

20L 小型チャンバー法による革から放散される 揮発性有機化合物の分析

Determination of Volatile Organic Compounds Emitted from Leathers by 20 l Small Chamber Method

喜多 幸司*

Kohji Kita

(2005年6月2日 受理)

Analyses of volatile organic compounds (VOCs) emitted from the grain surface of 36 leathers were carried out according to JIS A 1901 (small chamber methods). The emission rates ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) of five designated chemical substances – toluene, xylene, ethyl benzene, styrene and n-tetradecane – and the total volatile organic compound (TVOC) were determined. For one leather sample, the TVOC concentration in the chamber was greater than the provisional maximum value because of the large emitted amounts of alcohol and ketone compounds, which are constituents of finishing agents. Analyses of the emission rate of TVOC for two weeks showed considerable attenuation of the emission rate within 7 days for leathers with the larger initial emission rate. The increment in concentration for the indoor model ΔC was calculated according to the equation described in the Danish Standard. Presumably, ΔC would not exceed the provisional maximum value for TVOC, even if TVOC were measured for leather in this work with a surface area as large as 15 m^2 .

キーワード：革，銀面，揮発性有機化合物，TVOC，小型チャンバー法，放散速度，室内濃度増分値

1. はじめに

近年，住宅，オフィス，学校において，建材・工法の改良から高気密・高断熱化が進み，快適な室内空間が急速に広まった。しかし，室内生活環境に存在する様々な建材・接着剤・工業製品から放散される揮発性有機化合物(volatile organic compounds, VOC)が原因で発症するシックハウス症候群やシックスクール症候群，シックビル症候群が大きな社会問題化したことを受け¹⁻⁸⁾，厚生労働省が1997年6月にホルムアルデヒドの室内濃度指針値($100\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.08ppm)を公表したのを皮切りに，2003年12月現在で，13物質の室内濃度指針値と総揮発性有機化合物(TVOC)の暫定目標値($400\mu\text{g}/\text{m}^3$)が定められた⁹⁾。表1に個別物質の室内濃度指針値を示した。

表1 個別物質の室内濃度指針値

Guideline value of individual volatile organic compounds

化合物名	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm
トルエン	260	0.07
キシレン	870	0.20
エチルベンゼン	3800	0.88
スチレン	220	0.05
n-テトラデカン	330	0.04
ホルムアルデヒド	100	0.08
アセトアルデヒド	48	0.03
パラジクロロベンゼン	240	0.04
フタル酸ジ-n-ブチル	220	0.02
フタル酸ジ-2-エチルヘギシル	120	$7.6^{\text{a)}$
クロルピリホス	1	$0.07^{\text{a)}$
ダイアジノン	0.29	$0.02^{\text{a)}$
フェノブカルブ	33	$3.8^{\text{a)}$

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

^{a)} ppb

また、壁紙・床材などの建材から放散されるホルムアルデヒドの放散速度に応じて、使用面積を制限する改正建築基準法が2003年7月国土交通省から施行された。

さらに、建材・工業製品から放散される化学物質の放散速度を測定する公定法として、“JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法”が経済産業省により2003年1月に規格化された¹⁰⁾。揮発性有機化合物の定量方法としては、テトラパック、バイアル瓶にサンプルを入れて揮発させるヘッドスペース法があるが、ADPAC(Advanced Pollution and Air quality Chamber)システムを用いた小型チャンバー法はシックハウス対策を念頭においてJIS化されている唯一のダイナミックヘッドスペース法である。ダイナミックヘッドスペース法とは、デシケータ法などの密封容器の中で測定される方法と異なり、換気のある実際の居住状態に近い状態を再現している¹¹⁾。また、JIS A 1901における適用範囲は「建築用ボード類・壁紙・カーペットなど、及びそれらの施工に用いる接着剤や塗料など」と記述されている。現在までに、小型チャンバー法を用いて、各種建材、家具材、繊維製品などから放散されるVOCの放散速度の測定は数多く行われ、活発な議論が行われている¹²⁻¹⁷⁾。

一方、革および革製品については、JIS A 1901の適用範囲ではないが、皮から革を製造する工程で、鞣し剤中のホルムアルデヒドや、仕上げ剤(表面塗装)の溶剤としてトルエン、キシレンが含まれることがあり、革表面から残存するVOCが徐々に放散するという事例が既に報告されている¹⁸⁻²³⁾。生活空間にある革製品のうち、革衣料で大きいものでは約3m²、革ソファで約6~8m²の表面積があり、これら革製品からホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどのVOCが多量に放散すると室内空気環境への影響が無視できない。

そこで、革表面から放散されるVOCを分析するため、JIS A 1901に準拠して、革の銀面から放散される揮発性有機化合物5物質(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン)および総揮発性有機化合物(TVOC;*n*-ヘキサンから*n*-ヘキサデカンまでの範囲で検出されるVOC)の放散速度を測定した。

2. 実験方法

(1) 試料

実験に使用した試料は、革36種であった。平成14

表2 試料革の種別

Classification of leather samples

No	地域	動物種	鞣し法	色	用途
1	日本	牛	非クロム	白	ボール
2	日本	牛	クロム	黒	バッグ
3	日本	牛	非クロム	黒	靴甲
4	日本	牛	クロム	白	バッグ
5	日本	牛	クロム	黒	バッグ
6	日本	牛	クロム	黒	靴甲
7	日本	牛	クロム	黒	靴甲
8	日本	牛	クロム	黄	靴甲
9	日本	牛	クロム	黒	靴甲
10	日本	牛	クロム	黒	靴甲
11	日本	牛	クロム	黒	衣料
12	日本	牛	クロム	黒	バッグ
13	日本	牛床	クロム	茶	靴甲
14	日本	羊	クロム	黒	靴甲
15	日本	豚	クロム	ベージュ	靴ライニング
16	日本	牛	クロム	黒	
17	日本	牛	非クロム	茶	
18	日本	牛	クロム	黒	
19	日本	牛	クロム	黒	
20	日本	牛	クロム	黒	グローブ
21	日本	牛	クロム	黒	
22	日本	馬	クロム	ベージュ	
23	日本	牛	非クロム	黒	
24	日本	牛	非クロム	ベージュ	
25	日本	牛	非クロム	白	
26	日本	牛	クロム	黒	
27	日本	牛床	クロム	緑	
28	日本	クロコダイル	クロム	黒	バッグ
29	日本	牛	クロム	黄	
30	日本	豚	クロム	グレー	
31	イタリア	牛	タンニン	茶	靴ライニング
32	イタリア	牛	タンニン	グレー	バッグ
33	イタリア	牛	タンニン	茶	バッグ
34	イタリア	牛	タンニン	黒	靴甲
35	イタリア	牛	コンビネーション	黄	バッグ
36	ブラジル	牛	クロム	黒	靴甲

年、15年度皮革産業振興対策補助事業「環境対応革開発実用化研究」^{24,25)}において調製・収集した試料について測定を行った。表2に示すように、クロム革、非クロム革、靴用革、衣料用革、国内製、国外製が混在している。測定には1測定あたり革を16cm×16cmに裁断したものを2枚使用した。

(2) VOC測定

VOCの測定はJIS A 1901に準拠して行った^{10,11)}。測定に使用したチャンバーは、(有)アドテック製ADPACシステム20Lチャンバーであり、基本的な性能は欧州共同研究(ECA)レポートNo.8²⁶⁾や、米国規格協会(ASTM D-5116)²⁷⁾を満たしている。

20L小型チャンバー法のシステム構成図を図1に示した。チャンバーは解体・水洗し、内壁に付着している化

学物質を揮発させるため 230℃の乾燥庫で 24 時間加熱し、室温まで冷却した。バックグラウンド濃度は、空のチャンバーで 1 日換気を行った後、測定した。

断面、裏面をシールボックスでシールした試料革をチャンバーの中央部に設置し、空気が放散面上（銀面）を均一に流れるようにした。空気捕集はシールボックスを設置し、空気を供給してから 1 日後に行った。JIS では「小型チャンバーに供給する空気はバックグラウンド濃度の上昇を防ぐために空気清浄装置を備えるか、清浄なボンベ空気を使用する。」と記述されているが、今回は自作した活性炭フィルターを通過させて清浄化を行った。試料革から放散される揮発性有機化合物は低濃度のため、固相吸着・加熱脱着法により測定を行った。ガラス管に詰められた捕集剤（Tenax-TA）に揮発性有機化合物を吸着捕集し、捕集後、加熱により捕集剤から脱着させ、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）により分析を行った。

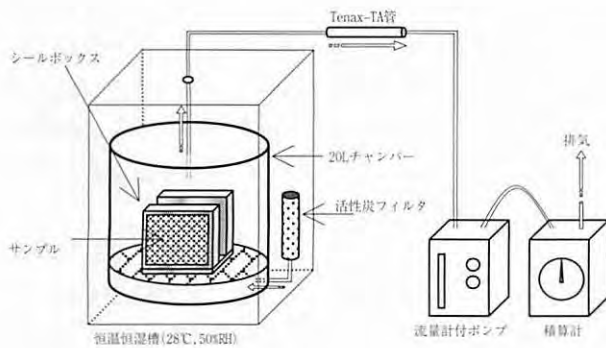


図1 20L 小型チャンバー法のシステム構成図

Composition of the system used for the 20L small chamber method

[VOC 捕集条件]

温度・湿度：28℃，50%RH

試験時間：実験開始 1 日後，チャンバー内の空気を 1 時間採取。

シール工程：あり（シールボックス使用）

試料片面積：:0.0432m²，試料負荷率:2.16m²/m³

換気率：:0.5 回/hr，流速:0.166L/min

捕集空気総量：10.0L

捕集管：Tenax TA カートリッジ（200℃で 5 時間，ヘリウムガスを流しながらエージングを行い冷却したもの。）

空気捕集装置：(株)オクトサイエンス製 AIRSAMPLER AL-041

積算流量計：(株)シナガワ製 DRY-TEST-GAS-METER DC-1

[VOC 分析条件]

ガスクロマトグラフ質量分析計：(株)島津製作所製 GC/MS QP-5000

キャピラリーカラム：Stabilwax, #10642(UNIFLEX CO., LTD.)，長さ 60m，内径 0.32mm

熱脱着温度：200℃

温度条件：50℃（1min）～230℃（4min），昇温 10℃/min

キャリアーガス：ヘリウム 29ml/min 50kPa

スプリット比：スプリットレス

インジェクション部温度・検出部温度：230℃

イオン化電圧：70eV

3. 結果と考察

小型チャンバー法による、革の銀面から放散された 5 種の揮発性有機化合物と総揮発性有機化合物（TVOC）の放散速度（ $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ）の測定結果を表 3 に示した。TVOC は、GC/MS で得られた VOC 分析結果の中で、*n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンの間で検出される定性された化学物質の濃度と、物質名不明な化学物質をトルエンの応答係数を用いて換算した濃度の合計値として定義されている。本測定では、*n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンの間でトルエン 10ng（チャンバー内濃度 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）以上に相当するピーク面積の総量から求めたトルエン換算値を TVOC とした。

今回の測定では、揮発性有機化合物 5 物質（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン）のうち、トルエンが検出された革が 2 点みられた。しかし、放散速度を濃度に換算すると、チャンバー内濃度は、厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示した指針値を超えていなかった（No.5： $48\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，No.12： $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。ところが No.10 では、5 物質以外の他の VOC 成分が多量に放散したために、TVOC のチャンバー内濃度が暫定目標値を超える数値を示した（ $566\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。そこで、No.10 について VOC 成分を定性分析した結果、主成分は、イソプロピルアルコール（ $37\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、メチルイソブチルケトン（ $126\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、1-ヘキサノール（ $85\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、2-プトキシエタノール（ $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、1-プトキシ-2-プロパノール（ $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であることが判明した。このようにアルコール類が多く検出されたことから、溶剤型ではなく環境に配慮したエマルジョンタイプの水性仕上げ剤を使用していることが推察された。

図 2 には、TVOC 放散速度が $50\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ （チャンバ

表3 革銀面から放散される VOC 5 物質と TVOC の放散速度($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

Emission rate for five VOCs and the TVOC emitted from the grain phase of leathers ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

No	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	TVOC
1	a)	-	-	-	-	14
2	-	-	-	-	-	72
3	-	-	-	-	-	21
4	-	-	-	-	-	15
5	11	-	-	-	-	42
6	-	-	-	-	-	54
7	-	-	-	-	-	22
8	-	-	-	-	-	12
9	-	-	-	-	-	22
10	-	-	-	-	-	131
11	-	-	-	-	-	16
12	1	-	-	-	-	50
13	-	-	-	-	-	10
14	-	-	-	-	-	28
15	-	-	-	-	-	11
16	-	-	-	-	-	31
17	-	-	-	-	-	14
18	-	-	-	-	-	23
19	-	-	-	-	-	24
20	-	-	-	-	-	16
21	-	-	-	-	-	41
22	-	-	-	-	-	54
23	-	-	-	-	-	33
24	-	-	-	-	-	65
25	-	-	-	-	-	46
26	-	-	-	-	-	22
27	-	-	-	-	-	43
28	-	-	-	-	-	48
29	-	-	-	-	-	37
30	-	-	-	-	-	27
31	-	-	-	-	-	45
32	-	-	-	-	-	42
33	-	-	-	-	-	63
34	-	-	-	-	-	28
35	-	-	-	-	-	23
36	-	-	-	-	-	19

a) 定量下限値($10\text{ng}, 0.22\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

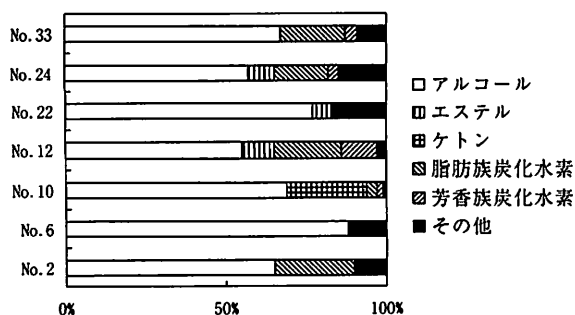


図2 試料革から放散された VOC の構成比率
Fraction of VOCs emitted from seven leathers

一内濃度 $216\mu\text{g}/\text{m}^3$) 以上の革 7 点について、TVOC 成分として検出された化合物を分類し、その構成割合を図示した。

これらの揮発性有機化合物のうち、アルコール化合物 (2-エトキシエタノール, 2-ブトキシエタノールなど)、エステル化合物 (酢酸エチル, 酢酸ブチルなど)、ケトン化合物 (メチルイソブチルケトン, メチルエチルケトンなど)、トルエン, キシレン以外の芳香族炭化水素 (トリメチルベンゼンなど) は仕上げ剤の構成成分であると推測され、革から放散される VOC の大部分を占めている事が分かった。脂肪族炭化水素化合物 (パラフィン類) は加脂剤の成分と推測される。その他の成分としては、撥水剤の成分であるシクロポリシロキサンのようなシリコン化合物、酸化防止剤の成分であるブチレーテッドヒドロキシトルエン、ポリウレタンの溶剤である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、加脂剤の酸化生成物であるアルデヒド類が検出された。

トルエン, キシレン, エチルベンゼンのような有機溶剤をできるだけ使用しないことが、工場内作業環境・居住空間空気質の維持のためには大切であるが、他の薬品, 例えば揮発性が低いアルコール系の水性仕上げ剤を使用した場合に、使用量が多すぎる、あるいは乾燥が不十分であると、TVOC 濃度の値が大きくなる点に留意する必要がある。

チャンバー内に試料革設置後、一定流速で通気を続け、1, 3, 7, 14 日後にサンプリングと分析を行い、TVOC 放散速度の減衰を検討した。表3 から、TVOC の放散速度が大きいグループ A (No.22, 24, 33) と、小さいグループ B (No.15, 17, 18) について測定を行った結果を図3 に示した。

今回の測定では、TVOC の初期放散速度の大きいグループ A において、放散速度の急激な減少が試験後 7

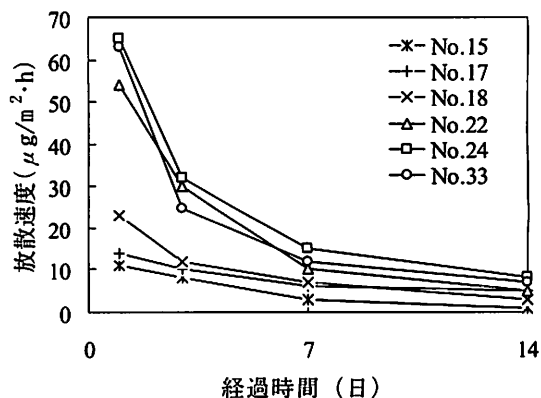


図3 2週間における TVOC 放散速度の経時変化

The decrease in emission rate of TVOC in 6 kinds of leathers for two weeks

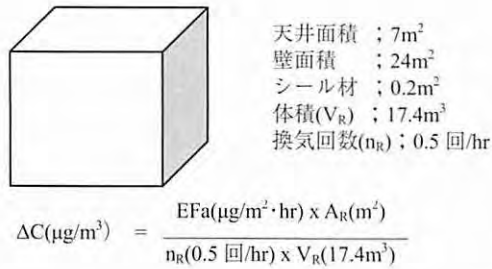


図4 室内モデルと室内濃度増分値計算式

The indoor model and the equation for calculating the incremental concentration

日以内でみられ、二週間で約 $10\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 程度まで減少するという結果が得られた。この理由として、TVOCの初期放散速度の大きい試料革は、革の製造後から実験開始までの期間に、使用した仕上げ剤などからのVOC放散が十分でなく、チャンバーでの通気により、急激に放散が始まるため、二週間で低いレベルに達したと推測される。一方、TVOCの初期放散速度の低い試料革は、革の製造後から実験開始までの期間に、既に放散が進行しており、低いレベルで定常状態に達しているためと推測される。

TVOC 暫定目標値は、毒性学的知見から決定されたものではないが、良好な室内空気質を維持するための目安となること⁹⁾から、TVOC濃度も他のVOC物質と同様に低濃度が好ましい。ほとんどの革製造時にはVOCを含む薬剤が用いられているため、十分な乾燥により放散を促し、消費者の手の渡るときには表面からのVOC放散が収斂していることが望まれる。

チャンバー法で測定したTVOCの放散速度から、室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出を行うため、2003年に制定されたJIS A 6921 壁紙の附属書2^{28,29)}に記載されているモデルを採用し、図4に室内モデルを示した。このモデルは、部屋の天井面積が 7m^2 、壁面積が 24m^2 、体積が 17.4m^3 と規定されており、換算すると高さ2.5mの約4.5畳の部屋に相当する。計算式の記号で、 $\Delta C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ は、表面積 $A_R(\text{m}^2)$ の試料革を設置したときの気中濃度増分値、 $EF_a(\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h})$ はチャンバー法で求めたVOCの放散速度、 $V_R(\text{m}^3)$ は空間体積、 $n_R(\text{回}/\text{hr})$ は換気回数を表しており、体積は 17.4m^3 、換気回数は $0.5 \text{ 回}/\text{hr}$ (1時間に室内の半分の体積の空気が外気と入れ替わる)と、それぞれ決められているので、試料革の表面積 A_R と、ある物質の放散速度 EF_a を代入すると増分値 ΔC が算出できる。

革製品をこの室内空間モデルに当てはめてみると、一般的に革製品で室内空間にあって最も表面積が大き

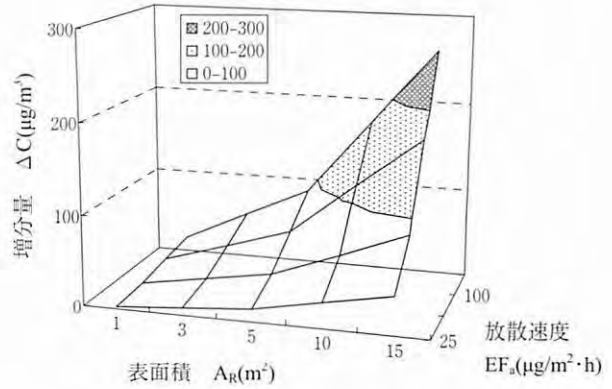


図5 表面積と放散速度に対する室内濃度増分値のシミュレーション

Simulated values of the incremental concentration for the model room with respect to both the surface area of the leather items (A_R) and the emission rate of the chemical substance (EF_a)

いものとして革張りのソファがあるが、その表面積を 7m^2 、VOCの放散速度を $50\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ と仮定すると、ソファによるモデル室内空間の増分値 ΔC は表面積 A_R と放散速度 EF_a を代入して $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。

図5は、表面積 $1\sim 15\text{m}^2$ の革製品から、あるVOCが放散速度 $25\sim 100\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ にて放散する時のモデル室内空間の増分値 ΔC を試算した結果である。今回測定を行った試料革36種では、表面積が 15m^2 の革製品を製作しても、モデル室内空間の増分値 ΔC が濃度指針値(トルエン)と暫定目標値(TVOC)を超えるものはなかった(製造時の接着剤、手入れ剤からの放散は除く)。

4. まとめ

JIS A 1901 小型チャンバー法により、36種類の革について、放散する揮発性有機化合物5物質(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン)と、総揮発性有機化合物(TVOC)の放散速度の測定を行った結果、次のような知見が得られた。

- (1) トルエンが検出された革が2点あったが、放散速度からチャンバー内濃度を算出したところ、厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示した指針値を下回っていた。しかし、No.10の革の場合には、アルコール類、ケトン類が大量に放散したために、TVOCのチャンバー内濃度が暫定目標値を超過した。
- (2) チャンバー内に試料革設置後、通気を続け、1, 3, 7, 14日後にサンプリングと分析を行い、TVOC

放散速度の減衰を検討したところ、初期放散速度の高い試料革は7日間で $10\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 程度まで急激に減少した。

- (3) 測定したTVOC放散速度から、室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出を行ったところ、今回測定を行った試料革では表面積が 15m^2 の製品を作製しても、モデル室内空間の増分値 ΔC は、TVOC暫定目標値以下になることが分かった。しかし、ホルムアルデヒドやトルエンが、放散するVOCの主成分である場合には、濃度指針値がそれぞれ $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ のようにTVOC暫定目標値より小さいので、大きな表面積を持つ製品を製造する際は、VOCの放散量に留意する必要がある。

参考文献

- 1) 西野 敦: VOC対策～発生源対策から法規制まで～, 株式会社エヌ・ティー・エス (1998) p.19
- 2) 島 健太郎: 環境ホルモン・環境汚染懸念化学物質, 株式会社シーエムシー (1999) p.111
- 3) 池田耕一: 室内空気汚染の原因と対策, 日刊工業新聞社 (1998) p.237
- 4) 井上雅雄: シックハウス症候群の脅威, 日刊工業新聞社 (1998) p.22
- 5) 柳 宇: オフィス内空気汚染対策, 技術書院 (2001) p.44
- 6) 井上雅雄: シックハウスの防止と対策, 日刊工業新聞社 (2004) p.30
- 7) 中井里史: シックハウス・健康で安全な家を求めて, 株式会社日本評論社 (2004) p.79
- 8) 国土交通省, 室内空気対策研究会, 平成12年度室内空気中の化学物質濃度に関する実態調査結果 (2001)
- 9) 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 (2002)
- 10) 日本工業規格: 建築材料の揮発性有機化合物(VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法, JIS A 1901 (2003)
- 11) 村上周三, 田辺新一: シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法・解説[JIS A 1901], 財団法人日本規格協会 (2003) p.33
- 12) 田辺新一: シックハウス問題にかかわる政策動向とJIS化の現状講演会梗概集 (2001) p.163
- 13) 田辺新一: 小型チャンバー法による測定法JIS(案)講演会梗概集 (2002) p.80
- 14) 田辺新一: シンポジウムシックハウス問題の到達点とその未来資料集 (2004) p.79
- 15) 池田武史, 本橋健司, 上平崇弘, 村江行忠, 古澤友介: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.939
- 16) 野崎淳夫, 折笠智昭, 桑沢保夫, 大澤元毅, 坊垣和明: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.969
- 17) デュイシーディアス, 中井敏博, 田中辰明: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.973
- 18) P. Richardin, C. Chahine, S. Copy, F. Saltron and C. Bonnassie-Termes: J. Am. Leather Chem. Assoc., 91 (1996) p.2
- 19) G. Nicolaus: Das Leder, 41 (1990) p.41
- 20) K. Sato and K. Kita: Proceeding of the 5th Asian International Conference of Leather Science and Technology, (2002) p.137
- 21) K. Kita: *Hikaku Kagaku*, 49 (2003) p.94
- 22) K. Kita: *Hikaku Kagaku*, 50 (2005) p.248
- 23) 山口 一, 富岡一之: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.955
- 24) 日本皮革技術協会, 環境対応革開発実用化研究報告書 (2003) p.42
- 25) 日本皮革技術協会, 環境対応革開発実用化研究報告書 (2004) p.21
- 26) ECA IAQ & its impact on man, report No.8: Guideline for the characterization of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers (1991)
- 27) ASTM D5116: Standard guide for small-scale environmental chamber determination of organic emissions from indoor materials/products (1997)
- 28) 日本工業規格: 壁紙, JIS A 6921 (2003)
- 29) Danish Standard/INF 90: Directions for the determination and evaluation of the emission from building products (1994)