

室内空气中の揮発性化合物実態調査-2002- (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 -2002- (Part 1:HPLC method)

Makoto YAMASAKI, Akiko USUI
and Masayo SHIGEOKA

summary

Nineteen kinds of carbonyls in indoor air of 11 actual houses were measured by DNPH-HPLC method. As the result, 7 kinds of aldehydes and 3 kinds of ketones were detected at the level up to 155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentrations of total carbonyls were 52.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 267 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The number and levels of detected carbonyls were similar to the 2001's research. The concentration of formaldehyde did not exceed the criteria of Ministry of Health, Labour and Welfare JAPAN. However, the concentration of acetaldehyde exceeded 1.3 times of the criteria at one residences. Remarkably high concentration of cyclohexanone were detected as 97.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 3 residences. As many unknown sources of cyclohexanone in domestic use may cause this, the further survey is required.

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⁾。また文部科学省は平成14年度から学校施設の定期点検で揮発性化学物質の測定を始めた²⁾。国土交通省でも平成15年7月の「建築基準法」改正でFormaldehyde, Chlorpyrifosの規制を強化した³⁾。しかしながら濃度削減への具体的取り組みはFormaldehyde, Chlorpyrifos, Toluene, Xylene, 1,4-Dichlorobenzeneの5物質しかなされていない。また、規制により代替物質へ転換され、新たな物質への暴露が生じることも考えられ

る。そのため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と評価方法の確立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气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、本報ではHPLCで分析したアルデヒド、ケトン類の調査結果を報告し、GC/MSで分析した他の揮発性有機化合物の調査結果は別報で報告する。

本研究の一部は国立医薬品食品衛生研究所および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。

調査方法

1. 調査対象住宅

調査した住宅は11住宅で新しい順にA～Kとする。各住宅の属性をTable1に、調査した部屋の属性をTable2に示す。地域別ではJを除き住居地域で、Jも商業地域

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学部門

table 1 property of target house / family

target house	location	distance from major load (m)	house type	ages (year/month)	material	airtight	target floor / total floor	condition of family			
								sickhouse syndrome	allegy	symptoms	frequency
A	residential	-	detached house	0 / 0.5	wood	yes	1 / 2	no	no		
B	residential	200	detached house	0 / 1	wood	no	1 / 2	no	no		
C	residential	500	detached house	0 / 3	wood	no	1 / 2	no	no		
D	residential	150	condominium	0 / 8	RC	no	2 / 2	yes	atopy, contact nature dermatitis	itch	frequently
E	residential	350	detached house	0 / 8	wood	no	1 / 2	yes	Allergic rhinitis	nasal inflammatio	occasionally
F	residential	200	detached house	0 / 8	wood	yes	1 / 2	yes	house dust	eyepain	frequently
G	residential	100	detached house	1 / 3	wood	no	1 / 2	no	no		
H	residential	100	detached house	1 / 5	wood	no	1 / 2	yes	plastic resins	itch, nasal inflammatio	frequently
I	residential	250	condominium	2 /	RC	no	4 / 4	no	no		
J	commercial	400	condominium	2 /	RC	no	5 / 8	yes	atopic dermatitis	itch	frequently
K	residential	400	detached house	24 / 0 / 2.5 (redecorate)	wood	no	1 / 2	no	no		

であるが大規模なものではなく、全住宅とも周辺に固定発生源は認められない。移動発生源の目安となる幹線道路からの距離は 100 m 以上あった。築後 3 ヶ月以内の新築住宅は A, B, C の 3 住宅である。K 住宅は築後 24 年であるが、2 ヶ月半前に改装を行っている。それぞれ住宅の躯体構造に違いはあるが、居間、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であった。B 住宅は構造材、内装材とも無垢木材を使用し壁紙および塗装等の仕上げ材は使用していなかった。H 住宅はホルムアルデヒド対策として壁、天井は全て旧 J A S 規格 FI (平均 0.5mg/L: 現 Fc0 に相当) 合板を壁紙および塗装なしで使用していた。高気密住宅は A, F の 2 住宅であった。何らかのシックハウス症候群様の症状を持つ家族がいる住宅は D, E, F, H, J の 5 住宅であった。

table 2 property of target room

target house	target room	ceiling height (m)	extent (mat)	ventilation type	exhaust opening	material		
						floor	ceiling	wall
A	living room	2.4	14.5	mechanical	yes	wood+carpet	vinyl cloth	vinyl cloth
B	living room	2.8	25.5 m ²	spontaneous	no	wood	wood	wood
C	living room	2.5	17	spontaneous	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
D	living room	2.4	10	mechanical	yes	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
E	living room	2.4	14	spontaneous	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
F	living room	2.4	18	mechanical	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
G	living room	2.6	14.5	spontaneous	no	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
H	workshop	2.4	14.5	spontaneous	yes	wood	plywood	plywood
I	living room	2.4	12	spontaneous	yes	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
J	living room	2.4	10	spontaneous	yes	wood	vinyl cloth	vinyl cloth
K	living room	2.4	16	spontaneous	yes	wood	vinyl cloth	vinyl cloth

2. 調査期間

平成 13 年 1 月 1 日 ~ 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, C, D, E, I, K の 6 住宅、ガス利用が G, 灯油利用が B, F, J, 灯油および太陽熱利用が H であった。窓開放の時間が長かったのは C, I,

Table3 condition on sampling period

target house	weather		mean temperature		mean humidity		human existence (man-hour)	air conditioner		running time		window opening time (min)	smoking	drinking (ml)
			indoor (°C)	outdoor (°C)	indoor (%)	outdoor (%)		type	time (min)	gas cooker (min)	exhaust fan (min)			
A	rain	cloudy	18.8	7.0	37	56	44	electric air conditioner	710	0	95	22	no	400
B	cloudy	fine	21.1		51		111	oil fan heater	825	0	0	27	no	0
C	rain	fine	19.5	16.4	60	77	36	electric air conditioner	0	0	35	360	no	0
D	cloudy		20.0		45		32	electric fan heater	300	0	0	0	no	0
E		fine	25.0	6.9	29	60	37	electric air conditioner	650	0	0	6	no	0
F	cloudy		19.5	10.8	47	72	56	oil fan heater	430	0	0	60	no	0
G		fine	21.0	8.1	43	71	17	gas fan heater	460	0	0	0	no	0
H	cloudy		17.9		45		9	solar+oil boiler	0	0	180	0	no	0
I	cloudy, partially rain		15.0	16.8	51	61	6	electric air conditioner	0	30	30	315	no	0
J		fine	19.5		40		73	oil fan heater	300	0	0	270	no	0
K	cloudy	fine	15.0		51		6	electric air conditioner	0	30	30	315	no	0

J, Kであった。喫煙者がいる家庭はなかった

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 (それぞれリテンションタイム順)。

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

4. 試料採取方法

試料採取部屋は在室時間が長い居間 (H住宅のみ作業場) とし, 日常生活を営んでいる状態でを行った。

昨年の共同研究でアクティブ法とパッシブ法に差がないことが明らかになったため⁴⁾今回はパッシブ法のみで採取を行った。パッシブサンプラーは SPELCO 社製 DSD-DNPH を用い, 壁からの直接の影響を受けないよう最低でも 1m は離れた場所で 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, 採取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 45 : アセトニトリル 55

カラム温度 25

流速 0.3 mL/min

注入量 5 μ L

検出器 UV 検出器 波長 360 nm BW 4 nm

この条件では, Benzaldehyde と Cyclohexanone の分離が不十分であったため, 両者が検出された試料は次の条件で確認試験を行った。

カラム WAKOSIL DNPH 2 mm × 250 mm

溶離液 WAKO 専用溶離液 A, B

0 min ~ 16 min A 100%

16 min ~ 35 min B 0% 90%

35 min ~ 40 min B 90%

カラム温度 35

流速 0.2 mL/min

注入量 5 μ L

検出器 UV 検出器 波長 360 nm BW 4 nm

レファレンス波長 310 nm BW 30 nm

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

Table4 に, アルデヒド類・ケトン類の分析結果および検量線最低濃度 (0.04 μ g/mL) 5 回繰り返しの 10 か

Tabel 4 Concentrations of aldehydes and ketons of indoor air

target house	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	μ g/m ³ determination limit
Aldehydes												
Formaldehyde	16.5	23.9	29.3	61.8	29.4	26.1	41.2	29.2	22.9	20.8	10.5	0.2
Acetoaldehyde	13.9	61.3	9.1	14.8	11.9	9.5	16.8	12.4	11.5	10.1	3.9	0.3
Propionaldehyde	ND	2.2	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	0.4
Crotonaldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
Butyraldehyde	2.7	3.3	2.2	ND	ND	2.7	3.8	3.5	ND	ND	ND	0.6
Benzaldehyde	ND	ND	0.9	13.0	ND	1.4	ND	ND	17.3	ND	ND	0.7
Isovaleraldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7
Valeraldehyde	3.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.8
o-Tolualdehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.6
m-Tolualdehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
p-Tolualdehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.2
Glutaraldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
Hexaldehyde	7.0	3.3	ND	ND	9.9	11.6	7.8	11.9	13.7	6.7	2.2	0.9
2,5-Dimethylbenzaldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5
Total aldehydes	44.0	94.0	42.1	89.7	51.2	51.4	69.7	57.1	65.4	37.6	18.0	
Ketones												
Acetone	16.7	36.6	31.5	20.5	10.9	155	16.8	42.2	11.8	12.2	11.1	0.4
Acrolein	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
2-Butanone	5.0	13.7	1.5	2.3	2.4	2.9	2.2	2.1	1.1	2.9	5.5	0.5
Methacrolein	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4
Cyclohexanone	ND	123	135	ND	ND	ND	8.9	ND	11.6	ND	97.1	0.9
Total ketones	21.7	173	168	22.9	13.2	158	27.9	44.3	24.4	15.1	114	
Total carbonyls	65.7	267	211	113	64.5	209	97.6	101	89.8	52.6	132	

*'ND' means under the determination limit

* Determination limit for room air were calculated from 10 of 5 serial analyzes of standard Solution.

ら求めた定量下限値を標準的サンプリング条件に当てはめた場合の空气中濃度の定量下限値を示す。

また、Fig1, Fig2 に検出されたアルデヒド類・ケトン類のみを選択して示す。

新築 (A ~ C), 中古 (D ~ K) 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 で、ケトン類では Acetone, 2-Butanone でこの4成分は昨年全住宅で検出され、室内空气中に普遍的に検出される物質であるといえる。

1. アルデヒド類

Formaldehyde の濃度範囲は $10.5 \sim 61.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で厚生労働省の指針値 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた住宅はなかった。また、新築3住宅が高いという傾向もなかった。築24年のK住宅は改装後2.5月であるが、Formaldehyde が $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、全アルデヒドでも $18.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とさすがに低濃度であった。

Acetaldehyde は $3.9 \sim 61.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出され、最も高濃度であったB住宅は厚生労働省の指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていた。

Butyraldehyde は6住宅で検出されたが $2.2 \sim 3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と微量であった。

Benzaldehyde は4住宅で検出されたが、うちD, I住宅では $13.0, 17.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とやや高かった。

Hexaldehyde は9住宅で検出され、 $2.2 \sim 13.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2. ケトン類

Acetone は $11.1 \sim 155 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でF住宅のみ $155 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と突出して高かったが他の住宅は $11.1 \sim 42.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

2-Butanone は全住宅で検出されたが $1.1 \sim 13.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で高濃度の住宅はなかった。

Cyclohexanone は5住宅で検出された。2住宅は $8.9, 11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で低濃度であったが3住宅は $97.1 \sim 135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高濃度であった。

3. 昨年との比較

今回の調査ではアルデヒド類・ケトン類の総濃度範囲は $52.7 \sim 210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、昨年の調査の結果 $45 \sim 230 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ同じであった。

G, H住宅は昨年も調査を行ったため、Fig3 に今回の結果との比較を示す。G住宅は昨年は築3月今年は築1年3月で、H住宅は昨年築4月今年は築1年5月であった。G住宅は新築の時からアルデヒド類、ケトン類合計で $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と低濃度であり今年も合計 $97.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でAcetone がやや減少した程度でほとんど差がなかった。H住宅は全ての物質が減少し合計で $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と1/2になった。特にAcetaldehyde が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$

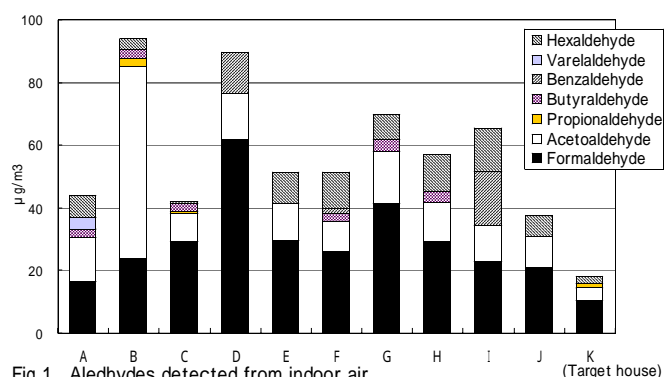


Fig 1. Aldehydes detected from indoor air (Target house)

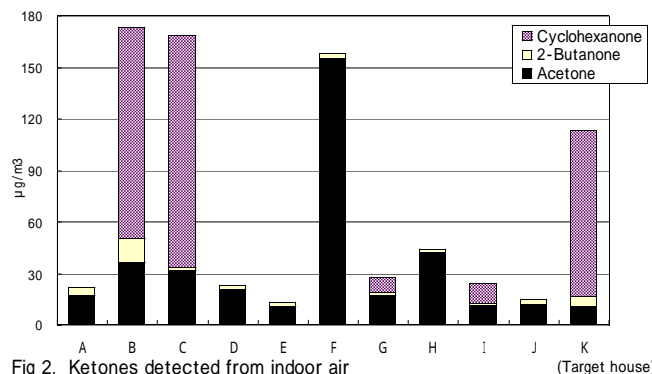


Fig 2. Ketones detected from indoor air (Target house)

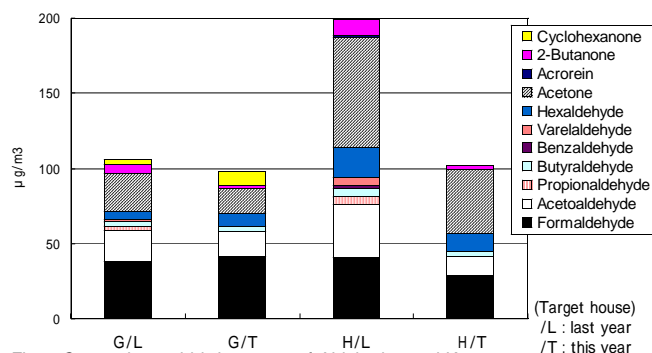


Fig 3. Comparison width last year of Aldehydes and Ketones of same house /L: last year /T: this year

から $12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と大きく減少した。

考察

A住宅は築後半しか経っていないが新築時特有の臭いもほとんど感じられなかった。アルデヒド類、ケトン類とも低濃度で機械換気設備と使用された建材による効果と思われる。

B住宅は総無垢木材使用の山小屋風の構造であり、Formaldehyde は低濃度であったが、Acetaldehyde と Cyclohexanone が高濃度であった。Acetaldehyde は Formaldehyde に替わるものとして接着剤や防腐剤⁶⁾に使用されているのに加え、人や石油の燃焼も挙げられる。今回B住宅の在宅者は延べ111人・時間と、他の住宅と比較して圧倒的に多く、石油ファンヒーター使用時間も430分と長かった。昨年Acetaldehyde が指針値を超えた

住宅も同様に家族が多く、石油ファンヒーター使用時間も長かった⁵⁾。このことが Acetaldehyde 汚染の主な原因ではないかと思われる。

Cyclohexanone は家庭内では主にワックス・ラッカーの溶剤、ペンキ剥離剤、染み抜き剤等に使用され、2001年の国内取扱量は約 60 万 t で、ケトン類では最大級の取扱量である⁶⁾。これまで室内空気からの高濃度報告例はなく、2001 年度の全国共同研究でも 0 ~ 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった⁴⁾。今回 C, K 住宅でも 123, 135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度で検出され、他の住宅と大きな差があった。今後調査事例を増やして実体を把握すると共に発生源を追求する必要があると考える。

F 住宅においては Acetone が 155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度で検出されたが発生源は特定できなかった。Acetone はほとんどが溶剤として用いられているが、毒性は低いため問題は無いと思われる。

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半月の住宅でも築 2 年の住宅とほぼ同じ濃度レベルであった。従来は大量に使用されていた Formaldehyde が新築時に高濃度になっていたものが、諸対策の成果により減少したためと思われる。今後は居住者の生活のしかたが一層重要な時代になると考える。

同一住宅を昨年の新築時と 1 年後を比較して、Acetaldehyde や Acetone の様に明らかに減少した化合物もあったが、余り変化ない化合物もあった。極端に高濃度の化合物を除けば、2 年目までに Formaldehyde 濃度が 20 ~ 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アルデヒド類、ケトン類合計でおよそ 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が我国における現状での一般住宅の濃度レベルであると言えよう。

この度の建築基準法改正により、Formaldehyde 発生量の一層の抑制と換気回数が確保されれば、室内空気中化学物質をかなり低減化できるものと思われる。

まとめ

一般住宅 11 住宅の室内空気中アルデヒド類・ケトン類 19 種を測定しアルデヒド類 7 種、ケトン類 3 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が、Acetaldehyde は 1 住宅で指針値 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える 61.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出さ Cyclohexanone は 3 住宅で 97.1mg 以上検出の高濃度で検出された。国内使用量が多い物質であり室内における発生源の追求と実態調査が必要と思われる。

また、建築基準法の改正により新築住宅については室内空気中有機化合物の一層の低減化が期待されるので、今後もその推移を把握してゆく必要があると考える。

(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：室内空気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：建築基準法、2003.7 改正
- 4) 国立医薬品食品衛生研究所：化学物質過敏症等室内空気中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究報告書、661 ~ 667、国立医薬品食費婦負政権急所（東京）、2002
- 5) 山崎誠他：福岡市保健環境研究所報、27、69 ~ 73、2002
- 6) 安藤正典：室内空気汚染と化学物質、565 ~ 567、化学工業日報社（東京）、2002