

原著論文

富士市・夏季におけるアルデヒド類による
室内外の汚染実態調査雨谷敬史¹, 大浦健¹, 杉山智彦¹, 房家正博², 松下秀鶴²

[受付 2000.3.24] [受理 2000.7.4]

A Survey of Indoor and Outdoor Air Pollution
by Aldehydes in Summer in Fuji, Shizuoka.Takashi Amagai¹, Takeshi Ohura¹, Tomohiko Sugiyama¹,
Masahiro Fusaya² and Hidetsuru Matsushita²

[Received Mar 24, 2000] [Accepted Jul 4, 2000]

要 旨

1999年8月に、富士市の一般家庭の室内外のアルデヒド濃度調査を行った。サンプリングはSep-Pak XPoSureを用いたアクティブサンプリングにより行った。得られたサンプルはジクロロメタンによる抽出、アセトニトリルへの溶媒転換、HPLCを用いた分離分析法によりアルデヒド・ケトンの多成分同時分析をおこなった。本法は、環境大気や室内空気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど11種類のアルデヒド・ケトンを検出・定量するのに有効であることを認めた。ホルムアルデヒドをはじめとする調査対象アルデヒド・ケトンは、すべて、屋外より室内の濃度の方が高かった。ホルムアルデヒドは新築住宅内で濃度が高く、ホルムアルデヒドなど9種のアルデヒド濃度は、じゅうたんやフローリングの部屋に比べて畳敷きの部屋で濃度が低かった。厚生省による室内環境中のホルムアルデヒド濃度指針値 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30分間) を超えた家庭は2家庭 (全体の10%) であった。また、室内の10種のアルデヒド濃度間には有意な相関が見られた。

Abstract

A survey of indoor and outdoor air pollution by aldehydes and ketone in August 1999, in the city of Fuji was performed. Sampling was performed by using Sep-Pak XPoSure. Target compounds were extracted with dichloromethane, and analyzed by HPLC. Almost all aldehydes and ketone could be detected in indoor and outdoor air. All target aldehyde and ketone concentrations in indoors were higher than those outdoors. Formaldehyde concentrations in new houses were higher than those in old ones. Concentrations of almost all aldehydes including formaldehyde in the room where the floor was covered with tatami mat were lower than those with a carpet or nothing at all. Formaldehyde concentrations of two of 21 houses (10%) exceeded the indoor air quality guideline ($100\mu\text{g}/\text{m}^3$) of the Ministry of Health and Welfare, Japan. Correlations between 10 target aldehydes were significant.

Key words: aldehyde, HPLC, indoor air pollution

1 緒言

アルデヒド・ケトンの中には、ホルムアルデヒド (国際がん研究機関の発がん性評価で group2A) などの発がん性が指摘されている化合物や¹⁾、アセトアルデヒド、ペンタナール (バレルアルデヒド) などの悪臭の主要成分として挙げられている化合物など、健康で快適な生活に悪影響を及ぼすおそれのある物質

が数多く存在している。このうち、化学物質過敏症の原因物質の1つとしても指摘されているホルムアルデヒドについては、厚生省により室内濃度のガイドライン (30分平均値で $100\mu\text{g}/\text{m}^3$) が1997年に定められた。しかし、現在でも建材や家具、壁紙、書籍、接着剤などに広く用いられ、また、不完全燃焼によって発生するなど、ヒトが一日の大部分を過ごす室内環境中に高

1 静岡県立大学環境科学研究所 〒422-8526 静岡市谷田52-1

Institute for Environmental Sciences, University of Shizuoka, 52-1, Yada, Shizuoka 422-8526, Japan

2 静岡県環境衛生科学研究所 〒420-8637 静岡市北安東4-27-2

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene, 4-27-2, Kita-ando, Shizuoka, 420-8637, Japan

濃度で存在すること知られている。また、ホルムアルデヒド以外にも多種の化学物質が室内環境中から検出されており、これらの存在状況を正確に把握することが必要とされている。

ホルムアルデヒド以外には、アセトアルデヒド、プロパナール、ブタナールは自動車の排気ガスなど不完全燃焼により発生すること、低級脂肪族アルデヒドは有機物の腐敗や人・動物から発生すること、ブタナール、ペンタナールは合成樹脂の原料やゴム添加剤、可塑剤などに使用されていること、ペンタナール、ヘキサナールは香料や食物中に含まれること等が知られている²⁻⁵⁾。また、屋外から侵入するオゾンが室内の不飽和炭化水素と反応してアルデヒドが生じることも報告されている⁶⁾。しかし、その室内環境中の存在実態や発生源からの寄与率などはほとんど知られていない。

室内のホルムアルデヒドの分析法はこれまで数多く報告されているが、このうち、ホルムアルデヒドと他のアルデヒドとの同時分析法としては、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いた手法が優れている⁷⁻⁹⁾。そこで、本研究では、市販の DNPH を塗布したシリカゲルカートリッジをアルデヒド類の捕集剤として用いて室内環境中のアルデヒド類濃度実態調査を行った。この調査は、一般にホルムアルデヒド等の建材等から室内環境中への放散量が多くなる、気温の高い夏季に、富士市の一般家庭21世帯で行った。屋外および室内空気中の濃度は、アクティブサンプリング法によるアルデヒド類の捕集の後、生成したヒドラゾン誘導体を溶媒抽出して高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析する手法を用いた。また、室内の状況に関するアンケートを同時に行い、室内発生源等の検索も試みた。

2. 実験方法

2.1 対象化合物

分析対象化合物は、発がん性や化学物質過敏症等との関係が指摘されているホルムアルデヒドの他、悪臭防止法で特定悪臭物質に指定されている6種のアルデヒド、すなわちアセトアルデヒド、プロパナール (プロピオンアルデヒド)、n-及びi-ブタナール (ブチルアルデヒド)、n-及びi-ペンタナール (パレルアルデヒド)、および、n-ヘキサナール、アクロレイン、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、エチルメチルケトンを含めた計13種とした。

2.2 試薬

各分析対象物質と DNPH との反応により得られた13種のジニトロフェニルヒドラゾン標準物質としては、東京化成製のものをを用いた。捕集した環境試料中のジニトロフェニルヒドラゾンの抽出に用いたジクロロメタンは残留農薬試験用300 (和光純薬製)、試料調製用のアセトニトリルは HPLC 用 (和光純薬製)、同じく試料調製用のジメチルスルホキシドは蛍光分析用 (同仁化学製)、HPLC の移動相として用いたメタノール、アセトニトリル、蒸留水はいずれも HPLC 用 (和光純薬製) であった。

2.3 装置

試料の捕集に使用したポンプは、パーソナルエアサンプラー PAS-500あるいはミニポンプ MP-15CF 型 (いずれも柴田科学製) であった。抽出溶媒ジクロロメタンの留去にはタイテック製ドライサーモユニット DTU-1 C にエバポレーションヘッド E 1 を取り付けたものを用いた。高速液体クロマトグラフは L-6000 シリーズ (日立製作所製)、カラムは、プレカラム (4.6φ×30mm)・分離カラム (4.6φ×250mm) とも Wakosil-DNPH (和光純薬製)、検出器は紫外-可視吸光光度計を用いた。

2.4 調査場所

調査は、1999年8月から9月始めにかけて静岡県富士市で行った。協力頂いた21家庭の位置を Fig. 1 に示す。サンプリングは各家庭の居間と屋外 (雨の当たらない軒下など) で、1回24時間ずつ行った。このサンプリング時間は、有害大気汚染物質のモニタリングのための試料採取は1日を単位として行うことが適当であるとの中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告を考慮に入れて決定した¹⁰⁾。

また、試料の採取時に、築年数、家屋の構造、窓の開放度、居間の床の種類、防虫剤・漂白剤などの商品の使用の有無などについてアンケートを行った。21家庭のうち、20家庭からアンケート結果が回収された。アンケート項目と結果の概略を Table 1 に示す。築年数に関しては、1年以下が3家庭、1年～3年が3家庭、3年～5年が0家庭、5年～10年が2家庭、10年～20年と20年以上がそれぞれ6家庭ずつであった。また、居間の床は、畳敷きが8家庭、じゅうたんを敷いている家庭が5家庭、その他の7家庭はフローリングであった。

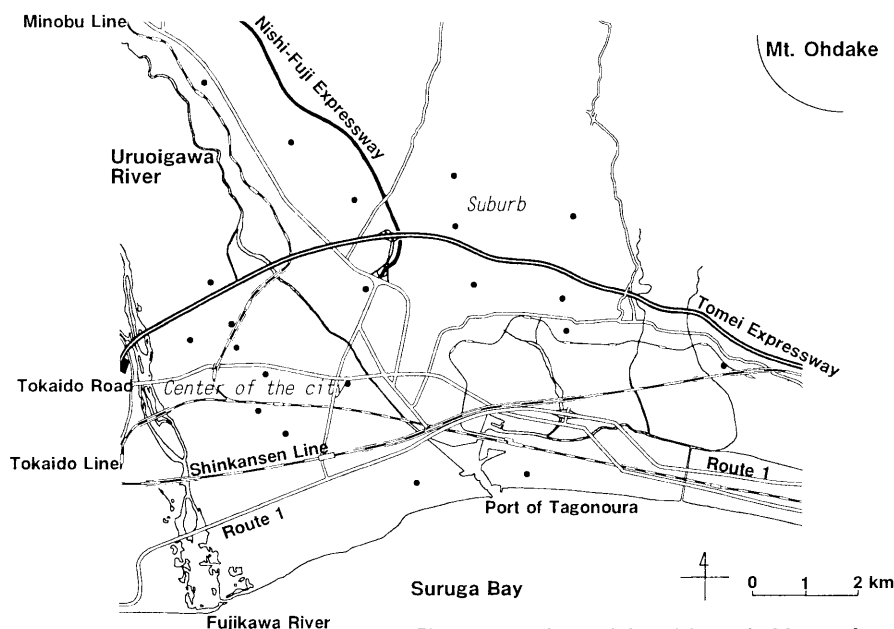


Fig. 1 Locations of the 21 households monitored. (Fuji, Summer in 1999)

Table 1. Characteristics the sampled house

Item	n
Number of people who filled out the questionnaire	20
House age	
< 1 year	3
1 ~ 3 year	3
5 ~ 10 year	2
10 ~ 20 year	6
> 20 year	6
Floor	
Tatami mat	8
Carpet	5
Wooden floor	7
Number of residents	
1	3
2	3
3	7
4	3
5	2
6	1
7	1
Pets in the house	9
Presence of a garage	14
Mold in the bathroom	13
Use of insect repellent	16
Use of paint	3
Use of manicure	8
Use of aroma	11
Use of bleach	13
Use of a wax of the floor	4

2.5 試料の採取と保存

試料の採取は、DNPH をシリカゲルにコーティングした Sep-Pak XPoSure をミニポンプに接続したサンプラーを用いて行った。空気中のアルデヒドは Sep-Pak XPoSure 捕集管内の DNPH と反応し、ヒドラゾン類となって捕集される。流量は、アセトン、エチルメチルケトンの破過が起こらないように、約 200ml/min、捕集時間 24 時間とした。流量は、サンプリングの開始時と終了時に測定し、10% 以上の流量の変動が無いことを確認した後、これらの値を平均して求めた。

捕集したサンプルはアルミニウム製の袋に入れてセロテープで密封し、実験室に持ち帰り、保存用のアルミニウム製の袋に入れて加熱シールして -80℃ のディープフリーザー中に保存した。サンプリングから分析までの保存期間は最長 1 週間程度であった。

トラベルブランクサンプルは、少なくとも 2 家庭に 1 本ずつ入れ、サンプルと同様に処理した。

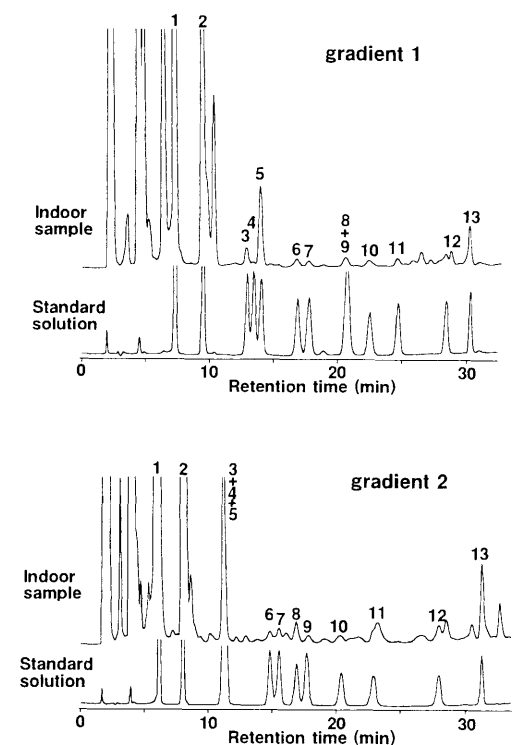
2.6 前処理

捕集試料からの分析対象化合物の抽出は、ジクロロメタンを用いた溶媒抽出により行った。ジクロロメタンは、濃縮が容易で、今回、ブタナールやペンタナールなど捕集量の少ないアルデヒドも定量できるようにするために使用した。この抽出液にヒドラゾン類の揮発防止剤としてジメチルスルホキシドを 30 μl 加え、窒素気流下でジクロロメタンを留去し、残留物をアセ

トニトリル470 μ l に再溶解し、HPLC による分離分析に供した。

2.7 分析

ヒドラゾン類の分離分析は HPLC / 吸光光度法により行った。試料中のアルデヒド・ケトン13種をすべて定量するために、移動相の種類と溶媒組成を変えて各試料抽出液につき2回ずつ分析した。すなわち、1回目の分析では、移動相をメタノール-水系とし、プロパナール、アクロレイン、アセトンの分離が良好になるようにグラジエントシステムを最適化した。この場合、エチルメチルケトンとクロトンアルデヒドのピークが重なることと、*n*-ブタナールのピークが不純物のピークと重なることから、これらの化合物を分離・定量するために、2回目は、移動相をアセトニトリル-メタノール-水の3溶媒系としてグラジエント分析を行った。なお、アセトニトリルを加えた系では、プロパナール、アクロレイン、アセトンのピークが重なる。これらの分析条件を Table 2 に、得られたクロマトグラムの一例を Fig. 2 に示す。



1. Formaldehyde, 2. Acetaldehyde, 3. Propanal, 4. Acrolein, 5. Propanal, 6. *i*-Butanal, 7. *n*-Butanal, 8. Ethylmethylketone, 9. Crotonaldehyde, 10. *i*-Pentanal, 11. *n*-Pentanal, 12. Benzaldehyde, 13. Hexanal.

Fig. 2. Typical HPLC chromatograms of standard solution and indoor sample.

Table 2. Operating conditions of HPLC.

HPLC :	Hitachi L-6000 series
Detector :	UV-Vis spectrophotometric detector (Shimadzu SPD-10A)
Detection wavelength :	360 nm
Column :	Wakosil-DNPH (Wako Pure Ind. Chem.)
Column temperature :	40 °C
Injection volume :	10 μ l
(Gradient 1)	
Flow rate :	0.9 ml/min
Mobile phase :	Distilled water : Methanol 0-14 min 27:73 14-38 min 27:73 \rightarrow 0:100 38-53 min 0:100
(Gradient 2)	
Flow rate :	1.0 ml/min
Mobile phase :	Distilled water : Methanol : Acetonitrile 0-20 min 30:40:30 20-35 min 30:40:30 \rightarrow 0:70:30 35-53 min 0:70:30

2.8 添加回収率

標準物質をアセトニトリルに溶解した標準溶液10 μ L を、Sep-Pak XPoSure に直接マイクロシリンジで注入し、2.6、2.7節に示した方法で抽出・分離分析することにより添加回収率を求めた。

2.9 重回帰分析

ホルムアルデヒド室内濃度に対する影響要因を検索するため、重回帰分析を行った。アンケートの質問項目のうち、築年数、居間の床が畳かどうか、居間の床がじゅうたんかどうか、ペットの有無、ガレージの有無、浴室にカビが生えているかどうか、防虫剤・塗料・マニキュア・消臭剤か芳香剤のどちらか・漂白剤・床ワックスの使用の有無について、築年数はその数字を、それ以外は回答に0(無)と1(有)を当てはめて量的データと見なして説明変数とした。また、屋外濃度も説明変数に加えた。次に、説明変数間の相関をとったところ、相関係数の絶対値は、最大で0.64程度であったので、これらの説明変数をそのまま使用して、重回帰分析を行った。分析には変数増加法を用い、変数選択のしきい値は $F=2.0$ として計算した。最終的な要因選択の有意水準は $p < 0.01$ とした。

3. 結果及び考察

3.1 測定の信頼性

3.1.1 添加回収率

Sep-Pak XPoSure への標準物質の添加回収率を Table 3 に示す。アクロレインの回収率は37%で、ほ

とんど回収できなかったサンプルもあったため、環境調査の対象物質から除外した。なお、抽出溶媒としてアセトニトリルとジクロロメタンを比較したが、ホルムアルデヒドでは、アセトニトリルの場合96%に対し、ジクロロメタンの場合97%、アセトアルデヒドでは、アセトニトリルの場合70%に対し、ジクロロメタンの場合72%ベンズアルデヒドでは、アセトニトリルの場合90%に対し、ジクロロメタンの場合104%と、ほとんど変わらない結果となったため、測定感度を向上させるために必要な濃縮操作のし易さを考えて抽出溶媒はジクロロメタンとした。なお、サンプル中のアルデヒド濃度は、この添加回収率を用いて補正を行った。

3.1.2 検出下限値

本法による検出下限値を Table 3 に示す。0.063～0.33ng の範囲であった。これは、捕集流量200ml、捕集時間24時間とすると0.011 (ホルムアルデヒド)～0.60 (クロトンアルデヒド) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の空气中濃度に相当する。

3.1.3 ブランクサンプル

操作ブランクおよびトラベルブランクサンプルからは、アセトンが高濃度に検出された。また、屋外・室内サンプルから検出されたアセトンの量は、ブランクから検出された量より少ない場合が多かったことから、サンプリング中に、例えばアルデヒドとの交換反応などにより失われた可能性があると考えられた。このため、アセトンは、以下の解析から外した。ホルムアルデヒドもブランクサンプルから検出されたが、サンプ

Table 3. Recovery and determination limit of aldehydes and ketones by this method.

	Recovery*	Determination limit (ng: S/N=10)
Formaldehyde	97% ± 8%	0.063
Acetaldehyde	72% ± 6%	0.10
Propanal	82% ± 6%	0.18
Acrolein	37% ± 29%	0.17
Acetone	86% ± 11%	0.16
i-Butanal	109% ± 9%	0.23
n-Butanal	96% ± 12%	0.23
Ethylmethylketone	103% ± 7%	0.33
Crotonaldehyde	71% ± 15%	0.25
i-Pentanal	91% ± 7%	0.30
n-Pentanal	89% ± 5%	0.25
Benzaldehyde	104% ± 6%	0.24
n-Hexanal	99% ± 7%	0.21

*. n=7

ルからの検出量に比べて十分少量であった。その他の化合物はブランクサンプルからはほとんど検出されなかった。

3.1.4 測定精度

4本のサンプラーを互いに近接して並べ、同時に24時間サンプリングした場合の分析値の測定精度は1.9～7.5%と、本法により分析目的アルデヒド・ケトンに精度良く分析しうることを認めた。

3.2 室内外のアルデヒド濃度

まず、濃度分布を調べるために、屋外および室内のアルデヒド濃度を正規確率紙および対数正規確率紙上にプロットした。ホルムアルデヒドの場合の例を Fig. 3 に示す。いずれのグラフも、正規確率紙よりも対数正規確率紙上で直線に近いプロットを示し、ホル

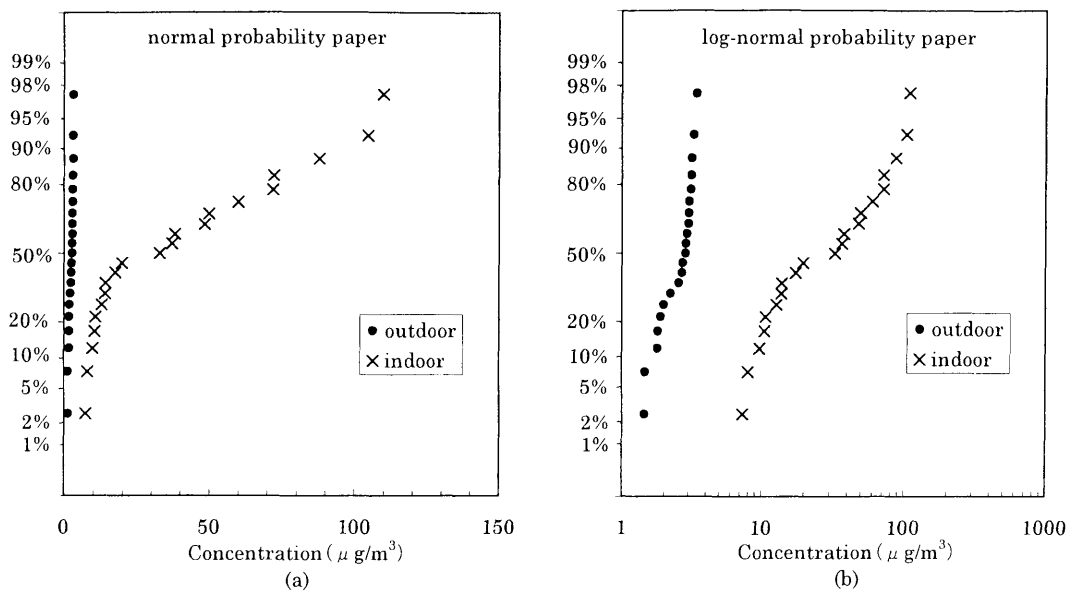


Fig. 3. Indoor and outdoor concentrations of formaldehyde plotted on the normal (a) and log-normal (b) probability papers.

ムアルデヒドの濃度分布はほぼ対数正規分布と考えてよいことを認めた。また、プロットの直線からのずれが見られるが、これは、データ数が少なかった (n = 21) ことや、ホルムアルデヒドの濃度に影響を与える要因が種々存在するためと考えられる。他のアルデヒド・ケトンに関しても同様の結果が得られた。

次に、調査結果の概要を Table 4 に示す。各化合物の検出率をみると、室内からはほとんどすべての家庭から測定対象11化合物が検出され、屋外からはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパナル、n-ブタナル、n-ヘキサナルの5化合物がすべての家庭から検出された他、エチルメチルケトン (57%) を除く5化合物は80%以上の家庭から検出されており、本法は、実用上十分な感度をもっていることを認めた。

ホルムアルデヒドの屋外濃度は場所による差が小さく、最大値の最小値に対する比は2.4程度で、幾何平均濃度は2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。これに対して室内では、最小濃度でも7.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と屋外濃度の最大値より高濃度で、最大濃度は110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、室内環境中の濃度指針値100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30分) を超えていた。また、この濃度指針値を超えた家庭は21家庭中2家庭 (全体

の10%) であり、さらに1家庭が80~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内にあった。この値は24時間平均値であり、測定中に窓やドアの開放があったことを考えあわせると、一時的にはさらに高濃度になっていた可能性が高い。一般にホルムアルデヒドの放散量は温度が高いほど多いことが知られており^{9, 11)}、夏季にはアルデヒド濃度に十分注意する必要があることが示唆された。

特定悪臭物質の濃度に関しては、敷地境界線における濃度基準と比較すると、室内濃度の最大値は濃度基準値の2.5分の1 (アセトアルデヒド) ~50分の1 (i-ブタナル) 程度であった。

ホルムアルデヒドの室内濃度はこれまでも多くの測定例が報告されている。たとえば、松村らによると、1995-96年に行われた新築の一般住宅室内のホルムアルデヒド濃度の測定結果は約50~350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり¹¹⁾、斎藤らによると、新築住宅7戸では平均65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、既設住宅では38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (いずれも幾何平均濃度) であり¹¹⁾、八木らによると、築年数5年以内の7戸の住宅内では約14~440 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり¹²⁾、篠原らによると、低化学物質住宅10戸の室内では平均約80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7月)、一般住宅12戸の室内では平均約

Table 4. Summary of the concentration.

(1) Outdoor	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$								
	Arithmetic			Geometric		Max	Min	Max/Min	Percentage determined
	mean	\pm std	mean	std					
Formaldehyde	2.61	\pm 0.63	2.53	1.31	3.47	1.45	2.38	100%	
Acetaldehyde	2.40	\pm 1.21	2.06	1.85	5.04	0.482	10.5	100%	
Propanal	0.414	\pm 0.159	0.381	1.55	0.712	0.137	5.19	100%	
i-Butanal	0.053	\pm 0.036	0.044	1.87	0.161	<0.037	>4.3	86%	
n-Butanal	0.152	\pm 0.050	0.145	1.36	0.273	0.093	2.92	100%	
Ethylmethylketone	0.484	\pm 0.841	0.139	5.32	3.64	<0.055	>66	57%	
Crotonaldehyde	0.091	\pm 0.038	0.082	1.63	0.160	<0.060	>2.7	90%	
i-Pentanal	0.130	\pm 0.082	0.103	2.13	0.290	<0.057	>5.1	81%	
n-Pentanal	0.095	\pm 0.041	0.085	1.70	0.181	<0.049	>3.7	90%	
Benzaldehyde	0.242	\pm 0.121	0.184	2.65	0.469	<0.039	>12	86%	
n-Hexanal	0.492	\pm 0.172	0.464	1.42	0.892	0.221	4.03	100%	

(2) Indoor	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$							
	Arithmetic		Geometric		Max	Min	Max/Min	Percentage determined
	mean	std	mean	std				
Formaldehyde	39.9	\pm 33.0	27.8	2.47	110	7.35	14.9	100%
Acetaldehyde	14.3	\pm 9.9	11.3	2.02	35.1	4.21	8.32	100%
Propanal	1.60	\pm 1.16	1.30	1.89	4.24	0.512	8.28	100%
i-Butanal	0.375	\pm 0.315	0.256	2.70	1.17	<0.037	>31	95%
n-Butanal	0.490	\pm 0.324	0.399	1.96	1.39	0.099	14.1	100%
Ethylmethylketone	1.24	\pm 1.19	0.662	3.89	3.98	<0.055	>72	95%
Crotonaldehyde	0.408	\pm 0.263	0.334	1.93	1.10	0.111	9.94	100%
i-Pentanal	0.602	\pm 0.328	0.515	1.81	1.26	0.172	7.33	100%
n-Pentanal	0.933	\pm 1.17	0.591	2.49	5.35	0.139	38.4	100%
Benzaldehyde	0.919	\pm 0.634	0.663	2.80	2.27	<0.039	>58	95%
n-Hexanal	4.12	\pm 4.91	2.69	2.37	21.4	0.907	23.6	100%

100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった¹³⁾。これらの報告と比べ、本研究結果のホルムアルデヒド濃度の算術平均値40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、幾何平均値28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ は低めの値となっており、これは調査家庭の半分以上が築10年以上であったことなどによると考えられる。

アセトアルデヒドをはじめとする他のアルデヒド・ケトン類についても、室内濃度は屋外濃度に比べ高濃度であった。各家庭における室内/屋外濃度の平均・最大・最小値を Table 5 に示す。n-ブタナールは一家庭で例外的に屋外濃度が室内濃度と同じになった他は、室内濃度の方が屋外濃度より常に高濃度で、室内濃度と屋外濃度の比は平均2.7~12倍も高濃度となることなどが判った。これらの結果から、アルデヒド・ケトンの室内濃度には、室内発生源の寄与が大きく、大気汚染の影響をあまり受けていないことが示唆された。

室内濃度と屋外濃度の相関を調べたところ、エチルメチルケトン、アセトアルデヒド、プロパノールは1%の危険率で有意な相関が見られたが、ホルムアルデヒド、ブタナール、ペンタナール、ベンズアルデヒド、ヘキサナールでは相関が見られなかった。

室内のアルデヒド・ケトン濃度と築年数との関係を調べた。結果の一例を Fig. 4 に示す。ホルムアルデヒドは築後1年未満の家庭 (n = 3) で最も濃度が高く、約90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、築後1~3年の家庭で次に高かった。5年以上経過した家庭間の有意な差は見られなかった。これに対し、他のアルデヒド・ケトンでは築年数との明確な関係は見られなかった。

3.3 アルデヒド・ケトン濃度間の相関

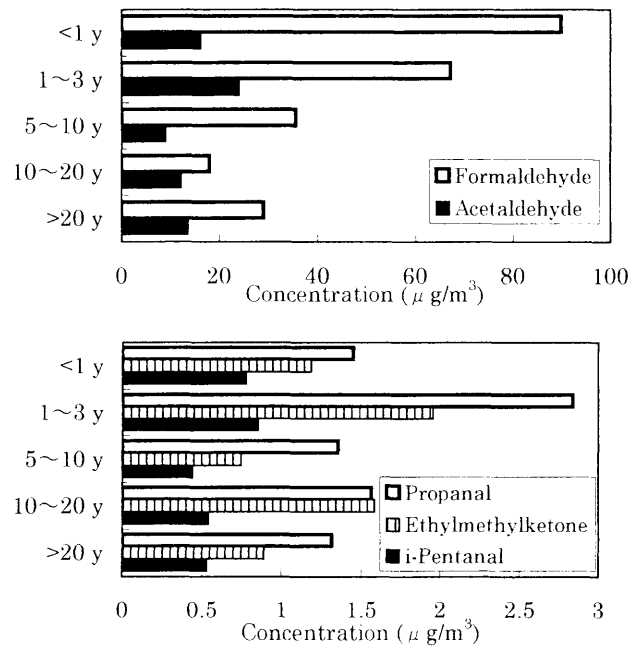
アルデヒド・ケトン濃度間の相関を調べた。結果を Table 6 に示す。

屋外濃度に関してはホルムアルデヒド・アセトアル

Table 5. Indoor/Outdoor ratio

	Median	Max	Min
Formaldehyde	12	58	2.3
Acetaldehyde	6.9	13	1.4
Propanal	3.6	7.8	1.4
i-Butanal	6.6	56	1.0
n-Butanal	2.7	14	0.78
Ethylmethylketone	5.0	30	1.0
Crotonaldehyde	4.2	8.9	1.6
i-Pentanal	6.0	33	1.4
n-Pentanal	5.9	55	1.8
Benzaldehyde	3.0	88	1.1
n-Hexanal	5.0	71	1.6

Fig. 4. Concentrations of aldehydes and ketone in the living room of different house age.



デヒド・プロパノールの3化合物間で有意な相関が見られたほか、いくつかのアルデヒド間で有意な相関が見られたが、ベンズアルデヒド濃度は他のアルデヒド濃度と全く相関が見られなかった。

室内濃度に関しては、すべてのアルデヒド濃度間で有意な相関が見られた。これに対し、エチルメチルケトンは、他のアルデヒドとはほとんど相関が見られなかった。さらに、室内濃度に関して、主成分分析をおこなった。結果を Fig. 5 に示す。このグラフからも、アルデヒドとケトンは異なる群に含まれ、発生源の種類が異なっていることを示唆しているものと考えられた。

3.4 アルデヒド・ケトンの室内濃度に影響を与える要因

重回帰分析を用いてアルデヒド・ケトンの室内濃度に影響を与える要因を調べた。結果を Table 7 に示す。ホルムアルデヒドの室内濃度と有意に関連した ($p < 0.01$) 要因は、築年数と居間の床に畳を敷いているかどうかという項目であった。両者とも偏回帰係数 (表中の b 値) の符号が負であったことから、築年数に関しては、築年数が多くなるほど濃度が低くなり、前項3.2の結果と合わせると、室内のホルムアルデヒド濃度は、建材等から発生するホルムアルデヒドの影響を大きく受けていると考えられる。また、畳を敷いて

Table 6. Correlations between aldehyde concentration.

(1) Outdoor concentration										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Formaldehyde	1									
2 Acetaldehyde	0.686**	1								
3 Propanal	0.711**	0.823**	1							
4 i-Butanal	0.199	0.408	0.478*	1						
5 n-Butanal	0.416	0.406	0.681**	-0.561**	1					
6 Ethylmethylketone	0.348	0.545*	0.540*	-0.063	0.305	1				
7 Crotonaldehyde	0.521*	0.664**	0.734**	0.565**	0.517*	0.498*	1			
8 i-Pentanal	0.443*	0.809**	0.740**	0.524*	0.380	0.703**	0.808**	1		
9 n-Pentanal	0.584**	0.592**	0.752**	0.489*	0.742**	0.177	0.494*	0.486*	1	
10 Benzaldehyde	-0.002	-0.021	0.352	0.258	0.233	-0.152	0.207	-0.010	0.137	1
11 n-Hexanal	0.358	0.110	0.354	0.368	0.532*	-0.341	0.281	-0.042	0.580**	0.268

** : p<1%, * : p<5%

(2) Indoor concentration										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Formaldehyde	1									
2 Acetaldehyde	0.659**	1								
3 Propanal	0.581**	0.812**	1							
4 i-Butanal	0.523*	0.559**	0.578**	1						
5 n-Butanal	0.784**	0.744**	0.889**	0.635**	1					
6 Ethylmethylketone	0.097	0.368	0.356**	0.272	0.368	1				
7 Crotonaldehyde	0.684**	0.828**	0.694**	0.526*	0.687**	0.415	1			
8 i-Pentanal	0.702**	0.927**	0.809**	0.643**	0.765**	0.439*	0.909**	1		
9 n-Pentanal	0.693**	0.646**	0.828**	0.621**	0.887**	0.258	0.564**	0.627**	1	
10 Benzaldehyde	0.801**	0.770**	0.840**	0.627**	0.912**	0.212	0.799**	0.815**	0.823**	1
11 n-Hexanal	0.673**	0.678**	0.884**	0.616**	0.880**	0.225	0.562**	0.653**	0.985**	0.818**

** : p<1%, * : p<5%

いるかどうかに関しては、畳を敷いた室内で濃度が低くなることから、畳により、アルデヒドが吸着除去される可能性が示唆された。

アセトアルデヒド、i-及びn-ブタナール、i-及びn-ペンタナール、ベンズアルデヒド、n-ヘキサナールでは、室内濃度に有意に影響を与えた要因は居間の床に畳を敷いているかどうかという項目だけであった。これらの偏回帰係数はいずれも符号が負で、畳敷きの室内の方が濃度が低く、畳は他のアルデヒド類の濃度低減にも効果がある可能性が示唆された。しかし、これらの結果に関しては、本研究ではデータ数が少ないこともあり、今後さらにデータ数を増やして検討する

ことが必要と考えられる。また、発生源の検索やその寄与率に関しては、今後の課題と考えられる。

4 結論

サンプリング法としてDNPHを捕集剤として用い、得られたヒドラゾンを経クロロメタンを抽出溶媒として抽出、サンプルの濃縮を行ない、これをHPLCで分析することによって、11種のアルデヒド・ケトンと同時に分析した。HPLC分析においては、カラムにWakosil-DNPHを使用し、2種類のグラジエントシス

Table 7. Stepwise regression results: variable that affected indoor aldehyde or ketone concentration

Compound	Variable	b ^{*1}	SE ^{*2}	F ^{*3}	p ^{*4}
Formaldehyde	tatami mat ^{*5}	-0.467	0.1151	16.5	0.0009
	age of the house	-0.094	0.0307	9.4	0.0075
Acetaldehyde	tatami mat	-0.479	0.0846	32.1	0.0000
Propanal	tatami mat	-0.314	0.0765	16.8	0.0008
	outdoor concentration	0.691	0.1999	12.0	0.0030
i-Butanal	tatami mat	-0.933	0.1270	54.0	0.0000
n-Butanal	tatami mat	-0.452	0.0814	30.9	0.0001
Ethylmethylketone					
Crotonaldehyde	outdoor concentration	0.630	0.1904	10.9	0.0048
i-Pentanal	tatami mat	-0.390	0.0731	28.4	0.0001
n-Pentanal	tatami mat	-0.586	0.1283	20.8	0.0002
Benzaldehyde	tatami mat	-0.524	0.0887	35.0	0.0000
Hexanal	tatami mat	-0.546	0.1220	20.0	0.0003

*1: Slope of the regression equation (partial regression coefficient)
 *2: Standard error
 *3: F-value for slope estimate
 *4: Probability that the slope is 0
 *5: The floor of the sampling room was covered with tatami mat made of a rush.

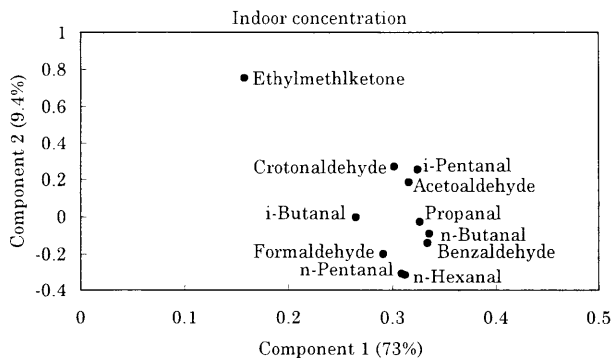


Fig. 5. Plot of principal component 1 and 2 derived from the concentrations of aldehydes indoors in the Fuji city, Japan.

テムを用いることによって、11成分が良好に分離され、定量された。

本調査の対象とした10種類のアルデヒドおよび1種類のケトンはすべて、屋外濃度に比べ室内濃度の方が高いことが判った。このうち、ホルムアルデヒドでは、築後3年以下の新しい住宅内の濃度が高く、築後1年以下の住宅では平均約 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他のアルデヒドでは築年数との関係は明らかでなかった。室内の11種のアルデヒド濃度間には有意な相関が見られた。また、アルデヒド濃度に関して、畳を敷いた部屋では有意に濃度が低いことが判った。

謝 辞

室内環境調査にご協力下さった皆様に深く感謝いたします。本研究の一部は、喫煙科学研究財団および静岡県環境部の特別研究費の研究助成金によって行われました。関係各位に深く感謝いたします。

文 献

1. IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol.62, Wood dust and Formaldehyde, IARC, Lyon, 1995.
2. 環境科学事典, 東京化学同人, 東京, 1985.
3. 松下秀鶴: 室内汚染, In: 化学総説 No.29, 地球環境と計測化学, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 1996.
4. 村松年郎: ホルムアルデヒドによる室内汚染, 第38回大気環境学会年会講演要旨集, p148-149 (1997).
5. H. U. Wanner: Sources of pollutants in indoor air. In: Environmental Carcinogens: Methods of Analysis and Exposure Measurement vol.12, Indoor Air (IARC Scientific Publications, No 109), IARC, 1993.
6. C. J. Weschler, A. T. Hodgson and J. D. Wooley: Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2371-2377 (1992).
7. 松村年郎: ホルムアルデヒド簡易計測器の最近の動向, 室内環境学会誌, 2(1), 24-28, (1999).
8. 雨谷敬史: 室内環境分析-有害化学物質-, ぶんせき 1998(2), 116-121 (1998).
9. 山本香奈子: 修士論文, 静岡県立大学 (1997).
10. 中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告: 有害大気汚染物質のモニタリングのあり方について, In: 有害大気汚染物質測定の実際 (環境庁大気保全局大気規制課監修), 334-342, 日本環境衛生センター (平成9年6月).
11. 斎藤育江, 瀬戸博, 竹内正博: 住宅の室内ホルムアルデヒドおよびVOC濃度の経時変化について, 室内環境学会誌, 1(2), 57-58 (1998).
12. 八木成江, 正田洋子, 東実千代, 新谷恵, 守屋好文: 戸建て住宅におけるホルムアルデヒド・VOCsの経年変化に伴う室内濃度変化, 室内環境学会誌, 2(1), 64-65 (1999).
13. 篠原直秀, 柳沢幸雄, 中井里史, 高木裕司, 西岡祐里佳, J. Vallarino, J. Spengler, 河合了, 前田雅彦, 池田康也: 北海道における室内空気環境測定: アルデヒド類追跡測定結果, 室内環境学会誌, 2(1), 84-85 (1999).