

資料

室内空气中ホルムアルデヒド測定用簡易測定器(FP-30型) による測定値の信頼性と法規制(2003年)後の ホルムアルデヒド濃度測定例

杉田 収, 小林恵子, 平澤則子, 飯吉令枝, 斎藤智子, 吉山直樹, 関谷伸一, 橋本明浩
[受付 2005.10.17] [受理 2006.5.31]

Reliability of Formaldehyde Concentration Measurement with a Portable Gas-monitoring Instrument (FP-30 Type) and Cases of Concentration Measurements in Indoor Air under Regulations Established in 2003

Osamu SUGITA, Keiko KOBAYASHI, Noriko HIRASAWA, Yoshie IYOSHI,
Tomoko SAITO, Naoki YOSHIYAMA, Shin-ichi SEKIYA, Akihiro HASHIMOTO

[Received October 17, 2005] [Accepted May 31, 2006]

要 旨

室内空气中のホルムアルデヒド(HCHO)濃度を測定する簡易測定器が市販されている。その測定器の信頼性を確認した上で、手軽にHCHOを測定することは、地域住民の健康保持のためには有用なことと思われる。そのためにHCHO測定用簡易測定器である試験紙光光度計法を測定原理とするFP-30型(理研計器KK)による測定値の信頼性を検討した。測定値の反復再現性(n=10)の変動係数は7.5%,標準法(DNPH誘導体化固相吸着/溶媒抽出-HPLC法)との相関係数は $r = 0.958$ であった。また標準法で測定したHCHO濃度を x 、FP-30型で測定したHCHO濃度を y とすると、回帰直線は $y = 0.825x + 0.013$ (n=19)であった。

建築基準法で平成15年(2003年)7月にHCHOの発散建築材料が規制されたが、その法規制後に新築された木造住宅、及び同時期に現存していた鉄筋コンクリートビルディング(ビル)内の室内空气中HCHO濃度を、その一例として測定した。その測定に信頼性を検討した簡易測定器(FP-30型)を用いた。

法規制の約1年後にあたる平成16年(2004年)8月に新築された木造住宅3棟のHCHO濃度は、0.035~0.090 ppm(平均0.058 ppm)であった。また建築後10年経過、2年経過したビルのHCHO濃度は、それぞれ0.040~0.165 ppm、0.040~0.220 ppmであった。

法規制後であっても、新築住宅ではHCHOの濃度指針値である0.08 ppm付近のHCHOが測定され、また既存のビルでは濃度指針値の2倍を越えるHCHOが測定された。

Abstract

A portable gas-monitoring instrument for measuring formaldehyde (HCHO) concentrations in indoor air has been commercially available. The instrument is the FP-30, which can be purchased from RIKEN KEIKI Co., Tokyo, Japan. An important feature of the instrument is its easy operation. However, the instrument's reliability requires confirmation.

Repeatability of the FP-30's performance was examined. The coefficient of variation (CV) was 7.5% (n=10) at the mean HCHO concentration of 0.040 ppm. The regression equation was $y = 0.825x + 0.013$ (n=19), where x is the HCHO concentration measured by the standard DNPH/HPLC method, and y is that measured by the FP-30 instrument. The correlation coefficient was 0.958.

HCHO concentrations in wooden detached houses and college buildings were measured with the FP-30 instrument in August 2004. The subjects of the investigation were newly built houses. Since July 2003, HCHO emissions from construction materials in houses and buildings have been regulated by ordinances issued by Japan's Ministry of Land Infrastructure and Transport.

The levels of HCHO in wooden detached houses in three cases (measured points n=6) were 0.036-0.090 ppm (average level: 0.058 ppm). The levels of HCHO in buildings ten years or two years after construction were 0.040-0.165 ppm and 0.040-0.220 ppm, respectively.

Key words: formaldehyde, indoor environment, volatile organic compounds, house

1. 緒言

福祉先進国の北欧では「福祉は住居に始まり、住居に終わる」と言われ¹⁾、住宅の環境整備が在宅福祉・在宅ケアの基盤となっている。また1860年にナイチンゲールが書いた「看護覚え書」では最初に「看護の第一の原則は、室内の空気を戸外の空気と同じにきれいに保つことである」²⁾と述べ、室内空気環境の重要性を指摘している。さらに汚れた空気やガスの臭気などを測定する空気検査計が温度計くらいの簡単なものであれば、看護婦も母親も管理者も、必ずこの測定器を持参することになるであろう²⁾とも書いている。

室内空気中の汚染化学物質の代表であるホルムアルデヒド (HCHO) 濃度の測定が、日常的に手軽で、安価で行なえるならば、地域住民の健康保持、或いは在宅ケアの分野においても有用であると考えられる。簡便なHCHOの測定には、検知管方式によるものが広く使用されているが³⁾、半定量法であり、色調の変化の判読は難しい。厚生労働省は簡易測定器として6機種の指定を行った⁴⁾。ここではその6機種の中の1機種である試験紙光電光度計法を測定原理とする簡易測定器のFP-30型 (理研計器KK) を使用した。簡易測定器でHCHOを測定する場合は、通常、手軽さの反面、測定値に相応の誤差を伴う。そのために使用する簡易測定器の精密度と正確度を理解したうえで、測定値を正しく判読することが求められる。簡易測定器の正確度の検討であれば、HCHOの標準測定法との相関をみる方法が最適と思われる。HCHOの標準測定法は平成13年7月厚生労働省が「室内空気中化学物質測定マニュアル」でHCHO測定に提案したDNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) 誘導体化固相吸着/溶媒抽出-高速液体クロマトグラフ法 (DNPH/HPLC法) である⁵⁾。この標準法の精度は高いが、簡便な方法ではなく、測定機器は高額で、測定費用も高額である。

国土交通省は平成15年 (2003年) 7月1日から施行の新しい建築基準法で室内空気中HCHOの発散建築材料を規制対象とした⁶⁾。この改正の背景には、早い時期からHCHOの危険性が指摘^{7, 8)}されてきたことと、近年各地から報告されるHCHOの汚染実態があった^{9, 10)}。WHO欧州地域専門家委員会におけるHCHOの濃度指針値、及び我国の厚生労働省が定めるHCHOのそれは共に「30分平均値で0.1mg/m³以下、或いは0.08ppm以下」であるが^{11, 12)}、国土交

通省の法規制が行なわれた後に、身近な地域で建築された木造住宅例のHCHO濃度はどの程度であるか、知っておくことに意義あるものと考えた。また法規制後のHCHO濃度測定例として、室内環境に関心を持って欲しい看護学生が学ぶ鉄筋コンクリートビルディング (以下ビル) のHCHO濃度を測定した。

簡易測定器であるFP-30型による測定はSuzukiらの報告¹³⁾による方法で、片手に載る程度のポータブル測定器 (検知器) を用い、メーカーから供給される専用のタブを装着して、30分間空気試料を吸引させて測定した。

室内空気試料の採取は、平成12年 (2000年) 厚生省から通知されている方法¹⁴⁾どおり、対象室内を5時間以上密閉して行った。

HCHOについて、法規制1年経過後の平成16年8月に、簡易測定器のFP-30型を用い、身近な測定例として、新築住宅3棟のHCHOと既存ビル2棟 (合計12箇所の部屋数) のHCHO濃度を測定したので報告する。

2. 研究方法

2.1 簡易測定器 (FP-30型) とその使用法

FP-30型の仕様をTable 1に示した。測定はFP-30型の検知器に、直径2cm程の専用タブを装着し、検知器に内蔵されたポンプで30分間室内空気を吸引 (250mL/分) して測定した。1回の測定毎に、清浄な空気を検知器に吸引させてゼロ濃度の補正を行なった。測定時は室内の気温・相対湿度を測定した。

Table 1 Operating conditions for the FP-30 type HCHO monitoring instrument

Type	FP-30 RIKEN KEIKI
Monitor gas	Indoor HCHO gas
Measurable range	0.0 - 0.4 ppm
Detection limit	0.005 ppm
Sampling time	30 min
Principle of detection	Photoelectric photometry method
Method of detection	Colorimetric tablet method
Display	Digital
Sampling device	Built-in suction pump
Power source	Four 1.5-volt batteries
Weight	Approximately 500 g

反復再現性試験に用いた室内空気の捕集は100Lのテドラーバッグ（タイプA 三商）を用い、また標準ガスの調製は50Lのテドラーバッグを用いた。テドラーバッグへの空気捕集にはフレックスポンプ（DC1-NA型、近江オドエアーサービス）を用いた。テドラーバッグと検知器との接合は、コック付きテフロンチューブを用いた。

その他の室内空気中HCHO濃度の測定は、テドラーバッグは使用せずに、直接検知器に室内空気を吸引させて測定した。

2.2 FP-30型による測定値の反復再現性

テドラーバッグに捕集した室内空気中のHCHO濃度を、FP-30型の測定法どおり1回毎にゼロ濃度補正を行ないながら連続10回測定し、標準偏差（SD: standard deviation）と変動係数（CV: coefficient of variation）を算出した。

2.3 標準法（DNPH/HPLC法）と簡易測定器法（FP-30型）によるHCHO濃度値の相関

さまざまなHCHO濃度を示した室内空気（n=15）と、HCHO標準原液からテドラーバッグを用いて調製した4濃度の標準ガス（n=4）を試料にして、FP-30型と厚生労働省が定めた標準法（DNPH/HPLC法）によるHCHO濃度の相関をみた。室内の空気測定はFP-30型による測定と同時に、標準法での測定用空気試料を捕集した。標準法での空気捕集法はオゾンスクラバー（Waters Sep-Pak）を装着したDNPHアルデヒドサンプラー（Waters Sep-Pak XPoSure）を用い、ポンプ（ミニポンプMP-Σ300・柴田科学）で吸引（1L/分×30分）してHCHOを吸着捕集した。HCHO標準原液は水質試験用（1mg/ml in methanol, 関東化学）を使用し、アセトニトリル（高速液体クロマトグラフ用, 関東化学）でHCHO濃度を調整して、4濃度の標準ガス試料を作成した。標準法は1回の測定値を用い、簡易測定器法（FP-30型）は2回測定し、その平均を測定値とした。簡易測定器法は2回測定のため、両測定法の測定時間は、最大で30分の違いがあったが、他の測定条件である空気を吸引する床からの高さ、部屋の位置等はほぼ同等になるように配慮した。

2.4 木造新築住宅と建築後2年及び10年経過のビルのHCHO濃度

木造住宅の3棟は、いずれも平成16年8月に地元業者により建築された直後の住宅で、上越地域では2階建ての平均的な住宅である。家具類は未搬入で未入居状態の住宅であり、1棟につき、それぞれ2箇所測定した。一方大勢の看護学生が学ぶビルは、建築後2年及び10年経過した建物である。ビル1棟で3箇所、計6箇所測定した。HCHO濃度の測定箇所は新築住宅とビルを合わせて、合計12箇所である。測定した各部屋は機械換気システムを停止し、厚生労働省の空気試料の採取法¹⁴⁾どおり部屋を密閉した後、信頼性を検討した簡易測定器（FP-30型）を用いて測定した。室内空気を検知器に直接吸引させて測定した。

3. 結果

3.1 簡易測定器（FP-30型）による測定値の反復再現性

反復再現性の結果をTable 2に示した。空気試料のHCHO濃度の平均値は0.040ppm、標準偏差は0.003ppm、変動係数は7.5%であった。

Table 2 Repeatability (within-run precision) of HCHO measurement using FP-30 instrument (ppm)

n = 10	Average concentration	0.040
	Standard deviation	0.003
	Coefficient of variation	7.5 %

Air samples were indoor air collected in a Tedlar[®] bag.

3.2 標準法（DNPH/HPLC法）と簡易測定器法（FP-30型）によるHCHO濃度の相関

標準法（DNPH/HPLC法）と簡易測定器法（FP-30型）によるHCHO濃度の相関図をFig. 1に示した。両法の相関係数は $r = 0.958$ であり、標準法で測定したHCHO濃度を x 、FP-30型で測定したHCHO濃度を y とすると、回帰直線は $y = 0.825x + 0.013$ であった。

HCHO濃度が0.04ppm以下の低濃度域ではFP-30型は標準法より0.01ppm程度高め、0.05ppmから0.12ppmの間では両法に良好な一致が認められた。室内空気試料と4濃度の標準ガス試料の両試料には、回帰直線からは特に目立った乖離は認められなかった。

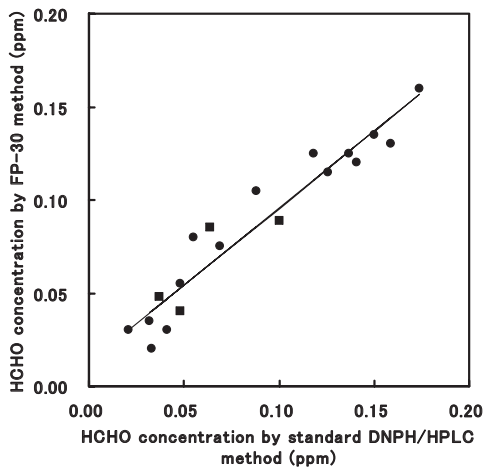


Fig.1 Correlation between the FP-30 type gas-monitoring method and the standard DNPH/HPLC method for HCHO.

■: HCHO standard gas in Tedlar Bag ●: HCHO in indoor air

3.3 木造新築住宅と建築後2年及び10年経過したビルのHCHO濃度

木造新築住宅3棟と、建築後2年及び10年経過したビルのHCHO濃度値をTable 3に示した。木造新築住宅からは0.035~0.090ppm（平均0.058ppm）のHCHOが測定された。また建築後10年経過したビルでは0.040~0.165ppm、また建築後2年経過したビルでは0.040~0.220ppmのHCHOが測定された。測定はいずれも8月で、室温は27.2~33.8℃、相対湿度は54~65%であった。

4. 考察

HCHO濃度測定を標準法（DNPH/HPLC法）で実施している民間の測定機関に依頼すると、二重測定で、ブランクも測定すると1箇所数万円の費用がかかる。一方ここで報告したHCHOの簡易測定器であるFP-30型を使用する方法は、用いる専用タブは数百円/1回測定で、測定器は10万円以下で購入できる。FP-30型は安価で簡単にHCHOが測定できる簡易測定器である。

FP-30型の簡易測定器によれば、その反復再現性（CV=7.5%）から、測定値0.080ppmの95%の信頼区間は0.068~0.092ppmと推定された。また回帰直線 $y=0.825x+0.013$ からはHCHO濃度が0.04ppm以下の低濃度域では、FP-30型は標準法より0.01ppm程度高めであるが、HCHO濃度が0.05ppmから0.12ppmまでは両法の相関の良いことが示された。これらのことからFP-30型での測定値が0.07ppm以下であれば、室内濃度指針値である0.08ppmに達していない可能性が高いとの判断が可能であった。

回帰直線の傾き（0.852）とy軸の切片（+0.013）から、FP-30型の簡易測定器はHCHO濃度の室内濃度指針値である0.08ppm付近がもっとも標準法に合うように調整されているように考えられた。従って室内空气中HCHOが低濃度域、或いは0.08ppmを大きく越える濃度では正確度に一定の限界があることは承知している必要があると思われた。

Table 3 The levels of HCHO in wooden detached houses and buildings using an FP-30 instrument

Construction Material	Type of room	Age of house (years)	HCHO (ppm)	Floor Material	Room temp. (°C)	Humidity (%)
Wooden (A)	J F Living room	0	0.090	mat (tatami)	32.6	60
Wooden (A)	J S Guest room	0	0.060	mat (tatami)	33.8	55
Wooden (B)	E F Living room	0	0.060	wood	31.1	61
Wooden (B)	E S Living room	0	0.060	wood	31.9	58
Wooden (C)	J F Living room	0	0.035	mat (tatami)	29.0	54
Wooden (C)	J S Guest room	0	0.040	mat (tatami)	29.0	54
Building (A)	E F Large lecture room	10	0.165	vinyl	30.7	57
Building (A)	E F Chemical lab	10	0.070	vinyl	28.8	62
Building (A)	E F Lecture room	10	0.040	vinyl	29.0	57
Building (B)	E F Council room	2	0.220	cloth	28.4	60
Building (B)	E F Lecture room	2	0.105	vinyl	27.2	65
Building (B)	E T Private lab.	2	0.040	vinyl	27.8	54

JF: Japanese-style room on the first floor, JS: Japanese-style room on the second floor, EF: European-style room on the first floor, ES: European-style room on the second floor, ET: European-style room on the third floor, lab.: Laboratory, HCHO concentrations were measured in summer from August 2, 2004 to August 23, 2004.

標準法と簡易測定器法 (FP-30型) によるHCHO濃度の相関に、室内空気の15試料と4濃度のHCHO標準ガス試料を使用した。回帰直線からは特に両測定法による両試料の測定値には目立った乖離は認められなかった。この簡易測定器を開発したSuzukiらによれば、FP-30型によるHCHO濃度測定は、HCHOと特異的に反応し、他のトルエン、キシレン、エチルベンゼンなど24種類の揮発性有機化合物とは反応しないと報告している¹³⁾。我々が相関に用いた室内空気試料数は少ないものの、Suzukiらの報告を追認する結果であった。

平成15年(2003年)7月1日から施行された建築基準法で、HCHO発散建築材料が規制されたが、厚生労働省は、この建築基準法改正前後の新規住宅におけるHCHO濃度を、多数の測定数で比較している。それによれば平成15年7月1日以降に着工された住宅は、測定数1,349例、そのHCHO濃度の平均0.026ppm、標準偏差0.019ppm、最大濃度0.16ppmであった。一方平成15年6月30日までの着工住宅では、測定数431例、そのHCHO濃度の平均0.032ppm、標準偏差0.023ppm、最大濃度0.21ppmであった¹⁵⁾。厚生労働省の報告書からは、建築基準法の改正効果が示されている。

我々の報告は、平成16年8月の1ヶ月間に新築された住宅で、測定できた例数は、わずか3棟であり、また既存のビルの測定数は2棟にすぎないが、これらのデータは、簡便な測定器による地域の住宅とビルの、室内空気中HCHOの実態例である。建築基準法の改正後の新築木造住宅であっても、Table 3に示したように、室内濃度指針値付近のHCHO値が認められた。さらに建築後2年或いは10年経過したビルの部屋であるにもかかわらず、0.165ppm、或いは0.220ppmの値が検出された。高濃度のHCHOを示した部屋と、低濃度の部屋の壁・床の材質、机、椅子、カーテン、ブラインド、黒板について比較した。その結果、高濃度のHCHOを示した建築後10年経過したビルの大講義室は防音パネルが貼られていたことが、また建築後2年経過したビルの会議室には床貼りつけのカーペットが敷かれていたことが、他の低濃度の部屋とは異なっていた。従ってTable 3からは、部屋の気温や相対湿度より、壁の防音パネル・床のカーペットによる影響が大ききように考えられた。高濃度のHCHOを示したビルの2部屋は明らかに強い臭気があった。こ

れらはいずれも夏季の測定で、もっともHCHOが発散しやすい条件下であったと思われるが、夏季の測定であっても、ビニール床の他の部屋は0.04ppmと低値であった。ビルの部屋に認められた高濃度のHCHOは、その発散は長年月持続することを示している。Sakaguchiらは建築後5年以内の住宅で最高0.4mg/m³(0.320ppm相当)、建築後5年以上の住宅で0.14mg/m³(0.112ppm相当)のHCHOを報告している¹⁶⁾。

室内環境中の揮発性有機化合物と健康との関連性が注目され、建築基準法で、HCHO発散建築材料が規制された。しかし身近な新築住宅、或いは建築後既に2年以上経過したビルでも、室内濃度指針値相応のHCHO濃度、或いはそれを大きく越えるHCHO濃度が測定された。依然として室内環境には注意を払う必要があり、そのためにHCHO測定用の簡易測定器の活用が望まれる。

5. まとめ

シックハウス症候群に関係する代表的な化学物質である室内空気中ホルムアルデヒド(HCHO)は、試験紙光電光度計法を測定原理とするポータブル簡易測定器のFP-30型でスクリーニング測定が可能であった。測定値の再現性は7.5%、標準法(DNPH誘導体化固相吸着/溶媒抽出-HPLC法)との相関係数は $r = 0.958$ 、標準法で測定したHCHO濃度を x 、FP-30型で測定したFP-30型で測定したHCHO濃度を y とすると、回帰直線は $y = 0.825x + 0.013$ ($n=19$)であった。測定値の再現性と回帰直線から、FP-30型によるHCHO濃度が0.07ppm以下であれば、室内濃度指針値である0.08ppmを越えていないと判断できた。

建築基準法で平成15年(2003年)7月にHCHOの発散建築材料が規制されたが、その濃度指針値である0.08ppm付近の測定値(0.090ppm)が木造新築住宅で認められた。また建築後10年経過、2年経過したビルでは、それぞれ0.165ppm、0.220ppmの高濃度のHCHOが測定された。

手軽に室内空気中のHCHOをスクリーニング測定できるFP-30型簡易測定器は、室内空気環境の保持・改善面で、その活用が望まれる。

文 献

- 1) 堀端克久：健康と居住環境. 臨床老年看護, 6(1), 65-73 (1999).
- 2) ナイチンゲール著, 尾田葉子訳：看護覚え書き－本当の看護とそうでない看護について－, 日本看護協会出版会, p.21-30 (2000).
- 3) ガステック：ハンドブック「気体環境測定」, Vol. 4, p.190 (2002).
- 4) 厚生労働省告示第204号：官報第3600号 (2003).
- 5) 厚生労働省医薬局長：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定法等について, 医薬発第828号 (2001).
- 6) 国土交通省告示1113号～1115号：平成14年 (2002). 国土交通省告示273号：274号, 平成15年 (2003).
- 7) K.G.Gupta, A.G.Ulsamer, P.W.Preuss: Formaldehyde in indoor air: sources and toxicity. *Environ Int.*, 8, 349-358 (1982).
- 8) V.J.Feron, H.P.Til, F.de Vrijer, R.A.Woutersen, F.R.Cassee, P.J.van Bladeren: Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutation Res.*, 259, 363-385 (1991).
- 9) 岸田 勝, 鈴木五男, 中園宏紀, 井澤雅子, 岡田麻里：室内ホルムアルデヒドが気管支喘息の発症・悪化に関与したと考えられた2症例, 日本小児科学会雑誌, 106(5), 680-683 (2002).
- 10) 飯田 望, 吉野 博, 天野健太郎, 角田和彦, 北條祥子, 石川 哲：シックハウスにおける居住環境の実態と健康に関する調査研究, 臨床環境医学, 11(2), 77-87 (2002).
- 11) World Health Organization: *Air quality guidelines for Europe*. WHO regional publications, European series No. 23. WHO regional office for Europe, Copenhagen, (1987).
- 12) 厚生省：快適で健康的な住宅に関する検討会議, 健康住宅関連基準策定専門部会化学物質小委員会報告書 (1997).
- 13) Y.Suzuki, N.Nakano, K.Suzuki: Portable sick house syndrome gas monitoring system based on novel colorimetric reagents for the highly selective and sensitive detection of formaldehyde. *Environ Sci Technol.*, 37, 5695-5700 (2003).
- 14) 厚生省生活衛生局長通知：生衛発1093号 (2000).
- 15) 厚生労働省：平成16年度 室内空気に関する実態調査報告書 (概要版), 平成17年3月24日 (2005).
- 16) J.Sakaguchi, S. Akabayashi: Field survey of indoor air quality in detached houses in Niigata Prefecture. *Indoor Air*, 13, 42-49 (2003).