

製品開発と放散 VOC 及びアルデヒド分析

Development of Low VOC-Emission Products and Analyses of Emitted VOCs and Aldehyde

青木 文葉*
Fumiha Aoki

飯塚 健児*
Kenji Iizuka

若江 真理子*
Mariko Wakae

東浦 厚*
Atsushi Higashiura

概要 建材、車室内、家電などから放散されるトルエンやキシレンなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOCs) 及びアルデヒド類は、健康被害を引き起こすことから世界的に低減が求められている。

当社は、建材、自動車、電気・電子機器に関わる製品群について、放散 VOC 及びホルムアルデヒドの低減を進めてきている。本報告では、低 VOC 製品開発事例と、各製品群における放散 VOC・アルデヒドの捕集・濃縮による高感度分析及び開発段階における簡易 VOC 分析について紹介し、分析上の留意点に触れる。

1. はじめに

表1は厚生労働省発表の室内濃度指針値¹⁾である。1990年代にシックハウス症候群が社会問題化したことを受けたもので、室内の化学物質低減を目的に示された。建築基準法改正によるホルムアルデヒド規制^{2), 3)}(表2)や「学校環境衛生の基準」⁴⁾におけるホルムアルデヒド、トルエンなどの検査が行われ、更に日本自動車工業会 (JAMA) による車室内 VOC 自主規制⁵⁾や電子情報技術産業協会 (JEITA) によるパソコン VOC 自主規制

表1 室内濃度指針値 (厚生省)
Guideline values for concentration of chemical substances in indoor atmosphere by Ministry of Health, Labor and Welfare.

化学物質	室内濃度指針値 ug/m ³	主な用途 (排出源)
ホルムアルデヒド	100	合板、接着剤
トルエン	260	接着剤、塗料
キシレン	870	接着剤、塗料
パラジクロロベンゼン	240	防虫剤
エチルベンゼン	3800	断熱材、塗料、床材
スチレン	220	断熱材、塗料、床材
クロロピリホス	1	シロアリ駆除剤
フタル酸ジ-n-ブチル	220	軟質塩ビ可塑剤
テトラデカン	330	接着剤、塗料
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120	軟質塩ビ可塑剤
ダイアジノン	0.29	シロアリ駆除剤
アセトアルデヒド	48	合板、接着剤
フェノプロカルブ (ノナナール)	暫定目標 41	シロアリ駆除剤
総揮発性有機化合物 (TVOC)	暫定目標 400	

* 研究開発本部 環境・エネルギー研究所

6)が行われており、業界ごとに VOC 及びアルデヒド測定方法の整備が行われてきている。

当社においては、放散 VOC 及びアルデヒド分析技術の構築を行い、製品の低 VOC 化を進めている。

表2 建築基準法ホルムアルデヒド放散速度等級 (国交省)
Classification and regulation for Formaldehyde emission from building products by the Building Standards Law.

放散速度 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ *	JIS 表示記号	建材の面積制限
5以下	F☆☆☆☆	無制限で使用可能
5～20	F☆☆☆	面積制限有り
20～120	F☆☆	面積制限有り
120超	表示なし	使用禁止

*: 表6中の放散速度定義を参照

2. 当社製品と放散 VOC 及びアルデヒド測定法

表3は当社が VOC 及びアルデヒド低減に努める製品群と放散 VOC 及びアルデヒド分析法をまとめたものである。

表3 当社が VOC・アルデヒド低減に努める製品群と分野別の公定法・業界法
Summary of our product line-up involved with reducing VOC and aldehyde emission and analysis methods specified in each field.

当社製品	分野	放散 VOC・アルデヒド測定法
建築配管防火パテ 屋内配線用関連製品	建材	JIS A 1901 小型チャンバー法
ワイヤーハーネス ステアリングロール コネクタ	車室内用部品	サンプリングバッグ法 JASO 法 各社法 密閉チャンバー法
放熱部品 電磁波シールド材	電気・電子機器	JIS C 9913

建材及び電気・電子機器製品群では、日本工業規格 (JIS) が室内環境を想定した温湿度及び換気条件による放散 VOC 及びアルデヒド類の測定方法を規定している^{7)~8)}。車室内用部品の製品群では、各自動車メーカーが規定する測定方法としてはサンプリングバッグ法と密閉チャンバー法に大別されるが、より一般的に採用されてきたサンプリングバッグ法を自動車技術会 (JASO) が業界標準として測定方法を規定した⁹⁾。表4に捕集試験条件の一覧を示す。

表4 VOC 及びアルデヒド捕集試験条件一覧
Compendium of testing conditions for sampling VOCs and aldehyde from products.

製品群	試験方法	温度 °C 湿度 %R.H.	換気回数 回/h	試料量 または 試料負荷率
建材	JIS A 1901	28°C 50%R.H.	0.5	2.2 m ² /m ³
車室内 部品	サンプリングバッグ法 JASO M902 各社法	65°C 例 65°C	-	表面積 100 cm ² 例 80 cm ²
	密閉チャンバー法	65°C	-	1/100台相当量 または1ユニット
電気・ 電子 機器	JIS C 9913	23°C (28°C可) 50%R.H.	0.5 または 1	0.01 < (被測定 機の体積/ チャンバー体 積) < 0.25

いずれの試験方法も図1~3の装置を用いて行う。

図4に捕集及び分析の概略図を示す。

図1の放散試験装置を用いてVOCとアルデヒド類をそれぞれの捕集管に捕集する。VOCはTenax管に捕集後、図2の加熱脱着-GC/MSで分析する。揮発性が高く不安定なアルデヒド類はDNPH管に捕集されると同時に誘導体化され、アルデヒド誘導体のアセトニトリル抽出液を図3の高速液体クロマトグラフ (high-performance liquid chromatograph, HPLC) で分析する。



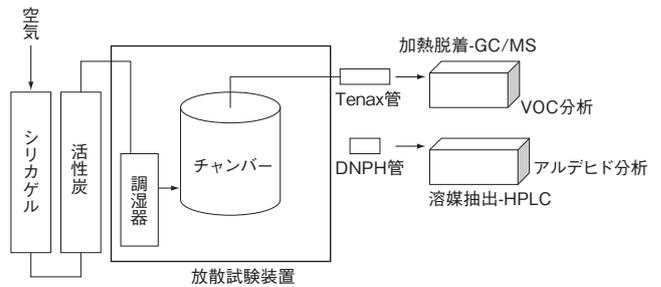
図1 放散試験装置
Emission test instrument.



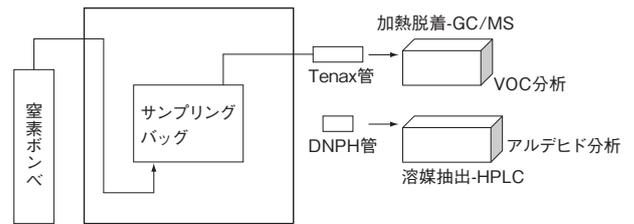
図2 加熱脱着-GC/MS (VOC測定)
Thermal desorption-gas chromatograph/mass spectrometer for analysis of VOCs.



図3 高速液体クロマトグラフ (アルデヒド測定)
HPLC for analysis of DNPH-aldehydes.



(a) 放散試験 (小型チャンバー法)



(b) サンプリングバッグ法

図4 試験方法概略図
Schematic of emission test, sampling and analyses.

以上に述べたJISやJASOが規定する方法は、微量のVOC及びアルデヒド類を捕集管に捕集し濃縮することで、高感度分析が可能であることが特徴である。しかしながら試験準備、捕集操作、VOCとアルデヒドそれぞれの分析測定及び解析と非常に手間がかかる分析である。

3. 簡易VOC分析:ヘッドスペース法

手間のかかる捕集操作を伴うJIS法やJASO法に比べ、ヘッドスペースオートサンプラー (図5) によるVOC分析は簡単で手間がかからない。

ヘッドスペース法 (headspace, HS) とは、試料を入れたバイアル瓶 (図6) を密閉のうえ加熱し、発生ガスを含む空気相の一部を分析カラムに導入する方法である。

ただし定量的に放散量を評価することはできない (8. (5) 参照)。



図5 ヘッドスペースオートサンプラー
Headspace auto sampler.



図6 バイアル瓶
Headspace vial.

4. 建築配管防火パテの開発 (建材製品)

4.1 開発目標

建築配管防火パテは住宅内のケーブル及びバスダクト貫通部隙間に施工され、火災時には熱膨張で閉塞して防火するものであり遮音性にも優れる。軽量化やチクソ性(施工後垂れ落ちない)といった特性の向上に加え、低VOC及び低ホルムアルデヒド化に取り組むこととした。開発目標はF☆☆☆☆及び4VOCについてF☆☆☆☆相当とし¹⁰⁾、表5に示した。

表5 開発目標
Target spec. for development.

	建材表記または略号	放散速度 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ *
ホルムアルデヒド	F☆☆☆☆	5以下
トルエン	T	38以下
キシレン	X	120以下
エチルベンゼン	E	550以下
スチレン	S	32以下

*: 表6中の放散速度の補足を参照

開発初期品(No.1)は、公定法であるJIS A 1901小型チャンバー法による製品評価の結果、トルエン放散速度が目標値を大きく上回り、低減対策が必要であることが分かった。またヘッドスペース-GC/MS測定により原材料Aが原因であることが分かった。

次に原材料Aの代替原材料を用いたトルエン対策品(No.2)を試作評価した。その結果目標をクリアすることができた。

この建築配管防火パテの開発を具体例として、JIS A 1901による建材からの放散VOC及びアルデヒド分析とヘッドスペース-GC/MS測定による原材料の簡易VOC分析を説明する。

4.2 JIS A 1901 小型チャンバー法による測定

4.2.1 測定の流れ

図7はJIS A 1901「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方法-小型チャンバー法」(2003)の流れを示す¹¹⁾。また表6に放散試験に関わる重要用語の説明を示した。

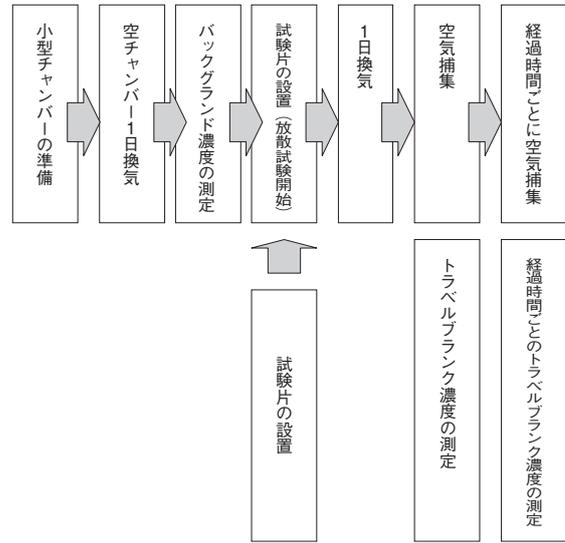


図7 JIS A 1901 の流れ
Flow of JIS A 1901.

表6 重要用語の説明
Key technical terms and the definitions.

放散速度

試験開始時点から規定する経過時間において、単位時間当たり放散されるVOC、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物の質量。JIS A 1901で対象としているフローリング材や壁紙などの建築材料に関しては、面積当たりで使用するので、単位時間、単位面積当たりの質量で表す。単位は $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ である。

補足: 建築基準法のホルムアルデヒド規制におけるF☆☆☆☆(「ホルムアルデヒドフォースター」と読む)にならない、☆☆☆☆相当のVOC放散速度基準が4VOC(トルエン; T, キシレン; X, エチルベンゼン; E, スチレン; S)について制定されている¹¹⁾。

換気回数

単位時間当たり小型チャンバーに供給された空気の種類(換気量)をチャンバー容積で除した値。単位は回/hである。

補足: 換気回数は0.5回/hとは、チャンバー内雰囲気1時間に1/2容量、フレッシュなものに換えるという意味である。20 L容量のチャンバーであれば10 Lが置換されることとなり、そのための換気流量は166 ml/minである(20000 ml \times 0.5 = 10000 ml = 約166 ml/min \times 60 min)。

試料負荷率

試験片の表面積に対する小型チャンバー容積の比率。試料負荷率と換気回数は放散速度に影響を与えることがあるため、異なる小型チャンバーを用いて得られた結果を比較する際には、試料負荷率及び換気回数を同一条件とする。単位は m^2/m^3 である。

補足: 試料負荷率 $2.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ とは、20 Lチャンバーの場合、試料表面積を 440 cm^2 とすれば良く(0.044 $\text{m}^2/0.02 \text{ m}^3 = 2.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$)、一辺が147 mmの正方形放散面を2セット立て置く(147 cm \times 147 cm \times 2 = 432 cm^2)。

4.2.2 試験片セット

試験片の放散測定面が露出するようにシールボックスにセットし(図8)、スタンドを用いて20 Lチャンバー内にセットする(図9)。試料負荷率は $2.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ とする(表6参照)。

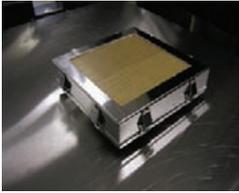


図8 シールボックス
Seal box set.



図9 チャンバーにセット
The sets in chamber.

4.2.3 放散試験

20 L チャンバー内を 28°C 50%R.H., 換気回数0.5回/h に設定し(参照:表6 換気回数), 30分間安定化の後, 放散試験開始となる。図10は放散試験装置庫内の様子である。

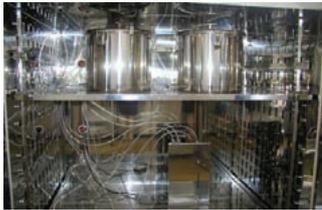


図10 放散試験装置庫内の様子
上段:20 Lチャンバー (2セット試験中) 下段:湿度調節器
Inner view of Emission test instrument.

放散試験は通常7日続けられ, 途中, 1日, 3日及び7日経過時に捕集操作が行われる。(開発初期品 (No.1) は, 7日経過時の放散量が目標値を上回っていたため30日まで試験を続行した。)

4.2.4 捕集操作

VOC捕集に対しては, Tenax TA管と捕集ポンプを用いて3.2リットルを捕集する(図11)。

アルデヒド類捕集に対してはDNPHカートリッジと捕集ポンプを用いて10リットルを捕集する(図12)。

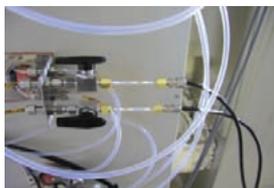


図11 VOC捕集操作 (Tenax TA管)
Sampling operation for VOCs into Tenax TA tube.



図12 アルデヒド捕集操作 (DNPHカートリッジ)
Sampling operation for aldehyde into DNPH Cartridge.

4.2.5 分析・測定

捕集後の Tenax TA 管を加熱脱着-GC/MSに供する。

DNPHカートリッジのアルデヒド誘導体をアセトニトリル抽出し, 抽出液を高速液体クロマトグラフに供する。

4.2.6. 開発初期品 No.1 の放散試験結果

図13は開発初期品No.1の加熱脱着-GC/MS分析によるトータルイオンクロマトグラムを示す。上からブランク測定, 放散試験1日, 7日及び30日経過時の結果を並べた。経過日数とともにVOC検出が低減する様子がうかがえる。リテンションタイム9.2分の顕著な検出はトルエンであった。

表7は開発初期品No.1のVOC及びアルデヒド放散速度結果をまとめたものである。7日経過時において, ホルムアルデヒド及びトルエン以外の3VOCについては開発目標値を達成した。トルエン放散速度は204 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ と目標値(38 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 以下)を大きく上回り, 目標を達成することができなかった。

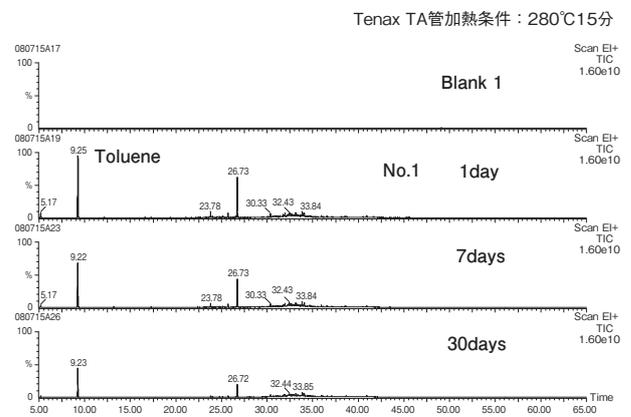


図13 開発初期品No.1の放散試験結果
加熱脱着-GC/MS分析によるトータルイオンクロマトグラム
Total ion chromatograms of emitted VOCs from our prototype No.1, by TD-GC/MS.

表7 開発初期品No.1の放散速度結果

The emission rates of formaldehyde and four VOCs from our prototype No.1.

	開発目標	放散速度 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$				
		JIS A 1901による測定結果				
	☆☆☆☆	1日	3日	7日	24日	30日
ホルムアルデヒド	5以下	1.4	*	1.0	*	*
トルエン	38以下	326	261	204	-	108
キシレン	120以下	0.08	0.06	0.08	-	*
エチルベンゼン	550以下	0.5	0.4	0.4	-	0.1
スチレン	32以下	0.01	0.01	0.01	-	*

*: 定量限界以下, -: 測定せず

4.3 ヘッドスペース法による原材料の簡易 VOC 分析結果

図14は原材料A~Hのヘッドスペース-GC/MS測定の結果である。これにより, 開発初期品 (No.1) のトルエンの原因は原材料Aであることを特定した。また原材料B, Cでは, 室内濃度指針に示された化学物質以外のVOCが検出された。

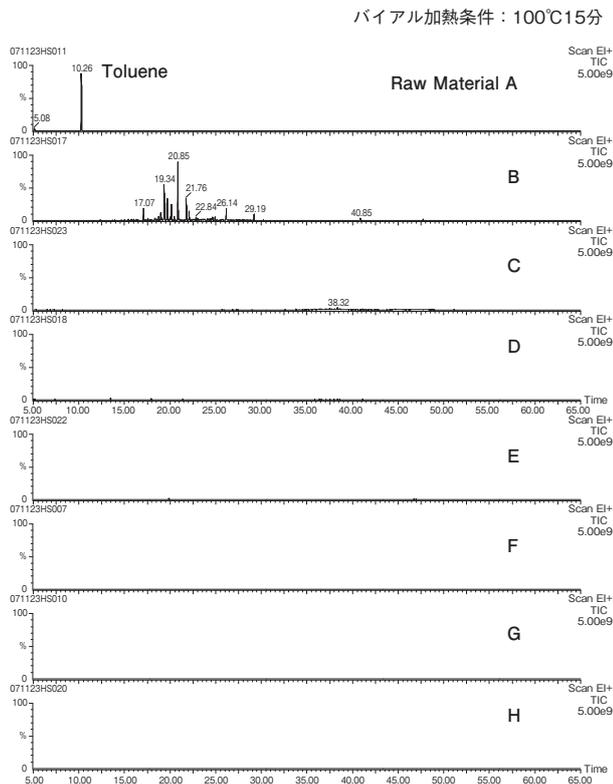


図14 原材料(A～H)のヘッドスペース-GC/MS トータルイオンクロマトグラム
Total ion chromatograms of raw materials of A to H, by HS-GC/MS.

4.4 トルエン対策品 (No.2)

トルエン原因原材料Aの替わりに低トルエン化を検討し選定した原材料を用いて試作したものがトルエン対策品 (No.2) である。図15に放散試験結果(加熱脱着-GC/MSによるトータルイオンクロマトグラム)を示す。また表8に開発目標に対するホルムアルデヒド及びVOC放散速度をまとめた。トルエンを含め開発目標を達成した。

図16にトルエン放散速度の経時減衰の比較を示す。

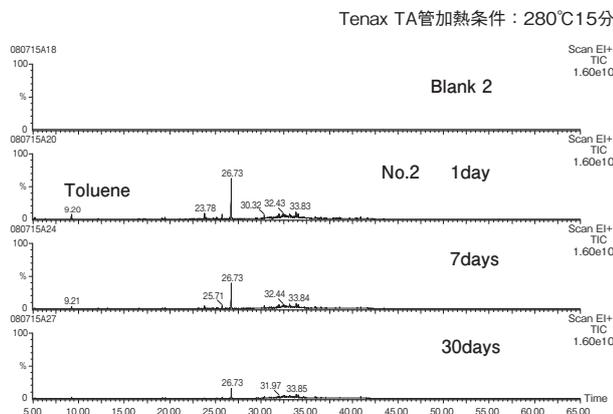


図15 トルエン対策品 (No.2) の放散試験結果
加熱脱着-GC/MS分析によるトータルイオンクロマトグラム
Total ion chromatograms of emitted VOCs from our prototype No.2, by TD-GC/MS.

表8 トルエン対策品 (No.2) の放散速度結果
Emission rate of formaldehyde and four VOCs from our prototype No.2.

	放散速度 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$					
	開発目標	JIS A 1901による測定結果				
	☆☆☆☆	1日	3日	7日	24日	30日
ホルムアルデヒド	5以下	0.84	0.62	0.07	*	*
トルエン	38以下	17.2	10.6	7.8	-	3.0
キシレン	120以下	0.34	0.23	0.21	-	0.08
エチルベンゼン	550以下	0.42	0.31	0.29	-	0.08
スチレン	32以下	0.07	0.01	0.01	-	*

*: 定量限界以下, -: 測定せず

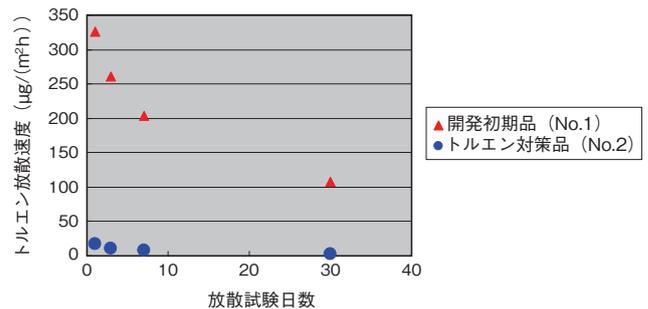


図16 トルエン対策前後のトルエン放散速度の比較
Comparison for emission rates of toluene from our prototype No.1 and No.2.

4.5 建築配管用防火パテ開発の総括

- 1) トルエン対策品 (No.2) について開発目標を達成した。
- 2) 今後、目標に掲げた化学物質以外のVOC低減に向けて、更なる原材料及び製造条件の検討に取り組む。
- 3) 市場化の目標時期は2010年度とする。

5. ワイヤハーネス及びSRC (車室内用部品)

車室内も室内との考えのもと、JAMAは日本国内向け乗用車の車室内VOC及びアルデヒドを厚生労働省発表の室内濃度指針値以下にするとし自主規制を2007年4月より行っている。車室内用部品についてのVOC及びアルデヒド測定方法としてはJASOがサンプリングバッグ法を業界標準法に規定している(表4 JASO M902)。

当社が製造するワイヤハーネスは、電気信号及び電力を伝送するためのケーブル配線束のことであり、「自動車の神経」とも「血管」とも呼ばれる。当社では形成パーツごとにVOC低減に努めてきた。例えばケーブルでは、製品種別のために表面に印字しているリングマークインクの溶剤組成を改良し、また塗工インク量の低減を行った。

自動車メーカーA社規定の方法を例にサンプリングバッグ法による車室内部品のVOC分析手順を紹介する。

10 L容量の樹脂製バッグの一端を切り出し試験片(表面積80 cm²)投入後、切り出し箇所をバッグクリップで密封し、バッグ内空気の脱気と窒素封入を3回繰り返す。窒素ガス4リットルを正確に封入後、65℃ 2時間の密閉加熱試験を行う(図17参

照)。試験後、バッグ内の1リットルを TenaxTA 管に捕集して加熱脱着-GC/MS測定に供する。残りの3リットルをDNPH管に捕集し、アセトニトリル抽出液をHPLC分析に供する。



図17 サンプルバッグ
Sampling bag.

サンプリングバッグ法とは別にB社が規定する密閉チャンバー法による車室内部品のVOC測定手順を紹介する。試料はステアリングロールコネクタ(SRC)を例とする。SRCとはハンドル部分に搭載され、エアバッグに衝突センサの電気信号を送り、エアバッグインフレーター起爆のための電力を伝える回転コネクタである。なお、当社製品は低VOC対応品の取り扱いもあり、世界一のシェアをいただいている。

試料1ユニットを入れた20 Lチャンバー内を湿度50%R.H.の清浄空気で換気後、密閉65℃ 1時間加熱試験を行い、1リットルをTenax TA管に、10リットルをDNPH管に捕集し、それぞれを分析に供する。

6. 放熱部品及び電磁波シールド (電気及び電子機器製品向け)

当社は電気及び電子機器向けの放熱部品(商品名:エフコTMシート)や電磁波シールド材を製造しており、これら部品についても低VOC化を進めている。

VOCによる健康被害を考慮しての低VOC化はもちろんであるが、電気及び電子機器は日常使用のための防水性が考慮された設計になっている場合があり(ジュースをこぼすなど)、また屋外モニターなどでは完全防水型の密閉空間内に部品が納められるため、稼働中の温度上昇による発生ガスが性能や安全性を低下させる可能性があり、これを防ぐ目的もある。

パソコンやTVといった機器に対し、JIS C 9913はVOC及びアルデヒド測定法を規定している。放散試験の温湿度条件は室内を想定し、23℃ 50%R.H.(必要に応じて28℃ 50%R.H.も可)、換気回数は0.5回/hまたは1回/h、試料量は $0.01 < (\text{被測定機の体積} / \text{チャンバー体積}) < 0.25$ と規定されている。

当社放熱部品や電磁波シールド材のVOC及びアルデヒド評価はJISC9903に準拠する場合もあれば、稼働中の温度上昇を想定する場合もある。

7. その他 150リットル容量チャンバーによる分析

比較的大型の製品を測定する場合のために、当社では150リットル容量のステンレスチャンバーを用意している(図18)。これはノートパソコン1台がそのまま入る容量で、例えば通電中の機器からの放散試験が可能なケーブル取り出し口が設置されている。密閉加熱試験も行えるため、ワイヤーハーネス一式の評価に用いることができる。



図18 150リットルステンレスチャンバー
150-liter stainless chamber.

8. VOC及びアルデヒド分析における留意点

当社製品のVOC及びアルデヒド分析を行う中で気づいた留意点を5つ紹介する。

(1) 製品の汚染と保管方法

原材料に含有されないはずのトルエンが検出されることがある。原因を調査してみると、製品への吸着がうかがえるケースがあった。同じ工場内別ラインでトルエンが使われているケースや、保管場所における汚染が疑わしいケースである。

製品は製造直後からVOC放散が開始すると同時に、吸着による汚染の心配がある。製造後、測定までの試料は、アルミ箔に包み遮光してジップ付きポリエチレン袋に入れ、直射日光の当たらない涼しい場所に保管している。

(2) 製造工程上の理由により分析結果に開きが生じる場合

トルエン量がサンプルによって数倍もの開きが出たケースがあった。製造現場の状況を確認してみると、原材料混練物の粘度が製造ライン稼働開始から時間の経過とともに上昇するのを抑える目的でトルエンを加え粘度調整するため、分析データがおかしいわけでないことが分かった。

(3) サンプルバッグ法における注意点

樹脂製のサンプリングバッグはバッグ自体からの放散物質を考慮しなければならない。当社ではテドラーバッグに清浄空気を流しながら加熱する操作を行い、テドラーバッグから放散するN,N-ジメチルアセトアミドとフェノールをあらかじめ低減してから試験を行っている。

(4) アルデヒド分析用アセトニトリルを用いる

DNPH捕集管のアセトニトリル抽出には、アルデヒド分析用アセトニトリルを使用している。環境分析用アセトニトリルが比較的安価のために試したが、アセトアルデヒドのブランク値が高く使用を止めた。

(5) あくまでも簡易VOC分析法としてのヘッドスペース法

ヘッドスペース法は原材料の簡易的で迅速なVOC分析や製造条件の検討の際に有用であるが、定量的判断を絶対的に行うことはほとんど不可能であることを述べておきたい。

ヘッドスペース法は、揮発性成分が試料相(固体または液体)から気相に分配され平衡化(気固平衡または気液平衡)する場合に限り定量が可能なのであって、樹脂ペレットのような原材料については通常平衡化しない。たとえ平衡化した場合でも、原材料と製品とではマトリックスが異なり分配係数も異なる。

9. おわりに

環境と安全に配慮した低 VOC 製品づくりには、適切な原材料や製造条件の選択及び管理が欠かせず、そのための VOC 分析技術の構築を行ってきた。これからも高品質な製品づくりのために分析技術を活用し、また向上させて行きたい。

参考文献

- 1) 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8回~第9回のまとめについて(平成14年2月8日)
- 2) 国土交通省 建築基準法施行令第20条の7(居室を有する建築物の建築材料についてのホルムアルデヒドに関する技術的基準)
- 3) 国土交通省 ホルムアルデヒド放散建築材料の審査方法(平成15年6月26日)
- 4) 文部科学省 学校環境衛生の基準 [教室等の空気](平成16年2月10日)
- 5) 社団法人日本自動車工業会 クルマと環境>車室内VOC低減に対する自主取り組み
- 6) 社団法人電子情報技術産業協会 パソコンに関するVOCガイドライン
- 7) JIS A 1901:2003 建築材料の揮発性有機化合物(VOC),ホルムアルデヒド及びカルボニル化合物放散測定方法-小型チャンバー法
- 8) JIS C 9913:2008 電子機器からの揮発性有機化合物(VOC)及びカルボニル化合物放散測定方法-チャンバー法
- 9) JASO M902 自動車部品-内装材-揮発性有機化合物(VOC)放散測定方法
- 10) 建材からのVOC放散速度基準化研究会(事務局:財団法人建材試験センター) 建材からのVOC放散速度基準(平成20年4月1日制定)
- 11) 財団法人 日本規格協会 JIS使い方シリーズ シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法 解説[JIS A 1901]