

車室内空気環境 (VIAQ) に関連する 標準メソッドの開発および準拠の方法

概要

このアプリケーションノートでは、車内空気中の揮発性および半揮発性有機化合物 (VOC および SVOC) の定量に関する規制の導入について解説します。また、これらの化合物のサンプリングと測定において、世界的に適用できる統一された標準メソッドの進展について説明します。この分野でのサンプリングおよび分析に使用する主要技術についても簡単に説明します。

VIAQ に対する懸念

車室内空気環境 (VIAQ) は、車内環境における VOC および SVOC の影響に対する懸念が自動車業界内で増え始めた 1970 年代後半から、関心を集めてきた問題です。

車のトリム材 (プラスチック、ポリウレタン、発泡体、木材、カーペット、繊維や接着剤など) からの VOC および SVOC の放散が、VIAQ の悪化を引き起こす主な要因となっています¹。それに伴う健康への悪影響が主な原因で、この分野で規制が制定されています。しかし、中国での大きな懸念は、車内の異臭に対する消費者の嫌悪感であり、中国内での品質問題で最も苦情が寄せられる問題点となっています²。

VIAQ に関連する規制

VIAQ に関する懸念に対処するため、車内で生じる VOC の許容可能レベルをコントロールする自発的なガイドラインがいくつか作成されました。しかし、ほとんどの製造業者は、中国の強制的な規制である GB/T 27630³ に従う準備を進めています。それほど厳格ではない日本⁴や韓国⁵のガイドラインと同様、この規制は欧州および米国とは対照的に政府主導のものであり、多くの化合物の上限値が製造業者または産業/規制機関によって定義されています。

典型的な VIAQ 規制と同様、GB/T 27630 でも、多くの VOC の濃度測定を義務付けています。この場合、VOC は 8 種類です (表 1)。以前は、総 VOC (TVOC) 濃度の報告が必要であり、厳しいランキングシステムも定義していましたが、現在はいずれの要件も削除が提案されています。

製造国に関係なく、車内の VOC レベルを規定上限 (任意または必須) に適合させるかどうかの判断は車の製造業者に委ねられています。しかし一般的に、製造業者がこれらの要件を順守しないと、部品メーカーや原料供給業者などのサプライヤーも同様に要件を順守しないことになります。つまり、製造工程のどの段階にいるサプライヤーであっても、化学物質を大量に放散する部品を特定し、放散の少ない代替品の開発を進めるために製品や材料の試験を行えるように体制を整える必要があります。

VIAQ に関連する標準メソッドの開発

ここ数年間で、何百もの製造業者が車内の VOC および SVOC のサンプリングや分析に関するメソッドを独自に開発してきました。こういったメソッドの増加は、製造業者にとって大変不便なものになりました。規制当局も、内容の異なるプロトコルから意味のある統一見解を見い出すことができないという課題に直面しています。

自動車製造業界における課題を整理するために、国際標準化機構 (ISO) は、専門委員会 ISO/TC 146/SC 6 (室内空気) で統一されたメソッドの開発に取り組んでいます。そして、車内部品およびその材料の VOC および SVOC のサンプリングや分析における 6 つの規格を発行しました。現在、さらに 3 つのメソッドを開発中です⁶。表 2 に VOC/SVOC 分析に関連するメソッドの要約を示します。

表 1. 中国の規制 GB/T 27630 で定義された VOC の上限値。
2017 年にサンプリング条件およびレポート作成の詳細の変更など、改訂版を発行

化合物	上限値 (mg/m ³)		
	2016 年 1 月以前	2016 年 1 月	2017 年以降
ベンゼン	≤ 0.11	≤ 0.06	≤ 0.05
トルエン	≤ 1.10	≤ 1.00	≤ 1.00
キシレン	≤ 1.50	≤ 1.00	≤ 1.00
エチルベンゼン	≤ 1.50	≤ 1.00	≤ 1.00
スチレン	≤ 0.26	≤ 0.26	≤ 0.26
ホルムアルデヒド	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10
アセトアルデヒド	≤ 0.05	≤ 0.20	≤ 0.20
アクロレイン	≤ 0.05	≤ 0.5	≤ 0.5
TVOC	≤ 8	≤ 6	削除
ランキング	A ~ E	A ~ C	削除

表 2. VIAQ に関連する VOC および SVOC のサンプリングに関する標準 ISO メソッド

サンプル	分析対象 ^a	サンプリングメソッド	メソッド	発行年
車内空気	VOC	環境チャンバ法	ISO 12219-1	2012
車のトリム材	VOC	スモールサンプリングバッグ法	ISO 12219-2	2012
車のトリム材	VOC	マイクロチャンバ法	ISO 12219-3	2012
車のトリム材	VOC	スモールチャンバ法	ISO 12219-4	2013
車のトリム材	VOC	静的チャンバ法	ISO 12219-5	2014
車のトリム材	SVOC	スモールチャンバ法	ISO 12219-6	2017
車のトリム材	VOC	ラージサンプリングバッグ法	ISO/AWI 12219-9	開発中

^a ISO 12219 では、VOC は *n*-ヘキサンの沸点 (*n*-C₆H₁₄、沸点 68 °C) を超え、*n*-ヘキサデカンの沸点 (*n*-C₁₆H₃₄、沸点 287 °C) より低い沸点を持つ化合物と定義。SVOC は沸点が 287 °C を超える化合物

しかし、最初の ISO 12219 メソッドが発行される少し前の 2012 年に、中国の強制的な規制である GB/T 27630³ が導入されたため、世界的な統一が容易ではないことが明らかになりました。

この規制は標準メソッドの HJ/T 4007 (任意) を引用し、中国に輸入するすべての車について VIAQ 試験を実施する必要があるとしています。このことは、多くの人が貿易における重大な障壁だと考えました。最初の厳しい上限値だけでなく、試作車を輸入する際にも中国

では数少ない認定ラボで検査を実施する必要があります。現在、この規制は自己証明でも受け入れが可能であるのか、あるいは中国国外の認定ラボでもメソッドを実施できるのかについて議論が行われています。

さらに、HJ/T 400 は ISO 12219-1 と大きく似通っており、車内空気を大きな環境チャンバ内でサンプリングしますが、異なる条件下で行われるサンプリングであるため 2 つのメソッドから相関のある結果を得ることができないという問題もあります (表 3)。日本と韓国で広く使

用されているメソッドでも同様の状況が生じています。この問題に対する直接的な取り組みではありませんが、2017 年版では製造業者の状況が若干改善され、GB/T 27630 の上限値 (表 1) が変更されました。これは米国および欧州が中国規制当局と交渉した結果です。

表 3. 車内の VOC および SVOC レベルを測定するための主な 2 種類のサンプリングメソッド (ISO 122191 および HJ/T 400) の違いと、今後発行される UN メソッドで規定されている条件の要約。(a) と (b) で記載している条件は、同時に得た異なるサンプルの意

サンプリングモード	条件	ISO 12219-1	HJ/T 400 (GB/T 27630 から引用)	今後発行される UN メソッド
外気	プレコンディショニング時間	1 時間	24 時間	> 30 分
	ソーク時間	≥ 8 時間	16 時間	16 ± 1 時間
	サンプリング時間	30 分	30 分	1) 24 時間プレコンディショニング後 30 分 2) 車内で 16 時間ソーク後 30 分
	サンプリング温度	23 °C	25 ± 1 °C	23.0 ~ 25.0 °C、25.0 °C にできるだけ近づけること
	車のドア	プレコンディショニング時は開け、ソーク時は閉める	プレコンディショニング時は開け、ソーク時は閉める	閉める (24 時間 30 分)、その後、開ける (> 30 分)、そして閉める。測定前ソーク時間 1 日、車庫 (試験施設の近辺) に保管。ソーク温度はできる限り室温 (20 ~ 30 °C)
	サンプルチューブ	(a) 吸着チューブ (Tenax TA)、 (b) DNPH カートリッジ	(a) 吸着チューブ、 (b) DNPH カートリッジ	1) 吸着チューブ (Tenax TA)、 2) 吸着チューブ (Tenax TA) および DNPH カートリッジ
	サンプル量	(a) ≤ 3 L、(b) ≤ 30 L	(a) 3 ~ 6 L、(b) 3 ~ 15 L	3 ~ 6 L (吸着チューブ)、12 ~ 30 L (DNPH カートリッジ)
駐車時	ソーク時間	4 時間 30 分	不要	4 時間
	サンプリング時間	30 分		30 分
	サンプリング温度	23 °C、次にドアを閉めた状態でラジエータを 4 時間オンにし、約 65 °C まで温度を上げる		25 °C
	車のドア	閉める		閉める
	サンプルチューブ	吸着チューブ (Tenax TA)		DNPH カートリッジ
	サンプル量	(a) ≤ 3 L、(b) ≤ 30 L		2 ~ 30 L
	サンプリング時間	30 分		30 分
	サンプリング温度	カーエアコンをオン (23 °C)		25 °C
運転中	車のドア	開ける	不要	開ける
	サンプルチューブ	(a) 吸着チューブ (Tenax TA)、 (b) DNPH カートリッジ、 (b) DNPH カートリッジ		(a) 吸着チューブ (Tenax TA)、
	サンプル量	(a) ≤ 3 L、(b) ≤ 30 L		(a) 3 ~ 6 L、(b) 12 ~ 30 L

ISO 12219-1 と HJ/T 400 の相違点を解消するために、この課題は国際連合 (UN) に委ねられました。なぜなら、中国は ISO (TC 146/SC 6) 標準化団体ではないからです。このプロセスは、韓国からの提案により、2013 年 6 月に始まりました。目的は、VIAQ に関する新しい世界統一基準 (GTR) を作成し、試験方法について合意を得ることです。これにより、VIAQ に関する非公式の作業部会が立ち上げられ、2017 年 7 月に新しい試験手順を UN の自動車基準調和世界フォーラム⁸に提案しました。

このフォーラムで新しいメソッドを開発することには、サンプリングや分析の条件を、ISO 規格に通常採用されているものより詳しく定められるというメリットもあります。製造業者はおおむね歓迎しています。なぜなら、きわめて規範的なメソッドにより、異なるラボで実施した結果の再現性が高まり、確かな比較ができるからです。ISO 規格は世界的に認められているため、新しい UN 規制が採用されると、ISO 12219-1 と統合される可能性が高くなります。

標準メソッドで使用する サンプリング装置

VIAQ の評価や、構成部品から放散される VOC と SVOC の分析に用いる各種標準メソッドはすべて、加熱脱離 (TD) を使用して、ガスクロマトグラフィー (GC) による検出、質量分析計 (MS) または水素炎イオン化検出器 (FID)⁹ による検出が可能になるまで、蒸気を

濃縮します。

これらすべての標準メソッドでは、サンプリング装置から吸着剤が充填されたサンプルチューブ (図 1) に蒸気を集めます。次にチューブを加熱脱着装置に装着し、化合物を狭い冷却フォーカシングトラップに移動させます。キャリアガスの逆流により、トラップが急速に加熱され、VOC と SVOC は狭いバンド幅を維持しながら GC 装置に運ばれます。これにより、シャープなピークと高レベルの感度が得られます。TD の利点は多数あり、Markes International のアプリケーションノート 012 に詳細が記載されています。



図 1. 3/2" × 1/4" の吸着剤を充填した TD チューブ (写真は真鍮保存用キャップ付) は、車内空気および車のトリム材部品からの放散物質のサンプリングなど、幅広いアプリケーションで使用可能

TD-GC ベースのメソッドでは、VIA 関連の作業で 5 つの重要なサンプリングメソッドをそのまま適用できます。表 4 にこれらのメソッドを簡単に示します。

これらのサンプリングメソッドに関しては、いくつか考慮すべき点があります。

- 環境チャンバおよびスモールチャンバは、製品認証に一般的に使用されており、部品を試験できることから、放散試験のゴールドスタンダードとよく見なされています。しかし、このような試験は通常長期間にわたり、チャンバは比較的高価であるという問題点があります。SVOC がチャンバの壁面に付着することにより、チャンバのサイズが大きな壁効果となる可能性もあります。

- バッグサンプリング法は、特にアジアで普及しており、スモールチャンバの認定メソッドより短時間で行えますが、壁効果も生じます。使用するクリーニング手順やバッグ材料そのものから放散される化学物質についてもいくつかの懸念があります。

Markes 社製の Micro-Chamber/Thermal Extractor などのマイクロチャンバは、上記の問題を次のように解決します。

- バッグサンプリング法よりも幅広い分析対象物を処理可能
- 壁効果を軽減できる小型サイズ
- 高速サンプリングが可能
- ラボ間での再現性の向上

さらに、同じ抽出方法を使用するため、マイクロチャンバからの放散データは、環境チャンバおよびスモールチャンバからのデータと相関性があり、長期にわたる認定試験の結果を予測できます (アプリケーションノート 069 を参照)。このため、マイクロチャンバは放散物質のスクリーニングや品質管理に最適な方法であることが認められています (アプリケーションノート 073 (Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institute の査読済み研究) およびアプリケーションノート 093 (ISO 12219-3 に準拠した車のトリム材の分析) を参照)。

直接脱着は、低分子で均一なサンプルのスクリーニングには高速で有益ですが、統一規格である ISO メソッドには移行されていません。しかし、関連する標準メソッド (VDA 278) が普及しています。このメソッドに準拠して実施した直接脱着の詳細はアプリケーションノート 059 に記載されています。

表 4. VIAQ および自動車部品および材料からの放散物質のモニタリングに使用するサンプリングアプローチ。GC 分析はすべて、検出器として MS または FID を指定している ISO 16000-6¹¹ に従って実施

目的	サンプリングメソッド	分析プロセスの説明	メソッド
VIAQ 全体	環境チャンバ法	<ul style="list-style-type: none"> 車全体を覆うチャンバからサンプリングした空気 吸着剤を充填した TD チューブへのサンプリング 脱着したチューブからフォーカシングトラップに蒸気を移動 トラップから脱着させ、蒸気を GC に注入 	<ul style="list-style-type: none"> ISO 12219-1 中国: HJ/T 400 日本: JASO Z125 韓国: 第 33-3 条
組立部品からの放散	スモールチャンバ法 	<ul style="list-style-type: none"> 通常、1 m³ チャンバからサンプリングした空気 吸着剤を充填した TD チューブへのサンプリング 脱着したチューブからフォーカシングトラップに蒸気を移動 トラップから脱着させ、蒸気を GC に注入 	<ul style="list-style-type: none"> ISO 16000 9 ISO 12219-4 ISO 12219-6 VDA 276 JIS A1901 BMW GS 97014-3 (サマーテスト) ASTM D5116-97
	サンプリングバッグ法 	<ul style="list-style-type: none"> 10 L から 2,000 L のサイズのバックからサンプリングした空気 フォーカシングトラップに直接サンプリング トラップから脱着させ、蒸気を GC に注入 	<ul style="list-style-type: none"> 日本: JASO M902 MS300-55 (Hyundai-Kia) NES M0402 (日産) ATSM 0508G (トヨタ) DWG 0094Z SNA 0000 (ホンダ) ISO 12219-2 (10 L バッグ) ISO 12219-9 (2000 L バッグ)
部品からの放散	マイクロチャンバ法 	<ul style="list-style-type: none"> マイクロスケールのチャンバ (44 または 114 cm³) からサンプリングした空気/ガス 吸着剤を充填した TD チューブへのサンプリング 脱着したチューブからフォーカシングトラップに蒸気を移動 トラップから脱着させ、蒸気を GC に注入 	<ul style="list-style-type: none"> TPJLR.52.104 (Jaguar Landrover) ISO 12219-3 ASTM D7706 GMW17082 (General Motors)¹⁰
	直接脱着 	<ul style="list-style-type: none"> 少量のサンプル (最大約 50 mg) を空の TD チューブで加熱 フォーカシングトラップに蒸気を回収 トラップから脱着させ、蒸気を GC に注入 	VDA 278

⁹ 画像著作権: SP Technical Research Institute of Sweden⁹ 画像著作権: Equipco

結論

車内空気中存在する揮発性物質にさらされることによる健康への潜在的影響に対する懸念や、車内が無臭であることに対する消費者からの期待が高まり、VOC および SVOC 測定のための多くの標準メソッドの開発が進められています。

車内空気中の化学物質のサンプリングや分析に関する ISO 12219-1 などの手法は、特有の問題があることが明らかですが、今後発行される UN 基準では、自動車のモニタリングに不可欠な点に関して世界的に初めて合意に達することが期待されています。組立部品や部品材料から放散される化学物質のモニタリングの状況は、現在業界全体で広く使われている ISO 12219-2 ~ 6 により、明確に分かちやすくなっています。

完全調和を目指すこの動きから、自動車業界はすでにメリットを得られており、製造業者にとっては製品を世界中に販売することや、消費者が求める放散される化学物質の少ない車を開発することが格段に容易になります。この統一されたメソッドに使用される Markes TD100-xr 装置 (図 2) などの TD-GC/MS 手法は、分析対象となるすべての化学物質や濃縮物を分析するために必要な堅牢性を得るための重要なカギとなります。同時に、数々の互換性のあるサンプリングアクセサリにより、製造業者はさまざまなサンプルの種類や量を柔軟に扱えるようになります。



図 2. Markes TD100-xr 100 チューブ自動化熱脱着装置

参考文献

1. Xu, B.; Chen, X.; Xiong, J. Air quality inside motor vehicles' cabins: A review, *Indoor and Built Environment*, **2016**, published online, <http://dx.doi.org/10.1177/1420326X16679217>.
2. J.D. Power and Associates, China Initial Quality Study, 2016, www.jdpower.com/press-releases/2016-china-initial-quality-study-iqs. 'Unpleasant odour' was the cause of 16.0 reported problems per 100 new vehicles in the first 90 days after purchase, well above the next most common complaint, 'Excessive road noise', with a rating of 5.9.
3. GB/T 27630, Guideline for air quality assessment of passenger car, *Chinese Ministry of Environmental Protection*, **2011**.
4. JASO Z125: Road vehicles – Interior – Measurement methods of diffused volatile organic compounds (VOC), *Society of Automotive Engineers of Japan*, **2009**.
5. (a) Automobile Management Act Article 33_3: Indoor air quality management for newly produced vehicles, *Korean Ministry of Land, Infrastructure and Transport*, **2012**.
(b) Indoor air quality management guideline for newly produced vehicles (Announcement No. 2007_539), *Korean Ministry of Land, Infrastructure and Transport*, **2007**.
6. ISO 12219: Interior air of road vehicles, *International Organization for Standardization*.
Part 1: Whole vehicle test chamber – Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors, **2012**, www.iso.org/standard/50019.html.
Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Bag method, **2012**, www.iso.org/standard/54865.html.
Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Micro-scale chamber method, **2012**, www.iso.org/standard/54866.html.
Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method, **2012**, www.iso.org/standard/54866.html.
Part 5: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Static chamber method, **2014**, www.iso.org/standard/56876.html.
Part 6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method, **2017**, www.iso.org/standard/62640.html.
Part 7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements, **2017**, www.iso.org/standard/62641.html.
Part 8: Handling and packaging of materials and components for emissions testing, **2017**, www.iso.org/standard/62641.html.
Part 9: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Large bag method [under development], www.iso.org/standard/68920.html.
7. HJ/T 400: Determination of volatile organic compounds and carbonyl compounds in cabins of vehicles, *Chinese Ministry of Environmental Protection*, **2007**.
8. Documents produced by the UN's Informal Working Group on VIAQ can be obtained at: <http://wiki.unece.org/pages/viewpage.action?pageId=25266269>
9. An exception to the use of the TD-GC approach is when needing to monitor the reactive chemical formaldehyde. In this case, vapours are collected onto cartridges packed with dinitrophenylhydrazine (DNPH), and the resulting stable hydrazone derivative is then analysed by high-performance liquid chromatography (HPLC). For reasons of convenience, a small number of less volatile aldehydes are often also monitored using this technique.
10. This method uses a nontypical procedure that is in essence a version of the direct desorption method VDA 278, but carried out in the μ -CTE.
11. ISO 16000: 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 or MS-FID, *International Organization for Standardization*, **2011**, www.iso.org/standard/52213.html.

商標

Micro-Chamber/Thermal Extractor™ および TD100-xr™ は、Markes International 社の商標です。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, August 23, 2018

5994-0198JAJP