィーリングは我々の家庭におけるプライバシーにおいても特に重要である。家庭は外界からのすべての悪に対抗する保護物とを感じる避難場所であり、そこでは我々は支配者である (あるいはそう信じている) : 「マイホームは私の城である」と。しかし、我々はこの制限されている状態を受け入れることができるだろうか? 他方では、

規制なしですべての個人は、恐らく彼等の健康にとって危険なことであるが、彼等の幸福に対してチャレンジすることができるであろうか？ これらの質問に対して、もし我々が邪魔される可能性はあったとしても非常にまれな所に留まることを余儀なくさせられるような、私的空間外の閉ざされた空間（学校、オフィスなど）を見て、同じ答えが返ってくるであろうか？

室内空気規制の必要性、受け入れ可能な室内空気質規定の可能性を議論することがこの報告のねらいである。保護的測定のコストについても補足的に簡単に考察したい。

2. 規制の必要性

空気汚染物質を減少させることは環境の質に関わるもので、万人の「ねばならない (a must)」事項である。多くの国には空気汚染物質の屋外空気への放散を規制する法律 (regulation) があり、それには大気質の規格 (standard)^{*1} が含まれている。それらの規格は短期及び長期の基準値を含んでいる。すべての雰囲気中における人類、動物、植物、及び材料を守るために純科学的な検討に基づく規格が望まれるが、実際の規格は科学的な知識と政治的な意思に基づく妥協の産物である。

屋外空気のように作業環境の空気は規制の対象となっている。制限値は労働者保護に関わる多くの団体が設定したものである。一般にこれらの値は数時間の1シフト中の平均値と短期暴露制限値として定義されている。

室内環境に気付いてみると、空気汚染物質への潜在的な暴露にさらされているこの空間は、何年間もある規制の対象となっていた。多くの国のビルディングコードには室内空間のデザインに関する記述もある。加えて快適性に関する研究によって、受け入れ得る室内気候の条件を記述するようしむけている (3,4,5 参照^{*2})。国内団体及び国際団体は関連する規格を制定している (例えば 6,7)。しかし、個人的空間、学校、事務所、交通機関等における空気の化学的、生物学的組成については 1970 年代中ごろから検討対象になったに過ぎず、規制の対象にはなっていない。

屋外環境や作業場とは対照的に、室内環境は単一の行政機関の管轄下ではなく、どの国にも室内空気質に関する特別の法律はない。いくつかの国には健康的な環境-健康的な室内環境-のために個人の権利を保障することを目的とする一般的な法律 (general legislation) がある。そのような一般的な法律は普通、異なる領域に適用される特別な法律 (specific laws) のバックグラウンドであるに過ぎない。そのような領域には殺虫剤制限、危険な薬品、消費財の安全性、家庭用品の安全性、エネルギー管理などがある。

はっきり規定された責任の所在がない中で、規制は簡単には確立できない。その結果、

*1 この報告で「規格 (standard)」の語が空気汚染物質との関係で使用されたとき、数値はコントロール方法 (測定方法、分析手順、データの扱い) の記載と合わせて読みとること。

*2 (訳注) 数字は引用文献番号

私的な訴訟が環境問題に起因する被害に対する重要な防衛手段となっている(8)。しかし、そのような私的訴訟は費用がかかるだけでなく、科学的な事実が非科学者、すなわち裁判官の手にゆだねられることになる。裁判官が専門家に助言を求めたとしても、法廷は科学的な情報の全体を組み合わせて評価することはできない。特に科学者間で意見が一致していない問題についてはなおさらである。

それ故、特別の専門家の判断から出されるであろう判決の独断的な性格を排除することは、環境分野での規制の確立に最も重要なことのひとつである。このことと責任をはっきりさせることを企図して、ドイツ連邦の環境、自然保護、核安全省は最近、環境規則案を作成している(9)。そのような規則は部署ごとの対応を阻むものであり、これは今では環境政策の一般則となっている^{*1}。O'Riordan(10)が指摘したように「先見的な環境政策は規制と奨励(incentives)を両立させることであり、規制法によって計画、予算、経済的な機器を調整することである」。

3. 受け入れ可能な室内空気質達成の可能性

受け入れ可能な室内雰囲気を作成することは、人の幸せという最終ゴールに至る過程である。コスト、可能な技術、その他の要件は考慮されなければならないが、健康と快適性ということはこの過程で考慮しなければならない最も重要な事項である。残念ながら病気に対する感受性、不適性に対する考え方は母集団によって広範囲に異なる。例えば、非喫煙者は煙のある雰囲気中では肺癌になるかも知れないということを排除できないが、喫煙者でも健康上の問題なく90歳に達することもある。影響の性質と集団グループが不定の時は、現在では敏感な人集団の健康上の必要性を基準に置くことが良策である。

図1に室内空気環の主な4要素を示す。

- ・発生源は汚染物質を放散する。
- ・換気は汚染物質を排出する一手段である。
- ・調節施設は汚染物質を排出するもう一つの手段である。
- ・室内空気汚染物質の最終レベルは、前記3要素の相互作用によって決まる。

図1は単純化した絵である。これはある周辺環境の下で、シンク(sinks)^{*2}の存在、汚染物質の安定性のような重要な役割を演ずる要素を含んでいない。

換気によって室内空気の汚染物質濃度が薄められるが、この他にも室内空気質を許容できるものにする可能性もある。すなわち製品の制御である。これらの可能性は、ある化学物質や製品の完全な禁令から生産・使用の任意の合意まで、範囲は広い。

*1 (訳注) 部署ごとではなく、広範囲の部署が協同で作成する意味。

*2 (訳注) 汚染物質を吸着するような材料をいう。

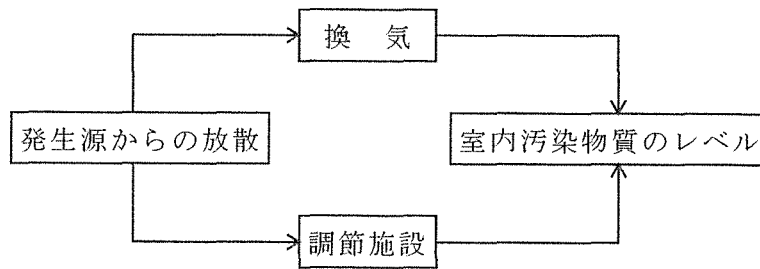


図1 室内空気環の主要要素

3.1 換気標準の規定

換気及び／又は空気清浄化施設がない場合、汚染物質放散量とその最終濃度との間には直接的な連動がある。この濃度は発生源の発生能が高ければ許容できない高濃度になるであろう。図1によれば、最終濃度を低くするには、発生源の発生能を減少させる（発生源を完全に除去してゼロにまで落とすことを含めて）か、他の2要素の一つ又は両方の手段を用いることである。換気は自然換気でも強制換気でも、室内に空気清浄化施設を設置するのと同様に、汚染物質濃度を減少させる適当な方法である。

室内空気質と気候に関する第4回国際会議（1987）で、Moschandreas（12）は室内空気汚染制御の可能性について概説している。その中で彼はこのような可能性の一つとして、新鮮な空気で汚染した雰囲気を薄めることについても言及している。事実、室内の汚染物質濃度を減少させる主な手段とされてきたし、今後もそうであろう。しかし、換気はエネルギーの消費を伴う。この単純な方程式から許容可能な空気質確保のための最低換気率の規定に思い至る（11,13）。最近出版されたASHRAE Standard 62-1989（11）^{*1}には二つの手法を述べている。第一の換気手法には換気のための屋外空気の要件と、事実上、許容し得る室内空気質を含んでいる。第二の室内空気質手法は付属書に示す空気質基準（規格の一部ではないが情報目的にのみ含まれている）に基づくものである。このような努力は貴重なものではあるが、答えのない二大質問が残る。それは「受け入れ可能値は十分良好であるか?」、「換気は良好な空気質確保に最良の方法であるか?」の二つである。

3.2 化学物質、化学製品の禁止

最も明確な決定は人に害のあるものを禁止することである。一般的に、人々は完全禁止するには明快な定義及び／又はこの汚染物質の有害作用の証拠を求めるであろう。しかし、室内環境に禁止されている物質は少なく、明確な証拠も不足している。むしろ、この決定

*1 ASHRAE は次のように定義している。受け入れ可能な空気質：既知の汚染物質が有害な濃度（専門機関での分析値）で含まれておらず、そこに暴露された人の80%以上が不満足を表明しない空気。

は多くの証言 (evidence) に基づいており、社会的圧力によって引き起こされているようでもある。

二つの例を挙げる。ペンタクロロフェノール (PCP) の例とタバコの煙の例である。PCP についてはドイツ連邦共和国で 1970 年代後半に大規模な調査が行われた(14)。調査対象の中で重い病気の 5 例と PCP 暴露との間の因果関係は肯定も否定もできないという結論になった。現在の暴露レベルでは PCP の健康への不利益な影響はまだ最終的な証明には至っていないが、PCP の生産、流通、使用を禁止するという決定には十分な証拠があったわけである。

同じ方法で、環境中のタバコの煙 (ETS, environmental tobacco smoke) と健康の関係について、能動的喫煙に関する既知の疫学的研究の主要部分から、喫煙が多くの場所で禁止されるに至った。しかし、肺癌の個々のケースについて現在まで、また将来も ETS 暴露の影響を遡って調査することはできない。煙のない雰囲気をつくるような規制を進めるには、予防が推進力になることは疑う余地がない。

物質や製品の禁止に伴う異議は、それに代わる製品に関し、十分な知識が不足していることである。そのため、多くの政府はこの規制手法に慎重になっている。

3.3 室内空気質標準の設定

2で述べたように、多くの国では屋外 (大気) 汚染物質の規格 (standard) を作っている。しかし、世界的には室内空気汚染物質の規格はない。

規格が法的な保証を確立することに寄与することは疑う余地のないことであるが、室内空気における化学物質 (及び微生物) の規格を設定するためには二大批判がもち上がる。

- ・規格があると、その制限値以下では関心を示さなくてもよいという印象を与える。
- ・密閉空間が多いので、規格の施行が困難である。

建物内部条件は変化に富んでいるので、もっと多くの異議がもたらされる。ある部屋が 20 °C で規格を満たしても、23 °C では満たさないこともある。温度の快適性からいえば、どちらも受け入れ可能な範囲である。ある個人に、規格が 20 °C であるから 20 °C の部屋に住みなさいとは強制できない。

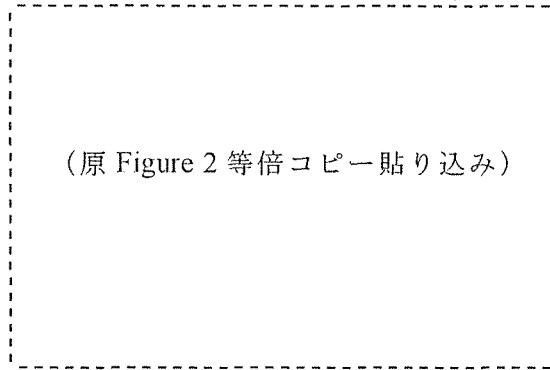
この状況は仮定のことではなく、起きるかも知れないことである。ホルムアルデヒドの場合を例示する。図2の計算図表は室内温度・相対湿度とホルムアルデヒド気中濃度の関係を示している。この図によれば、室温が 1 °C 上下するだけでホルムアルデヒド濃度は大略 10 % 変化する。

自然換気の建物に関しては、換気の実績性能についての規格はないので、換気率は広範囲にわたっている。従って濃度規格が特定の換気率に対して定義されると、上記と同様な困った事例が出て来るであろう。

空気調節している建物では、ある部屋に供給する屋外空気の量を固定する必要が起こる

(例えば 11, 17)。これらの要求を満たすには多くの要員が必要になるが、実際にはこの数に満たないことは明らかである。

$$C_{T, RH} = C_{23\text{ }^{\circ}\text{C}, 45\%} \cdot K \quad (\text{ppm})$$



C : 濃度

K : 定数

相対湿度 (%)

図2 室内ホルムアルデヒド濃度、温度、相対湿度の計算図表(16)

3.4 室内空気質の指針値設定

「指針値 (guideline value)」なる語は指針を示す値でなければならない。従って指針値は規格より弱いもので、拘束力の少ないものである。異なる国によっても受け入れられそうなものでもある。それは規格とは対照的に社会経済や政治情勢に左右されないからである。

WHO (世界保健機構) が指摘している(18)ように、「空気汚染物質を指針値以下の濃度と暴露時間で吸入した場合、健康に対して害になる影響は出ないであろう」。しかし、指針値はその性格としてシャープなボーダーラインを定義しているものではなく、神人協力説 (synergisms) も考慮していないので、指針値に従ったとしても「その値以下のレベルにおいて絶対に影響が出ないということを保証するものではない」。

結果として、ある環境下では二つの値を含む戦略が受け入れられることになる。第一の値は危険レベルとして定義されるだろうし、第二は将来の目標濃度を示すことになる。ドイツ連邦ではこの戦略がドライクリーニング店におけるテトラクロルエタンの室内空気に適用された(19)。毒物学的な検討により、 5 mg/m^3 という値が、ドライクリーニング店を閉めさせるとか、近所の家を立ち退かせるとかいう即刻の対応をしなくてもよい値とされた。しかし、予防手段としてのテトラクロルエタン濃度は目標値 (target value) として 0.1 mg/m^3 が勧告された。

同じ手法で、いくつかの国では建物内の平均濃度として複数の指針値をセットで示している。すなわち、即刻改善処置をとらなければならない濃度と、将来の住宅に対する予防目的の濃度である。ラドンガス濃度についてヨーロッパでは 400 Bq/m^3 及び 200 Bq/m^3 が

勧告されているが、前者は既存の住宅に対するものであり、後者は将来の住宅に対するものである(20)。英国では将来の住宅のラドンガス上限値としてわずか 100 Bq/m^3 を設定しているが、このことは将来到達すべき目標値は国によって異なるということを証明している。

個々の物質について室内空気質の指針値が WHO(18)とカナダの健康・保健局(21)から出版されている。表1はカナダの値から編集したものである。

表1 カナダで提案されている住宅室内空気質の暴露指針値(21)

汚染物質	許容できる暴露域	
	短期	長期
二酸化炭素	—	3500 ppm 以下
一酸化炭素	11 ppm 以下 (8 時間) 25 ppm 以下 (1 時間)	— —
二酸化窒素	480 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下 (1 時間)	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下
二酸化硫黄	1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下 (5 分)	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下
オゾン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下 (1 時間)	—
粒状物質 (2.5 μm 以下)	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下 (1 時間)	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下
ホルムアルデヒド	— —	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ *) 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ **)
全アルデヒド***) (HCHO, C ₂ H ₃ CHO, CH ₃ CHO)	$\Sigma c_i/C_i$ が 1 未満 (5 分)	—

注：許容できる相対湿度(窓に結露のない場合) 夏期：30～80%、冬期：30～55%

*) アクションレベル

**) 目標レベル

***) c_i = 各アルデヒドの濃度、

c_1 (ホルムアルデヒド) = 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 c_2 (アクロレイン) = 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 c_3 (アセトアルデヒド) : 9000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表2は癌、臭い迷惑以外の影響を人にもたらし物質の WHO 空気質指針値をとりまとめたものである。表3は知覚反応を示す数種の化合物についての値である。人に対する多種の発癌性物質について、WHO は濃度を示していないが単位リスク (unit risk、濃度 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に生活時間帯暴露したとき、癌の危険性があると評価) を示し、受け入れ可能なリスクの限界は各国に任せている。

表1～3に示した値に加え、数か国でホルムアルデヒドの指針値を公にしている。西ヨーロッパの主な国々で濃度 0.1 ppm を受け入れているが、いくつかの国ではもっと高いレベル (ある環境の下で 0.4 ppm 未満) を設定している(22)。

現在までに公表されている指針値は、個々の物質について直接・間接の健康への影響に関する知識に基づいて設定されてきた。このような物質ごとの検討は時間の浪費であり、

VOC (揮発性有機化合物) 混合物の場合には特に重要であると思われる相互作用を考慮に入れていないものである。

表2 癌、臭い迷惑以外の影響をもたらす主な物質の指針値(18)

物 質	時間-質量平均**)	平均した時間
カドミウム	0.001 - 0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1年 (農村)
	0.01 - 0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1年 (都会)
二硫化炭素	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
一酸化炭素	100,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15分
	60,000	30分
	30,000	1時間
	10,000	8時間
1,2-ジクロロエタン	700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
ジクロロメタン	3,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30分
硫化水素	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
鉛	0.5 - 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1年
マンガン	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1年
水銀 *)	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1年
二酸化窒素	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1時間
	150	24時間
オゾン	150 - 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1時間
	100 - 120	8時間
スチレン	800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
二酸化硫黄	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10分
	350	1時間
テトラクロロエチレン	5,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
トルエン	8,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
トリクロロエチレン	1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間
バナジウム	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24時間

*) : 指針値は室内汚染にのみ適用

**) (訳注 : 原本での単位は mg/m^3 、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 ng/m^3 の三種が混用されているが、ここでは $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の単位に統一して示した。 $\text{mg}/\text{m}^3 = 1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{ng}/\text{m}^3 = 0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

表3 30分暴露で知覚障害又は影響をもたらすことに基づく主な物質の指針値(18)

物質	検出限界	認識限界	指針値
二硫化炭素*)			20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
硫化水素	0.2 - 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.6 - 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
スチレン	70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	210 - 280 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
テトラクロロエチレン	8,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24,000 - 32,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
トルエン	1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

*) : ビスコーズ製造時の放散

**) (訳注: 原文での単位は mg/m^3 、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の二種が混用されているが、ここでは $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の単位に統一して示した。 $\text{mg}/\text{m}^3 = 1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Molhave らの先駆的研究(23)では、TVOC(総揮発性有機化合物)が問題(シックビルディング症候群に関係があるような)の発端となるような濃度レベルを定義づけることは可能であるが、「TVOC」が何を意味するかを合意しておかないと、数値を設定しても異議を残すことになる。Molhaveら(23)は「TVOC」の呼称を発癌性物質を除く22種のVOC混合物としている。これらのVOCは非生産性室内環境の空気中に存在することを基準に選んだものである。他の研究者たちが屋外条件下で測定したTVOC値は、個々の化合物でキャリブレーションしたVOC値を合計したものであったり(24,25)、一つの一般的な応答係数(response factor)をすべてのVOCに適用したものである(26)。更に、ある研究者は単に炎-イオン化あるいは光-イオン化検出器の直読式機器による指示をTVOCと呼んでいる(27)。Knöppel & De Bortoli(26)の結果及びこの国際会議で発表された種々の研究結果から、いかに良い分析者が期待されているかが明らかになった。すなわち、異なる室内空間を比較しようとしても、TVOC測定に使用される種々の測定法間には満足できる相関はない(不可能なのかも知れない)。

このような条件の下で、ある会議が折悪しく「TVOC」の定義を必要としている。モニターのリアルタイム信号の積算に基づくGammageら(27)の定義とは対照的に、この会議では物質を分離して測定する技術を基本にするべきである。それ故、TVOCの定義を次のように提案する。

- (1) 「TVOC」は個々のVOC^{*1}をガスクロマトグラフ(GC)法で分離・定量したものの合計を意味する。
- (2) 合計を求めるに当たっては、各VOCは次の化学的分類のいずれか一つに分類し、測定された濃度によってランクづけする。

アルカン類(脂肪族炭化水素類)、芳香族炭化水素類、テルペン類、

*1 「VOC」はWHOの定義(28)による。すなわち、VOCは沸点が50-100℃から240-260℃で、固体吸着剤に吸着サンプリングされる揮発性有機化合物である。

ハロカーボン類 (ハロゲン化炭化水素類)、 エステル類、
 カルボニル化合物 (ホルムアルデヒドを除く)、 その他

(3)各分類の最初の10種のVOC濃度を合計する。

このように定義することによって、TVOCの目標指針値(target guideline)を設定することが可能になり、その値として0.3 mg/m³を提案する。表4はVOCの異なる分類間での寄与が許されるかを示したものである。第1段階として、この値はオフィス、学校、幼稚園などの私的空間を除く非生産性室内環境で、人がいない状態に適用できるものである。次の限定条件で有効であることを提案する。

各VOCはその分類濃度の50%を超えないこと、及びTVOCの10%を超えないこと。

表4 室内空気TVOCの提案目標指針値

VOCの化学的分類	濃度(μg/m ³)
アルカン類(脂肪族炭化水素類)	100
芳香族炭化水素類	50
テルペン類	30
ハロカーボン類(ハロゲン化炭化水素類)	30
エステル類	20
アルデヒド・ケトン類(ホルムアルデヒドを除く)	20
その他	50
目標とする指針値(VOCの合計)	300

注：個々の化学物質濃度は、それが属する化学物質類の濃度の50%を超えないこと、また、TVOC濃度の10%を超えないこと。

提案した目標値は毒物学的な検討によるものではなく、著者の最良の判断によるものであることを強調しておかなければならない。この判断はVOCに関する文献(文献(28)参照)に見られる濃度レベルに関する現在の知識を参酌し、達成可能なレベルを反映させたものである。

表4に示した数値は「通常」の長期条件を意味することを企図している。元気回復のための行動(renovation works)中やその直後のような特別の環境下では、これらのレベルを尊重できないことは明らかである。結果として、1週間までは50倍、6週間まで10倍高い濃度レベルが受け入れ可能であることを更に提案する。これらの時間間隔は除去過程(removal process)に関する情報から選択したものである。それはrenovation worksは換気率を高くした条件下、居住者がいない部屋(例えば学校の休日)で行われることなどのためである。

野外における分析作業を少なくするために、直読式機器を使用する測定はある環境下、例えば除去過程を追跡するような特別の条件下では適当である。親指の法則^{*1}のように、モニターによる結果は因子2～3のGC分析値と合っていると考える (assume) だろう。しかし、モニターの指示は使用した機器のタイプと部屋に実際に存在する混合物によって異なるので、この数値は指標の域を出ないものである。

3.5 放散標準の普及

良好な室内空気質を達成するためには、発生源を制限することが最良の方法であることは疑う余地がない。しかし、ある化合物がある製品に全くないということではなければ、製品からの放散は保証できない。このためにはまあ我慢できる室内濃度レベル、例えば指針値 (次項参照) から始めるのも一つの方法である。実際にその製品が使用される平均的な条件 (温度、相対湿度、換気率、製品の使用量など) を仮定して、ある化合物に求められる放散率 (emission rate) が計算できる。

そのような手順を記述することは容易でも、実際に達成させることは容易ではない。実際には複数の製品が検討の対象としている化合物を放散するからである。困難ではあるが、連続して放散する表面材料に配分することを仮定し、その材料中のある化合物 i に対する放散係数 (emission factor) E_i [mg/(m²·h)] の概略値を簡単な次式で算出できる。

$$E_i = (c_i \cdot n) / L$$

ここに、 c_i 化合物 i の気中濃度 (mg/m³)

n : 換気回数 (1/h)

L : 設置率 (m²/m³)

放散係数が時間、換気以外の除去過程の影響、温度、相対湿度などとともに変化することを考慮に入れるなら、もっと複雑な式が必要である。温度、相対湿度の影響が重要であることに関しては先にホルムアルデヒドの例を述べた (3.3項参照)。放散率の試験にはなお解決すべき難事が多くある。その例として：簡潔に述べた表面材料の問題は間欠的放散源 (intermittent source) として考慮されていない。

一般に放散係数はチャンバー試験で求められる。ヨーロッパ(29)と米国(30)で発表された最近の指針では、次のことを明白に述べている。すなわち、比較できるデータを得るためには試験での境界条件を正確に記載し、実験中は注意深く管理しなければならないと。

困難ではあるが室内空気汚染を減少させるには、発生源を制限することが現在では最も適当な方法であると思われる。この目標に向かう実際的な第一歩として、ヨーロッパ協同体評議会 (Council of the European Communities) は建築製品に関する管理評議会 (Council Directive) を組織している (31)。この管理評議会では要求事項の中で、次のことを定めて

*1 (訳注) 親指を立て・下げして満足・不満足を表す。

いる。

「建築業は居住者及び近隣者の衛生と健康に脅威とならないように設計と施工を行い、特に次のようなことを招いてはならない。

毒性ガスの発生

空気中に危険な粒子、又はガスを出すこと

危険な放射能の発散

水、又は土壌の汚染・毒性化

廃水、煙、固形又は液体廃棄物の過失のある排出

作業中又は作業に伴う湿気の放出 (the presence of damp in parts of the works or on surfaces within the works.)」

この管理評議会では詳細を規定していないが、これらの要求事項の施行をヨーロッパ規格機構 (European standards organisations) に求めている。この機構は製品に適用する規格を制定することになる。そのような規格をつくるには多くの仕事が残されている。1992/1993 に創られる「一つのヨーロッパ市場」の観点から急いで求められるものである。

3.6 任意の合意

多くの空気汚染物質の濃度レベルが、健康に直ぐ悪い影響をもたらすレベルを下回っていることは幸いである。他方では、動物実験から得られた影響のないレベル、又はそれ以下の汚染物質濃度に、人が慢性的に暴露された時の影響に関する知識は不十分なまま残されている。そのような状況下、予防の目的で濃度レベルを更に減少させることは、民主社会のすべての団体が合意に達したときにのみ成し遂げられる。

そのような合意に達するには科学的サークルを越えた情報の dissimination が急務である。科学者と政府関係者が環境的リスクに関して直面している対話の困難性はよく認識されており (32,33,34)、公務員と工業界の誤った行動が過去の困難性を創り出してきたことが一因である。最近指摘されている (35) ように、「科学者はリスク評価の専門家であることを軽視し、受け入れ可能性 (acceptability)、妥当性 (adequacy)、合理性 (reasonability)、正当性 (justifiability) などの専門家であるに過ぎない傾向にある」。

特別な刺激が市場にある種の自己規制をもたらせているようである。環境ラベルに関して、良い結果がドイツ連邦で得られている。それは「ブルーエンジェル (blue angel)」と呼ばれるもので、他のものより環境に関して負荷が少ない製品を表している。同じような考えで、教育を受けた一般人は、公的ラベルが「これらの製品には発癌性やアレルギー性物質が含まれていない」ことを証明しているなら、室内にはそのような製品を使用するであろうことを筆者は確信する。

4. 規制のコスト

規制の経済的な面についてはこの論文の範囲外であるが、コストについてもいくつか述べておく。Ashford(36)が指摘しているように、一般的に規制のコスト予測は非常に不明確なことである。それは規制官庁がコスト計算するためのデータを産業界に依存するためであり、更に、規制される産業が規制を受け入れてからある期間の後に、もっとコスト的に効率良く生産するようになる可能性は一般的にはコスト計算に取り入れられないからである。

規制 (regulation) 又は規定 (provision) に関連したコストは、工場や団体からは生まれないということがよく議論される。しかし、長期的に見れば、汚染物質の放散を低下させるという決定は工業の発展にしばしば正の結果をもたらしてきた。次のことは多くの事例中の一つである。1980年代はじめ、ヨーロッパの森林衰退が政府を二酸化硫黄の放散減少に向けさせたが、西ドイツ政府によるこの減少コストは数十億マルクと推定されている。軽減法令の批判者はこの金額はドイツ工業が立ち上がることのできないものだと議論した。今日、この規制は大気中のSO₂レベルを実質的に低下させることに寄与しただけでなく、西ドイツの排煙脱硫産業を世界のリーダーとして認めさせている。

同様に、規制によって広く室内で使用されていた材料の使用が禁止されると、新しい技術の発展を刺激する。しかし、どんな代替材料でも大規模に市場に出す前に慎重な試験が必要である。

室内環境を考える上で特に重要な事項であるコスト-利益計算で重要な点の一つは、一方ではコスト高になり、他方では利益になるということと同じ団体に割り当てられないことである。例えば、ビル換気システムのメンテナンスや清掃をしない貸し主は相当する費用を節約して利益となるが、借り主や社会保証は貸し主の注意不足によって生じたシックビルに対し、事務員の治療費を支払うことになる。結果は2倍の負になる：ビルの使用者は健康被害を受け、社会保証は貸し主の利益をはるかに越す治療費を支払わねばならなくなる。

健康問題のコスト-利益分析での一弱点は、病気あるいは死亡の数字的推定が多く試みられたけれども、規制の利益とその対岸にあるコストとが簡単には分類できないことである。しかし、健康であること、元気であること、快適であることの価値についての合意は簡単には得られない。現在広く使用されている指標は生産性の損失だけで、このような計算に当たってこれが部分的な代理になるに過ぎない。それもオフィス空間にのみ応用され、個人的な部屋には応用できない。

5. 結論

空気質規格の設定は屋外空気の汚染を減少させる手段となってきたが、室内環境の特異性により、同種の規制が室内空気汚染の対策として適当であるとは思えない。規格よりも

指針値を発展させるべきである。これらの指針値は同時に二つ設定すべきである。一つはすでに汚染がある場合に適用するアクションレベルで、毒物学に由来するものである。もう一つは将来達成すべき目標濃度と定義される。この戦略は公衆を差し迫った危険から守り、予防の知識を推進することに役立つものである。更にそのような指針値は適当なモデルと合わせて製品、特に表面材料からの放散を制限するプロセスに役立つであろう。

この論文には多くの公開質問が寄せられるであろうが、確実な根拠のある回答はできないものである。それは国ごとに法律上及び行政上の構造が幅広く異なっているからである。しかしながら、室内空気を規制することは複雑な過程であり、その過程の中で空気質規格を設定することが最初にとるべき手段であると思われ、このことを関係ある団体が理解することに役立つものと期待される。科学はまだ多くの公開質問に対する確答を見出していないので、可能な財源を最良に使用するという社会的合意が求められる。

お断り

この論説は著者の個人的見解であり、所属するドイツ連邦健康局内における検討を経たものではないことをお断りしておく。

文献

(原文参照^{*1})

*1 (訳注) 原文には本文中に()書きの数字で示した 36 件の文献所在が記載されている。