

[ノート]

家具からのアルデヒド類および揮発性有機化合物の放散量測定

青木 幸生*

Measurement of Aldehydes and Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Living Room Furniture

Yukio AOKI*

Consumer Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Consumer Sciences, 4-2, Minatojima Nakamachi, Chuo-ku, Kobe 650-0046, Japan

Chemical compounds emitted from living room furniture were analyzed by chamber method in order to estimate the influence on indoor air quality. Concentration increment effect of aldehydes and VOCs by setting furniture in the room were calculated by similar method to Denmark model, with a six-mat room of 24m³ and air exchange rate of 0.5/h. Concentration increment of formaldehyde would be 3.23% ~ 11.52% to 100µg/m³ of the guideline value of the Ministry of Health, Labor and Welfare. Concentration increment of TVOC would be 0.75% ~ 33.76% to 400µg/m³ of the provisional target value. According to emission rate trend, living room furniture kept 80.5% ~ 95.4% of initial formaldehyde emission rate at 7 day, and kept 28.5% ~ 85.4% of initial TVOC emission rate at 7 day, respectively. Reduction of chemical compounds emitted from living room furniture would need more than 1 week. Aldehydes and VOCs emitted from furniture would impact negatively on indoor air quality.

はじめに

近年、生活用品から放散されるさまざまな化学物質が原因と思われる、“異臭がする”、“喉や頭が痛い”などといった苦情が、県・市町の相談窓口に寄せられている。家具についても相談は多く、使用されている接着剤、塗料等が室内有害化学物質の排出源になっていると考えられる。

しかし家具の放散化学物質に関する規格については、現在、定められたものはない。(社)日本家具産業振興会では、自主表示としての室内環境配慮マークが平成15年7月より開始されているが、当該マークはホルムアルデヒドのみに関するものであり、揮発性有機化合物(VOC)等の放散化学物質に関するものはない¹⁾。

これらのことから、本報では、室内における人の滞在時間の長いリビングにおいて、使用される家具を対象とし、家具から放散される化学物質の実態を調査した。

材料と方法

1. 測定試料

リビング・ルームで使用される小型で低価格帯の家具に着目し、神戸市内における量販店において2008年~2009年に試買した。Table 1に測定対象とした4品の一覧を示す。

2. 装置及び測定条件

JIS A1901「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法 - 小形チャンバー法」に準じて、測定を実施した²⁻³⁾。チャンバーの容量は500Lで、測定対象の家具を設置後、1日、3日、7日経過後のアルデヒド類およびVOCの放散速度を測定した。チャンバー温湿度は、28℃、50%RH、

生活科学総合センター

* 別刷請求先：〒650-0046 神戸市中央区港島中町4-2
兵庫県立健康生活科学研究所 生活科学総合センター
青木 幸生

Table 1 Details of tested furniture




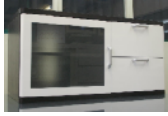
| | Fur. A | Fur. B | Fur. C | Fur. D |
|--|---|---|---|---|
| Type | Color box (collapsible) | Chest | TV board (collapsible) | TV board (collapsible) |
| Length (cm) | 41.5W×29D×88H | 40W×33D×80H | 85.8W×41D×45.9H | 90W×40D×41.5H |
| Volume (L) | 105.91 | 105.60 | 161.46 | 149.40 |
| Surface area (m ²) | 2.550 | 1.432 | 1.868 | 1.799 |
| Exterior view |  |  |  |  |
| Loading factor (m ³ /m ³) | 0.212 | 0.211 | 0.323 | 0.299 |
| Loading factor (m ² /m ³) | 5.099 | 2.864 | 3.735 | 3.598 |
| Material | Decorated particle board | Natural board coated with lacquer | Decorated particle board | Decorated particle board |
| Country of manufacture | China | Vietnam | Vietnam | China |

Table 2 Operation conditions of HPLC and TD-GCMS

| HPLC | | TD | | GCMS | |
|------------------|------------------------------|----------------------------|--------------|------------------|---|
| Instrument | Hitachi, L-2000Series | Instrument | PE, TM650ATD | Instrument | Shimadzu, QP-2010plus |
| Column | GLS, Is. ODS3.5μm, 4.6×150mm | Primary desorption temp. | 300 | Column | Supelco, Equity-1, 60m×0.25mm ID, 1.0μm |
| Oven temp. | 40 | Primary desorption time | 10min | Oven temp. | 35 (4min)-5 /min-100 -10 /min-280 (10min) |
| Wavelength | 360nm | Secondary desorption temp. | -20 / 300 | Ion source temp. | 230 |
| Mobile Phase | Acetonitrile : water 60 : 40 | Secondary desorption time | 45min | IF temp. | 250 |
| Flow rate | 1.0ml/min | Trap heating rate | 40 /sec | Carrier gas | Helium 1.0ml/min |
| Injection volume | 20μl | Injection rate | 10% | Scan range | 33-400m/z |

換気回数は0.5回/hとした。

アルデヒド類の濃度測定は、DNPH-Active法により行い、分析対象物質をホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドとした。標準試料として、アルデヒド類-2,4-DNPH混合標準原液(関東化学)を用いて定量した。

サンプリングには大気サンプリングポンプ(GLサイエンス, SP208-1000Dual)を使用した。採気流速は1.0L/min, 採気量は10Lである。DNPHカートリッジ[Wako, Presep-C DNPH (short)]に捕集したアルデヒド類は、アセトニトリル5mL, 溶出速度1mL/minで溶出させ、その後アセトニトリルで全量5mLに調整し分析用試料とし、HPLC分析を行った。

VOC濃度測定は、固相吸着-加熱脱着-GC/MS法により行い、標準試料として、室内大気分析用標準物質VOC50成分(Supelco)を用いて定量した。

トータルVOC量は、ヘキサンヘキサデカン間のトータルイオンクロマトグラム(TIC)ピーク面積の総和をトルエン換算して求めた。

サンプリングには大気サンプリングポンプ(GLサイエンス, SP208-100Dual)を使用した。採気流速は0.1L/min, 採気量は1L, 3Lである。

捕集管は、捕集剤としてTenaxTA (Analytical Columns, 60/80mesh)およびCarboxen 1000(Supelco, 40/60mesh)を用い、マルチベット型とした。

Table 2にHPLC及びTD-GCMS測定条件を示す。

3. 物質伝達率の測定

物質伝達率の測定には、純水を用いた液面蒸発の試験方法を用いた³⁾。発泡スチロール製の39cm×19cmの平板両面にろ紙を重ねて貼り付け、蒸留水で十分湿潤させた後、余分な水分を除去し、蒸発面とした。試験体は、チャンバーの長辺方向と平行に設置した。ろ紙の表面温度は表面温度計(NETSUKEN, SN-170)により測定した。チャンバーの給気口および排気口にそれぞれ温湿度センサ(T&D, TR-72U)を設置し、チャンバー内の温湿度が定常状態になるまで試験を行った。換気回数は0.5回/hとした。物質伝達率 a_m' (m/h) は次式により算出した。

$$a'_m = \frac{(x_0 - x_1)Q}{(x_s - x_0)A} \quad (1)$$

ここで、a_m' : 物質伝達率 (m/h), x₀ : チャンバー出口の絶対湿度 (kg/kg'), x₁ : チャンバー入口の絶対湿度 (kg/kg'), x_s : 液面の飽和絶対湿度 (kg/kg'), A : 試料面積 (m²), Q : 換気量 (m³/h) である。

4. 放散速度

家具の形態を考慮した場合、一般的に使用されるデンマーク建材ラベリング標準室の試料負荷率条件 2.2m²/m³ に合致させるのは困難である。このため、本報では、個数単位当たりの試料負荷率を用い、その放散速度を求めた。

測定対象をチャンバー内に設置し、測定を開始した経過時間 t における個数単位当たりの放散速度 EF_u [$\mu\text{g} / (\text{unit} \cdot \text{h})$] は、次式による³⁾。

$$EF_u = \frac{(C_t - C_{ib,t}) \times Q}{u} = \frac{(C_t - C_{ib,t}) \times n V}{u} \quad (2)$$

ここで、 C_t ：チャンバー濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (経過時間 t における対象 VOC，ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物，又は TVOC の濃度)， $C_{ib,t}$ ：経過時間 t におけるトラベルブランク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)， Q ：換気量 (m^3/h)， n ：換気回数 ($/\text{h}$)， V ：チャンバー容積 (m^3)， u ：ユニット数である。

5. 放散速度に対する試料負荷率の影響

チャンバー内濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，試料負荷率 L (unit/m^3) を用いると式 (2) は次のようになる。

$$EF_u = C \times \frac{n}{L} \quad (3)$$

また、 EF_u は、定常状態において式 (4) の関係を仮定する。

$$EF_u = k(C_s - C) \quad (4)$$

ここで、 k ：気中，材料中の合成された物質伝達率 [$\text{m}^3 / (\text{unit} \cdot \text{h})$]， C_s ：材料中の代表気相濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) である。

式 (3)，(4) より HBF 式 (5) が得られる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{k C_s L} \quad (5)$$

式 (3)，(5) より

$$EF_u = \frac{k C_s}{k + \frac{n}{L}} \times \frac{n}{L} \quad (6)$$

気中，材料中の合成された物質伝達率 k は式 (7) として求められる。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_o} \quad (7)$$

ここで、 k_g ：材料内部から表面までの物質伝達率 [$\text{m}^3 / (\text{unit} \cdot \text{h})$]， k_o ：空気中の物質伝達率 [$\text{m}^3 / (\text{unit} \cdot \text{h})$] である。なお、純水を伝達物質とし単位面積当たりで算出した k_o は式 (1) の a'_m と等価である。

家具などの内部拡散支配型材料の場合、 $k_o \gg k_g$ であるので、 $k \approx k_g$ となる³⁻⁴⁾。これらと式 (6) より、定常状態の放散速度は、 C_s ， k_g という材料内部のパラメーターと n/L というチャンバーのパラメーターのみによって決定されることがわかる。

6. 室内気中濃度増分値の算出

測定対象の家具を室内に設置した時に、予測される増加濃度については、式 (5) により算出できるが、ここでは以下により簡易的に求める。

式 (6) より、 $k \approx k_g$ が十分小さい場合⁴⁾ は、チャンバー法により求めた放散速度と室内に設置した場合の放散速度の乖離は小さくなるので、ここでは、チャンバー法により求めた放散速度を用いて、室内気中濃度増分値を次式により算出する⁵⁻⁶⁾。

$$C = \frac{EF_u}{nSH} \quad (8)$$

ここで、 C ：室内気中濃度増分値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)， EF_u ：ユニット当たりの放散速度 [$\mu\text{g} / (\text{unit} \cdot \text{h})$]， n ：室内空間モデルの換気回数 ($/\text{h}$)， S ：室内床面積 (m^2)， H ：室内天井高 (m) である。

なお、チャンバー法により求めた放散速度は、室内に設置した場合の放散速度に比べて、過小評価側となる。

結果および考察

1. 物質伝達率

JISA1901 に規定される物質伝達率は、9~18 m/h である²⁾。これは、静穏な室内壁面での対流熱伝達率 3-6 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ に等しく、チャンバー内の試験体表面を流れる気流速度 0.1-0.3 m/s に相当する²⁾。測定を行った結果、チャンバーの物質伝達率は 10.4 m/h であり、JIS A1901 に規定される物質伝達率を充足していた。

2. アルデヒド類

Fig.1 に各家具のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの放散速度の経時変化を示す。また、1 日目の放散速度で規格化した各家具の放散速度の経時変化も併せて示す。Fur. A については、第 2 種ホルムアルデヒド発散建築材料である E_1 材を使用している表示があった。

1 日目と 7 日目の放散速度の比較から求めた放散速度比は、Fig.1 より、ホルムアルデヒドについては、80.5%~95.4%、アセトアルデヒドでは、49.9%~69.6% であり、1 週間程度の期間では、十分な放散速度の低減が期待できないことがわかった。

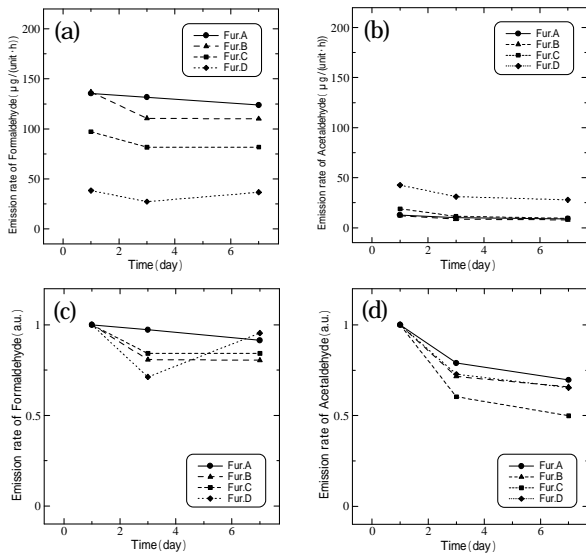


Fig. 1 Characteristics of emission rate of aldehydes. (c) and (d) represent (a) and (b) normalized by emission rate at 1 day, respectively.

Table 3 Increment of aldehydes concentration in a six-mat room. [n=0.5/h]

| | Formaldehyde | | acetaldehyde | |
|-------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | at 1day µg/m ³ | at 7day µg/m ³ | at 1day µg/m ³ | at 7day µg/m ³ |
| Fur.A | 11.40 | 10.42 | 1.07 | 0.75 |
| Fur.B | 11.52 | 9.27 | 1.01 | 0.66 |
| Fur.C | 8.18 | 6.89 | 1.59 | 0.79 |
| Fur.D | 3.23 | 3.09 | 3.59 | 2.34 |

また、得られた放散速度から、換気回数 0.5 回/h, 6 畳空間 (約 24m³) に家具を設置した場合のアルデヒド類の濃度増分値について、式 (8) により算出した結果を Table 3 に示す。

Table 3 より、予測濃度増分値 (1 日目) は、ホルムアルデヒドでは、厚生労働省指針値 100µg/m³ の 3.23% ~ 11.52% となった。アセトアルデヒドでは、厚生労働省指針値 48µg/m³ の 2.10% ~ 7.48% となった。

ホルムアルデヒドの室内濃度値に関しては、文献 7 では幾何平均 20.0µg/m³ (H17 年度調査分) と報告されている。文献 8 では、中央値 15.9µg/m³ (最大 130µg/m³, 最小 1.6µg/m³)、文献 9 では、幾何平均 31.6µg/m³ (最大 220µg/m³, 最小 <9.8µg/m³) と報告されている。

アセトアルデヒドの室内濃度値に関しては、文献 8 では、中央値 27.7µg/m³ (最大 180µg/m³, 最小 1.9µg/m³)、文献 9 では、幾何平均 15.3µg/m³ (最大 156µg/m³, 最小 <5.4µg/m³) と報告されている。

また、ホルムアルデヒドに関しては、建築基準法関係「技術的基準の試案の作成根拠」において、家具設置に関して一定の考慮がなされている。家具の量については、住宅の居室等では床面積の 3 倍の表面積があるものと想定し、その発散量については、区分が E₀, F_{C0} であるも

のとして、室内濃度指針値を下回るように建築材料の面積制限が設けられている。

しかし、家具に発散量の高い材料が使用されていたり、複数台の新規家具を設置する場合や、床面積が狭く、換気回数が少ない場合には、家具設置前の室内濃度にもよるが、家具設置によるアルデヒド類の濃度増分効果が室内環境濃度に与える影響が大きくなる場合も想定される。

3. 揮発性有機化合物

Fig.2 に各家具の TVOC の放散速度の経時変化を示す。また、1 日目の放散速度で規格化した各家具の放散速度の経時変化も併せて示す。

1 日目と 7 日目の放散速度の比較から求めた放散速度比は、Fig.1 より、28.5% ~ 85.4% であり、Fur. A を除き、1 週間程度の期間では、十分な放散速度の低減が期待できないことがわかった。

また、得られた放散速度から、換気回数 0.5 回/h, 6 畳空間 (約 24m³) に家具を設置した場合の TVOC 濃度増分値について、式 (8) により算出した結果を Table 4 に示す。

Table 4 より、予測濃度増分値 (1 日目) は厚生労働省暫定目標値 400µg/m³ の 0.75% ~ 33.76% となった。

TVOC 室内濃度値に関しては、文献 8 では、中央値 1,280µg/m³ (60 物質合算値, 最大 12,100µg/m³, 最小 150µg/m³)、文献 9 では、幾何平均 188µg/m³ (42 物質合算値, 最大 1,490µg/m³, 最小 35.6µg/m³) と報告されている。

TVOC については、一般的に暫定目標値を超過しているケースも少なくない現状があることに加え、アルデヒド類と同様に家具設置による VOC 濃度増分効果が室内

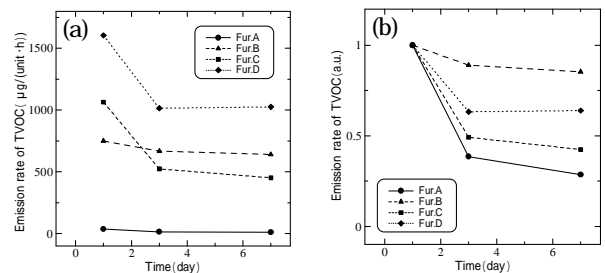


Fig.2 Characteristics of emission rate of TVOC. (b) represents (a) normalized by emission rate at 1 day.

Table 4 Increment of TVOC concentration in a six-mat room. [n=0.5/h]

| | at 1day [µg/m ³] | | at 7day [µg/m ³] | |
|-------|------------------------------|--|------------------------------|--|
| | | | | |
| Fur.A | 3.01 | | 0.86 | |
| Fur.B | 63.15 | | 53.90 | |
| Fur.C | 89.55 | | 38.01 | |
| Fur.D | 135.03 | | 86.30 | |

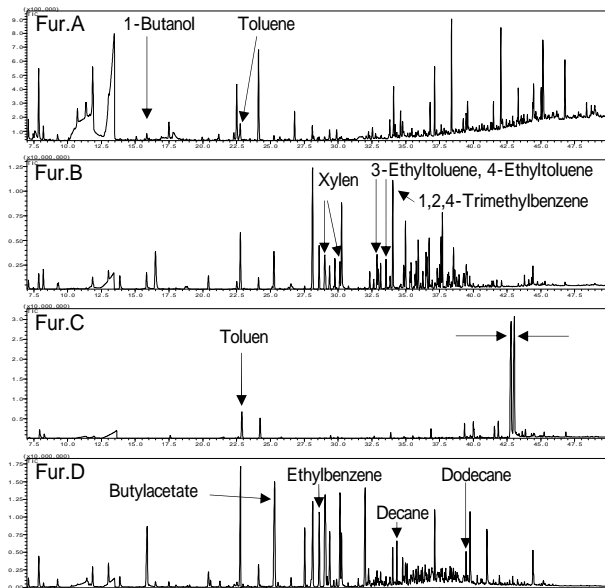


Fig. 3 TIC of each furniture at 1 day.

Table 5 Example of emission rate of quantitated VOCs at 1 day.

| | Fur.A | Fur.B | Fur.C | Fur.D |
|-------------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| | μg/(unit·h) | | | |
| Aromatic hydrocarbons | | | | |
| 3-Ethyltoluene | 0.06 | 10.98 | 0.10 | 7.77 |
| 2-Ethyltoluene | 0.04 | 9.68 | 0.06 | 4.60 |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 0.03 | 8.23 | 0.05 | 5.29 |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | 0.18 | 84.72 | 0.27 | 19.30 |
| 1,2,3-Trimethylbenzene | 0.05 | 19.88 | 0.11 | 8.93 |
| Aliphatic hydrocarbons | | | | |
| Decane | 0.18 | 0.33 | 0.25 | 30.12 |
| Dodecane | 0.65 | 2.15 | 0.74 | 11.93 |
| Alcohol | | | | |
| 1-Butanol | 1.17 | 22.29 | 4.42 | 316.33 |
| Ketone | | | | |
| Methyl isobutyl ketone | 0.14 | 9.45 | 0.15 | 17.88 |
| Ester | | | | |
| Ethylacetate | 0.83 | 8.68 | 1.22 | 34.59 |
| Butylacetate | 0.50 | 32.22 | 0.56 | 407.87 |
| (guideline compounds) | | | | |
| Toluene | 1.06 | 38.25 | 153.68 | 209.57 |
| Ethylbenzene | 0.17 | 22.08 | 0.35 | 128.23 |
| Xylene | 0.28 | 35.15 | 0.54 | 488.38 |

環境濃度に与える影響が重畳される場合も想定される。

Fig.3にGC/MSにおけるTICの例を示す。TICのパターンから判断して、Fig.2のFur. B, Fur. DのTVOC放散速度の減衰が緩やかであるのは、高沸点成分が多いためと考えられる。また、Fur. Cについては、高沸点領域において、特徴的な2つのピークが検出され、塗料に用いられるテキサノール(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート)と推定された。テキサノールについては、健康被害が報告されている¹⁰⁾。

ヘキサノールとヘキサデカン間の定量した44物質の放散速度の結果例をTable 5に参考に示す。E1材を使用しているFur. Aのホルムアルデヒド放散速度と同程度の放散速度を示したのものとしては、Fur. Bでは1,2,4-トリメチルベンゼン、Fur. Cではトルエン、Fur. Dではトルエン、エチルベンゼン、キシレン等であった。

エチルトルエンについては、文献11に目、鼻喉を刺激し、吸引暴露により吐き気、眩暈、頭痛等を引き起こすため、そのトルエンに類似した毒性についての指摘がなされている。

VOCについては、厚生労働省の室内濃度指針値設定物質以外にも、多種の化学物質が放散されており、そのTICパターンは家具によって異なった。

健康への影響を評価するためには指針値未設定VOCについても考慮する必要がある、今後の更なる実態調査が重要である。

要旨

本報では、家具から放散される室内化学物質が室内環境へ与える影響を調査する目的で、リビング家具4品目について、放散試験を実施し、定量52物質及びTVOCについて測定を行った。

その結果、6畳空間において、ホルムアルデヒドでは、室内濃度指針値100μg/m³の3.23%~11.52%の環境負荷をもたらす可能性が示された。TVOCでは、暫定目標値400μg/m³の0.75%~33.76%の環境負荷をもたらす可能性が示された。

放散量トレンドについては、7日間における放散速度の経時変化から、ホルムアルデヒドについては、初期値の80.5%~95.4%、TVOCについては初期値の28.5%~85.4%を維持することから、1週間程度の低減期間では十分でない可能性が示唆された。

放散化学物質種も家具により多様であり、室内濃度指針値設定物質以外にも、大きな放散速度を示すものがあり、今後の更なる実態調査が必要である。

文献

- 1) (社)日本家具産業振興会：室内環境配慮マーク (<http://idafij.or.jp/jp/activities>, 2011年1月19日現在)
- 2) 日本工業標準調査会：JIS A1901「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法-小形チャンバー法」、(財)日本規格協会、東京(2003)
- 3) 村上周三：シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法解説[JIS A1901]、(財)日本規格協会、東京(2003)
- 4) (財)日本合板検査会：木質建材のアルデヒド・VOCの放散挙動 物質移動係数による平衡濃度からの気中濃度予測評価, 1-22(2009)

- 5) 日本工業標準調査会: JIS A6921「壁紙」, p.24-25, (財)日本規格協会, 東京 (2003)
- 6) 香川(田中)聡子, 神野秀人, 古川容子, 西村哲治: 家具及び家電製品からの揮発性有機化合物の放散に関する研究, 国立衛研報, **128**, 71-77 (2010)
- 7) 中西準子, 鈴木一寿: 住宅室内空気濃度 .NEDO 技術開発機構 産総研化学物質リスク管理研究センター共編, 詳細リスク評価書シリーズ 17 ホルムアルデヒド, p. 64-72, 丸善, 東京 (2009)
- 8) 大貫文, 斎藤育江, 多田宇宏, 福田雅夫, 栗田雅行, 小縣昭夫, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里: 新築住宅における高濃度化学物質の傾向, 東京都健康安全研究センター年報, **60**, 245-251 (2009)
- 9) 丸山浩一, 横尾保子, 酒井洋: 一般住宅における室内空気中の揮発性有機化合物による汚染実態とその要因について, 新潟県保健環境科学研究所年報, **18**, 66-73 (2003)
- 10) 小林智, 武内伸治, 小島弘幸, 高橋哲夫, 神和夫, 秋津裕志, 伊佐治信一: 水性塗料成分 1-メチル-2-ピロリドン及びテキサノールによる新築小学校の室内空気汚染, 室内環境, **13** (1), 39-54 (2010)
- 11) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 上原眞一, 上村尚: 塗料, 接着剤等から放散する揮発性有機化合物, 東京都健康安全研究センター年報, **55**, 241-246 (2004)