

室内空気中の揮発性化合物実態調査（その1:HPLC法）

山崎誠¹・臼井暁子¹・重岡昌代¹

VOCs concentration of newly built houses in Fukuoka (Part 1:HPLC method)

Makoto YAMASAKI, Akiko USUI and Masayo SHIGEOKA

summary

Nineteen kinds of aldehydes and ketones in 8 common houses room air were measured by DNPH-HPLC. As the result, 7 kinds of aldehydes and 4 kinds of ketones were detected at the level from 0.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The formaldehyde did not exceed the criteria of Ministry of Health, Labour and Welfare JAPAN, however, the acetaldehyde exceeded 1.25 times of the criteria at one house. No difference was found in the sampling method by the pump and by the passive tube. The passive tube sampling method was good enough for the sick house monitoring.

Key Words : アルデヒド類 Aldehydes , ケトン類 Ketones , 室内空気 Indoor Air
福岡市 Fukuoka City, 高速液体クロマトグラフィー HPLC

はじめに

近年、住宅の高気密・高断熱化が進み、シックハウス症候群や化学物質過敏症など、家庭内での化学物質に対する暴露が問題となっている。このため、厚生労働省は「室内空気質に係るガイドライン」として平成13年度末時点で13種の化学物質の室内濃度指針値を定めている¹⁾。また文部科学省は「学校環境衛生の基準」を改訂し平成14年度から学校施設の定期点検で揮発性化学物質を測定することとした²⁾。国土交通省でも平成13年8月、室内空気中化学物質濃度を表示できるよう「住宅性能表示基準」を改正した³⁾。しかしながら具体的取り組みは Formaldehyde, Toluene, Xylene, p-Dichlorobenzene の4物質にとどまっており、住宅内での住人の揮発性化学物質に対する暴露状況はまだ十分に明らかになされているとは言えず、室内空気質における種々の化学物質の健康影響を評価するための実態把握が急務となっている。

そこで、昨年に引き続き一般住宅の室内空気中化学物質を調査し、若干の知見を得たので報告する。なお、本研究の一部は国立医薬品食品衛生研究所他全国自治体の衛生環境研究機関と共同で行ったものである。なお、本

報ではアルデヒド、ケトン類の調査結果を報告し、他の揮発性有機化合物の調査結果は別に報告する。

調査方法

1. 調査対象住宅

調査した住宅は8軒で新しい順にA～Hとした。各住宅の属性を Table1 に、調査した部屋の属性を Table2 に示す。築後3ヶ月以内の新築住宅はA, B, Cの3軒である。D住宅は築後4ヶ月であるが、入居後2ヶ月であり、ここでは新築に準じて取り扱う。家の躯体構造に違いはあるが、リビングルーム、寝室、作業場とも床仕上げ材は全てフローリングであり、内装仕上げは大部分がビニルクロスとなっている。D住宅のみ、ホルムアルデヒド対策として壁、天井は全て旧JAS規格 F1（平均0.5mg/L：現 Fc0 に相当）合板が壁紙および塗装なしで使用されていた。

2. 調査期間

平成13年11月～平成14年1月

各住宅の調査時の状況を Table 3 に示す。暖房熱源として電気利用がA, B, F, ガス利用がC, 灯油利用がE, H, 太陽熱利用がDであった。喫煙者がいる家庭はなかった。

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学部門

3. 測定対象物質

以下に示すアルデヒド類 14 種, ケトン類 5 種.

Formaldehyde・Acetaldehyde・Propionaldehyde・
Crotonaldehyde・Butyraldehyde・Benzaldehyde・
Isovaleraldehyde・Valeraldehyde・o,m,p-Tolualdehyde・
Glutaraldehyde・Hexaldehyde・2,5-Dimethylbenzaldehyde
Acetone・Acrolein・2-Butanone・Methacrolein・
Cyclohexanone

4. 試料採取方法

平成 13 年度厚生科学研究資料⁴⁾に基づく方法.

アクティブサンプリング法(以下, アクティブ法)・パッシブサンプリング法(以下, パッシブ法)ともに採取は日常生活を営んでいる状態で行った.

アクティブ法は Waters 社製 Sep-pak DNPH Xposure Aldehyde Sampler を直列に 2 個連結し 100mL/min で 24 時間ポンプ吸引した. パッシブ法は SPELCO 社製 DSD

Table 1 Property of target house/family

target house	family	location	distance from major road (m)	airtight	material	ages (year/month)	condition of family			
	mature/child/baby						sickhouse syndrome	symptoms	frequency	kind of allergy
A	2/0/0	residential	—	no	wood	0/2	no			no
B	2/1/1	residential	15	no	steel frame	0/2	no			no
C	2/0/0	residential	90	no	wood	0/3	no			no
D	2/0/0	residential	100	yes	wood	0/4	yes	headach, dizzy, nasal, eye pain, sleepiness, cough, congestion	usually	yes plastic resins
E	2/3/0	commercial/residential	40	no	concrete	0/8	no			no
F	2/0/2	residential	—	no	wood	0/3	no			no
G	2/1/0	residential	300	no	steel frame	1/3	no			no
H	2/0/0	residential	200	no	steel frame	13/	no			no

Table 2 Property of target room

target house	target room	floor	ceiling height (m)	extent	type of ventilation	exhaust opening	material		
							floor	ceiling	wall
A	living room	1st floor	2.4	21 m ²	spontaneous	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
B	living room	1st floor	2.5	20 mat	mechanical: allways	yes	wood + carpet	paper cloth	paper cloth
C	living room	1st floor	2.6	20 mat	spontaneous	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
D	workshop	1st floor	2.5	9 mat	mechanical	yes	wood	plywood	plywood
E	living room	1st floor	2.5	14.5 mat	spontaneous	yes	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
F	living room	1st floor	2.6	20 mat	mechanical	no	wood + carpet	vinyl cloth	vinyl cloth
G	bedroom	2nd floor	2.5	24 m ²	spontaneous	no	wood	plaster board	vinyl cloth
H	living room	1st floor	2.5	16 mat	spontaneous	yes	wood + carpet	vinyl cloth	vinyl cloth

Table 3 Sampling condition

target room	running time		window opening time (min)	air conditioner		smoking	mean temperature		mean humidity		weather
	gas	cooker exhaust fan (min)		type	running time (min)		indoor (°C)	outdoor (°C)	indoor (%)	outdoor (%)	
living room	0	0	00	electric air conditioner	00	no	16.5	7.9	56	82	cloudy
living room	00	00	10	electric air conditioner	120	no	19.4	14.7	59	73	fine → rain
living room	0	0	00	gas fanheater	70	no	19.2	13.4	51	86	fine
workshop	0	1440	0	solar heatpump	150	no	19.5	8.8	46	80	light rain
living room	00	100	100	oil fanhestr	270	no	19.9	12.5	53	55	cloudy
living room	0	135	01	electric stove/carpet	595	no	19.7	15.0	53	85	fine → rain
bedroom	0	0	0	none	0	no	13.7	14.1	56	94	rain → cloudy
living room	0	10	00	oil fanhestr	280	no	17.3	13.2	48	86	fine

DNPH をアクティブ法の吸引部近傍につり下げ 24 時間暴露させた。同時に自記温湿度計で温度、湿度を記録し、捕集中の平均温湿度を求めた。

5. 分析条件

試料作成 Wako アルデヒド用アセトニトリル
1mL/min 以下で溶出し、5mL のメス
フラスコにメスアップ。

HPLC 装置 HP1100

カラム SUPELCO Discovery Amide C16
2.1mm × 250mm

溶離液 水 35 : アセトニトリル 65

カラム温度 25

流速 0.3 mL/min

注入量 5 μL

検出器 UV 検出器 波長 360nm

なおパッシブ法におけるサンプリングレートはメーカーが公表しているものを使用した。Glutaraldehyde・2-Butanone・Methacrolein・Cyclohexanone の 4 物質はサンプリングレートが明らかにされていないので、取扱説明書の解説に従い算出したものを使用した。

結果及び考察

1. 定量下限

検量線最低濃度(0.04 μg/mL) 5 回繰り返し 10 σ から求めた定量下限値およびそれを前記サンプリング条件(24 時間, 20 , 1013hPa として)に当てはめた場合の空气中濃度の定量下限値を Table4 に示す。パッシブ法はアクティブ法より相対的に感度は劣り特に分子量の多いものほど差が大きくなり、アクティブ法の 1.4 倍 (Formaldehyde) から 3.0 倍 (Hexaldehyde)の定量下限と

Table 4 Determination limit

		μ g / m ³	
	10 σ	Sampling method	
		Active	Passive
Aldehydes			
Formaldehyde	0.004	0.13	0.18
Acetaldehyde	0.004	0.14	0.24
Propionaldehyde	0.006	0.22	0.43
Crotonaldehyde	0.010	0.27	0.57
Butyraldehyde	0.012	0.42	0.91
Benzaldehyde	0.008	0.26	0.69
Isovaleraldehyde	0.022	0.76	1.8
Valeraldehyde	0.031	1.1	2.5
o-Tolualdehyde	0.025	0.86	2.4
m-Tolualdehyde	0.058	2.0	5.7
p-Tolualdehyde	0.045	1.6	4.4
Glutaraldehyde	0.032	1.1	2.8
Hexaldehyde	0.017	0.57	1.7
2,5-Dimethylbenzaldehyde	0.22	7.8	20
Ketones			
Acetone	0.006	0.20	0.38
Acrolein	0.010	0.36	0.69
2-Butanone	0.007	0.26	0.55
Methacrolein	0.011	0.39	0.83
Cyclohexanone	0.036	1.3	3.2

なった。

2. サンプリング方法の比較

Fig.1 に今回アクティブ法とパッシブ法で 4 組以上の組み合わせが得られたアルデヒド・ケトン類の相関図を示す。

アルデヒド類 6 種類は相関係数は 0.897 ~ 0.998 と高く回帰直線の傾きも 0.898 ~ 1.075 と良好であった。ケトン類 4 種類のうち Acetone, 2-Butanone, Cyclohexanone

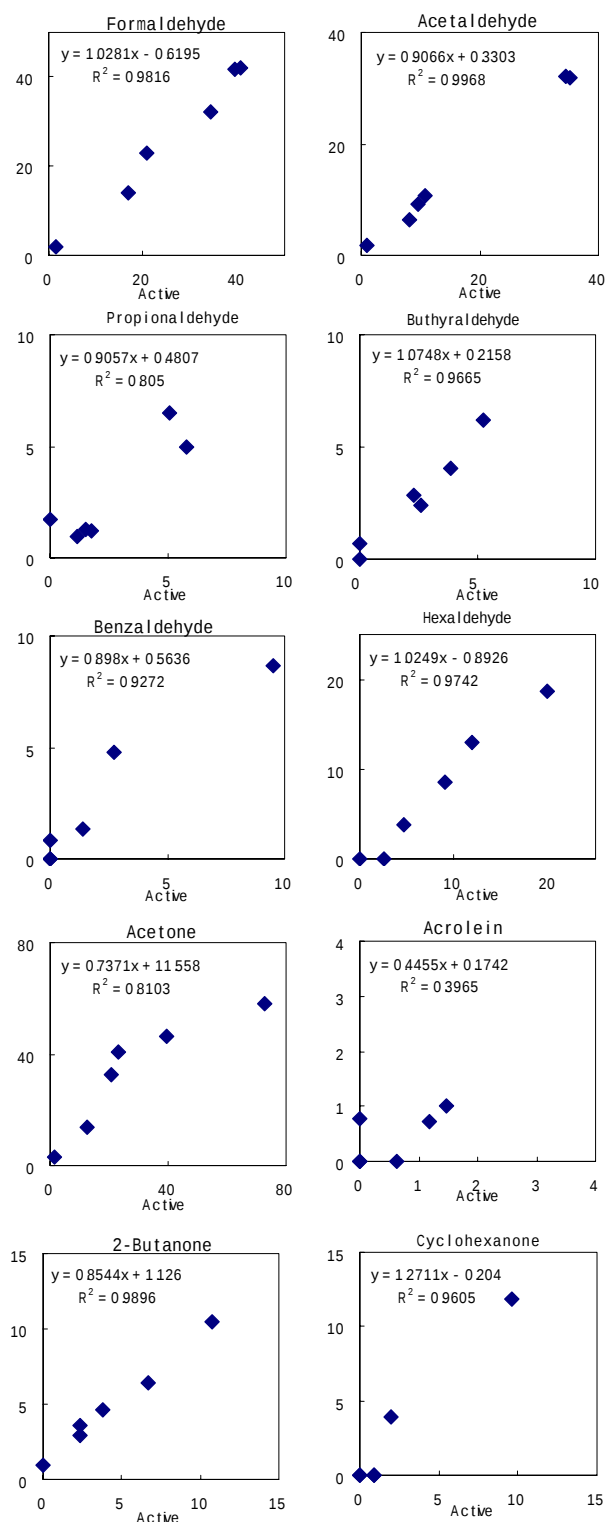


Fig1 Correlation between Active and Passive sampling methods

は相関係数は 0.900 ~ 0.995 と良好であったが傾きが 0.737 ~ 1.271 でばらつきがあった。また Acetone は切片が大きかったが、仮に原点を通過する回帰直線にすると相関係数は 0.813 でやや悪化するが傾きは 0.983 となった。Acrolein は Table4 に示す標準状態の定量下限の 4 倍（アクティブ法）から 2 倍（パッシブ法）までの低濃度のデータしか得られなかったため、有意な比較はできなかった。

しかし、パッシブ法でもおよその傾向は掴めると言え、吸引ポンプ等の特別な器具が不要で誰でもサンプリングできるため、多数の住宅を調査するには適していると思

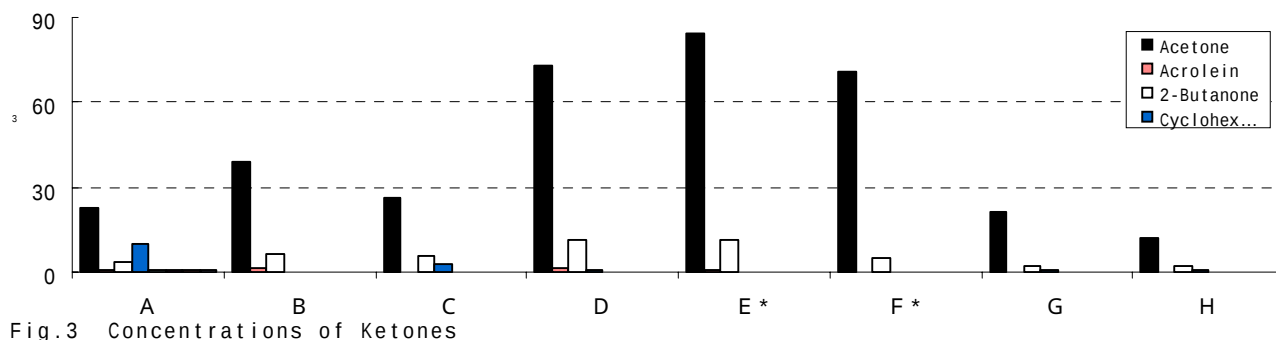
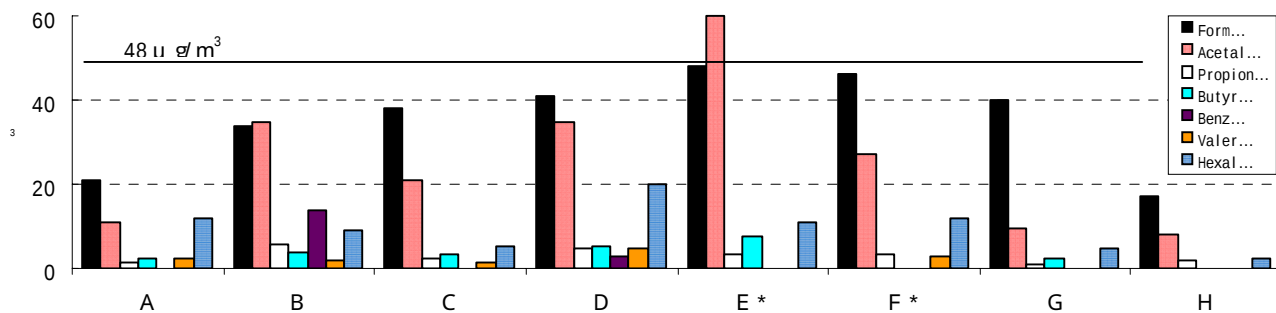
われる。

3. 調査結果

Table5, Fig2, Fig3 にアルデヒド類・ケトン類の測定結果を示す。基本的にはアクティブ法の結果であるが、採取時のトラブルのためパッシブ法のための測定になった住宅は*印で示す。空欄は定量下限未満である。

新築（A ~ D）、中古（E ~ H）住宅とも全ての住宅で検出された物質はアルデヒド類では Formaldehyde, Acetaldehyde, Propionaldehyde, Hexaldehyde で、ケトン類では Acetone, 2-Butanone であった。全般的な傾向は Formaldehyde, Acetaldehyde, Acetone が高濃度で、次い

	A	B	C	D	E *	F *	G	H
Aldehydes								
Formaldehyde	21	34	38	41	48	46	40	17
Acetaldehyde	11	35	21	35	60	27	9.5	8.1
Propionaldehyde	1.5	5.8	2.4	5.0	3.4	3.1	1.1	1.8
Crotonaldehyde								
Butyraldehyde	2.6	3.9	3.3	5.2	7.7		2.3	
Benzaldehyde		9.5		2.7			1.4	
Isovaleraldehyde								
Valeraldehyde	2.2	2.1	1.2	5.0		2.9		
o-Tolualdehyde								
m-Tolualdehyde								
p-Tolualdehyde								
Glutaraldehyde								
Hexaldehyde	12	9.1	5.1	20	11	12	4.6	2.6
2,5-Dimethylbenzaldehyde								
Ketones								
Acetone	23	39	26	73	84	71	21	12
Acrolein	0.62	1.2		1.5	0.76			
2-Butanone	3.8	6.7	5.7	11	11	5.2	2.4	2.3
Methacrolein								
Cyclohexanone	9.6	1.9	3.1	0.93				0.87
Total	87	150	110	200	230	170	82	45



で Hexaldehyde がやや高い傾向にあった。また、新築住宅と中古住宅の比較では、必ずしも新築住宅の方が高いとは言えず、最も新しいA住宅ではアルデヒド総量として築後 1 年経過した G 住宅と同程度であり、Formaldehyde だけをみると築後 13 年の H 住宅と同レベルの低濃度であった。このことは Formaldehyde の指針値が平成 9 年 6 月に出されて以降、JIS、JAS 規格、建材メーカー団体の自主規格など国を挙げての低ホルムアルデヒド化が急速に進んだことを裏付ける結果であるといえよう。

D 住宅は化学物質の放散を嫌って内装仕上げを全て F1 規格の合板とし、壁紙や塗料を一切使用していなかったが、アルデヒド・ケトン類に関しては他の新築住宅と差がなかった。これは合板の低アルデヒド化は進んだものの放散量が 0 ではないことと他の住宅に比較して結果的に合板使用量が多くなったためであろうと推察された。

E 住宅は Acetaldehyde が指針値の $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超え $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出され、Formaldehyde、Acetone も今回の調査の中で最も高かった。Acetaldehyde は Formaldehyde 同様接着剤や防腐剤に使用されている他、種々の食べ物やアルコールを含むもの、またヒトそのものも発生源になる¹⁾。E 住宅は 5 人家族で今回の調査で最も人数が多かったため、生活活動によって発生量が多くなったものと推察された。室内空気の指針が定められている物質のうち、Acetaldehyde と p-Dichlorobenzene は住人の生活状況により高濃度になる恐れがある物質であるので、住宅、建材メーカーだけでなく住人も快適な住環境を確保するために努力する必要があるといえる。

G 住宅は前回の築後 4 ヶ月での調査で Formaldehyde が $116 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Butyraldehyde が $308 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という高濃度であったが⁵⁾、築後 1 年 3 ヶ月の今回の調査では各々 40 、 $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に減少していた。前回調査からの減少率が大きく異なっているのは、両者の発生源が異なり Formaldehyde が合板等の内部から徐々に放散されるのに対して Butyraldehyde が壁紙など表面近くから放散されているのではないかと推察された。

まとめ

一般住宅の室内のアルデヒド類・ケトン類 19 種を測定しアルデヒド類 7 種、ケトン類 4 種を検出した。指針値が定められている Formaldehyde は、指針値を超えたものはなかった。また同じく Acetaldehyde は 1 住宅において指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。アルデヒド・ケトン類の総濃度は $45 \sim 230 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、前回の調査 $51 \sim 540 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると低かった。また、アルデヒド・ケトン類とも新しい住宅ほど高濃度であるとも言えず築 2 ヶ月の住宅でも築後 1 年の住宅とほぼ同じ濃度であった。

Acetaldehyde は食品や人体からも発生するが、今回指針値を超えた住宅は家族が 8 軒のうちで最も多く、生活活動による発生の影響があったとも考えられる。

パッシブ法とアクティブ法を比較した結果、アルデヒド類 6 種について相関係数 $0.897 \sim 0.998$ 、傾き $0.898 \sim 1.075$ と良好な結果が得られた。ケトン類は 3 種で相関係数 $0.900 \sim 0.995$ 傾き $0.737 \sim 1.271$ で傾きにややばらつきがあったが、十分な相関性がありモニタリング調査には使用可能と思われた。

(謝辞)

本調査にあたり、ご協力をいただいた住民の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値等について、2002.2 改正
- 2) 文部科学省：学校環境衛生の基準、2002.2 改訂
- 3) 国土交通省：日本住宅性能表示基準・評価方法基準、2001 改正
- 4) 国立医薬品食品衛生研究所：室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) の定義の設定に関する研究及び実態調査手順書、2001
- 5) 村瀬茂世他：福岡市保健環境研究所報、26、106 ~ 112、2001