

B 素材調査分科会

1. 素材調査の概要

素材調査分科会では、教科書から放散する VOC の成分分析について、これまでの調査研究で得られた結果と、今回実施した分析結果を集約して総合的に検討した。

今回の分析は、特約供給所の倉庫に保管されている供給直前の教科書が、倉庫に存在する VOC に、どのような影響を受けるかについての調査と、倉庫内の VOC 濃度測定、教科書を開いた瞬間の VOC 測定、教室に教科書を置いた時と置かない場合の測定をした。

本調査研究の概要は以下のとおりである。

2. 調査研究の実施期間

平成 15 年度～平成 17 年度。

3. 素材調査の課題

- 1) 教科書から放散する VOC の成分分析の集約をする。(H15 の継続)
- 2) 教科書使用状態下における TVOC 濃度測定を行う。
- 3) 教室における VOC 濃度測定を行う。
- 4) 教科書から放散する VOC の経時変化の検証をする。(1 日目・3 日目・7 日目の放散速度)
- 5) 流通倉庫内の VOC 濃度測定を行う。

4. 素材調査の実施内容

1) 平成 15 年度調査研究で実施した分析

| 分析サンプル | 目的と種類 | 分析法 |
|----------|--------------------------------------|--------|
| 対応本 | 対応本の効果確認 全頁北一本、表紙北一本、表紙未加工本、消臭紙カバー本 | チャンバー法 |
| 製造直後の教科書 | 製造直後の本を分析(印刷製造会社の環境) (11 点) | チャンバー法 |
| 出荷直前の教科書 | 製造後、約半年間流通倉庫に保管されている(流通倉庫の環境) (11 点) | チャンバー法 |
| 天日干し | 天日干しをした本の効果を確認(実際は、1ヶ月間の陰干し) (11 点) | チャンバー法 |

2) 平成 16 年度調査研究で実施した分析 (分析の条件は、平成 15 年度調査研究と同じ。)

| 分析サンプル | 目的と種類 | 分析法 |
|----------|--|-------------------|
| 供給直前の教科書 | 11 月以降、出荷された教科書は、4 月の供給まで書店などに保管されている。(保管倉庫の環境) (11 点) | チャンバー法 |
| 製造直後の教科書 | 開いた直後の本から放散する VOC の確認 小・中学校(8 点) | 半導体検出器 (SCD 検査) |
| 流通倉庫 | 保管倉庫内の VOC を測定し、教科書に与える影響を確認 倉庫室内濃度測定(保管倉庫の環境) 特約店(3ヶ所)、書店(1ヶ所) | 固相捕集溶媒抽出(GC/MS 法) |

3) 平成 17 年度調査研究で実施した分析

| 分析サンプル | 目的と種類 | 分析法 |
|--------------|--|-----------------------|
| 中学校 地図 | 教室に教科書を置いて置いた場合の VOC 濃度測定(40 冊) | Tenax TA (GC/MS 法) |
| 流通倉庫 の教科書 | 1 日目、3 日目、放散の安定する 7 日目までの放散量の変動を検証 (3 点) | チャンバー法 |

(注) 分析者：チャンバー法・GC/MS 法/(株)ダイヤ分析センター、SCD 検出器/東京顕微鏡院

5. 素材調査の研究報告

1) 教科書から放散する VOC の成分分析

教科書から放散する VOC の成分分析について、出来るだけ多角的な視点から把握が可能なように集約をした。(巻末資料7 参照)

(1) 総揮発性有機化合物 (TVOC) について

成分分析結果を、総量として把握・調査するため、TVOC について集約をした。(巻末資料2 参照)

表 11 サンプル別 TVOC の放散速度

| 表面加工 | サンプル | 紙質 | 頁数 | TVOC 1日放散速度(単位: $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$) | | | | | | | | | |
|----------|---------|------|-----|--|-------------|-----------|-------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-------|-------------|
| | | | | 対心本 | | | | | 通常本 | | | | 平均 (33点) |
| | | | | 全頁 ビ-本 | 表紙のみ ビ-本 | 表紙 未加工 | 消臭紙 加工-本 | 天日干し (製造直後) | 製造直後 (11点) | 出荷直前 (11点) | 供給直前 (11点) | | |
| PP 加工 | 小生活・2上 | 上質紙 | 88 | 227 | 22.26 | 27.26 | | 5.60 | 14.80 | 18.30 | 23.50 | 18.87 | |
| | 中英語 1 | 中質紙 | 120 | | | | 2.00 | 15.20 | 18.50 | 20.30 | 18.00 | | |
| | (高)化学A | 中質紙 | 152 | | | | 10.40 | 32.90 | 44.20 | 42.60 | 39.90 | | |
| | 中地図 | コート紙 | 134 | | | | 15.60 | 46.80 | 33.20 | 62.20 | 47.40 | | |
| プラスチック | 小保健3・4 | 上質紙 | 24 | | | | <0.5 | 11.90 | 10.90 | 20.30 | 14.37 | | |
| | 小社会3・4上 | 中質紙 | 114 | | 10.49 | 17.39 | | 1.30 | 14.90 | 9.70 | 17.90 | 14.17 | |
| | 小図工5・6上 | コート紙 | 32 | | 14.41 | 26.36 | | 1.90 | 37.80 | 14.50 | 25.80 | 26.03 | |
| UV ニス | 小理科 3 | 上質紙 | 76 | | | | <0.5 | 0.80 | 22.70 | 1.30 | 10.70 | 11.57 | |
| | 中理科1上 | 中質紙 | 142 | | | | | 7.70 | 9.70 | 7.00 | 16.00 | 10.90 | |
| ニス | 中国語3 | 中質紙 | 330 | | | | | 3.30 | 6.40 | 9.10 | 11.30 | 8.93 | |
| | (高)世界史A | 中質紙 | 184 | | | | | 8.20 | 15.50 | 16.50 | 17.80 | 16.60 | |
| 全体の平均 | | | | 227 | 15.72 | 23.67 | 0.00 | 5.16 | 20.78 | 16.65 | 24.40 | 20.61 | |

通常本の分析結果について

通常本の TVOC について、各サンプルの分析結果を集約した。

表 12 通常本の分析結果

| 分析サンプルの種類 | 放散速度 | 増減点数 | | 増減率 | |
|----------------|---|--|----|-------|---------|
| | | 増加 | 減少 | | |
| 通常本 | 製造直後(11点) | 20.78 $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | | | 基準 |
| | 出荷直前(11点) | 16.65 $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | 5点 | 6点 | 19.9% |
| | 供給直前(11点) | 24.40 $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | 9点 | 2点 | + 17.4% |
| | 平均(33点) | 20.61 $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | | | |
| (参考) 天日干し(11点) | 5.16 $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | | | 75.2% | |

製造直後の教科書を基準にして、TVOC の増減を比較検証した。経時的に見ると、流通倉庫に保管されている出荷直前の教科書では、11点中5点は増加、6点減少し、平均で 19.9%減少している。特約所・書店に保管されている学校に供給直前の教科書は、9点増加、2点減少して、平均で 17.4%の増加となった。なお、天日干し本は、75.2%減少している。

分析サンプルを個々に見れば、各教科書とも本の作り方、製造ロットの違い、製造・流通倉庫の保管環境が異なることで、各々に増減が見られ一定の変化は示していない。中には同一ロットの本ではないが、製造直後の本に較べて出荷直前の本が、94%と極端に低い数値（製造直後 22.7 μg 出荷直前 1.30 μg 供給直前 10.70 μg）を示しているものもある。これは、サンプリングをした教科書が、端数の本で上部に置かれてあった教科書を採取したことにより、時間の経過とともに VOC が揮散していたのではないかと考えられる。

傾向として、学校に供給直前の教科書は、やや高い数値を示している。大取次から書店などに出荷をする場合、多くはダンボールに梱包され、トラック便を使用している。書店などで保管する場合は、時期によっては教科書以外の物も保管されている。また、倉庫内での車の使用（排出ガス）や、芳香剤・防虫剤などが使われた場合には、少なからず影響があると考えられる。

製造から学校納入まで、様々な環境に置かれることで、種々な VOC の吸着・揮散は起こっていくが、相対的に増えていく要素の方が多いと推測できる。

このことから、出荷・保管に係わる流通環境の整備をすることで、教科書に及ぼす影響を少なくすることも考えられる。

(2) 厚生労働省指定化学物質の検証

厚生労働省が指定している化学物質に焦点をあてて、通常本の室内濃度推定値を求めて検証した。

表 13 厚生労働省指定化学物質の分析結果（巻末資料 2 参照）

| サンプルの種類 物質 | 通常本の放散速度 単位: μg/unit・h | | | | 室内濃度推定値 単位: μg/m ³ 、% | | |
|---------------|------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------------|--------------|------------------|
| | 製造直後 (11点) | 出荷直前 (11点) | 供給直前 (11点) | 通常本平均 (33点) | 通常本平均 推定値(40冊) | 厚生労働省 指針値 | 割合(推定値 /指針値)% |
| テトラケカン | 0.20 | 0.17 | 0.32 | 0.23 | 0.02 | 330 | 0.01 |
| トルエン | 0.07 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.01 | 260 | 0.00 |
| エチルベンゼン | 0.14 | 0.11 | 0.06 | 0.10 | 0.01 | 3800 | 0.00 |
| キシレン | 0.27 | 0.28 | 0.17 | 0.24 | 0.02 | 870 | 0.00 |
| スチレン | 0.01 | | | 0.00 | 0.00 | 220 | 0.00 |
| p-ジクロロベンゼン | 0.01 | | 0.11 | 0.04 | 0.00 | 240 | 0.00 |
| ノナール | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.00 | 41 | 0.01 |
| TVOC | 20.78 | 16.65 | 24.40 | 20.61 | 1.58 | 400 | 0.40 |

| | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|-----|------|
| ホルムアルデヒド | 1.42 | 0.95 | 1.04 | 1.13 | 0.11 | 100 | 0.11 |
| アセトアルデヒド | 0.40 | 0.31 | 0.20 | 0.30 | 0.03 | 48 | 0.06 |

(注1)室内濃度推定値 = 放散速度 × 使用冊数(40冊) / 室内体積(180 m³) × 換気回数(小学校 2.2 回/時)として算出。

(注2)通常本平均 TVOC の室内濃度推定値は、通常本 33 点の平均値を計上した。(1.58 μg/m³)

(注3)放散速度は、定量下限値以下の数値(<0.01)を省略した。

(注4)上記以外の物質(フタル酸ジ-n-ブチル、クロルピリホス、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイジノン、フェノカルブ)は、チャンバ一法以外の検査法になるが、合成樹脂、防虫剤が主たる用途につき分析はしていない。

ホルムアルデヒドを例にとった場合、厚生労働省の指針値 100 μg/m³(80ppb)に対して、通常本(40冊として)の推定値は、0.11 μg/m³(0.09ppb)となり、その割合は、0.11%である。

環境省が公表(平成 16 年 2 月)した、本態性多種化学物質過敏状態の調査研究報告書の二重盲検法による微量化学物質曝露試験によれば、負荷ガス条件として、建築基準法の環境衛生管理基準 80ppb の 1/2 で 40ppb、1/10 の 8ppb、プラセボ(偽薬)0ppb で試験をしている。この試験方法から判断しても、教科書の数値(0.09ppb)は、極めて低い濃度であるといえる。

他の物質で、比較的高い数値を示しているアセトアルデヒドの割合は 0.06%、ノナールの割合は 0.01%である。TVOC の比較でも、厚生労働省暫定目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して 1.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、0.40%の割合となっている。

(3) 化学物質を分類別(族性)に検証

対応本と通常本の各サンプルから放散する物質について検証した。(巻末資料2・3参照)

表 14 分類別(族性)VOC 放散速度 1日目(単位: $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$)

| 分類 (族性) | 対応本 | | | | 通常本 | | | |
|----------------|-----------|-----------|------------|------|-------|-------|-------|-----------|
| | 全頁 北-本 | 表紙 北-本 | 消臭紙 加-本 | 天日干し | 製造直後 | 出荷直前 | 供給直前 | 通常本 平均 |
| 脂肪族炭 化水素類 | 0.27 | 1.56 | 0.04 | 0.49 | 1.79 | 1.47 | 2.21 | 1.83 |
| 芳香族炭 化水素類 | 0.02 | 0.05 | 0.00 | 0.14 | 1.10 | 1.21 | 0.82 | 1.04 |
| テルペン類 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| ハロゲン類 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.11 | 0.06 |
| エステル類 | 0.06 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| アルデヒド・ ケトン類 | 0.06 | 0.74 | 0.12 | 0.31 | 1.53 | 1.22 | 0.83 | 1.20 |
| アルコール類 他 | 0.11 | 1.22 | 0.00 | 0.32 | 3.70 | 3.13 | 3.56 | 3.46 |
| アルデヒド類 | 0.20 | 0.17 | 0.80 | 0.68 | 1.82 | 1.25 | 1.24 | 1.43 |
| TVOC | 2.27 | 15.72 | <0.50 | 5.16 | 20.78 | 16.65 | 24.40 | 20.61 |

(注1) 表 14 の分類別の値は、VOC 測定成分を合計した値である。

(注2) 分類別 VOC 測定成分

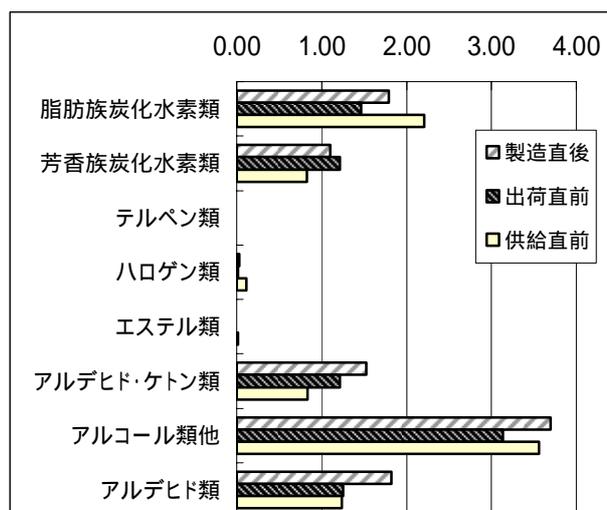
| | |
|------------|---|
| 脂肪族炭化水素類 | n-ヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、イソオクタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン |
| 芳香族炭化水素類 | ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、m-イソトルエン、p-イソトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、o-イソトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン |
| テルペン類 | -ピネン、-ピネン、D-リモネン |
| ハロゲン類 | ジクロロメタン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタン、テトラクロロエタン、p-ジクロロベンゼン |
| エステル類 | 酢酸エチル、酢酸ブチル |
| アルデヒド・ケトン類 | アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ノナール、デカール |
| アルコール類他 | エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、1-ブタノール |
| アルデヒド類 | ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド |

対応本と通常本の放散速度を比較して見れば、通常本に較べて対応本の値が、殆ど下がっていることが分かる。対応本の有効性が確認出来る。

通常本の放散速度

通常本 3 種類の放散速度を見れば、アルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルデヒド類、アルデヒド・ケトン類の割合が多い。特に、アルコール類が最も多く、脂肪族炭化水素類、アルデヒド類の順となっている。工程別の「製造直後」・「出荷直前」・「供給直前」のサンプルでは、物質によって増減があり、一定の規則性は無いが、TVOC と検出件数（巻末資料 2・3 参照）を、相対的に見れば、様々な流通過程を経ている「供給直前」の本が多少増加傾向にあると思われる。

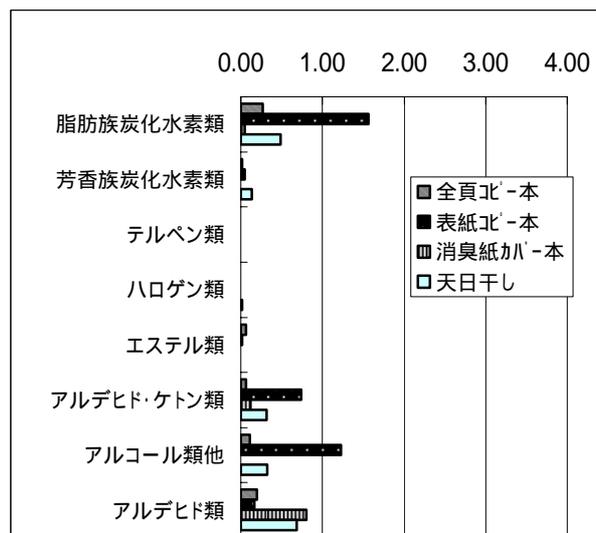
図 4 通常本の放散速度(単位: $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$)



対応本の放散速度

対応本 4 種類の中では、「表紙コピー本」の、脂肪族炭化水素類とアルコール類が多くなっている。これは、表紙の部分はコピーで、本体は通常本を使用しているため、通常本と同様な傾向があるためと思われる。他の対応本は、全般的に放散している物質は少なく、対応本としての効果も実証されている。

図 5 対応本の放散速度(単位: $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$)



全体として、脂肪族炭化水素類とアルコール類の割合が多い。

個々の物質を見れば、脂肪族炭化水素類のデカン関係の物質がサンプル全点にわたって微量検出されている。一般的に、テトラデカンのような石油系溶剤は、種々の炭化水素の混合物である。オフセットインキに使用されているアロマフリー高沸点石油系溶剤は、炭素数が 10~23 の炭化水素混合物で、テトラデカンが少量含まれている可能性はある。

アルコール類については、オフセット印刷工程の材料として使用されており（湿し水など）、印刷環境の中で紙に吸着されていると思われる。

紙・インキ・印刷工程では使用が考えられないハロゲン類の P-ジクロロベンゼンは、製造から出荷直前の教科書には検出されなかったが、供給直前の教科書 11 点全てに微量ではあるが検出されていた。これは、保管倉庫内と限定は出来ないが、学校へ納入までの間に、防虫剤・防カビ剤・芳香剤などの影響があったとも推察できる。アルデヒド類も 28 点の本に検出されている。

紙のような繊維製品は、環境の変化に敏感に反応し、影響を受けているということが分かる。

(4) 室内濃度推定値による検証

今まで、放散速度の数値を主に検討してきたが、教科書と化学物質過敏症との関連性を検討するうえで、分析結果を予断、憶測、先入観なしに見なければならぬ。そのため、放散速度を学校環境衛生の基準を条件に、室内濃度に換算して、この換算値と厚生労働省の室内濃度指針値を比較検証した。

教科書の室内濃度推定値を算出する前提条件

- 学校環境衛生の基準
換気回数：40人在室、容量180m³の場合～幼稚園・小学校2.2回/時、中学校3.2回/時、高校4.4回/時
- 室内濃度推定値 = 放散速度 × 使用冊数 / 室内体積 × 換気回数
- 厚生労働省の室内濃度暫定目標値は、揮発性有機化合物の総量を400μg/m³としている

表15 教科書のTVOC室内濃度推定値(μg/m³)

| 表面加工 | サンプル | 紙質 | 頁数 | 対応本 | | | | | 通常本 | | | |
|--------|---------|------|-----|-----------|-------------|-----------|------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| | | | | 全頁 北-本 | 表紙のみ 北-本 | 表紙 未加工 | 消臭紙 ガ-本 | 天日干し (製造直後) | 製造直後 (11点) | 出荷直前 (11点) | 供給直前 (11点) | 平均 (33点) |
| PP加工 | 小生活1・2上 | 上質紙 | 88 | 0.23 | 2.25 | 2.75 | | 0.57 | 1.50 | 1.85 | 2.37 | 1.90 |
| | 中英語 1 | 中質紙 | 120 | | | | | 0.14 | 1.06 | 1.29 | 1.41 | 1.25 |
| | (高)化学A | 中質紙 | 152 | | | | | 0.53 | 1.66 | 2.23 | 2.15 | 2.02 |
| | 中地図 | コート紙 | 134 | | | | | 1.08 | 3.25 | 2.31 | 4.32 | 3.29 |
| プラスチック | 小保健3・4 | 上質紙 | 24 | | | | | - | 1.20 | 1.10 | 2.05 | 1.45 |
| | 小社会3・4上 | 中質紙 | 114 | | 1.06 | 1.76 | | 0.13 | 1.51 | 0.98 | 1.81 | 1.43 |
| | 小図工5・6上 | コート紙 | 32 | | 1.46 | 2.66 | | 0.19 | 3.82 | 1.47 | 2.61 | 2.63 |
| UVニス | 小理科 3 | 上質紙 | 76 | | | | | 0.08 | 2.29 | 0.13 | 1.08 | 1.17 |
| | 中理科 1上 | 中質紙 | 142 | | | | | 0.54 | 0.67 | 0.49 | 1.11 | 0.76 |
| ニス | 中国語 3 | 中質紙 | 330 | | | | | 0.23 | 0.44 | 0.63 | 0.79 | 0.62 |
| | (高)世界史A | 中質紙 | 184 | | | | | 0.41 | 0.78 | 0.83 | 0.90 | 0.84 |
| 全体の平均 | | | | 0.23 | 1.59 | 2.39 | 0.00 | 0.35 | 1.65 | 1.21 | 1.87 | 1.58 |

(注)室内濃度推定値は、教科書40冊として算出した値である。

通常本の室内濃度について

厚生労働省の暫定目標値を基準に比較をした。

通常本の平均で、教科書40冊の室内濃度推定値は、1.58μg/m³となる。厚生労働省室内濃度TVOC暫定目標値(400μg/m³)に対して、0.40%の割合である。また、最も高い数値を示した中学校教科書の場合は、4.32μg/m³となり、1.08%の割合となる。室内に教科書が40冊のみという設定の推定値であるが、室内空気対策の視点からは、かなり微量の濃度と思われる。

表16 通常本の室内濃度推定値(TVOC)

| 区分 | 室内濃度推定値 | 割合(%) |
|-----------------|--------------------------|-------|
| 厚生労働省室内濃度暫定目標値 | 400.00 μg/m ³ | 基準 |
| 通常本教科書の平均(40冊) | 1.58 μg/m ³ | 0.40 |
| 最も高い数値の教科書(40冊) | 4.32 μg/m ³ | 1.08 |

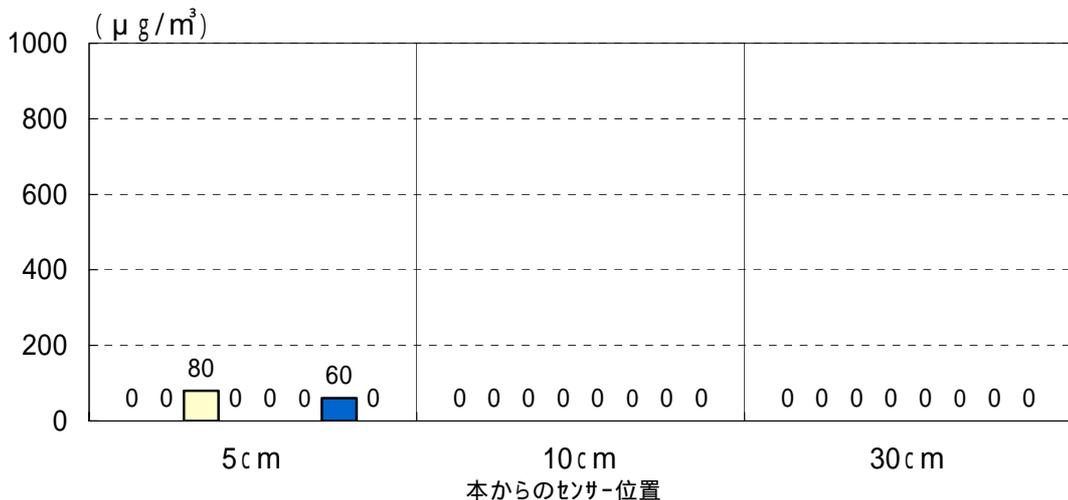
今回の分析は、同一ロットの教科書による追跡調査は困難であったため、正確な経時変化としてとらえるには至らなかった。しかし、児童などに給与される教科書は、いろいろな過程を経た教科書が給与されることを考慮すれば、教科書を評価するうえで有益な数値と考えられる。

2) 教科書使用状態下における TVOC 濃度測定

教科書を開いた瞬間、児童などの呼吸位置や眼の近辺の TVOC 濃度が、どの程度のレベルを示すのかを明らかにするために測定をした。測定は、8 種類の教科書について実施した。

教科書を開いた状態で、その真上にセンサーをセットし、10 分間 TVOC 濃度を連続的に測定して平均値を算出した。センサーを教科書の真上 5cm、10cm、30cm と離して TVOC 濃度を測定した。結果は、5cm 離す程度で TVOC 濃度はブランク値（室内濃度）と同程度になった。一般的に教科書を読む場合、教科書と眼の距離は約 20 ~ 30 cm 程度離して読むのが通例と考えられる。今回の実験結果により、教科書からは、VOC は放散するが、人の呼吸位置や眼の位置に到達するまでの間に、VOC は拡散し、殆どブランク値と同濃度となることが明らかになった。このことにより、通常の教科書を読む状態では、本からの VOC 放散の影響は殆どないと考えられる。

図 6 教科書使用状態下における TVOC 濃度測定



- (注 1) 放散試験は温度 27.3 ~ 28.7 °C、湿度 27 ~ 33%の間で行った。
- (注 2) TVOC 計：半導体検出器付き TVOC 計測（1 分間の平均値の瞬間連続方式）
拡散型計測器（サンプリングにポンプを使用しない方法）
- (注 3) 実験は、テドラフィルム製の約 10 m³のチャンバー内で行った。このチャンバー内 TVOC バックグラウンド濃度を一定に保つために、各実験ごとに活性炭浄化空気を導入しチャンバー内の TVOC 濃度を常に一定にして実験を行った。
- (注 4) ブランク値（チャンバー内 TVOC 濃度）: 400 µg/m³。
- (注 5) 濃度の算出：教科書使用時の TVOC 濃度からブランク濃度（400 µg/m³）を差し引いて、教科書使用時の濃度を算出した。
- (注 6) 図 6「教科書使用状態下における TVOC 測定結果」の測定値は、JIS A1901 小形チャンパー法（TVOC:ガスクロマトグラフで分析した、n-ヘキサンから n-ヘキサデカンまでの範囲で検出された VOC の総面積をトルエン換算して求めた値。但し、GC/MS を用いる場合は全イオン検出器 = TIM で測定し、全イオンクロマトグラフから検出した VOC の値を用いる。）の TVOC 測定値と算出方法（分析計の原理及び校正方法が異なる）が異なるため、測定値に差が出る。

3) 教室における VOC 濃度測定 (巻末資料 4 参照)

実際の教室内で教科書を開いた時、教科書から放散する VOC によって、教室内の VOC 濃度がどのように変化するか検証した。

(1) 実験方法

実験場所

- ・ 中学校の教室を選定。教室の広さ 62.8 m²、容積 195.3 m³

実験日

- ・ 平成 17 年 8 月 8 日～8 月 10 日の 3 日間
- ・ 教室内の室温 36.7、湿度 51%、外気温度 30.4、湿度 73%
- ・ 教室内の換気回数は、0.85 回/時

サンプルは、17 年度製造の「中学校地図」40 冊を使用

(2) 測定結果

表 17 教室内の VOC 濃度測定結果 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 化学物質 | 厚生労働省 指針値 | ブランク値 (A) | サンプル値 (B) | 教室内の 増減濃度 | 外気の 濃度 |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| テトラデカン | 330 | 4.4 | 5.8 | 1.4 | |
| ペンタデカン | | 2.4 | 11.0 | 8.6 | |
| ヘキサデカン | | 1.7 | 7.2 | 5.5 | |
| トルエン | 260 | 29.4 | 23.5 | 5.9 | 26.3 |
| エチルベンゼン | 3800 | 4.5 | 3.9 | 0.6 | 1.9 |
| キシレン | 870 | 8.7 | 7.0 | 1.7 | 2.6 |
| スチレン | 220 | 1.5 | 1.3 | 0.2 | |
| p-ジクロロベンゼン | 240 | 3.4 | 3.2 | 0.2 | 1.5 |
| ノナール | 41 | 8.6 | 10.7 | 2.1 | |
| デカール | | 4.8 | 5.9 | 1.1 | 0.7 |
| TVOC | 400 | 264.0 | 369.0 | 105.0 | 60.4 |
| ホルムアルデヒド | 100 | 104.0 | 95.0 | 9.0 | |
| アセトアルデヒド | 48 | 29.0 | 29.0 | 0.0 | |

(注 1) ブランク値(A)は教室の濃度、サンプル値(B)は教科書を置いて置いた時の濃度。

(注 2) 学校環境衛生の基準:「換気回数は、40 人在室、容積 180 m³の教室の場合、幼稚園・小学校においては、2.2 回/時以上、中学校においては、3.2 回/時以上、高等学校においては、4.4 回/時以上を基準とする。」

(A) 及び (B) の TVOC は、外気に対して、室内濃度が高い値を示しており、教室と教科書から VOC が放散して室内濃度が上がることを示している。

個々の値を比較すると、(B) が (A) に対して高い値を示しているのは、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ノナール、デカールの 5 物質であり、分類(族性)別では、脂肪族炭化水素類とアルデヒド・ケトン類になる。他の物質は、ブランク値より低く、教科書の製造過程で高い数値を示したイソプロピルアルコールは、定量下限値以下の結果となった。

教科書を置くことで、TVOC は、105 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 増加しているが、この濃度は、換気回数 0.85 回/時の値であるため、学校環境衛生の基準に当てはめて(中学校の換気回数 3.2 回/時とする)換算した結果、27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。このことから、室温約 37 の教室に、教科書 40 冊を開いて置いた場合の教室内の濃度は、27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 増加したということになる。

なお、室温約 37、密閉状態の過酷な条件下での結果であることも考慮しなければならない。現実的には、教室内部温度は、高くても外気と同等程度と考えられるので、教科書からの放散は低くなり、教科書を置いて置いたことによる室内濃度の増加(27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)もさらに低くなるものと推測される。

教室内の、ホルムアルデヒド濃度が $104 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、指針値より 4% 増えている。「学校環境衛生の基準」では、夏季における測定温度で最も望ましいのは、25~28 とされているが、今回の実験は、室温約 37、換気回数 0.85 回/時の条件下であった。そのため、過酷下で得られた測定値を前出の学校環境衛生の基準(中学校の換気回数 3.2 回/時)に当てはめて、室内濃度に換算した結果、 $27.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。このことから、換気の励行が、室内環境を良好に保つ上で、適切な措置と考えられる。しかし、夏場の高温時には条件によって VOC 濃度は上昇する可能性があるということを留意しなければならない。

4) 放散速度の経時変化 (巻末資料 5 参照)

教科書は、製造してから児童・生徒に給与されるまで、平均 20 冊単位の結束状態のまま保管されている。そのため、VOC の放散もあまり無いと推測できることから、今まで行ったチャンバー法による計測については、児童・生徒に給与され、初めて開いた時点と、放散速度の最も高い濃度を示す 1 日目の放散量を同じ状態と考えて検証してきた。

しかし、通常は放散の安定した時点の放散速度を用いるのが通例であること。教科書は、製造してから児童・生徒の手に給与されるまで、平均して 2 ヶ月以上の時間経過があること。給与されてから、教科書を使用していく時間の経過があること。以上のことから、7 日目までの放散速度を測定し、その経時変化について検証した。

【分析方法】

- ・ 17 年度用に製造した、小学校・中学校・高等学校の教科書からサンプルを選定した。
- ・ 分析方法は、チャンバー法により、1 日目、3 日目、7 日目の放散量を測定した。
- ・ チャンバー法は、二重測定で、2 回の平均値をとった。
- ・ 測定結果 < 0.01 の場合は、平均値の表現を高い方の数字をとった。

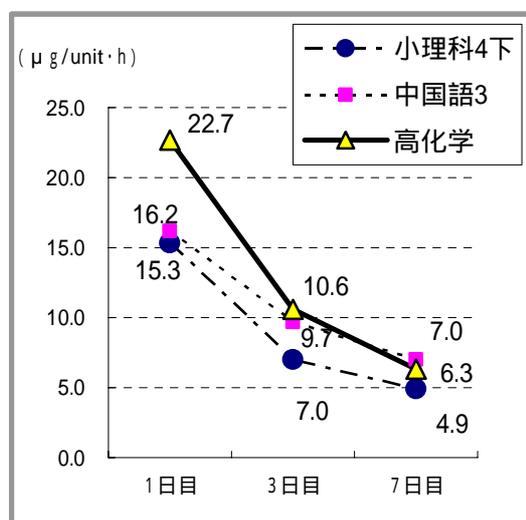
【分析結果】

表 18 放散速度の経時変化(TVOC) (単位: $\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$, %)

| サンプル | 1 日目 | 3 日目 | | 7 日目 | |
|---------------|------|------|------|------|------|
| | 放散量 | 放散量 | 減少率 | 放散量 | 減少率 |
| 17 年小学校理科 4 下 | 15.3 | 7.0 | 54.2 | 4.9 | 68.0 |
| 17 年中学校国語 3 | 16.2 | 9.7 | 40.1 | 7.0 | 56.8 |
| 17 年高校化学 | 22.7 | 10.6 | 53.3 | 6.3 | 72.2 |
| 平均 | 18.1 | 9.1 | 49.7 | 6.1 | 66.3 |

測定結果は、平均で 1 日目 $18.1 \mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ 、3 日目 $9.1 \mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ 、7 日目 $6.1 \mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ となり、3 日目で約 50% の減少を示し、7 日目では 70% 弱に減少した。

個々の教科書では、「高校化学」の 1 日目の放散量が、他教科書と比べて約 40% 程度高い数値を出している。これは、印刷会社によって多少異なってくると思われるが、印刷機周辺の洗浄剤(アルデヒド・ケトン類)や、オフセット印刷工程で使われている湿し水(アルコール類)が、製造工程の段階で、教科書に吸着した可能性があると思われる。



しかし、この物質は揮発性が高く、3日目以降は、他教科書と同等の数値になっている。
 現在、製造工程で使用されているアルコール類（イソプロピルアルコール）は、代替品としてイソプロピルアルコールレス湿し水に変更されつつあり低減下の方向にある。

次に、学校環境衛生の基準を基に検証した。

教室に40冊の教科書があるものとして室内濃度に換算し、厚生労働省の室内濃度暫定目標値と比較をした。

表 19 測定日別室内濃度推定値による比較

| 区分 | 放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$) | 室内濃度推定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 割合 (%) |
|----------------|--|---|-----------|
| 厚生労働省室内濃度暫定目標値 | | 400.00 | 基準 |
| 3点教科書の平均 (1日目) | 18.1 | 1.83 | 0.45 |
| 3点教科書の平均 (3日目) | 9.1 | 0.92 | 0.23 |
| 3点教科書の平均 (7日目) | 6.1 | 0.62 | 0.15 |

(注)室内濃度推定値(小学校) = 放散速度 × 使用冊数(40冊) / 室内体積(180m^3) × 換気回数(2.2回/時)として算出した。

比較の結果、暫定目標値 ($400\mu\text{g}/\text{m}^3$) に対して、1日目の割合は0.45%、3日目以降は約0.2%前後の割合となった。

更に、経時変化の結果を、第1次・2次で分析したサンプルの数値(表4参照)を用いて、7日目の放散速度として換算してみた。通常本平均で、 $0.62\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、厚生労働省室内濃度暫定目標値 ($400\mu\text{g}/\text{m}^3$) に対して、0.15%の割合である。(表20)

表 20 サンプル別7日目の放散速度推定値

| サンプルの種類 | 放散速度 | | 7日目の推定値を 室内濃度に換算 |
|----------------|---|--|--------------------------------|
| | 1日目 | 7日目の推定値 | |
| 通常本平均 | $20.61\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $6.18\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.62\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 全頁コピー本 | $2.27\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.68\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 表紙コピー本 | $15.72\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $4.72\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 消臭紙カバー本 | $0.00\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.00\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 天日干し本 | $5.16\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $1.55\mu\text{g}/\text{unit}\cdot\text{h}$ | $0.16\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 厚生労働省室内濃度暫定目標値 | | | $400.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ |

(注1)7日目の室内濃度推定値(小学校) = 1日目 × 70%減少として算出した。

(注2)7日目の室内濃度推定値(小学校) = 7日目の推定値 × 40冊/ 180m^3 × 2.2回/時とした。

測定する物質によって測定条件も異なると思われるが、放散が安定する7日目の放散速度で分析すると、1日目の放散値と比較して約70%程度減少している。このことから、放散速度は、経時的に減少する傾向が確認出来た。

5) 流通倉庫内における VOC 濃度測定について

流通倉庫内の VOC 濃度を測定し、保管中の教科書に与える VOC の吸着影響を明らかにすることと、実態調査分科会での、流通環境の整備における調査研究のため、流通倉庫の室内における VOC 濃度の実態調査を行った。

測定結果を評価するために、厚生省（当時）が平成 10 年度に実施した居住環境内の VOC 全国実態調査結果と比較した。倉庫内のデータは TVOC 濃度が高い O 倉庫のデータを用いたが、全国実態調査結果の 30～50%程度と低いレベルであった。換言すれば、倉庫内 VOC 濃度は一般住宅内の濃度に比較し、低い状況にあると言える。

表 21 流通倉庫内の VOC 濃度測定（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

| 族性別 | 化合物 | N倉庫 | | O倉庫 | T倉庫 | K倉庫 | 全国実態調査 |
|------------|--------------------|------|------|------|------|------|--------|
| | | 冬季 | 夏季 | 夏季 | 夏季 | 夏季 | |
| 脂肪族炭化水素 | ヘキサン | N.D. | 7.0 | 3.7 | 1.8 | 0.8 | 7.0 |
| | 2,4-ジメチルペンタン | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.5 |
| | ヘプタン | 1.0 | 2.8 | 1.9 | 1.0 | 0.9 | 7.8 |
| | オクタン | N.D. | 1.0 | 6.2 | 1.5 | 0.8 | 12.7 |
| | デカン | 9.1 | 2.4 | 10.9 | 10.2 | 5.6 | 21.0 |
| | ウンデカン | 4.3 | 1.8 | 3.9 | 10.2 | 4.2 | 13.0 |
| | トリデカン | 0.9 | 1.9 | 5.7 | 3.1 | 3.0 | 13.1 |
| | ペンタデカン | 2.2 | N.D. | N.D. | 12.7 | 11.2 | 5.3 |
| | ヘキサデカン | 1.1 | 1.9 | 4.3 | 9.7 | 12.2 | 2.3 |
| | ドデカン | 2.4 | 2.3 | 8.4 | 4.2 | 4.3 | 10.2 |
| | テトラデカン | 1.1 | 2.4 | 6.8 | 8.7 | 9.9 | 18.7 |
| ノナン | 2.0 | 1.3 | 1.1 | 2.6 | 2.1 | 20.8 | |
| 芳香族炭化水素 | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 7.1 | 6.5 | 6.9 | 16.2 | 5.7 | 12.8 |
| | 1,2,3-トリメチルベンゼン | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 2.5 | 1.4 | 3.1 |
| | 1,3,5-トリメチルベンゼン | 1.9 | 1.6 | 1.5 | 3.2 | 1.0 | 4.2 |
| | 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.7 |
| | トルエン | 46.3 | 29.4 | 74.4 | 22.5 | 18.3 | 98.3 |
| | エチルベンゼン | 11.2 | 6.8 | 7.8 | 8.1 | 23.6 | 22.5 |
| | m,p-キシレン | 11.4 | 13.6 | 12.5 | 11.3 | 33.0 | 24.3 |
| | o-キシレン | 3.1 | 3.0 | 2.7 | 4.5 | 9.8 | 10.0 |
| | スチレン | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 4.9 |
| | ベンゼン | 4.0 | 6.6 | 3.8 | 2.6 | 1.8 | 7.2 |
| エステル類 | 酢酸ブチル | N.D. | 0.9 | 0.8 | 9.7 | 4.3 | 11.7 |
| | 酢酸エチル | 1.3 | 9.6 | 2.7 | 1.7 | 2.7 | 11.9 |
| ハロゲン類 | 四塩化炭素 | 11.3 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.5 |
| | クロロホルム | N.D. | 0.6 | N.D. | 0.6 | 1.0 | 1.0 |
| | 1,1,1-トリクロロエタン | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 3.0 |
| | 1,2-ジクロロエタン | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.5 |
| | トリクロロエタン | N.D. | 1.9 | 0.7 | N.D. | N.D. | 2.4 |
| | p-ジクロロベンゼン | N.D. | 4.4 | 42.5 | 3.4 | 14.2 | 123.3 |
| テルペン類 | -ピネン | 0.9 | 1.0 | N.D. | N.D. | N.D. | 77.6 |
| | リモネン | N.D. | 0.6 | 3.5 | 0.6 | N.D. | 42.1 |
| アルデヒド・ケトン類 | ノナナール | 1.1 | 1.4 | N.D. | 1.3 | 2.3 | 15.8 |
| | デカナール | N.D. | N.D. | 1.4 | 1.1 | 4.0 | 9.7 |
| | メチルエチルケトン | N.D. | 1.9 | 1.4 | 1.1 | 0.6 | 5.8 |
| | メチルイソブチルケトン | N.D. | 2.3 | N.D. | N.D. | N.D. | 4.8 |
| アルコール類 | 1-ブタノール | N.D. | 0.6 | 1.5 | 1.0 | 8.8 | 6.8 |

(注1) N.D. : $<0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

(注2) 冬季試料採取日：N倉庫(2004.1.22～23)24時間サンプリング、天候：晴れ

(注3) 夏季試料採取日：N倉庫(2004.8.16～17)、O倉庫(2004.8.17～18)、T倉庫(2004.8.18～19)
K倉庫(2004.8.19～21)

(注4) 試料空気採取量：288L

(注5) 分析法：固相捕集溶媒抽出-GC/MS法

(注6) 全国実態調査は、平成10年度に厚生省が実施した一般居住内VOC濃度(巻末資料6参照)