

状が起きないとか、室内の空気に不快感を感じないと言ったことが保証されるものではない。従って、必ずしも厳密な意味での健康影響のみに基づいて健康で快適な空気環境実現のためのガイドラインを作ろうとしてもいつになったら可能となるのか明確ではないことになる。そこで、健康影響以外にその根拠を求める方法がないかを探ることとなるが、このたびの厚生省のガイドラインは、まさにその様な試みの先駆的試行であったと言える。

なお、厚生労働省は上記の諸物質に続き、半年に4から5物質程度の割合で、新しいガイドラインを確定していく方針であり、2001年の7月にはテトラデカン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、ノナナールについて、さらには10月にはアセトアルデヒドとフェノブガルブのガイドラインを発表した。最終的には、40から50程度の物質についてガイドラインが設定される予定である。

表-1.2.1 室内空気汚染物質のガイドライン（厚生労働省公表、2000年12月）

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 [※]
ホルムアルデヒド	ヒト曝露における鼻腔頭粘膜への刺激	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)
トルエン	ヒト曝露における神経行動機能及び生殖発生への影響	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppm)
キシレン	妊娠ラット曝露における出生児の中枢神経系発達への影響	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20ppm)
パラジクロロベンゼン	ビーグル犬曝露における肝臓及び心臓への影響	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)
エチルベンゼン	マウス及びラット曝露における肝臓及び腎臓への影響	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88ppm)
スチレン	ラット曝露における脳や肝臓への影響	230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05ppm)
クロルピリホス	母ラット曝露における新生児の神経発達への影響及び新生児脳への形態学的影響	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) ただし小児の場合は、 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007ppb)
フタル酸ジ-n-ブチル	母ラット曝露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppm)

※両単位の換算は、25°Cの場合による

表-1.2.2 室内空気汚染物質のガイドライン（厚生労働省公表、2001年7月）

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 [※]
テトラデカン	ラットにおける経口曝露知見による肝臓への影響	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.041ppm)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	雄ラットの経口投与による精巣への影響	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6ppb)
ダイアジノン	ラットの吸入曝露毒性に関する知見による血漿および赤血球コリンエステラーゼ活性への影響	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppb)
ノナナール	ラットへの経口曝露による毒性学的影響	41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.0ppb)

※両単位の換算は、25°Cの場合による

表-1.2.3 室内空気汚染物質のガイドライン（厚生労働省公表、2001年10月）

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 [※]
アセトアルデヒド	ラットにおける経気道曝露悲観する知見から、鼻腔嗅覚上皮に影響を及ぼさない無毒性量。	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30ppb)
フェノブガルブ	ラットにおける経口混餌反復投与毒性に関する知見から、コリンエステラーゼ活性阻害をはじめとする各種異常を認めたとされる無毒性量。	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8ppb)

※両単位の換算は、25°Cの場合による

1.3 測定法の現状

1.3.1 ホルムアルデヒド

松村年郎（国立医薬品食品衛生研究所）

空気中のホルムアルデヒドの測定法に関しては種々の原理に基づいた方法が報告されているが、ISO 及び EPA を含め最近の傾向としては高速液体クロマトグラフ法（HPLC法）が世界の潮流である。一方、我が国でも勿論、HPLC法がJIS原案でも採用されており、HPLCの普及率の観点からもその妥当性は容認できる。しかし、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）法も我が国では使用されている。そこで、本項ではDNPHカートリッジ捕集・溶媒抽出-HPLC法及び吸収液捕集-AHMT吸光光度法について、その概要を述べる。

(1) DNPHカートリッジ捕集・溶媒抽出-HPLC法

DNPHカートリッジに毎分0.5-1L程度で任意の時間試料空気を採取する。採取後、カートリッジにアセトニトリル5mLを流し、ヒドラゾン誘導体を溶出する。5mLにアセトニトリルでメスアップ、混合後、その20 μ LをHPLCに導入し分析を行う。

本法はオゾンや高濃度NO₂が存在すると妨害を受ける。その際はスクラバー等を装着し妨害を除去する必要がある。

(a) 試薬

- アセトニトリル : 高速液体クロマトグラフ用のアセトニトリルを用いる。
 水 : 蒸留水を超純水製造装置を用いて精製したもの。
 ホルムアルデヒド標準原液 : 市販の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン70.0mgを秤り、アセトニトリルに溶かし、100mL全量フラスコに移し、アセトニトリルで標線に合わせ、これを標準原液とする。(1mL=100 μ gHCHO)
 ホルムアルデヒド標準溶液 : ホルムアルデヒド標準原液10mLを100mL全量フラスコにとり、アセトニトリルで標線に合わせる。これを標準溶液とする。(1mL=10 μ gHCHO)

(b) 器具及び装置

- DNPH捕集管 : 市販のDNPH捕集管を用いる。
 流量計 : 100～1000mL/minの範囲の流量が測定できるもの。
 ポンプ : 100～2000mL/minの流量が確保できるもの。
 ガスメータ : 湿式ガスメータ（1回転1L）
 マイクロシリンジ : 目盛り範囲0～100 μ Lのもの。
 温度・湿度連続測定器 : 24時間連続モニターできるもの。
 保存用バイアル : 容量2mLの共栓付きのもの。
 高速液体クロマトグラフ : 検出器は紫外線吸光光度検出器（360nm）、カラムは内径3～5mm、長さ15～25cmのステンレス製、充填剤はオクタデシル基（ODS）をシリカゲルに化学結合させたもの。粒径は5～10 μ m。又はこれと同等のもの。
 測定条件の一例として：移動層はアセトニトリル：水（6：4）、移動層流量は1mL/min、カラム温度は40℃、試料導入量20 μ L。

(c) 試料採取方法

①新築住宅の場合

DNPH捕集管のキャップをはずし、図-1.3.1の如く接続する。試料空気は1L/minの流速で30分間採取する（2回採取する）。試料採取後は捕集管を密栓し、アルミ製の保存袋に入れチャックをした後、活性炭入りの容器に入れ試験室に持ち帰る。持ち帰った容器は分析時まで冷暗所（4℃）に保管する。なお、室内外にオゾンの発生やその存在が懸念される場合は、捕集管の前にオゾンスクラバーを取り付けてオゾンを除去する必要がある。同時に外気も同様に採取する。図-1.3.2に外気の試料採取装置の一例を示す。

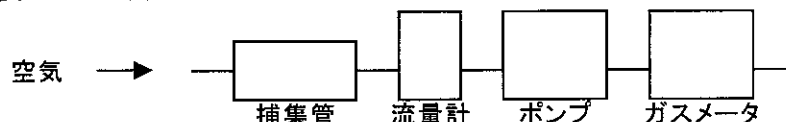


図-1.3.1 室内空気中のホルムアルデヒド（新築住宅）の採取装置の一例

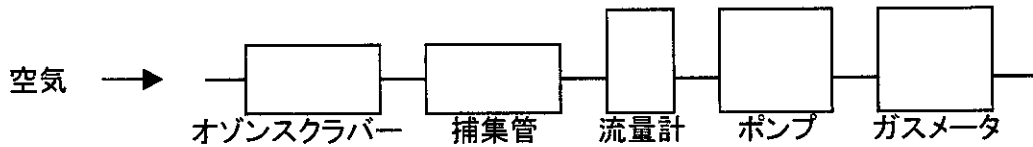


図-1.3.2 外気中のホルムアルデヒドの採取装置の一例

備考：直ちに抽出操作ができない時は、捕集管を冷暗所(4℃)に保管すれば1週間程度は保存可能である。

抽出液で保存すれば約3週間保存可能である。

備考：オゾンスクラバーを使用する時は湿度を考慮する。具体的にはスクラバー部分を室温よりやや高めに保温し、水分の凝縮を防ぐ。

備考：外気試料の採取時に気温が10℃以下になった場合、捕集管の部分を10℃以上に保温する。

②居住住宅の場合（日常生活）

DNPH捕集管のキャップをはずし、図-1.3.3の如く接続する。試料空気は0.1L/minの流速で24時間採取する。外気も同条件で行う。以下の操作は新築住宅と同じ。

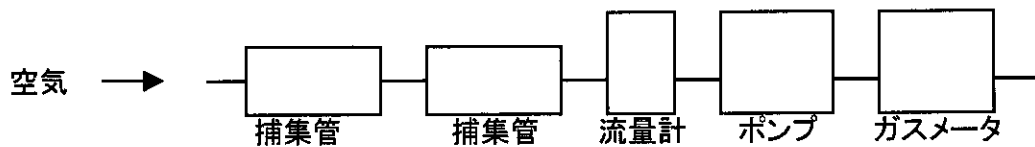


図-1.3.3 室内空気中のホルムアルデヒド（日常生活）の採取装置の一例

(d) 試験溶液の調製

①新築住宅の場合

試料採取の終わった捕集管に注射筒(10mL)を接続し、この注射筒にアセトニトリルを入れ、毎分1mL程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンと反応させる。反応液を5mLの全量フラスコ又は5mLの目盛り付き試験管に受ける。アセトニトリルで標線に合わせる。これを分析用試料溶液とする。

②居住住宅の場合（日常生活）

試料採取の終わった捕集管（第1管及び第2管）にそれぞれ注射筒を装着し、この注射筒にアセトニトリル5mLを入れ、毎分1mL程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンと反応させる。反応液は5mLの全量フラスコ又は目盛り付き試験管にそれぞれ受ける。次に、第1管目の場合は反応液の中から1mLを分取し、5mLの全量フラスコ又は目盛り付き試験管に入れアセトニトリルで標線に合わせる。一方、第2管目の場合はアセトニトリルで標線に合わせる。これらを分析用試料溶液とする。

③外気の場合

試料採取の終わった捕集管（第1管及び第2管）に注射筒を装着し、この注射筒にアセトニトリル5mLを入れ、毎分1mL程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンと反応させる。反応液は5mLの全量フラスコ又は目盛り付き試験管に受ける。アセトニトリルで標線に合わせる。これを分析用試料溶液とする。

(e) 分析操作

①分析用試料溶液の測定

(d)で調製した試料溶液をマイクロシリンジにより25 μ L取り、HPLCに導入しクロマトグラムを記録する。ホルムアルデヒドの保持時間のピーク面積又はピーク高さを求める。あらかじめ作成しておいた検量線からホルムアルデヒドの重量が求まる。

②操作ブランク

未使用のDNPH捕集管について、(a)-4の新築住宅の試験操作を行い、得られた溶液を操作ブランク試料溶液とする。この試料溶液をマイクロシリンジにより20 μ L取り、HPLCに導入し操作ブランク値を求める。

③トラベルブランク

トラベルブランク試験は、試料採取に際し、密栓した捕集管を試料採取を除いて、試料採取管と同様に持ち運び取り扱う。

備考：トラベルブランクは試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上測定する。トラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるので、試料測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を算出する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s：大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。しかし、移送中に汚染があり、また、トラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。

備考：目標定量下限値はガイドライン値の1/10とする。

(f) 検量線の作成

ホルムアルデヒド標準溶液(1mL=10 μg)を0-5mL段階的に5mLの全量フラスコ又は目盛り付き試験管に取り、アセトニトリルで5mLに合わせ、検量線作成用標準系列とする。調製した標準系列をマイクロシリレンジにより20 μL取り、HPLCに導入しクロマトグラムを記録する。ホルムアルデヒドのピーク面積又はピーク高さを求め、ホルムアルデヒドの質量(μg)とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成し、検量線とする。

(h) 濃度の算出

次式により試料空気中のホルムアルデヒド(HCHO)濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A) \times D \times E \times 1000}{v \times V \times \left(\frac{293}{273} + t\right) \times \frac{P}{101.3}}$$

C：20℃における試料空気中のホルムアルデヒド濃度(μg/m³)

A_s：検量線より求めた試料溶液中のHCHOの質量(μg)

A：検量線より求めた操作ブランク試料溶液中のHCHOの質量(μg)

D：希釈係数

E：試料溶液の液量(mL)

v：HPLCへの導入量(μL)

V：ガスメータで測定した試料空気の捕集量(L)

t：試料採取時の平均気温(℃)、湿式型積算流量計を使用している場合は積算流量計の平均水温(℃)

P：試料採取時の平均大気圧(kPa)、湿式型積算流量計を使用している場合は(P-P_w)を用いる。但し、P_wは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

(h) 結果の報告

測定対象建築物の概要

試料採取年月日、気温、湿度(平均値)

測定結果(個々の値、各場所の平均値)

定量下限値

建物及び生活行為に関する情報

(2) 4-アミノ-3ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール法(AHMT法)

試料空気中のホルムアルデヒドをほう酸溶液に捕集した後、アルカリ性にとしAHMT溶液を加えて発色させ、550nm付近で吸光度を測定する。本法は30L(1L/min x 30min)採取で0.04ppm-0.5ppmの測定に適する。

本法は二酸化硫黄、二酸化窒素、アンモニア等は影響を受けない。一方、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドが倍量共存しても影響はないが、塩素は同量でも影響を受ける。

(a) 試薬

吸収液	: ほう酸 (JIS K 8863) 5g を水に溶かして 1L とする。この溶液は使用時に調製する。
水酸化カリウム溶液	: 水酸化カリウム (JIS K 8574) 28g をポリエチレン瓶にとり水約 50mL を除々に加え、流水で冷却しながら振り混ぜて溶かした後、水を加えて 100mL とする。
過よう素酸カリウム溶液	: 過よう素酸カリウム (JIS K 8249) 0.75g を 200mL のビーカーに入れ、水酸化カリウム溶液 (1g/100mL) 100mL を加え、水浴上で加熱して溶かした後、冷却する。この溶液は褐色瓶に保存する。1週間以上経過したものは使用しない。
AHMT 溶液	: AHMT 0.5g を塩酸 (5+95) 100mL に溶かす。この溶液は褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。1週間以上経過したものは使用しない。
ホルムアルデヒド溶液中のホルムアルデヒド含量 (w/w%) の求め方	: 水約 5mL を入れ、質量 1mg の桁まではかった秤瓶に、ホルムアルデヒド溶液 100mL に水で洗い移し、水を標線まで加える。この溶液 10mL をコニカルビーカー 200mL に分取し、よう素溶液 (0.05 mol/L) 50mL 及び水酸化カリウム溶液 (1 mol/L) 20mL を加え、15 分間室温に放置する。硫酸 (1+9) 15mL を加え、遊離したよう素を直ちにチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 mol/L) で滴定し、溶液が淡黄色になってから、でんぷん溶液 1mL を指示薬として加え、更に滴定する。別に水 10mL を用いて空試験を行い、次の式によってホルムアルデヒド溶液中のホルムアルデヒド含量を求める。

$$Q = \frac{0.001501 \times (V_0 - V) \times f}{w} \times \frac{100}{10} \times 10$$

$$= \frac{1.501 \times (V_0 - V) \times f}{w}$$

ここに、 Q	: ホルムアルデヒド溶液中のホルムアルデヒド含量 (w/w %)
V	: ホルムアルデヒドの滴定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) の量 (mL)
V_0	: 空試験に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) の量 (mL)
f	: チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) のファクター
w	: ホルムアルデヒド溶液採取量 (g)

0.001501: 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL に相当するホルムアルデヒド (HCHO) の量 (g)

ホルムアルデヒド原液 (20mg/mL)	: ホルムアルデヒド溶液 (ホルマリン) 200/Q g を、水約 10mL を入れて、その質量を 1mg の桁まで秤った全量フラスコ 100mL に移し入れ、再び質量を秤った後、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。
ホルムアルデヒド標準溶液 (2 μg/mL)	: ホルムアルデヒド原液を吸収液で正しく 00 倍に希釈し、更に、この溶液を吸収液で 50 倍に希釈する。この標準液は使用時に調製する。
よう素溶液 (0.05mol/L)	: よう化カリウム 40g を水 25mL に溶かし、これによう素 13g を溶かした後、これを全量フラスコ 1000mL に移し入れ、塩酸 3 滴を加えた後、水を標線まで加える。
チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L)	: チオ硫酸ナトリウム五水和物 26g と炭酸ナトリウム 0.2g を、溶存酸素を含まない水 1000mL に溶かし、2 日間放置した後、よう素酸カリウムを用いて、JIS K 8001 の 4.5(21.2) によって標定する。
でんぷん溶液 (5g/L)	: でんぷん 1g を水約 10mL とよく混合し、熱水 200mL 中にかき混ぜながら加える。約 1 分間煮沸し、冷却後、ろ過する。

(b) 装置

分光光度計又は光電光度計

(c) 試料の採取

①新築住宅の場合

図-1.3.4の如く、容量25mLのインピジジャーに吸収液10mLを入れ、これを2本連結する。試料空気を1L/minの流速で30分間採取する。試料採取後は蒸発減量を吸収液で補った後、密栓（すり合わせ共栓）し、更にシールテープで密封後、試験室に持ちかえる。これを分析用試料溶液とする。

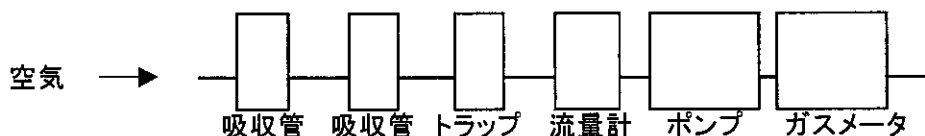


図-1.3.4 室内空気中のホルムアルデヒド（新築住宅）の採取装置の一例

備考：第2管は漏れ具合の確認

(d) 定量操作

分析用試料溶液から2mL分取し、全量フラスコ10mLに入れる。ついで、水酸化ナトリウム溶液及びAHMT溶液2mLずつを加え、栓を軽くして静かに振り混ぜる。室温に20分間放置した後、栓をとり、過よう酸カリウム溶液2mLを加える。軽く栓をして気泡がなくなるまで静かに振り混ぜる。10分後に波長550nmで水を対照に吸光度を測定する。

吸収液について同様に操作して得られた吸光度をブランクとする。検量線からホルムアルデヒド量($\mu\text{g HCHO}$)を求める。なお、第1管及び第2管についてそれぞれ定量操作を行う。

備考：トラベルブランクは試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上測定する。

トラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるので、試料測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を算出する。

(e) 検量線の作成

数個の目盛り付き共栓試験管(10mL)に、ホルムアルデヒド標準液($2\mu\text{g/mL}$)0-2.0mLを段階的にとり、吸収液を加えて2mLとする。これら溶液について上記の定量操作を行い、吸光度とホルムアルデヒド量(μg)との関係線を作成し、検量線を作成する。対照液は水を用いる。

(f) 濃度の算出

次式により試料空気中のホルムアルデヒド(HCHO)濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A) \times D \times 1000}{v \times V \times \left(\frac{293}{273} + t \right) \times \frac{P}{101.3}}$$

C : 20℃における試料空気中のホルムアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : 検量線より求めた試料溶液中のHCHOの質量(μg)

A : 検量線より求めた操作ブランク試料溶液中のHCHOの質量(μg)

D : 分取係数(10/2= 5)

V : ガスメータで測定した試料空気の捕集量(L)

t : 試料採取時の平均気温(℃)、湿式型積算流量計を使用している場合は積算流量計の平均水温(℃)

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)、湿式型積算流量計を使用している場合は(P-P_w)を用いる。但し、P_wは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

(g) 結果の報告

測定対象建築物の概要

試料採取年月日、気温、湿度（平均値）

測定結果（個々の値、各場所の平均値）

建物及び生活行為に関する情報

引用文献

- 1) ISO 16000-3, Indoor air Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds- Active sampling method (FDIS, 2001)
- 2) 厚生労働省シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会公表資料：室内空气中化学物質の採取方法と測定方法
- 3) 環境庁大気保全局：大気汚染物質測定法指針（Ⅱ）、ホルムアルデヒド、15-17(1980)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法注解、p. 1132-1133、金原出版(1990)

1.3.2 VOC

堀 雅宏（横浜国立大学）

(1)概要

VOCの測定法の現状といくつかの問題点について述べる。VOCで室内環境では検出されたものは250種類を超え、日本の室内に検出される約50種類の化合物もリストアップされている。

室内環境測定に関わる公定法ではISOなどでも従来から検討され、HCHOやVOCに関わる定量法が、前出の厚生省（当時）法では環境管理の指標とするべきガイドラインとともに出された。ここでもサンプリングについて触れられ、VOCの定量法は3種類が併記されている（後述）。いずれも同等以上の性能であれば他の方法でも代替できるとしている。VOCは個々の成分のほか総濃度(TVOC)も取り上げられるが、蒸気圧の低いSVOCは極低濃度であり、大量通気と濃縮分析が行われる。サンプリングでの汚染物質の捕集に一般に固体吸着法、液体吸収法、直接容器捕集法が用いられるが、VOCは吸着を用いている。

(2)機器分析法

VOCの捕集法としてはポーラスポリマー粒子（Tenax-TAなど）や合成炭素系吸着剤（Carbosieveなど）、いずれも粒径0.25-0.5mm、3ml充填、粒状活性炭（粒径0.25-0.5mm、0.2ml）をガラスやステンレスの管に充填して用いられる。これらを充填した管に1~2L程度の試料空気を通気するか、炭素系吸着剤や活性炭を捕集剤とするパッシブサンプラーを長時間（12~24時間）暴露する。なお、容器捕集法としては真空瓶やキャニスターなどがある吸着ロスなど保存性と内壁の洗浄に留意しなければならないので、ほとんど用いられていない。捕集されたVOCの定量はFIDや質量分析器で検出するガスクロマトグラフで行う。ここでは100m程度の無極性キャピラリーカラムが用いられ、試料導入は容器捕集された試料をそのまま直接（1~2ml）注入することも可能であるが、室内環境では個々の成分は0.1ppm以下の場合が多く、検出感度不足になるので、濃縮操作が行われる。すなわち試料空気を除湿し、液体窒素などで冷却したキャピラリーに導入（1L）し、その内壁に凝縮させ、次に加熱脱着すると同時に流路を切り替えてカラムに導入する。ポーラスポリマー粒子や合成炭素系吸着剤に吸着された室内空気試料中のVOCは窒素ガスを通気して水分を除去（合成炭素系吸着剤のみ）した後それぞれ230℃、350℃程度に加熱脱離し、冷却したキャピラリーにいったんトラップし、導入する。なお、ポーラスポリマーでは加熱脱着し、直接ガスクロマトグラフに導入することもできる。これらの方法は吸着捕集した試料を全量導入できるので1L程度の試料空気で検出可能であるが、再分析が不可能である。先出の厚生労働省法では1回の測定に2個の試料得るようにしている。一方、活性炭管法は使い捨て型であるが、吸着能が大きいので長時間採気に適している。エタノールなどの極性の大きく低沸点のVOCは一部破過する場合があるので厚生省法では過塩素酸マグネシウムを充填した除湿剤を前段に入れている。これをミニバイアル瓶に移し、二硫化炭素1mlで抽出し、2ml注入する。この方法は従来日本の作業環境測定に用いられてきたものであるが、加熱脱着装置が不要で操作が容易であること、再分析が可能であること、試料の保存性とブランクの問題がない点で優れている。しかし、試料導入率が1/500と低いので通常短時間（10分から数時間）採気には使えない欠点がある。

DOPや有機リンなどの極低濃度のSVOCはポーラスポリマー（Seppack-PSなど）に吸着捕集（1~2L/minで24時間）、5mlのアセトンで溶離、蒸発乾固、0.4mlアセトンで再溶解し、その2μlをGC-MSやFPD付きガスクロマトグラフに注入する。ポーラスポリマーに吸着し、そのまま加熱脱着導入する方法も可能である。

(3)現場測定法の分類

現場測定法を検出原理で分類し、相当する実用機種、特徴など表1に示した。現場では連続して長時間の経時変化を見る場合と特定の時間帯で測定を行えば目的が達せられる場合がある。一般に求められる基本的性能は簡易性を別にすれば感度、精度、選択性であるが、測定濃度範囲はHCHOが0.01~10mg/m³（0.008~

0.8ppm、単一物質で分かりやすいのでppmを使用、換算での温度の影響は10℃異なって3%程度の差)、TVOCが0.1~100mg/m³(トルエン換算0.03~30ppm)程度である。HCHOの厚生労働省やWHOのガイドラインは30分値0.08ppm、カナダやカリフォルニアの長時間値は0.05ppm、TVOCは0.3~0.5mg/m³である。なお、TVOCについては組成によっても人体影響は異なるので環境管理上の目安である。定量下限界としてはガイドラインの2分の1、できれば5分の1程度が望まれる。測定濃度範囲は広い方がよいが、低濃度側の方が注目される。定量下限と検知下限は異なり、両者の関係は測定原理やどの程度の誤差を許容するかによって異なるが、3:1~5:1程度とみれる。ところで室内環境ではガス成分は単独で存在することはなく、共存ガスの影響が問題になる。選択性は選択係数:(HCHOに対する感度)/(当該共存ガスに対する感度)で示され、この逆数と当該ガスの濃度の積が妨害度になるので、妨害は個々のガスによる妨害度の和で決まり、これがHCHO濃度の1/10以下であれば無視できることになる。一方、サンプリングにおける代表性や時間的変動の要因もあるので、測定精度が高すぎても意味は小さい。環境の評価であれば0.08ppmで±0.01ppm(13%)程度の誤差は許容されよう。一方、TVOCは物性の異なるVOCの混合物であるので事情が異なる。機器や測定法には個々のガス固有の感度があり、それらは通常同一ではないので基準物質としてトルエンが用いられることが多い。従って感度は0.3mg/m³の1/10のトルエン30mg/m³程度まで求めよう(昨年出された厚生労働省のトルエン単独のガイドラインは0.26 mg/m³)。なお、化学物質の発生も温度や湿度の影響を受けるが、測定法はこれらの影響の小さいものが求められる。

(4)現場測定法の実用性および問題点

(a)水素炎イオン化検出器(FID)

炭化水素重量濃度との比例性はよいが、メタン(2ppm前後共存)やエタン、フロンなどの室内汚染質としては問題のないものまで検出するのが欠点である。外気の出力との差をとることによって補償する方法も0.3 mg/m³レベルを問題にするのであれば実用的ではない。定量下限はメタンで0.5ppm(0.3 mg/m³) (準可搬型の別のFIDでは0.05ppm)で定量範囲は広い。簡便ではあるが、水素ガスボンベが必要である。著者は沸点50℃以上のVOCをメタンなどと分けて測定するためにFIDと多孔性高分子(Tenax-1A)粒充填弁別管を組み合わせ、弁別管通過後と直接導入時の差をTVOCとする簡易法を提案したが充填剤の寿命の判定が問題である。

(b)クロマト分離-FID

沸点50℃以上のVOCをそれ以下のVOCとクロマトグラフ的にカラムで弁別してFIDで検出する。この定量下限はメタンで0.02ppm、重量濃度に換算すれば0.013mg/m³である。酢酸エチルのような含酸素化合物やp-ジクロロベンゼンのような有機塩素の比率が大きくなければ概ね合致するはずで、TVOC濃度が推定できる。

(c)光音響法(PAS)

メタンと同じフィルター(波長)を用い、トルエンを基準ガスにして表示している。濃度と出力の関係が直線的である点は優れ、感度も総体としては0.1 mg/m³程度は測定できる。しかし、低濃度では水蒸気補正の誤差が加わり、また前述のメタンやVVOCを検出する外、例えば我が国の室内環境で検出されるVOC間の感度の差が最大約50倍(α-ピネン/p-ジクロロベンゼン)と大きい。従ってVOCの組成比が変われば出力は大きく異なってくる。

(d)熱線半導体法

0.1ppm以下の個々のVOCを検出でき、VOC間の感度の差は数倍程度(光音響よりかなり小さい)で、メタンに対する感度も低い。問題点は出力が濃度の対数に比例し、低濃度側では傾きが異なる。またヒトからのVVOCにも感度を示す。従って、10倍単位での差を観測することになる。湿度の影響も小さいがあるものの、操作は簡便である。しかし、トルエンなどを基準物質としてTVOCを求めても、ガスクロで求めたTVOCと一致することはまずなく、VOC組成比の異なる他の現場での精度は低いものと考えなければならない。

(e)光イオン化法(PID)

芳香族や不飽和炭化水素に感度が大きく、鎖状炭化水素に小さいことで、このためメタンは検出されない。トルエン、イソブテンの定量下限は0.5ppmである。VOCはエステルやアルコールなども含むので、TVOCを高感度の物質で代表させていることになる。ランプの寿命も改善され、操作は簡便である。最近この原理でさらに高感度のものが実用されている。

(f)膜吸着-圧電天秤法

脂質合成二分子膜に吸着する臭気成分のような特異な分子構造のガスには向いているが、必ずしもそのような構造の持たないVOCも多いので、オフィス環境のTVOCに対する感度は十分ではなかった。操作は簡便で

ある。

TVOCについてFID、PAS、PID、熱線半導体法は感度的に満足するが、VOCの種類によって感度は10倍以上差がある一方、VOCの組成は測定場所によって異なる。このため、ある組成でガスクロマトグラフで測定したTVOC(個々のVOCの和)とこれらの直接測定法で得られる値の比(係数)を利用して換算しても、通常正しい絶対値(mg/m^3)は求められない点が問題である。

文献

- 1) 室内空気対策研究会測定技術分科会平成12年度報告書39-62(1999)
- 2) 堀雅宏：空調衛生工学会平成2年度学術講演会講演要旨集1277(1990)
- 3) 堀雅宏：建築設備と配管工事 Vol.37(8)6(1999)
- 4) 堀雅宏：材料と環境VOL.50(10)432(2001)

表-1.3.1 TVOCの現場測定法の測定原理と概要

測定原理	概要
クロマト分離/FID	カラムで沸点 50°C 以上のVOCをメタン等と分離後FIDに導入
光イオン化(PID)	セル中でVOCに紫外線を照射し、VOCのイオン化電流を計測
水素炎イオン化(FID)	炭化水素を内蔵ポンベの水素で燃焼、水素炎のイオン電流を計測
光音響	炭化水素特有の波長の赤外線吸収時の分子運動で発生する音を計測
熱線半導体	試料空気を導入、センサ表面と熱線の電導率を計測
膜吸着/圧電天秤	電極に塗布された膜に吸着されたガスによる重量増加分を計測

松村年郎(東京顕微鏡院)

1.3.3 フタル酸エステル

近年、内分泌攪乱化学物質による環境汚染が社会問題になっているが、室内環境もその例外ではない。特に、室内環境内では建材(内装材)、カーペット、家庭用品など、可塑剤を多く使用した製品が氾濫しており、それらから多くのフタル酸エステル類が放散し室内汚染をもたらしている。

本研究においては、室内環境内に存在しているフタル酸エステル類の実態究明を目的として、室内に浮遊しているフタル酸エステル類をフィルタで捕集したのち、溶媒で抽出後、GC/MSで分析する方法を確立した。更に、確立した方法を用いて、特に、居住環境内のフタル酸エステル類について、形態別(粒子及びガス状)測定を行うと共に粒径分布の実態も明らかにした。

(1) 研究目的

最近、内分泌攪乱化学物質が室内環境内に多く存在し、その健康影響が懸念されている。しかし、その実態はsamplingを含めた分析法の困難さから、その実態は十分明らかにされていない。本研究においては室内環境内に存在する粒子状とガス状のフタル酸エステル類の分別測定法の確立を目的とする。更に、確立した測定法を用いて形態別及び粒径分布の実態を明らかにする。

(2) 研究方法

(a) 研究概要

フタル酸エステル類はWHOの定義からはSemi volatile organic compounds(沸点 $260\sim 400^{\circ}\text{C}$)に入る。すなわち、蒸気圧が低いために粒子状物質での存在形態が考えられる。最近、室内環境内におけるPM2.5研究(粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子)の観点から、特に、粒子状のフタル酸エステル類の実態究明が急務である。そこで、本研究では捕集特性の異なるフィルタ2枚を重ねて粒子状とガス状物質の分別捕集を行った後、フィルタに捕集された成分は溶媒で抽出後、GC/MSで分析する方法を検討した。具体的には捕集剤のブランク低減、定量下限値の把握、繰り返し性、破過試験、回収率、等の基礎的検討を行い室内空気中のフタル酸エステル類の測定法を確立する。

(b) 装置及び試薬

MS：島津製QP-5050A

GC：島津製 GC-17A

実験に用いたフタル酸エステルは東京化成及び関東化学製の純度 99% 以上の試薬特級を用いた。

その他の試薬も試薬特級品を用いた。

石英フィルタ：パールフレックス製、2500QRT-UP

Carbon disk フィルタ：住友 3M, 47mm (Octadecyl, C18)

(c) 測定対象物質

図 1 に測定対象物質の構造式を示した。

(d) 試料空気中のフタル酸エステル類の sampling 法

図 2 に sampling 装置を示した。1 枚目に石英フィルタ、2 枚目に carbon disk フィルタを重ねてフィルタホルダーにセットする。毎分 5L で 48 時間 sampling する。

(e) 定量操作

図 3 に定量操作を示した。sampling の終わったフィルタ (2 枚) をそれぞれの共栓試験管に入れ、アセトンとトルエンの混合溶媒 (7:3) 10mL を加えて、室温に 30 分放置する。ついで、超音波抽出を 10 分間を行う。上清液を遠心分離管に移し、3000 回転で 10 分間 (低温遠心分離、0℃) 遠心分離を行う。その 1mL を分取し、内部標準液 10 μ L を添加混合後、1 μ L を GC/MS に導入し、分析を行う。

(倫理面への配慮)

倫理面への配慮は特に無し。

(3) 研究結果

(a) 捕集フィルタのブランク

フタル酸エステル類の捕集用フィルタとしては、粒子状としてガラス繊維フィルタ及び石英フィルタ、ガス状としては Empore disk C18 と Carbon disk を選定し、ブランクの低減試験を行った。試験方法はガラス繊維と石英フィルタは窒素を通気しながら電気炉で加熱する方法、一方、ガス状の Empore disk C18 と Carbon disk フィルタは溶媒抽出法を用いてブランクの低減実験を行った。その結果、表 1 に示すように石英フィルタと Carbon disk フィルタにブランクの低減効果が表れた。

(b) フタル酸エステル類の分離 (クロマトグラム)

今回はフタル酸エステル類 11 物質を対象とした。これら物質を精度良く定量するには良好な分離条件が必要である。今回設定した分析条件を表 2 に示した。この条件で分析を行うと図 4 に示すように 11 物質の分離は良好である。

(c) 添加回収率

ブランクの低減を行ったフィルタ、すなわち、石英フィルタと Carbon disk フィルタにフタル酸エステル類の標準液を添加し、図 3 の定量操作を行い、回収率試験を行った。その結果、混合溶媒を用いた場合、表 3 に示すように 90% 以上の回収率が得られた。

(d) 破過試験

石英フィルタと Carbon disk フィルタを重ねてロシホルダーにセットする。石英フィルタにフタル酸エステル類の標準液を添加した後、活性炭通過空気を毎分 5L で 3 日間 sampling した時に、2 段目の Carbon disk フィルタに漏れが生じるか否かについて検討した。その結果、表 4 に示したようにフタル酸ジアリルが 20%、ベンジルブチルフタレートが 18% 程度漏れが認められた。

(e) 定量下限値の算出

検量線の最低濃度を 5 回繰り返し測定を行い、標準偏差 (s) を求める。その 3s を検出下限値、10s を定量下限値として算出した。但し、試料空気の sampling 量を 14.4m³ とした。結果を表 5 に示した。

(f) 実測試験

今回、確立した測定法を用いて居住環境内のフタル酸エステル類の実測試験に適用した。表 6 に形態別測定結果、表 7 に粒径別測定結果、図 5 に粒径分布の一例をそれぞれ示した。

(4) 考察

現在、フタル酸エステル専用の捕集フィルタは市販されていない。従って、フィルタのブランクは分析者自身が低減する必要がある。一般的にはガラス繊維及び石英フィルタ、それから Empore C18 disk フィルタ、

Carbon disk フィルタ等はフィルタ1枚当たり相当量のフタル酸エステル類を含有している。従って、そのままではこれらフィルタを試料の捕集に使用出来ない。よって、ブランクを低減する必要がある。本法では粒子状物質の捕集に使用するガラス繊維及び石英フィルタは窒素通気中で電気炉で加熱洗浄する方法を選定した。その結果、石英フィルタの方がブランクの低減が良好であった。フィルタ1枚当たりおよそフタル酸エステル類全般について10ng 付近まで低減出来ることが判明した。

今回の対象物質はフタル酸エステル類11種類である。これら物質を精度よく定量するにはクロマトグラム上での分離を最良にもっていく必要がある。今回、選定した分析条件で11物質が精度よく分離出来ることが判明した。

試料空気を捕集したフィルタから分析対象物質であるフタル酸エステル類がどの程度回収出来るか否かは本分析法の精度を左右する。そこで、本項では従来から用いられているアセトン、ジクロロメタン等に加えてアセトンとトルエンの混合溶媒を新たに加えて抽出溶媒の回収率に及ぼす影響試験を行った。その結果、アセトンとトルエンの混合溶媒(7:3)を用いた場合が、全ての物質について90%以上の回収率が得られた。

破過試験については、最初にCarbon disk フィルタ2枚を重ね、1枚目にフタル酸エステル類の標準液を添加し、これに浄化空気を毎分5Lで通気した時に、2枚目に漏れの無いことを確認してから実験に移った。対象は石英フィルタを選定した。まず、石英フィルタとCarbon disk フィルタを2枚重ねてロシホルダーにセットする。1枚目の石英フィルタにフタル酸エステル類の標準液を添加し、これに、浄化空気(活性炭通過空気)を毎分5Lで3日間通気した時に漏れが生じるか否かを検討した。その結果、フタル酸ジアリルとフタル酸ベンジルブチルが約20%程度破過していることが判った。一方、同じ条件で2日間通気した場合は、破過の割合が減少した。よって、本項ではsampling速度は毎分5Lで2日間までが有効と思われる。

定量下限値の算出は我が国の場合、検量線の最低濃度を10回繰り返し測定を行い、その標準偏差を算出し、その標準偏差の10倍をもって定量下限値とする場合が多い。本項でもそれに則り定量下限値の算出を行った。その結果、sampling流量を14.4m³(5L/min x 60min x 48hr)と仮定した場合、0.3⁻3.7ng/m³の範囲で測定出来ることが判明した。

実測試験は形態別測定と粒径別測定を実施した。フタル酸エステル類は沸点が高くガス状になりにくい。所謂、WHOの定義からすると準揮発性有機化合物(SVOC)に属する。しかしながら、SVOCと言えどもガス状物質の存在が考えられる。本研究においてはガス状と粒子状の形態別測定を行った。その結果、新築時はガス状で存在する割合が比較的大きいことが判った。

一方、粒径分布は2 μ m以下の微細粒子の割合が大きいことが判った。大気汚染関係で最近、PM 2.5問題が注目されているが、室内汚染もその例外でない。呼吸を通して肺内に取り込まれる粒子は粒径2.5 μ m以下の微細粒子が圧倒的に多く、PM2.5濃度の増加と死亡率の増加が相関するとの報告がなされているが、要はPM2.5の中身、すなわち、PM2.5中の有害汚染物質の質と量が関係してくるものと思われる。そう言う観点から今後、室内汚染もPM2.5問題に注目していく必要がある。

(5) 結論

(a) 捕集用フィルタは高ブランクが存在するので、ブランクの低減方法を確立した。具体的には石英フィルタは窒素気流中での電気炉加熱法、Carbon disk フィルタは混合溶媒抽出法である。これら の方法を用いた結果、フィルタ1枚当たりおよそ10ng 付近まで低減可能になった。

(b) フタル酸エステル類を精度よく分離定量できる分析条件を確立した。

(c) 添加回収率は11種類のフタル酸エステル類について、90%以上の回収率が得られた。

(d) 今回、提案した捕集方法では、毎分5Lで48時間samplingした場合、第2段目に漏れは認められ なかった。

(d) 11種類のフタル酸エステルについての 定量下限値は0.3⁻3.7 ng/m³の範囲であることが判った。

(e) 本法を室内空気中のフタル酸エステル類の形態別及び粒径別測定に適用した結果、ガス状物質は新築時に濃度が高い傾向、また、粒径別では1 μ m以下の微細粒子濃度が高い傾向を示した。

(6) 研究発表

Tshiro Matsumura, Mika Hamada, Tsutoshi Imanaka: Determination of a microanalysis method of phthalate esters in indoor air and its application to practical measurement, Indoor Air 2002, Vol. 4, 183-187(2002)

1.4 対策品の汚染物質除去特性に関する評価法の現状

吉野 博(東北大学)

(1) 試験方法と評価方法の検討

室内化学物質空気汚染に対する住まい手の対策としては、換気により汚染質を室外へ除去すること、汚染質である化学物質を吸着する、もしくは吸着分解する設備機器や家電製品を設置・運転することにより、室内空気を浄化することである。これらは、主として建材や日用品から発生する化学物質により汚染される室内空気を対象とする。一方、家具内部などの空間内の空気を対象とした場合には、吸着剤や吸着分解剤をシート状・ボード状に成形した生活用品を家具内部等に設置する対策が考えられる。これらの汚染抑制対策は、建材・構法にかかわる抑制対策の選択の余地がない既築住宅や分譲住宅等において活用されると考えられる。

一方、最近、化学物質の除去を謳った空気清浄機や化学物質の吸着・分解を謳った塗料やシートが市販され、普及し始めている。また、新しい建築材料や除去装置も開発されており、例えば、建材の下地材からの揮散防止を目的としたバリア性の強いシール形材料、化学物質の吸着を目的とした珪藻土等の多孔質材料、炭製品、吸着ペイント、光触媒やオゾンによる分解反応を利用した建材・除去装置などがある。しかし、これらの対策品の浄化能力、除去性能に関しては、製造者側の資料が存在するだけであり、標準的な性能確認試験方法に基づく学術的な検討が行われていないのが現状である。さらに、その性能に関する情報提供として、カタログや取り扱い説明書、製品貼付の仕様表などに記載されている内容では、前提条件が一定でない、性能の表示方法が統一されていない、性能自体が記載されていない等の理由により、比較、確認することが難しいと考えられる。このような状況をふまえ、汚染抑制対策品の標準的な性能確認試験方法とわかりやすく汎用性のある評価方法・性能表示方法の確立が急務となっている。なお、試験方法、評価方法は、実際の設置方法、施行方法、制御方法等をふまえた上で、メカニズム毎に統一されることが望ましい。

(2) 既往の試験法と評価法

室内化学物質空気汚染の抑制対策品に関して、標準的な性能確認試験方法を規定するものは見当たらない。僅かに、家庭用空気清浄機に関して日本電気工業会による規格(JEM1467)が存在するが、化学物質に対しては、脱臭性能試験としてタバコ煙を汚染発生源とするアンモニア・アセトアルデヒド・酢酸のみを取り扱うもので、他の汚染源、汚染質については述べられていないため、現行では不十分であると考えられる。また、評価指標としては除去率(%)を定義しているが、これは処理風量や濃度により大きく変化するため、これらの要素を考慮した実験条件下での試験が必要となり、極めて煩雑になると考えられる。参考として、室内化学物質空気汚染や建築材料からの化学物質放散の測定に関する試験方法の例を以下に示す。

1) ENV*1 13419-1:1999 Building products - Determination of the emission of volatile organic compounds - Part1: Emission test chamber method

建築材料-揮発性有機化合物の放散測定 第1部: 放散試験チャンバー法

2) ENV*1 13419-3:1999 Building products - Determination of the emission of volatile organic compounds - Part3: Procedure for sampling, storage of samples and preparation of test specimens

建築材料-揮発性有機化合物の放散測定 第3部: サンプル採取、サンプルの保存及び試験片の準備に関する手順

3) ASTM*2 5116:1990 Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor materials/products

内装材からの有機物放散測定 小型チャンバー法の標準ガイド

4) ISO/DIS*3 16000-3 Indoor air -Part 3 :Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds -Active sampling method

室内空気中のホルムアルデヒド及びカルボニル化合物の定量-アクティブサンプリング

5) ISO/DIS*3 16000-6 Indoor air -Part 6 :Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID

室内及びチャンバー内空気の揮発性有機化合物の定量-Tenax TA を使用したアクティブサンプリング、加熱脱着とガスクロマトグラフィーMSD / FID による定量

6) 厚生労働省 シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 中間報告書 第1回～第3回のまとめについて（平成13年7月）

（別添2）測定方法について、および（別添3）室内空气中化学物質の測定マニュアル

*1: European Pre-standard

*2: American Society for Testing Materials Standard Draft

*3: International Organization for Standard / Draft International Standard

（3）新たに提案する試験法と評価法

室内化学物質空気汚染に対する抑制対策品の除去特性に関する性能を確認するための各種試験方法の性能について以下に規定する。

①試験方法

・性能確認試験方法として、チャンバー法を推奨する。汚染の供給は十分な精度および再現性が確保されることとし、定常法、減衰法等の採用を認める。なお、除去特性に関する評価試験の標準状態として、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ 、試験対象製品表面の対流熱伝達率が $3 \sim 6\text{W/m}^2\text{K}$ 程度、もしくは $3\text{W/m}^2\text{K}$ 以下となる環境を制御できることを推奨する。なお、試験条件は必ず明記されるものとする。

・チャンバーの基本性能に関しては、揮発性有機化合物の放散測定方法を規定するENVあるいはASTM等に準じるものが妥当であると考えられる。条件としては、①外乱の影響を受けにくいこと。温度・湿度が一定値を維持可能で外部風の影響を受けにくいこと。②換気量、漏出入空気量が一定で、前者に比べ後者の値が無視できる程度に小さいこと。③化学物質のバックグラウンド濃度が少ないこと。④装置内部表面は化学物質の吸着・再放散がないこと。⑤汚染状況の再現性が高いこと等を満たす必要がある。

・各種汚染質の濃度測定方法に関しては、厚生労働省の規定やISO等に準じることとする。

・各種汚染質の濃度条件は、対象化学物質に関する法規制やガイドライン等の指針値が存在する場合には、その基準値濃度、および必要に応じて濃度レベルを設定し、試験を実施することとする。

②評価方法

・減衰法による場合：漏気のないチャンバー内に汚染質が一定値に到達した時点で供給をとめ、対策品を運転（設置）する。運転後における濃度減衰は、対象製品の除去能力によるものだが、この効果を換気による効果と同等に捉えることができる。そこで、JIS A1406「屋内換気量測定方法（炭酸ガス法）」に基づいて、濃度減衰の経時変化から求めた換気量、換気回数をそれぞれ「相当換気量」、「相当換気回数」と呼ぶこととする。なお、チャンバーに漏気がある場合は自然減衰時の測定を併せて行い、対策品の運転（設置）時との濃度差から算出を行うものとする。

・定常法による場合：一定の換気量、定常の汚染質発生がある条件下で、対策品の運転（設置）前後におけるチャンバー内の濃度差を比較する。この濃度差は対策品の除去能力となり、上に倣って「相当換気量」、「相当換気回数」と呼ぶこととする。

1.5 対策品の汚染物質除去特性に関する評価法の新たな提案

杉野目陽子（仙台市泉保健所衛生課）

1.5.1 シックハウス対策における汚染低減対策品の現状

ホルムアルデヒドや揮発性有機化合物（VOC）はシックハウス症候群の原因物質であると指摘されている。シックハウス症候群の一番の対策は原因物質を住宅環境内に持ち込まないことである。そこで発生源を押さえる対策が優先的に制度化されている。

しかし、日常生活のなかで我々を取り巻く化学物質は数多く、すべての化学物質が居住環境内に進入することを阻止することは不可能であると思われる。また、この問題は広く一般に知られているとは言い難く、知らずに原因となる物質を住居内に持ち込んだり、原因物質を多く放散する建材を使用した住宅に居住してしまったり、症状が出てから問題を認識することが多い。

これに対処すべく既に住宅内がシックハウス症候群の原因となる物質で汚染されてしまっている場合の対策が数多く提案されている。健康住宅研究会のユーザーズマニュアルによると換気、発生源の除去、ペイクアウトが有効な対策として提案されており、汚染低減対策品（空気清浄機を含む）は補助的な手段として位置づけられている。¹⁾

これは汚染低減対策品は効果が不明な部分が多いとの理由による。しかしながら、市場には多くの汚染低減対策品が出回っている。また、換気が十分に出来ない場合の対策として汚染低減対策品が重要になってくる場合も考えられる。

このうち、空気清浄機については近年その性能評価についての研究がおこなわれている。^{2),3)}一方、その他の汚染低減対策品（以下日用汚染低減対策品とする）については、どのような製品が市場に出回っているか、その原理や効果・体系が整理されておらず、また、商品の性能の標準的な評価方法も定められていないため、シックハウス症候群解決のために効果的に除去対策に活用することが難しいのが現状である。

1.5.2 汚染低減対策品の効果測定についての現状

(1) 汚染低減対策品の効果測定についての既往の報告

汚染低減対策品の効果測定については様々な研究が発表されており、大きく区分すると実大実験と実験室内での実験に分けられる。

実大実験は汚染低減対策品を実際の建築物内に施工し、その効果を測定するものであり、最も確実な方法であると思われる。室内汚染対策研究会「シックハウス実験住宅整備事業 報告書 RC集合住宅の改修技術に関する実験 材料編」⁴⁾などの既往の報告があげられる。しかしながら、実大実験は費用がかかることや、各実験施設の条件が一定しないため結果を一般化しにくいという問題がある。

一方で実験室内での試験は、測定条件を一定にすることが可能であり、結果を一般化しやすい。表-1.5.1に実験室内での試験の既往の報告の一例を示す。

(2) 汚染低減対策品の効果測定方法の発展と収束

シックハウス対策への取り組みの傾向として、まず室内汚染濃度の予測が必要だったため、室内汚染濃度の測定および建材等からのシックハウス原因物質の発生測定法が確立され、それに追随する形で対策品の効果測定が行われるようになって来た。

その経緯の中で発生測定法に沿って様々な効果測定方法が提案されているが、建材の製品化にあたっての低減対策品の評価方法については一定の方法に収束しつつある。

(a) 発生物質測定法

① 国際基準等

国内で発表されている室内汚染物質や建築材料のからの化学物質放散の測定に関する試験方法のうち、ほぼすべての方法の基礎および参考とされているのが

- ・European Prestandard (EPV),
- ・American Society for Testing Materials Standard Draft (ASTMD)
- ・International Organization for Standardization / Draft International Standard (ISO/DIS)

による規定である。

揮発性有機化合物の放散測定におけるチャンバー法の基本事項^{5),7)}、測定対象サンプルの準備⁶⁾、揮発性有機化合物の定量^{8),9)}について規定している。

② 小型チャンバー法 (JIS)¹⁰⁾

小型チェンバーを使用し有機化合物の放散量を測定する方法である。試料を封じ込めたチェンバーに清浄空気を供給し続けるとともに、供給量と同量の排気を行うことにより、一定の換気回数を設定し、その条件内での試料からの揮発性有機化合物の放散速度を求めるものである。なお、壁装材料協会においても類似のチェンバー法を平成12年に発表している。¹¹⁾

【参考】 ADPAC法¹²⁾

田辺らにより提案されている方法で、ASTMとECAレポートに準じた小型チェンバー（容量20lを標準とする）法である。試料を封じ込めたチェンバーに清浄空気を供給し続けるとともに、供給量と同量の排気を行うことにより、一定の換気回数を設定し、その条件内での試料からの揮発性有機化合物の放散速度を求めるものである。

表 - 1.5.1 汚染低減対策技術の効果測定についての既往の報告 (実験室実験)

報告者	田辺新一 他	野崎 淳夫 他	羽田 崇秀 他	大河原 忠義 他	田辺 新一	田辺 新一	田辺 新一	田辺 新一	坊垣 和明	田辺 新一	梶野 康子 他	安宅 真二 他	小峰 裕己	野崎 淳夫 他
報告	小型チャンバーADPACを用いた建材・施工材からの室内汚染化学物質放散量の測定	実験室環境浄化のガス状汚染除去剤に関する研究(その1)、日本建築学会計画系論文集第554号、35-40、2002年4月	実験室環境浄化によるホルムアルデヒド(HCHO)除去性能の評価に関する研究(その3)考察したファン除去率試験方法の提案とVOCsに対する除去性能、日本建築学会学術講演要旨集(北陸) 2002年8月	パルゴールを建材とした脱臭材の性能評価(第一報)アンモニアに対する脱臭性能、環境技術 vol. 22 No.5 1993	改修技術の現場及び実験室における測定、評価方法の開発、報告書2000年3月 A案	改修技術の現場及び実験室における測定、評価方法の開発、報告書2000年3月 B案	改修技術の現場及び実験室における測定、評価方法の開発、報告書2000年3月 C案	内装仕上材によるホルムアルデヒド吸着性能シミュレーションの検証	改修技術の現場及び実験室における測定、評価方法の開発、報告書2000年3月	吸着シートを用いた空気中の揮発性有機物の吸着性能の検証に関する研究、日本建築学会大会学術講演要旨集(北陸) 2002年8月	揮発性有機化合物の放散、吸着等のモニタリングとその数値予測に関する研究(その33)、パルゴール材の濃度低減効果検証に関する実験とCFD解析、日本建築学会大会学術講演要旨集(北陸) 2002年8月	浄化シート等の除去性能に関するシミュレーションの研究	浄化シート等の除去性能に関するシミュレーションの研究	窓による室内化学物質濃度の低減に関する研究、空気環境・衛生工学会学術講演会論文集2002.8.11~13(福岡)
対象技術・製品	建材・施工材	空気清浄機	空気清浄機	脱臭材	建築建材	建築建材	建築建材	建築建材	仕上材・塗料	塗料(封止系化学吸着系)	吸着シート	パルゴール材	浄化シート、容器、塗料	量
評価指標	放散速度($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	相当換気量	理論相当換気量	脱臭速度、吸着容量	換気量換算値・化学物質低減効果($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	換気量換算値・化学物質低減効果($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	換気量換算値・化学物質低減効果($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	換気量換算値・化学物質低減効果($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	残存率・吸着量	放散速度($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	デシケータ内濃度(ppm)	吸着速度(mg/m^2)・換算換気量(m^3/m^2)	チャンバー内濃度	濃度低減率(%)
対象物質	ホルムアルデヒド類、VOC	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド、トルエン	アモニア					ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド、TVOC	ホルムアルデヒド、TVOC	ホルムアルデヒド、TVOC	ホルムアルデヒド、TVOC	TVOC
分類	-	低減法	定常発生ファン除去率試験	飽和ほげガス供給	定常法	定常法	定常法	定常法	定常法	放散測定	放散測定	定常法	定常法	定常法
測定方法概要	小型チャンバーに対象建材を封入し、放散量を測定	実験室環境浄化のガス状汚染除去剤に関する研究(その1)、日本建築学会計画系論文集第554号、35-40、2002年4月	一定量の汚染物質を一定のチャンバーに封入し、空気清浄機を設置して濃度の推移を測定	一定量の汚染物質を一定のチャンバーに封入し、空気清浄機を設置して濃度の推移を測定	小型チャンバー(ADPAC)内に対象建材を封入し、既知濃度の汚染物質を導入し、排気量を測定	小型チャンバー(ADPAC)内に対象建材を封入し、既知濃度の汚染物質を導入し、排気量を測定	小型チャンバー(ADPAC)内に対象建材を封入し、既知濃度の汚染物質を導入し、排気量を測定	小型チャンバー(ADPAC)内に対象建材を封入し、既知濃度の汚染物質を導入し、排気量を測定	プラスチック製試験体入換装置に既知濃度の汚染物質を導入し、排気量を測定	対象品処理した建材からの放散速度をFLECで測定	デシケータに試験体と吸着シートを封入し、放散量を測定	小型テストチャンバー	実験室環境浄化のガス状汚染除去剤に関する研究(その1)、日本建築学会計画系論文集第554号、35-40、2002年4月	人工気調室内に設置したチャンバー内汚染物質濃度を測定
測定方法	チャンバー容量	280/100/20	0.528m ³ /4.98m ³	0.15m ³	20/100/280	20/100/280	20/100/280	20/100/280	11	0.035	2	0.4m ³	150	65
	チャンバー材質	ステンレス	ガラス/ステンレス	アクリル	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ガラス	ステンレス	ガラス	ステンレス(sus304)	ステンレス	ステンレス
	試料負荷率	2.2m ² /m ³		533g/m ³					9cm ² /l	最大 506m ² /m ³	50cm ² /l	0.35m ² /m ³		0.00585m ² /m ³
	測定実施期間	~28日	~90min	~5hour							~8日間			3.68h
	汚染物質の供給	-	ガスボンベから	あり						建築建材	-		建築建材	マスフローコントローラー
	汚染物質濃度	-	100ppb	100ppm、減衰したら再調整	指標値、指標値の1/2、指標値の3倍				5ppm	-	-	0.06ppm/0.4ppm		?
	室温	25±1°C	23°C	-	25±1°C				20°C	25°C		15.23/40°C		25°C
	相対湿度	50±4%	20%	-	50±5%					50RH		0.50/75%		50%
	換気回数	0.501回/h	0.6(1/h)	-						686回/h(流量0.4l/minのとき)	0回/h	0.5回/h	0.5回/h	0.46回/h

③ デシケーター法 (JIS) ¹³⁾

建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法であり、試料と水をデシケーター内に封じ込め、水に溶け込んだ試料から放散するホルムアルデヒドを測定する方法である。

④ FLEC法 ^{14)~17)}

材料表面上に置くと材料自身がチャンバーの底のようになる小型チャンバーFLEC (Field and Laboratory Emission Cell) を用いて建材からのアルデヒド類およびVOCの放散量を測定し、建材から発生する化学物質の測定や評価をする方法である。実住宅及び実験室どちらの条件でも測定可能である。

(b) 汚染低減対策品効果測定法

発生物質の測定法を受けて、建材については低減対策品の測定法が提案されている。そのうち、現在代表的なものが①（財）日本建築センター 室内空気中の揮発性有機化合物汚染低減建材認定基準¹⁸⁾および②（財）ベタリーピング化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領¹⁹⁾である。①の方法を具体化したものが②と云える。

① 汚染低減対策建材の性能評価についての既報の特徴

（財）ベタリーピング化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領の概要を表-1.5.2に示す。

小型チェンバーを使用し試料を封じ込めたチェンバーに特定の濃度既知の汚染ガスを供給し続けるとともに、供給量と同量の排気を行うことにより、一定の換気回数を設定し、その条件内での試料による対象物質の吸着／分解量を求め、換気量換算値^{2),3)}として低減効果を示す。併せて、表-1.5.2に示すように効果の持続性、効果の妨害に対する性能、分解生成物、効果の濃度等も測定する。対象物質は数種類の特定の化学物質に限定されている。

なお、試験の標準測定条件は表-1.5.3に示すとおりである。

表-1.5.2 化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領の概要

評価項目	評価指標または評価手法	測定期間	標準対象物質
放散速度	$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	8日間	ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン
低減量	-	4日間	ホルムアルデヒド
濃度依存性	指針値、1/2指針値、5倍指針値の供給ガスで測定	4日間	ホルムアルデヒド
低減効果の妨害に対する性能	干渉ガスの有無	各種干渉ガスの濃度による低減建材の性能評価	-
	温度依存性	三段階で換気量換算値測定	-
	湿度依存性	三段階で換気量換算値測定	-
	日射	紫外線の強弱に対する低減建材の低減化の効果	-
脱着性能	飽和状態の低減建材からの発生測定	-	ホルムアルデヒド
分解生成物の質及び量	分解後に生成される可能性がある物質を分解メカニズムによって特定し、元の物質と比較した安全性の確認をする。	-	-
低減効果の持続性	吸着等温線作成を作成し飽和除去量を測定	-	ホルムアルデヒド

「-」は記述なし

表-1.5.3 化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領標準測定条件

チェンバー出口温度	$28 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$
チェンバー出口相対湿度	$50 \pm 5 \%$
チェンバー換気回数	$0.5 \pm 0.05 \text{ 回/h}$

② 日用汚染低減対策品評価方法としての既往の報告の問題点

(i) 日用汚染低減対策品導入にあたっての検討ポイント

日用汚染低減対策品を実際の対策に取り入れるときは図-1のような検討フローが発生すると考えられることから、次のような評価が求められるものと思われる。

(ア) 対象日用汚染低減対策品

市場に出回っている商品全般に対応できる必要がある。

(イ) 対象汚染ガス

特定の化学物質に限らずシックハウス症候群の原因と云われる物質全般に対する効果の測定が求められる。

(ウ) 効果およびその持続性

どの程度の低減効果があり、それがどれだけ持続するのか。費用に見合った効果が見込めるのかを示す必要がある。

(イ) 迅速な評価

次々と日用汚染低減対策品が商品化されている現状から、迅速な評価が求められる。

(オ) 費用対効果

費用に対してどれだけの効果があがるのかは対策を選択する上での大切なポイントである。

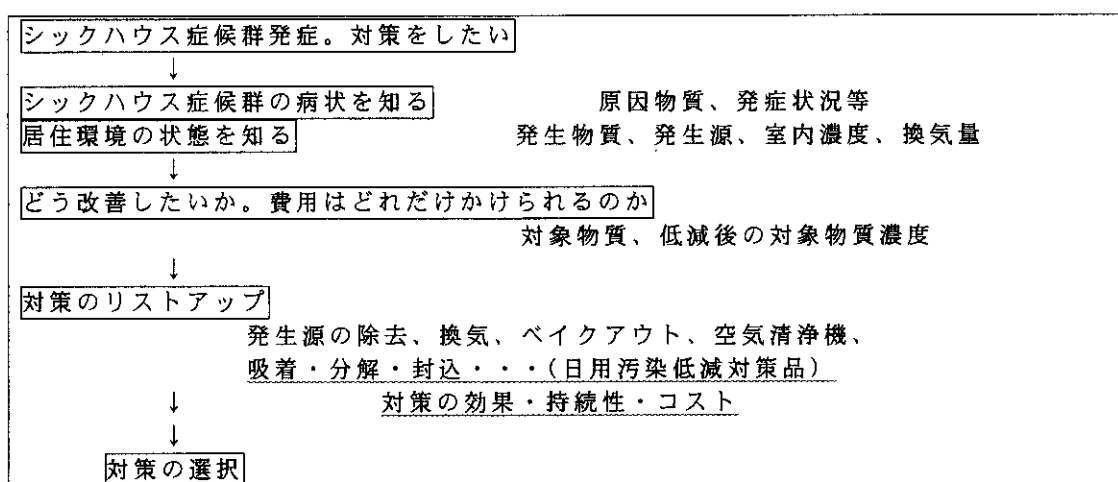


図-1.5.1 汚染低減対策品の導入検討フロー

(ii) 日用汚染低減対策品評価方法としての既往の報告の問題点

前項を受けて、日用汚染低減対策品の評価法として考えた場合の「化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領」の問題点は以下のとおりである。

(ア) 対象対策品

建材のみを対象としている。実際には、建材以外の様々な形態の日用汚染低減対策品が市販されている。

(イ) 測定期間

測定期間が長期（最低8日）にわたり、結果が出るまでに期間及び費用がかかる。

(ウ) 対象物質数

限定された数種の物質（ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン）にしか対応していない。

シックハウス症候群の原因になると云われている物質は厚生労働省により指針値の設定されているだけでも11物質にのぼる。それら単独の影響だけではなく、複合の影響も心配されている。また、その他の物質も無視できないとして総揮発性有機化合物（TVOC）の暫定目標値も設定されている状況である。²¹⁾

(イ) 日射の影響測定

光触媒を利用した製品が多数市販されている状況であるにもかかわらず、日射の影響を測定できない。ただし、近年は光触媒の性能評価技術についての提案もなされている。²²⁾

(オ) 費用対効果の評価

費用を含めた評価をしていない。

以上より、既往の報告は製品について特定の物質に対する効果を示したいという、商品開発者側からの視点に立っていると考えられ、末端の消費者にとって必要な情報が得られないのではないかと、という問題点が上げられる。

1.5.3 汚染低減対策品の汚染物質除去特性に関する新たな評価方法の提案

前項を受けて、スクリーニング試験と精密試験を組み合わせた評価方法を提案する。

建材以外の日用汚染低減対策品についても化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験

要領に準じた試験が有効であると思われる。しかしながら、同要領に準じて必要な項目をすべて正確に評価するには、長期（8日以上）の測定が必要である。そこでまず、短期間（1日）で実施できる評価方法によって対象品の化学物質を除去する能力の有無及びどのような物質に対して能力が発揮されているかを試験し（スクリーニング）、その結果除去能力が認められる汚染低減対策品のみ特定の物質に限定して精密試験の対象とすることが現実的である。スクリーニング試験を実施することにより、汚染低減対策品からの発生状況や分解生成物についてもその傾向を精密試験実施前に把握することが出来る。

精密試験については、比較的短期間で実施できる化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領に準じたもの（短期精密試験）と、汚染低減対策品は数ヶ月～数年という長期にわたって効果を発揮することを求められるものであることから長期間の効果を測定するもの（長期精密試験）を実施する必要があると思われる。

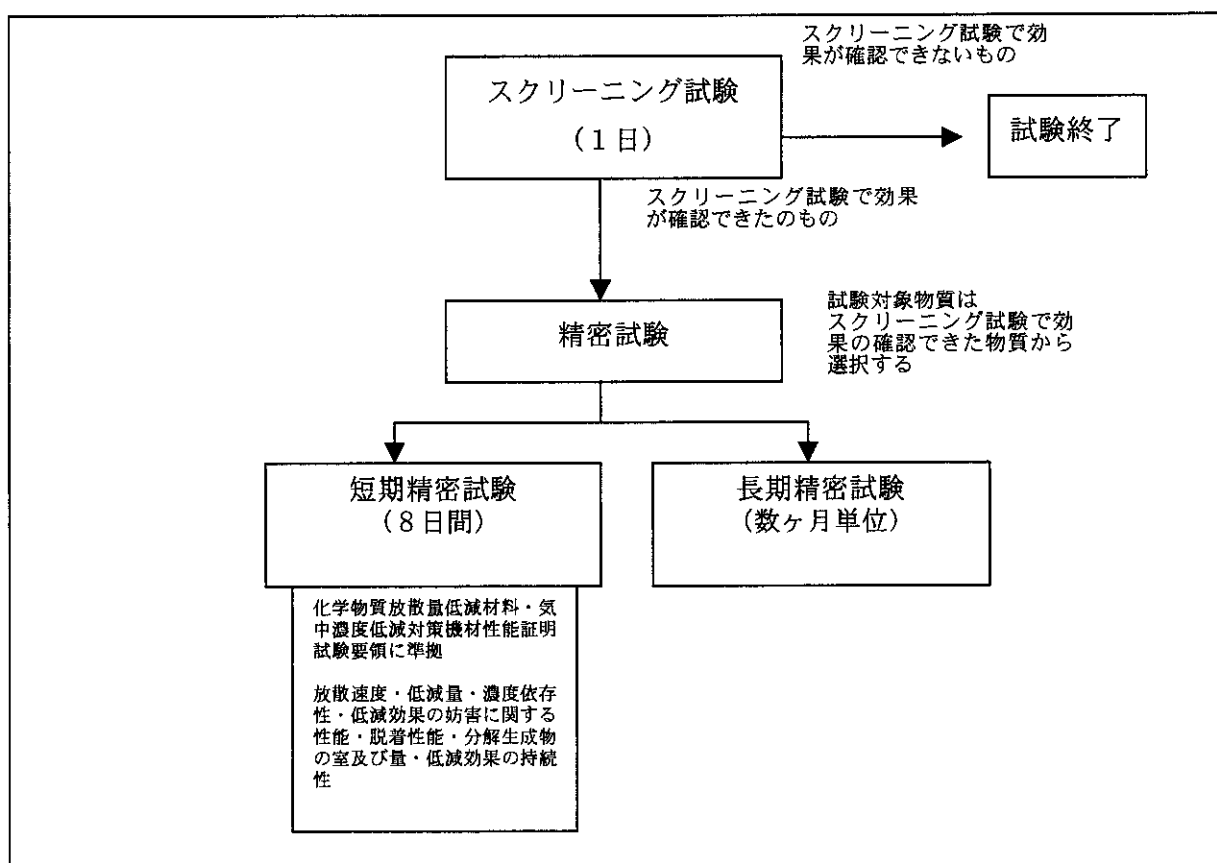


図-1.5.2 汚染低減対策品の汚染物質除去特性に関する評価方法の概念図

(1) 共通事項

① 試験条件

温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ とする。

人間が生活する上で快適な状態を試験条件とした。しかしながら、夏期には更なる温度上昇も考えられるので $28 \pm 1^\circ\text{C}$ も条件として考慮する必要があると思われる。

② 実験チェンバー

ステンレス製、容積 65l のチェンバーを使用する。

③ 試験体

試験対象汚染低減対策品は指定された使用方法に従って試験する。包装の開封は可能な限り試験直前とする。また、平面の製品については試料負荷率 $2.2 \pm 0.2\text{m}^2/\text{m}^3$ になるように試料を準備する。（チェンバー容積 65 l の試験の場合、一辺 37.8cm の正方形とした）

(2) スクリーニング試験

汚染低減対策品の化学物質低減効果の有無及びどのような物質に対して能力が発揮されているかを確認するため、汚染低減対策品と汚染ガス（VOC標準混合ガス）をステンレスチェンバーに封入し一定時間放置

後、チェンバー内のVOC濃度を測定する。なお、このとき汚染低減対策品を封入しない同条件のチェンバーを用意し対照とする（対照チェンバー）。

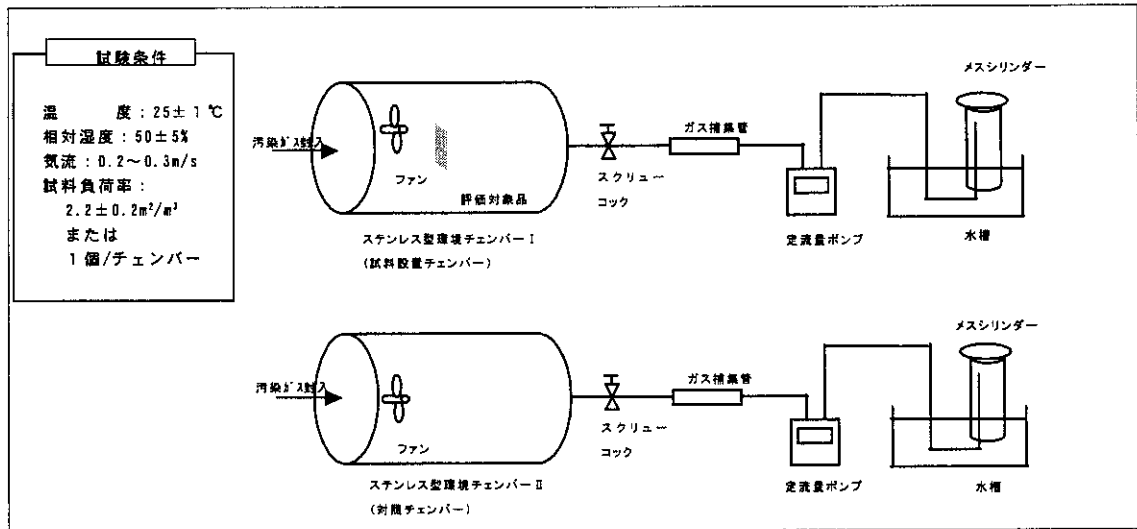


図 - 1.5.3 スクリーニング試験概要図

(3) 精密試験

(a) 短期精密試験

化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領に準じる。

汚染低減対策品の化学物質低減効果を詳細に調べるために、特定の汚染ガスを長時間発生させて、汚染低減対策品を封入したステンレスチェンバーに導入しつつ一定量の排気を確認し、一定の換気条件を設定し、汚染低減対策品の化学物質低減効果を長期間にわたって調べる。このとき汚染低減対策品を封入しない同条件のチェンバーを用意し対照とする。

なお、発生させるガスはスクリーニング試験で低減効果が認められた物質から4物質以内を選択する。

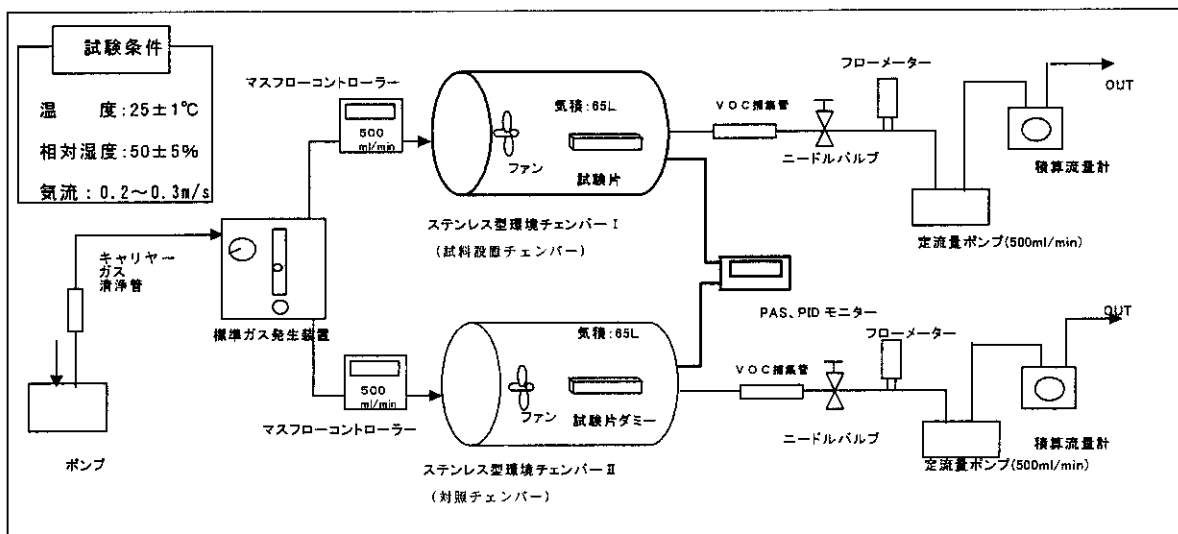


図 - 1.5.4 精密試験概要図

(b) 長期精密試験

低減効果がどれだけ継続するか、数ヶ月から数年の単位で評価する。このとき、加速試験も考慮に入れる。

1.5.4 提案の実験的検証

前項での提案のうちスクリーニング試験および短期精密試験のうち低減量について第3編第7章で検証を

行った。

1.5.5 今後の課題

今後、それぞれの試験について更なる検討を行うとともに、長期精密試験についての具体的な提案が必要である。また、価格の評価をどのように取り扱うかも検討を要する。

1.5.6 引用文献・参考文献

- 1) 建設省建築研究所 / (財) 日本建築センター / (財) ベターリビング / (財) 建築環境・省エネルギー機構：健康な住まいづくりのためのユーザーズガイド 平成12年10月
- 2) 野崎淳夫：空気清浄機の汚染物質除去に関わる最新の研究，産業と環境 2002.7, pp.69～76
- 3) 野崎淳夫他：「家庭用空気清浄機のガス状物質除去特性に関する研究（その1）ホルムアルデヒドに対する除去効果」日本建築学会計画系論文集 第554号，35-40，2002年4月
- 4) 室内空気汚染対策研究会：「シックハウス実験住宅整備事業 報告書 R C集合住宅の改修技術に関する実験 材料編」，都市基盤整備公団，平成13年3月
- 5) ENV * 1 13419-1 : 1999 Building products - Determination of the emission of volatile organic compounds - Part1: Emission test chamber method 建築材料-揮発性有機化合物の放散測定第1部：放散試験チャンバー法
- 6) ENV * 1 13419-3 : 1999 Building products - Determination of the emission of volatile organic compounds - Part3: Procedure for sampling, storage of samples and preparation of test specimens 建築材料-揮発性有機化合物の放散測定第3部：サンプル採取、サンプルの保存及び試験片の準備に関する手順
- 7) ASTM D * 2 5116 : 1990 Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor materials/products 内装材からの有機物放散測定小型チャンバー法の標準ガイド
- 8) ISO/DIS * 3 16000-3 Indoor air -Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds -Active sampling method 室内空気中のホルムアルデヒド及びカルボニル化合物の定量-アクティブサンプリング
- 9) ISO/DIS * 3 16000-6 Indoor air -Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID 室内及びチャンバー内空気の揮発性有機化合物の定量-TenaxTA を使用したアクティブサンプリング、加熱脱着とガスクロマトグラフ ーMSD / FID による定量
- 10) J IS「小型チャンバー法-建築材料の揮発性有機化合物(VOC)ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定法」，2003年3月20日
- 11) 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)及びホルムアルデヒド類放散測定- (平成12年5月30日制定)
- 12) 田辺新一他，小型チェンバーADPACを用いた建材・施工材からの室内汚染化学物質放散速度の測定，日本建築学会技術報告集第10号，pp.153-157，2000
- 13) J I S A 1 4 6 0 : 2 0 0 1 建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法 - デシケーター法
- 14) 田辺新一，室内空気対策研究会：改修技術の現場及び実験室における測定・評価方法の開発報告書，2000年3月，p.6～23
- 15) P. Wolkoff et al., "Field and Laboratory Emission Cell: FLEC", IAQ91 Healthy Buildings, 1991; pp.160-165.
- 16) P. Wolkoff et al., "Application of the Field and Laboratory Emission Cell "FLEC"-Performance Study, Intercomparison Study, and Case Study of Damaged Linoleum in an Office", Indoor Air 1995, 5:196-203
- 17) CHEMATEC, "FLEC-Field and Laboratory Emission Cell", 1997.
- 18) (財) 日本建築センター：室内空気中の揮発性有機化合物汚染低減建材認定基準，2001年3月6日
- 19) (財) ベターリビング：化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領 ver 2，2002年9月
- 20) 厚生労働省シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書第1回～第3回のまとめについて(平成12年6月29日)(別添2)室内空気中化学物質の採取方法と測定方法
- 21) 厚生労働省シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書-第6回及び第7回のまとめについて(平成13年7月5日)(別添1)室内空気汚染に係るガイドライン案について-室内濃度に関する指針 値一，(別添2)採取方法と測定方法について
- 22) 茨城環境技術センター：光触媒の性能評価技術，平成14年度測定評価部会第1回吸着・分解効果の標準試験方法WG資料 2003.1.23