衛生化学
EISEI KAGAKU
27 (2) 91-97 (1981)

家具中のホルムアルデヒド (第1報¹⁾)

放散ホルムアルデヒドの測定法

佐藤洋子,^{2a)} 瀬下昭子,^{2a)} 渡部 愛^{2a)}

河村太郎,^{2a)} 吉立伸一,^{2b)} 石原 訓^{2b)}

北田 稔,^{2b)} 三橋仁也^{2b)}

横浜市衛生研究所,^{2a)}

横浜市衛生局公衆衛生課^{2b)}

Formaldehyde Released from Furniture. I.¹⁾

Test Method of Formaldehyde Released in Cupboard and Chest of Drawers Made of Plywood

YOKO SATO,^{2a)} AKIKO SESHIMO,^{2a)} AI WATABE,^{2a)} TARO KAWAMURA,^{2a)}

SHINICHI YOSHITATE,^{2b)} SATOSHI ISHIHARA,^{2b)}

MINORU KITADA,^{2b)} and ZINYA MITSUHASHI^{2b)}

Yokohama City Institute of Health,^{2a)} 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku,

Yokohama and Section of Public Health, Department of Hygiene,

Yokohama City,^{2b)} 1-1, Minatomachi, Naka-ku, Yokohama

(Received September 16, 1980)

For the determination of the amount of formaldehyde released from the inside wall of cupboards and chests of drawers made of plywood, 3 test methods were studied. They were colorimetric determination of formaldehyde absorbed to paper (paper-absorption method) or water (surface-absorption method, bubbling method) used for absorbants.

The surface-absorption method, putting a Petri dish containing water in the drawer, was the most practical. In this method, the amount of formaldehyde absorbed in water per cm² of dish area for 24 hr was able to indicate the amount of formaldehyde released from the inside of furniture. By this method the amounts of formaldehyde released from 23 pieces of furnitures were determined.

Keywords—cupboard ; chest ; drawer ; plywood ; formaldehyde ; determination

緒 言

ホルムアルデヒドは古くは医療器具の消毒、殺菌等に用いられていたが、今日ではプラスチック、接着剤、衣服処理剤等の重要な原料として使われており、年間生産量²⁾はホルマリンとして、112万 ton (昭和53年度) におよんでいる。

また、近年、合板製家具が日常生活でひん繁に用いられるようになったが合板用接着剤には安価な尿素-ホルムアルデヒド系のものが多く使われている。⁴⁾ この種の接着剤は製造にあたって過剰のホルムアルデヒドを含むことが多く、このため合板製家具内部にホルムアルデヒ

ドがこもり、使用者の目や鼻を刺激し不快感をあたえることがしばしばおきている。⁵⁾ 昭和45年には東京都消費者センターが食器戸棚の悪臭は合板の接着剤由来のホルムアルデヒドであると指摘した。以来、各地の検査機関で食器戸棚、ベビータンス等のホルムアルデヒド放散量および食品、衣類への移染について調査⁶⁾ しているが、それぞれ独自の方法で測定しているため、これらのデータを同列に比較できず客観的な考察も行えない現状である。一方、ホルムアルデヒドの職場環境許容濃度は、日本⁷⁾ およびアメリカでは 2 ppm (1979)、ソ連の TLC 12 は 0.5 mg/m³ である。⁸⁾ また、アメリカでは吸入実験

による発癌性の検討⁹⁾も行われている。このようにホルムアルデヒドは意外に有害性が高いので日常生活環境中の濃度も正確に把握しておく必要がある。著者らは家具内部のホルムアルデヒドの測定法として、吸収紙法、水表面吸収法および吸収管法の三法について検討し、水表面吸収法が最も実際的であることを認めた。また、現在使用中の家具27点について水表面吸収法によりホルムアルデヒド放散量を測定したので報告する。

実験の部

試薬 1) ホルムアルデヒド吸収紙(Formaldehyde Absorption Paper, 以下 FAP と略す)——クラフト紙をメチロール化剤で処理したもの、市販名、ホルマスキ(大王加工紙工業)。本品 1g を 1 ml の精製水を用いて 40° で 1 時間振とうすると浸出液中に約 200 mg の尿素を検出した。

2) ろ紙——東洋ろ紙 No. 2。

3) 吸収液——精製水または 10% 尿素液。

4) その他の試薬——市販特級品。

器具・装置 1) 吸収皿——50, 100, 300, 1000 ml のビーカーおよび内径 15.2 cm のシャーレ。

2) 吸収管——内容量 30 ml のボールフィルター付吸収管、外径 2.5 cm, 高さ 17 cm。

3) デシケーター——中板径 24 cm のデシケーター、内容積 12.4 l および 14.6 l。

4) 流量計——微小流量計、草野科学, KG-2 型。

5) ポンプ——ロータリーコンプレッサー、日立, 15/l, 0.2 kg/cm²。

6) 分光光度計——中間式分光光電光度計, 6C 型。

7) 恒温槽——強制低温恒温槽, 平山製作所。

試料 市販の整理タンス 2 点(新品)。2 点ともホルムアルデヒド臭を僅かに感じた。家庭用品表示法による使用材料表示は下記の通りである。外観および測定部分を Fig. 1 に示した。

No. 1 整理タンス (表面材) 正面 硬質繊維質, 側面 プリント化粧板, (表面加工) 正面 アミノアルキッド樹脂塗装。

No. 2 整理タンス (正面板) ベニヤ芯。(表面材) ラワン芯, 合成木材。(側面材) ポリ板カラー塗装合板。(表面材) プリント合板。(引出しの側板) 桂, シナ, ラワン。

操作 **ホルムアルデヒドの捕集** タンスを室内に放置し、内部にホルムアルデヒドを自然に放散させ、次の方法によりホルムアルデヒドを捕集した。

1) 吸収紙法——FAP またはろ紙 1g をタンスの測定部分内にしき、一定時間放置してホルムアルデヒドを

Fig. 1. Appearance of Chests of Drawers

No. 1: color: white; drawer space: a...77 l, b,c,d...9 l, e,f...11 l.

No. 2: color: brown; drawer space: a,b,c,d,e...24 l.

Fig. 2. Diagram of Surface-absorption Method

1: Petri dish, 15.2 cm in diameter, 2: beaker, 50, 100, 300, 1000 ml, 3: absorbant.

捕集した。

2) 水表面吸収法——吸収皿に吸収液 50 ml を入れ、タンスの測定部分に置き、一定時間放置して吸収液中にホルムアルデヒドを捕集した (Fig. 2)。

3) 吸収管法 (気中濃度の測定)——捕集の概略を Fig. 3 に示した。精製水 10 ml を吸収液とし、1 l/min の速度で一定時間通気した。測定部分のみのホルムアルデヒドを捕集するために吸収管を通過した空気を再び測定部分内に戻した。同時に操作中の室温を測定した。この操作を 5 回繰り返し平均捕集量を求めた。なお、吸収液の捕集量から気中濃度への換算は次式によった。

$$\text{気中濃度 } (\mu\text{l/ml}) = W \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{22.4}{30} \cdot \frac{(273+t)}{273}$$

W: 精製水 10 ml 中の捕集量, μg 。

V: 通気量, l. t: 室温, °。

Fig. 3. Diagram of Bubbling Method

1: outlet, 2: flow meter, 3: absorbing bottle, 4: pump, 5: flow control valve, 6: returning, 7: plastic tubing, 0.8 cm in internal diameter.

測定 吸収紙法についてはホルムアルデヒドを捕集した FAP またはろ紙 1 g を細切し、精製水 100 ml を用いて 40° で 1 時間振とうし、ろ別したろ液を、また、水表面吸収法および吸収管法については得た吸収液を一定量にメスアップし試験溶液とした。試験溶液の一部をとり、衛生試験法（1973年版）衣服処理剤試験法、ホルムアルデヒドの項、アセチルアセトン法またはクロモトロブ酸法によりホルムアルデヒドを定量した。

結果および考察

吸収紙の種類と捕集量

ろ紙および FAP に捕集されたホルムアルデヒドのアセチルアセトンによる測定値はろ紙、FAP とともに 2 日で最高となり、その後の増加はなかった。FAP はろ紙より 5.4 倍高かった (Fig. 4 A)。FAP に捕集されたホル

ムアルデヒドをアセチルアセトン法およびクロモトロブ酸法で測定した結果を Fig. 4 B に示した。FAP は尿素加工紙であるためクロモトロブ酸法値はアセチルアセトン法値より 2 日で 2 倍、4 日で 4 倍、7 日で 8 倍高かった。したがって FAP を吸収紙として用いる時はクロモトロブ酸法によりホルムアルデヒドを測定する必要がある。一方、ろ紙に捕集されたホルムアルデヒドについてはアセチルアセトン法値とクロモトロブ酸法値とは等しかった。

水表面吸収法の条件の検討

1) 吸収液の種類 精製水および 10% 尿素液のホルムアルデヒド捕集量を Fig. 5 に示した。精製水についてはアセチルアセトン法値とクロモトロブ酸法値とは等しかった。一方、尿素液ではクロモトロブ酸法値はアセチルアセトン法値より 10 倍高かった。両捕集液のクロモトロブ酸法値を比較すると尿素液は精製水の約 1.5 倍高く捕集力においては優れていた。しかし、尿素液の調整、クロモトロブ酸法の呈色の煩わしさを考えると通常の家具類では吸収液として精製水を用い、アセチルアセトン法による測定で十分目的を達し得る。

2) 吸収時間、面積、液量 吸収液として精製水を用いた時の捕集量と吸収時間、面積および液量との関係を Fig. 6 に示した。ホルムアルデヒドは吸収液量に関係なく吸収時間 および 吸収液面積に 比例して 捕集された。したがって、水表面吸収法による単位水表面積 (cm²)、単位時間 (hr) 当りの捕集量はその区画内のホルムアルデヒド量の一つの指標になる。通常の家具内放

Fig. 4. Formaldehyde Absorbed to Formaldehyde Absorption Paper (FAP) and Filter Paper (FP)

A: Determined by acetyl acetone method.
Chest and drawers: No. 2, b (---▲---) and c (---●---).
B: Formaldehyde absorbed to FAP.
---●---: Determined by chromotropic acid method.
---▲---: Determined by acetyl acetone method.
---■---: Differences between the two methods.
Chest and drawer: No. 2, b.

Fig. 5. Formaldehyde absorbed in Water and Urea Solution

u : 10% urea solution. w : water.
 — : Determined by chromotropic acid method.
 : Determined by acetyl acetone method.
 Volume of absorbant : 200 ml.
 Surface of absorbant : 181 cm².
 Chest and drawers : No. 2, d (—●—), e (—▲—).

散量の指標としては水表面積 1 cm² 当り, 24時間の捕集量で表わすのが実用的である.

3) 精製水の捕集力 放散量既知の系内における精製水のホルムアルデヒド捕集力を Fig. 7 に示した. 径 9 cm の円形ろ紙に 1, 3, 5, および 10 mg/ml のホルムアルデヒド水溶液 1 ml を全面にしみ込ませ, これをデシケーター内に吊し, ふたをして恒温槽内で一定温度で 24 時間放散させた. デシケーターの底に精製水 50 ml を入れた内径 12 cm のシャーレをおき捕集材とした. 20°

では精製水は放散量 (1—10 mg) にかかわりなくその 90 % を捕集し, ろ紙中には 3—5 % が残存した (Fig. 7A). また, 水中捕集率は 20—25° で最高となり 30° で低下した (Fig. 7B). これは 30° ではデシケーター内壁に水滴が付着しておりこの水滴にホルムアルデヒドが一部捕集されたためと思われる. 一方, ろ紙中の残存率は温度が上昇する程低下した. これらの事実は合板とホルムアルデヒドを浸ませたろ紙とでは放散性が異なるであろうが, 合板家具内のホルムアルデヒドは冬より夏に放散しやすいことの一つの裏づけとなる.^{5,10)} 窪田ら¹¹⁾ の合板製箱内実験および松本ら¹²⁾ の合板を床, 壁の一部に用いた放散室内実験でも温度, 湿度が上ると水中捕集量および気中濃度が上昇すると報告している.

吸収管法の捕集量 (気中濃度)

内容積 9 l の引出し内空気を通気した時の捕集量を Table I に示した. 毎分 1 l の速度で 9 分間捕集, すなわち換気回数 1 回に相当する捕集を 5 回繰り返した後, 続いて 30 分間捕集 (換気回数 3.3 回) を 5 行い, 一旦, 引出しを取りはずし, 一晚放置した後翌日引出しを取りつけ 60 分間捕集 (換気回数 6.6 回) を 5 回繰り返した. 採取 1 回毎の捕集量は通気開始 1—2 時間迄は徐々に増加したがその後は一定となった. これは吸収水を通過した空気の循環により引出し内が加湿され放散量は増加してゆくが 2 時間後には湿度が一定し, 放散量も一定したものである. この時の気中濃度は 9 分通気で 0.12 μl/ml, 30 分および 60 分通気で 0.20 μl/ml であった. 水

Fig. 6. Variation of Amount of Formaldehyde absorbed in Water related to Exposure Time (A), Surface Area (B) and Volume of Absorbant (C)

Absorption conditions :

A : 50 ml of water, 181 cm² of surface area.

B : 50 ml of water, 24 hr exposure.

C : 40 cm² of surface area, 24 hr exposure.

Chest and drawers : No. 1, a (—●—), b (—▲—), c (—■—), d (—○—).

Fig. 7. Recovery of Formaldehyde by Surface-Absorption Method

Formaldehyde source: A.....Pieces of filter paper containing 1, 3, 5, 10 mg of formaldehyde allowed to hang in a desiccator at 20°. B.....Pieces of filter paper containing 5 mg of formaldehyde allowed to hang at 5–30°.

Absorption conditions: volume of desiccator.....12.6 l (—●—), 14.6 l (—▲—). Absorber.....50 ml of water in a Petri dish of 12 cm in diameter. Exposure time.....24 hr.

Formaldehyde absorbed in water (—●—▲—), Residual formaldehyde in filter paper (---●---▲---), absolute humidity (—○—), relative humidity (—□—).

TABLE I. Formaldehyde absorbed by Bubbling Method^{a)} (μg)

No. of repeated experiments	Bubbling time (min)		
	9	30	60
1 st	1.0	7.6	13.4
2 nd	1.0	8.1	16.2
3 rd	1.4	8.1	16.8
4 th	1.4	8.0	17.6
5 th	2.2	8.0	17.6
Mean	1.4	8.0	16.2
cv, (%)	36	2.6	10
Times of air replacement	1.0	3.3	6.6
Formaldehyde absorbed (μg/once replacement)	1.4	2.4	2.4
Concentration in air (μl/ml of drawer space)	0.12	0.20	0.20
Surface-absorption method ^{b)} (μg/cm ² · 24 hr)		2.0	

a) Drawer and drawer space: No. 1-b, 9 l. Room temperature: 18–20°; Absorbant: 10 ml of water; Bubbling speed: 1 l/min.

b) The surface-absorption method was performed immediately after the end of 5 th experiment of 60 min bubbling.

表面吸収法値と比較すると吸収管捕集直後の水表面吸収法値は $2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった。この60分値は $2.0/24 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり、吸収管法60分値 $16.2 \mu\text{g}$ は $16.2 \times 24/2.0 = 194 \text{ cm}^2$ の水表面積を用いた水表面吸収法の60分値に相当した。

一般に化学物質の気中濃度測定には吸気管法が用いられるが、家具内ホルムアルデヒドの測定においては捕集力、器具・装置の点で水表面吸収法に較べて特に優れてはいなかった。窪田ら¹¹⁾は気中濃度の測定にウイット汙過瓶を用いているが、汙過瓶を入れるスペースが必要であり測定場所が限られる。これらの点を考慮すると家具内ホルムアルデヒドの測定には区画内に湿気を与える欠点はあるが水表面吸収法が簡便で实际的である。

実具の放散量

現在使用中の家具23点（測定日：昭和55年2月）および過去3年間に横浜市内住民より悪臭の訴えのあった家具4点について、ホルムアルデヒド放散量を水表面吸収法で測定した（Table II）。用途別では特に特徴はみられなかった。購入年代別では、昭和9年購入の総桐ダンス（(1) No. 1）にはホルムアルデヒドを全く検出しなかった。しかし、昭和20年以降のものにはダンスの一部に必ずベニヤ板が使われていたためか僅かでもホルムアルデヒドを検出した。接着剤の生産量が急激に増加した昭和40年以前のもの10点（(1) No. 2–11）の平均は $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であったが、40年以後のもの12点（(1) No. 12–23）については $1.15 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、前者より10倍高い値であった。苦情家具（(2) No. 1–4）については一般に水表面吸収法値が $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 近くなると臭気を訴え、数 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ のオーダーでは更に目の痛みも訴えるようになる。ちなみに住居

TABLE II. Amount of Formaldehyde released in Cupboards and Chests of Drawers^{a)}
(Surface-absorption method)

Sample ^{b)}	Time after manufacture (years)	Formaldehyde released ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24\text{hr}$)	Complaints ^{c)}		
			Offensive smell	Sore eyes	
(1) Chests with no users' complaints.					
No. 1.	J-1	46	0.00	—	—
2.	D-1	30-40	0.01	—	—
3.	C-1	30-40	0.23	—	—
4.	J-2	20-30	0.12	—	—
5.	—3	20-30	0.10	—	—
6.	D-2	20-30	0.06	—	—
7.	—3	20-30	0.07	—	—
8.	—4	20-30	0.07	—	—
9.	B-1	20-30	0.08	—	—
10.	C-2	20-30	0.22	—	—
11.	—3	20-30	0.08	—	—
12.	J-4	10-20	0.49	—	—
13.	D-5	10-20	0.84	—	—
14.	—6	10-20	0.34	—	—
15.	—7	10-20	0.22	—	—
16.	C-4	10-20	2.08	—	—
17.	—5	10-20	0.68	—	—
18.	—6	5	0.71	—	—
19.	—7	4	1.16	—	—
20.	D-8	4	0.80	—	—
21.	—9	2	3.72	±	—
22.	C-8	2	1.92	—	—
23.	B-2	1	0.83	—	—
(2) Chests with users' complaints.					
No. 1.	C-9	a. 2 months	1.4	—	—
		b.	1.5	—	—
		c.	2.8	+	—
		d.	3.0	+	—
		e.	3.2	—	—
		f.	2.1	—	—
2.	C-10	a. 11 months	4.3	±	—
		b.	4.7	±	—
		c.	4.2	±	—
		d.	3.7	±	—
		e.	10.4	+	+
		f.	8.3	+	+
3.	B-3	a. 2 months	24.3	+++	+
		b.	36.7	+++	+
		c.	33.0	+++	+
4.	D-10	a. 1 months	65.1	+++	+
		b.	45.1	+++	+
		c.	26.8	+++	+
(3) Rooms					
House No. 1.	a.	25	0.10	—	—
	b.		0.04	—	—
	c.		0.06	—	—
House No. 2.	a.	5	0.34	—	—
	b.		0.50	—	—
	c.		0.29	—	—

a) Samples (1) and (3) were measured in February 1980 and (2) were measured from 1977 to 1980.

b) J: Chest of drawers of japanese style; D: Chest of drawers; C: Cupboard; B: Chest of drawers for babies;
a, b, c, d, e and f: Sampling drawer or sampling room.

c) Complaints of people who have used dairly the chests in their homes.

—: Negative, +: Positive, +++: Strong smell.

室内においては昭和30年代に建てた家 ((3) No. 1) で三室の平均は $0.07 \mu\text{g/g} \cdot 24 \text{ hr}$ であり, 昭和50年代に建てた家 ((3) No. 2) では三室平均 $0.37 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった. また, 苦情タンス ((2) No. 4) の置いてある部屋では $0.90 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ を検出した. なお, 当所で測定した過去数年間の室内気中濃度は $0.01\text{--}0.04 \mu\text{l/ml}$ (ppm) の範囲であった. このようにホルムアルデヒドは合板製家具の内部ばかりでなく, 最近の住宅では壁, 床材に合板を使用するため低濃度ではあるが日常生活環境中に常時存在するものと思われる.

ま と め

家具内ホルムアルデヒドの測定法として吸収紙法, 水表面吸収法および吸収管法の三法について検討し, 次の結果を得た.

吸収紙法: クロモトロブ酸法で測定されるホルムアル

デヒドは FAP はろ紙より吸収日数2日で2倍, 4日で4倍, 7日で8倍多く吸収した.

水表面吸収法: 精製水はホルムアルデヒドを液量には関係なく, 水表面積および吸収時間に比例して捕集した, したがって, 単位水表面積, 単位時間当りの水中捕集量は家具放散量の一つの指標となる.

吸収管法: 精製水 10 ml 中に 1 l/min の速度で60分間通気した時の捕集量は 194 cm^2 の水表面積の水表面吸収法の60分間捕集量と同じであった.

家具のホルムアルデヒド: 昭和40年以後購入の家具 (平均 $1.15 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$) はそれ以前購入の家具 (平均 $0.10 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$) より10倍高く放散していた. 一般に使用者は水表面吸収法値が $10 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 近くで悪臭を訴え, 数 $10 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ になると目の痛みも訴えるようになる.

引用文献および注

- 1) 瀬下昭子, 佐藤洋子, 横浜市衛研年報, **16**, 57 (1976).
- 2) Location: a) 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama (横浜市磯子区滝頭1-2-17); b) 1-1, Minatomachi, Naka-ku, Yokohama (横浜市中区港町1-1).
- 3) 化学工業日報社編, "7680の化学商品," 55年版, 化学工業日報社, 東京, 1980, p. 326.
- 4) 今城三郎, "接着便覧," 第10版, 高分子刊行会, 京都, 1976, pp. 7-10. 尿素ホルムアルデヒド系接着剤は接着剤全生産量のおよそ60%を占めている.
- 5) 国民生活調査会編, "消費生活相談事例集," 国民生活センター監修, 第一法規出版, 東京, 1972, p. 1727.
- 6) a) 深澤喜延, 望月恵美子, 久保田寿々代, 山梨公衛研年報, **20**, 48 (1976); b) 東京都消費者センター編, 試買テストシリーズ, 合板および合板製家具 (食器戸棚およびベビータンス), 東京, 1979.
- 7) 日本産業衛生学会編, 産業医学, **21**, 486 (1979).
- 8) ユ・ア・クロトフ編, "大気および水中の有害物質の許容濃度," 第2版, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1979.; TLC 12: 在職期間中毎日8時間呼吸した場合, 作業中または離職後病気になったり健康を害することがない濃度.
- 9) C & E News, **57**, 7 (1979).
- 10) 佐藤洋子, 瀬下昭子, 渡部 愛, 河村太郎, 吉立伸一, 石原 訓, 北田 稔, 三橋仁也, 衛生化学投稿中.
- 11) 窪田 実, 平田三郎, 高橋弘行, 北林産試月報, **2月号** (1978).
- 12) 松本庸夫, 林試研報, **262**, 41 (1974).