

博士論文

部品からの VOC 放散量による車室内 VOC 濃度の予測

Prediction of the VOC concentration in vehicle interiors
on the basis of the emissions from inner components.

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

達 晃一

Koichi Tatsu

2016 年 3 月

目次

第1章	序論	
1.1	研究背景と目的	6
1.2	論文の構成	9
1.3	引用文献	10
第2章	室内空気質の汚染問題と評価手法および予測手法に関する既往の研究	
2.1	健康影響と空気質の指針値	14
2.2	自動車業界における規制動向	23
2.3	室内空気質の評価手法	24
2.4	自動車室内の空気質の評価手法	28
2.5	材料から放散する揮発性有機化合物（VOCs）の評価手法	
2.5.1	チャンバー法	35
2.5.2	サンプリングバッグ法	42
2.5.3	マイクロチャンバー法	43
2.6	車室内 VOC 濃度予測に関する既往研究	44
2.7	まとめ	45
2.8	引用文献	46
第3章	部品の VOC 散量測定に用いるチャンバー条件の検討	
3.1	研究の進め方	50
3.2	実験方法	
3.2.1	車室内 VOC 測定	51
3.2.1.1	対象車両	51
3.2.1.2	車室内 VOC 濃度の実測と予測成分の選定	53
3.2.2	VOC 発生源の部品特定	57
3.2.3	実車測定条件における部品温度と車室内湿度と換気回数の実態把握	
3.2.3.1	温度と湿度	60
3.2.3.2	換気回数	61
3.2.4	部品裏面からの VOC 放散抑制方法の検討	
3.2.4.1	マイクロチャンバーの VOC 回収率評価	61
3.2.4.2	部品表裏面からの放散量測定	65
3.2.4.3	部品裏面からの放散量の抑制方法の検討	65
3.2.5	他部品への VOC 吸着に関する検討	65
3.2.6	VOC 放散速度と測定条件の関係	65

3.2.6.1	VOC 放散速度と温度、湿度の関係	65
3.2.6.2	VOC 放散速度と換気回数	66
3.3	実験結果	
3.3.1	車室内 VOC 濃度の実測と予測成分の選定	66
3.3.2	VOC 発生源の部品特定	72
3.3.3	実車測定条件における部品温度と車室内湿度と換気回数の実態把握	
3.3.3.1	温度と湿度	77
3.3.3.2	換気回数	80
3.3.4	部品裏面からの VOC 放散抑制方法の検討	
3.3.4.1	マイクロチャンバーの VOC 回収率評価	81
3.3.4.2	部品表裏面からの放散量測定	82
3.3.4.3	部品裏面からの放散量の抑制方法の検討	85
3.3.5	他部品への VOC 吸着に関する検討	89
3.3.6	VOC 放散速度と測定条件の関係	
3.3.6.1	VOC 放散速度と温度、湿度の関係	93
3.3.6.2	VOC 放散速度と換気回数	98
3.4	考察	99
3.5	まとめ	101
3.6	引用文献	103
第4章	部品からの VOC 放散量による車室内 VOC 濃度予測	
4.1	予測法方論上の課題の整理	106
4.2	実験方法	
4.2.1	車室内 VOC 濃度予測	107
4.2.2	断熱加工における部品温度からの車室内 VOC 濃度予測	
4.2.2.1	車室内 VOC の低減対策	111
4.2.2.2	断熱加工を施した車両の部品温度	111
4.2.2.3	部品温度からの車室内 VOC 濃度予測	112
4.3	結果	
4.3.1	車室内 VOC 濃度予測	114
4.3.2	部品温度からの車室内 VOC 濃度予測	118
4.4	考察	119
4.5	まとめ	120
4.6	引用文献	120

第5章 総括	
5.1 本研究の結論	122
5.2 今後の課題	125

第 1 章 序論

第1章 序論

1.1 研究背景と目的

1900年代後半以降、住宅において新建材などの多用により、化学物質が原因とされるシックハウス症候群などの健康被害の発生が指摘された^{1,2)}。これを機に当時の厚生労働省はシックハウス症候群への対策に乗り出した。一方、自動車室内の化学物質濃度を測定した論文においても、住宅と同様に化学物質が検出されたとの報告もある^{3,4)}。自動車室内は一般住宅と比較すると、室内容積が小さいこと、室内温度が高いことなどが挙げられ、住宅よりも化学物質が放散し易い環境条件にある。

車室内のVOCに関する研究は、1990年代頃から欧州で取り組まれており、車室内VOCおよびSemi-Volatile Organic Compounds(SVOC)の実測結果が報告⁵⁾されている。夏場の温度が高くなるケースでは車室内の部品温度は70℃に達し、アルデヒドやトルエンだけでなく沸点の高いSVOC成分も検出されている⁶⁾。また、Total VOC(TVOC)については4940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が検出されたとの報告⁷⁾もある。

車室内VOCの研究が先行しているドイツでは自動車メーカーにより、車室内VOCの測定法が確立⁵⁾されている。この方法では常温および高温条件下に放置された2ケースを想定して駐車状態における車室内VOCを測定する手法である。車室内VOC濃度が均一になるように攪拌装置と空気を捕集するための装置を車内に設置するため、この装置を挿入する窓はガラスを全開にしており、ここを密閉するためにアルミ箔で覆うため日射が遮蔽されることになる。この状態で評価すると、実際に屋外に駐車している車両の熱負荷とは異なり過小評価になる可能性もある。また、日射ランプはフロントガラスから照射する方式をとっており、天井からの照射がないために天井材等から放散するVOCも実態とは異なるなどの課題が残されている。一方、California Air Resources Board (CARB) や Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization(CSIRO)の車室内の実測方法^{8,9)}は、走行しながら測定する手法となっている。データ収集用のパソコンや捕集ポンプ、ビデオカメラなどの計測機器を車室内に設置して計測するため、車室内から放散するVOCのみだけでなく、これら機器から放散するVOCの影響もあり、車室内から放散するVOCを評価する方法として適さない。

日本では、厚生労働省がホルムアルデヒドをはじめとする13物質の室内濃度指針値を策定した。この指針値の対象室内として車両も含まれるとした報告¹⁰⁾を受けて、日本自動車工業会はタスクチームを編成し、欧州の評価法の課題にも対応した国内における車室内VOC測定法の確立を目的として車両の使われ方や、車室内の温度条件などの検討を開始した。2005年には日本自動車工業会が2007年以降の乗用車および2008年以降のトラック・バスについて車室内のVOCの自主規制を実施することを発表し¹¹⁾、乗用車については2007年度発売の新型車から、トラック・バス等商用車については2008年度発売の新型車から、厚生労働省の室内濃度に対する指針値指定9物質の指針値を満足させるとしている。また、

それ以降も各社さらに室内濃度低減に努めるとしている。

自主規制対象となっているのはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカン、フタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の9成分である。パラジクロロベンゼン(*p*-DCB)、ダイアジノン、クロルピリホス、フェノブカルブは住宅特有の物質であり、車の部品には使用していないので捕集・分析しないとしている。

この自主規制の発表後、車室内 VOC 濃度の低減対策として、VOC 発生源となっているボディシーラーや内装用塗料、内装用表皮からの VOC 放散量削減対策¹²⁾や、活性炭などによる吸着剤を用いた後処理対策などが各自動車メーカー^{13,14)}で実施されており、我々の実車の実測結果などから、車室内 VOC 濃度は着実に低減していることがわかっている。日本自動車工業会の報告では、このような対策の結果、車室内のトルエン濃度は 1/3 から 1/15 に低減したとしている¹⁵⁾。

車室内を構成する部品から放散する VOCs 量を把握するためには、部品、材料を迅速に評価できるスクリーニング法が必要とされている。このスクリーニング法として、サンプリングバッグを用いた評価手法（以下バッグ法と呼ぶ）が用いられている。このバッグ法の規格化を検討するために、2006年に自動車メーカーおよび部品材料メーカーを主体とする分科会が発足し、翌2007年4月に自動車技術会規格 JASO M902「自動車部品の VOC 放散測定法」¹⁶⁾が規格化された。また、車室内 VOC の測定法として JASO Z125「自動車一車室内の揮発性有機化合物測定法」¹⁷⁾が規格化された。実際の車室内 VOC 低減の対策では、JASO M902 で示されたサンプリングバッグ法などで測定し発生源を特定して、溶剤の変更や、代替成分¹⁸⁾への切り替え、工法の変更¹⁹⁾などにより部品の VOC 低減対策を実施する。その後、試作車両が完成したら JASO Z125 に従って車室内の VOC 測定を行ってその低減効果を確認するという流れとなっている。設計初期段階における部品の仕様決定が重要であるが、この方法では、試作車両が完成しないとその低減効果を確認することができないため、低減効果の検証までに時間を要するだけでなく、期待される効果が得られない場合の対応が困難である。近年の車両開発においては、デザインが決まってから設計を経て試作・評価となるが、その後の量産までの時間が短縮されており、試作車両完成時には車室内 VOC 濃度も指針値を満足しないと対応が益々困難な状況である。従って、部品からの VOC 放散速度を用いて直接車室内 VOC 濃度を予測する手法の開発が必要とされている。同様の研究は、同様の研究は、古賀ら²⁰⁾が、チャンバー法で換気をゼロとした密閉系で測定することが自動車部材の評価方法としてより適切としているが、実車を用いた検証までは行われてはいない。

本研究では、部品からの放散速度測定値から直接、車室内 VOC 濃度を予測する方法を確立することを目的とした。さらに予め窓面積や断熱性能を変えて車室内部品温度等を下げることができれば VOC 低減をさらに効率よく進めることができる。そのため断熱効果が加わった場合の車室内濃度予測も行う。

具体的な研究の進め方としては、研究対象車両を選定し、車室内 VOC の測定から、予測対象とする VOC 成分を選定した。次に予測対象成分の発生源となる部品の特定を行った。JASO 測定条件下で車室内の特定した部品温度と湿度および換気量の実態把握と、特定した部品を用いたチャンバー測定条件の検討結果から、チャンバーの測定条件を決定した。次に、チャンバーで部品個々に VOC 放散速度を測定し、放散速度を合算することで車室内 VOC 濃度を予測した。ここで、VOC の指針値濃度は気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) として標記されているが、気中濃度は評価するときの容積や換気回数で大きく変化する。部品測定では、任意の容積のチャンバーを用いて VOC の放散速度を測定し、この値から車室内 VOC 濃度を推測する。つまり、部品から VOC 放散速度は、測定した部品から放散した VOC 量の全量を表すことのできる放散速度 ($\mu\text{g}/\text{h}$) を測定し、予測しようとする車両の換気量で除して気中濃度を算出することとした。

更には、VOC 低減対策として車両側に断熱加工を実施した場合の車室内 VOC 濃度の予測を、特定した部品の VOC 放散量と温度の直線近似式を導出して、断熱加工した場合の特定部品温度の実測値から濃度予測をおこなった。

1.2 論文の構成

本論文は以下のように構成されている。

- 第1章 本研究の背景および目的について述べる。また本研究の構成について説明を行う。
- 第2章 住宅の新建材の多用と住宅の高気密化に伴って問題視されたシックハウス症候群が発端となり、室内空気質の測定法および実態調査に関する研究が国内外で実施された。その結果、多くの基礎データが集まり、測定手法の確立や VOC のガイドラインなどが制定されるようになった。自動車業界においても同様の取り組みが実施され、住宅同様に VOC の低減対策が行われることとなった。この章では、これら空気質に関する動向および指針について調査した結果や部品および材料から放散する VOC の一般的な評価方法および自動車室内の空気質に関する既往研究について報告する。
- 第3章 本研究で選定した車両の車室内 VOC の実測結果から、予測すべき対象成分を選定した。また、予測対象成分の発生源となっている部品を、サンプリングバッグ法と実車評価より特定を行った。次に、車室内 VOC の測定法である JASO Z125 では、車室内の運転席口元温度しか規定が無いため、特定した部品の温度や湿度、換気回数が把握できていない。そこで、JASO Z125 条件下における車室内部品の温度や湿度、車両の換気回数の実態把握をおこなった。そして、部品から放散する VOC の放散速度に与える測定条件（温度、湿度、換気回数）の影響と、部品から放散した VOC の他部品への吸着量の評価をおこなった。更には、部品の表裏面からの放散量の評価結果から、裏面からの放散を抑制すべき部品がある場合には、実車の放散速度と同一となるように裏面からの放散速度を抑制する方法を検討した。実態把握とこれらの結果から、部品の放散速度測定のためのチャンバー測定条件を決定した。
- 第4章 本章では、これまで検討した結果を基に、部品の VOC 放散速度を部品個々に測定した値から JASO Z125 条件下の車室内 VOC 濃度の予測をおこなった。また、車室内 VOC 濃度の低減対策の方法の一つとして、窓面積や断熱性能を向上させて、車室内部品温度等を下げることができれば VOC 低減をさらに効率よく進めることができる。そこで、車両に断熱加工を施したときの部品温度から、車室内 VOC 濃度の予測を行った。
- 第5章 全体のまとめを行い、本研究の成果について総括を行う。

1.3 引用文献

- 1)吉田弥明, 滝欽二, 山田雅章, 樋田淳平: 2002 年に新築された住宅の室内空気質と内装仕様, 日本臨床環境医学会誌, Vol.14, No.1, pp.53-60 (2005)
- 2)松本麻里, 吉野博, 鈴木憲高, 飯田望, 池田耕一, 野崎淳夫, 角田和彦, 北条祥子, 石川哲: シックハウスにおける室内空気質と居住者の健康状況に関する調査研究 (その 8 シックハウス事例の長期追跡調査), 日本建築学会学術講演梗概集. D-2, pp.903-904 (2003)
- 3)吉田俊明, 松永一朗: 乗用車内における空气中揮発性有機化合物濃度の推移 (その 2), 室内環境学会誌, VOL.5, No.2, pp.56-59 (2002)
- 4)鶴賀文子, 小野村恵子, 張替勝美, 中山明美, 佐々木左宇介: 車室内 VOC 測定法に関する研究, 自動車技術会学術講演前刷集, No.116-04, pp.13-16 (2004)
- 5)Tunga Salthammer, Erik Uhde, Wensing M. : Standard test methods for the determination of VOC and SVOC in automobile interiors', in Organic indoor Air Pollutants, pp147-161(1999)
- 6)Otmar Geiss, Tirendi S, Barrero-Moreno J, Kotzias D. : Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars, Environment International, Volume 35, 8, pp1188-1198 (2009)
- 7)Ke-wei YOU, Y GE, HU Bin, Z NING, S ZHAO : Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions, Journal of Environmental Sciences, 19, 10, pp1208-1213 (2007)
- 8)Andrea Hricko, Frumkin, H.; Geller, R.; Rubin, I. : Outdoor Air Pollution: An Issue for Schools, Safe and Healthy School Environments, pp1-28 (2006)
- 9)Stephen K. M Cheng : VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC) IN NEW CAR INTERIORS, 15th International Clean Air & Environment Conference, pp26-30 (2000)
- 10)厚生労働省医薬局審査管理課 : 化学物質安全対策室シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書一第 3 回中間報告書 (2000)
- 11)JAMA レポート No98:車室内 VOC (揮発性有機化合物) 低減に対する自主取り組み (2005)
- 12)青木修, 大山真, 西野俊哉, 山田哲史, 細谷静男, 斎田吉孝: 車室内 VOC 低減技術の開発, 自動車技術会学術講演会前刷集, 121-07, pp27-30 (2007)
- 13) Honda Motor Co., Ltd : Environmental Annual Report (2009)
- 14)Alessandro T, Oda T : Volatile Organic Compound (VOC) Reduction within the Interior Cabin, SAE Int. J. Mater. Manf (2009)
- 15)日本自動車工業会 : 車室内 VOC の低減に対する自工会自主取り組みについて, 厚労省シックハウス検討会資料 2 (2012)
- 16) JASO M902 : 自動車部品一内装材一揮発性有機化合物 ; (VOC) 放散測定方法, 2007
- 17) JASO Z125 : 自動車-車室内の揮発性有機化合物濃度測定方法, 2009
- 18)長谷川清, 谷口正将 : 低 VOC ドアホールシール用シーラ材の開発, Honda R&D Technical Review, 18, 1, pp172-176 (2006)

- 19)長島洋明, 高橋修司, 深見優之助, 植林久茂 : シルバーメタリック色樹脂部品の無塗装化による車室内 VOC 削減, 自動車技術 63, 4, p35-38 (2009)
- 20)古賀 賢一, 浦川 稔寛, 堂ノ脇 靖巳, 泊 有佐, 田村 貞明 : 福岡県工業技術センター研究報告 No. 19, pp69-72 (2009)

第2章 室内空気質の汚染問題と評価手法および予測手法に関する既往の研究

第2章 室内空気質の汚染問題と評価手法および予測手法に関する既往の研究

2.1 健康影響と空気質の指針値

国内においては、住宅におけるシックハウス問題が1996年5月に国会で審議され室内空気汚染に関する調査研究が盛んに行われるようになった。平成14年に公表された内容では、現状の研究では指針値が策定された物質と体調不良との間に明確な対応関係は証明されておらず、今後の研究、調査が必要とされるが、これらが明確になる前であっても、現時点で入手可能な毒性に係わる知見からこれらの物質の指針値を定め、指針値を満足するような建材等の使用、住宅や建物の提供並びにそのような住まい方を普及啓発することで、多くの人たちが健康悪化を来たさないようにすることができるはずとしている。なお、指針値は、今後集積される新たな知見や、それらに基づく国際的な評価作業の進捗に伴い、将来必要があれば変更され得るとしている。また、指針値の適用範囲については、特殊な発生源がない限り全ての室内空間が対象となっており、自動車などもこれに含まれている。しかし、シックハウス症候群と呼ばれる病態で苦しんでいる方の中には、空気中の微量の物質に過敏に反応してしまうことがあると報告されているように、この指針値を満たしている室内空気質であれば絶対に安全であるとは言えない場合もあるのが実情である。平成14年1月22日発表の内容¹⁾では、Table 2-1のように規定されている。Table 2-2²⁾に「継続して検討が必要な揮発性有機化合物（VOC）の室内濃度指針値 厚生労働省」、Table 2-3³⁾にWHOによる空気質に関するガイドライン、Table 2-4⁴⁾に「発がん性をベースとしたWHOの空気質ガイドライン」、Table 2-5⁵⁾に「先進工業国における主要な空気汚染物質と汚染源」を示す。発がん性をベースとしているガイドラインより、 $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度に一生涯暴露すると百万人のうち1.5人から9人は発がんすることになる。一方、国内のアセトアルデヒドの指針値は $48\mu\text{g}/\text{m}^3$ となっているので、発がん性の観点から更に発がん性のリスクは高くなる。また、汚染源を見ても人工物から放散するものや植物、生物から放散するものもあり様々な汚染源についてリスク評価を行うことが重要となる。

2000年4月に国土交通省が「住宅の品質確保の促進に関する法律」にホルムアルデヒド対策と換気対策を設定した。その後、2001年8月には住宅性能表示制度に室内空気中の化学物質の濃度等が追加され、測定対象物質としてホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンが指定された。総揮発性有機化合物（TVOC）は、VOC個別の低減では、室内空気質の汚染低減には不十分であるため、VOC総量の低減を目的としてガイドラインにリストアップされている。しかし、TVOCと健康影響を明確にするのは困難であるため、実際の住宅室内において達成可能な値を暫定目標値として提示している。また、TVOCの定義は、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）により分析されたn-ヘキサン（C6）からn-ヘキサデカン（C16）までの範囲で検出されたピークの総和のトルエン換算値としている⁶⁾。Table 2-6にVOC分類別のガイドライン⁷⁾を示す。これでは、個々の化学物質の濃度は、属する化学物質類の濃度の50%を超えないこと。またTVOCの濃度の10%を超えないこととなっている。Table 2-7に各機関のTVOCのガイドライン⁵⁾を示すが、いず

れのガイドラインも $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の値が採用されている。

文部科学省では、学校における教室等の健全な室内環境の維持・改善を図るため、2002年に「学校環境衛生の基準」⁸⁾の一部改訂を行った。この改訂により、教室等の空気環境の検査項目にホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンの濃度が追加された。また、新たにコンピュータ等学校用備品の搬入時に厚生労働省が定めた室内濃度指針値を超えないことを確認するよう義務付けた。この基準は2004年に改正され、エチルベンゼンおよびスチレンが追加され現在は6物質が規制の対象となっている。これを受けて、社団法人電子情報技術産業協会（JEITA）は、パソコンから放散するVOCsの測定法およびガイドライン⁹⁾を2005年9月に策定した。

Table 2-1 Guidelines for VOCs¹⁾

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)]	設定日
アセトアルデヒド	ラットの経気道暴露における鼻腔嗅覚上皮への影響	48 (0.03)	2002.1.22
フェノブカルブ	ラットの経口暴露におけるコリンエステラーゼ活性などへの影響	33 (3.8)	2002.1.22
ホルムアルデヒド	ヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激	100 (0.08)	1997.6.13
トルエン	ヒト吸入暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響	260 (0.07)	2000.6.26
キシレン	妊娠ラット吸入暴露における出生児の中枢神経系発達への影響	870 (0.20)	2000.6.26
パラジクロロベンゼン	ビーグル犬経口暴露における肝臓及び腎臓等への影響	240 (0.04)	2000.6.26
エチルベンゼン	マウス及びラット吸入暴露における肝臓及び腎臓への影響	3800 (0.88)	2000.12.15
スチレン	ラット吸入暴露における脳や肝臓への影響	220 (0.05)	2000.12.15
クロルピリホス	母ラット経口暴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 (0.07) 但し小児の場合は 0.1 (0.007)	2000.12.15
フタル酸ジ-n-ブチル	母ラット経口暴露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	220 (0.02)	2000.12.15
テトラデカン	C8-C16 混合物のラット経口暴露における肝臓への影響	330 (0.04)	2001.7.5
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ラット経口暴露における精巣への病理組織学的影響	120 (7.6)	2001.7.5
ダイアジノン	ラット吸入暴露における血漿及び赤血球コリンエステラーゼ活性への影響	0.29 (0.02)	2001.7.5
総揮発性有機化合物量(TVOC)	国内の室内 VOC 実態調査の結果から、合理的に達成可能な限り低い範囲で決定	暫定目標値 400	2000.12.15

Table 2-2 VOC's guideline for continue to investigate¹⁾

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)]	設定日
ノナナール	C8-C12 混合物のラット経口暴露における毒性学的影響	41 (7.0) *情報量が乏しいことから暫定値	2001.7.5
C8-C16 脂肪族飽和炭化水素	検討継続		
C8-C12 脂肪族飽和アルデヒド	検討継続		

Table 2-3 VOCs guideline of WHO³⁾

分類	化学物質	世界レベルでの大気中の年間濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ガイドライン値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均曝露時間
大気汚染物質	一酸化炭素(CO)	500-7,000	100,000	15 分
			60,000	30 分
			30,000	1 時間
			10,000	8 時間
	オゾン	10-100	120	8 時間
	窒素酸化物(NOx)	10-150	200	1 時間
			40	1 年間
	二酸化硫黄(SO ₂)	5-400	500	10 分
			125	24 時間
			50	1 年間
浮遊粒子状物質 (SPM)	—	現在ガイドライン設定できず。		
鉛	0.01-2	0.5	1 年間	
有機汚染物質	ホルムアルデヒド	0.001-0.02	100	30 分
	エチルベンゼン	1-100	22,000	1 年間
	スチレン	1-20	260	1 週間
			7	30 分
	トルエン	5-150	260	1 週間
			1,000	30 分
	キシレン	1-100	4,800	24 時間
			870	1 年間
	アクロレイン	0.5-12.5	50	30 分
	アクリル酸	—	54	1 年間
	テトラクロロエチレン	1-5	250	24 時間
			8,000	30 分
	ジクロロメタン	5 以下	3,000	24 時間
	二硫化炭素	10-1,500	100	24 時間
			20	30 分
フッ化物	0.5-3	1	1 年間	
硫化水素	0.15	150	24 時間	
		7	30 分	
重金属	カドミウム(Cd)	0.0001-0.02	0.005	1 年間
	マンガン(Mn)	0.01-0.07	0.15	1 年間
	無機水銀	0.002-0.01	1	1 年間
	バナジウム(V)	0.05-0.2	1	24 時間
その他	ディーゼル排気ガス	1.0-10.0	5.6	1

Table 2-4 WHO's guideline based on carcinogenicity⁴⁾

UR 値：一生涯曝露した場合の発がんリスクを示す。

例) ベンゼン：1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度で一生涯曝露すると、百万人のうち 4.4- 7.5 人発がんする。

ヒ素：1 ng/m^3 の濃度で一生涯曝露すると、百万人のうち 1.5 人発がんする。

分類	化学物質	世界レベルでの大気中の年間濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	UR 値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IARC 発癌性分類
有機汚染物質	アセトアルデヒド	5	$(1.5-9) \times 10^{-7}$	2B
	アクリロニトリル	0.01-10	2×10^{-3}	1
	ベンゼン	5-20	$(4.4-7.5) \times 10^{-6}$	1
	ベンゾ-a-ピレン	—	8.7×10^{-2}	1
	ビス(クロロメチル)エーテル	—	8.3×10^{-3}	1
	クロロホルム	0.3-10	4.2×10^{-7}	2B
	1,2-ジクロロエタン	0.07-4	$(0.5-2.8) \times 10^{-6}$	2B
	多環芳香族炭化水素 PAHs (BaP: ベンゾ-a-ピレン)	0.001-0.01	8.7×10^{-2}	1
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.1-0.7	$(0.6-3.0) \times 10^{-6}$	3
	トリクロロエチレン	1-10	4.3×10^{-7}	2A
塩化ビニル	0.1-10	1×10^{-6}	1	
重金属	ヒ素(As)	0.001-0.03	1.5×10^{-3}	1
	クロム(Cr)	0.005-0.2	$(1.1-13) \times 10^{-2}$	1
	ニッケル(Ni)	1-180	3.8×10^{-4}	1
その他	ディーゼル排気ガス	1-10	$(1.6-7.1) \times 10^{-5}$	2A
	間接喫煙 (ETS)	1-10	10^{-3}	—

*間接喫煙 (ETS：喫煙者が吐き出した「呼出煙」や、たばこの先の燃焼部から発生する「副流煙」を吸い込む。)

*IARC(WHOの国際がん研究機関)の発癌性分類

1: ヒトに対して発癌性を示す

2A: ヒトに対しておそらく発癌性を示す

2B: ヒトに対して発癌性を示す可能性がある

3: ヒトに対する発癌性について分類できない

Table 2-5 Indoor air pollution source⁵⁾

場所	主要な空気汚染物質	汚染源
大気	二酸化硫黄(SO ₂)、浮遊粒子状物質(SPM)	燃料燃焼、製錬所
	オゾン	光化学反応
	花粉	森林、草木、雑草、植物
	鉛(Pb)、マンガン(Mn)	自動車
	鉛(Pb)、カドミウム(Cd)	産業排出物
	VOC, PAH	石油系溶剤、燃料の揮発
大気 及び 室内	窒素酸化物(NO _x)、一酸化炭素(CO)	燃料燃焼
	二酸化炭素(CO ₂)	燃料燃焼、新陳代謝活動
	浮遊粒子状物質(SPM)	間接喫煙(ETS)、再浮遊物、揮発物や燃焼物が凝縮
	水蒸気	生物活動、燃焼、蒸発
	揮発性有機化合物(VOC)	揮発、燃料燃焼、塗料、新陳代謝活動、農薬、殺虫剤、殺菌剤
	孢子	細菌、カビ
室内	ラドン	土壌、建築材料、水
	ホルムアルデヒド	断熱材、家具、間接喫煙(ETS)
	アスベスト	難燃材、不燃材、断熱材
	アンモニア(NH ₃)	クリーニング用品、新陳代謝活動
	多環芳香族炭化水素(PAH)、ヒ素、ニコチン、アクロレイン	間接喫煙 (ETS)
	揮発性有機化合物(VOC)	接着剤、溶剤、調理、化粧品
	水銀	殺菌剤、塗料、水銀含有製品の破損
	煙霧質	家庭用品、ハウスダスト
	アレルゲン	ハウスダスト、動物のふけ、有機体への感染

Table 2-6 VOC's guideline(Seifert B)⁷⁾

VOC 分類	濃度(mg/m ³)	μg/m ³
アルカン	0.1	100
芳香族炭化水素	0.05	50
テルペン	0.03	30
ハローカーボン	0.03	30
エステル	0.02	20
アルデヒド、ケトン	0.02	20
その他	0.05	50
TVOC	0.3	300

Table 2-7 TVOC's guideline⁵⁾

機関	対象	ガイドライン (mg/m ³)	μg/m ³
北欧建築物規制協会	一般住宅	0.4	400
〃	オフィス	1.3	1300
〃	学校	0.3	300
スカンジナビア HVA 協会	一般住居	0.2(目標値)	200
		0.5	500
オーストラリア	一般住居	0.5	500

Table 2-8 に VOCs および SVOCs の定義¹⁰⁾を示す。WHO の定義によると、SVOC は n-テトラデカンから n-ヘキサコサンまでであるが、JISA1904 原案委員会より報告された SVOC 範囲は、n-トリデカンから n-ヘキサコサンまでとしている。

Table 2-8 The classification of VOC (WHO)¹⁰⁾

名称 (略称)	沸点範囲	代表的な化合物
高揮発性有機化合物 (VVOC) Very Volatile Organic Compounds	~50-100°C	メタン (-161°C)、ホルムアルデヒド (-21°C)、メチルメルカプタン (6°C)、アセトアルデヒド (20°C)、ジクロロメタン (40°C)
揮発性有機化合物 (VOC) Volatile Organic Compounds	50-100°C ~240-260°C	酢酸エチル (77°C)、エタノール (78°C)、ベンゼン (80°C)、メチルエチルケトン (80°C)、トルエン (110°C)、トリクロロエタン (113°C)、キシレン (140°C)、リモネン (178°C)、L ニコチン (247°C)
準揮発性有機化合物 (SVOC) Semivolatile Organic Compounds	240-260°C ~380-400°C	クロルピリホス (290°C)、フタル酸ジ-n-ブチル (340°C)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (390°C)
粒子状有機化合物 (POM) Particulate Organic Matter	400°C~	PCB、ベンゾピレン

2.2 自動車業界における規制動向

自動車業界における規制（自主規制を含む）は、2004年に公表されたJAMAの指針値が世界初となる。この後、2010年に韓国から指針値¹¹⁾が公表された。また中国からも指針¹²⁾が公表され、2016年に規制になる予定である。一方、研究が先行している欧州では、健康に関わる自動車の性能の一つとして競争力にもなっており、指針値は各メーカーで独自に設定しているため。国による規制等はない。韓国および中国における指針値設定の根拠は、政府による調査が実施され、新車車両の現状を把握した上で達成可能な値を設定したとしている。このように国ごとに指針値が異なるため、2015年に開催されたThe UNECE World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations (WP.29)において車室内VOCの指針値のハーモナイズが提案されている。

Table 2-9 VOC guideline in cabin

Substance	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Korea	China	JAMA
Formaldehyde	250	100	100
Benzene	30	110	-
Toluene	1,000	1,100	260
Ethyl Benzene	1,600	1,500	3800
Xylene	870	1,500	870
Styrene	300	260	220
Acetaldehyde	-	50	48
Acrolein	-	50	-
<i>p</i> -DCB	-	-	240
DBP	-	-	220
DEHP	-	-	120

2.3 室内空気質の評価手法

室内空気質（VOC、SVOC）の評価手法には用途により様々な手法がある。分析方法および捕集方法はISOで詳細に規定されている。Table 2-9にこれら規格を示す。国内における規格はTable 2-10に示す。近年、最も多く用いられている手法は、捕集剤に測定対象となる空気を捕集した後、この捕集した空気を加熱脱着-GC/MSで定量評価する手法である。この加熱脱着-GC/MSの利点は、環境汚染の原因となる溶媒抽出作業を必要とせず、VOCからSVOCまで一斉に定量評価できる点である。一方、欠点は分析により捕集したサンプルを全て使ってしまうため、再分析ができないことである。加熱脱着-GC/MSの原理をFig.2-1に示す。

Table 2-9 Measuring method of ISO

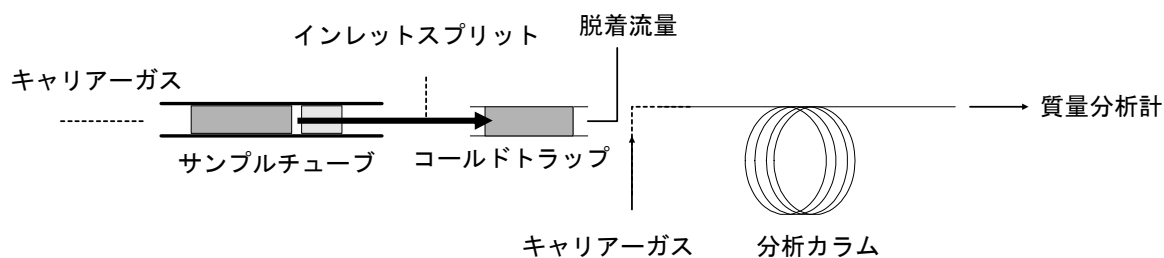
規格番号	規格表題
ISO16000-1 2004	Indoor air -- Part 1: General aspects of sampling strategy
ISO16000-2 2004	Indoor air -- Part 2: Sampling strategy for formaldehyde
ISO16000-3-2001	Indoor air -- Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds -- Active sampling method
ISO16000-4-2004	Indoor air -- Part 4: Determination of formaldehyde -- Diffusive sampling method
ISO/DIS16000-5	Indoor air -- Part 5: Measurement strategy for volatile organic compounds (VOCs)
ISO16000-6-2004	Indoor air -- Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID.
ISO16017-1-2000	Indoor, ambient and workplace air -- Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -- Part 1: Pumped sampling.
ISO16017-2-2003	Indoor, ambient and workplace air -- Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -- Part 2: Diffusive sampling

実際の室内空気の捕集は、捕集ポンプで捕集するアクティブ法（ISO16000-6-2004, ISO16017-1-2000）と物質の放散を利用して吸着剤に捕集するパッシブ法（ISO16017-2-2003）がある。アクティブ法は、希薄な濃度空間を測定する際に、短時間に大容量の捕集が可能である。一方、パッシブ法は長時間の平均濃度の評価や、ポンプ捕集ができない場所の評価に優れている。

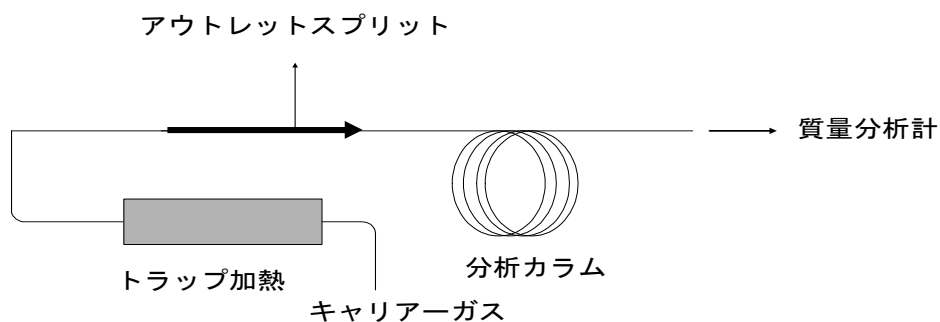
Table 2-10 Measuring method of JIS

規格番号	規格表題
JIS-A1960 (ISO16000-1)	室内空気のサンプリング通則
JIS-A1961 (ISO16000-2)	室内空気中の Formaldehyde のサンプリング方法
JIS-A1962 (ISO16000-3)	室内空気中の Formaldehyde 及び他の carbonyl 化合物の定量 － Pump sampling
JIS-A1963 (ISO16000-4)	室内空気中の Formaldehyde 及び他の carbonyl 化合物の定量 － Passive sampling
JIS-A1964 (ISO16000-5)	室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の測定方法通則
JIS-A1966 (ISO16017-1)	室内空気中の吸着管/加熱脱離/キャピラリーガスクロマトグラフ法による揮発性有機化合物(VOC)のサンプリング及び分析 － pump sampling
JIS-A1967 (ISO16017-2)	室内空気の吸着管/加熱脱離/キャピラリーガスクロマトグラフ法による揮発性有機化合物のサンプリング及び分析 － passive sampling
JIS-A1968	室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析 － pump sampling
JIS-A1969	室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析 － passive sampling

室内空気の捕集に使われる捕集剤を Table 2-11 に示す¹³⁾。Tenax TA は、耐熱性樹脂であり空気中の水分の影響も受けにくいいため VOC や SVOC の捕集に適しており、本研究でも Tenax TA を主に使用した。



サンプルチューブに捕集された成分を加熱脱離して、コールドトラップにより濃縮する。このサンプルの移送の際は、分析に適正となる量を導入するために、希釈して導入する（スプリットモード）。まれに全量を導入することもある（スプリットレスモード）。



濃縮された成分を再度加熱脱離して、GC の分析カラムに導入する。その後、質量分析計により定性定量を行う。

Fig.2-1 Principle of thermal desorption GC

Table 2-11 Principle of sampling agent¹³⁾

捕集剤	特 徴
Tenax TA	2,6-diphenyl-p-phenylene oxide 構造の耐熱性樹脂。揮発性物質や半揮発性物質の捕集に適しており、水やアルコールに対して親和性が小さいため、空気中での影響をうけにくい捕集剤である。室内空気質の評価で一般的に使用されている。極めて揮発性の高い物質は捕集できないため、カーボン系の捕集剤と組み合わせて使用する。最高使用温度は350°C だが、最高使用温度付近での加熱を繰り返すと、ゴーストが出ることもある。
Tenax GR	Tenax GR は Tenax TA に 23% グラファイトカーボンを含浸させた混合充填剤。TA の特性を保持したまま高揮発性物質に対する 破過容量の小ささを補った捕集剤。
Carbotrap (Supelco)	Carbotrap は表面積 100m ² /g のグラファイトカーボンブラックで大気中の C5~C8 化合物の捕集に適している。高温下で製造されているため、熱安定性が高く、加熱脱着によるブリーディングの心配がない。粒子径も大きいため (20/40 メッシュ) サンプリング時の抵抗も小さく脱離時の背圧も高くない特徴を持っている。
Carboxen 1000 (Supelco)	カーボンモレキュラシーブ型の吸着剤で、疎水性が非常に高く高温条件下でも正確なサンプリングが可能。この捕集剤は表面積が大きく、細孔径が塩化ビニルのような非常に揮発性の高い物質に最適化されているため、分子サイズの小さな化合物を効率よく捕集できる。
Carbsieve S-III (Supelco)	球状カーボンモレキュラシーブ型の吸着剤で、表面積が約 820m ² /g と大きく、細孔径は 15~40Å。大気中のクロロメタンなどの低分子量の物質の捕集に最適。

2.4 自動車室内の空気質の評価手法

住宅の空気質が問題視され、住宅よりも温熱負荷の高い自動車室内の空気質評価手法も各国で検討が進められている。欧州では車室内空気質の研究が早くから行われており、TÜV NORD（ドイツ検査技術協会）において車室内空気質の測定手法¹⁴⁾が決められており、測定受託を行っている。自動車空気質の測定に関する規格を Table 2-12 に示す。表中に JIS 規格を記載しているが、自動車の空気質測定にも利用できる規格であることから記載した。

室内の測定法は現在、4 つほど規格が定められている。日本国内でも 2009 年 1 月に「自動車一車室内の揮発性有機化合物(VOC)測定法」¹⁵⁾として JASO Z125 が発行された。JASO Z125 による実車測定の様子を Fig.2-2 に示す。また、TÜV による実車測定の様子を Fig.2-3、2-4 に示す。現在、TC146 および TC22 のメンバーにより、VOC のみならず換気やにおいなどの測定法も検討が行われている。

Table 2-12 Standard for air quality of cabin

テストピース	部品・ASSY	車室内
VDA275 ドイツ自動車工業会規格 アルデヒドの定量分析法	VDA276 チャンバー法	FAT AK26 ドイツ検査技術協会規格
VDA277 ヘッドスペース法	JIS A1901 チャンバー法	JASO Z125 日本自動車技術会規格
VDA278 チューブ法	JIS A1903 パッシブ法	GB/T1883-2002 中国国家推奨標準
JIS A1904 日本工業規格 マイクロチャンバー法	ISO 12219-4 チャンバー法	ISO 12219-1
JASO M902 日本自動車技術会規格 バッグ法	ISO 12219-7 CD 案 におい評価法	
ISO 12219-2 バッグ法		
ISO 12219-3 マイクロチャンバー法		
ISO 12219-5 CD 案 スタティックチャンバー法		
ISO 12219-6 CD 案 SVOC 測定法		



Fig.2-2 Test chamber for JASO Z125



Fig.2-3 Measuring method of FAT AK26



Fig.2-4 Heating system of FAT AK26

小型トラックの JASO Z125¹⁵⁾の詳細な試験条件を Table 2-13 に示す。JASO 法では車室内温度が定められており、この温度になるように車両上面に設置された日射ランプの出力をコントロールする。車室内温度が 40℃に到達してから 4.5 時間放置した後、車室内の空気を捕集して定量評価を行う。車両の製造後の日数も定められており、28 日以内の車両となっている。これは製造からお客様の手に渡るまでの日数が想定されている。当然ながら製造からの経過日数が長いほど車室内 VOC 濃度は低くなるため、安全側の評価を行う場合は、製造直後の車両を用いるのが良い。車両の色は特に定められてはいない。測定の対象成分は、毒性を考慮してホルムアルデヒドは乗車後濃度が高くなることを想定した駐車モードで測定をおこなう。一方、VOC は長期暴露を想定して平均的な乗車中の環境を再現した走行モード（乗車モード）により評価を行うことになっている。

Table 2-13 Test condition of JASO Z125

		JASO-Z125
試験槽	試験室容積	—
	試験室の換気	—
	試験槽内温度	23°C±2°C
	試験槽内湿度	50±10%RH
	バックグラウンド濃度	—
対象車両	車両製造後日数	組立・検査終了後 4 週間以内(望ましくは 14～28 日以内)
	ボディ色	—
	走行距離	—
事前準備	準備期間/条件	ドアガラス、ドアをあけて 30 分以上放置する
試験条件	加熱方法	車両上面からのランプ照射
	温度(車室内)	運転手の鼻位置付近で 40°C±2°C
	相対湿度(車室内)	—
	密閉放置時間	40°C×4.5h
	サンプリングチューブ	—
	エアコン条件	内気循環
	加熱方法	車両上面からのランプ照射 (エネルギー量の規定なし)
	温度(車室内)	運転手の鼻位置付近で 40 °C
	プレコンディショニング	ドアガラスを開けて 30 分以上放置
	駐車モード	4.5hrs.経過後、30 分間捕集
	走行モード	4.5hrs.経過後、エンジン、エアコンを 始動(内気循環)させ、30 分間捕集
対象物質	駐車モード	ホルムアルデヒド
	走行モード	アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、テトラデカン、DBP、DEHP

TÜVによる実車試験の概要を Fig.2-5 に示す。JASO と TÜV の測定条件の比較を Table 2-14 に、TÜV で使用する捕集剤を Table 2-15 に、具体的な試験条件のプロファイルを Fig. 2-6 に示す。TÜV の測定条件は、23°Cで測定するモードと 65°Cで測定するモードの2つの条件がある。65°Cのモードでは、夏場の屋外放置条件を再現している。この時には、インパネの表面温度が 110~120°Cであることも規定されている。Fig.2-3、2-4 からわかるように、効率よく車室内を暖めるためにランプをフロントガラス近傍に設置する。また、車室内温度および VOC 濃度を均一にするために攪拌用パドルも備わっている。JASO と大きく異なるのは、測定した VOC 濃度から放散速度を算出するために、車室内に窒素ガスを 0.6m³/h の流量で供給していることである。これにより正確な放散速度算出が可能であるが、車両固有の換気量とは異なるため、実態把握には利用できない欠点がある。

測定対象ガスは、TÜV による測定が JASO と比較して圧倒的に多くの成分を測定対象としている。捕集剤も 6 種類を使い分けている。一方、JASO では Tenax TA と DNPH の 2 種類のみである。

Fig.2-6 中に Fogg と記載されている捕集は、Tenax などの空気吸引による捕集では捕集できない SVOC 成分の捕集方法のことである。この捕集方法では、冷却したガラス表面に SVOC を吸着させ、その後、溶媒抽出でガラス表面に吸着した SVOC を抽出して GC/MS で定量評価する方法である。SVOC の捕集器具を Fig.2-7 に示す。ガラス表面を冷却するためにガラスプレートの台座はアルミで製作されており、このアルミの台座の中に冷却水の配管が設置されている。

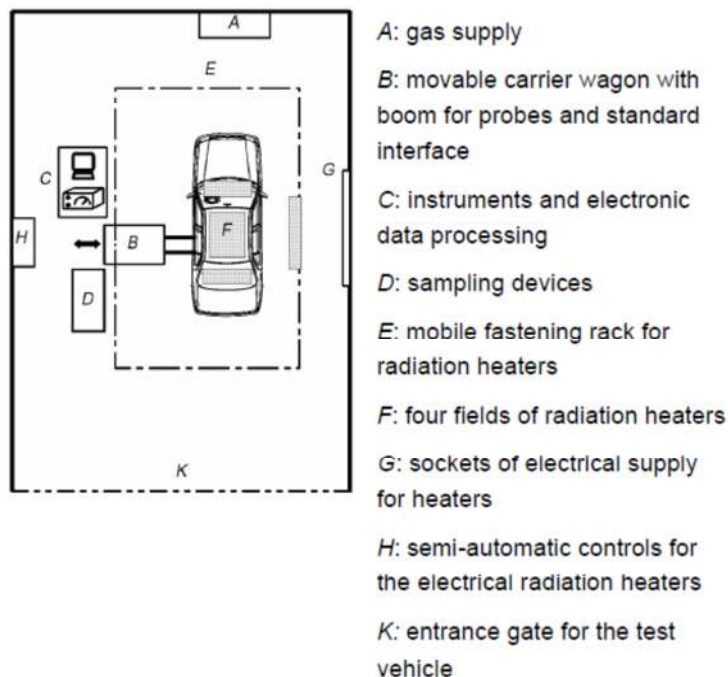


Fig.2-5 Outline of FAT AK 26¹⁴⁾

Table 2-14 Measuring method of JASO and TÜV

試験条件	JASO	TÜV
車室内温度	40°C/35°C (バス)	23°C/65°C インパネ：110~120
測定位置	運転席口元	キャビン中央
測定モード	アルデヒド：密閉放置 VOC：乗車モード	密閉放置
換気回数	なし	0.6m ³ /hr 窒素 45%20°C
昇温方法	赤外ランプ	太陽模擬光
測定日数	1日	3日

Table 2-15 Sampling reagent of FAT AK 26

測定成分	吸着剤	捕集量(L)	捕集流量	捕集時間
芳香族炭化水素	Charcoal	60	1	60
グリコールエーテル	Charcoal	60	1	60
カルボニル化合物	DNPH	50	0.76	60
フタル酸	Florosil	135	1.5	90
アミン	Silica gel	60	1	60
ニトロソアミン	Thermosorb	360	4	90
VOC	Tenax TA	2	0.1	20
TVOC	FID	-	-	-

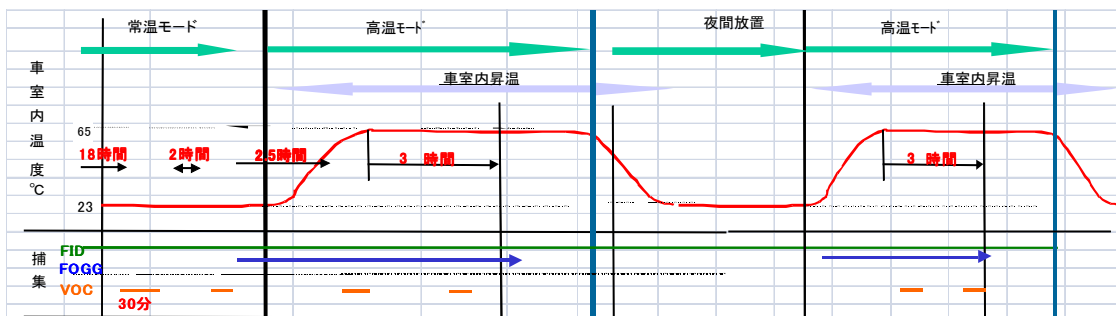
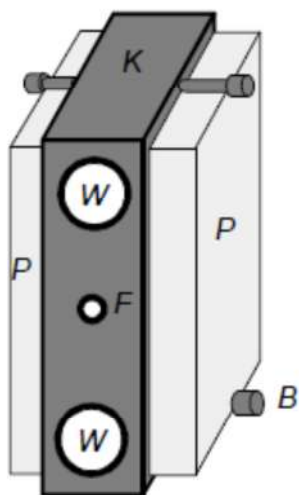


Fig. 2-6 Time schedule of FAT AK 26



K: hollow aluminium cooling body

P: glass plate

W: connections for cooling liquid

F: opening for temperature probe

B: fastening screws

Fig. 2-7 SVOC's sampling device of FAT AK 26.¹⁴⁾

2.5 材料から放散する揮発性有機化合物（VOCs）の評価手法

2.5.1 チャンバー法

材料や部品から放散する VOCs の定量評価法は、大きく分けると換気量を設定して測定するダイナミックヘッドスペース法と、換気量が 0 で測定するスタティックヘッドスペース法の 2 通りに分けることができる。ダイナミックヘッドスペース法の代表的な方法がチャンバー法である。具体的な測定方法は、チャンバー内に材料や部品を設置して、温度・湿度、換気回数（給気量）を設定して、材料や部品から放散する成分の放散速度を算出する。各国におけるチャンバー法に関する条件比較を Table 2-16、2-17 に示す。ほとんどの測定条件は室内条件下による使用を想定して設定されている。VDA276 だけは、自動車内装材や部品を対象としているため、夏場の車室内温度が設定されている。

JIS-C9913¹⁶⁾ は、電子機器のうち、パソコン、デジタルオーディオ機器、テレビ、ビデオ録画機など、トナー・インク・紙・インクリボン等の消耗品を利用しない電子機器から、稼働時の発熱に伴って発生するホルムアルデヒド及び VOC の放散量の測定方法が標準化されたものである。この JIS の制定により、電子機器が環境に及ぼす影響を把握できるようになり、環境対策の推進により室内環境の維持・改善及び使用者の健康保全が図られることが期待されている。各種チャンバーを Fig.2-8～2-14 に示す。

Fig.2-8～2-10 に示したチャンバーは、材料および部品などをチャンバー内に設定して、材料および部品から放散する VOC の測定に利用されている。Fig.2-11 に示したチャンバーはガラス製で容積は、50.9L である。チャンバー内部には小型ファンが設定されており、チャンバー内のガスを混合する。Fig.2-12 のチャンバーは、現場における材料表面から放散する VOC の測定用としてデンマークで開発された。具体的な測定は、材料表面にこのチャンバーを被せて、材料表面から放散する VOC を捕集することにより放散する成分を測定する。通常の換気回数は 686 回/h、400ml/min となり、実際の材料表面を流れる空気流速より早くなっており、材料表面流速が支配的となる蒸散支配型材料などの加速試験や、希薄なガス濃度であっても捕集量を多くすることができる長所がある。

24m³ チャンバーは、家具の評価などに利用されている。また、チャンバーのスケールにより、放散速度が影響を受ける場合もあるため、実物スケールによる測定も重要となる。

二重管チャンバーは、FLEC¹⁷⁾と同様に現場の材料表面から放散する VOC 測定に利用されているチャンバーである。二重チャンバーの特徴は、アウターチャンバーから清浄空気などを供給し、捕集量とのバランスを調整すれば、チャンバー外部からの汚染ガスの吸入を極力低減できることである。Fig.2-14 には、路線バスのシート表面から放散する VOC の測定を行っている様子を示している。部品単品の評価も重要であるが、実際の製品は製造工程で使用した有機溶剤などの影響を受ける可能性もあるため、実際の商品の測定も重要となる。

Table 2-16 Chamber method in ASIA.

Area	NO.	Measuring substance	Sample	Temperature (deg-C)	Related Humidity (%RH)	Air Exchange Rate [1/h]	Loading Factor [m ² /m ³]
Korea	KSMISO-16 000-9	VOC	Building material	—	—	—	—
	KSMISO-16 000-10	VOC	Building material	—	—	—	—
	Air Cleaning Association	VOC, Aldehyde	Building material	25	50	0.5	2.0
Japan	JIS-A1901	VOC, Aldehyde	Building material	28	50	0.5	2.2
	JIS-A1911 Large Chamber method	VOC, HCHO	Furniture, building materials				—
	JIS-C9913 Electric Devices	VOC, HCHO	PC, TV, Projector .etc	23	50	0.5or 1.0	0.01 - 0.25
	JIS-X6936 Copier, Printer, MFD	VOC, O ₃ , Particles	Copier, Printer, Multifunction-devices	23	50	1 - 5 1 - 2	0.01 - 0.25

Table 2-17 Chamber method of America and Europe.

Area	NO.	Measuring substance	Sample	Temperature (deg-C)	Related Humidity (%RH)	Air Exchange Rate [1/h]	Loading Factor [m ² /m ³]
EU	ISO/DIS1 2460	HCHO	Wood based materials	23	50	1	1.0
	ECA Report No.2	HCHO	Wood based materials (building material, furniture)				
	ISO1600 0-9	VOC	Building material		50	—	—
	ECMA-3 28	VOC, O ₃ , Particles	Electric devices Office machine			0.5- 2.0 -4.0	0.05- 0.4
German	Blue Angel Mark BAM test method	VOC, O ₃ , Particles	Copier, Printer, Multifunction devices	23	50	1 – 5	0.01- 0.25
						1 – 2	
	VDA276	VOC	Auto mobile Interior unit / Assy. unit	65 100	5	400L/H	—
USA	ASTM E1333	HCHO	Wood based material	25	50	0.5	—
	EPA	VOC, Aldehyde	Any products of indoor use			1	
	ASTM D5116	VOC	Interior material and wood based material				



Fig.2-8 ADPAC-SYSTEM.

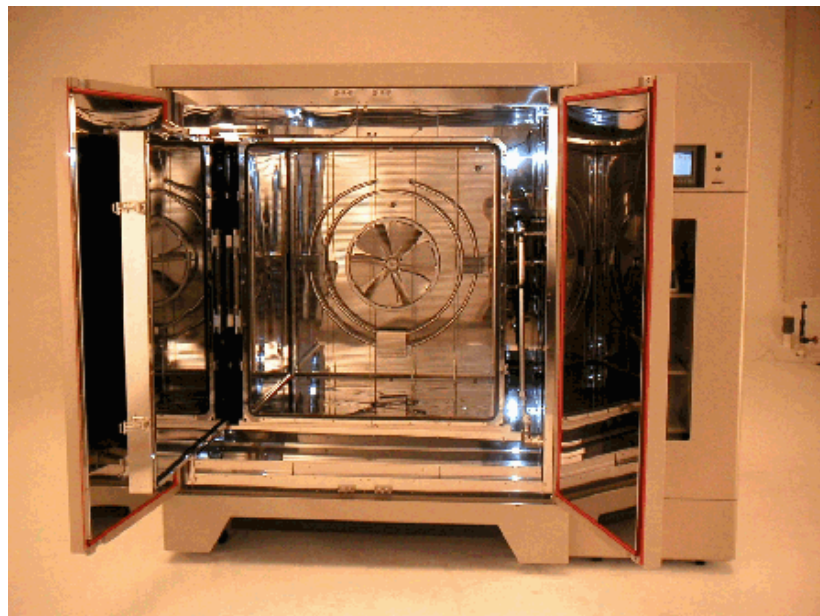


Fig.2-9 ESPEC's 1m³ chamber

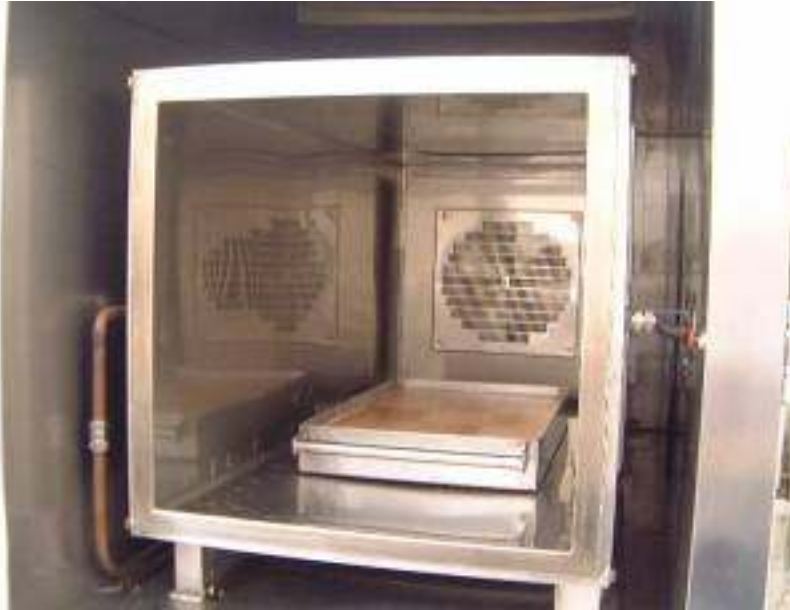


Fig.2-10 Weiss's 1m³ chamber¹⁷⁾



Fig.2-11 CLIMPAQ's chamber¹⁸⁾



Fig.2-12 FLEC chamber¹⁷⁾



Fig.2-13 Large chamber (24m³)

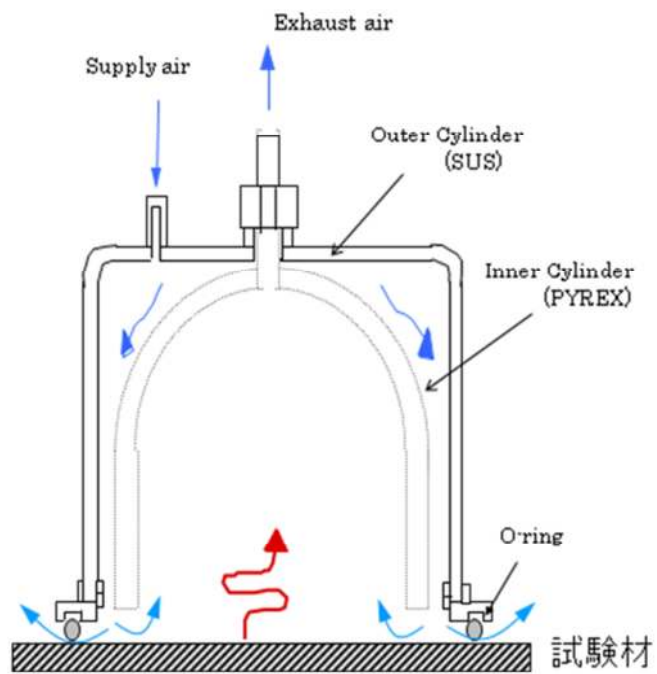


Fig.2-14 Double chamber¹⁹⁾

2.5.2 サンプリングバッグ法

サンプリングバッグ法は、サンプリングバッグの中に材料などを設置し、バッグを恒温槽に入れて加熱して材料から放散する VOC の測定を行う手法である。バッグ法を用いた測定は、岡部ら²⁰⁾が建材原料から放散するホルムアルデヒドの平衡濃度の測定に利用している。また、自動車の部品・材料からの VOC の測定法として、JASO M902²¹⁾が制定されている。

サンプリングバッグ法の詳細を Fig.2-15 に示す。サンプリングバッグ法では 10L のバッグにサンプル (通常は 10cm×10cm) は入れた後 5L の窒素を充填して加熱する。加熱温度は夏場の車室内を想定した 65°C で 2 時間加熱する。この後、バッグ内の空気を捕集して VOC の定量評価を行う。サンプリングバッグ法は車室内における空間容積やこの空間に占める材料表面積を反映した条件ではないため、測定値をそのまま実車には適用することができない²²⁾。そのためスクリーニング法としての位置づけとなっている。バッグ法を用いる点で注意すべき点は、部品の VOC 放散性状が蒸散支配型では、部品から放散した VOC により放散量が抑制される。一方、車室内は換気²³⁾が存在するため常に新気を車外より取り入れており、放散量が抑制されにくい環境となっており、部品の放散性状によってはサンプリングバッグ法で測定した濃度と実車で測定した濃度が大きく異なることもある。従って、本研究では、車室内を構成する VOC の発生源と寄与率を把握するためにバッグ法だけでなく、実車に VOC 発生源と思われる部品を設置して、その部品の寄与率から発生源の特定をおこなう評価も合わせて実施することにした。

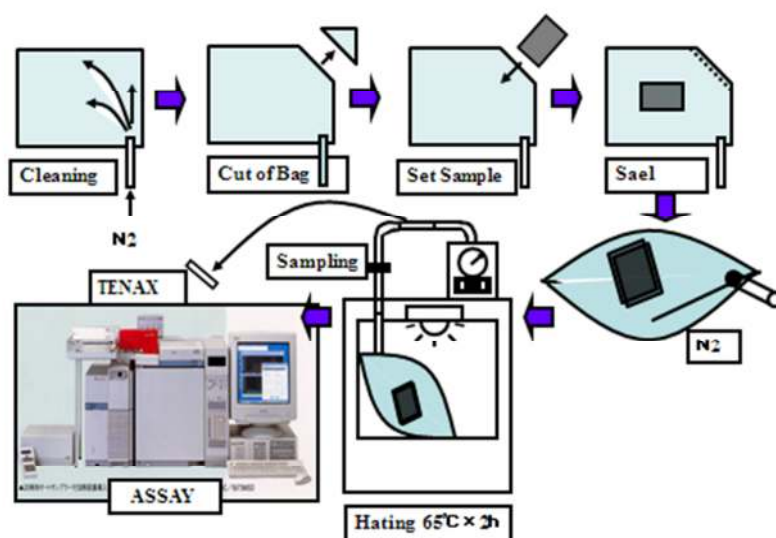


Fig.2-15 Measuring method of sampling bag

2.5.3 マイクロチャンバー法

材料などから放散する SVOC の測定は、チャンバー法などを用いても放散した SVOC のほとんどが壁面などに吸着してしまうため測定することができない。そこで、チャンバー壁面に吸着した SVOC を測定法として考え出された手法がマイクロチャンバー法²³⁾である。マイクロチャンバー法が、壁装材料などからの SVOC 放散測定法として 2008 年 2 月 20 日に JISA1904²⁵⁾「建築材料の準揮発性有機化合物 (SVOC) の放散測定方法-マイクロチャンバー法」として制定されている。本手法の概要を Fig.2-16²⁶⁾に示す。

JIS では建材などを容積 630ml のマイクロチャンバーにセットして、温度 28℃、相対湿度 50%で放散する VOC を捕集する。その後、マイクロチャンバーにセットした材料を取り出し、チャンバー内を不活性ガスで十分なガス置換を行った後、昇温速度 10~20℃/分、200~220℃で 40 分保持する。昇温と同時に捕集を行ってマイクロチャンバー内壁から脱離した SVOC の定量評価を行う。材料から放散される SVOC を捕集した「放散試験時捕集量」と、そのマイクロチャンバー内に吸着した SVOC を加熱脱着したときに捕集される「加熱脱着時捕集量」とを合計したマイクロチャンバー捕集量及び試験片の表面積から、試験対象となる建築材料の単位面積当たりの SVOC の放散速度を測定する方法である。

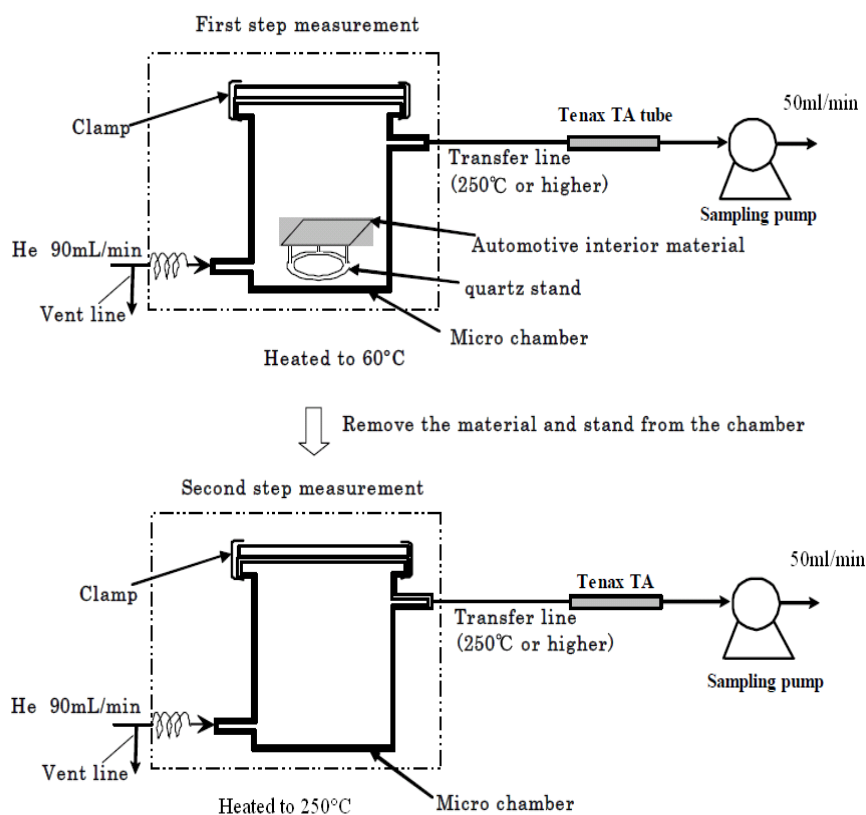


Fig.2-16 Micro-chamber method²⁶⁾

2.6 車室内 VOC 濃度予測に関する既往研究

自動車室内から発生する VOC に関する研究では、吉田ら²⁷⁾が詳細な検討を行っている。この報告の中では、162 種の化学物質を検出している。またこれら VOC は納車から半年で急激に減少し冬季から夏季にかけて外気温度の上昇とともに車室内濃度も上昇することが報告されている。乗用車 101 台の評価結果より、中央値が高い成分は、トルエン、ホルムアルデヒド、キシレンが挙げられている。この結果より、車室内 VOC 濃度は製造後の経過時間の影響と、温度の影響を受けていることがわかる。濃度予測にはこれらの要因を考慮する必要がある。また、海外の研究では、Otmár²⁸⁾らは、23 台の車室内における冬季、夏季の VOC 実測を行っている。この研究によると、夏季の車室内は 70°C に達して住居よりも高い濃度でベンゼンなどは検出されたと報告されている。ベンゼンはガソリン車の未燃成分として外気に存在している可能性もあるため、外気の VOC 濃度評価を合わせて実施する必要がある。Ke-wei²⁹⁾らは、外気の影響がないように、温度、湿度、気流およびブランク濃度を管理できるチャンバーの中に新車と中古車を入れて停車状態における車室内 VOC の実測結果を報告している。この報告の中で新車の TVOC は 4940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中古車は 1240~132 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告されており、経過時間とともに車室内 VOC 濃度が減衰していることがわかる。また、いずれの車両からもトルエン、キシレンなどの成分が検出されている。更には、車両の換気回数の増加とともに車室内 VOC 濃度が減少することも明らかにされている。この研究では部品からの放散速度の評価は実施しておらず、換気回数の増加により放散速度が増加しているのか減少しているのかまでは不明である。経過時間における濃度減衰については、Grabbs³⁰⁾らが検討を行っている。この研究では 4 台の新車を用いて評価を行っており、このうちの 1 台は初期濃度 7500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が 3 週間後には 90% が減衰している。その他の 3 台は 3 週間後には 300~600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。VOC 成分の内訳としては、2.2-12.6%トルエン、2.4-10.7%キシレン、0.8-7.5%ウンデカン、0.5-2.2%エチルベンゼンと報告されており、これまでの報告同様にトルエンやキシレンが車室内を構成している主要 VOC 成分であることがわかる。製造から濃度減衰を把握することは、実際の乗員へのリスク評価を行う上で重要であるが、本研究では減衰における環境はコントロールされていないため、減衰量の一般化は困難である。この減衰を把握するためには部品個々の製造からの経過時間や保管における温度条件などもコントロールが必要である。

自動車室内の VOC 濃度予測に関する研究は、古賀³¹⁾らによって 20L チャンバーを用いて検討されているが、検討された方法では換気をゼロとしてチャンバーを密閉状態で評価している。しかし、実車の車両には換気があり、蒸散支配型の放散性状を持つ部品の放散は、この換気の影響を大きく受けるために正確な予測は困難である。また、岩井らは³²⁾バッグ法の材料からの放散量の予測法を開発しているが、実車への適応については具体的な検討が行われていない。車室内の VOC 実態調査は各国の研究者により行われているが、部品放散値からの車室内濃度予測法の研究事例は殆ど報告事例が見られない。一方、住宅室内における濃度予測法については、堀木²⁹⁾らが既存の材料からの VOC 発生量

データを用いた予測法の検討を行っている。この中で研究された手法では材料からの発生量データが実測における温度や換気量などの環境条件と一致していない、予測値と実測値の乖離が見られた。また、岩下³³⁾らは時系列発生量のモデル化により濃度予測を試みている。この研究では、住宅に設置されてからの濃度減衰に着目して放散性状が蒸散支配型の1種類の建材を用いて評価を実施しており、自動車車室内のような温度が不均一な環境に数種類の部品が設置されている環境は考慮されていない

2.7 まとめ

本章では、室内における化学物質に関する指針値や測定法について調査した結果のレビューをおこなった。自動車室内のVOC実測に関する既往研究の調査結果から、実態把握を目的とした報告は多数あることがわかった。本研究では、ワーストケースとして、製造直後の車室内VOC濃度を予測することを考えている。しかし、既往研究で測定された車両の製造経過日数に関する情報が殆んど無い。また、屋外で測定したケースが殆どであり、実車測定時の温度や換気回数の再現が、部品測定条件として再現ができない。更に、本研究の対象車両である小型トラックの実測データは皆無である。これらの結果から、本研究では、小型トラックの製造直後の車室内VOCの実態把握から行うことが必要である。また、予測に関しても、同様のアプローチを行っている既往研究があり、客観的に部品の放散測定値から車室内VOC濃度を予測する必要性があることがわかったが、必要な知見を得ることができなかったため、VOCの発生源となる部品の特定と、部品のVOC放散速度の測定条件の検討を行い、車室内VOC濃度の予測法の確立を行うこととした。

2.8 引用文献

- 1)厚生労働省：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その4－第8回及び第9回のまとめ，平成14年1月22
- 2)東賢一：WHOによる空気質のガイドライン－2000－(2000)
- 3)WHO: Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Public. Europe(1987)
- 4)小峰裕己：住宅総合研究財団研究年報, Vol. 23, pp5-17(1997)
- 5)松村年郎：住まいQ&A「室内汚染とアレルギー」，井上書院, pp41-74(1999)
- 6)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カルボニル化合物放散測定方法－小型チャンバー法(2003)
- 7)Seifert B: “Regulating Indoor Air?” , Proceedings for Fifth International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 5, pp35-49(1990)
- 8)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）
- 9)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」（2005）
- 10)WHO:Indoor Air Quality Organic pollutants. Euro Reports and Studies No.111,Copenhagen,WHO Office for Europe(1989)
- 11)Jongsoon Lim, PROPOSAL FOR AN NEW REGULATION FOR VEHICLE INDOOR AIR QUALITY (VIAQ), GRPE-66-40 66th GRPE(2013)
- 12)GB/T 27630-2011 01 :Guideline for air quality assessment of Passenger car(2012)
- 13)ジーエルサイエンス株式会社：<http://www.gls.co.jp/product/catalog/01/33.html>
- 14)TÜV NORD Umweltschutz GmbH & CO.KG TÜV Nord：FAT AK 26
- 15)JASO Z125：自動車-車室内の揮発性有機化合物濃度測定方法(2009)
- 16)JIS C 9913: 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(2008)
- 17) P.Wolkoff: Field and Laboratory Emission Cell FLEC, IAQ 91, Healthy Buildings, pp.160-165(1991)
- 18) L.Gunnarsen, P.A.Nielsen, P.Wolkoff, Design and Characterization of theCLIMPAQ, Chamber for Laboratory Investigations of Materials,Pollution and Air Quality, Indoor Air Vol.4, pp56-62(1994)
- 19)ジーエルサイエンス株式会社:発生ガス濃縮導入および関連装置, p7(2005)
- 20)岡部実, 青木健: パーティクルボード製造における原料チップからのホルムアルデヒド放散量の確認, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp869-870(2005)
- 21) 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(2007)
- 22)達 晃一, 田辺 新一:材料からの揮発性有機化合物の放散測定のためのサンプリングバッグ法の試験条件の影響, 日本建築学会環境系論文集, 75, 647, pp79-85(2010)
- 23)達晃一, 松永和彦, 田辺新一：車室内環境と換気, 第28回人間-生活環境系シンポジウム報告集, pp33-36(2004)

- 24)星野邦広, 今中努志, 加藤信介, 朱清宇, 安宅勇二,安福勝: 実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 1) : チャンバー内吸着-加熱脱着法の開発, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-2, pp.857-858(2002)
- 25) JISA1904: 建築材料の準揮発性有機化合物 (SVOC) の放散測定方法-マイクロチャンバー法
- 26)K. Hoshino, K. Tatsu, S. Tanabe, M. Morimoto: Measurement of Semi volatile Organic Compounds (SVOCs) in Vehicle Cabin - The Second Report, FISITA(2006)
- 27)吉田俊明, 松永一朗: 乗用車内における空气中揮発性有機化合物濃度の推移(その 2), 室内環境学会誌, 5, 2, pp.56-59(2002)
- 28)Otmar Geiss, Salvatore Tirendi, Josefa Barrero-Moreno, Dimitrios Kotzias,Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars,Environment International,Volume 35, 8, pp1188-1195(2009)
- 29)YOU Ke-wei,GE Yun-shan,HU Bin,NING Zhan-wu,ZHAO Shou-tang,ZHANG Yan-ni, XIE Peng,Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions,Journal of Environmental Sciences,Volume 19, 10, pp1208-1213(2007)
- 30) Grabbs, J., Corsi, R., and Torres, V. (2000). "Volatile Organic Compounds in New Automobiles: Screening Assessment." J. Environ. Eng. pp974-977(2000)
- 31)古賀賢一,浦川稔寛, 堂ノ脇靖巳, 泊有佐,田村貞明 : 自動車用内装部材の機能化に関する研究, 福岡県工業技術センター研究報告 No. 19(2009)
- 32)岩井幸一郎:車室内臭の分析およびにおい成分濃度予測方法の開発, 名古屋工業大学博士論文(2014)
- 33)堀木美加, 吉澤晋, 熊谷一清, 木村洋, 志澤耕治 : VOC 室内濃度予測と計算法 (その 1) 在来データを用いた予測, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp835-836(1998)
- 34)岩下剛 : ポリウレタン床仕上げ剤から放たれる揮発性有機化合物の時系列発生量のモデル化に関する試験研究, 日本建築学会計画系論文集, 522, pp61-66(1999)

第3章 部品のVOC放散量測定に用いるチャン バー条件の検討

第3章 部品のVOC放散量測定に用いるチャンバー条件の検討

3.1 研究の進め方

本研究の進め方は、まず、研究対象となる車両を選定した。この選定基準としては、健康リスクが高く、研究アプローチがしやすい車両とした。具体的には車室内VOC濃度が高くなるような、空間容積に占める部品面積の大きい車両で、部品の仕様が簡素な車両とした。次に、予測に必要となる部品を特定するために、選定した車両の車室内VOC成分の実測を行って、予測対象成分候補を選定した。測定条件は車室内VOCの測定法であるJASO Z125に従った。この予測成分候補の選定方法は、リスクの高い成分を優先的に選定することとした。選定基準は、測定濃度を指針値で除した値の高いものを選定することとした。次に、予測対象成分の発生源を特定して、VOC放散速度測定に用いる部品を決定した。この発生源の特定には、サンプリングバッグ法を用いた。しかし、サンプリングバッグ法の条件（容積に占める部品面積が異なるなど）は実車の条件と異なるために、サンプリングバッグ法で測定したVOC濃度は、実際の車室内VOC濃度と乖離することがあるため、特定した部品を実車に設置して、特定部品で車室内VOC濃度が網羅できているか確認を行った。

次に、部品のVOC放散速度測定に用いるチャンバーの測定条件を決定するための検討を行った。部品のVOC放散速度の測定では、測定温度や湿度、換気回数を、実態に合わせて設定する必要があるため、車室内設置されている特定した部品の温度、湿度、車両の換気回数の実態把握を行った。そして、これら実態把握の値を現実的にチャンバーの条件に考慮すべきかどうかを検討するために、特定した部品を用いて、VOC放散速度と温度、湿度、換気回数の関係を明確にした。また、特定した部品の中で、裏面側（ここでは車室内側に向いている面を表面とした）が車室内に露出していない場合は、裏面のVOC放散の抑制が必要となるため、VOC放散の抑制法方を検討した。更には、部品から放散したVOCが他部品に吸着する場合は、この吸着の影響を予測的に反映する必要があるため、部品から放散したVOCの他部品への吸着に関する検討を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 車室内 VOC 測定

3.2.1.1 対象車両

乗用車と比較して内装部品の点数が少なく、部品の仕様も簡素な製造直後の小型トラック（一車種）を検討対象とした。なお、日本自動車工業会が集計したトラックの販売統計によると 1996 年 4 月から 2015 年 3 月までの累計販売台数は、小型トラックがトラック全体の 46% を占めており最も多い。乗用車と比べると、小型トラックは車室内容積が小さいために試料負荷率が高くなるため、車室内 VOC 濃度も高くなりやすい。本研究では、製造直後のトラック 1 台を調査対象車両とした。全長 4.7 m × 全幅 1.7 m × 全高 1.9 m、最大積載量 2 t であり、道路運送車両の保管基準で小型トラックに分類される車両である (Table 3-1)。

Table 3-1 Characteristics of tested vehicle.

Item	Specification
Passenger	3
Dimension	L:4.7 m W:1.7 m H:1.9 m
Weight	2210 g
Gross vehicle weight	4375 g
Cabin volume	2.34 m ³

今回試験に用いた車両は製造されてから一週間以内とした。本研究で用いる小型トラックの部品と材料を Table 3-2 に示す。トラックには中型、大型の区別があるが、基本的に内装部品の構成は変わらない。本研究の対象外とした乗用車は、トラックより装飾に関する部品、例えばウッド調パネル、レザーなどが多用されている。またナビゲーションシステムなども標準装備されつつあるために小型トラックよりも内装部品の点数としては多くなっている。

Table 3-2 Material of inner components.

No.	Interior part	Material
1	Floor mat	PVC+ recycled cloth
2	Roof	Paper + glass fiber
3	Seat	PVC+ urethane
4	Sun visor	PVC + urethane
5	Wire harness	Polyolefin
6	Computer unit A	Plastic + metal
7	Computer unit B	Plastic + metal
8	Instrument Panel	ABS(Acrylonitrile+ Butadiene+ Styrene)
9	Meter	ABS(Acrylonitrile+ Butadiene+ Styrene)
10	Body paint	Acrylic urethane
11	Seat belt	Polyester
12	Pedal	Metal + rubber
13	Air Bag	Nylon
14	Door seal	Rubber
15	Heater unit	Aluminum
16	Switch	ABS
17	Door trim	ABS
18	HVAC duct	ABS
19	Sound insulation material	Asphalt
20	Caulking compound	Silicone
21	Radio + Speaker	ABS etc
22	Paint	Melamine resin
23	Steering Wheel	Urethane
24	Front Side Glass	Silicon
25	Pillar	ABS
26	Weather Strip	EPDM(Ethylene -propylene-diene rubber)
27	Clip	ABS
28	Hand Brake	ABS+metal
29	Bolt	Metal

3.2.1.2 車室内 VOC 濃度の実測と予測成分の選定

測定は JASO Z125¹⁾に準拠した。すなわち車両を入れる試験槽温度を 23℃、湿度 50%に保持し、日射ランプの出力を調整して車室内の口元温度を 40℃とする。本研究では車室内濃度が高くなる密閉放置モードを測定条件とした。JASO では 40℃到達から 4.5 時間後に車室内空気の捕集を行うことになっているが、車室内濃度の安定性を定量的に把握するために 1、3、4.5 時間後に車室内の空気を捕集した。空気の捕集は、車室内 VOC 濃度のバラつきを把握するために、運転席口元、運転席足元、助手席口元、助手席足元、車室内中心位置の計 5 個所の捕集を行った (JASO では運転席口元が捕集箇所として規定されている)。

我々の研究結果から対象車両の換気回数を 0.5 回と仮定した場合、換気回数の 10%以上の空気を捕集することとなるため³⁾、運転席口元の一箇所のみとした。VOC 濃度測定結果に基づき、予測対象 VOC を選定することとしたが、濃度が高くても健康への影響が高いとは限らないため実測濃度を厚労省の指針値で除した値 (EV: Equivalency Value と表記することとした) が高いものを選択することとした。このときの試験と車室内空気の捕集条件を Table 3-3 に示す。VOC の捕集には Tenax-TA を用いて、GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometer、Agilent 製 5973N) で定量評価を行った。アルデヒドは DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazine) カートリッジ (GL サイエンス製 InertSep mini AERO DNPH) を用いて、アセトニトリルで抽出した後、HPLC (High Performance Liquid Chromatography、島津製 SPD-10Avp) で定量評価を行った。アルデヒドの分析条件を Table 3-4、VOC の分析条件を Table 3-5 に示す。検量線作成に用いた試薬の詳細は、Table 3-6 に示す。Table 3-6 に示した最も低い濃度の試薬 1 μ L を Tenax-TA にスパイクして 7 回測定したうち、最大値と最小値を除いた 5 回の測定値より標準偏差を求めて、式 (1) より定量下限(LOD)と定性下限(LOQ)を算出した。また、LOQ の目標値は、一般的に使われている指針値の 1/10 とした²⁾。本研究では、車室内 VOC 濃度の指針値を目標値として設定した。

Table 3-3 Test condition of JASO Z125

Measuring mode		Parking mode	Driving mode
Chamber	Temperature(degree C)	23±2	
	Humidity (%)	50±10	
Vehicle	Temperature(degree C)	40±2 (near drivers mouth)	
	Humidity (%)	-	
	Time(hr)	4.5	0.5
	HVAC mode	Recirculation	Recirculation/Face Blower:Max
Aldehyde DNPH	Sampling time(min)	30	
	Sampling rate(L/min)	0.8	
	Sampling volume(L)	24	
VOC Tenax TA	Sampling time(min)	30	
	Sampling rate(L/min)	0.1	
	Sampling volume(L)	3	

Table 3-4 Operating parameters for HPLC analysis.

Columnns	Guard column; Supelguard LC-18 (2 cm) Separation column; ZORBAX SB-C18, 5 um, 4.6*150 mm (2 channels)
Column oven temperature(°C)	50
Sample temperature	15
Solvent	H ₂ O/CH ₃ CN=50/50 (%)
Program	H ₂ O/CH ₃ CN=50/50 (%) 0 to 30 min(linear gradient) →80/20(5min)→50/50(10min)
Flow(ml/min)	1
Detector	UV/VIS at 365 nanometers(nm)
Mobile phase flow rate	1.0 mL/min

Table 3-5 Operating parameters for GC/MS analysis

	Item	Condition
Oven	initial temperature	40°C
	initial time	3 minute
	warm-up speed	10°C/minute
	final temperature	280°C
	final time	5 minute
CIS condensation	mode	solvent-vent
	pressure	48.7 kPa
	purge time	0.02 minute
	purge flow rate	100 ml/minute
	split ratio	10 : 1 ~ 100 : 1
	initial temperature	-150°C
	initial time	1 minute
	warm-up speed	12°C/minute
	final temperature	300°C
	final time	10 minute
TDS thermal desorption	mode	Sample Remove
	transfer line temperature	280°C
	initial temperature	20°C
	initial time	0.5 minute
	warm-up speed	60°C/minute
	final temperature	280°C
	final time	5 minute
Column	model No	Agilent19091B-115 ULTRA2
	max temperature	350°C
	length	50 m
	inside diameter	320 μm
	film thickness	0.52 μm
	mode	Constant Flow
	flow rate	1 ml/minute
	linear velocity	36 cm/second

Table 3-6 Specifications of standard solution.

Substances	Solution	Concentration
		(ng/ μ L)
Formaldehyde	2,4-DNPH	0.003,0.03,0.3,3
Acetaldehyde	2,4-DNPH	0.003,0.03,0.3,3
Toluene	Methanol	1,10,50,100,500
Ethylbenzene	Methanol	1,10,50,100,500
<i>p</i> -DCB	Methanol	1,10,50,100,500
<i>o,m,p</i> -Xylene	Methanol	1,10,50,100,500
Styrene	Methanol	1,10,50,100,500
Dodecamethyl cyclohexasiloxane (D6)	Methanol	1,10,50,100,500
Dibutylhydroxytoluene (BHT)	Methanol	1,10,50,100,500
Diethyl phthalate (DEP)	Methanol	1,10,50,100,500
<i>n</i> -Tetradecane (C14)	Methanol	1,10,50,100,500
Tributyl phosphate (TBP)	Methanol	1,10,50,100,500
Di- <i>n</i> -butyladipate (DBA)	Methanol	1,10,50,100,500
Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	Methanol	1,10,50,100,500
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)	Methanol	1,10,50,100,500
<i>n</i> -Eicosane (C20)	Methanol	1,10,50,100,500
Di (2-ethylhexyl) adipate (DOA)	Methanol	1,10,50,100,500
Triphenylphosphane (TPP)	Methanol	1,10,50,100,500
Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	Methanol	1,10,50,100,500

$$LOD = 10 \times \delta \dots (1)$$

$$LOQ = 3 \times \delta \dots (2)$$

σ : ブランク値の標準偏差

3.2.2 VOC 発生源の部品特定

車室内 VOC の発生源となっている部品を特定するためにサンプリングバッグ法³⁾を用いて放散量の測定をおこなった。測定は JASO M902 に準拠して、測定温度は 65℃、加熱時間は 2 時間とした。測定対象とした部品を Table 3-7 に示す。部品に VOC 放散源となる材料が使用されていない、面積が小さいなどの理由から測定対象としなかった部品は、ガラス、ステアリングホイール、ボルト類である。Computer unit、Meter、Pedal、Heater unit、Radio + Speaker は規定のサイズ (10 cm×10 cm) に切断することが不可能であったため、部品 1 個を 30L バッグに入れて評価をおこなった。窒素充填量は規定の 5L とした。サンプリングバッグ法で測定した値はサンプリングバッグ値³⁾として表記されるが、本研究では式 (3) から車一台分として算出した。

$$W = (C_s - C_b) \times V_s \times \frac{S_v}{S_s} \cdot \cdot \cdot (3)$$

C_s : 試験濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_b : ブランク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

V_s : ガス封入量 (m^3)

W : サンプリングバッグ値 ($\mu\text{g}/\text{個}$)

S_v : 車両 1 台に設置されている部品の表面積 (m^2)

S_s : 試験片の表面積 (m^2)

Table 3-7 Measurement inner components and materials.

No.	Interior part	Material
1	Floor mat	PVC+ recycled cloth
2	Roof	Paper + glass fiber
3	Seat	PVC+ urethane
4	Sun visor	PVC + urethane
5	Wire harness	Polyolefin
6	Computer unit A	Plastic + metal
7	Computer unit B	Plastic + metal
8	Instrument Panel	ABS(Acrylonitrile+ Butadiene+ Styrene)
9	Meter	ABS(Acrylonitrile+ Butadiene+ Styrene)
10	Body paint	Acrylic urethane
11	Seat belt	Polyester
12	Pedal	Metal + rubber
13	Air Bag	Nylon
14	Door seal	Rubber
15	Heater unit	Aluminum
16	Switch	ABS
17	Door trim	ABS
18	HVAC duct	ABS
19	Sound insulation material	Asphalt
20	Caulking compound	Silicone
21	Radio + Speaker	ABS etc
22	Paint	Melamine resin

次に、サンプリングバッグ法で特定した部品の VOC 放散濃度が車室内濃度に占める割合を明確にするために、特定した新品部品だけを実車両に設置して車室内 VOC 濃度を測定した。測定条件は JASO Z125 に準拠した。まず、部品が全て搭載されている状態で測定を行った後、部品(トリム)を可能な限り撤去(Fig.3-1)したときの車室内 VOC 濃度(Cabin blank)を測定した。次に、特定した部品を搭載して VOC 測定を行った。占める割合は式(4)により算出した。



Fig.3-1 Vehicle cabin without inner components.

$$CR = \frac{(C_{v1} - C_b)}{C_{v2}} \times 100 \dots (4)$$

CR : 部品から放散した VOC 濃度が車室内 VOC 濃度に占める割合 (寄与率) (%)

C_{v1} : 車室内から可能な限り部品を取り除いた後、特定部品を全て設置したときの VOC 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_b : 車室内から可能な限り部品を取り除いた時の VOC 濃度 (ブランク) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{v2} : 車室内 VOC 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.2.3 実車測定条件における部品温度と車室内湿度と換気回数の実態把握

3.2.3.1 温度と湿度

部品からの VOC 放散速度を測定する際は、車室内部品の温度を設定して測定する必要がある。しかし、JASO では車室内温度の規定のみであるため、その際の部品温度は規定されていない。そこで、車室内の部品表面温度や湿度の実態把握をおこなった。

特定した部品を中心に、部品の温度を計測することとした。室内 VOC 測定条件下で T 熱電対（被覆熱電対、線径 0.32 mm、JIS クラス 1）を用いて車室内温度および部品表面の温度計測を 3 回行った。車室内の湿度は高分子抵抗式計測器（ESPEC 製 RS-14）で測定を行った。また、車室内口元温度を 40°C に維持するために、日射ランプにより車室内を加熱している。再現性の良い試験を行うためには、このときの照射する日射エネルギー量も把握する必要がある。そこで、日射エネルギー量を日射計（英弘精機製 全天日射計 MS-411）で計測した。測定の様子を Fig.3-2 に示す。



Fig.3-2 Evaluation of temperature under JASO Z125

3.2.3.2 換気回数

車室内の換気回数は、走行速度やエアコンのダンパーの設定（内気循環、外気導入）によっても大きく異なる。この換気回数により車室内の VOC 濃度も変化することがわかっている³⁾。換気回数の測定は、JIS A1406⁴⁾に準拠して CO₂ ガスによるステップアップ法式により測定をおこなった。車両の環境条件は JASO Z125 の条件とした。CO₂ ガスを一定量で車室内に投入して、車室内 CO₂ 濃度を測定することにより車両の換気回数を算出した。換気回数の算出には式 (5) を用いた。

$$ACH = \frac{M}{C} \times \frac{1}{V} \cdots (5)$$

ACH : 換気回数 (回/h)

M : CO₂ の発生量 (μg/h)

C : CO₂ 測定濃度 (μg/m³)

3.2.4 部品裏面からの VOC 放散抑制方法の検討

3.2.4.1 マイクロチャンバーの VOC 回収率評価

選定した部品の中で、裏面側が室内に露出していない部品があれば、裏面からの VOC 放散を抑制する必要がある。そのため、裏面からの VOC 放散の有無を評価した。評価方法は我々の開発した小型のチャンバーを利用した手法⁵⁾を用いた。本研究で用いた装置の仕様を Table 3-8 に示す。また外観を Fig.3-3 に、チャンバーの構造を Fig.3-4 に示す。本研究に用いたチャンバーは、部品や材料をチャンバー内にセットし、測定したい面からの放散のみを測定できるようになっている。本研究で用いた装置には 6 個のチャンバーが装備されており、同時に 6 サンプルまで評価が可能となっている。また、SVOC の定量評価にも対応できるようにチャンバーの表面は不活性処理を行っている。

Table 3-8 Specification of Micro-chamber

Maker/model	MARKES/M-CTE250
Dimension (mm)	160×520×415
Weight (kg)	15
Power supply (V)	115~230
Number of chambers	4
Material of chamber	Stainless
Volume (cm ³)	114
Max.temperature (°C)	250 ±2
Carrier gas	He
Pressure (psi)	10~60 ±3 %



Fig.3-3 Outline of micro-chamber

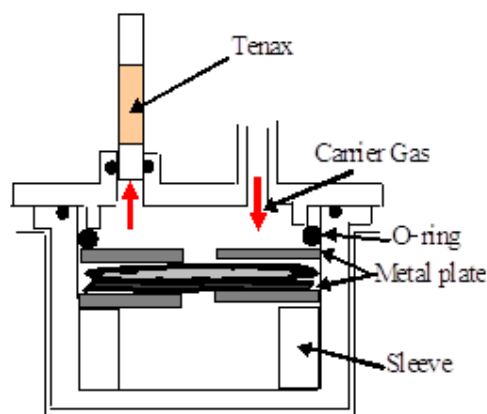


Fig.3-4 Measuring method of emission from interior surface

部品評価の前に、マイクロチャンバーのブランクおよび VOC 回収率評価を行った。マイクロチャンバーの評価条件を Table 3-9 に示す。評価対象成分は、今後の部品からの化学物質放散試験への対応も考慮してアルデヒド類や SVOC 成分を加えて行った。回収率試験に用いた試薬濃度は、サンプリングバッグ法における部品からの放散量がおおよそ数 μg ~ $100\mu\text{g}$ ¹²⁾であるため、十分に低い量となる $0.1\mu\text{g}$ を投入量として設定した。各成分がメタノール溶媒に $100\text{ng}/\mu\text{L}$ 含有している試薬を $1\mu\text{L}$ 添加した。用いた試薬一覧を Table 3-10 に示す。試料ガスの捕集は、アルデヒド類は DNPH カートリッジ、VOC は Tenax-TA を用いた。その後、HPLC と GC/MS により定量評価を実施した。キャリアガスに He ガスを用いたのは、酸素共存下における酸化等を防止して、安全側で評価するために不活性ガスを用いた。

Table 3-9 Condition of Small Chamber

Parameter	Condition
Carrier gas	He
Chamber temp	40°C
Carrier gas flow rate	20 ml/min
Correction volume	2.4 L
Correction time	2 hr
Air change rate	10.5 h^{-1}

Table 3-10 Concentration of Standard Solution

Substances	Concentration (ng / μ L)
Formaldehyde	100
Acetaldehyde	100
Toluene	100
Ethyl benzene	100
<i>m,p</i> -Xylene	200
Styrene	100
<i>o</i> -Xylene	100
Octamethyl cyclooctasiloxane	100
Paradichlorobenzene	100
2-Ethyl-1-hexanol	100
Nonanal	100
Dodecamethyl cyclohexasiloxane	100
Tetradecane	100
Butyl Hydroxy Toluene	100
<i>n</i> -Hxadecane	100
Diethyl phthalate	100
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	100
Di- <i>n</i> -butyl adipate	100
Tri(2-chloroethyl)phosphate	100
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	100
<i>n</i> -Eicosane	100
Di(2-ethylhexyl)adipate	100
Triphenyl phosphate	100
Di(2-ethylhexyl)phthalate	100

3.2.4.2 部品表裏面からの放散量測定

先に選定した主要部品の中で、部品裏面が室内に露出していない部品を特定して、これら部品について裏面からの VOC 放散の有無について評価を行った。評価したい部品の面をチャンバーの上になるように設置して VOC 放散量を評価した。

3.2.4.3 部品裏面からの放散量の抑制方法の検討

放散抑制方法の検討は、ガスバリア性に優れた⁶⁾ アルミ箔を用いて抑制方法の検討を行った。また、マイクロチャンバーを用いて、特定した部品の設置状態別における放散量評価を行った。

3.2.5 他部品への VOC 吸着に関する検討

特定部品からの VOC 放散量は、車室内に設置された部品の温度条件等が個々に異なると考えられるため、部品個々に最適条件を設定してチャンバーで測定する必要がある。従って、車室内において他の部品への吸着がある場合は、この吸着量を考慮する必要がある。そこで、この吸着量の評価を実施した。特定した部品を個々に 1m³ チャンバーに設置して放散速度を測定した場合と、すべてをチャンバー (Espec 製 VOC-010) に設置して放散速度を測定した場合を比較することにより吸着量の評価をおこなった。有意差については本試験を 3 回実施して T 検討を用いた。評価温度は JASO Z125 に規定されている 40°C、湿度は JIS8703 の試験場所の標準状態で規定されている 20%とした。換気回数は JIS A1901⁷⁾を参考に 0.5h⁻¹とした。

3.2.6 VOC 放散速度と測定条件の関係

3.2.6.1 VOC 放散速度と温度、湿度の関係

特定部品の VOC 放散量に与える温度影響を評価するために、特定部品を個々に 1m³ チャンバーに設置して放散する VOC 評価をおこなった。温度は 20、40、60°Cとし、湿度は 20%、換気回数は 0.5h⁻¹とした。部品の VOC 放散量と評価温度の関係を明確にするために、アレニウスプロット⁸⁾で直線近似して得られた直線の傾きを係数として算出することとした。

次に部品から放散する VOC への湿度影響を評価した。特定部品を 1m³ チャンバーに入れ、温度は JASO で規定されている 40°Cとし、換気回数は 0.5h⁻¹とした。湿度設定は、国交省の空調設備設計基準⁹⁾を参考に最小湿度は 5%、最大は 45%とした。また 5%と 45%の間に 20%を加えて 3 水準で評価をおこなった。また、本試験を 3 回実施した結果より、t 検定を用いて有意差の判断を行った。

3.2.6.2 VOC 放散速度と換気回数の関係

部品からの VOC 放散速度に与える換気回数の影響を評価した。換気回数はこれまでの研究結果³⁾を参考に小型トラックの換気量は $1.1\text{m}^3/\text{h}$ であったため、この値を中心にその前後の値を設定した。チャンバーの換気量(ACH)としては 0.5 、 1.0 、 1.5h^{-1} とした。特定部品を 1m^3 チャンバーに入れて温度は 40°C とし、湿度は 20% とした。また、本試験を 3 回実施した結果より、t 検定を用いて有意差の判断を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 車室内 VOC 濃度の実測と予測成分の選定

本研究で用いた VOC およびアルデヒド類の分析の定量下限(LOD)と定性下限(LOQ)を算出した結果を Table 3-11 に示す。この結果より、指針値が定められている全ての成分について、目標値を満足しており、分析法として利用できることがわかった。

Table 3-11 Result of LOD and LOQ.

Substances	Limit of detection (ng)	Limit of quantitation (ng)
Formaldehyde	1.1	3.6
Acetaldehyde	1.7	5.6
Toluene	0.21	0.70
Ethylbenzene	0.30	1.0
<i>p</i> -Dichlorobenzene (<i>p</i> -DCB)	0.12	0.40
<i>o,m,p</i> -Xylene	0.33	1.1
Styrene	0.30	1.1
Dodecamethyl cyclohexasiloxane (D6)	0.18	0.59
Dibutylhydroxytoluene (BHT)	0.21	0.71
Diethyl phthalate (DEP)	0.17	0.58
<i>n</i> -Tetradecane (C14)	0.22	0.74
Tributyl phosphate (TBP)	0.41	1.4
Di- <i>n</i> -butyladipate (DBA)	0.19	0.62
Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	0.34	1.1
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)	0.12	0.40
<i>n</i> -Eicosane (C20)	0.10	0.33
Di (2-ethylhexyl) adipate (DOA)	0.13	0.42
Triphenylphosphane (TPP)	0.19	0.65
Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	0.12	0.39

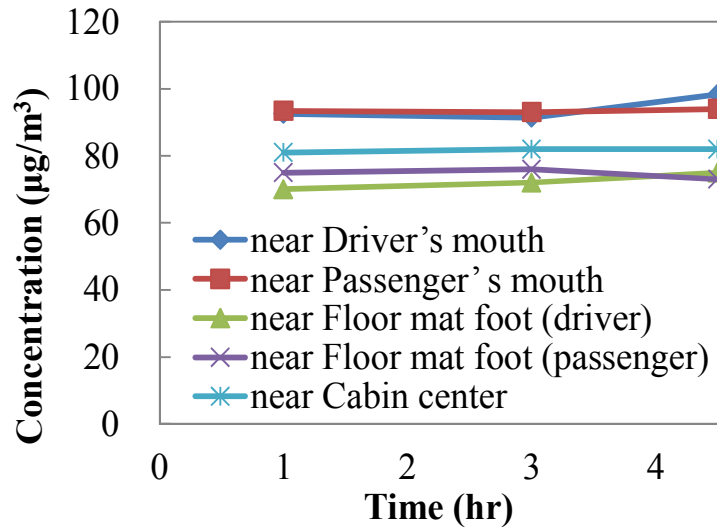
車室内 VOC の測定結果を Table 3-12 に示す。トルエン濃度が最も高かったが、他の VOC も含めて車室内では厚労省室内濃度指針値以下であった。日本自動車工業会では住宅特有の成分であるため評価の対象外としている *p*-DCB が検出された。この結果より、EV が高かったルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、*p*-DCB を予測対象成分とした。また、エチルベンゼンとキシレンの EV は低い値であったがトルエンなどの代替成分となる可能性もあるためこれら 2 成分も予測対象成分候補に加えた。各捕集個所における測定結果を Fig.3-5 および Fig.3-6 に示す。この結果より、加熱 1 時間以降の濃度は安定していた。加熱 4.5 時間の捕集箇所間の濃度バラつきは、トルエンの変動係数が 15%、*p*-DCB が 18% であった。

Table 3-12 Concentration of VOCs and aldehydes.

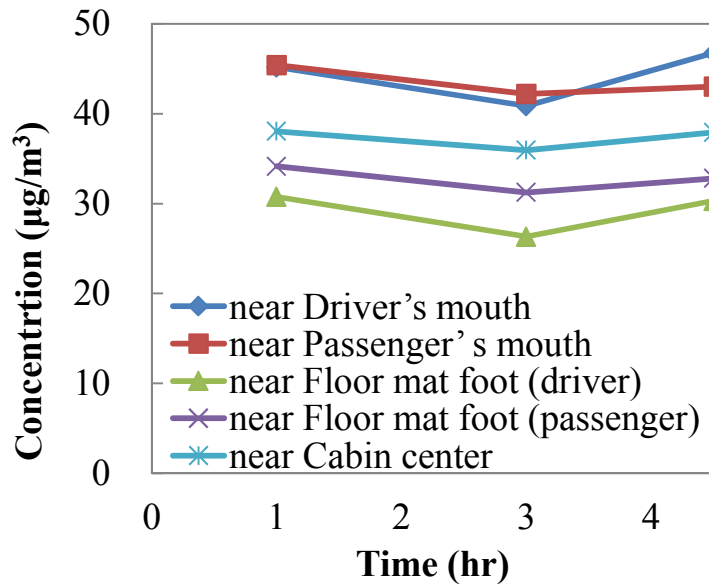
Substances	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					EV
	near Driver's mouth	near Passenger's mouth	near Floor mat foot (driver)	near Floor mat foot (passenger)	near Cabin center	
Formaldehyde	40	-	-	-	-	0.40
Acetaldehyde	20	-	-	-	-	0.42
Toluene	98	94	75	73	82	0.38
Ethylbenzene	47	43	30	33	38	0.012
<i>p</i> -DCB	48	46	30	32	41	0.20
<i>o,m,p</i> -Xylene	39	38	30	32	32	0.045
Styrene	14	14	13	13	14	0.064
Dodecamethyl cyclohexasiloxane(D6)	23	20	19	20	21	-
Dibutylhydroxytoluene(BHT)	36	35	32	31	33	-
Diethyl phthalate(DEP)	18	17	15	14	16	-
<i>n</i> -Tetradecane (C14)	20	20	16	15	18	-
Tributyl phosphate(TBP)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Di- <i>n</i> -butyladipate (DBA)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Tris (2-chloroethyl) phosphate(TCEP)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)	ND	ND	ND	ND	ND	-
<i>n</i> -Eicosane(C20)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Di (2-ethylhexyl) adipate(DOA)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Triphenylphosphane(TPP)	ND	ND	ND	ND	ND	-
Bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	ND	ND	ND	ND	ND	-

*EV : Equivalency Value

(1)Toluene



(2)Ethylbenzene



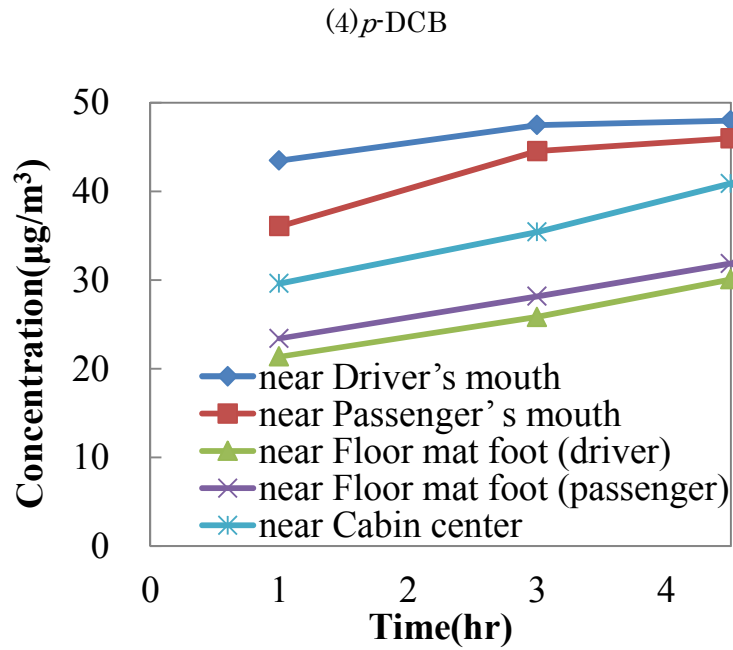
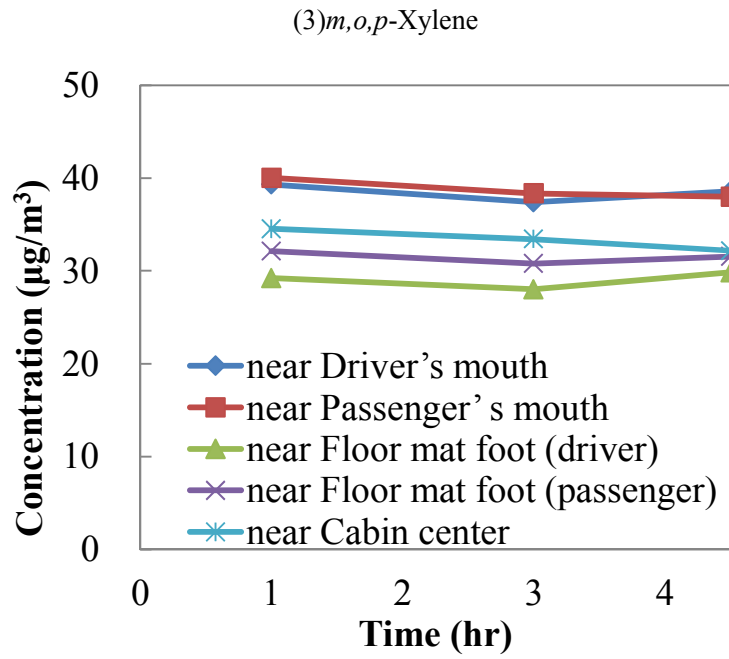


Fig.3-5 Change of VOC's concentration in vehicle interiors.

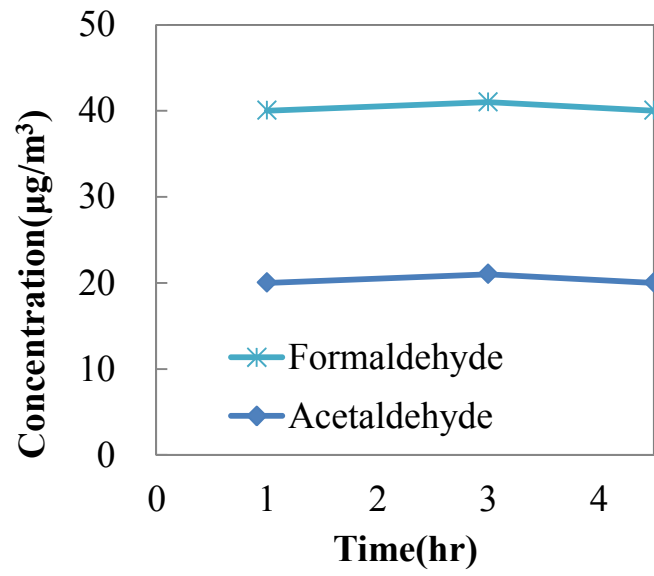


Fig.3-6 Change of aldehyde's concentration in vehicle interiors.

3.3.2 VOC 発生源の部品特定

部品から放散する予測対象成分候補の測定結果を Table 3-12 に示す。

Table 3-12 Emission of inner components using bag-method($\mu\text{g}/\text{unit}$) ($\times 10$)

Parts name	Formaldehyde	Acetaldehyde	Toluene	Ethylbenzene	<i>m,o,p</i> -Xylene	<i>p</i> -DCB
Floor mat	3.1	0.50	4.3	2.5	2.7	7.4
Roof	2.8	0.41	12	6.2	1.3	ND
Seat	1.8	0.52	2.0	1.2	1.3	ND
Sun visor	0.41	ND	0.40	ND	ND	ND
Wire harness	ND	ND	8.0	1.8	1.4	ND
Computer unit A	ND	ND	14	ND	ND	ND
Computer unit B	ND	ND	15	ND	ND	ND
Instrument Panel	0.21	ND	0.71	ND	ND	ND
Meter	0.32	0.50	1.3	ND	0.42	ND
Body paint	9.0	0.50	0.52	1.0	0.51	ND
Seat belt	1.1	ND	0.82	ND	ND	ND
Pedal	0.40	ND	0.11	ND	ND	ND
Air Bag	0.11	ND	0.2	ND	ND	ND
Door seal	ND	ND	0.11	0.50	ND	ND
Heater unit	0.22	ND	0.12	ND	ND	ND
Switch	1.0	ND	ND	ND	ND	ND
Door trim	ND	ND	0.13	ND	ND	ND
HVAC duct	ND	ND	0.91	ND	ND	ND
Sound insulation material	1.4	ND	0.1	0.10	0.82	ND
Caulking compound	0.42	0.50	0.2	0.50	0.60	ND
Radio + Speaker	0.23	ND	0.2	ND	ND	ND
Total	22	2.9	61	14	9.1	7.4

この結果より、トルエンはフロアーマット、天井、ワイヤーハーネス、コンピューターユニット A・B (A: ミッション制御用 B: 車両制御用)、シートから放散していることが分かった。アルデヒド類は塗料の寄与が高いため、部品の測定だけでは車室内濃度の推定が困難となるため、本研究の予測対象成分の候補から除外した。

車室内 VOC 濃度に占める特定部品から放散する VOC 濃度の割合を Table 3-13 に示す。この結果から、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、*p*-DCB の車室内 VOC 濃度は、Floor mat、Roof、Seat、Wire harness、Computer unit A、B の 6 部品で 90%以上をカバーできることがわかった。一方、ホルムアルデヒドは Cabin blank (車室内から部品を可能な限り外した状態)の方が Cabin Complete (部品を全て装着した状態)よりも濃度が高かった。アセトアルデヒドについても Cabin blank の割合が 10%と高い傾向であった。従って、アルデヒド類は予測対象成分候補から除外し、予測成分をトルエン、エチルベンゼン、キシレン、*p*-DCB の 4 成分とした。また、これ以降の試験に用いる部品 Floor mat、Roof、Seat、Wire harness、Computer unit A、B の 6 部品とした。特定部品を Fig.3-7 に示す。

Table 3-13 Influence of six inner components ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). ($\times 10$)

	Formaldehyde	Acetaldehyde	Toluene	Ethylbenzene	<i>m,o,p</i> -Xylene	<i>p</i> -DCB
Cabin Complete	4.0	2.0	9.8	4.7	3.9	4.8
Cabin with 6 components	3.5	1.5	9.2	4.5	3.8	4.9
Cabin blank	6.0	1.0	0.31	0.22	0.21	ND
Contribution ratio (%)	-6.3	5.5	9.1	9.1	9.2	10

(1) Computer unit



(2) Computer unit B



(3) Wire harness



(4) Floor mat



(5) Roof



(6) Seat



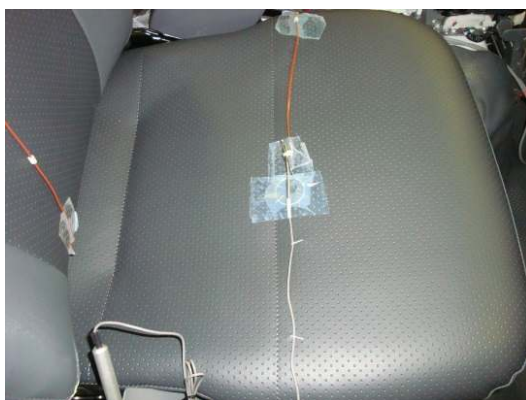
Fig.3-7 Selected inner components.

3.3.3 実車測定条件における部品温度と車室内湿度と換気回数の実態把握

3.3.3.1 温度と湿度

特定した部品の表面温度や湿度の実態把握の測定の様子を Fig.3-8 に示す。また、結果を Fig.3-9 及び Table 3-14 に示す。

(1) Seat



(2) Wire harness



Fig.3-8 Evaluation of temperature

計測データは運転席口元温度が 40℃に到達してから 4.5 時間の平均値とした。この結果より温度計測の再現性は良く、一番ばらつきの大きい箇所でも Computer unit A で変動係数 (CV) は 1.9%であった。また温度も安定しており温度条件は単一条件で良い事が分かった。車室内の空気温度の設定は 40℃であっても、部品の温度は異なり、天井の 42℃とフロアーマットの 33℃が最大温度差で 9℃となった。JASO では、試験槽内の湿度設定は 50%と規定

されているが、車室内の規定は設けられていない。今回の調査では、車室内の湿度は約 20～35%であった。加熱から 6 時間以降に温度が低下しているのはエアコンを作動させた乗車モードの評価を行ったためである。

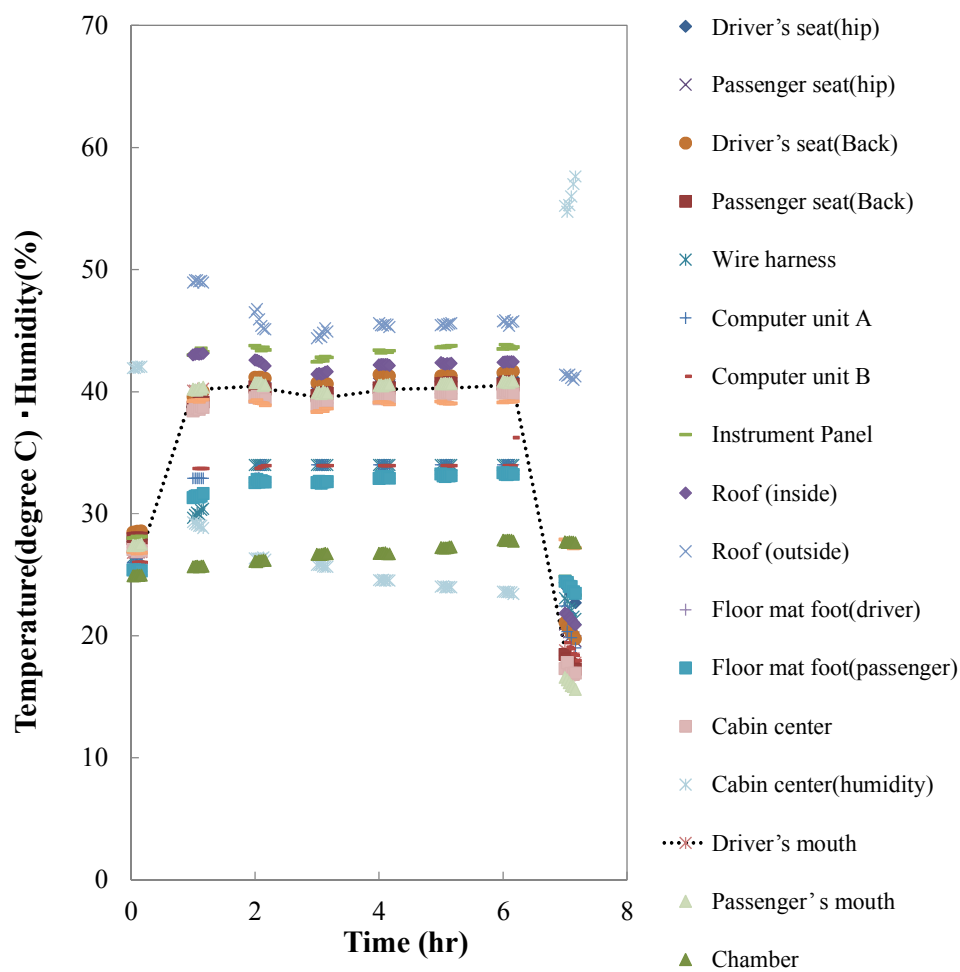


Fig.3-9 Result of temperature and humidity

Table 3-14 Result of temperature and humidity

No.	Measurement Point	Temp(°C)	Humidity (%)
1	Driver's seat (hip)	40	-
2	Passenger's seat (hip)	40	-
3	Driver's seat (Back)	40	-
4	Passenger's seat (Back)	40	-
5	Wire harness	34	-
6	Computer unit A	34	-
7	Computer unit B	34	-
8	Instrument Panel	44	-
9	Roof (inside)	42	-
10	Roof (outside)	46	-
11	Floor mat foot (driver)	33	-
12	Floor mat foot (passenger)	33	-
13	Cabin center	40	20-35
14	Driver's mouth	40	-
15	Passenger's mouth	40	-
16	Chamber	23	

日射エネルギー量を日射計で計測した結果を Fig.3-10 に示す。この結果より、約 30 で 1200 W/m² まで日射エネルギーを照射し、約 60 分間で 400 W/m² まで日射エネルギー量を絞り、その後は 400 W/m² で 3.5 時間照射していることがわかった。

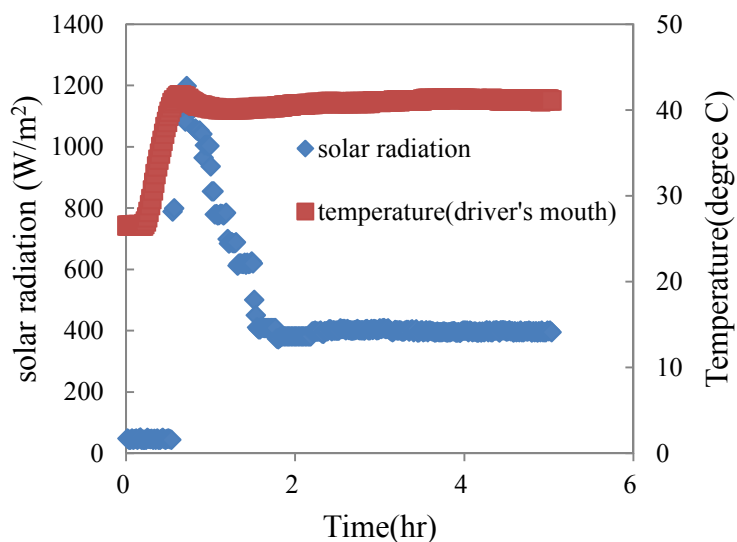


Fig.3-10 Result of temperature and solar radiation.

3.3.3.2 換気回数

車室内の換気量測定を実施した結果を Fig.3-11 に示す。駐車モードでは 1.1m³/h (変動係数 5%)、換気回数に直すと 0.48 回であった。

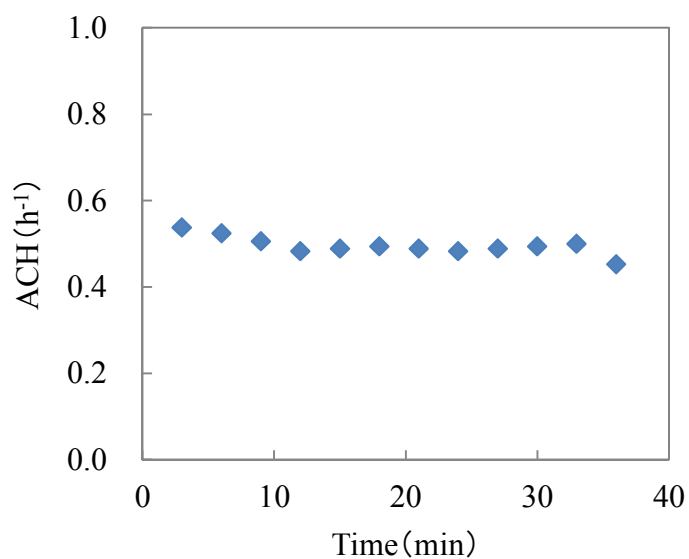


Fig.3-11 Result of ACH.

3.3.4 部品裏面からの VOC 放散抑制方法の検討

3.3.4.1 マイクロチャンバーの VOC 回収率評価

マイクロチャンバーのブランク測定の結果を Fig.3-12 に示す。この結果から指針値成分は検出されなかった。また Fig.3-13 に示した回収率の結果より、対象となる成分の回収率は90%以上であり、部品から放散する VOC 測定に用いることが可能であることがわかった。

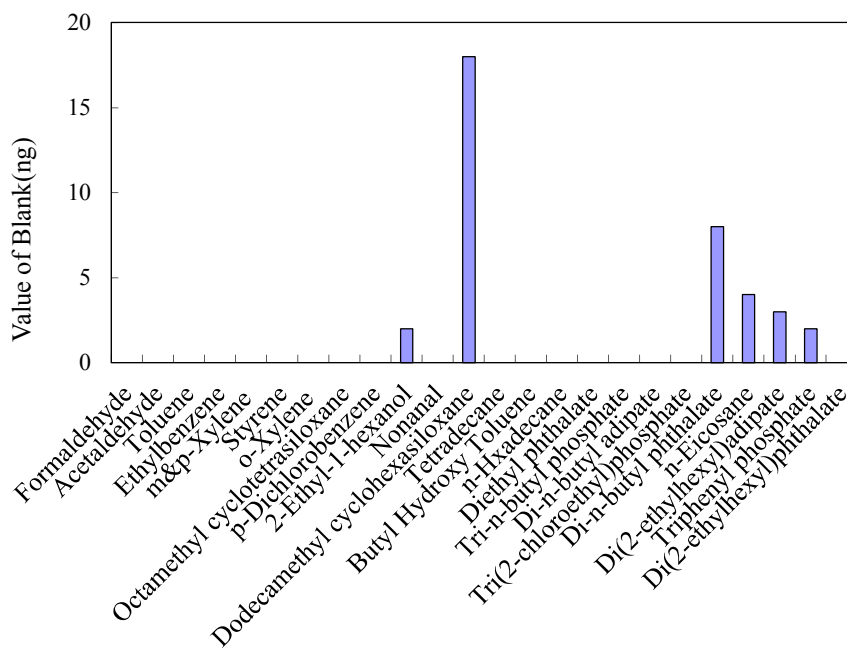


Fig.3-12 Blank of micro-chamber

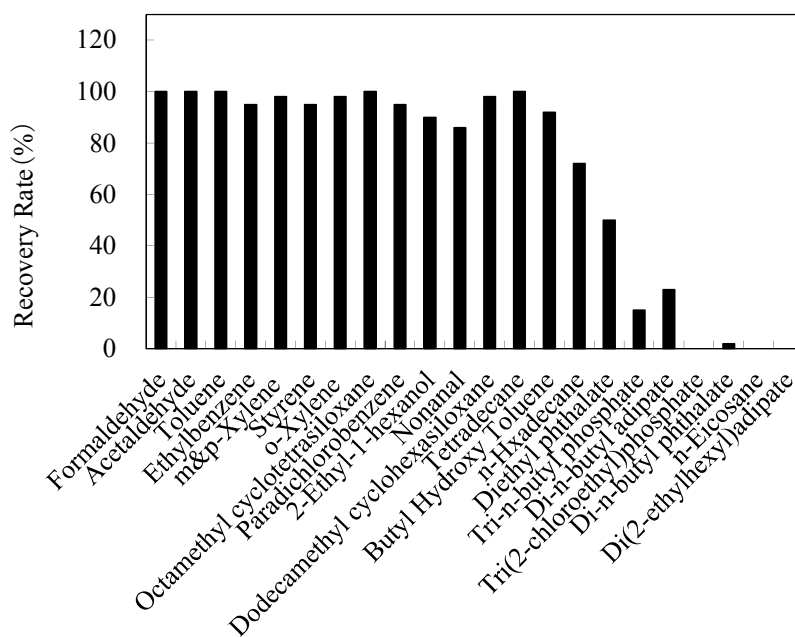


Fig.3-13 Recovery rate of micro-chamber

3.3.4.2 部品表裏面からの放散量測定

特定した 6 部品のうち、部品裏面が室内に露出していない部品は天井とフロアーマットの 2 点であった。天井とフロアーマットの外観を Fig.3-14 に示す。また、マイクロチャンバーに部品を設置した様子を Fig.3-15 に示す。

(1) Roof

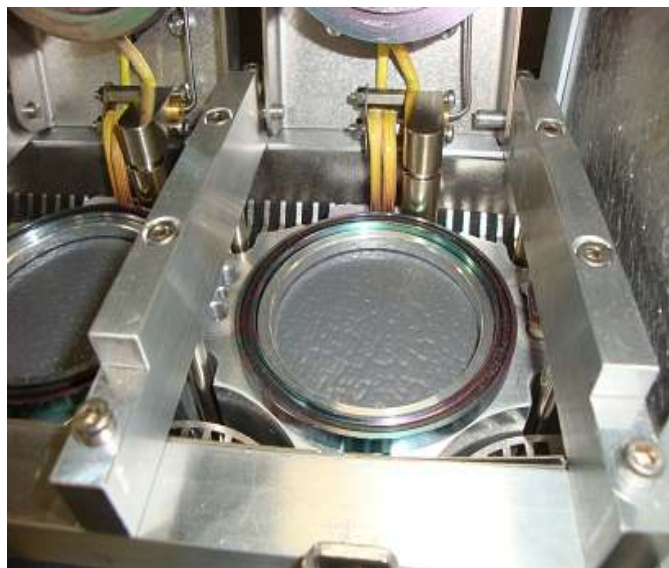


(2) Floor mat



Fig.3-14 Inner components for surface emission test

(1)Front surface



(2)Back surface

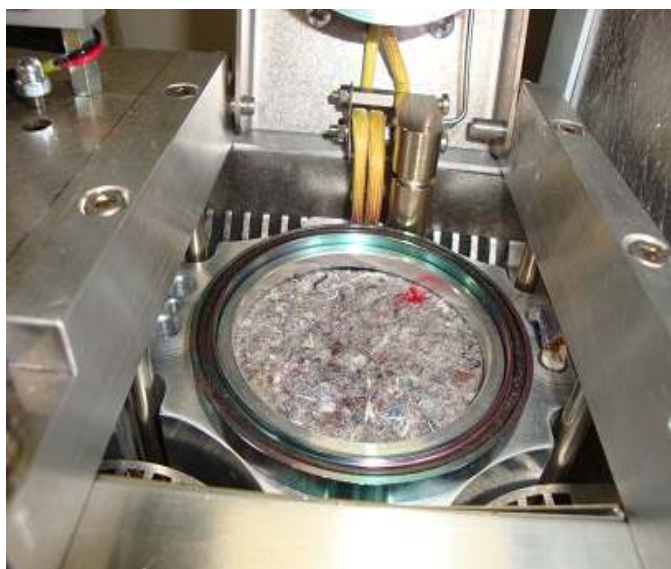
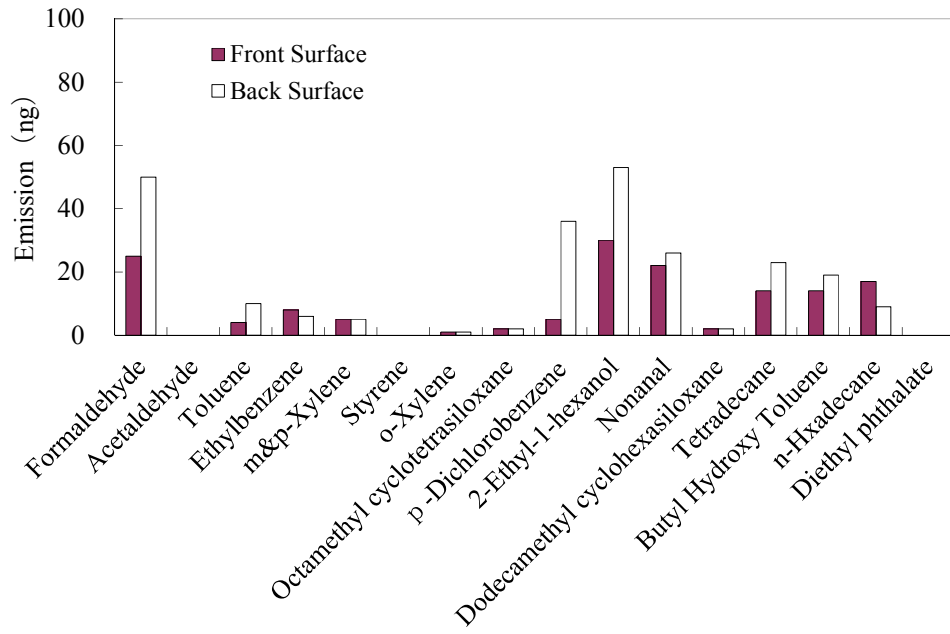


Fig.3-15 Inner component into micro-chamber

フローマットと天井の測定結果を Fig.3-16 に示す。この結果より、フローマットは裏面からホルムアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの予測対象成分の放散があることがわかった。特に *p*-DCB の殆どは裏面から発生していることがわかった。一方、天井は予測対象成分の放散が殆んど無いことがわかった。フローマットについては部品測定の際の裏面からの VOC 放散を抑制する方法を次項で検討を行うことにした。

(1) Floor mat



(2) Roof

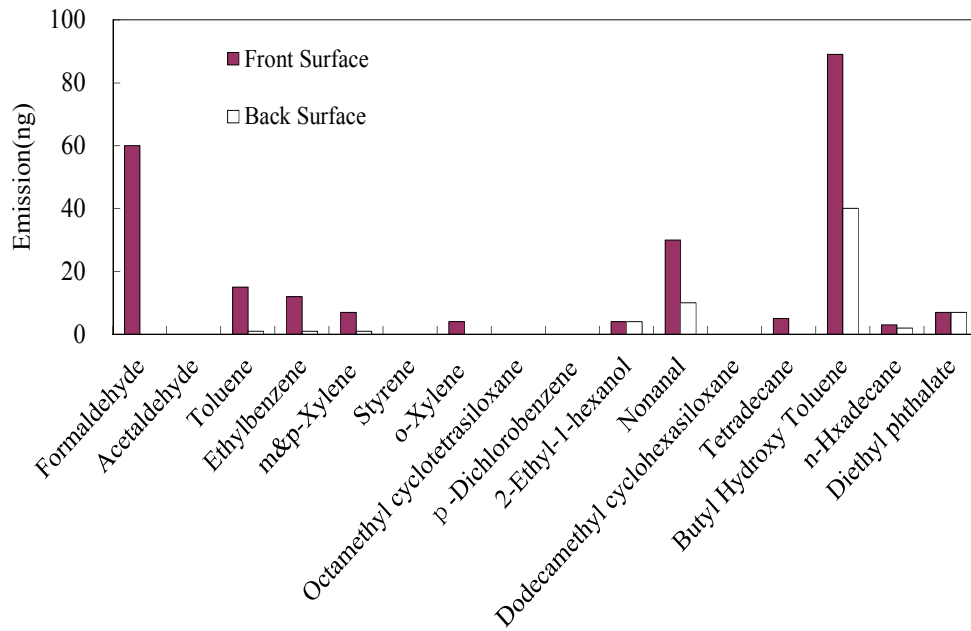


Fig.3-16 Result of emission from inner component surface

3.3.4.3 部品裏面からの放散量の抑制方法の検討

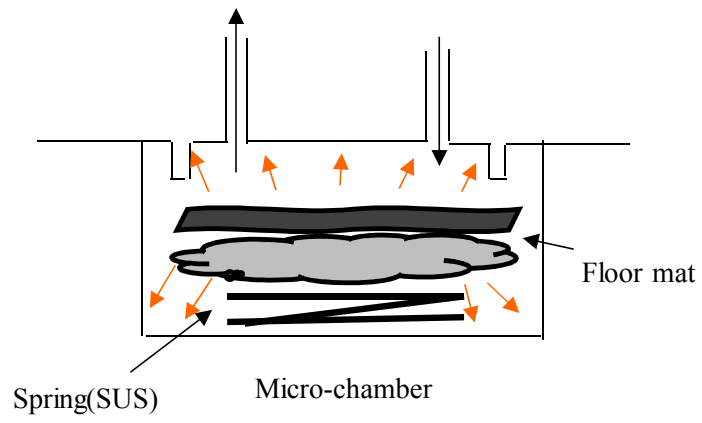
裏面からの VOC 放散速度を抑制する必要があるフロアーマットは、車室内において、マット端部を樹脂製のガイドで押さえられている (Fig.3-17)。このような状況をマイクロチャンバー内で再現して放散性状が実車に近い状況を再現できる方法を検討した。



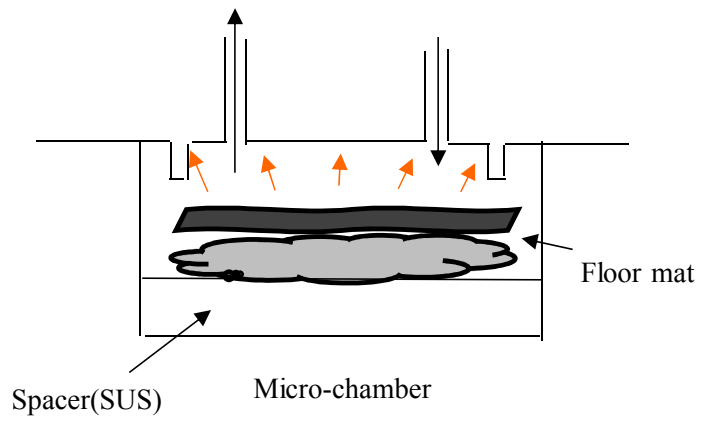
Fig.3-17 Floor mat into Cabin

マイクロチャンバーを用いて、フロアーマットの設置状態別における放散量評価を行った。評価図を Fig.3-18 に示す。今回評価の対象成分は、裏面からの放散性状を評価するのに適している表面からの放散がなるべく少なく、裏面からの放散量が多い *p*-DCB とした。CASE 1 では、フロアーマット全体からの放散量を評価する。このときには裏面からの拡散が抑制されないように SUS 製のスプリングによりフロアーマットを浮かせて評価を実施した。CASE 2 ではフロアーマットを床に置いた場合を想定した。CASE 3 はフロアーマットの端部を O-ring により押さえることにより、車両に設定されている状況を再現した。実際の車両に設置されている状況と比べると、マイクロチャンバーで再現した状況は O-ring を用いて気密性が高い状況となっている。CASE 2 と 3 を比較することにより、端部を押さえることによる放散量の抑制効果を評価した。CASE 4 ではアルミ箔を用いて裏面からの放散量が抑制できるか評価を行った。この結果を Table 3-15 に示す。

CASE 1



CASE 2



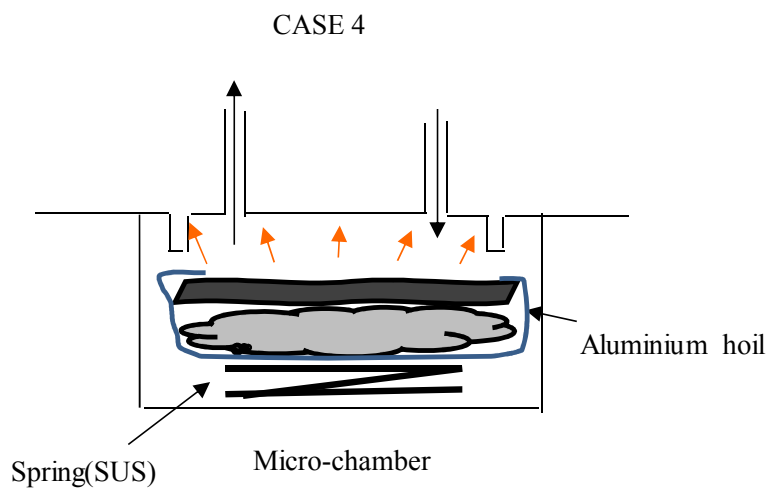
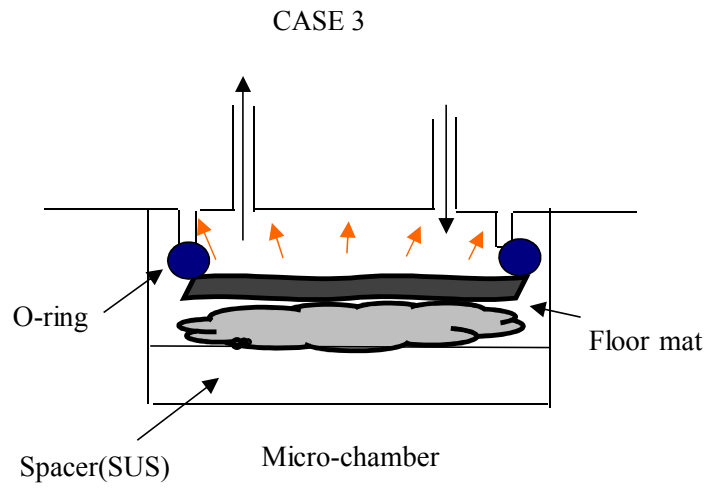


Fig.3-18 Evaluation of Emission from Back surface

CASE 1 と 2 の結果よりフロアーマット裏面を床に設置させた場合は、フロアーマット 1 個 (CASE 1) からの放散量と比較して約 30%の放散量の低減があった。車両へのフロアーマット設置を模擬した CASE 3 は CASE 2 と比較して同等の放散量であった。この結果より端部からの VOC 放散を遮蔽するには更に気密性を確保する必要がある。また、CASE 4 も CASE 2 および 3 と同様の結果となった。また、車両への設置を模擬した CASE 3 は実際のフロアーマットの設置状況を考慮すると端部が樹脂製のガイドで押しえられているが、この VOC 放散の遮蔽効果は殆ど無いものと考えられる。今回の評価結果より、CASE 2 と CASE 4 が同等の値となったことから、フロアーマットの評価では、アルミ箔によりフロアーマット裏面を梱包すれば車両に設置した時の放散性状を再現できると考えられる。

Table 3-15 Emission of each CASE (n=3)

CASE	Emission (ng)			
	Substances	Measured value	CV(%)	Average
1	Toluene	23 , 25 , 21	8.7	23
	Ethylbenzene	19 , 21 , 24	12	21
	<i>m,o,p</i> -Xylene	15 , 14 , 16	6.7	15
	<i>p</i> -DCB	31 , 36 , 37	9.3	35
2	Toluene	17 , 15 , 14	10	15
	Ethylbenzene	14 , 15 , 13	7.1	14
	<i>m,o,p</i> -Xylene	11 , 10 , 9.1	10	10
	<i>p</i> -DCB	25 , 21 , 23	8.7	23
3	Toluene	16 , 14 , 17	10	16
	Ethylbenzene	12 , 14 , 11	12	12
	<i>m,o,p</i> -Xylene	9.1 , 8.2 , 10	11	9
	<i>p</i> -DCB	24 , 21 , 21	7.9	22
4	Toluene	17 , 16 , 14	10	16
	Ethylbenzene	14 , 16 , 13	11	14
	<i>m,o,p</i> -Xylene	12 , 11 , 10	9.1	11
	<i>p</i> -DCB	20 , 24 , 21	10	22

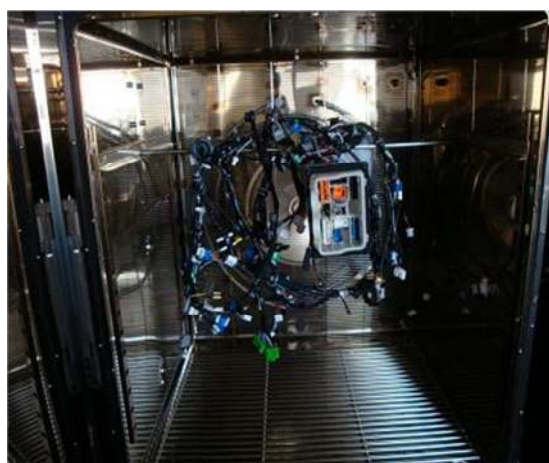
3.3.5 他部品への VOC 吸着に関する検討

特定した 6 部品を用いて、予測対象 4 成分の他部品への吸着について検討した試験の様子を Fig.3-18 に、結果を Fig.3-19 に示す。この結果より他部品への吸着は、個々に放散速度を測定する場合と、6 部品全てを一緒に測定する場合の結果に有意な差は見られなかった。また、部品個々に測定したデータより、各部品の成分寄与率を Fig.3-20 に示す。この結果より、*p*-DCB は 99%がフローアーマットのみのからの放散であることがわかった。

(1) Seat



(2) Wire harness



(3) Computer unit A



(4) Mixed inner components



Fig.3-18 Evaluation of adsorption

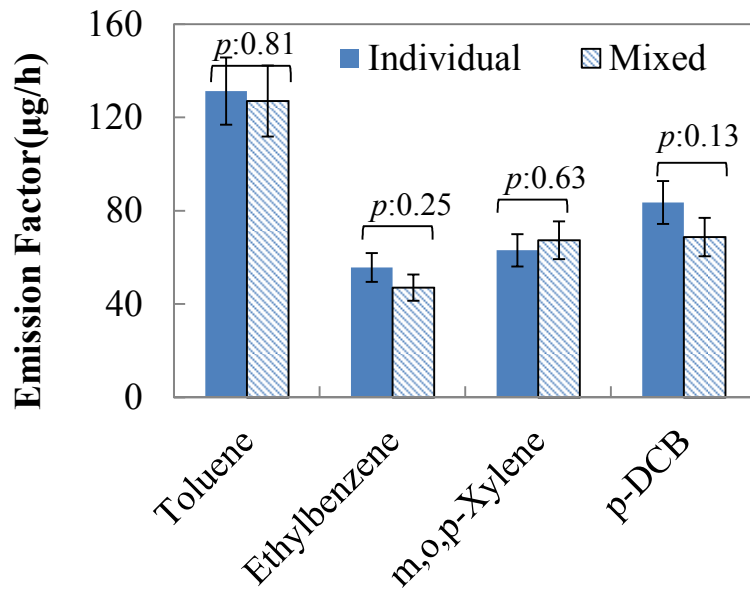
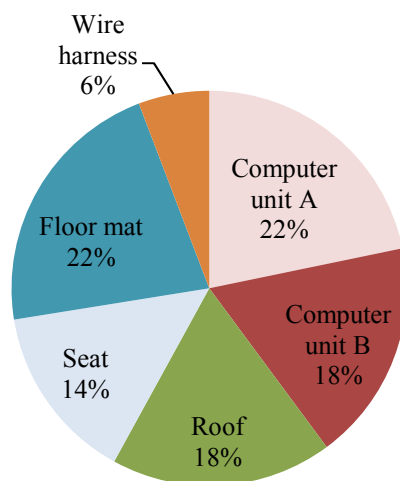
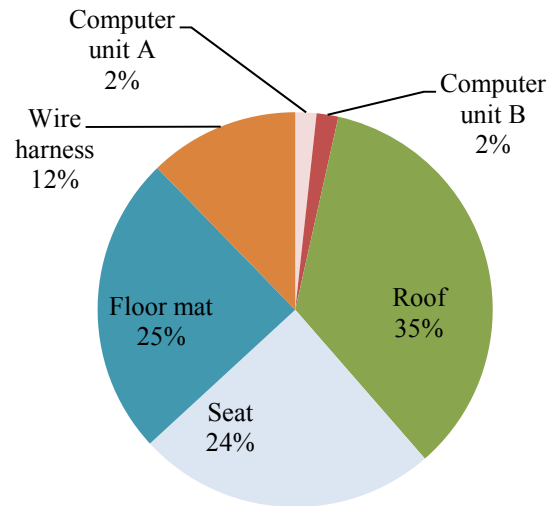


Fig. 3-19 Emission Factor of inner components. (n=3)

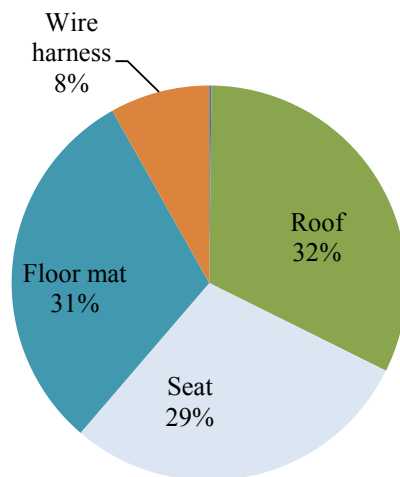
(1) Toluene



(2) Ethyl benzene



(3) Xylene



(4) *p*-DCB

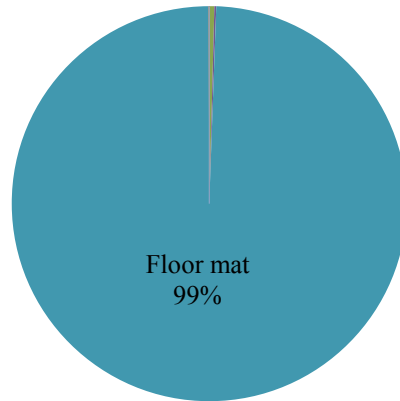


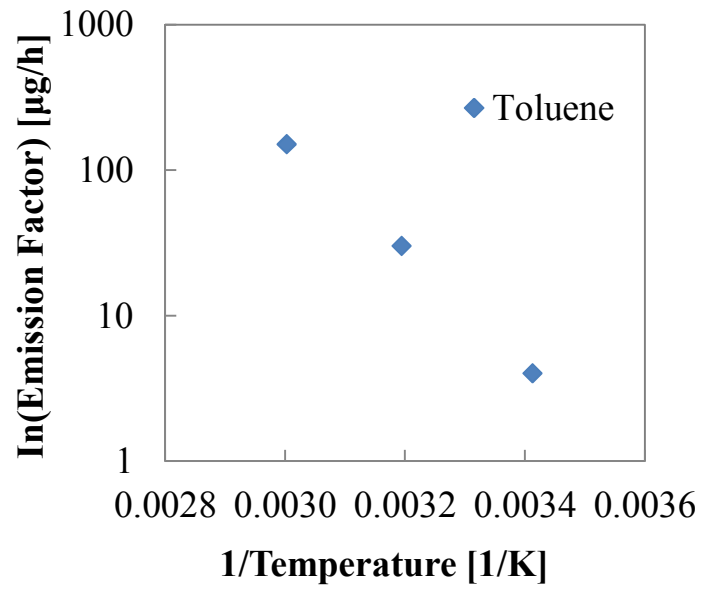
Fig.3-20 VOC emission ratio of inner components.

3.3.6 VOC 放散速度と測定条件の関係

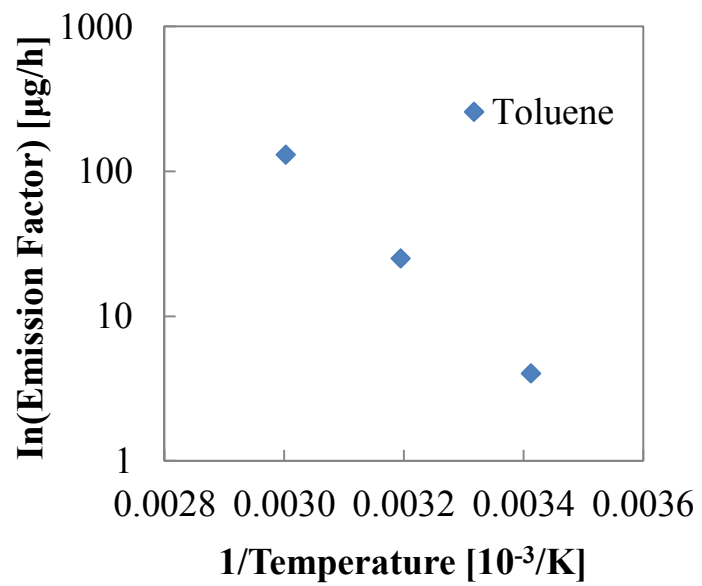
3.3.6.1 VOC 放散速度と温度、湿度の関係

特定した 6 部品の放散速度と温度の関係をアレニウスプロットから直線近似した結果を Fig.3-21 に示す。また、直線の傾きの係数を Table 3-16 に示す。これにより、予測対象成分の温度に対する VOC 放散速度の関係を算出することができた。次に、特定 6 部品を用いて、湿度を変化させて測定した VOC 放散速度の結果を Fig.3-22 に示す。予測対象 4 成分に対して、湿度 5%~45%の範囲では、放散速度に対する影響はわずかであることがわかった。

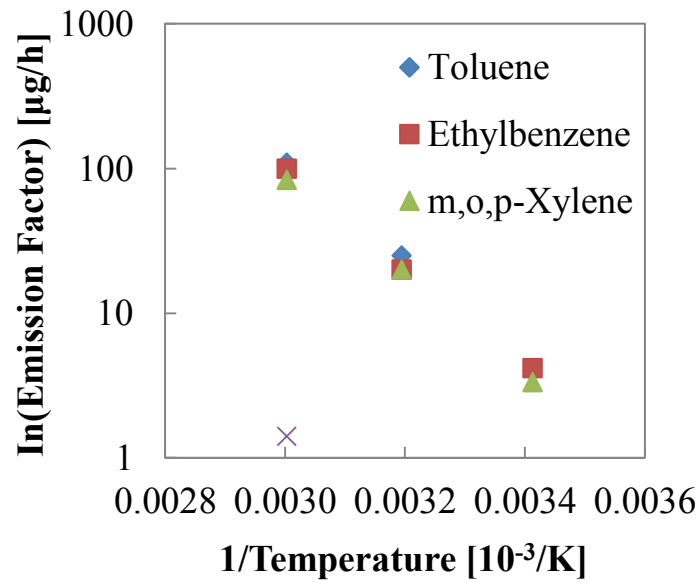
(1) Linear approximation formula of computer A using Arrhenius's plot.



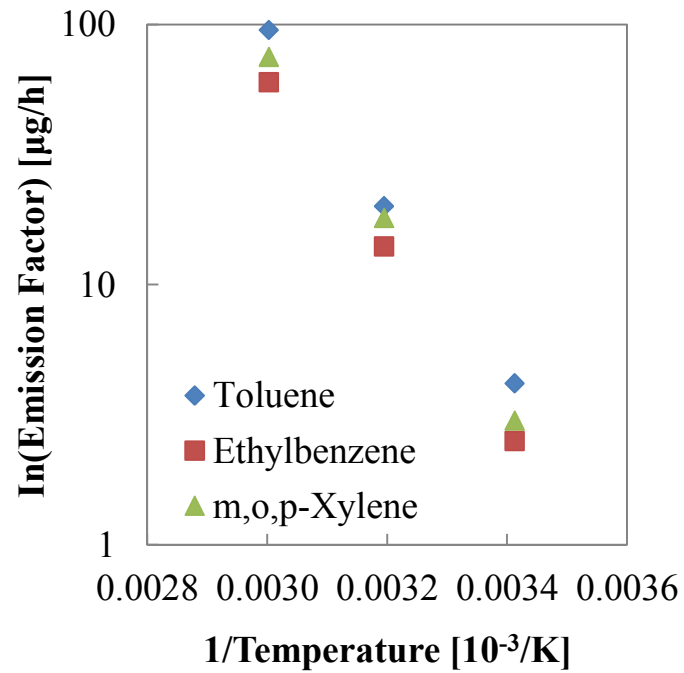
(2) Linear approximation formula of computer B using Arrhenius's plot.



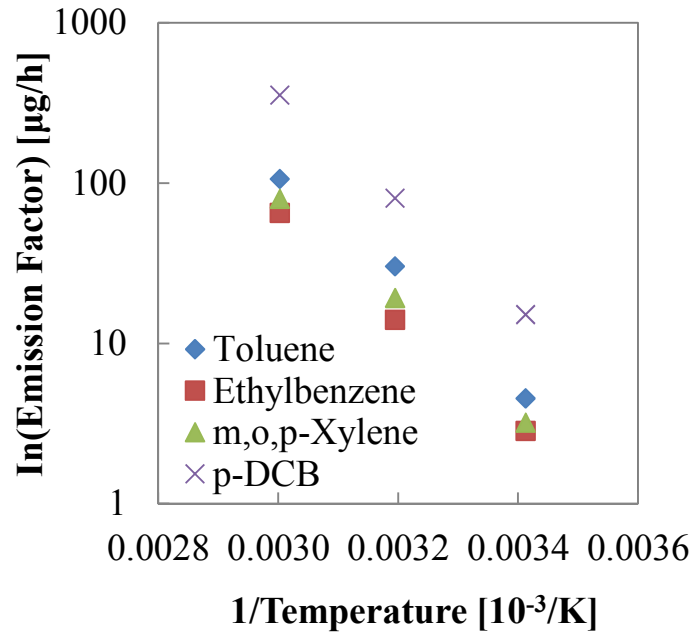
(3) Linear approximation formula of roof using Arrhenius's plot.



(4) Linear approximation formula of seat using Arrhenius's plot.



(5) Linear approximation formula of floor mat using Arrhenius's plot.



(6) Linear approximation formula of wire harness using Arrhenius's plot.

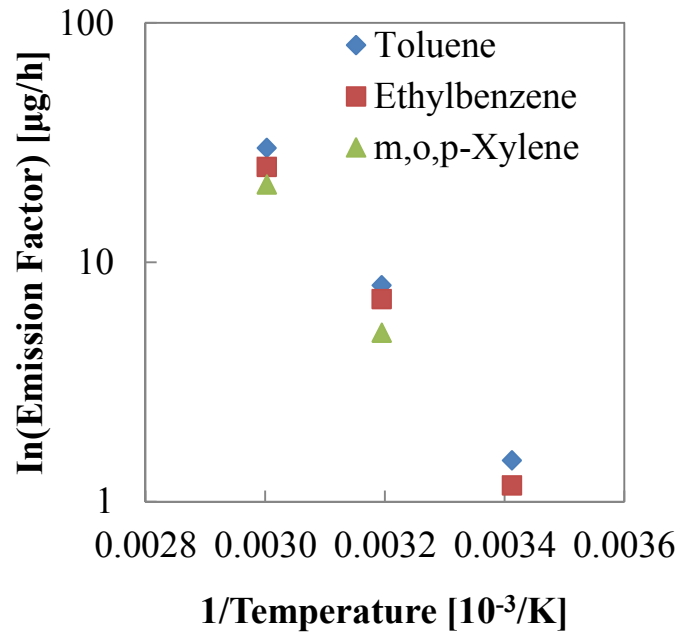


Fig.3-21 Linear approximation formula of inner components using Arrhenius's plot.

Table 3-16 Coefficient of linear approximation formula of each parts using Arrhenius's plot.

Parts	Substance	Coefficient
Computer unit A	Toluene	-8850
Computer unit B	Toluene	-8490
Roof	Toluene	-8091
	Ethyl benzene	-7739
	Xylene	-7860
Seat	Toluene	-7617
	Ethyl benzene	-7755
	Xylene	-7754
Floor mat	Toluene	-7706
	Ethyl benzene	-7635
	Xylene	-7860
	<i>p</i> -DCB	-7683
Wire harness	Toluene	-7339
	Ethyl benzene	-7492
	Xylene	-7860

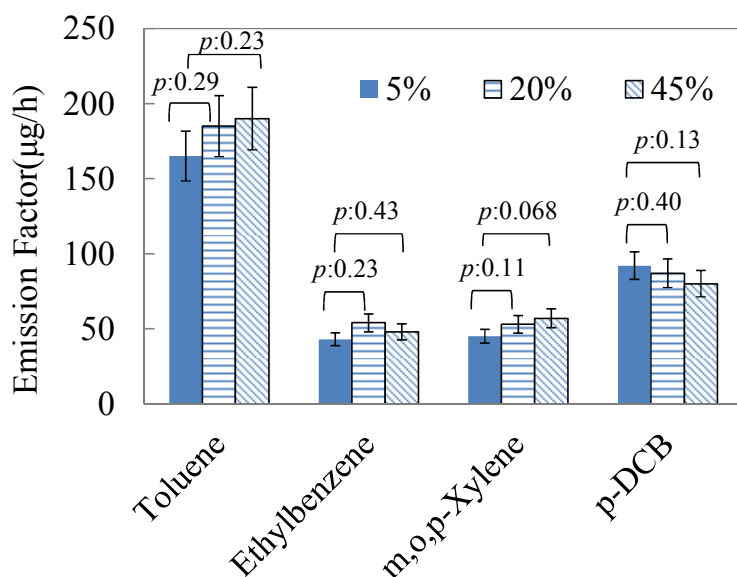


Fig.3-22 Influence of humidity on the emission factor.

3.3.6.2 VOC 放散速度と換気回数との関係

特定した6部品を用いて、換気回数を変えて測定した放散速度の結果を Fig.3-23 に示す。この結果より、換気回数が多くなるとトルエンの放散速度も大きくなることがわかった。*p*-DCB は有意な差が見られなかった。

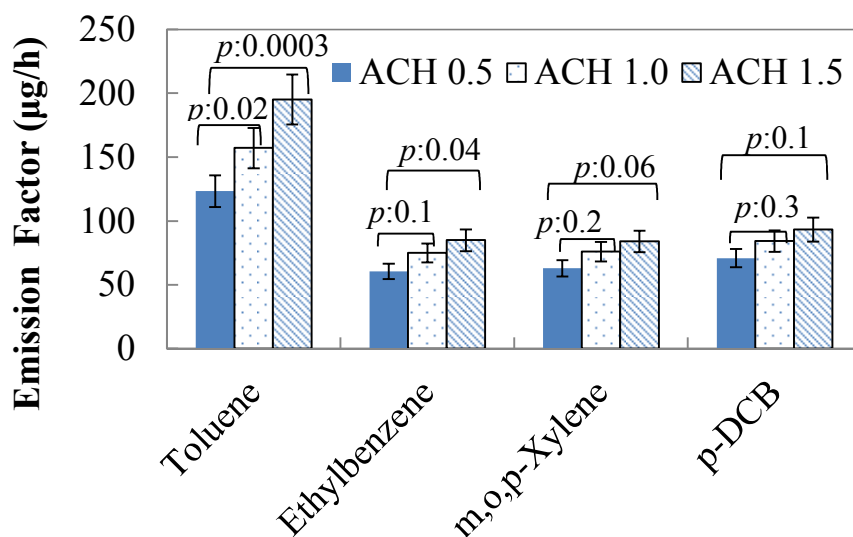


Fig.3-23 Influence of ACH on the emission factor.

3.4 考察

各捕集個所の VOC 測定より、車室内温度が規定温度 40℃に到達してから 1 時間以降の VOC 濃度は安定していたが、*p*-DCB だけはその後の濃度が上昇傾向であった。これはトルエンなどと比較して沸点が高いために、拡散速度が安定するために時間が必要であると考えられる。Cecilia¹⁰⁾らの研究では拡散係数と沸点は反比例関係にあるとしており、沸点が高くなるにつれて拡散係数が小さくなるために空間濃度が一定になるためには時間がかかることになる。部品の VOC 放散量から車室内 VOC 濃度を予測する場合において、VOC 放散量が一定でないと過渡状態となるため、測定する加熱時間が実車と異なると濃度が異なることになり予測精度が悪化する原因となる。予測精度が悪化を防ぐためには、定常となる加熱時間に評価時間を変更するなどの検討が必要となる。

加熱 4.5 時間の捕集位置における濃度バラつき評価は、JASO の規定となっている 40℃到達から 4.5 時間のデータから急激な濃度変化はないため、車室内 VOC 濃度予測が可能と判断した。このように車室内濃度が安定しているということからも部品からの VOC 放散量と車両の換気量がともに安定しているためと考えられる。

車室内 VOC として指針値は満足していたが、自動車部品としてはこれまで使用されていないとされていた *p*-DCB が検出された。これの発生源としては、部品生産工程における防虫処理や古着などのリサイクル材料に含有している成分が発生源として考えられた。JAMA では測定不要としているが、今後は指針値が設定されている成分は全て定量評価する必要があることがわかった。

サンプリングバッグ法により VOC 発生部品を特定したが、試料負荷率（容積に占める材料の表面積）が異なると、同一の部品であっても放散量が異なることがわかっている¹¹⁾。今回の試料負荷率は車両の評価条件とは異なっているため、車両の VOC 濃度に対する寄与度も異なると考えられた。そこで、選定した部品の車両の VOC 濃度に対する寄与度を把握するために車両を使った評価を行った。この結果よりバッグ法で選定した 6 主要部品で車室内の VOC 濃度を 90%以上網羅できることがわかった。自動車の内装部品の VOC 放散量の実測データはバッグ法で測定されることが多いため、これまで集積したデータが有効活用できることがわかった。しかし、部品個々の寄与度の比較まではできていないため、この比較については第 5 章で実施する部品個々に測定した結果から、再度考察を行うこととする。

車室内の部品温度は、天井の 42℃とフロアマットの 33℃が最大温度差で約 10℃となっていたが、運転席口元温度を日射ランプで加熱して 40℃に調整しているため、天井付近は 40℃より高めの温度になり、足元近傍のマットなどは温度が低めとなっていた。ランプ距離

や窓ガラスからの直達光の影響が部品の温度差として現れていると考えられる。そのため、窓面積や位置などにより温度が大きく異なると考えられる。また、車両形状や仕様によって部品表面の温度は異なるため、車両個々に部品温度を把握する必要がある。

車室内の湿度は約 20~35%となっていたが、季節や車両の保管条件によっても大きく変化すると推測される。

車両の換気量に関しては、停車状態でエアコンなども動かさない条件ではあるが、車両本体にある隙間から、温度差などが原因で空気の対流が発生するために空気の出入りが発生することにより換気量が発生していると考えられる。走行すると更に換気量は上昇するため、車両が停車しているときの VOC 濃度と比較すると走行時の VOC 濃度は低いと推測される。従って、JASO 条件の乗車モードは安全側の評価条件といえる。また、前項の車室内の VOC 評価結果から車室内濃度が安定しており、換気量も安定していることから部品からの VOC 放散量も一定であることを示唆している。これは車室内 VOC 濃度予測に適した放散性状であることを意味している。今回の我々の評価では換気量の変動係数は 5%であったが、仲川らの報告¹²⁾では 34%と値に乖離があるが、後者は屋外で評価しているため、屋外の風などの影響があったためと考えられる。

フローアーマットは表面に PVC (ポリ塩化ビニル)、裏面にリサイクル繊維が用いられており、裏面から *p*-DCB が多く放散しているのはリサイクル繊維に含有しているためと考えられる。今後もリサイクル材の使用比率は上がると推測されるため、自動車部品に使用されていないから分析の対象から除外されるのは問題である。今後は、放散していないことを確認するためにも指針値が設定されている成分の評価は実施すべきであると考えられる。VOC 放散している部品を評価する際に他部品への吸着影響については川邊らの研究でも同様の結果¹³⁾が得られている。このことから、部品の VOC 放散量をチャンバーで評価する際は、部品個々に測定して、測定した放散量を積算することで車室内 VOC 濃度を算出することが可能である。これにより、部品個々に測定条件を設定できるため新たな部品の寄与率などを算定や、部品個々の温度による放散量の影響なども評価することができるため、VOC 低減対策のための部品の指針作りにも貢献できる。

前原ら¹⁴⁾の研究においては湿度設置が更に高い 70%でも影響は無いと報告されている。今回湿度影響が見られなかった成分は主に疎水性であるためと考えられる。親水性であるホルムアルデヒドなどの成分は、湿度の影響を強く受けると考えられる。従って、今後アルデヒド類を予測する場合は、JASO 条件下における車室内湿度の実測回数を増やして、実態把握を行った上でワーストケースの湿度設定を行う必要がある。

換気回数と放散速度の関係については、浅井らの研究においても換気回数の増大により放散速度が増加する傾向との報告がある¹⁵⁾。換気回数の影響を受ける理由は、放散している部品表面の境界条件が放散速度に影響を与えているためと考えられる。この境界条件の影響を受けやすいのは蒸散支配型の放散性状を持つ部品であると報告¹⁶⁾されている。一方、影響を受けにくいのは内部拡散支配型の放散性状を持つ部品で、本研究では *p*-DCB がこの放散性状にあたる。

3.5 まとめ

- ・車室内から放散している VOC 評価より、実測値を指針値で除した値が高かったのは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンであった。また JAMA の定量対象除外成分である *p*-DCB が指針値未満であったが検出された。このため、除外成分であっても定量評価が必要である。
- ・*p*-DCB 以外の成分は、加熱 1 時間以降は車室内濃度が安定していた。*p*-DCB はトルエンと比較すると沸点が高いために放散速度が安定するのに時間がかかるためと考える。加熱から同一時間の空気の捕集位置における濃度のバラつきは *p*-DCB が最も大きく 18%であった。
- ・車室内 VOC を構成している成分の発生源を見極めるために部品から放散している VOC 成分の評価をおこなった。この結果、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは内装部品以外からの放散があるため予測対象成分から除外した。トルエン、エチルベンゼン、キシレン、*p*-DCB はシート、ワイヤーハーネス、コンピューターユニット A および B、天井、フロアマットの 6 部品で車室内濃度の 90%以上をカバーできることがわかった。
- ・VOC 発生源となっている特定部品の部品温度測定をおこなった。この結果、測定結果の再現性は良く、測定 3 回における平均温度のバラつきは一番大きい部品で 1.9%であった。
- ・車室内温度が 40°C 一定であっても、部品温度は個々に異なり、シート 40°C、ワイヤーハーネス 34°C、コンピューターユニット A および B が 34°C、天井が 42°C、フロアマットは 33°C であった。湿度は、車室内温度が一定になっても、その後、徐々に変化しており 20~35%となっていた。
- ・換気量は 1.1m³/h であり換気回数にすると 0.48 回/h であった。この値は一般住宅の換気回数と同等レベルの値であった。
- ・車室内に設置されている部品の中で裏面からの放散を抑制する必要がある部品はフロアマットであった。放散の抑制法はアルミ箔により、部品の端部を含めて梱包することで実車に設置した部品の放散性状を模擬することができた。
- ・部品への VOC 吸着影響を評価した結果、吸着量は無視できることがわかった。これにより部品からの VOC 放散速度を個々に測定した値を合算することにより車室内 VOC 濃度の算出が可能となることが示唆された。

- ・放散速度に与える湿度の影響は、無視できることが分かった。一方、換気回数と温度は放散速度に影響を与えるため、実車の部品温度と換気回数を試験条件に反映する必要があることが分かった。

3.6 引用文献

- 1)JASO Z125：自動車-車室内の揮発性有機化合物濃度測定方法(2009)
- 2)国土交通省：河川水質試験方法（案）Ⅰ通則 定量下限値, p24(2009)
- 3)達晃一, 松永和彦, 田辺新一, 車室内環境と換気, 人間-生活環境系シンポジウム報告集 28, pp33-36(2004)
- 4)JIS A 1406：屋内換気量測定方法(1974)
- 5)内藤敏幸, 達晃一：マイクロチャンバー法における部品表面から拡散する VOC の測定方法, 自動車技術会秋季大会講演集(2014)
- 6)金井隆市：軟包装材料の技術と開発, Packpia, 48, 3(2004)
- 7)JIS A1901：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硼酸測定法-小型チャンバー法(2009)
- 8)飯塚淳, 水越厚史, 齋藤京子, 八巻高子, 野口美由貴, 柳沢幸雄：発泡ポリスチレンビーズ及びその使用製品からの化学物質放散フラックス, 室内環境, 13,2, pp155-161(2010)
- 9)国土交通省大臣官房官庁営繕部設備・環境課:建築設備設計基準平成 21 年版(社) 公共建築協会(2008)
- 10)Cecilia De Biase, Sarah Loechel, Thomas Putzmann, Birgit Daus : VOC effective diffusion coefficients and fluxes estimation through two types of construction material, IndoorAir, 24, 3, pp272-282 (2013)
- 11)達 晃一, 田辺 新一：材料からの揮発性有機化合物の放散測定のためのサンプリングバッグ法の試験条件の影響,日本建築学会環境系論文集 Vol. 75,No. 647,pp79-85(2010)
- 12)仲川純子, 吉浪 讓, 横山 雄樹, 岩下 剛, 永山 啓樹：自動車車室内の空気質に関する基礎的研究, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 1, 537-540(2007).
- 13)川邊瑠美子, 前原恵二, 木村洋, 小峯裕己：チャンバー法による HCHO 放散量測定値に基づく室内濃度予測手法に関する研究その 6) HCHO・トルエン発生建材混在時における HCHO 放散挙動の検証, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集(2006)
- 14)前原恵二, 梅澤めぐみ, 木村洋, 谷合哲行, 小峯裕己：チャンバー法を用いた VOC 気中濃度予測手法に関する研究その 1) 塗料由来のトルエン放散速度への温湿度の影響, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 1,pp89-92(2005)
- 15)浅井靖史, 村江行忠, 田辺新一, 伴野正幸, 城田修司, 大阪谷彰, 佐々木亮治：実大モデルルームを用いた室内化学物質濃度・放散速度に関する研究, 日本建築学会学術講演梗概集, D-2, pp856-866(2001)
- 16)朱清宇, 村上周三, 加藤信介, 伊藤一秀：境界層型小型 Test Chamber の開発と試験建材表面の化学物質伝達率に関する実験と CFD 解析, 日本建築学会計画系論文集, D-2,pp45-50(2001)

第 4 章 部品からの VOC 放散量による車室内 VOC 濃度予測

第4章 車室内からのVOC放散量による車室内VOC濃度予測

4.1 方法論上の課題の整理

車室内濃度予測には部品からのVOC放散速度を用いるが、放散速度を車室内VOC濃度測定時の放散速度と一致させる目的から測定温度は車室内VOC測定条件の部品温度とした。また、本研究における検討結果から、換気回数が増加すると、一部の予測対象成分の放散速度も変化するため、チャンバーの換気回数は、車室内VOC濃度測定時の換気回数と同一の値（正確には換気回数は容積が異なると異なる値となるため給気量が同一となるような換気回数とした）とした。測定温度については、部品個々に温度が異なるため、6部品を同時に計測することは不可能であった。つまり、車室内の部品は同じ空間に存在しているが、チャンバーによる部品測定時には、同一空間には設置できないことになる。従って、部品から放散したVOCが他部品に吸着する場合には、この影響を考慮する必要がある。そこでこの吸着を考慮した予測式を式(1)、(2)として提示する。

湿度も車室内VOC濃度測定条件下の実測値を湿度条件として、チャンバーの測定条件に設定したいが、車室内湿度はコントロールされていないため、車両の保管条件（季節や温度）に大きく左右されると考えられる。従って、予測式にも湿度影響を係数として湿度の影響を補正できるようにした。

$$D = a \times S \times C^{1) \dots (1)$$

$$C_v = \sum_{k=1}^n (EF_n \times h - D) \times \frac{1}{Q} \dots (2)$$

C_v : 車室内VOC濃度予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

EF_n : 部品nのチャンバー法より得られた放散速度 ($\mu\text{g}/\text{h}$)

Q : 車両の換気量 (m^3/h)

h : 湿度影響係数

D : 吸着量 ($\mu\text{g}/\text{h}$)

a : 吸着率 (m/h)

S : 吸着面積 (m^2)

C : チャンバー内濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

これまでの研究結果より、本研究で用いる部品については、湿度と吸着の影響は無視できるがわかっている。そこで、予測式(2)を式(3)に簡略化した。

$$C_v = \sum_{k=1}^n (EF_n) \times \frac{1}{Q} \dots (3)$$

住宅室内の VOC 濃度予測では、施行から入居までの時間経過を考慮²⁾して濃度予測を行っている。本研究では、まずはワーストケースを想定して VOC 濃度が最も高くなる車両製造直後の車室内 VOC 濃度を予測することとした。

予測の対象車両として、製造されている車両全てを対象とすべきではあるが、本研究では、製造日と製造ロットを管理した部品を用いた車両に限定した。これは、部品の放散性状の特性から、製造ロットが異なると、製造からの経過時間とともに濃度が減衰するため、部品の放散速度から予測した予測濃度と実車の濃度が乖離するためである。また、部品の製造ロットにより VOC 濃度が異なるケースもあるためである。

生産車両の車室内 VOC 濃度予測については、部品の製造工程および車両の製造工程におけるバラつき要因と、車両製造後の保管条件を把握することが必要となり、多くのパラメータの検討が必要となる。本研究の予測では、部品の VOC 放散速度から車室内 VOC 濃度の予測が可能であるかという課題に焦点を絞り、部品の VOC 放散性状が同一である場合(製造ロット、経過時間が同一) について検討をおこなった。

4.2 実験方法

4.2.1 車室内 VOC 濃度予測

特定 6 部品を 1m³チャンバーに設置して VOC の放散速度を測定した値から車室内 VOC 濃度の予測をおこなった。部品測定条件は、これまで検討した温度、換気回数、設置方法(フローアマットの裏面をアルミ箔で覆う)、湿度を反映した。Table 4-1、4-2 に個々の部品の測定温度を示す。車室内 VOC 濃度の算出は式 (3)、チャンバーによる部品の放散量の測定値から放散速度の算出には式 (4) を用いた。チャンバー試験の様子を Fig.4-3 に示す。

$$EF_i = \frac{C_i}{L} \times Q_c \cdot \cdot \cdot (4)$$

EF_i : 部品の放散速度 (μg/h)

C_i : 測定値 (μg)

Q_c : チャンバーの換気量 (m³/h)

L : 捕集量 (m³)

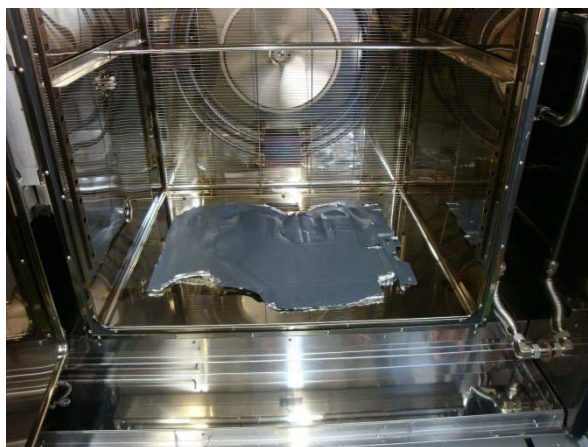
Table 4-1 Condition of inner components emission test

Parameter	Condition
ACH	1.1 h ⁻¹
Humidity	20%
Heating time	4.5h

Table 4-2 Temperature of inner components emission test

No.	Interior parts	Temp(°C)
1	Seat	40
2	Wire harness	34
3	Computer unit A	34
4	Computer unit B	34
5	Roof	42
6	Floor mat	33

(1) Floor mat



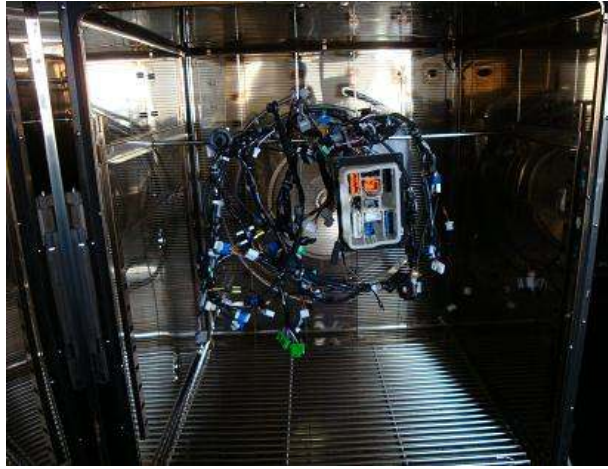
(2) Computer unit A



(3) Computer unit B



(4) Wire harness



(5) Roof



(6) Seat



Fig.4-1 Measuring VOCs emitted from inner components using chamber.

4.2.2 断熱加工における部品温度実測からの予測

4.2.2.1 車室内 VOC の低減対策

車室内 VOC 濃度の低減対策として、部品そのものからの放散量を低減させる対策³⁾もあるが、近年は部品だけの対策では VOC 低減も限界に近くなっている。そこで、予め窓面積や断熱性能を変えて車室内部品温度等を下げることができれば VOC 低減をさらに効率よく進めることができる。そのため断熱効果が加わった場合の車室内濃度予測をおこなった。

4.2.2.2 断熱加工を施した車両の部品温度

断熱加工は、小型トラックの天井にガラスウール⁴⁾（性能区分 C：熱伝導率 0.040-0.035W/mK）、窓ガラスにアルミ箔を貼ることとした。アルミ箔は窓ガラスからの日射の侵入を遮断して、車室内温度の上昇を防ぐことを目的としているが、一般的な指標として日射透過率⁵⁾が用いられおり、アルミ箔により遮熱ガラスと同等の性能が得られることがわかっている。この状態で JASO Z125 に従って車室内 VOC の測定および特定部品の温度計測をおこなった。温度計測には T 熱電対（被覆熱電対、線径 0.32 mm、JIS クラス 1）を用いた。JASO Z125 では、車室内口元温度を 40℃になるように日射ランプの強度を調整するため、そのままでは断熱加工の効果を正當に評価できない。そのため断熱加工する前の車両の照射量と同一条件で加熱することとした。照射量は 3.2.3.1 温度と湿度の項で実測した値とした。日射量の条件を Table 4-3 に示す。車両窓面へのアルミ箔装着の様子を Fig.4-2 に示す。

Table 4-3 Condition of solar radiation under JASO Z125.

Heating Time(hr)	Solar radiation(W/m ²)	Solar radiation rising rate (W/m ² h)
0-0.5	0-1200	2400
0.5-1.5	1200-400	-800
1.5-5.0	400	0



Fig.4-2 Heat insulator with Aluminum

4.2.2.3 部品温度からの車室内 VOC 濃度予測

予測方法は、特定部品の測定温度と VOC 放散速度の関係をアレニウスプロットによる直線近似したときの傾き（3.3.6.1 項で算出した係数）より、特定部品個々の放散速度を算出して車室内 VOC 濃度を予測した。このときに用いた部品温度は、断熱加工を施した車両の特定部品温度の実測値を用いた。予測対象成分の放散速度予測式を式（6）および（7）に示す。各特定部品における予測対象成分のアレニウスプロットから直線近似した各特定部品の予測対象成分の係数を Table.4-4 に示す（詳細は 3.3.3.1 温度と湿度を参照）。

$$EF_{vn} = EF_n \exp(-C_n \times \{1/(273 + T_n) - 1/(273 + T_{vn})\}) \quad \dots (6)$$

$$C_v = \sum_{k=1}^{n_i} (EF_{vn}) \times \frac{1}{Q} \quad \dots (7)$$

EF_{vn} : 断熱加工後の部品 n の予測成分の放散速度 ($\mu\text{g/h}$)

EF_n : チャンバー法による部品 n の予測成分の放散速度 ($\mu\text{g/h}$)

C_v : 車室内 VOC 濃度予測値 ($\mu\text{g/m}^3$)

C_n : 部品 n の各予測成分の近似係数

T_n : 部品 n のチャンバー法の測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)

T_{vn} : 断熱加工後の部品 n の温度 ($^{\circ}\text{C}$)

n_i : 予測成分が放散している特定部品の個数

Q : 車両の換気量 (m^3/h)

Table 4-4 Coefficient of linear approximation formula of each parts using Arrhenius's plot.

Parts	Substance	Coefficient (C_n)
Computer unit A	Toluene	-8850
Computer unit B	Toluene	-8490
Roof	Toluene	-8091
	Ethyl benzene	-7739
	Xylene	-7860
Seat	Toluene	-7617
	Ethyl benzene	-7755
	Xylene	-7754
Floor mat	Toluene	-7706
	Ethyl benzene	-7635
	Xylene	-7860
	<i>p</i> -DCB	-7683
Wire harness	Toluene	-7339
	Ethyl benzene	-7492
	Xylene	-7860

4.3 結果

4.3.1 車室内 VOC 濃度予測

1 m³ チャンバーにおける特定 6 部品の VOC 放散速度の測定結果を Table 4-5 に示す。この結果より、トルエンは実車測定値と 13%、エチルベンゼンは 11%、*p*-DCB は 26% の差で予測できることがわかった。キシレンは実車測定値と同一の値となった。また、このときの特定部品からの予測成分のバラつき (CV 値) は、コンピューターユニット A のトルエン 11%、コンピューターユニット B のトルエン 13%、天井のトルエン 9.4%、エチルベンゼン 7.8%、キシレン 8.2%、シートのトルエン 7.1%、エチルベンゼン 17%、キシレン 16%、フロアーマットのトルエン 9.4%、エチルベンゼン 13%、キシレン 17%、*p*-DCB 22%、ワイヤーハーネスのトルエン 14%、エチルベンゼン 16%、キシレン 16% であった。キシレン以外の成分が実測値よりも予測値の放散速度が低くなっているが、これは、チャンバーで測定する際に、選定部品を個々に測定するために、測定に時間がかかるために濃度の減衰があるものと考えられる。

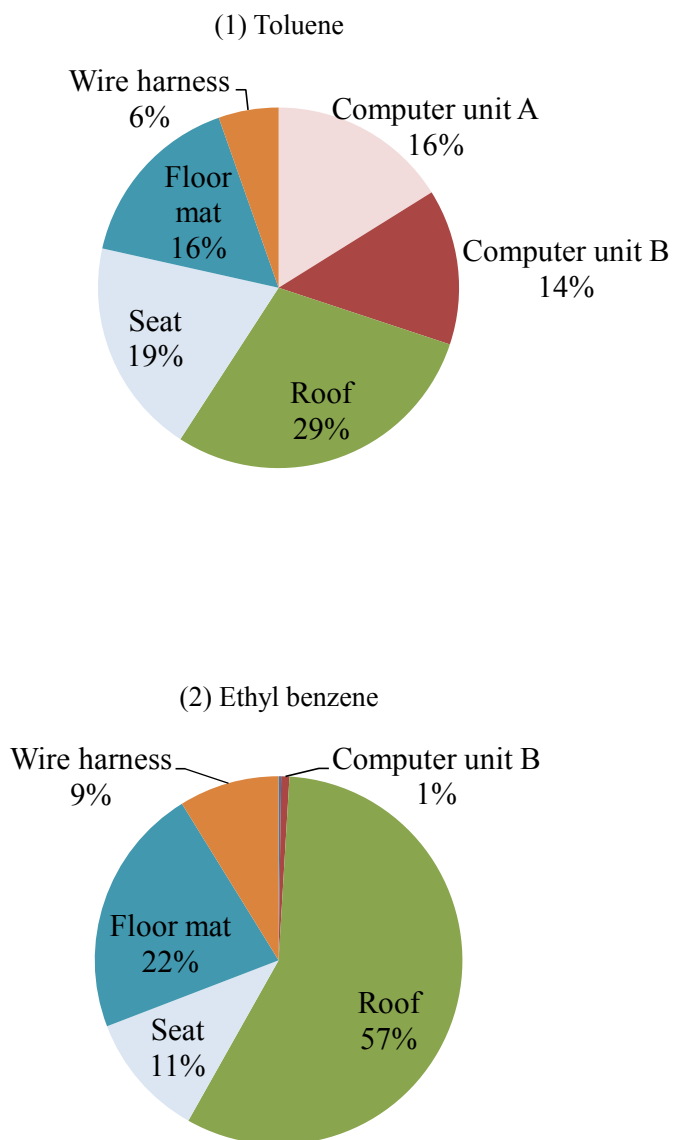
Table 4-5 Prediction of VOC concentration in vehicle interior from inner components. ($\mu\text{g/h}$)

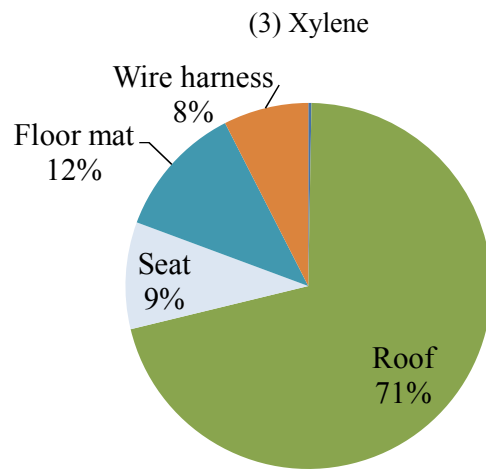
Inner components	Toluene			Ethyl benzene			<i>m,o,p</i> -Xylene			<i>p</i> -DCB		
	Measured value	Average	CV(%)	Measured value	Average	CV(%)	Measured value	Average	CV(%)	Measured value	Average	CV(%)
Computer unit A	13											
	17	15	11	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	16											
Computer unit B	11											
	13	13	13	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	15											
Roof	26			24			27					
	30	27	9.4	26	26	7.8	33	30	8.2	ND	-	-
	24			29			31					
Seat	18			4.2			5.2					
	16	18	7.1	6.1	5.5	17	3.5	4.3	16	ND	-	-
	19			6.2			4.3					
Floor mat	13			8.1			4.2			27		
	16	15	9.4	11	9.9	13	6.4	5.3	17	44	39	22
	16			10			5.2			46		
Wire harness	6.3			4.5			3.2					
	4.5	5.4	14	5.2	4.4	16	2.3	3.0	16	ND	-	-
	5.3			3.5			3.4					
Total of components	93			46			43			39		
Prediction ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) C_v	85			42			39			35		
Vehicle($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	98			47			39			48		
$\Delta C(\%)$	13			11			0			26		

*Prediction : Prediction of the VOC concentration in vehicle interiors on the basis of the emissions from inner components. *ND : Not Detected

6 部品個々の放散速度の測定値から VOC 成分の寄与率を算出した。この結果を Fig.4-3 に示す。この結果より、トルエンについてはコンピューターユニット A、B および天井からの放散量で車室内の放散量の約 60% を占めていることがわかった。

エチルベンゼン、キシレンについては天井からの放散量が半分以上を占めていることがわかった。一方、*p*-DCB はフロアマットみのから放散していることがわかった。





(4) *p*-DCB

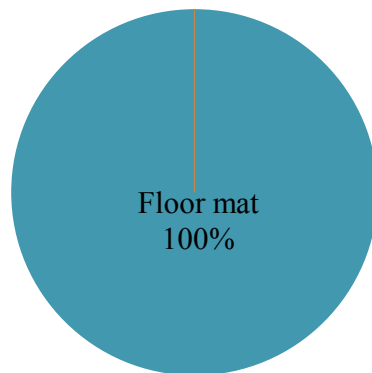


Fig.4-3 VOC emission ratio of inner components.

4.3.2 部品温度からの車室内 VOC 濃度予測

特定部品の部品温度の測定結果を Table 4-6 に示す。この結果から天井は断熱加工なしと比較して、断熱加工することで7℃下げることができた。これは17%の低減率となり6部品中一番効果があった値となった。フロアーマットは断熱加工なしと比較して3℃下げることができた。これは9%の低減率であり、6部品の中で最も低減効果が得られなかった。断熱加工することで日射ランプに近い天井の温度低減効果が顕著に表れ、日射ランプの影響が少ないフロアーマットの効果が低いことがわかった。

VOC の予測値と実車実測値の結果を Table 4-5 に示す。この結果より、トルエンは部品からの予測値は実車測定値と比較して8%、エチルベンゼンは10%、キシレンは5.7%、*p*-DCBは20%の差で予測することができた。今回の評価結果では、断熱加工により天井の温度が、断熱前と比較すると最も下がっていた。このときのトルエン濃度の低減率は37%で6部品の中で最も VOC の低減効果が表れていた。

Table 4-6 Temperature of inner components with insulation.

	Temperature (°C)		Decreasing rate (%)
	Without heat insulator	With heat insulator	
Computer unit A	34	30	12
Computer unit B	34	30	12
Roof	42	35	17
Seat	40	35	13
Floor mat	33	30	9.1
Wire harness	34	30	12

Table 4-7 Prediction of VOC concentration in vehicle interior

from inner components with insulation. ($\mu\text{g/h}$)

Inner components	Toluene	Ethylbenzene	<i>m,o,p</i> -Xylene	<i>p</i> -DCB
Computer unit A	12	ND	ND	ND
Computer unit B	11	ND	ND	ND
Roof	17	13	13	ND
Seat	14	9.2	12	ND
Floor mat	14	6.0	9.1	35
Wire harness	4.1	3.1	2.2	ND
Total	72	32	36	35
Parts ($\mu\text{g/m}^3$)	65	29	33	32
Cabin($\mu\text{g/m}^3$)	71	32	35	40
ΔC (%)	8.5	10	5.7	20

*ND : Not Detected

4.4 考察

特定部品の放散速度から予測した車室内 VOC 濃度は、トルエン 13%、エチルベンゼン 11%、*p*-DCB 26%の差で予測することができた。*p*-DCB の乖離が他の成分から比べると大きい、これはリサイクル材の古着などが発生源であり含有量が管理されていないためと考えられる。本研究で確立した手法を、車室内 VOC 濃度の管理方法として活用することで、試作車両が無くとも車室内 VOC 濃度の予測が可能となり、効率の良い車両開発が実現できるため、産業上意義のあることと考える。測定のバラつきを考慮しても (3σ を規格下限として設定した場合、トルエンは $178\mu\text{g/m}^3$ 、エチルベンゼンは $3764\mu\text{g/m}^3$ 、キシレンは $836\mu\text{g/m}^3$ 、*p*-DCB は $177\mu\text{g/m}^3$ となる。現状の技術レベルでこれら値を十分に満足できると考えられる。) 車室内 VOC 濃度の指針値の管理には十分に活用できると考える。また、エアコンが作動する乗車モードでは、駐車モードの VOC 濃度と比較すると、濃度が低下することから、実際の VOC 測定濃度は更に下がることが考えられるため、駐車モードで管理が可能であれば、乗車モードにおいて指針値を超過することは無いと推測される。

断熱加工を施した時の特定部品の温度から放散速度を予測した結果、断熱加工により車室内 VOC 濃度を予測することが可能であることがわかった。また、この VOC 低減効果を

部品別に定量的に把握することができた。最も効果のあった天井材は、日射ランプの照射エネルギーを断熱したためと考えられる。また、同一の成分であっても、アレニウスプロットによる直線近似式の傾きが異なるため、予測の正確度を上げるためには、部品個々に係数を算出する必要がある。

4.5 まとめ

- ・ 特定部品の放散速度から車室内 VOC 濃度の予測法の確立法を確立し、トルエン 13%、エチルベンゼン 11%、*p*-DCB 26%の差で予測することができた。従来の車室内 VOC 濃度の開発法は、部品テストピースをサンプリングバッグ法で測定した値を基に、放散量の高い部品の対策を行って、試作車両が完成してから車室内 VOC 濃度の実測から、指針値を満足しているかどうかの判定を行ってきた。この方法では車室内 VOC 濃度を予測できるようなレベルでは無かったために、指針値を超過した場合の対策に時間とコストが発生していた。しかし、本手法を用いることにより、車室内 VOC 濃度の予測が可能となるため、指針を満足する車両開発が可能となる。
- ・ 断熱加工における部品温度から車室内濃度を予測することがわかった。また、断熱加工における車室内 VOC 濃度の低減効果を部品別に定量的に把握することが可能となった。

4.6 引用文献

- 1)金森基, 堀木美加, 吉澤 晋, 池田耕一, 熊谷一清: 室内濃度予測モデルにおける Sink 効果に関する研究, 日本建築学会学術講演梗概集, D-2, 711-712(1999).
- 2)John C. S. Chang, Zhishi Guo: Characterization of organic emissions from a wood finishing product a wood stain, Indoor Air, 2, pp146-153(1992)
- 3)青木修, 大山真, 西野俊哉, 山田哲史, 細谷静男, 斎田吉孝: 車室内 VOC 低減技術の開発, 自動車技術会秋季大会学術講演会講演会前刷集, 121-07, pp27-30(2007)
- 4)国土交通省, 省エネ法 住宅事業建築主の判断基準 断熱性能等判断資料, pp210
- 5)砂原一夫, 朝長 浩之, 安藤 英一, 高林 徹: 機能性ガラスによる断熱・遮熱, Journal of the Society of Inorganic Materials Japan, 14, 331, 403-409 (2007)

第 5 章 総括

第5章 総括

5.1 本研究の結論

JAMA の車室内 VOC に対する自主規制に適合した車両開発を行うためには、試作車両が完成した後、車室内 VOC の測定法である JASO Z125 に従って測定した車室内 VOC 濃度の測定結果から検証を行っている。しかしこの方法では、試作車両が完成しないと、車室内 VOC 濃度の実態や、その低減効果を確認することができないため、実態把握や低減効果の検証までに時間を要するだけでなく、期待される効果が得られない場合の対応が困難であった。そこで本研究では、特定した部品からの放散速度から直接、車室内 VOC 濃度を予測する方法を確立することを目的とした。さらに予め窓面積や断熱性能を変えて車室内部品温度等を下げることができれば VOC 低減をさらに効率よく進めることができる。そのため断熱効果が加わった場合の車室内濃度予測も行った。各章で得られた結果について述べる。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示すとともに本研究の概要を示した。また、本論文の構成を示した。

第 2 章では、室内空気質の汚染問題とその評価および予測手法に関する既往研究の調査結果を示した。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) 実車測定の結果より、車室内 VOC 濃度は経過時間とともに減衰することがわかった。また、季節により大きくこの減衰が異なる。また、夏季には、車室内温度が 70℃と高温になることもある。
- (2) 本研究の対象としている小型トラック車室内の VOC 評価方法は JASO Z125 のみである。また、車室内 VOC 濃度の規制は日本国内の自主規制を含めると韓国と日本の 2 カ国のみである。ただし JASO Z125 で測定対象としている成分は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカン、フタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の 9 成分である。
- (3) 部品および材料からの VOC 放散量と放散速に関する測定法は、大きく分けるとチャンバー法とサンプリングバッグ法の 2 種類となる。サンプリングバッグ法は比較的容易に部品からの VOC 放散量を測定することができるが、空間容積に占める材料および部品の表面積が異なることや測定温度が、実際の部品温度に設定されていないため、測定濃度が車室内濃度と一致しない。そのため、実車による確認が必要となる。
- (4) 自動車室内の VOC 実測に関する既往研究の調査結果から、実態把握を目的とした報告は多数あることがわかった。これら報告の中で、トルエン、キシレンなどの VOC 成分濃度が高いことが報告されている。しかし、測定条件として屋外における測定が中心であり、データの再現が難しく、部品からの VOC 放散速度の測定条件の検討には活用できない。また、本研究の対象としている小型トラックの研究事例は見受けられなかった

ため、VOC の発生源となる部品の特定と、部品の VOC 放散速度の測定条件の検討を行い、車室内 VOC 濃度の予測法の確立を行うこととした。

第 3 章では、車室内 VOC 濃度の実態把握および発生源となる部品の特定を行った。また、部品からの放散速度に影響を及ぼすチャンバー測定条件の検討をおこない、チャンバーの測定条件を決定した。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) 車室内 VOC 濃度の定量評価手法として、GC/MS および HPLC の分析精度の評価を行い、本研究で対象とした精度および定量下限を満足していた。また、これら分析手を用いて、小型トラックの車室内 VOC 実態把握を行った。この結果、実測値を指針値で除した値が高かった成分はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、*p*-DCB であった。また JAMA の定量対象除外成分である *p*-DCB が指針値未満であったが検出された。このことから、少なくとも指針値に設定されている成分は定量評価が必要である。
- (2) 車室内 VOC を構成している成分の発生源を特定した。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは内装部品以外からの放散があるため予測対象成分から除外した。トルエン、エチルベンゼン、キシレン、*p*-DCB はシート、ワイヤーハーネス、コンピューターユニット A および B、天井、フロアマットの 6 部品で車室内濃度の 90%以上をカバーできることがわかった。この結果から、予測対象成分をトルエン、*p*-DCB そしてトルエンの代替成分になる可能性があるキシレン、エチルベンゼンを加えた 4 成分とした。
- (3) 特定部品の部品温度測定を行った。この結果、車室内口元温度は 40℃一定であったが、シート 40℃、ワイヤーハーネス 34℃、コンピューターユニット A および B が 34℃、天井が 42℃、フロアマットは 33℃であった。湿度は、20～35%となっていた。車室内の換気回数は 0.48 回/h であった。
- (4) 車室内に設置されている部品の中で裏面からの放散を抑制する必要がある部品はフロアマットであった。放散の抑制法はアルミ箔で端部を含めて梱包することで実車に設置した放散性状を模擬することができた。
- (5) 部品への VOC 吸着影響を評価した結果、吸着量は無視できることがわかった。これにより部品からの VOC 放散速度を個々に測定した値を合算することにより車室内 VOC 濃度の算出が可能となることが示唆された。また、放散速度に与える湿度の影響も無視できることがわかった。一方、換気回数と温度は放散速度に影響を与えるために実車の部品温度と換気回数を試験条件に反映する必要があることがわかった。

第4章では、車室内の部品温度や換気量をチャンバー条件に設定して予測を行った。また、車室内 VOC の低減方法の1つである断熱加工を施したときの部品温度から、車室内 VOC 濃度を予測した。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) 特定部品の放散速度から車室内 VOC 濃度の予測を行った結果、トルエン 13%、エチルベンゼン 11%、*p*-DCB 26%の差で予測することができた。キシレンは予測値と実測値が同一の値であった。
- (2) 予測対象成分濃度と測定温度の関係を直線近似したときの関係を用いて、断熱加工を施したときの、部品温度から車室内 VOC 濃度を予測した。この結果、トルエンの予測値と実車測定値は 8%、エチルベンゼンは 10%、キシレンは 5.7%、*p*-DCB は 20%の差で予測することができた。今回の評価結果では、断熱加工により天井の温度が、断熱前と比較すると最も下がっていた。このときのトルエン濃度の低減率は 37%で 6 部品の中で最も VOC の低減効果が表れていた。
- (3) 部品の放散速度測定では、実車に相当する容積は必ずしも必要条件ではなく、換気回数を実車相当となるように設定することが必要であることがわかった。このことから、本予測法は、車室内容積が異なるケースの車室内 VOC 濃度の予測も可能であることが示唆された。

本研究では、特定した部品からの放散速度を用いて車室内の VOC 濃度の予測について試みた。この中で部品個々の温度と車両の換気回数を車両実測条件と同一の条件として部品測定を行うことにより予測できることを示した。この方法では、部品個々からの放散速度に影響を与える温度と換気量を網羅することで車両形状や容積の影響を受けることはなく、適用できると考えられる。一方、製造した全ての車両の予測については、製造からの時間経過による濃度減衰を考慮すれば、本法を適用することができると考えられる。吸着の影響に関しては今後、部品の吸着量を表す係数などを導出し、これらの値のデータベースを構築することで効率的な予測が可能になると考えられる。また、時間経過による濃度減衰については、一次減衰モデルなどを活用することにより予想が可能になると考える。このような課題はあるが本研究で開発した予測法は、これまで部品の放散速度から車室内 VOC 濃度の予測ができなかったことを考慮すれば、吸着影響があったとしても、それは安全側の評価となるため、製造直後の車室内濃度予測が可能となれば VOC 低減対策も効率的に検討が可能となるため有用な手法である。

5.2 今後の課題

本研究で除外した予測対象成分である、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは、車室内 VOC として検出されており、低減対策が必要な成分であるため、予測法の検討が課題である。アルデヒドは、本研究の結果より車両側から発生しているため、加水分解で発生しているのか、または、含有しているアルデヒドが発生しているのかの見極めを行った後に、アルデヒドの発生源の上に設置されている部品により放散が抑制されていることが考えられるので、実車の放散状況を再現できるような手法の開発が必要となる。これらの課題が克服できれば、他の VOC 同様に本予測手法の適用が可能と考える。また、沸点が高い成分である SVOC については、テストピースレベルの定量評価法としては既存の技術があるが、部品単品で測定するチャンバー法では、SVOC 成分が壁面に吸着するために、定量評価が困難である。そのため、チャンバー内に SVOC を捕捉するための媒体を設置して評価する方法などの新たな手法の開発が必要である。更に、予測法の効率的な活用法として、部品からの放散速度をデータベース化することにより、実測をせずとも予測できる手法の開発が今後必要であると考えている。

謝 辞

本論文の作成にあたり、終始適切な助言を賜り、また、研究に対する基本的な考え方から丁寧に指導して下さった中井里史先生に感謝します。益永茂樹先生、小林剛先生、大矢勝先生、亀屋隆志先生、徳村雅弘先生、竹田宣人先生からはゼミや授業、論文審査会において、丁寧なご指導および、研究に対する助言を頂き感謝いたします。また、本研究の共同研究者である、(株)いすゞ中央研究所 内藤敏幸氏、いすゞ自動車(株) 松永和彦氏、篠原電気(株) 佐藤勝二氏、日本カノマックス(株) 星野邦広氏、エスペック(株) 曾根孝氏、瀬川荘司氏、長尾祥大氏、ジーエルサイエンス(株) 岩崎貴普氏、(株)カネカテクノロジー 白井信介氏、アサヒサンクリーン(株)森本雅文氏、元(株)カネカテクノロジー 八田美夫氏の皆様には、調査のあり方や考察の方法など、実験や研究の細部にわたるご指導を、長期に渡って頂きました。ここに感謝いたします。

社会人博士課程への進学にあたっては、元(株)いすゞ中央研究所 石原正紀部長、半田正利統括、(株)いすゞ中央研究所 宇高義友社長、只木可弘相談役、降幡健一副統括、赤間洋部長、島崎直基部長河合一男主管研究員から、業務との両立や、研究に関する指導と支援を頂き感謝いたします。

益永、中井、松田、竹田研究室のメンバーの皆様とは、ゼミや授業、学会発表において議論をさせて頂く事で、新たな知識や、知見を見出すきっかけを作って頂きました。また、大学院における研究活動と日常生活を通して、良い刺激を頂くことで、論文作成の意欲につながりました。ありがとうございます。また、早稲田大学 田辺新一教授、東京大学生産技術研究所 加藤信介教授、名城大学 神野秀人教授、横浜薬科大学 香川聡子教授、California Department of Public Health 熊谷一清先生、九州大学 伊藤一秀准教授、首都大学 保母敏行名誉教授から、研究への助言やご支援を頂きました。ここに感謝いたします。最後に、研究活動を支えてくださった国内外の多くの研究者の皆様と、家族に心より感謝いたします。

葦 晃 一