

平成14年度農林水産省補助事業
木材加工・利用技術開発促進事業

平成14年度 農林水産省補助事業

木材加工・利用技術開発促進事業

付加価値向上事業

化学物質汚染防止検討事業報告書

平成15年3月

財団法人日本住宅・木材技術センター

平成13年度 農林水産省補助事業、木材加工・利用技術開発促進事業
付加価値向上事業「化学物質汚染防止検討事業」報告書

目 次

I. 事業概要	1
1. はじめに	1
2. 事業目的	2
3. 実施概要	4
II. 実施内容	5
小型チャンバー法による木材・木質材料から放散する VOC類の測定	5
1. 目的	5
2. 実験	5
2.1 供試接着剤	5
2.2 測定方法	5
2.2.1 試料空気捕集システム	5
2.2.2 試験体	7
2.2.3 試験条件	8
2.2.4 試料空気の捕集時期	8
2.2.5 分析方法	9
3. 結果及び考察	11
3.1 カルボニル化合物の放散	11
3.1.1 床根太モデルからの放散	11
3.1.2 接着剤単体からの放散	12
3.1.3 床根太組モデルと接着剤単体における放散特性の違い	13
3.2 VOC類の放散	13
3.2.1 床根太モデルからの放散	13
3.2.2 接着剤単体からの放散	14
3.2.3 床根太モデルと接着剤単体における放散特性の違い	15

1. 事業概要

1. はじめに

近年、居住空間内に含まれる化学物質による健康被害等が問題となっており、いわゆるシックハウス（室内空気汚染）問題として、その解決のための検討が国土交通省、厚生労働省等で実施されている。このうち、木質建材との関係では合板やパーティクルボード等の接着剤から放散されるホルムアルデヒドについて、平成9年（1997年）6月に厚生労働省（旧厚生省）から室内濃度指針値（30分平均値で気中濃度が 0.1 mg/m^3 （0.08ppm））が公表され、これに対応して日本農林規格の改正が実施され、低ホルムアルデヒドの集成材、合板、パーティクルボード、フローリング等の木質建材が市販されている。その後、平成12年（2000年）6月のシックハウス問題に関する検討会の中間報告で、トルエン（ $260\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.070ppm））、キシレン（ $870\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.20ppm））、パラジクロロベンゼン（ $240\text{ }\mu\text{g/m}^3$ （0.040ppm））の室内濃度指針値が策定された。この他にもエチルベンゼン、スチレン、クロルピリホス、フタル酸ジ-n-ブチルなどの個別の化学物質に関する濃度指針値の策定とともに総揮発性有機化合物（TVOC）の暫定目標値の策定作業が進められている。また、国土交通省では室内汚染対策として平成14年（2002年）7月に建築基準法が改正され、ホルムアルデヒドの使用規制及びクロルピリホスの使用禁止措置が平成15年7月1日から施行されることとなった。さらに、文部科学省では「学校環境衛生基準」を平成14年（2002年）に改訂し、ホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物（トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン）について定期的な検査を行うことを明示した。このような状況の下、住宅メーカーや建材メーカーでは非ホルムアルデヒド系接着剤を使用した材料の製造・使用や、24時間換気システムの設置などさまざまな対応を行っている。一方、経済産業省では、これらの化学物質の濃度を計測するために平成15年（2003年）1月にJIS A 1901において内容量20Lから1000Lの小型チャンバー法による測定法を制定した。

このような状況の下に、木材や木質建材自身から放出される揮発性有機化合物の種類や放散量を確認することや、木材や木質建材が建物内装に使用された場合に施工に用いられる塗料や接着剤から放散される揮発性有機化合物の種類や放散量を明らかにすることが必要である。このことにより、木材や木質建材を建物内装材として用いた場合の屋内空気汚染の程度の把握と汚染防止手段の検討を行うことは、木材や木質建材の環境に対する影響を評価するためには極めて重要な課題と考えられる。

2. 事業目的

近年、シックハウスとして建物屋内の空気が揮発性有機化合物で汚染され、居住者の健康被害に影響を及ぼしているとして問題となっている。これらの化学物質にはホルムアルデヒドの他に接着剤や塗料に含まれるトルエン、キシレンなどの有機溶剤も含まれており、塗装木質建材や木質建材を施工した場合にこれらの揮発性有機化合物が放散される可能性が高いと考えられる。また、木材自身にはテルペン類のような揮発性有機化合物が含まれており、総揮発性有機化合物（TVOC）として空気中に含まれる化学物質を規制対象とする場合には、木材のような天然資源材料が不利な状況になる恐れがある。木材自身から放散される揮発性有機化合物の種類などについては、これまでも研究が行われており多くの研究報告があるが、屋内の空気汚染の観点からの検討はこれまでほとんど行われていない。

木材や木質建材を建物内装材に用いた場合に、木質建材自身からの化学物質の放散だけでなく接着剤を用いて施工した場合や塗装木質建材からの化学物質の放散により屋内空気をどの程度汚染するのか、汚染を防止するためにはどのような手段があるのか等を検討すること目的として本事業を実施することとした。

上記の目的を達成するために、本年度は、床部位を想定し、木材や木質建材を接着剤を用いて施工した場合並びに塗装床板を用いた場合に放散される揮発性有機化合物の種類や放散量をISOやJIS原案に規定されている測定方法で確認することとした。

本事業を実施するために、学識経験者、関連業界などによる下記委員会を設置し、事業計画及び成果の検討を行った。

2. 1 化学物質汚染防止検討委員会（敬称略、順不同）

委員長	吉田 彌明	静岡大学農学部森林資源科学科教授
委員	田辺 新一	早稲田大学理工学部建築学科教授
委員	本橋 健司	独立行政法人建築研究所材料研究グループ上席研究員
委員	井上 明生	独立行政法人森林総合研究所複合材料研究領域 積層接着研究室、室長
委員	大平 辰朗	独立行政法人森林総合研究所樹木化学研究領域 樹木抽出成分研究室、主任研究官
委員	佐治 一良	日本接着剤工業会 建設用接着剤協議会会長 (アイカ工業株式会社)
委員	井上 雅雄	コニシ株式会社ボンド事業本部技術部マネージャー
委員	西村 幸男	(社)日本塗料工業会専務理事
委員	松本 庸夫	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
委員	川村 二郎	(財)日本住宅・木材技術センター客員研究員
事務局	西村 勝美	(財)日本住宅・木材技術センター研究開発部長

事務局 山田 誠 (財)日本住宅・木材技術センター研究開発部部長代理
 事務局 杉山 慎吾 (財)日本住宅・木材技術センター研究開発部技術主任

2. 2 接着剤分科会

主査	吉田 彌明	前	掲
委員	田辺 新一	前	掲
委員	井上 明生	前	掲
委員	大平 辰朗	前	掲
委員	佐治 一良	前	掲
委員	井上 雅雄	前	掲
委員	松本 庸夫	前	掲
事務局	山田 誠	前	掲
事務局	杉山 慎吾	前	掲

2. 3 塗料分科会

主査	吉田 彌明	前	掲
委員	田辺 新一	前	掲
委員	大平 辰朗	前	掲
委員	川村 二郎	前	掲
委員	西村 幸男	前	掲
事務局	山田 誠	前	掲
事務局	杉山 慎吾	前	掲

3. 実施概要

本年度の事業では、木材や木質材料を床材として接着剤を用いて施工した場合を想定して施工直後から時間経過に伴う揮発性有機化合物及びアルデヒド類の発散を測定することとした。

試験用試料として厚さ12mmの合板に枠組壁工法用枠材（204材：SPF）を接着剤によって張り付けたものを用いた。接着剤として4種類（水性アクリル樹脂系マスティック形接着剤、水性アクリル・スチレン共重合エマルジョン形接着剤、1液湿気硬化形接着剤、溶剤形合成ゴム系マスティック形接着剤）を選定した。

試験方法はJIS A 1901-2003（建築材料の揮発性有機化合物（VOC）、ホルムアルデヒド及びカルボニル化合物放散量測定方法—小型チャンバー法）で測定した。ステンレススモールチャンバーを用いて揮発性有機化合物類やアルデヒド類を捕集し、アルデヒド類は高速液体クロマトグラフ、揮発性有機化合物類はGC/MAS（ガスクロマトグラフ—質量分析計）を用いて測定を行った。

その結果、床用現場接着剤を用いた試験体からのカルボニル化合物では、合板由来のホルムアルデヒドが検出されたが、1週間後には検出限界以下程度まで減少し、接着剤からの放散は認められなかった。VOC類では、ゴム系接着剤からトルエン、キシレンなどが検出されたが、それ以外の接着剤からは木質材料からのテルペン類の他に樹脂成分の違いにより放散種が異なるがスチレン、ベンゼン、エタノール等の有機溶剤が検出された。複合フローリングからのカルボニル化合物はホルムアルデヒドの放散は低い数値であったが、アセトアルデヒドは指針値を超える数値も検出された。VOC類では酢酸ブチルの他にスチレン、キシレン、トルエン等も検出された。TVOCの放散は10ヶ月経過時点で、 $150\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 以下まで減少した。

キーワード

揮発性有機化合物（VOC）、カルボニル化合物、シックハウス症候群、ステンレス製スモールチャンバー、液体クロマト、GC/MAS、木材、木質材料、床用接着剤、複合フローリング、床部材

平成14年度付加価値向上事業「化学物質汚染防止検討事業」報告書

II. 小型チャンバー法による床根太用接着剤からのVOC放散試験

1. 目的

近年、建物屋内の空気が揮発性有機化合物で汚染され、居住者の健康被害に影響を及ぼしているとしていわゆるシックハウスとして問題となっており、厚生労働省では表-1に示す13物質の濃度指針値及び総揮発性有機化合物（TVOC）の暫定目標値を設けている。居住環境の中には木質建材が使用されることが多いが、揮発性有機化合物は、木質建材を施工した場合に木質建材自体からと使用される塗料や接着剤からも放散されると思われる。

住宅の建設に当たっては、床鳴り防止や床剛性の向上のために使用されている現場接着剤がある。床用現場接着剤は、本来枠組壁工法の床下張り用として住宅金融公庫工事共通仕様書の中で認められた施工方法であるが、その後在来軸組工法や木質系プレハブ工法にも用いられるようになってきた。本事業では床根太用接着剤をとりあげ、ホルムアルデヒドを含むVOCの長期間にわたる放散挙動を明らかにすることを目的とし、床根太組モデル試験体を作成し、小型放散試験チャンバー（20L）を用いて放散試験を行った。

2. 実験

2.1 供試接着剤

供試接着剤として水性アクリル樹脂系マスチック型接着剤（記号：AEM）、水性アクリル・スチレン共重合エマルジョン型接着剤（記号：AS）、1液湿気硬化型ポリウレタン系接着剤（記号：PU）、溶剤形合成ゴム（スチレンブタジエンゴム）系マスチック型接着剤（記号：SBR）の4種を使用した。各接着剤の成分及び含有量を表2-1に示す。

2.2 測定方法

2.2.1 試料空気捕集システム

(1) 放散試験用チャンバー

ASTM規格及びECA規格に準拠したADPACシステム（ADTEC社製）を使用した。ADPACシステムはステンレス（SUS304）製の20L容円筒形タンク（チャンバー）とエアークントロールユニット、及び試料空気の捕集のための外付けサンプリングポンプで構成されている。

図2-1にアドパックシステムの模式図を、図2-2にその写真を示す。流入空気はシリカゲルを通過して除湿され、空気清浄機によって清浄化された空気はエアークントロールユニットに送り込まれる。エアークントロールユニット内で2系統に分かれ、一方は何も通さないドライな空気、一方は蒸留水の入ったバブリングタンク

クに取り込まれ、加湿されたウェットな空気となる。それぞれの空気はミキシングタンクに送り込まれ、ここで一定の水分を持った空気に調整される。ミキシングタンク内の空気は温湿度計（THERMO RECORDER RS-11、タバイエスベック）によって温湿度を確認する。この時、温度は恒温器、湿度はエアーコントロールユニットに備え付けの流量計で微調整を行う。調湿された空気は20Lチャンバー内に送り込まれ、エアーコントロールユニット内に装備された換気用ポンプで空気をパージし、一定温湿度条件の空気チャンバー内が換気される。

(2) シールボックス

シールボックス（ステンレス製、図2-3）は測定する表面のみが暴露されるようにした試験体保持装置である。試験体をテフロンパッキン付のシールボックス内に固定し、放散面以外の5面からの放散を完全に防ぎ、シールボックスごとチャンバー内に設置する。シールボックスを用いることにより試料の表面積を試料負荷率に合わせて一定にすることができる。1つのシールボックスを用いた場合、試料負荷率は $1.1\text{m}^2/\text{m}^3$ である。

(3) 空気清浄機

バックグラウンドの影響を防ぐため、室内空気清浄機（ADclean、(株)新菱エコビジネス、図2-4）を用いた。

(4) シリカゲル

空気清浄機の前段に設置し、室内の空気を空気清浄機に取り込む際の除湿に使用した。

(5) 温湿度計

チャンバー内の温度、湿度の確認のために用いた。センサーはミキシングタンク内に取り付け、ミキシングタンク内部の空気を温湿度計（THERMO RECORDER RS-11、タバイエスベック）によって測定した。温湿度計は測定終了後、パソコン（使用ソフト：THERMO RECORDER for Windows Ver.4.001）によってデータを取り込み、換気時及びサンプリング時の温湿度をモニターした。

(6) 配管

空気清浄機からチャンバー入り口までの配管はすべてテフロンチューブを用いた。チャンバー出口から吸着管まではステンレスパイプで接続した。吸着管の排気側からサンプリング用ポンプまではシリコンチューブを用いた。それぞれの継手にはステンレス製又は真鍮の配管継手（スエジロック型）を用いた。

(7) 高温乾燥機

使用するチャンバー及びシールボックス、ステンレスパイプは吸着した汚染物質の除去を行うため高温乾燥機によって260℃で加熱した。加熱浄化する前に水で洗浄することにより、吸着した汚染物を除去し、加熱時に起こる汚染物の焦げ付きを防いだ。

(8) 恒温機

チャンバー、ミキシングタンクの温度を恒温機内に設置することで制御した。

(9) 吸着管

1) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) シリカゲルカートリッジ (short type、Waters社製)

カルボニル化合物の捕集に用いた。カートリッジには2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) でコーティングされた高純度シリカゲルが充填されており、カルボニル化合物類をDNPH誘導体化して捕集するものである。

2) TenaxTA (SUPELCO社製)

VOC類の捕集に用いた。TenaxTAの吸着管にはガラス製とステンレス製のものがあり、実験の用途に応じて使い分けをする必要があるが、本実験では影響が認められないため、ガラス製とステンレス製の両方を用いた。TenaxTAは2,6-Diphenyl oxide構造の非多孔性耐熱性樹脂であり、最高使用温度は350℃である。表面積は18~35m²/g程度であり、揮発性物質や半揮発性物質の捕集に用いられる。水やアルコールに対して親和性が小さく空気中でも影響を受けにくい吸着剤である。ただし、低沸点のVOCは捕集できない。

2.2.2 試験体

(1) 床根太組モデル試験体

床基材として167mm×167mm×12mm厚、JAS規格のFc0合板、及び根太材としてSPF20 4材を長さ167mm、幅35mm、厚さ10mmに裁断したものを使用した。これらの材を20℃、65%RHで1週間以上養生し、図2-5に示すような1試験体に2枚の根太材を持った試験体を作成した。接着剤は根太材に塗布し、実際の床用接着剤の塗布量から根太材1枚にビード状に7g (床面あたり500g/m²) 塗布した。また、床下地材由来のVOC放散の影響が考えられるため、床基材に2枚の根太材をタッカーで固定した試験体を作製し、コントロールとした。作製した試験体は1週間成り行きにて養生し、放散試験に供した。試験体は1条件につき2体及びコントロール1体の計3体とした。

(2) ガラス板を基材とした試験体

接着剤単体からの放散をみるため、基材にVOC放散の懸念がないガラス板を用いた。

図2-6に示すような165mm×165mm×2.5mm厚のガラス板の中央に面積80cm²（100mm×80mm）となるよう接着剤を2.4g（300g/m²）塗布し、試験体とした。試験体は接着剤塗布後1週間成り行きにて養生し、放散試験に供した。試験体は1条件につき2体とした。試験体の支持にはシールボックスを用いた。

2.2.3 試験条件

試料負荷率に関しては床根太組モデル試験体は1.1m²/m³で行い、ガラス板を基材とした試験体は放散が過度になると考えられるため、ドイツの床用接着剤等のラベリング規格であるGEV-EMICODE（Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe）の試験法で使用されている0.4m²/m³で行った。その他の条件についてはASTM規格に準拠した。試験条件を表2-2に示す。試験に先立ち20Lチャンバーとシールボックスの水洗を行い、高温乾燥機で260℃まで加熱し、クリーニングを行った。クリーニング後チャンバーの運転を開始し、約30分後温湿度が安定したことを確認し、24時間換気を行った後、試料空気のサンプリングを行いバックグラウンドとした。その後直ちにシールボックスに取り付けた試験体を設置し（図2-3）、15時間以上にわたりチャンバー内の温湿度、換気回数が安定するまで換気した。本実験では、試験体設置後24時間後にサンプリングを行った。

測定用捕集管は、カルボニル化合物の捕集にはDNPHシリカゲルカートリッジ、VOC類の捕集にはTenaxTAを用いた。特に、最適流量が0.1mL/minのTenaxTAはサンプリング時の換気回数を0.5回/hrに維持するために、サンプリング用ポンプで0.1mL/minを捕集し、残りの流量（0.067mL/min）を換気用ポンプでパージした。サンプリング条件を表2-3に示す。捕集後、それぞれの吸着管は冷蔵保存した。DNPHシリカゲルカートリッジは光を透過しない専用の保存袋に入れて保存した。

分析はDNPHシリカゲルカートリッジでは2週間以内、TenaxTAでは1ヶ月以内にそれぞれ高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、ガスクロマトグラフィー/質量分析計（GC/MS）によって分析した。DNPHシリカゲルカートリッジはHPLC、TenaxTAは加熱脱着-GC/MSにより分析した。

2.2.4 試料空気の捕集時期

試料空気の捕集は試験体設置後24時間経過後に行った。これを1日目（初期放散）とし、以後床根太組モデル試験体は1週間、1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月経過後、さらにSBR試験体については10ヵ月半経過後にも行った。ガラス板基材試験体については1週間、1ヶ月、3ヶ月経過後にそれぞれチャンバーに設置し捕集を行った。試験体は捕集時以外は温度20℃、換気回数0.5～0.65回/minの条件にて保管し、試料空気の捕集時にチャンバー内に設置し、前項と同じくチャンバー内条件の安定後試験体を設置し、24時間経過後の試料空気から捕集を行った。保管時は活性炭を通した室内空気です換気した。

2.2.5 分析

(1) カルボニル化合物

カルボニル化合物の分析には高速液体クロマトグラフ（HPLC：LC-10Avpシリーズ、島津製作所製）を用いた。捕集済みのDNPHシリカゲルカートリッジにアセトニトリル3mLを注入して溶出を行い、全量が5mLになるようにアセトニトリルで希釈を行い、試料溶液とした。調製された試料溶液は表2-4の条件で分析を行った。カルボニル化合物の定量にはアルデヒド・ケトンDNPH誘導体13成分混合試料（ジーエルサイエンス社製、15 μ g/mL）を100倍希釈した溶液（0.15 μ g/mL）を標準溶液として用い、リテンションタイム及び面積の比較により行った。また、DNPHシリカゲルカートリッジのブランク測定はロットナンバーごとにそれぞれ、捕集済のものと同じ方法で行った。

HPLCの分析結果は以下の式によって算出した。

$$C_{NS} = A_{NS} / A_{Std} \times C_{Std}$$

$$C_{NB} = A_{NB} / A_{Std} \times C_{Std}$$

C_{NS} ：サンプル溶液中の分析対象物の濃度 [μ g/mL]

C_{NB} ：バックグラウンド溶液中の分析対象物の濃度 [μ g/mL]

A_{NS} ：サンプル溶液中の分析対象物のAREA

A_{NB} ：バックグラウンド溶液中の分析対象物のAREA

A_{Std} ：標準溶液の分析対象物のAREA

C_{Std} ：分析対象のカルボニル化合物に換算した標準物質の濃度 [μ g/mL]

上の式からサンプル溶液中の重量を次式により求めた。

$$W_{NS} = (C_{NS} - C_{NB}) \times L_s$$

W_{NS} ：サンプル溶液中の分析対象物の重量 [μ g]

L_s ：溶出液量 [mL]

以上の結果から気中濃度を次式により求めた。

$$C = W_{NS} / V_s$$

C ：気中濃度 [μ g/L = mg/m³]

V_s ：サンプリング空气体積 [L]

また、単位時間・単位面積あたりの放散量である放散速度は次式により算出した。

$$EF = C \times n \times V / S \times 1000$$

EF：放散速度 [μ g/m²h]

n : 換気回数 [h⁻¹]
V : チャンバー容積 [m³]
S : 試験体表面積 [m²]

(2) VOC類

TenaxTAに捕集した物質をガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS : GCMS-QP5050 A、島津製作所製) に供するため、加熱脱着試料濃縮装置 (TD-1、島津製作所製) を用いた。-20℃でコールドトラップさせ、加熱温度290℃で10分間脱着を行い、GC/MSに導入して表2-5の条件で分析を行った。検出された物質はJapanese Indoor Air Standards Mix (スペルコ社製) 52成分標準物質のマススペクトル及びリテンションタイムの比較により定量を行った。未同定の物質はトルエン重量に換算した。

GC/MSの分析結果は以下の式によって算出した。

$$W_s = A_s / A_{Std} \times W_{Std}$$

$$W_b = A_b / A_{Std} \times W_{Std}$$

W_s : サンプル中の対象物の重量 [ng]
W_b : バックグラウンド中の対象物の重量 [ng]
A_s : サンプル中の対象物のAREA
A_b : バックグラウンド中の対象物のAREA
A_{Std} : 標準物質の対象物のAREA
W_{Std} : 分析対象の標準物質の重量 [ng]

また、未同定の物質をトルエン重量に換算するには次式を用いた。

$$W_{To} = A_s / A_{Std, To} \times W_{Std, To}$$

W_{To} : トルエン換算重量 [ng]
A_{Std, To} : 標準物質のトルエンのAREA
W_{Std, To} : 標準物質のトルエンの重量 [ng]

以上の結果から気中濃度を次式により求めた。

$$C = (W_s - W_b) / V_s / 1000$$

$$C' = (W_{To} - W_b) / V_s / 1000$$

C, C' : 気中濃度 [μg/L = mg/m³]
V_s : サンプリング空気体積 [L]

放散速度の算出には前述のカルボニル化合物と同様の式を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 カルボニル化合物の放散

3.1.1 床根太組モデルからの放散

床根太組モデル試験体から放散されたカルボニル化合物に関して、接着剤別に3ヶ月経過時までの放散種及び放散量を図3. 1-1～図3. 1-4、定量した13物質の総量を図3. 1-5に示す。

コントロールからはホルムアルデヒド (Formaldehyde)、アセトアルデヒド (Acetaldehyde)、アセトン (Acetone)、プロピオアルデヒド (Propionaldehyde)、2-ブタンオン (2-Butanone) の5種の放散が見られたが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの3種に関しては多少の増減はあるものの、6ヶ月間通して一定レベルの放散であることから、合板及び根太材由来の放散物質が長期間に渡り放散し続けていると推定される。放散量に関しては、Fc0合板を使用したこともあり、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは10～15 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 程度、他は10 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下となり、比較的低いレベルであった。

水性アクリルエマルジョン系接着剤 (AEM) を用いた床組では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンで6ヶ月間一定レベルの放散がみられた。ホルムアルデヒド、アセトンについては3ヵ月後からはコントロールの放散量と同程度であることから、接着剤由来の放散は1ヶ月までと考えられるが、アセトアルデヒドについては6ヶ月経過後に再度放散が検出された (図3. 1-6)。水性アクリル・スチレン共縮合エマルジョン型接着剤 (AS) では、24時間後にアセトンの放散が多く見られた。1週間後以降は減少し、その後は同程度で推移したが、放散量は5 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 程度であった。その他の放散種として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、2-ブタンオン、ベンズアルデヒドが見られたが、いずれも10 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下と低い値であった (図3. 1-7)。ポリウレタン系接着剤 (PU) 床組では、ホルムアルデヒドとアセトンでわずかの放散がみられた (図3. 1-8)。溶剤形ゴム系 (SBR) 床組では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの放散が見られた。PU同様、アセトンの24時間～3ヶ月以外はコントロールと放散量が同程度のため、合板及び根太材由来の放散と考えられる (図3. 1-9)。コントロールのカルボニル化合物の放散推移を図3. 1-10に示す。

接着剤由来の放散については、アセトンがすべての接着剤において認められ、その放散時期は1ヶ月～3ヶ月までであることが認められた。厚生労働省から指針値が提示されているホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに関しては、接着剤由来の放散は少ないことが推定される。

定量した13物質の総量は、水性アクリル系床組で初期放散量が多い傾向がみられ、その後1週間後にかけて減衰傾向が認められた。6ヵ月後には全ての試験体でコントロール値以下となり、接着剤由来の放散はほぼ見られなくなった。このことから、接着剤由来のカルボニル化合物の放散は6ヶ月までに減衰し、以降は微量な放散で推

移すると推定される (図3. 1-5)。

3.1.2 接着剤単体からの放散

ガラス板を基材とした試験体から放散されたカルボニル化合物について、放散種及び放散量を図3. 1-11~図3. 1-14、定量した13物質の総量を図3. 1-15に示す。

水性アクリルエマルジョン系 (AEM) において初期段階の1週間目に2-ブタノンのやや大きい放散が見られたが、1ヵ月後には大幅に減少した。アセトアルデヒドは $6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下の放散量で3ヶ月後も $2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度検出され、アセトンは1ヵ月後には検出限界以下となった。他にホルムアルデヒドの放散が見られたが、放散量は微量であった (図3. 1-11)。水性アクリルエマルジョン系接着剤 (AS) では、初期段階では2-ブタノンが他の放散種より多く $13 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度検出されたが、1ヵ月後には $2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下となった。また、ホルムアルデヒドは初期段階では放散は認められず、1ヵ月後に約 $15 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度まで増加した。他に、アセトアルデヒド、アセトン、クロトアルデヒドについて少量の放散が認められた (図3. 1-12)。ポリウレタン系 (PU) では、初期放散ではプロピオアルデヒドの占める割合が多いが、1週間後から検出されなくなった。1ヵ月後には新たに2-ブタノンの放散が認められた。他にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、クロトアルデヒドの微量な放散が認められた (図3. 1-13)。溶剤形ゴム系 (SBR) では、初期放散でホルムアルデヒド、2-ブタノンの顕著な放散が見られた。ホルムアルデヒドは1週間で $2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下まで減少し、2-ブタノンは1ヵ月後に検出されなくなった。他にはアセトアルデヒド、アセトンの放散が見られたが、放散量は $3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と微量であった (図3. 1-14)。

すべての接着剤においてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、2-ブタノンの放散が共通して見られた。ガラス板を用いた接着剤単体では長期にわたって恒常的に放散する放散種がほとんどなく、単発的に放散する傾向が認められた。また、物質ごとに放散時期が違うことから、放散種によって放散時期に違いがあることが考えられるが、同じ放散種でも接着剤によって放散時期が異なることもあり、更なる検討が必要と思われる。

13物質総量においては、初期放散でゴム系接着剤であるSBRが最も多かった。1ヵ月後に放散量が増加する接着剤もあったが、3ヵ月後にはすべての接着剤で減少傾向がみられ、放散量も微量になった。このことから、接着剤単体からの放散は、3ヶ月程度でほぼ消失する傾向にあると考えられる。また、溶剤形のSBRは初期の放散は大きいですが、時間の経過による減少傾向が最も早く、1ヵ月後では他の接着剤より低い放散レベルであった (図3. 1-15)。

3.1.3 床根太組モデルと接着剤単体における放散特性の違い

床根太組モデルと接着剤単体を比較すると、接着剤単体では長期にわたって恒常的に放散する放散種がほとんどなかったことから、カルボニル化合物は合板内部に拡散し、徐々に放散することが考えられる。そのため合板に塗布した場合、放散時期が長くなることが推測される。

3.2 VOC類の放散

3.2.1 床根太組モデルからの放散

床根太組モデル試験体から放散されたVOC類に関して、定量した物質のうち厚生労働省ガイドラインに提示されている8物質、及び提示が検討されているノナナル(Nonanal)の計9物質について、接着剤別に放散種及び放散量を図3.2-1～図3.2-4、TVOC値を図3.2-5～図3.2-8に示す。

コントロールからは図3.2-9に示すようにトルエン、エチルベンゼン、オルト/メタ/パラキシレン、スチレンの顕著な放散が見られ、トルエンは1週間後より放散し始め、3ヵ月後にピークを迎え、その後大幅に減少した。エチルベンゼン、オルト/メタ/パラキシレンは1週間後のみ放散が多く見られた。スチレンは3ヵ月後まで放散量が増加し、その後減衰傾向にあった。パラジクロロベンゼン、ノナナル、テトラデカンに関しては放散はみられたものの、放散量はごく微量であった。

水性アクリルエマルジョン系接着剤(AEM)を用いた床組では、トルエンが3ヵ月後に、スチレンが1ヵ月後に多く見られた。その他の放散種はごく微量の放散であった。コントロールとの放散量と比較するとコントロールの値以下であったので、接着剤単体からはほとんど放散がなかったと思われる(図3.2-1)。水性アクリルスチレンエマルジョン形接着剤(AS)ではトルエンが1ヵ月後に多く見られ、その後減衰した。またスチレンは $10\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下程度で、スチレンモノマーによる影響が多少認められた。コントロールの放散量を顕著に上回ったのは1ヵ月後のトルエンのみであった(図3.2-2)。ポリウレタン系接着剤(PU)床組では、スチレンの放散が大きく、1ヵ月後まで増加しその後減衰した。またトルエンは3ヵ月後のみやや多い放散が見られた。1ヵ月後のスチレンはコントロールの放散量を上回っているため、接着剤由来の放散であると考えられる(図3.2-3)。溶剤形ゴム系接着剤(SBR)床組は他の3種と比べ、数倍から数十倍の非常に多量の放散が見られた。特に溶剤由来と考えられるトルエン、エチルベンゼン、オルト/メタ/パラキシレンで多量の放散を示し、1ヵ月後に放散量が飛躍的に増加し、 $350\sim 550\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ と非常に高い値を示した。3ヵ月後以降は減衰傾向にあり、10ヵ月半後には放散はほぼ認められなくなった。これらの放散種はコントロールの放散量をはるかに上回っていたため、接着剤由来の放散であることが明らかである。また、トルエン及びエチルベンゼンについては6ヵ月後にも大幅な放散量の増加を示したが、この原因は不明である(図3.2-4)。

TVOC値では、水性アクリル系床組(AEM)及びポリウレタン系床組(PU)においてはPUの3ヵ月後で増加傾向が認められたものの、6ヵ月後ではすべての接着剤で減衰傾向を示し、コントロール以下となった(図3. 2-5~図3. 2-8)。溶剤形ゴム系床組(SBR)では、他の3種より放散が多く、1ヵ月後に大幅に増加し、 $4000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ を超える値となった。6ヵ月後でも大幅に増加したが、この原因は不明である。しかし、10ヵ月半後には放散はほぼゼロにまで減衰した(図3. 2-10、図3. 2-11)。

以上より、床根太組モデルでは、3ヶ月程度の持続した放散があり、1ヶ月~3ヶ月で放散量が増加すると考えられる。また、溶剤形では溶剤由来のトルエン、エチルベンゼン、オルト/メタ/パラ-キシレン、水性アクリル系及びポリウレタン系ではトルエン、スチレンの放散が多くを占めていることが明らかになった。

3.2.2 接着剤単体からの放散

ガラス板を基材とした試験体から放散されたVOC類に関して、接着剤別に放散種及び放散量を図3. 2-12~図3. 2-15、TVOC値を図3. 2-16に示す。

水性アクリルエマルジョン系接着剤(AEM)では、放散はほとんど見られなかった(図3. 2-12)。水性アクリルエマルジョン・スチレン系接着剤(AS)ではスチレンの大きい放散が見られ、1週間後に $100 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度の値を示し、その後減衰した。その他にはトルエンの放散が見られたが、1週間後に見られなくなった(図3. 2-13)。ポリウレタン系接着剤(PU)ではスチレンの $80 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度の放散が3ヵ月後で見られたが、他の放散種については放散はほとんど見られなかった(図3. 2-14)。溶剤形ゴム系(SBR)では、床根太組モデルと同様にトルエン、エチルベンゼン、メタ/パラ/オルト-キシレンの大きい放散が認められ、その放散量は $30\sim 80 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であった。その他にスチレンの放散が $10 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度認められた。トルエンの放散時期は24時間後のみ、エチルベンゼン、メタ/パラ/オルト-キシレンは24時間後及び1週間後であり、床根太組モデルと比較して放散の減衰が早いことが認められた(図3. 2-15)。

TVOC値は、水性アクリル系ではAEM、ASとも24時間後の初期放散から放散量は少なく、試験期間の3ヶ月を通して低い値であった。ポリウレタン系(PU)が1週間後に大幅に増加し、 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度となったが、その後は減衰し、低い値で推移した。溶剤形ゴム系(SBR)では初期放散量が多いものの、1週間で減衰し、その後は低い値で推移した(図3. 2-16)。床根太組モデルと比較すると、PUの1週間後で特異的な動きが見られたが、全体として同程度の放散量かそれ以下であった。

以上より、接着剤単体では放散量の減衰が早く、接着剤や放散種にもよるが3ヶ月で放散量は問題のないレベルにまで減衰することがわかった。

3.2.3 床根太組モデルと接着剤単体における放散特性の違い

床根太用接着剤からの主な放散種は床根太組モデル、接着剤単体ともトルエン、エチルベンゼン、オルト／メタ／パラ－キシレン、スチレンであった。床根太組モデルでは1ヶ月～3ヶ月で放散量が増加し、放散の持続性があり、接着剤単体からは、接着剤によりトルエンやキシレンが放散されても比較的早い時期に減衰する傾向が見られた。これらの原因として、放散種が合板内部に拡散し、放散することにより、放散のタイムラグが生じたためと考えられる。また、溶剤等は接着剤が硬化するまでに多く放散することが考えられるため、接着剤単体からの放散は養生期間である1週間で多くの物質が放散したことも原因の一つとして考えられる。

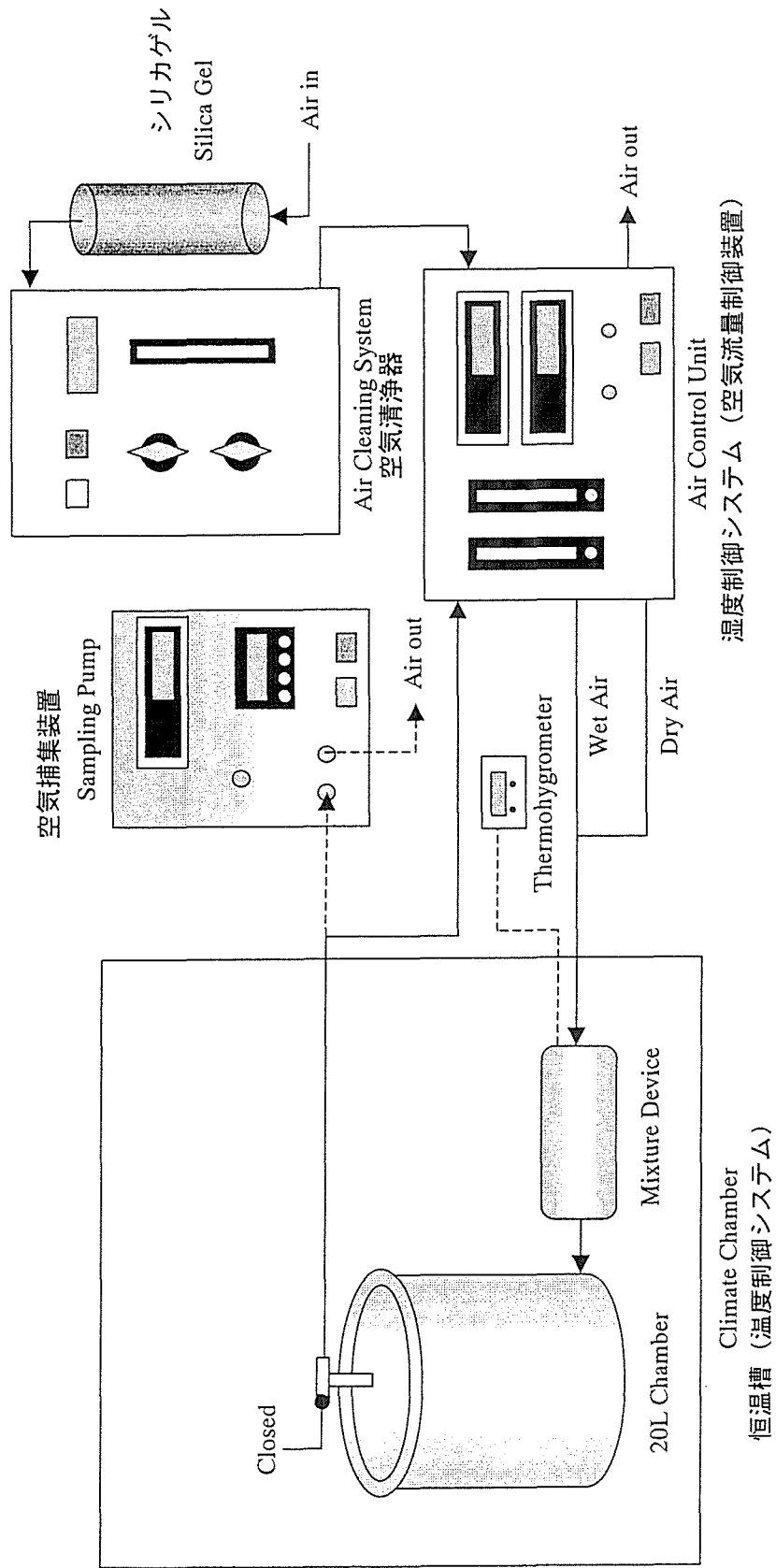


図2-1 アドパックシステムの概要

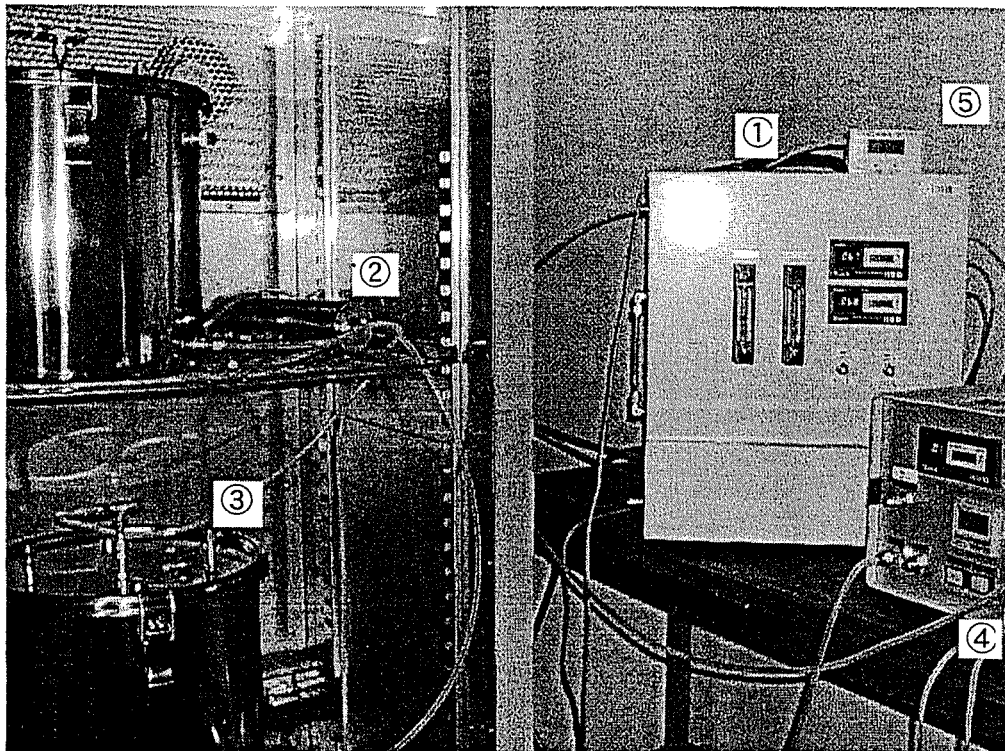
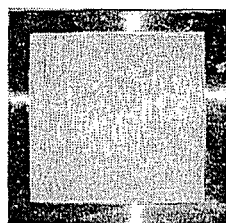


図2-2 アドパックシステム (ADPAC SYSTEM)

- ① 空気調整ユニット (Air control unit)
- ② 混合器 (Mixture device)
- ③ 20Lステンレスチャンバー (chamber)
- ④ サンプリングポンプ (Sampling pump)
- ⑤ 温湿度計 (Thermohygrometer)



シールボックス (Sealing box)
露出面 : 147mm×147mm

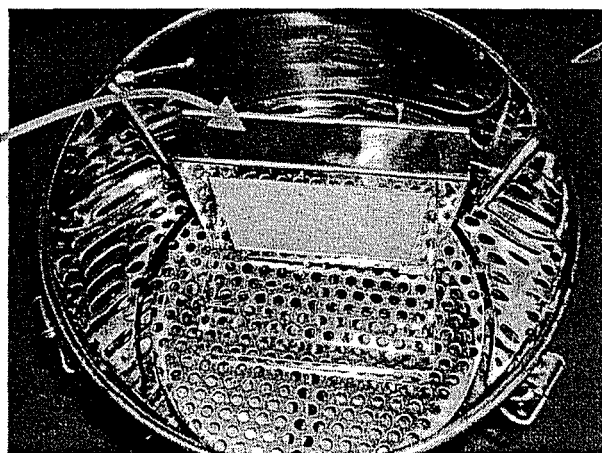
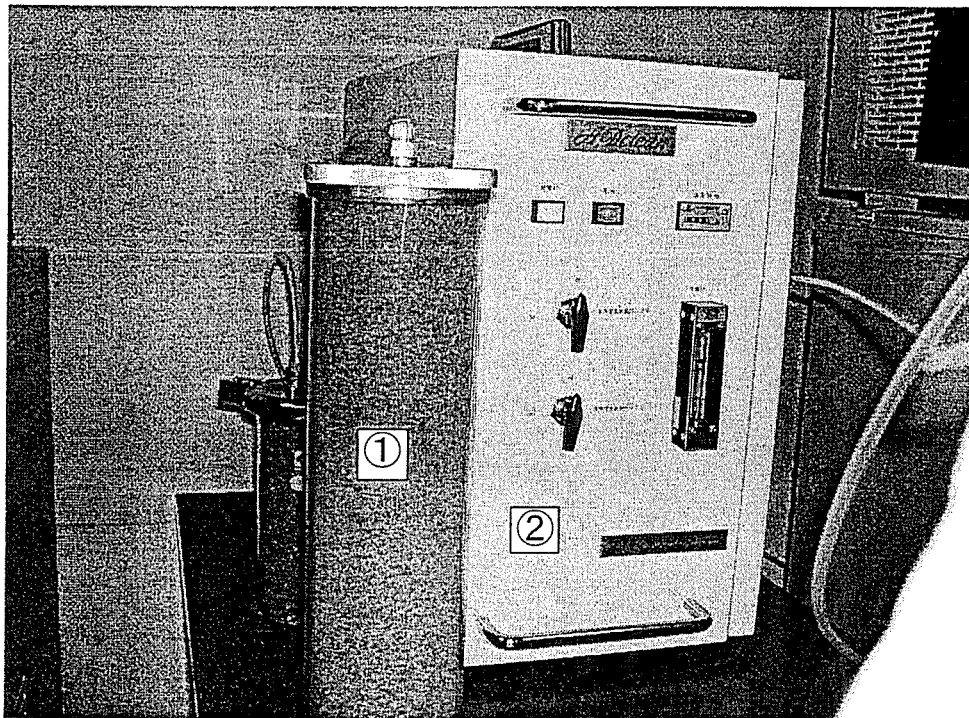


図2-3 試験片の設置状況



- ① : シリカゲル
- ② : 空気清浄器

図2-4 空気清浄器 (ADclean)

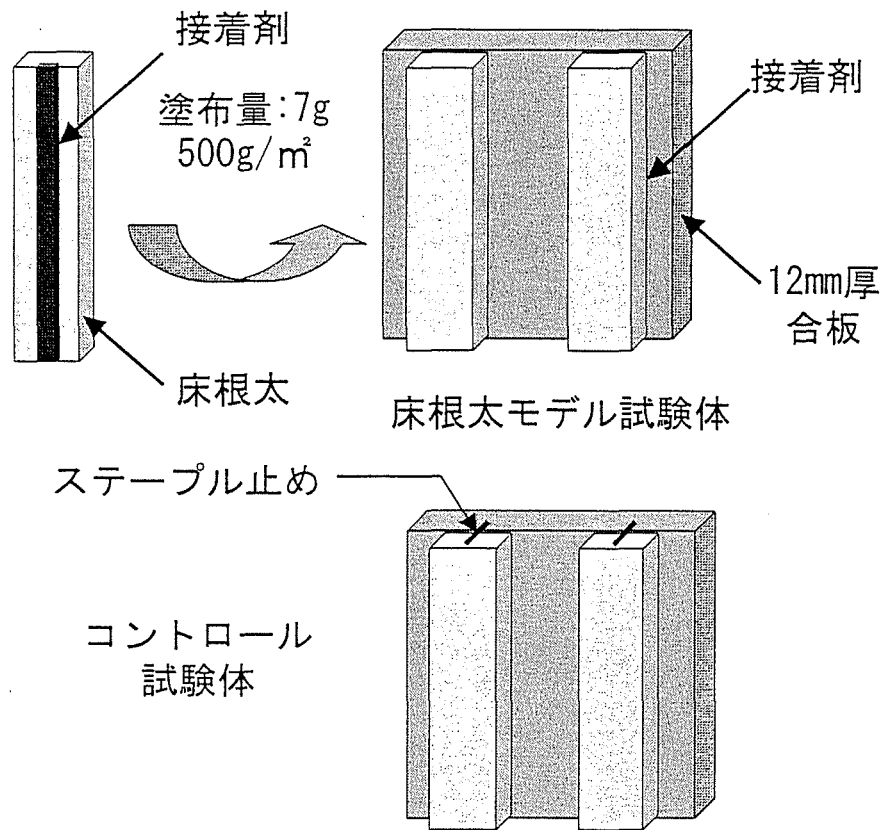


図2-5 床根太モデル試験体

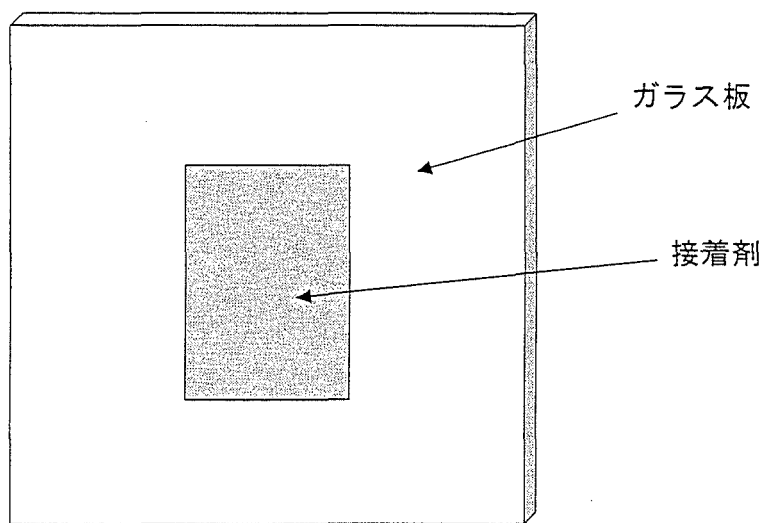


図 2-6 接着剤試験片 (ガラス板基材に塗布)

表-1 室内空気質ガイドライン (厚生労働省)

対象物質名	指針値	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb
ホルムアルデヒド	100	80
トルエン	260	70
キシレン	870	200
パラジクロロベンゼン	240	40
エチルベンゼン	3800	880
スチレン	220	50
クロルピリホス	1	0.07
ジブチルフタレート	220	20
テトラデカン	330	40
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120	7.6
ダイアジノン	0.29	0.02
アセトアルデヒド	48	30
フェノルカルブ	33	3.8
TVOC	400 [*]	-

※暫定目標値

表2-1 供試接着剤の成分、含有量等

記号	接着剤	成分及び含有量等
AEM	アクリルエマルジョン樹脂	酢酸ビニル 0.5%
AS	アクリル・スチレン共重合エマルジョン樹脂	アクリル樹脂 26%
		充填剤 40%
		その他（分散剤等） 4%
		水 30%
PU	ポリウレタン樹脂	ジフェニルメタン-2,4-ジイソシアネート (MDI) 3.2%
		無溶剤、非フタル酸可塑剤
SBR	溶剤形	ケイ素 1-10%
	スチレン・ブタジエンゴム	トルエン 34%
		キシレン 5.5%

表2-2 試験条件

チャンバー容量	20L
試料負荷率	1.1m ² /m ³ (床組モデルI)
試料負荷率	0.4m ² /m ³ (ガラス板)
温度	25±1°C
相対湿度	50±4%RH
換気回数	0.5±0.05回/1時間
換気量	0.167L/min

表2-3 サンプルング条件

	カルボニル化合物	VOC
捕集管	Sep-Pac DNPH-Silica (short type, Waters)	Tenax TA (60/80mesh, packing 200mg)
捕集率	0.167L/min	0.1L/min
捕集時間	1hr	32min
捕集量	10L	3.2L

表2-4 液体クロマト分析条件

カラム	ZORBAX Bonus-RP (4.6×150mm 3.5μm)
移動層	Acetonitrile:Water=40:60 , gradient
	0-5min 40:60
	5-25min 40:60→60:40
	25-40min 60:40
流速	1.2mL/min
オープン温度	40°C
検出器	Ultraviolet 360nm
注入量	20μL
分析時間	40min

表2-5 GC/MAS分析条件

カラム	DB-1 (60m×0.32mm)
パージガス	He
流速	2.4mL/min
オープン温度	40°C (2min) → (10°C/min) → 135°C → (20°C/min) → 220°C → (40°C/min) → 250°C (10min)
分析時間	26.5min
スプリット比	31 : 1

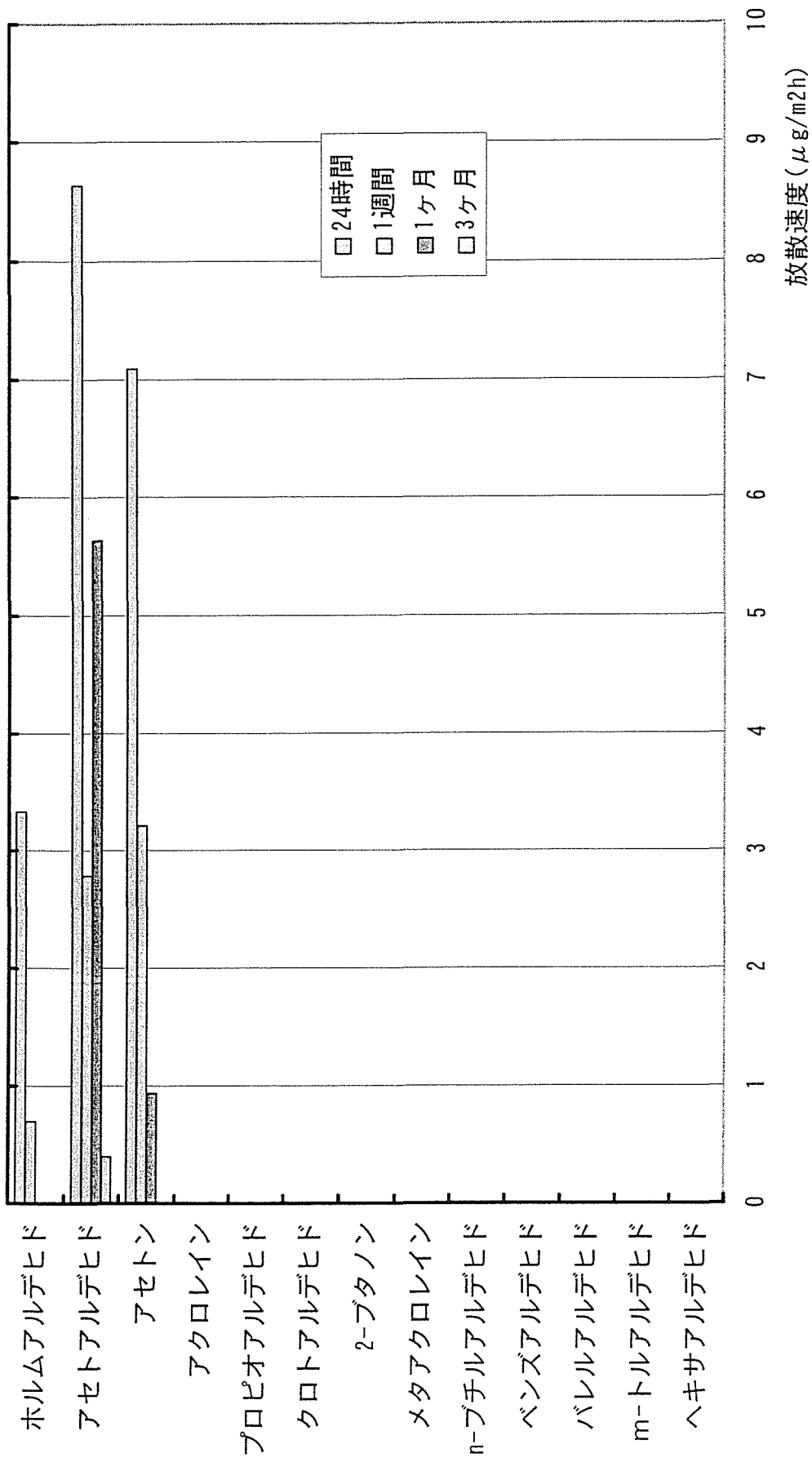


図3.1-1 床組モデル、カルボニル化合物放散推移、AEM(水性アクリルエマルジョン系)

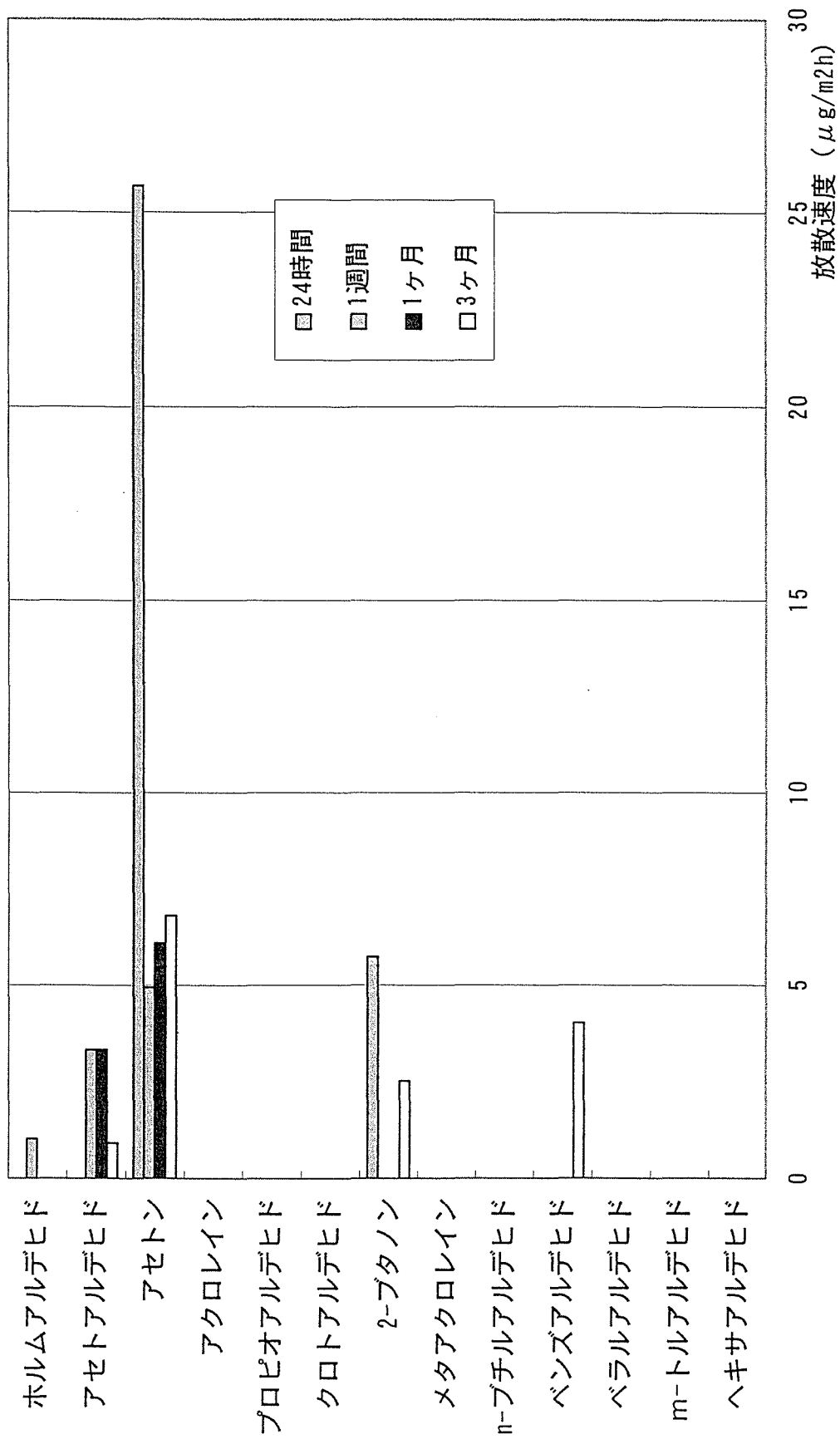


図3.1-2 床組モデル、カルボニル化合物放散推移、AS(水性アクリル・スチレン、エマルジョン形)

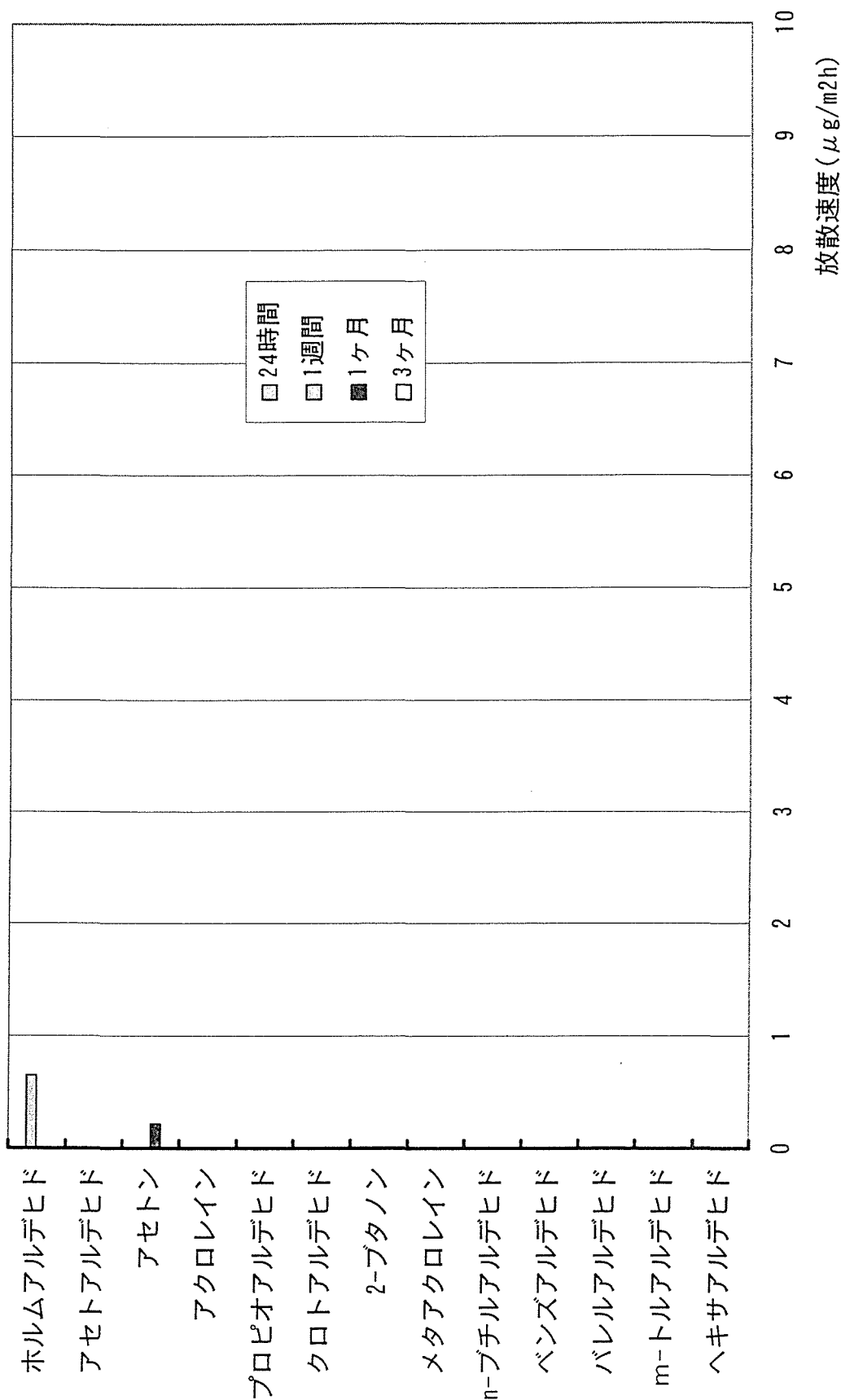
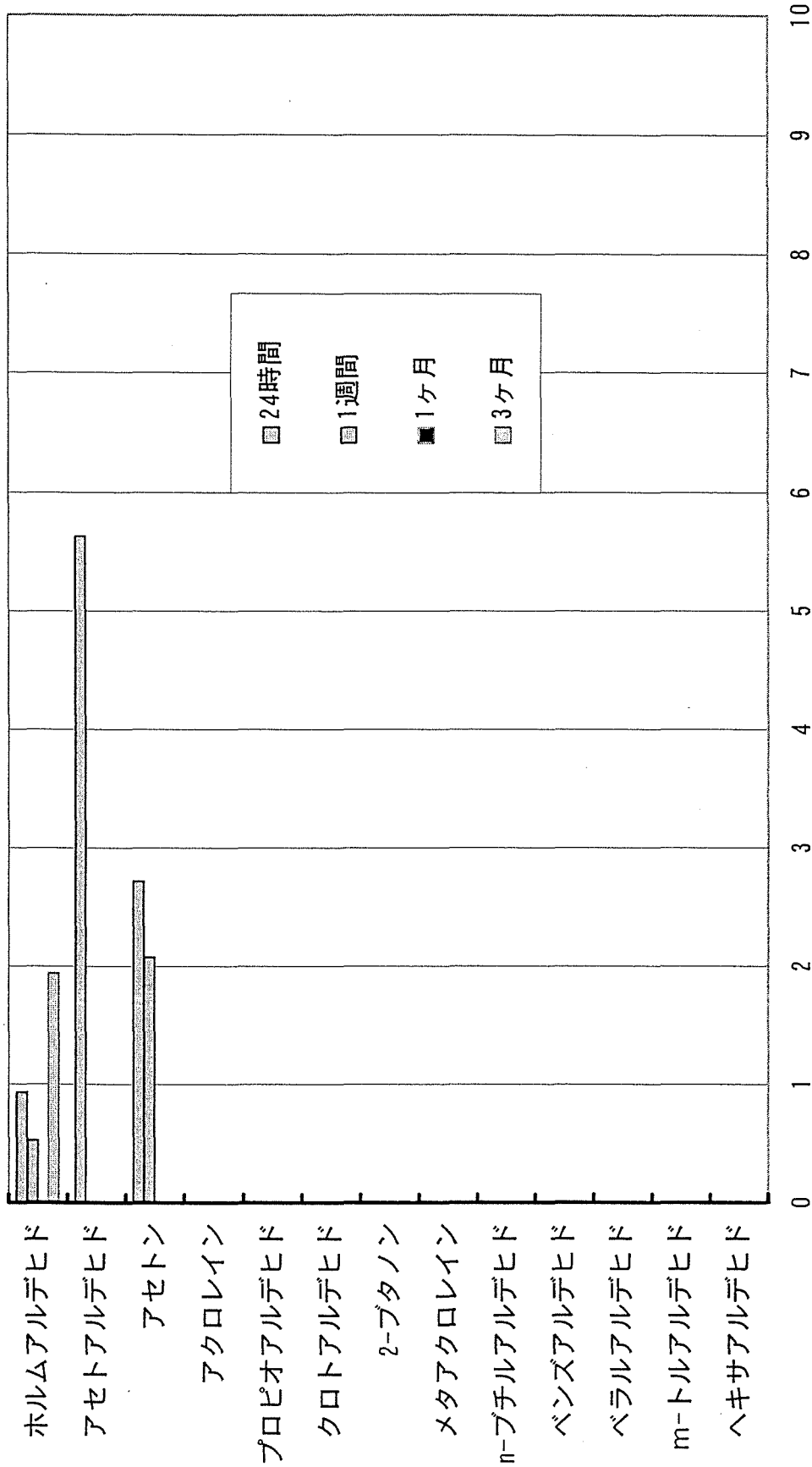


図3.1.-3 床組モデル、カルボニル化合物放散推移、PU（ポリウレタン系）



放散速度 (μg/m²h)

図3.1-4 床組モデル、加ボニル化合物放散推移、SBR(溶剤形マスチク形)

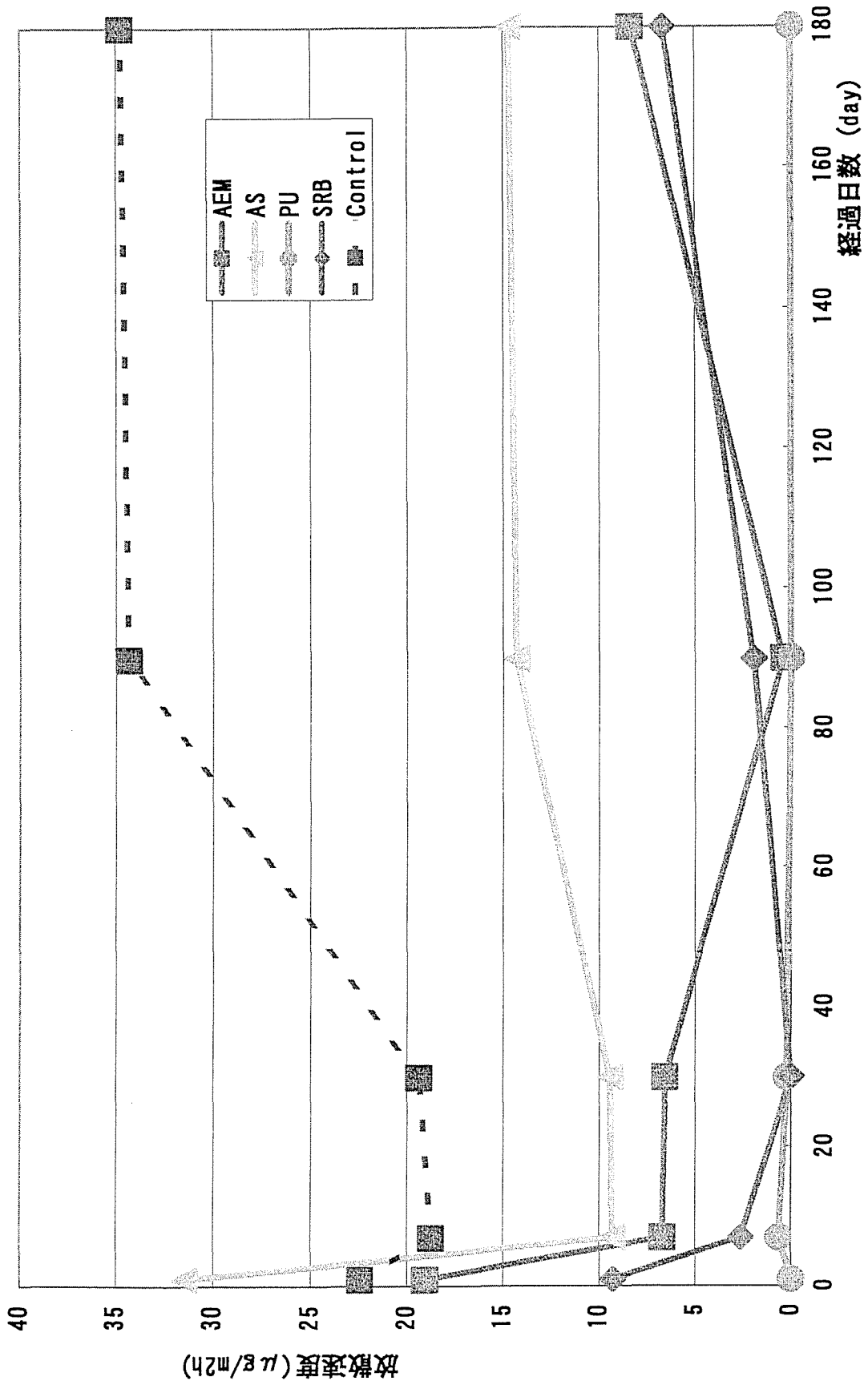


図3.1-5 床組モデルからの全カルボニル化合物放出量の推移

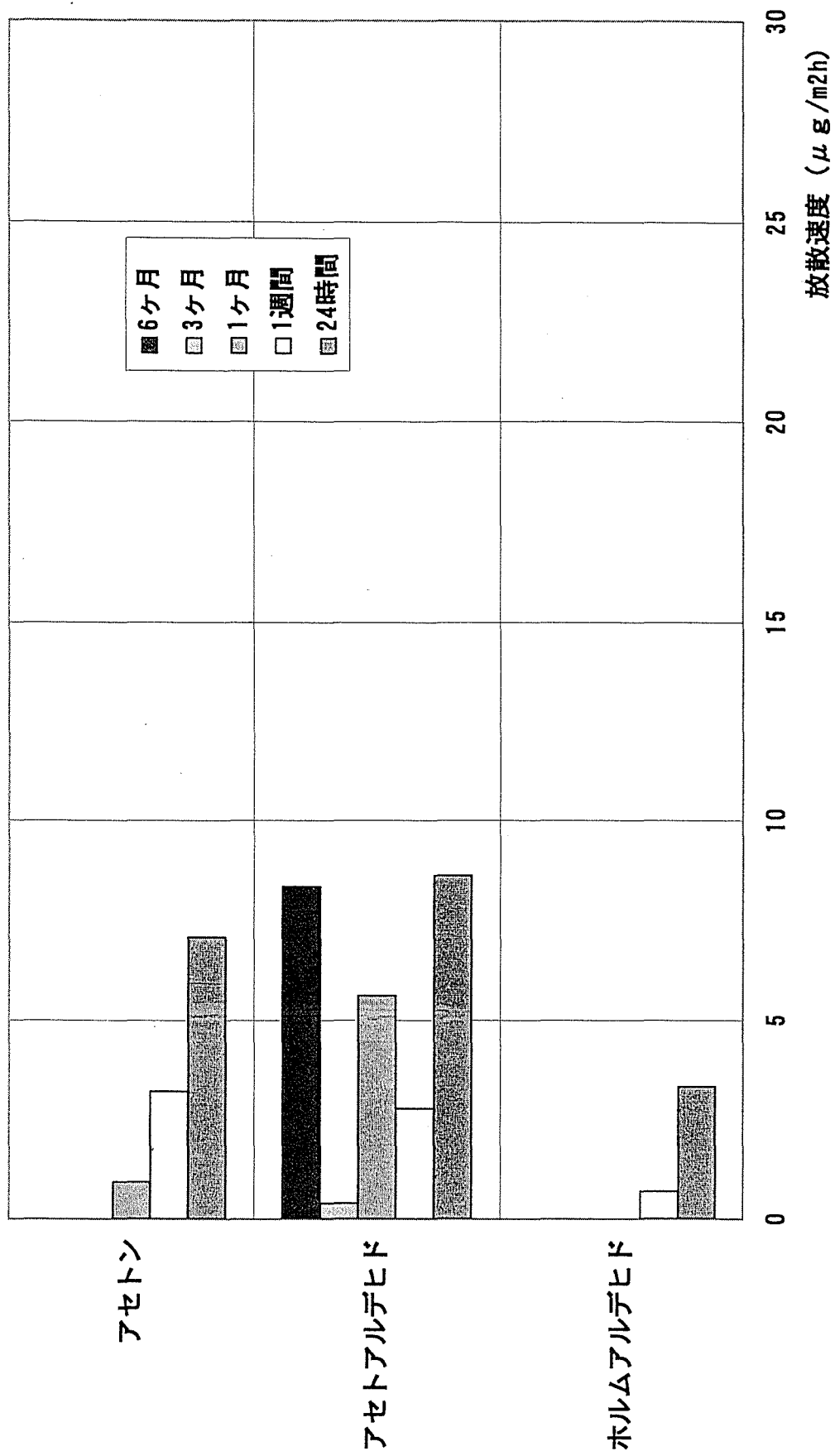


図3.1-6 床組モデル、カルボニル化合物放散推移、AEM(水性アクリルエマルジョン系)

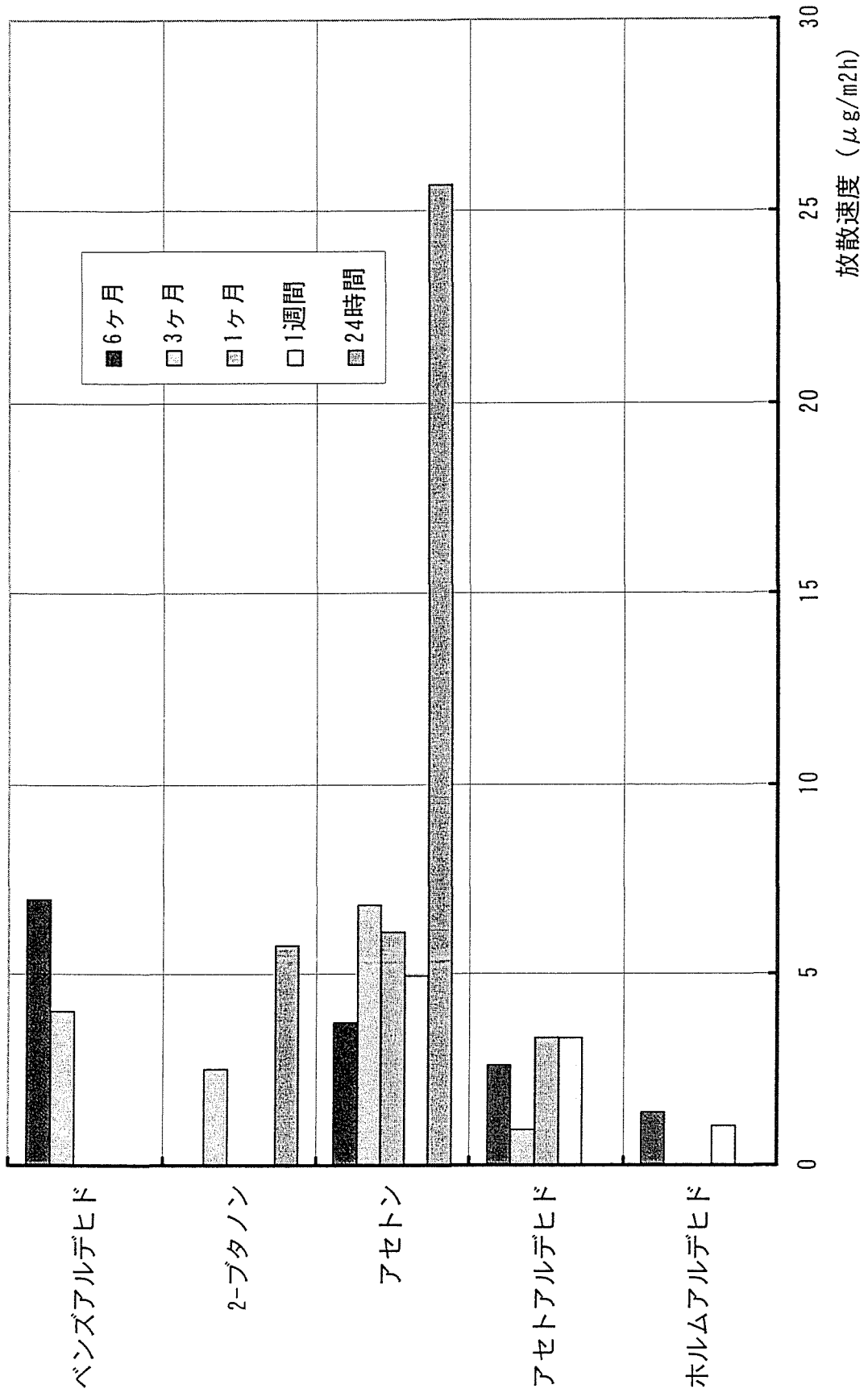


図3.1-7 床組モデル、加ホニル化合物放散推移、AS（水性アクリル・スチレン共重合エマルジョン）

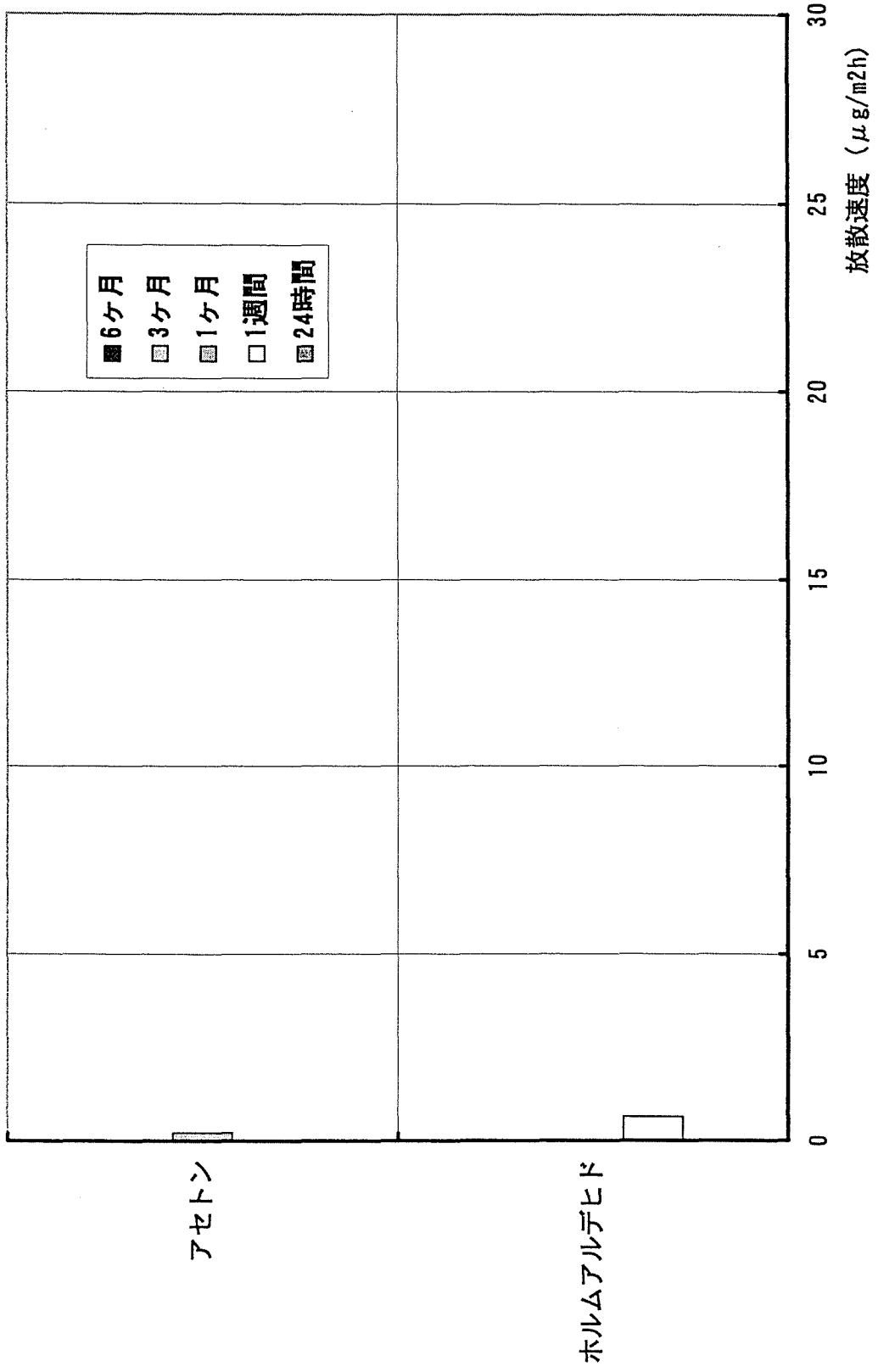


図3.1-8 PU(ポリウレタン系)床組、7/デヒド・ケトン類、放散推移

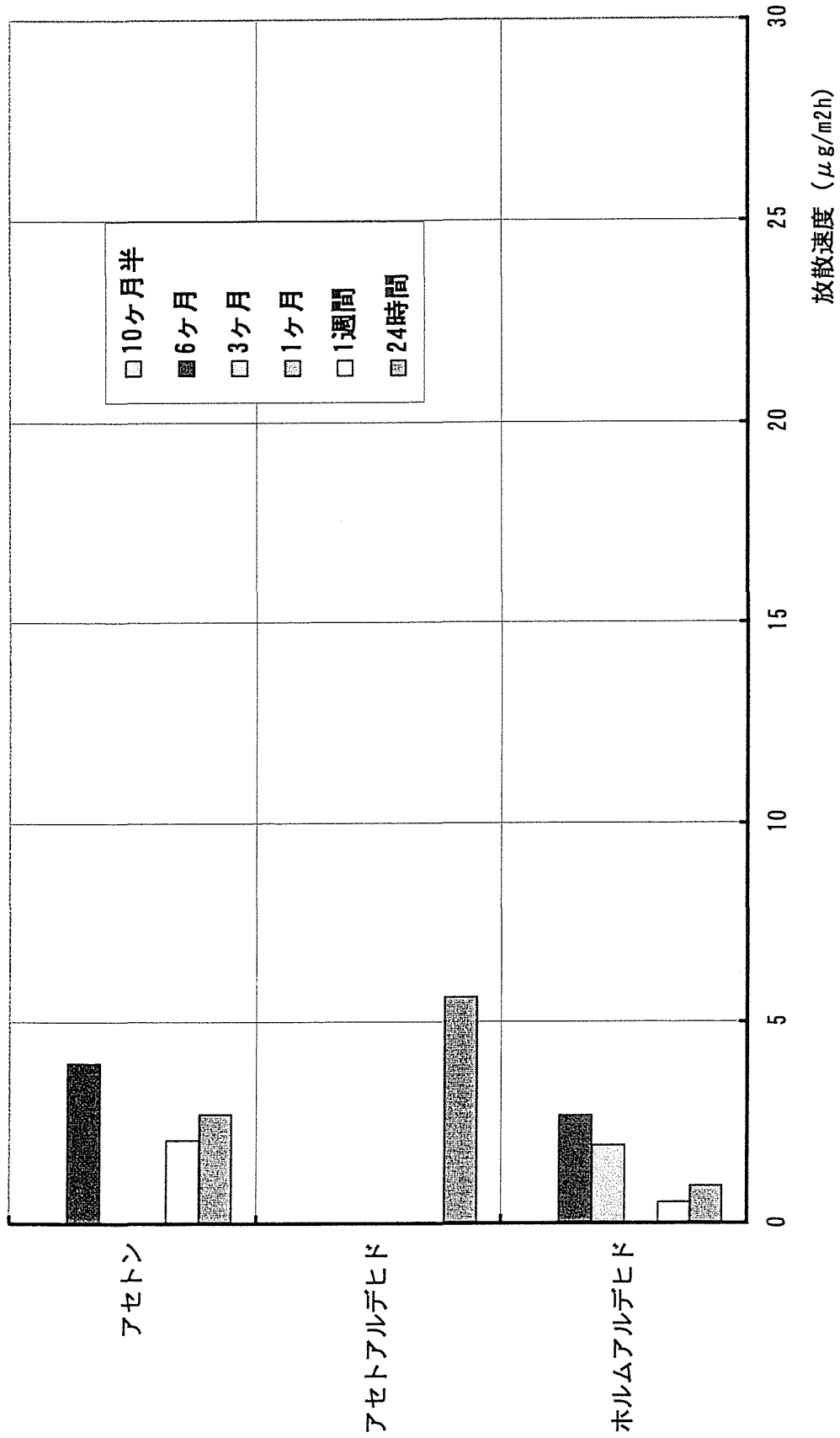


図3.1-9 床組モデル、カルボニル化合物放散推移、SBR(溶剤形ゴム系)

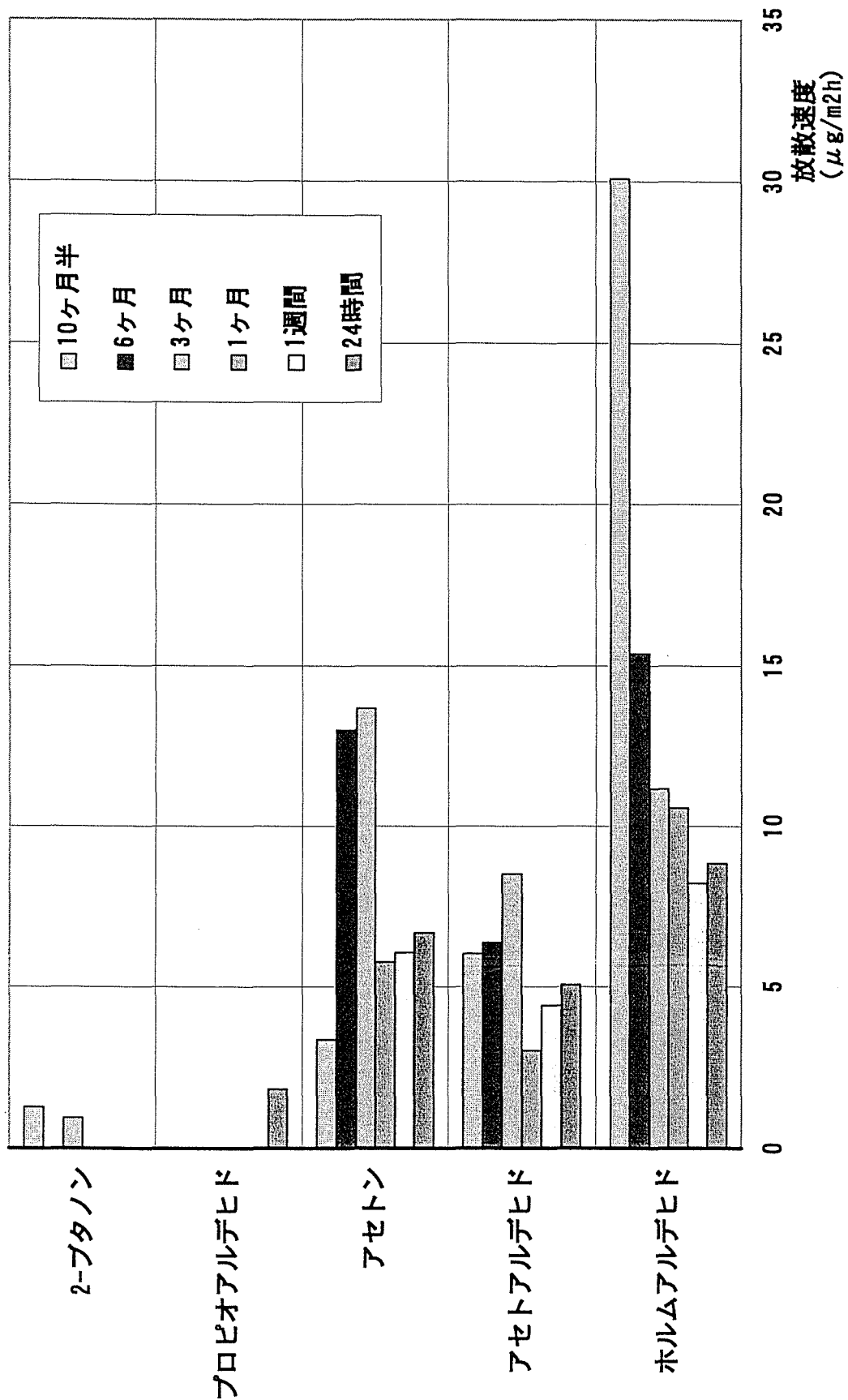


図3.1-10 コントロールのカルボニル化合物の放散推移

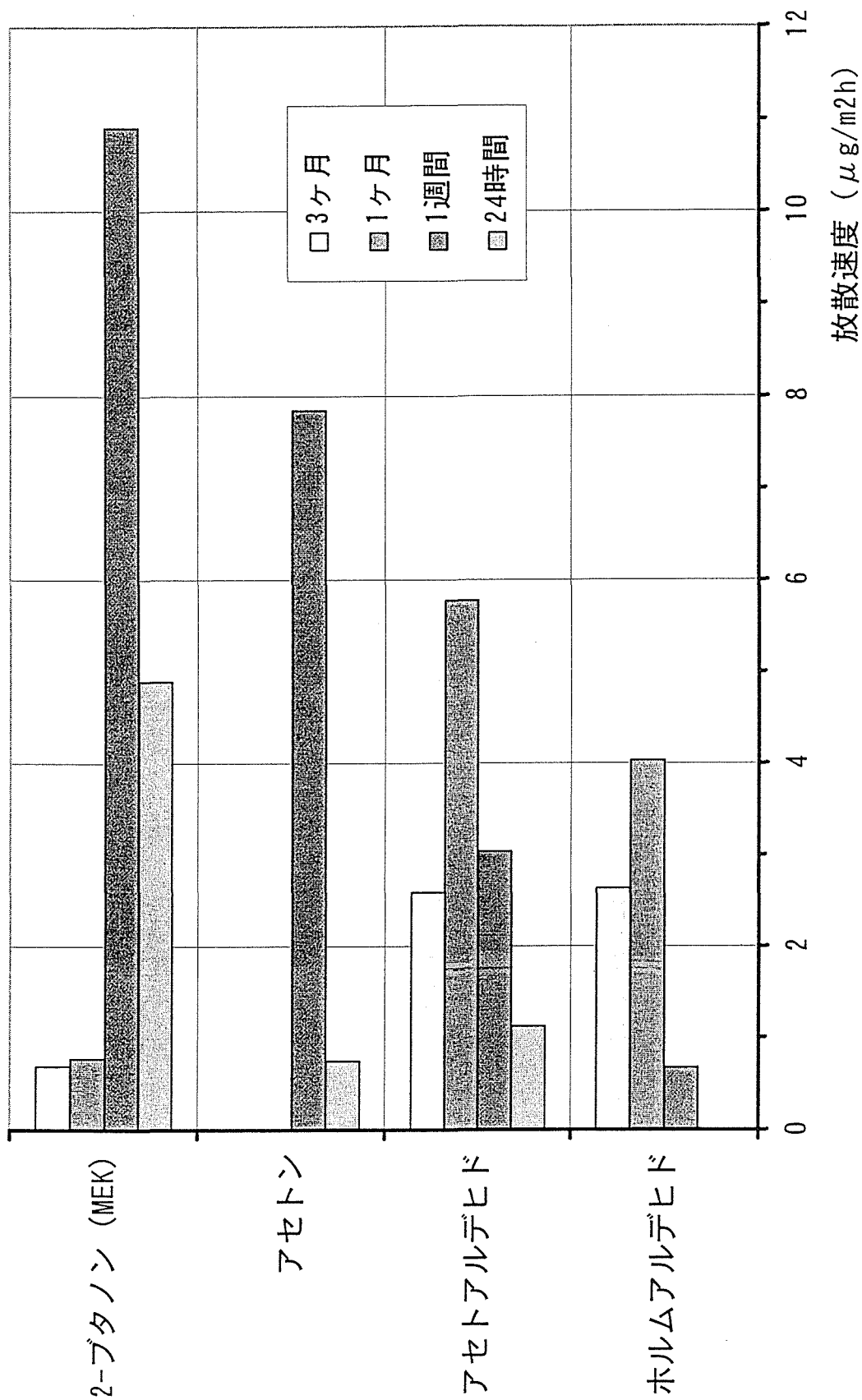


図3.1-11 AEM(水性エマルジョン形)単体、カルボニル化合物放散推移

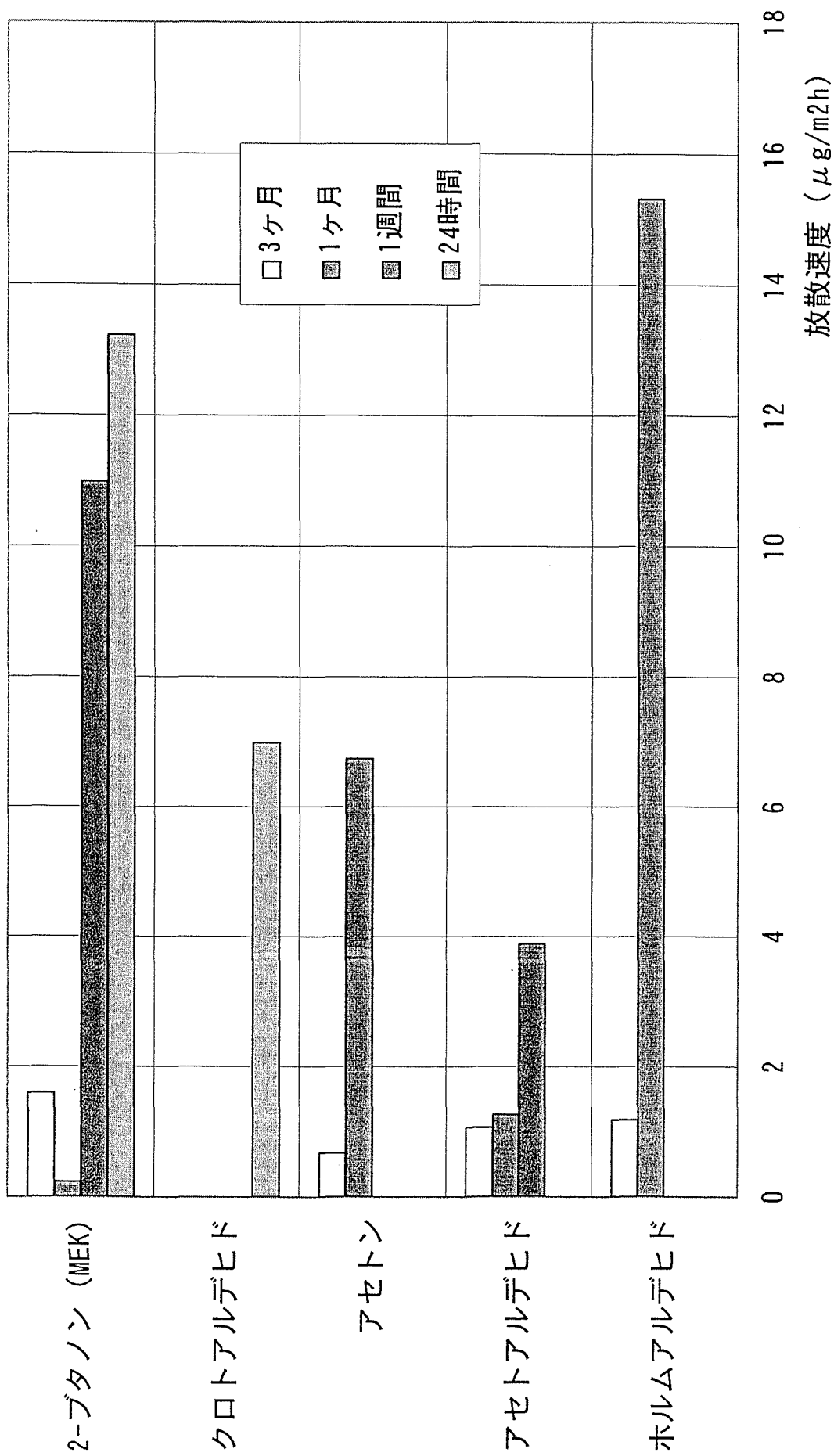


図3.1-12 AS(水性アクリルエマルジョン形) 単体、カルボニル化合物 放散推移

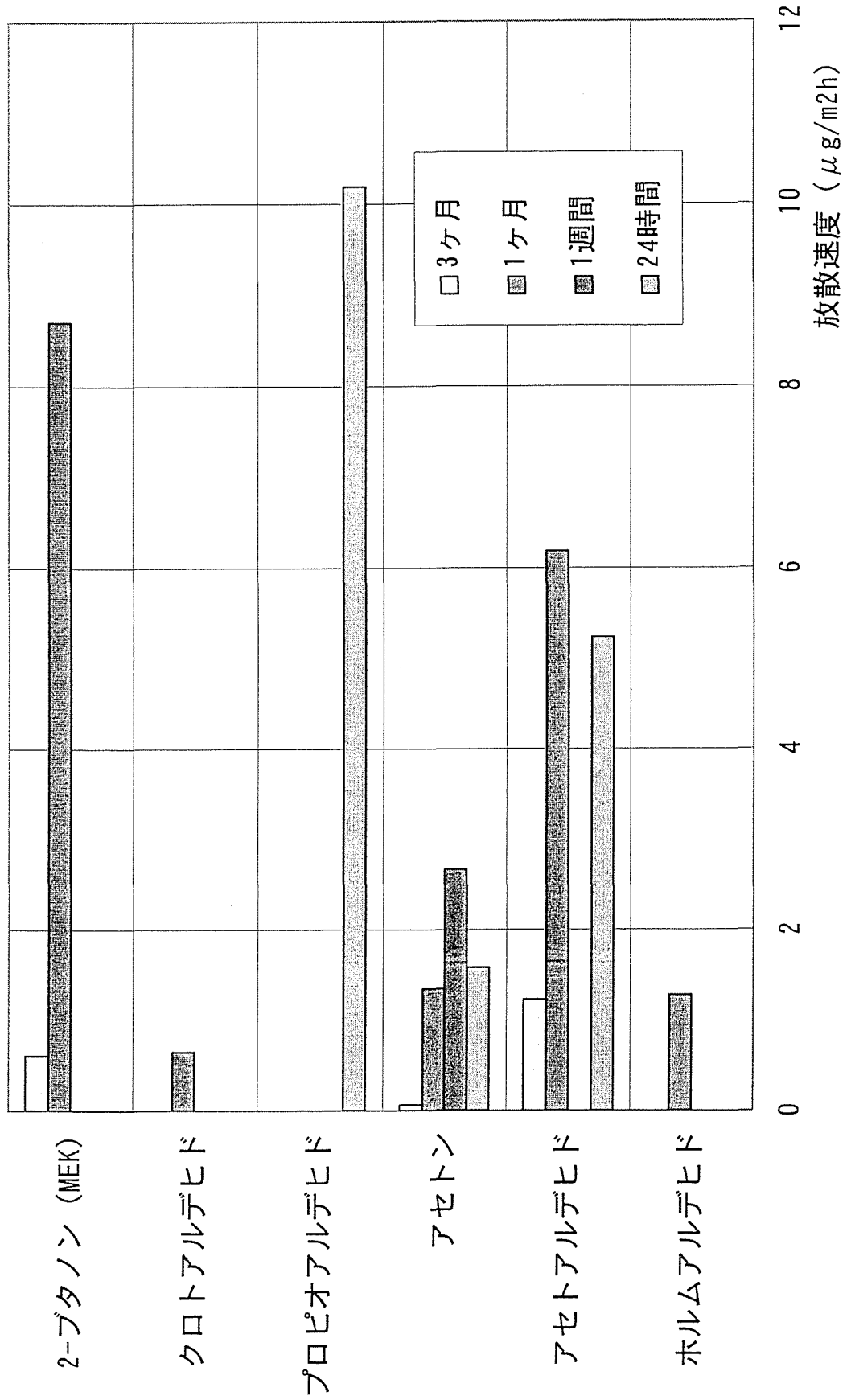


図3.1-13 PU(ポリウレタン系)単体、カルボニル化合物放散推移

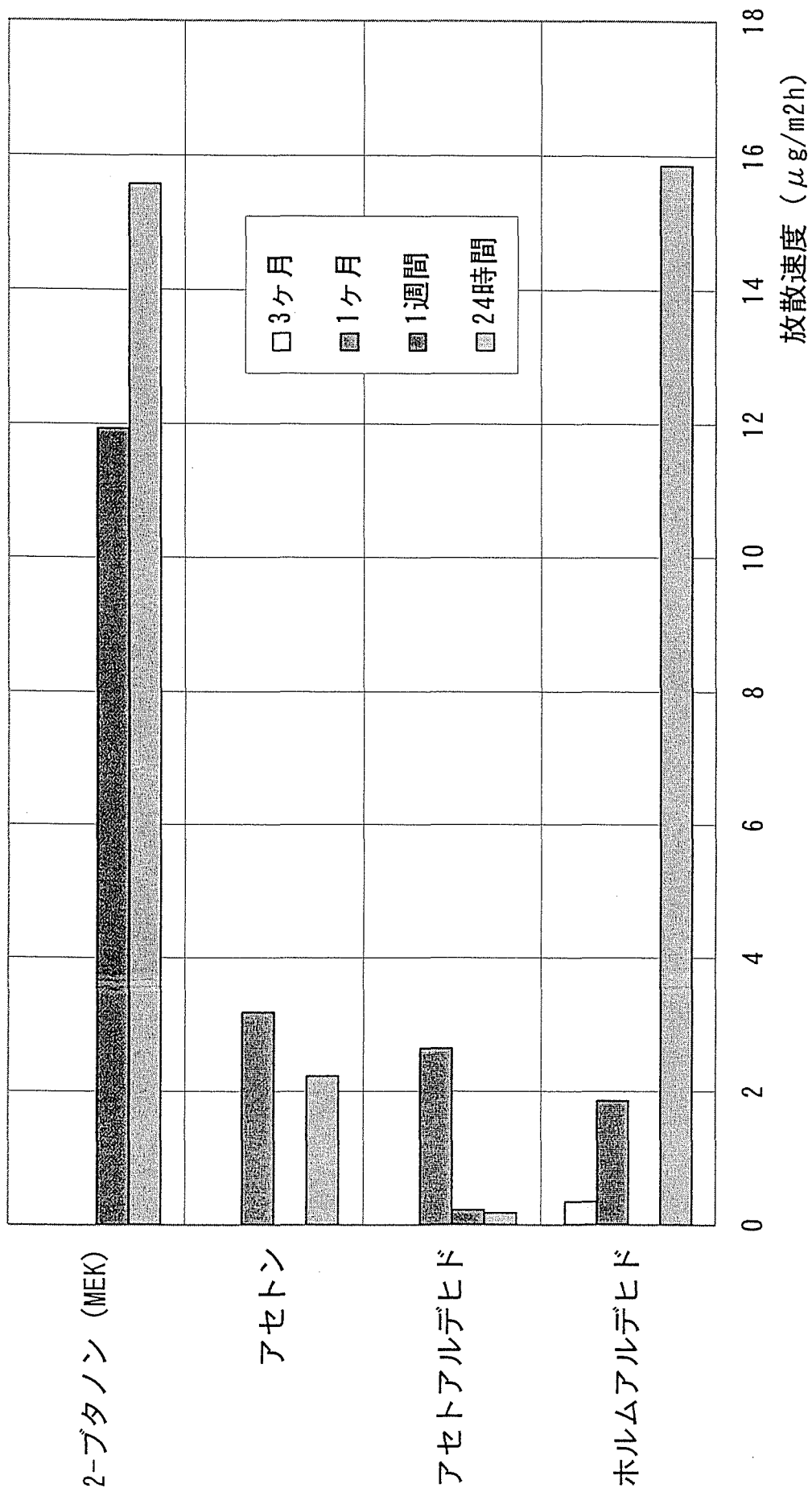


図3.1-14 SBR(溶剤ゴム系)単体、カルボニル化合物放散推移

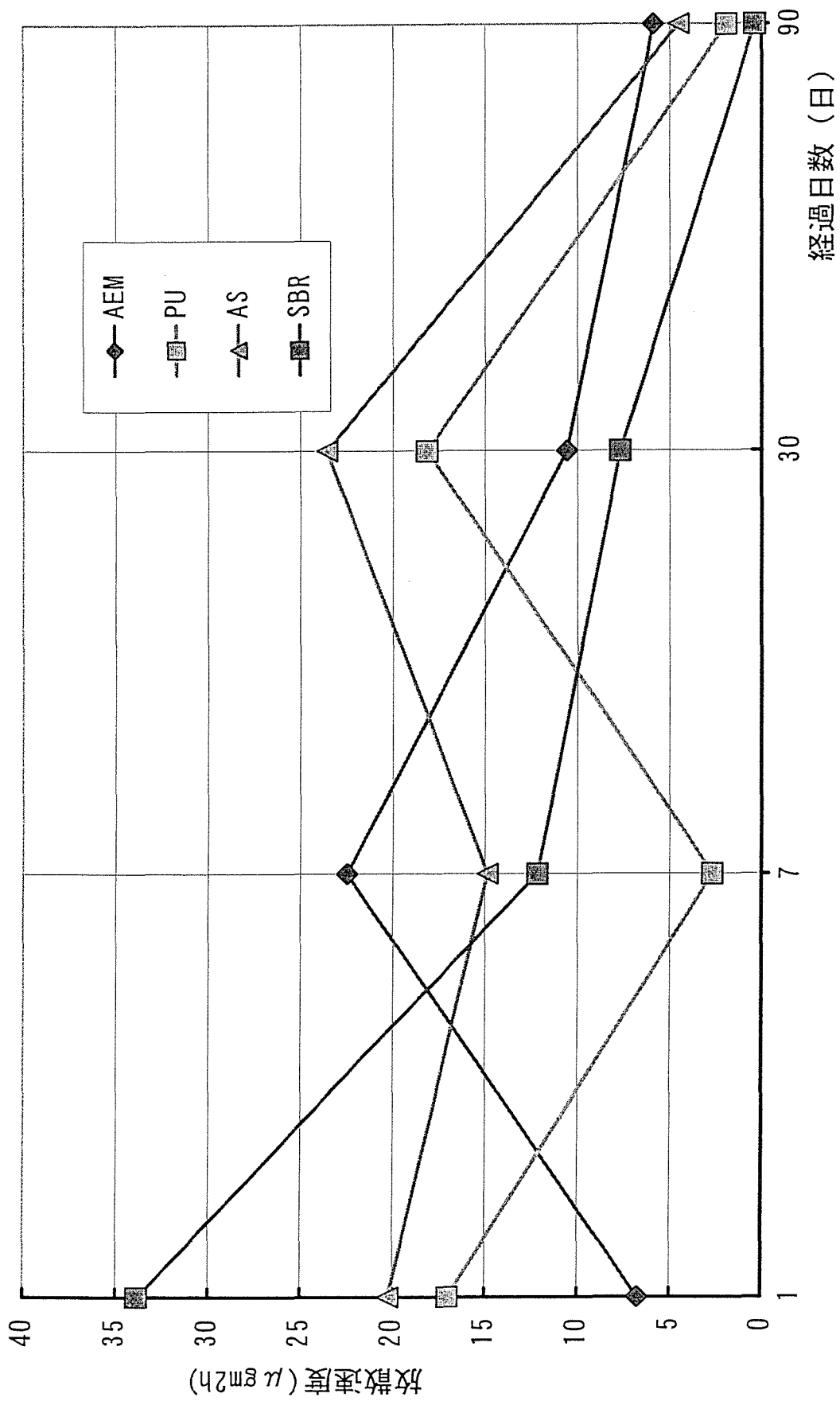


図3.1-15 接着剤単体、カルボニル化合物13物質の放散推移

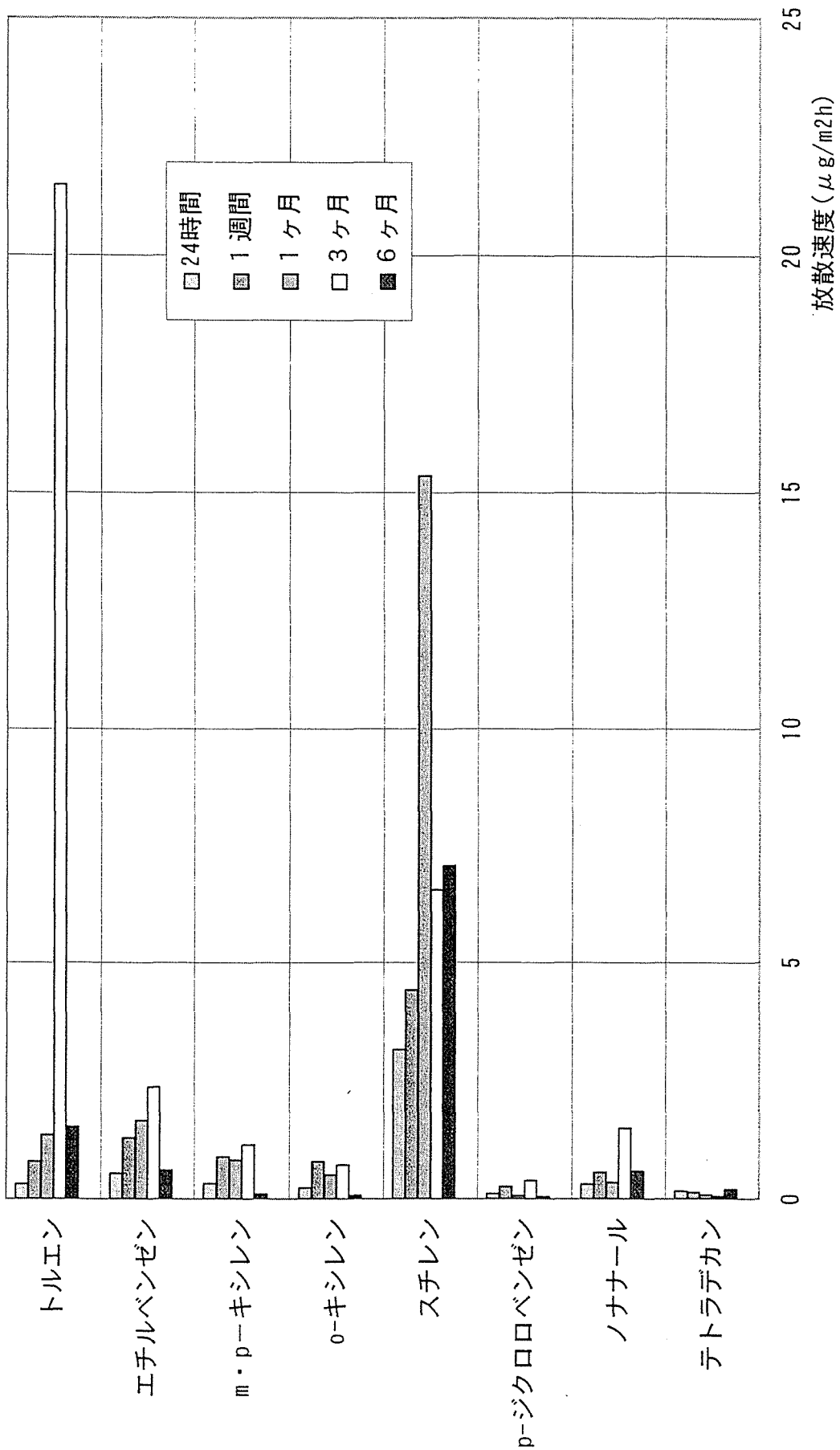


図3.2-1 床モデル、VOC類放散推移、AEM(水性アクリルエマルジョン)

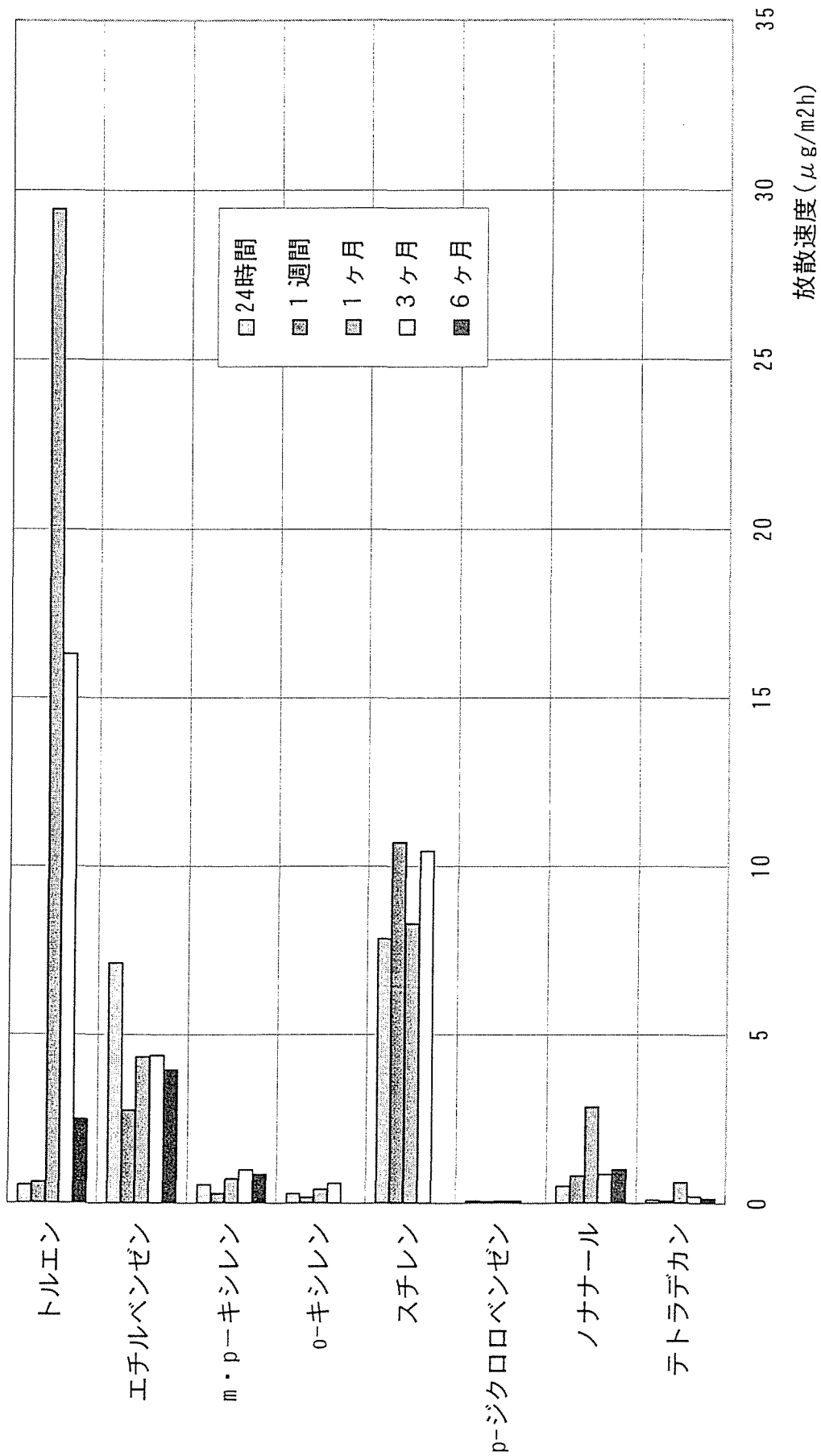


図3.2-2 床珞、VOC類放散推移、AS(水性アクリル・スチレンエマルジョン形)

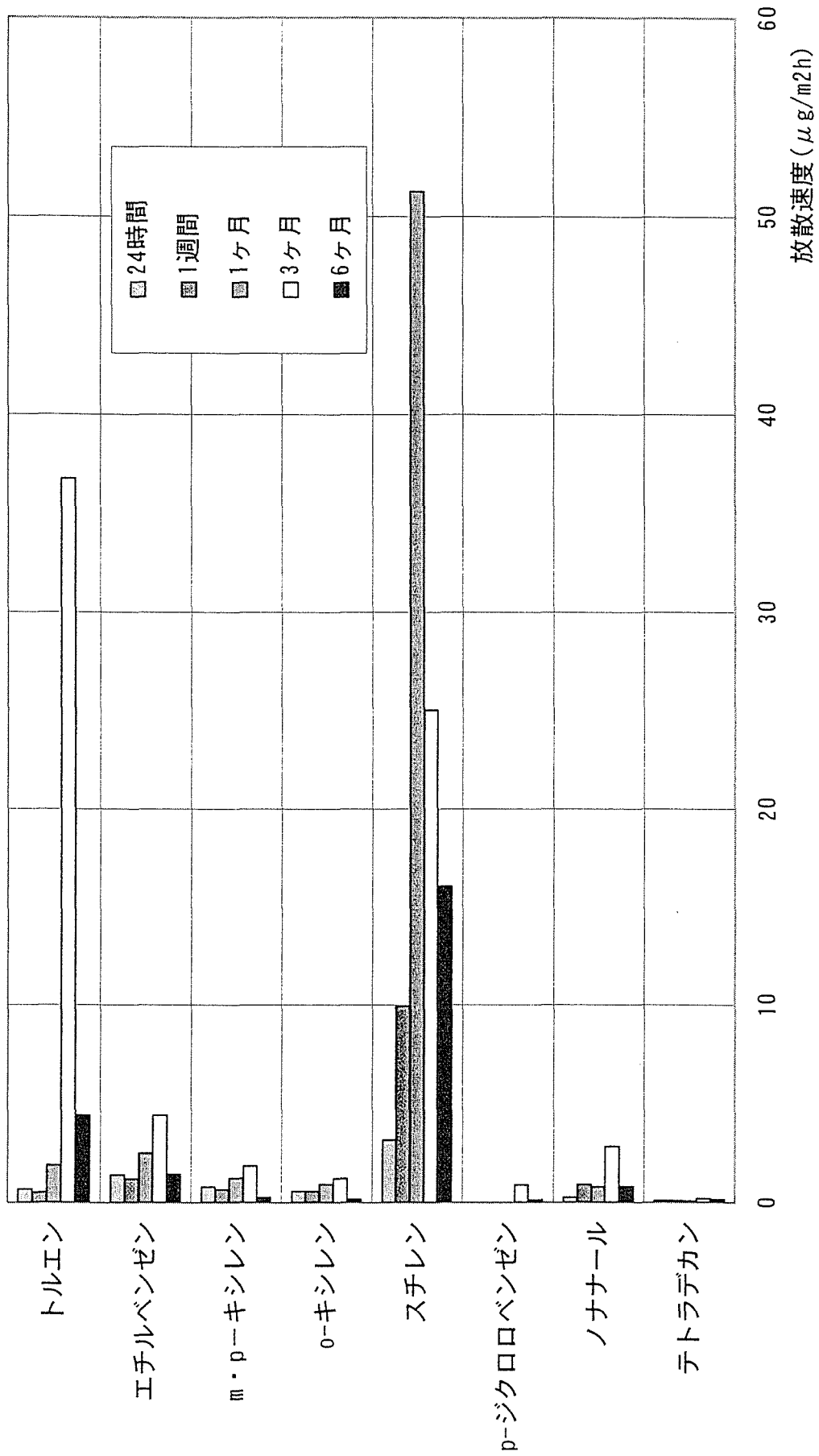


図3.2-3 床EP'ル、VOC放散推移、PU(ポリウレタン)

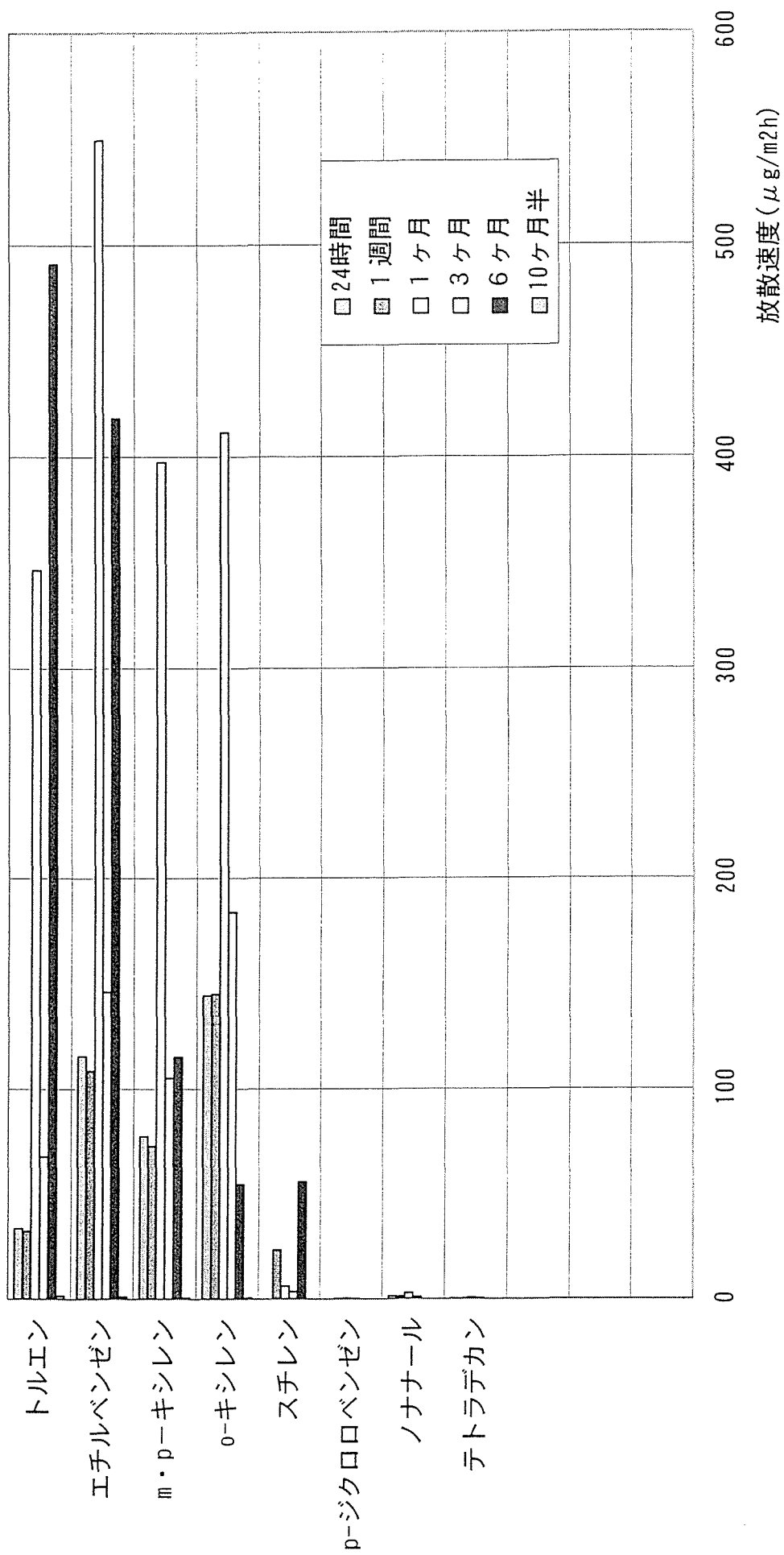


図3.2-4 床モデル、VOC類放散推移、SBR(ゴム系溶剤形)

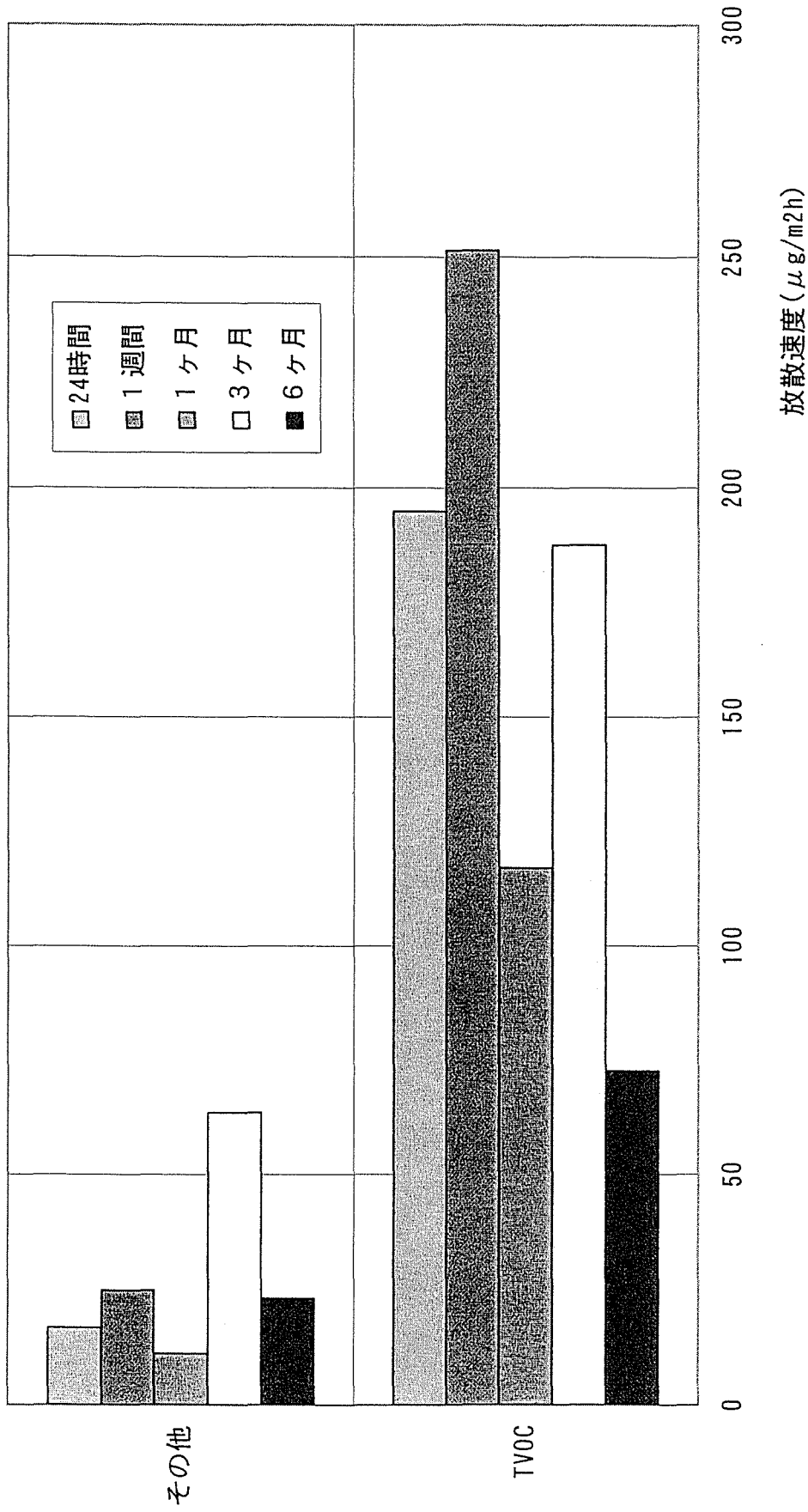


図3.2-5 床モデル、TVOC放散推移、AEM(水性アクリルエマルジョン形)

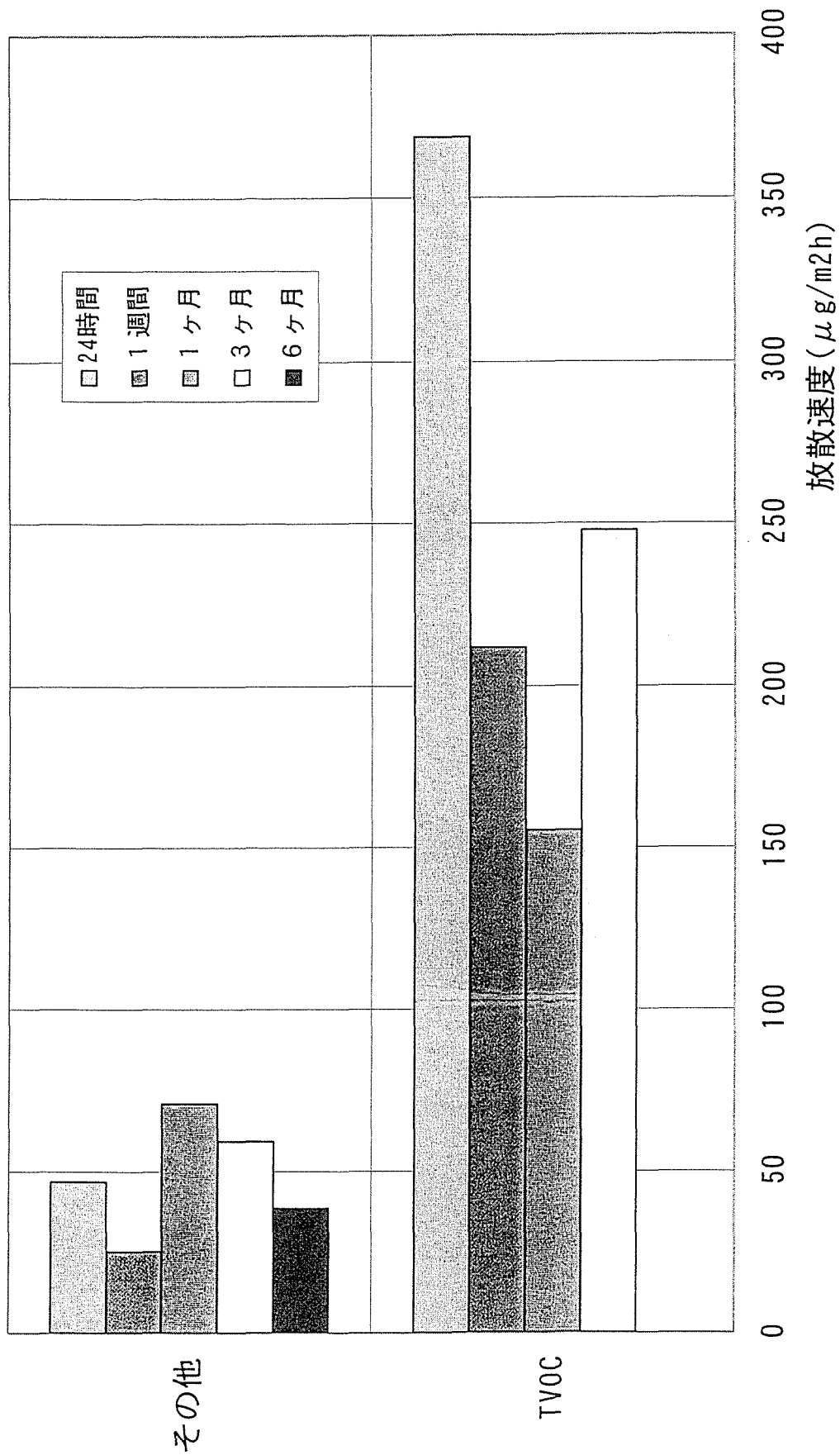


図3.2-6 床EPA、TVOC類放散推移、AS(水性アクリル・スチレンエマルジョン形)

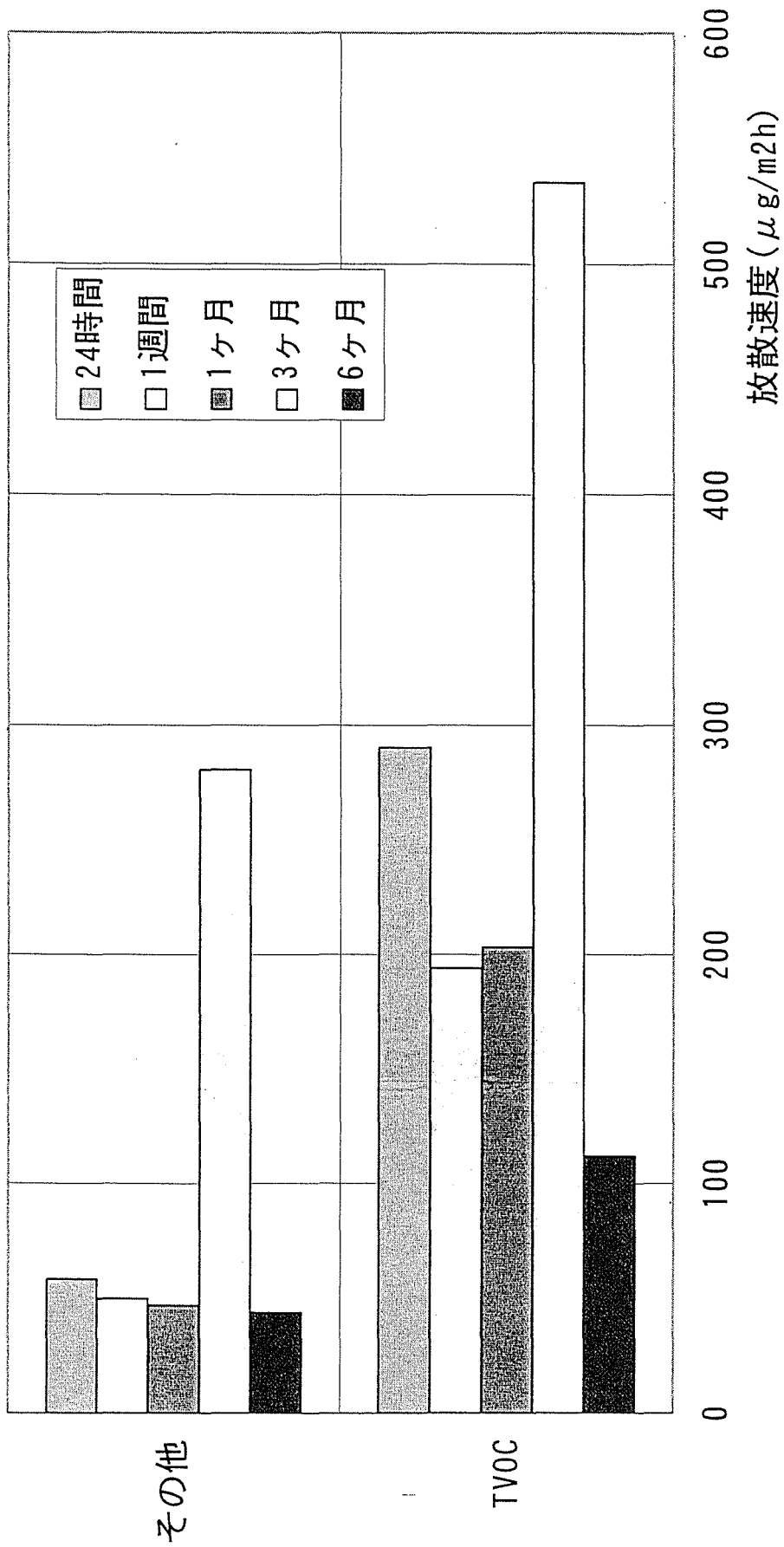


図3.2-7 床モデル、TVOC類放散推移、PU(ポリウレタン)

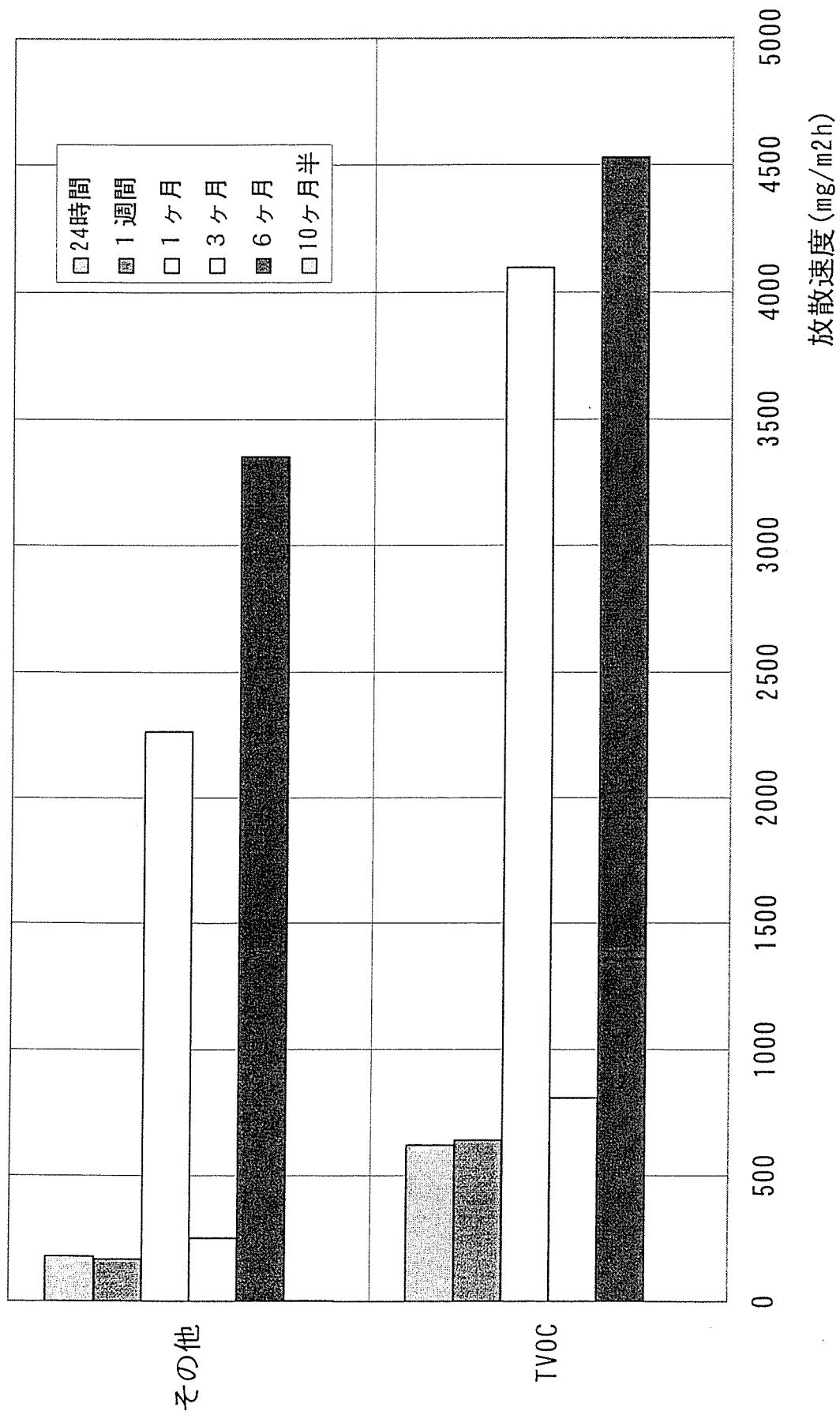


図3.2-8 床モデル、TVOC類放散推移、SBR(ゴム系溶剤形)

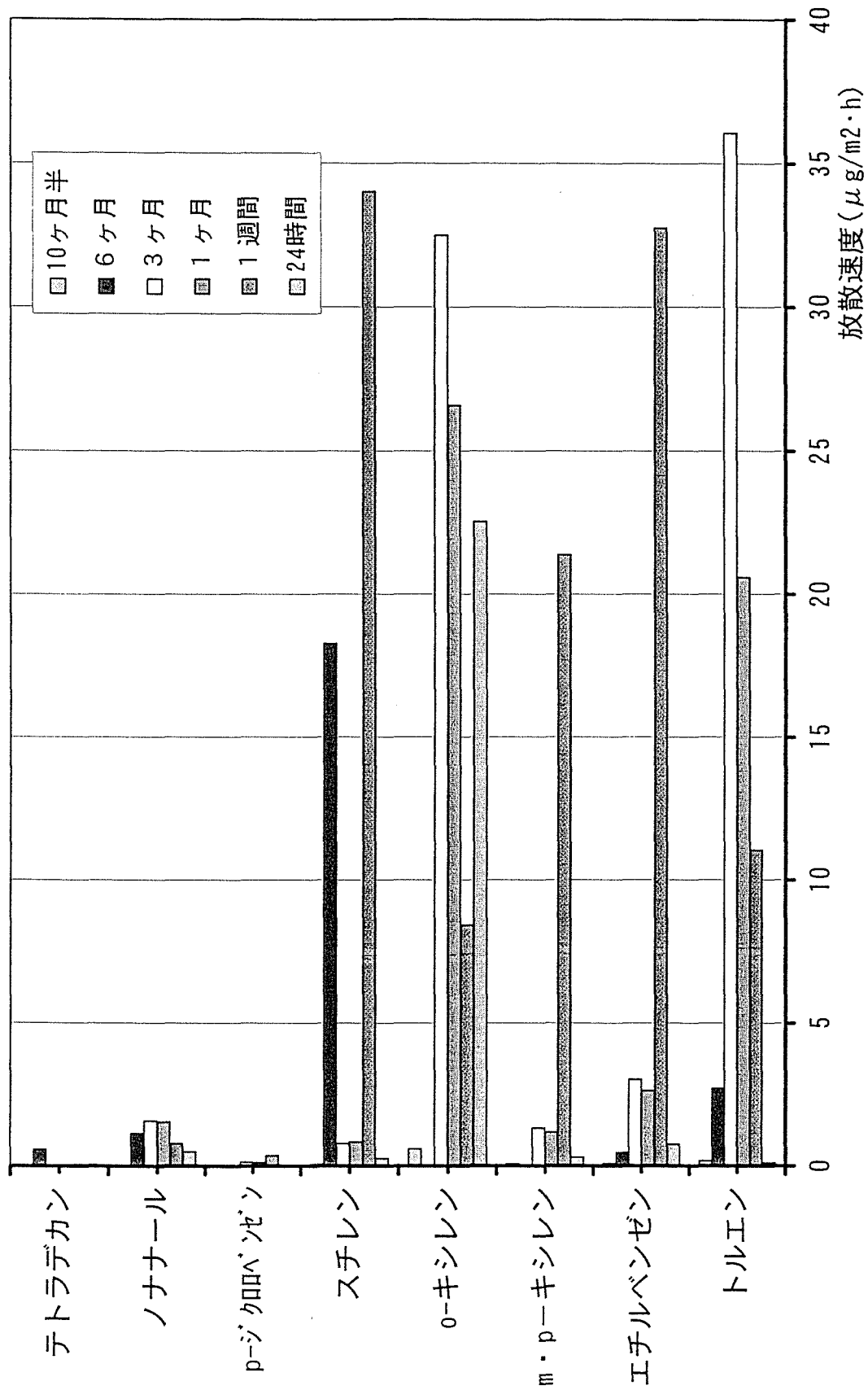


図3.2-9 コントロールからのVOC類放散量の推移

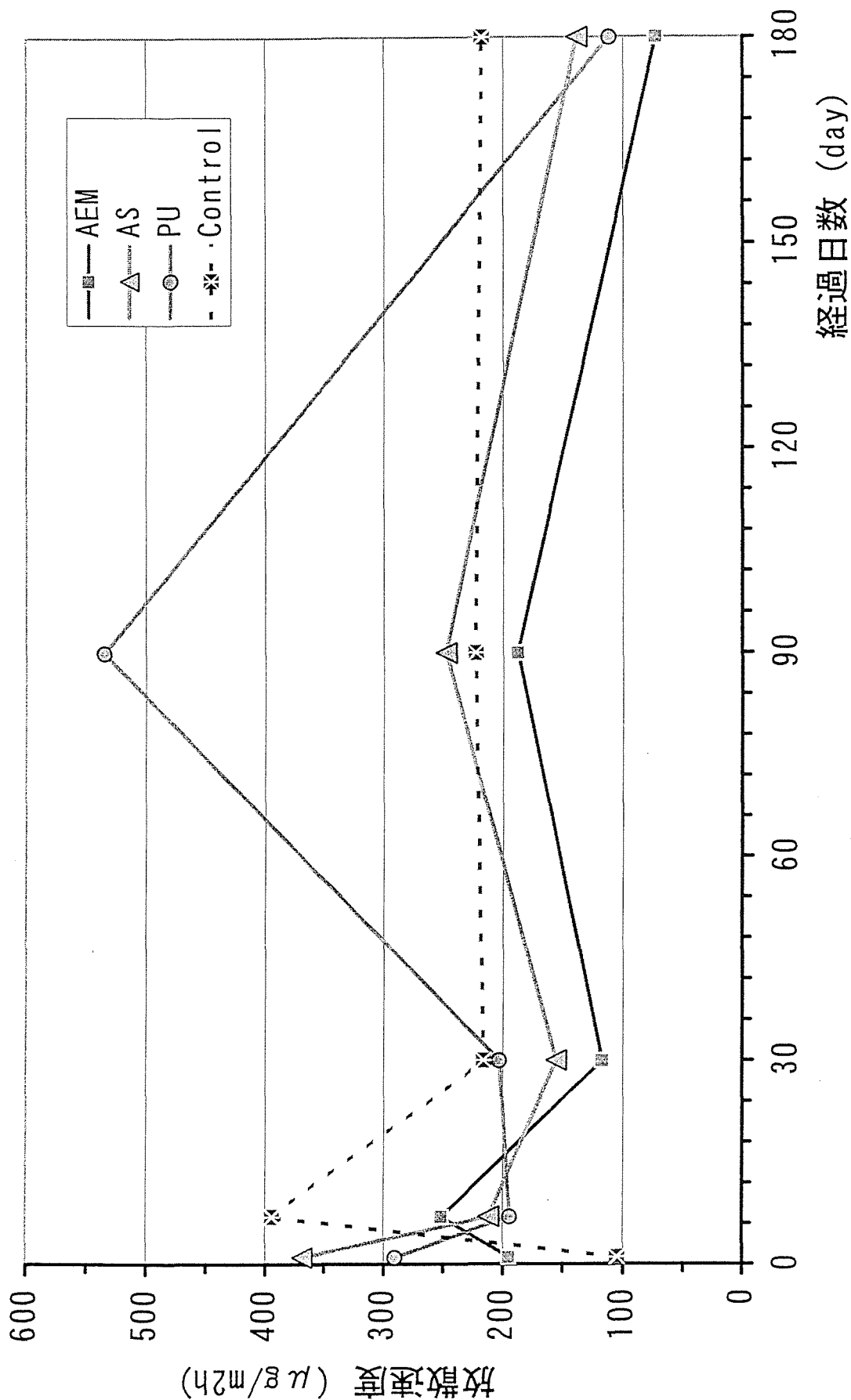


図3.2-10 床組モデル、TVOC量の放散推移、(AEM, AS, PU)

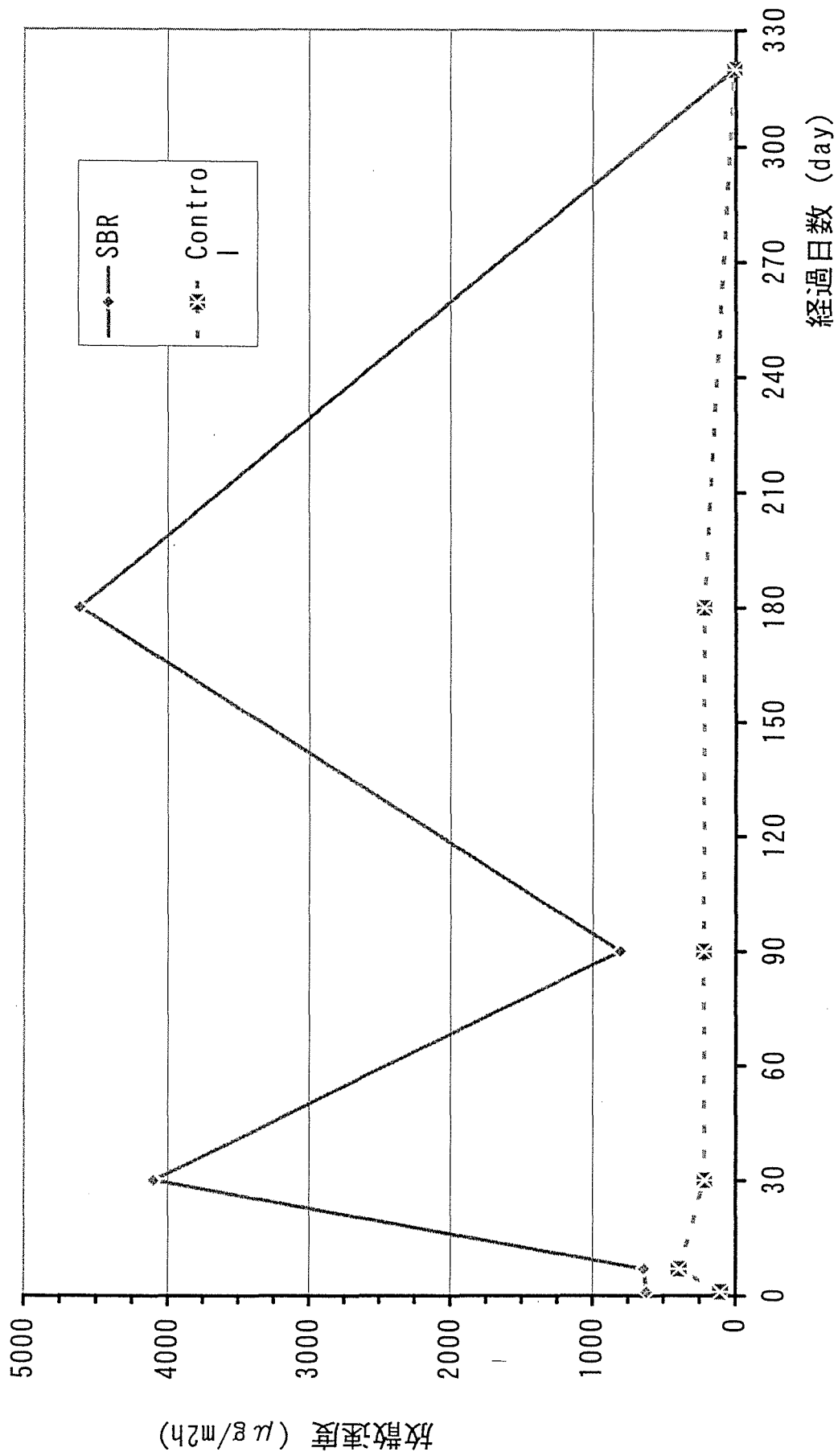


図3.2-11 床組モデル、TVOC量の放散推移、SBR

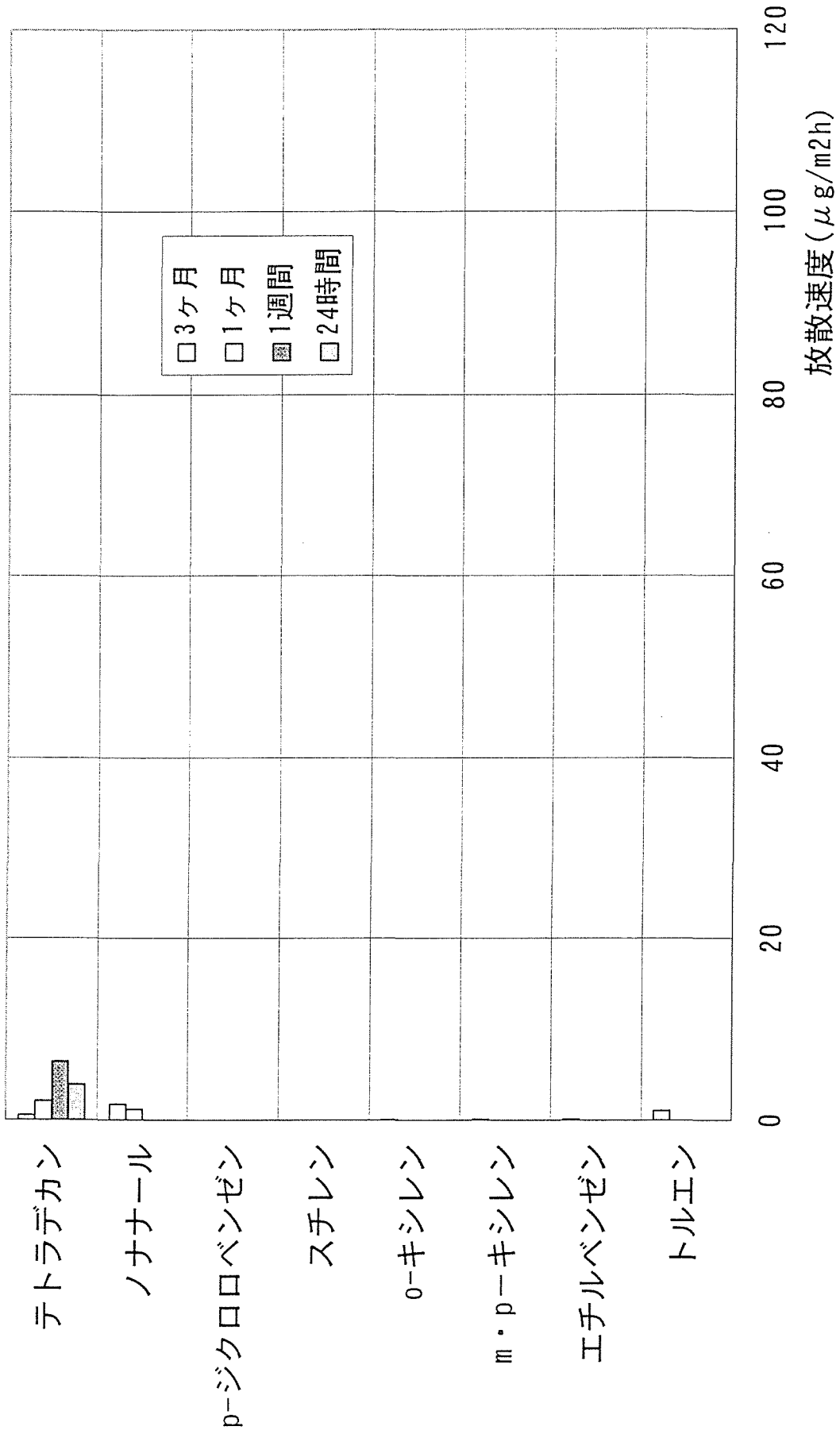


図3.2-12 AEM(水性アクリルエマルジョン)単体、VOC類放散推移

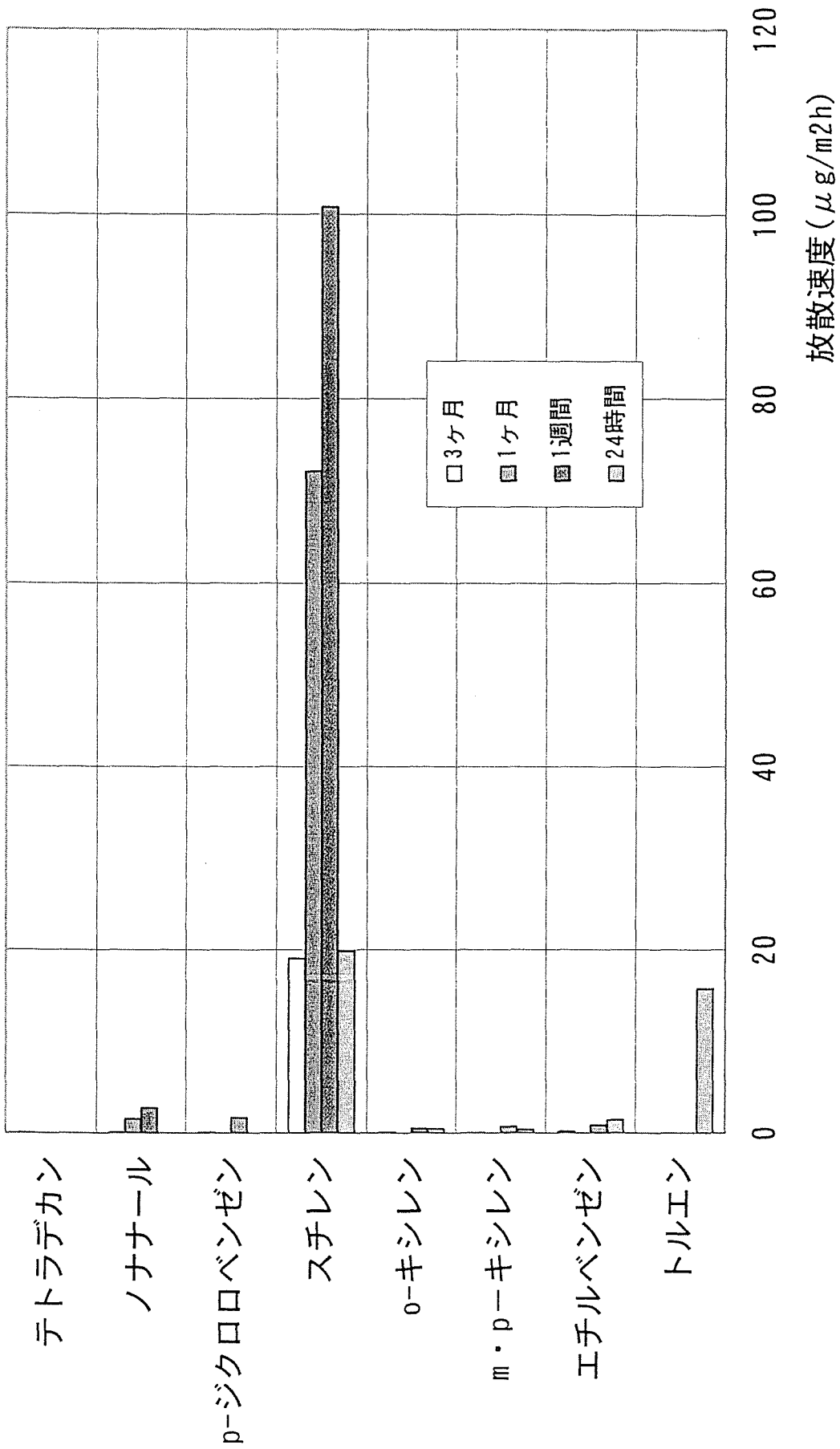


図3.2-13 AS(水性アクリルエマルジョン系)単体、VOC放散推移

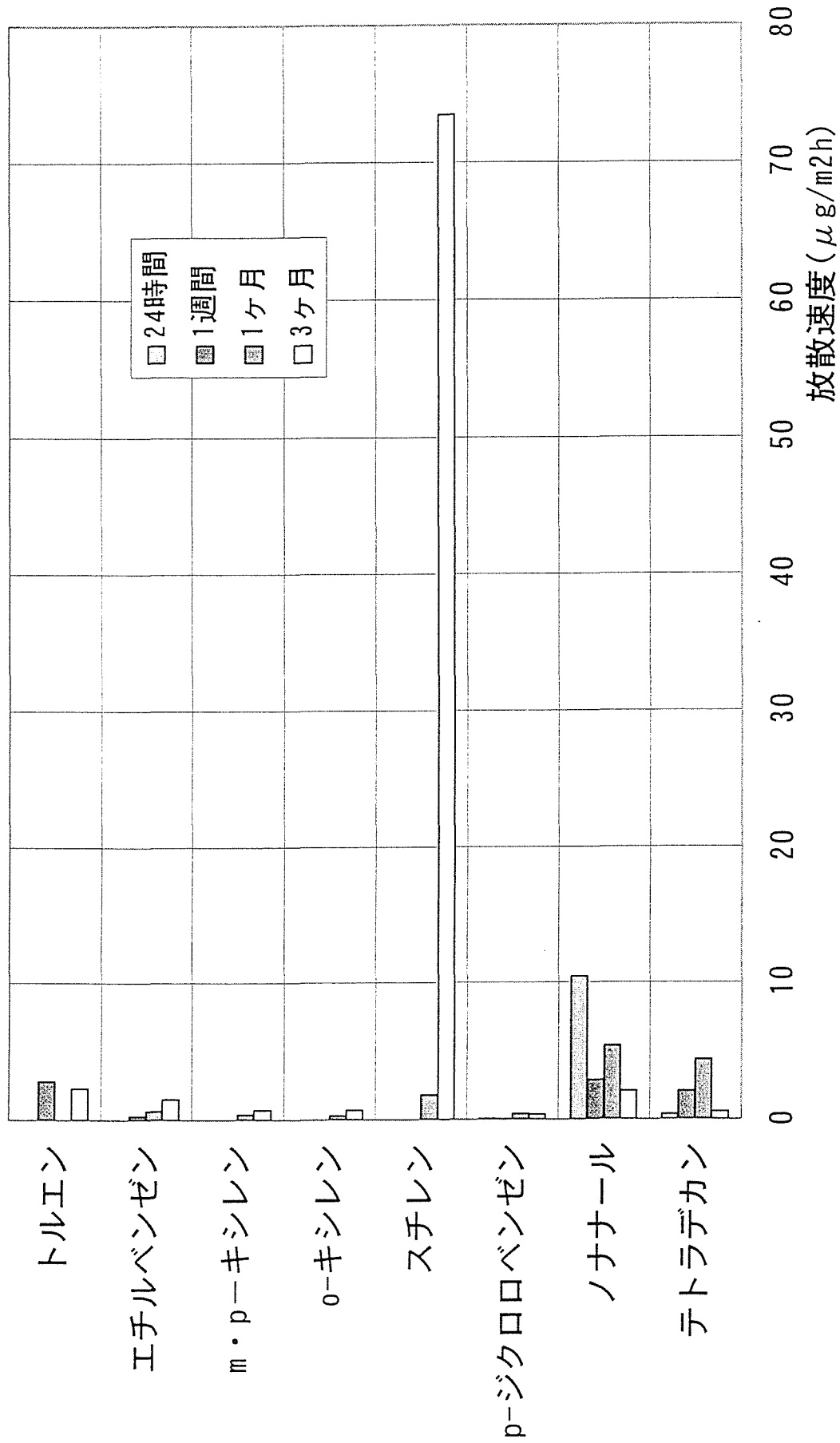


図3.2-14 PU(ポリウレタン系)単体、VOC類放散推移

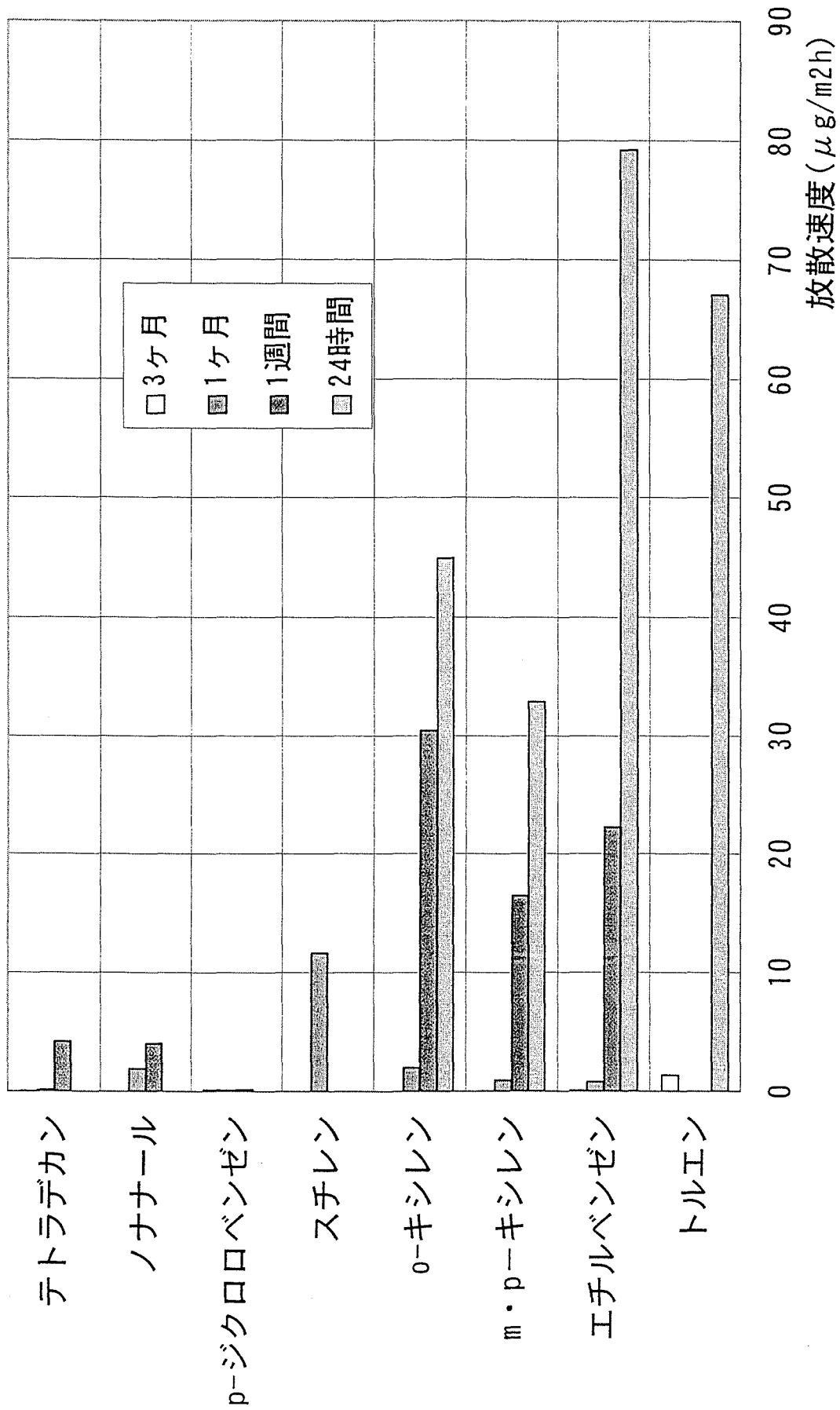


図3.2-15 SBR(ゴム溶剤系)単体、VOC類放散推移

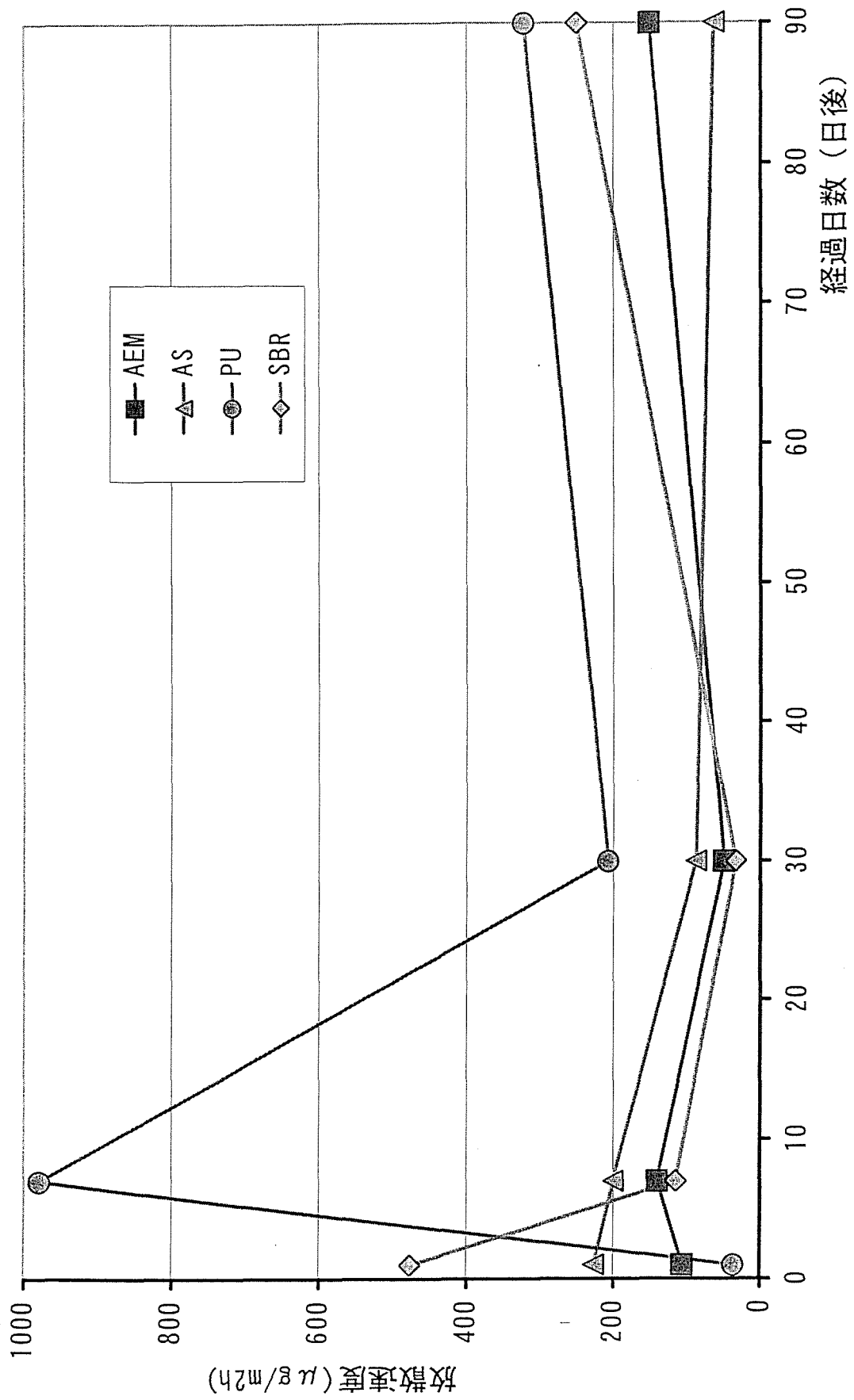


図3.2-16 TVOC値の推移 (接着剤単体)