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

付加価値向上技術調査・開発事業報告書
（化学物質汚染防止検討事業報告書）

平成１４年３月

財団法人日本住宅・木材技術センター

まえがき

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、その解決のために国土交通省、厚生労働省等で検討されている。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0.1mg/m^3（0.08ppm））が公表され、これに対応して日本農林規格が改正され、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（260μg/m^3(0.070ppm)）、キシレン（870μg/m^3(0.20ppm)）、パラジクロルベンゼン（240μg/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「住宅の品質確保の促進に関する法律」（品確法）の性能表示制度においてホルムアルデヒドが任意の測定項目として取り入れられ、さらに建築基準法に基づいて当面ホルムアルデヒド並びにクロルピリホスの使用規制が検討されている。経済産業省では、これらの化学物質の濃度指針値や暫定目標値の策定に合わせて各物質の測定方法をＪＩＳ化するための検討がＩＳＯやＥＮなどの試験方法案を参考にして行われている。

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化学物質の種類及び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質汚染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。本事業においては、当センター内に委員会を設置し、全体計画、試験計画、試験の実施、試験結果になどについて検討してきた。

本事業を実施するに当たり、多忙な中、精力的に検討・執筆いただいた各委員、関連団体の関係者に対し、厚く御礼申し上げます。

平成14年３月

財団法人　日本住宅・木材技術センター
理　事　長　　岡　　勝　男

目　次

Ⅰ　事業目的……　1
Ⅱ　実施概要……　3
Ⅲ　実施内容
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……　4
1　目　的……　4
2　実験内容……　4
2.1 供試材料……　4
2.2 測定方法……　5
2.3 試験体……　7
2.3.1 木材・木質材料からのＶＯＣ類測定用試験体……　7
2.3.2 床用接着剤からのＶＯＣ類測定用試験体……　8
2.3.3 複合フローリング材からのＶＯＣ類測定用試験体……　8
2.4 測定条件……　8
2.5 試料空気の捕集……　8
2.5.1 木材・木質材料及び複合フローリング材からの
アルデヒド・ケトン類及びＶＯＣ類……　8
2.5.2 床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類及びＶＯＣ類……　9
2.6 分析方法……　9
2.6.1 アルデヒド・ケトン類……　9
2.6.2 ＶＯＣ類……　10
3　結果及び考察……　11
3.1 木材・木質材料からのＶＯＣ類の放散……　11
3.1.1 木材・木質材料からのアルデヒド・ケトン類……　11
3.1.2 木材・木質材料からのＶＯＣ類……　12
3.2 床用現場接着剤からのＶＯＣ類の放散……　14
3.2.1 床用現場接着剤からのアルデヒド・ケトン類……　14
3.2.2 床用現場接着剤からのＶＯＣ類……　15
3.3 複合フローリング材からのＶＯＣ類の放散……　16
3.3.1 複合フローリング材からのアルデヒド・ケトン類……　16
3.3.2 複合フローリング材からのＶＯＣ類……　17
4　まとめ……　17

Ⅰ　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、居住者の健康に影響を及ぼしているとして社会問題となっている。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化学物質が含まれており、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化学物質の種類などについては、これまでにも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にした。

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、事業計画及び試験結果の成果の検討を行った。

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　堀口　和彦　日本接着剤工業会　建設用接着剤協議会会長
（日立化成ポリマー（株））
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　高橋　正春　（社）日本塗料工業会製品安全部
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　主任研究員
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　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　堀口　和彦　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

3　塗料分科会

主　査　吉田　彌明　前　掲
委　員　田辺　新一　前　掲
委　員　木口　実　前　掲
委　員　大平　辰朗　前　掲
委　員　川村　二郎　前　掲
委　員　高橋　正春　前　掲
事務局　山田　誠　前　掲
事務局　杉山　慎吾　前　掲

Ⅱ　実施概要

本年度の事業では、木材や木質材料から放散される揮発性有機化合物（ＶＯＣ類）、アルデヒド類等の測定を行ない、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揮発性有機化合物及びアルデヒド類を測定することとした。

試験用試料として針葉樹６種（スギ、ヒノキ、カラマツ、トドマツ、ベイスギ、ホワイトウッド）、広葉樹２種（ミズナラ、レッドセラヤ）、複合フローリング４種（ＭＤＦベース）を選定した。

試験方法はＩＳＯ、ＣＥＮ及びＪＩＳ原案（ＩＳＯ／ＴＣ１４６　ＳＣ６国内委員会）で推奨されている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を用いて測定を行った。

その結果、針葉樹からはホルムアルデヒドの他にアセトアルデヒドの放散が認められ、乾燥などの熱処理を行うとアルデヒド・ケトン類の放散が少なくなる傾向があるが、放散種が増えることが認められた。広葉樹では乾燥などの熱処理を行うとアルデヒド・ケトン類の放散が減少し、針葉樹よりも放散種、量とも少ないことが認められた。ＶＯＣ類ではテルペン類が検出されたが、熱処理により無処理と異なるテルペン類が検出された。床用現場接着剤を用いた試験体からのアルデヒド・ケトン類では、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アルデヒド・ケトン類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。

今回の実験は、試験開始後１ヶ月までの初期放散状況の結果を示したものであり、時間経過と共にどのように減衰するかの検討は充分でない。よって、今後は時間経過と放散量との関係を明らかにするための実験を継続する必要がある。

キーワード

揮発性有機化合物（ＶＯＣ）、アルデヒド・ケトン類、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

Ⅲ　実施内容

「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」

1　目　的

木材及び木質材料から放散されるＶＯＣ類には、木質材料の製造・加工に用いられた接着剤や塗料といった合成化学製品に由来するものと、木材そのものから放散される木材由来のＶＯＣ類がある。ホルムアルデヒドはこれらに用いられている合成化学製品に由来する代表的なＶＯＣである。こうした放散ホルムアルデヒドに関しては1960年代から問題となっており、放散基準が既に規格にも導入されている。しかしながら、その測定はいわゆる静的なデシケータ法に依存しており、実際の住宅を想定した条件（チャンバー法）による木材、接着剤、複合フローリング等接着製品由来のＶＯＣ類放散に関する研究は着手されたばかりであり、報告例も少ない。一方、木材由来の代表的なＶＯＣ類にテルペン類がある。現在、厚生労働省は14の化学種については指針値を、また総揮発性有機化合物（ＴＶＯＣ）については暫定値を公表している（表１）。このＴＶＯＣには木材由来のテルペン類もカウントされ、樹種によってはテルペン類のみでＴＶＯＣ暫定値をオーバーすることが懸念される。このような状況から、本調査研究では、木材及び木質材料からの放散ＶＯＣについて必要な知見を得るため、木材由来のＶＯＣ類及び床根太用接着剤、複合フローリングから放散するＶＯＣ類について、温湿度、換気量をコントロールした小型チャンバー（ＡＤＰＡＣシステム）を用いて試料採取し、ＨＰＬＣ、ＧＣ／ＭＳを用いて分析を行った。

2　実験内容

2.1　供試材料

2.1.1　供試木材

木材由来の揮発性有機化合物測定用供試材料として、以下の国産材、外国産材から製材した板目材を用いた。

国産材

・スギ：*Cryptomeria japonica* D.Don（静岡産60年生丸太）

・ヒノキ：*Chamaecyparis obtusa* Endl.　（静岡産60年生丸太）

・ミズナラ：*Quercus crispula* Bl.（北海道産300年生丸太）

・トドマツ：*Abies sachalinensis* Fr.Schmidt（北海道美深産30年生丸太）

・カラマツ：*Larix leptolepis* Gordon（北海道美唄林業試験場内30年生丸太）

外国産材

・スプルース（ホワイトウッド）：*Picea jezoensis* Carr.（フィンランド産60年生製材、乾燥材）

・ベイスギ：*Thuja plicata* D.Don（カナダＢＣ州産200年生フリッチ材）、
・レッドセラヤ(ラワン)：*Shorea* spp.（マレーシア産200年生丸太）

2000年９月、これらの材を静岡市内の民間工場で、厚さ20mm、幅100mm、長さ有寸に製材した。なお、スプルース(ホワイトウッド)を除き生材から製材したものを用いた。これらの材料をさらに長さ約１ｍに鋸断、表裏面を各1mm程度鉋削した後、静岡大学森林資源科学科実験室内に２週間以上自然放置し、これを天然乾燥試験体とした。なお、放置した実験室からのホルムアルデヒド及びＶＯＣ類吸着の可能性はほとんどないと考えられる。ただし、材料間の影響については特に考慮しなかった。

また、上記天然乾燥試験体の一部を、乾燥処理を想定した60℃の恒温乾燥器内に72時間置き、これを熱処理試験体とした。

2.1.2　供試床用接着剤

供試接着剤として以下の９種を用いた。①～⑥は初期放散試験のみに、⑦～⑩は長期放散試験に供したものである。なお、⑥と⑦は同一接着剤であり、⑥を初期放散試験に、⑦を長期放散試験に供した。②と③は同系統の接着剤であるが、製造メーカーが異なる。

①アクリル共重合樹脂エマルジョン接着剤：ＡＥ－１
②アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤：ＡＥ－２
③アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤：ＡＥ－３
④1液型ポリウレタン系接着剤：ＰＵ－１
⑤酢酸ビニル樹脂系エマルジョン型接着剤：ＶＡ－１
⑥溶剤型合成ゴム（スチレンブタジエンゴム）系接着剤：Ｇ－１
⑦溶剤型合成ゴム（スチレンブタジエンゴム）系接着剤：Ｇ－２
⑧ウレタン系接着剤：ＰＵ－２
⑨アクリル樹脂系マスチック型接着剤：ＡＥＭ－１
⑩アクリル・スチレン共重合エマルジョン型接着剤：ＡＳ－１

2.1.3　複合フローリング材

供試材料としてＭＤＦベース突き板張り/レジンシートバッカー、ＵＶ塗装12mm厚フローリング２種（１２－１及び１２－２）、同７mm厚/単板バッカーフローリング２種（７－１及び７－２）の４種を用いた。

2.2　測定方法

2.2.1　測定方法の概要

本試験では、ＡＳＴＭあるいはＩＳＯに準拠した小型チャンバー法に準じて測定を行った。小型チャンバー法は、温湿度、換気回数を一定条件に保った一定容積の空間内に、一定の暴露面積を持つ試験材料を設置し、一定期間ごとにその空間の空気を捕集し、その中に含まれる揮発性化合物の同定と定量を行う方法である。

2.2.2 試料空気の捕集システム

1) 放散試験チャンバー（ＡＤＰＡＣシステム）

今回使用したＡＤＰＡＣシステム（Advanced Pollution and Air Quality Chamber：図１及び図２）は、早稲田大学理工学部田辺研究室で開発したもので、ＡＳＴＭ Ｄ 5116-97、ＥＣＡレポート No.19、ＥＮＶ 13419-1,3、ＩＳＯ／ＤＩＳ 16000-3,6、ＪＩＳ Ｚ 8703 等に準拠している[1~3]。このＡＤＰＡＣシステムは、ステンレス（ＳＵＳ 304）製の20Ｌ容円筒形タンク（チャンバー）とエアーコントロールユニットとで構成されている。試料空気の捕集は外付けのサンプリングポンプによって行う。

図１にチャンバーの模式図を、図２にその写真を示す。ボンベ①から供給された人工空気は、活性炭②を通りエアーコントロールユニット③に送り込まれる。送り込まれた空気は、エアーコントロールユニット内で２系統に分かれる。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に送り込まれ、加湿されたウェットな空気となる。それぞれの空気は、フローメーターによって流量を計測した後、ミキシングタンク④に送り込まれ、ここで一定の水分を持った空気に調湿される。ミキシングタンク内の空気はサーモレコーダー④（タバイエスペック社製 ＲＳ11）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たフローメーターで微調整を行う。調湿された空気は20Ｌチャンバー⑦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、一定条件の空気でチャンバー内を換気する。

2) シールボックス

シールボックス（ステンレス製、図４左図）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。テフロンパッキンで試験体をシールボックス内に固定し、表面以外の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設置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、試料設置率は $1.1 m^2/m^3$ である。

3) 清浄空気

実験室及びチャンバー設置室内の空気が汚染されるとバックグラウンドの数値が高くなりチャンバーを汚染することになる。そこで、チャンバーの汚染を防ぐために清浄空気を直接チャンバー内に通気した。当初Ｕ級の清浄空気（組成は大気と同様）を用いたが、試験後半からは空気清浄器（超清浄空気供給装置：新菱エコビジネス社製 Adclean）に切り替えた。

4) 温湿度計

20Ｌチャンバー内の温度、湿度の調整のために用いた。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（タバイエスペック社製 ＲＳ-11）によって測定し、チャンバーに送り込まれる空気の温湿度の制御を行った。測定終了後、パソコンに温湿度計データを取り込み、換気時、サンプリング時の温湿度を確認した。

5）高温乾燥器

使用する20Ｌチャンバーは、試験時に化学的に吸着した物質によって汚染される。これを除去するために、高温乾燥器を用い 260℃で加熱洗浄した。加熱洗浄する前に水でチャンバーを洗浄して物理的に付着した汚染物を除去し、乾燥時に起きる汚染物の焦げ付きを防いだ。

6）恒温器

20Ｌチャンバー、ミキシングタンクの温度は恒温器内に設置することで制御した。

7）吸着管（ＤＮＰＨシリカカートリッジ、ＴｅｎａｘＴＡ、ＰＥＪ－０２）

①DNPH シリカカートリッジ(Waters 社製)

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（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の誘導体として捕集する。本実験ではアルデヒド・ケトン類の捕集に用いた。

②TENAX TA(SUPELCO 社製)

2,6-ジフェニレンオキサイド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。表面積は約 18～35m^2/g で、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材である。低沸点のＶＯＣは捕集できないためカーボン系吸着剤と組み合わせて用いることが多い。最高使用温度付近で繰り返し脱着を行うとゴーストピークが検出される恐れがある。また、吸着管の劣化によりシロキサンなどの吸着管由来の成分が検知されるので分析時に考慮する必要がある。ＴＥＮＡＸ ＴＡの吸着管にはガラス製、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する必要があるが、本実験では測定に影響が認められなかったのでガラス製、ステンレス製の両方を用いた。

③PEJ-02(SUPELCO 社製)

日本における大気モニタリング用に開発された吸着材である。ＰＥＪ－０２はCarbopackＢ（190mg）と Carboxen1000（140mg）を、混合せず別々の層として充填してある。CarbopackＢは、非多孔性高純度グラファイトカーボンブラックで、最高使用温度は400℃、表面積は約 100m^2/g であり、中沸点以上の各種有機物質の捕集に適している。Carboxen1000 は、ミクロ、メソ、マクロの細孔を有するカーボンモレキュラーシーブで、最高温度は 400℃以上、表面積は約 1200m^2/g である。他の吸着材では一般に捕集効率の悪い低沸点化合物や低分子化合物などについても良好な捕集効率が得られ、本実験でもＴＥＮＡＸ ＴＡとの比較のために用いた。

それぞれの吸着管は冷蔵保存した。特にＤＮＰＨカートリッジは温度に左右されるため、できるだけ高温下に長時間さらさないように注意した。

2.3 試験体

2.3.1 木材・木質材料からのＶＯＣ類測定用試験体

試験材を１週間以上、20℃、65％RH の恒温恒湿室内で養生し、材料設置直前にシールボ

ックス内に設置できるパネルサイズ（167mm×167mm）に切り落とし（ツーピースからなり木端は突きつけ)、暴露面を1mm程度鉋削して新鮮な面を露出させた。また、試験体設置前にそれぞれの試験体の含水率を測定した。天然乾燥試験体と熱処理試験体の含水率はそれぞれ10～13%、9～12%の範囲にあった。試験体は１条件につき３体とした。

2.3.2 床用接着剤からのＶＯＣ類測定用試験体

床基材として167mm×167mm×12mm(厚)、旧ＪＡＳ規格のＦ２合板を、根太材としてＳＰＦ204 材を長さ 167mm×38mm×10mm(厚)にカットしたものを準備した。これらの材料を１週間養生し、図３に示すような１試験体当たり２枚の桟材をもった試験体を作製した。接着剤は桟材に塗布し、実際の床用接着剤の塗布量から桟材１枚に７ｇ塗布した。試験体は１条件につき３体とした。

2.3.3 複合フローリング材からのＶＯＣ類測定用試験体

シールボックス内に設置できる寸法（167mm×167mm）にカットした状態で製造メーカーから提供されたものを用いた。供試材料の履歴は定かではないが、カット直後に試験体５体を重ね、アルミホイルで完全に梱包して測定直前まで保管した。試験には、外側に当たる２体を外した中央の３試験体を用いた。

2.4 測定条件

チャンバーの環境条件は、ＡＳＴＭ規格に準拠し、試料負荷率は蒸散支配型の試験体に適切と思われる1.1m^2/m^3で行った。試験条件を表２に示した。試験に先立ち20Lチャンバーの水洗を行い、恒温乾燥器で260℃まで昇温させ、チャンバーの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、15～30分後温湿度が安定したことを確認した後、シールボックスに取り付けた試験体を設置し（図４)、15 時間以上チャンバー内温湿度、換気回数が安定するまで換気した。本研究では、チャンバーが安定した24時間後、72時間後に捕集管を設置して30分間サンプリングを行った。

測定用捕集管は、アルデヒド・ケトン類の捕集にはＤＮＰＨを、ＶＯＣ類の捕集にはＴＥＮＡＸ ＴＡ及びＰＥＪ－０２を用いた。特に、最適流量が0.1mL/minのＴＥＮＡＸ ＴＡ及びＰＥＪ－０２は、サンプリング時の換気回数を0.5回/ｈに維持するために、サンプリングポンプでは0.1mL/minを捕集し、残り(0.067mL/min)を換気用ポンプでパージした。サンプリング条件はそれぞれの捕集管を考慮した条件（表３）で行った。ブランク試験に関しては、チャンバー内に試験体を設置しない空の状態で稼働させ、同様の条件でサンプリングを行ってシステムブランク値とした。

分析はＤＮＰＨ捕集管では２週間以内に、ＴＥＮＡＸ ＴＡでは１ヶ月以内にそれぞれＨＰＬＣ、ＧＣ／ＭＳによって分析した。ＤＮＰＨはＨＰＬＣ法により、ＴＥＮＡＸ ＴＡは加熱脱着-ＧＣ／ＭＳ法により分析した。

2.5 試料空気の捕集

2.5.1 木材・木質材料及び複合フローリング材からのアルデヒド・ケトン類及びＶＯＣ類

試料空気の捕集は試験体設置後 24 時間、72 時間経過後に行った。なお、捕集終了後の試験体については放散量の経時変化測定のため、引き続き保管している。アルデヒド・ケトン類の捕集には、ＤＮＰＨ－シリカカートリッジを用いて試験体３体のサンプリングを行った。ＶＯＣ類の捕集は、天然乾燥試験体の２体をＴＥＮＡＸ ＴＡで、１体をＰＥＪ－０２でサンプリングを行った結果、どちらの吸着管でも差異が見られなかったので、以後ＴＥＮＡＸ ＴＡに統一してサンプリングを行った。

2.5.2 床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類及びＶＯＣ類

1) 初期放散

床用接着剤からの試料空気の捕集は試験体作製後、20℃、65％RH の条件下で放置し、１週間後及び１ヶ月後に、チャンバーに設置し捕集を行った。捕集は前項と同様、チャンバー内条件が安定した後、試験体を設置して約 24 時間後から試料空気の捕集を行った。

2) 長期放散試験

さらに長期にわたる床用接着剤からの放散の経時変化を測定するために、別途試験体を作成し、同様の方法により３ヶ月、６ヶ月、１年にわたり試験体を放置した後、同様の方法で試料空気の捕集を行っている。

2.6 分析方法

2.6.1 アルデヒド・ケトン類

アルデヒド・ケトン類の分析には高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）（島津製作所製 ＬＣ－１０Ａｖｐシリーズ）を用いた。一般的にＤＮＰＨシリカカートリッジは、アセトニトリル３mL をカートリッジに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うが、木材の天然乾燥試験体の測定では捕集したＤＮＰＨシリカカートリッジ内容物をアセトニトリル 2mL で溶出させ、そのまま試料溶液とした。調製された試料溶液は表４のＨＰＬＣ①の条件で分析した。ＨＰＬＣ①の条件では装置、カラムの関係上 isocratic で分析を行ったためアセトン、アクロレインの分離が不十分であった（その後、gradient 分析に切り替えた）。アルデヒド・ケトン類の定量にはアルデヒド・ケトン－ＤＮＰＨ誘導体 13 成分混合溶液（ＧＬサイエンス社製）15μg/mL を 100 倍希釈した溶液（0.15μg/mL）を標準溶液として用いた。また、ＤＮＰＨシリカカートリッジ自体のブランク測定はカートリッジのＬot.No.ごとにそれぞれ試料分析前に行った。ＤＮＰＨシリカカートリッジはカートリッジブランクのバラツキが大きいので必ずブランク測定を行った。

しかし、表４のＨＰＬＣ①の分析条件では十分な分離能が得られなかったため、天然乾燥試験体以外の分析には条件を変更してＨＰＬＣ②の条件で分析した。この分析条件では、アセトニトリル３mL をカートリッジに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し、以下、同様の操作で定量を行った。

ＨＰＬＣの分析結果は以下の式によって算出した[4]。

$$Wd = Ws - Wb$$

Ｗｄ：ＤＮＰＨカートリッジから抽出したＤＮＰＨ誘導体の正量（μg）
Ｗｓ：サンプルカートリッジでブランクを補正していない量（μg）

$$Ws = As \times (Cstd / Astd) \times Vs \times ds$$

Ｗｂ：ブランクカートリッジの分析量(μg)

$$Wb = Ab \times (Cstd / Astd) \times Vb \times db$$

As：サンプルカートリッジからの溶出液のエリア面積
Ab：ブランクカートリッジからの溶出液のエリア面積
Astd：標準物質のエリア面積
Ｃstd：毎回の校正標準物質での分析濃度（μg/mL）
Ｖｓ：サンプルカートリッジの溶出液の合計量（mL）
Ｖb：ブランクカートリッジの溶出液の合計量（mL）
ds:サンプルカートリッジ溶出液に対する希釈係数(サンプルが再度希釈されなかった場合は１である)
db：ブランクカートリッジ溶出液に対する希釈係数（　〃　）

次の式からサンプルのカルボニル化合物の濃度を算出した。

$$CA = Wd \times (MWc / MWder) \times 1000 / Vm$$

ＣＡ：オリジナルのサンプルで複合的なカルボニル化合物濃度（ng/L）
Ｖm：空気のサンプリング量（Ｌ）
MWc：カルボニル化合物の分子量（ホルムアルデヒド=30）
MWder：ＤＮＰＨ誘導体の分子量（ホルムアルデヒド=210）

カルボニル化合物の濃度を ppb（v/v）に変換するには次式を用いた。

$$CA\ (体積分率) = Cas \times 24.4 / MWc$$

ＣＡ（体積分率）：カルボニル化合物の体積での ppb 濃度
Ｃas：25℃、1atm で換算したオリジナルサンプル中のカルボニル化合物の濃度（ng/L）
24.4：25℃で換算した理想気体の体積（L/mol）

2.6.2 ＶＯＣ類

1) 木材・木質材料からのＶＯＣ

吸着材に捕集した物質をＧＣ／ＭＳ（ＰＥＲＫＩＮ　ＥＬＭＥＲ社製 ＨＰ6890）に供

するために、２段階の加熱脱着濃縮機構を備えた装置（ＰＥＲＫＩＮ　ＥＬＭＥＲ社製 ＡＴＤ－400、）を用いた。一次脱着として高純度ヘリウムガスの存在下、脱着温度 200℃、脱着時間 15 分で脱着し、捕集に用いた吸着材と同じ材質を充填したトラップを用い、－30℃でコールドトラップした。次に、コールドトラップした物質を、二次脱着として、再度、急速加熱（40℃/sec.）して、ＧＣ／ＭＳに導入し含有物質を分析した。なお、検出された物質の同定は、標準物質のマススペクトル及びリテンションタイムとの比較及びライブラリー（ＮＩＳＴ、Chemfinder.com）で検索を行った。その他、分析条件の詳細は表４のＧＣ／ＭＳ①に示した。

2) その他の材料からのＶＯＣ

吸着管に捕集した物質をＧＣ／ＭＳ（島津製作所製 ＧＣＭＳ－ＱＰ5050Ａ）に供するために、加熱脱着試料濃縮装置(島津製作所製ＴＤ－1)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に導入した。なお、検出された物質は、Japanese Indoor Air Standard Mix(ＳＵＰＬＩＣＯ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。その他の必要な物質物質についてはライブラリー(ＮＩＳＴ)検索を行った。分析条件の詳細は表４のＧＣ／ＭＳ②に示した。

3　結果及び考察

3.1 木材・木質材料からのＶＯＣ類放散

3.1.1 木材・木質材料からのアルデヒド・ケトン類

1)　針葉樹

針葉樹材天然乾燥試験体から放散するアルデヒド・ケトン類の樹種別の放散種、放散量を図５及び図６に示す。これらの結果は試験体数３体（n=3）の平均値である。図５に見られるように、放散種は樹種により大きく異なる。スギにおけるアセトアルデヒドの放散は約５～10μg/m^{2}h であったが、その他のアルデヒド・ケトン類の放散は極めて少なかった。ヒノキはアセトアルデヒドの放散が約 20～35μg/m^{2}h、アセトン＋アクロレインの放散が約 23μg/m^{2}h であり、その他にベンツアルデヒド、バレルアルデヒド、m-トルアルデヒドの放散が認められた。ホワイトウッドは人工乾燥の影響でアルデヒド・ケトン類の放散種、放散量共に桁違いに他の樹種を上回っている。特に、他の樹種で見られなかったヘキサアルデヒドが 20～25μg/m^{2}h を示している。これを熱処理材のアルデヒド・ケトン類の放散結果と比較すると類似していることがわかる。その他にプロピオンアルデヒド、バレルアルデヒドなど計６種の放散種が認められた。カラマツは、天然乾燥試験体５種の中で放散量が一番大きく、特にアセトアルデヒドが大きく、50～100μg/m^{2}h であり、設置率を１m^2/m^3、換気回数を 0.5 回/h とすると気中濃度は 100～200μg/m^3 となり、指針値の 50μg/m^{2}h を上回る。ＷＨＯ[5] によれば、80μg/m^3（1 時間平均値）で人への影響（目、鼻への刺激など）があると指摘されており、測定値はその数値より大きかった。トドマツはアセトアルデヒド

が約 20μg/m²h であった。ベイスギはホルムアルデヒドが他の樹種より多く、５～10μg/m²h であったが、スギと同様、その他のアルデヒド・ケトン類の放散は極めて少なかった。

熱処理した針葉樹材から放散するアルデヒド・ケトン類に関するそれぞれの樹種の放散種、放散量を図７及び図８に示す。天然乾燥試験体からのアルデヒド・ケトン類の放散量、放散種を比較すると圧倒的に低下していることが分かる。しかし、ヒノキに関してはアセトンの放散量（約５～10μg/m²h）は減少しているが、天然乾燥試験体で認められなかったヘキサアルデヒドが約 30～40μg/m²h、プロピオンアルデヒドが約 11μg/m²h 放散している。またバレルアルデヒド、m-トルアルデヒドは熱処理後でも引き続き放散していることが認められた。スギはアセトンの放散が９μg/m²h であったが、その他の放散は全く見られなかった。カラマツ、トドマツは熱処理を施すことによりアセトアルデヒドの放散量が 10～20μg/m²h 増加した。トドマツではアセトンの放散量も約 10μg/m²h 増加した。

24 時間後、72 時間後のデータを比較すると、天然乾燥試験体では、ベイスギを除いた試験体において 72 時間後のアルデヒド・ケトン類が減少している。減少割合は 55％～92％で、最も減少の大きいかったのはスギのホルムアルデヒドであり 13％に減少した。熱処理材に関しても同様な結果であった。

2） 広葉樹

広葉樹の天然乾燥試験体から放散するアルデヒド・ケトン類におけるそれぞれの樹種の放散種、放散量を図９に示す。ミズナラの場合にはアセトアルデヒドの放散が約 25μg/m²h あり、その他メタアクロレインなどの放散が若干認められた。ラワンはミズナラよりも放散量が少なく、針葉樹のスギと同等であった。先の針葉樹材と比較すると広葉樹材の放散種はホルムアルデヒド以下８種で針葉樹材より少ない。

熱処理した広葉樹試験体から放散するアルデヒド・ケトン類におけるそれぞれの樹種の放散種、放散量を図 10 に示す。先の天然乾燥試験体と比較すると、量も放散種も減少していた。特に、ミズナラでは熱処理を施すことでアセトアルデヒドが 30～40％に減少していた。広葉樹材の 24 時間後、72 時間後で比較すると針葉樹材と同様に 75～98％に減少している。また、熱処理を施したヒノキに見られたヘキサアルデヒドの放散はミズナラ、ラワン共に認められなかったが、プロピオンアルデヒドの放散がミズナラで５～10μg/m²h 認められた。

3） 針葉樹と広葉樹の違い

針葉樹材と広葉樹材を比較すると、アルデヒド・ケトン類の放散については樹種にもよるが広葉樹材よりも針葉樹材の方が放散種、放散量共に多い傾向にあった。また、ホワイトウッドを除いて、国産材の方が外国産材に比べて放散が多い。特にベイスギ、ラワンの放散は微量であった。

3.1.2 木材・木質材料からのＶＯＣ類

1） 針葉樹

針葉樹材の天然乾燥試験体からのＶＯＣ放散の結果を、樹種ごとに図 11～図 15 に示す。スギ、ヒノキに関しては約３割がα-カジネンを代表とするセスキテルペン類が占めた。ホ

ワイトウッドでは、アルデヒド、ケトン類の結果とは違い放散種が少なく、α-ピネン、β-ピネンの放散が大きなウエイトを占めている。ベイスギは、この樹種に特有な7員環構造のThujicacid methyl esterの放散が約7割を占めた。ベイスギのこの成分は、抽出した精油成分の一つで、匂いの成分であるが、他の成分の放散が見られなかった。このことは、抽出成分[6]のなかでも放散される成分と放散されにくい成分が存在することを示している。国産材は外国産材と比較して多種の放散（特にテルペン類）が見受けられる。カラマツは24時間後ではα-ピネンが大半を占めているが、72時間後になると約半分に減少している。トドマツはセスキテルペンと思われる放散が認められたが、その他の化学種は同定出来なかったので図には示していない。

熱処理した針葉樹試験体からのＶＯＣ放散の結果を樹種ごとに図16～図20に示す。熱処理したスギでは、天然乾燥試験体において最も大きなウエイトを占めていたδ－カジネンにかわって、β－カジネンが大きな割合を占めていた。これは、カジネンの結合の転位、もしくは木材の熱分解による新たな放散種であることが考えられる。ヒノキにおいては熱処理することでセスキテルペン類の放散が見うけられなくなった。新たにｐ－シメンの放散が検知されたが、構造式から考えるとセスキテルペン類からの分解生成物とも考えられるが、メカニズムは不明である。ヒノキではアルデヒド・ケトン類の結果と同様にヘキサナールの放散が検知された。ホワイトウッドに関しては人工乾燥した上での熱処理であるためにヘキサナールの放散は見られず、ごく限られた放散種のみが検知された。ベイスギはThujicacid methyl esterの放散のみで、相対比率は24時間後を100％とすると72時間後には約72％であった。同様にカラマツも放散種が減り、α、β-ピネンのみの放散であった。トドマツに関しては木材由来と思われる成分は検知されなかった。

24時間後、72時間後を比較すると、アルデヒド・ケトン類において見られた減少率と同じ割合で減少している。特にヒノキに関しては放散種を問わず、72時間後は24時間後に比べ90％減少している。α－ピネンは他の放散種よりも減少率が大きく、最大はベイスギの37％であった。全体的に72時間後は24時間後に比べ37～75％程度の減少が認められた。

近年、ヨーロッパ諸国では、テルペン類とオゾンとの二次反応による生成物が問題視されている。例えば、α-ピネンやR-リモネンなどがオゾン、もしくはフリーのＯＨラジカルと反応するという報告[7]があり、反応機構や毒性の調査研究が進んでいる。今後、これらの二次反応による生成物の影響を考慮することも必要であろう。

2）広葉樹

広葉樹材天然乾燥試験体からのＶＯＣ放散の結果を、樹種ごとに図21及び図22に示す。ミズナラ、ラワン共に同種の放散が見られる。ラワンにはα-ピネンの放散が見られるが、ミズナラの場合はテルペン類の放散がなく約7割の放散を酢酸が占めている。また、ミズナラ、ラワン共に酢酸、アセトアルデヒド、エタノールの放散が検知された。これらの放散種は化学構造的に関連しており、それぞれの寄与が考えられる。

熱処理したミズナラからのＶＯＣ類放散の結果を図23に示す。ミズナラからは天然乾

燥試験体と同様の放散種が認められた。ラワンに関しては木材由来の放散種は検知されなかった。

24 時間後と 72 時間後を比較すると、針葉樹と同様、60～90％に減少することがわかった。総体的に、時間による放散の減衰は針葉樹、広葉樹共に類似した点が見られる。

3) 針葉樹と広葉樹の違い

1)、2) での結果を簡略化して表５にまとめた。この表から、国産針葉樹はセスキテルペン、モノテルペン、そして低分子化合物等多種の放散が認められた。外国産針葉樹はモノテルペンの放散が中心となっており、低分子化合物も若干放散している。広葉樹は国産、外国産共に低分子化合物が大半を占めていた。広葉樹には悪臭の主体である低級脂肪酸(酢酸) の放散が見られるが、針葉樹にはほとんど見られない。

熱処理に関してみると、国産針葉樹のスギはほとんど放散種が変化しなかったが、同種の放散種が見られたヒノキではセスキテルペンの放散が見られなくなった。トドマツ、ラワンでは放散種も少なく、α－ピネンなど熱処理を施しても放散し続ける成分はほとんどないと考えられる。

4) エリア面積、Relative Content (相対比率) による評価

これまで、ＧＣ／ＭＳで用いられるエリア面積、Relative Content から定性分析を行ってきたが、分析条件が同じであることから潜在的な量の変化割合が予測できる。表６に、各樹種の Relative Content 10％におけるエリア面積と増減率を示した。スギにおいては、熱処理を施すことによって全体のエリア面積が約４倍になることから、1) の項で述べたβ－カジネンの熱分解により新たな放散種が生成したものと考えられる。ヒノキにおけるエリア面積の著しい減少はセスキテルペンの影響であることが考えられる。その他の樹種では熱処理を施すことで全体的に 1/2～1/3 に減少することがわかった。

各樹種の Relative Content 10％におけるエリア面積から評価した各樹種間の相対割合（％）を表７に示す。天然乾燥試験体においては、ヒノキからの放散が他の樹種からの放散よりも極めて多い。熱処理した材ではスギからの放散が最も大きい。

これらのことから、樹種によっては熱処理が放散に影響することが示された。特に多種の放散が見られたものに関しては化学反応や既存の放散源からの新たなる放散種の生成が考えられ、放散種が木材の乾燥条件に影響されると考えられる。なお、以上のデータは相対的な割合に基づくものであり、絶対量に関してはそれぞれの放散種によりかなり変化するので、実際の量的な放散にそのまま当てはまるかは不明である。したがって、今後は新たに定量分析を行う必要がある。

3.2 床用現場接着剤からのＶＯＣ類放散

3.2.1 床用現場接着剤からのアルデヒド・ケトン類

1) 初期放散

図 24 に床用接着剤試験体から放散するアルデヒド・ケトン類の定量結果を示した。この図中にあるコントロールは、床台板に使用した合板のみから放散されるアルデヒド・ケ

トン類である。供試合板に旧ＪＡＳのＦ２合板を用いたため、かなり高いホルムアルデヒド濃度を示した。床用接着剤からの値は、このコントロール値を差し引いた値である。

床用接着剤試験体からは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、及びプロピオンアルデヒドの放散が検知された。ホルムアルデヒドは、放置して１週間後では全ての接着剤試験体に観測され、その中には 200μg/m^{2}h に達するものも見られた。放置して１ヶ月後ではアクリルエマルジョン系接着剤のＡＥ－３にわずかな放散が認められる程度で、他の接着剤ではほぼゼロであった。これは１週間後の放散値は試験体に用いた合板の影響であり、今回用いた床用接着剤からのホルムアルデヒドの放散はゼロとみて差し支えない。同様に、アセトアルデヒドについては、アクリルエマルジョン及び酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤の試験体に放散が認められたが、アクリルエマルジョン系のＡＥ－３を除き、１ヶ月後にはゼロもしくはゼロに近い値を示した。ただし、ＡＥ－３に関しては１ヵ月後でも減衰が見られず、明らかにアセトアルデヒドの放散が認められた。

2) 長期放散

ゴム系及びポリウレタン系、アクリル系マスチック、アクリルエマルジョン系４種の接着剤について、ホルムアルデヒド・ケトン類の３ヶ月にわたる放散の経時変化を図 25～図 28 に示した。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンが共通に認められ、この他にアクリル系のＡＳ－１にはブタノン及びベンツアルデヒドが検知された。しかしながら、ＡＳ－１からのアセトンを除き、放散量は数 μg/m^{2}h と極めて微量であり、時間と共に大きく低下している。これを、先の初期放散試験の値と比較すると１桁あるいは２桁低い値である。両者の供試接着剤の入手時期は約１年のタイムラグがあることから、この間に接着剤のＶＯＣ放散が大きく改善されたことが推定される。いずれにしても床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類の放散については危険なレベルではないものと思われる。

3.2.2 床用現場接着剤からのＶＯＣ類

1) 初期放散

アクリルエマルジョン系（ＡＥ－１、２、３）、ポリウレタン系（ＰＵ－１）、酢酸ビニルエマルジョン系（ＶＡ－１）及びゴム系（Ｇ－１）接着剤試験体から放散するＶＯＣ類の測定結果を図 29～図 34 に示した。また、コントロールとして使用した合板単体の結果も同時に示した。これらの結果は定性結果であり、Relative Content（相対比率）で表した。放散量を大まかに把握するために表８に Relative Content 10%におけるエリア面積を示す。この表から同じアクリルエマルジョン系接着剤でもＡＥ－２とＡＥ－３では放散能に約10倍の差があり、ゴム系接着剤に至ってはＡＥ－２と比較して約1000倍に達する。

放散されたＶＯＣ類の中には明らかに木材由来と判断されるテルペン類も検知されている。これらの木材由来成分を除き接着剤由来と判断されるＶＯＣ類の放散種を個別に見ていくと、アクリルエマルジョン系接着剤ＡＥ－１、２にはスチレンが共通して検知され、１週間後よりも１ヵ月後の相対値が明らかに増大しており、接着剤から放散していることを示している。さらに、ＡＥ－１ではベンゼンの放散が観測されるが１ヶ月後には大幅に低くなり、早期に散逸していくことを示している。ＡＥ－２については、これらのＶＯＣ

類のほかに可塑剤であるイソプロピルアルコールが観測された。これに対して、同じアクリルエマルジョン系接着剤のＡＥ－３では、スチレンの放散が認められず、エタノール及びシクロヘキサンの放散が観測された。同じアクリルエマルジョン系接着剤でも樹脂成分の違いにより放散種が全く異なることを示している。ウレタン系のＰＵ－１はスチレン、ベンゼンが観測された。酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤のＶＡ－１では、トルエン、ベンゼンの放散が認められたが、合板からの放散値（コントロール値）が試験体の放散値と同等であるので、大きな放散は認められなかった。ゴム系接着剤のＧ－１では、溶剤であるp-キシレン、エチルベンゼン、トルエンの放散が主であり、１ヵ月後でも依然として主要な放散物質であることを示している。

2) 長期放散

供試接着剤Ｇ－２、ＰＵ－２、ＡＥＭ－１及びＡＳ－１の放散ＶＯＣの経時変化を図35～図38に示した。ゴム系接着剤Ｇ－１には初期試験の場合と同じく用いた溶剤に起因するトルエン、キシレン、エチルベンゼンの放散、及びスチレンの放散が認められる。さらに他の水系や無溶剤系の接着剤と異なり 100μg/m²h という極めて大きな放散速度を示している。また、１ヶ月後に放散速度の急上昇が認められるが、これについては理由が分からず今後の推移を見たい。ウレタン系のＰＵ－２はほんの僅かの放散が検知されるが、３ヶ月後には検知されないレベルに低下している。アクリル系のＡＥＭ－１の放散については、１ヶ月後に 5μg/m²h のスチレンの放散が認められるが、これも３ヶ月後にはゼロとなり問題はない。同じアクリル系のＡＳ－１でも同様に１ヶ月程度ではスチレンのやや高い放散が認められるが３ヶ月経過後では 1μg/m²h 以下の放散となり、全く問題のないレベルと思われる。

図 39 は供試４接着剤のＴＶＯＣを示したものである。溶剤系のＧ－１の放散量は１週間程度では殆ど減衰せず 1000μg/m²h を示し、さらに１ヶ月経過後に 4000μg/m²h に跳ね上がっているが、この理由は不明で今後の推移を見守りたい。その他の３種の接着剤は初期の放散量も小さく、その後順調に減衰している。３ヶ月経過後にやや増大し初期の放散に戻っているように見受けられるが、この理由も不明である。しかしながら、溶剤系を除き、床用接着剤からのＶＯＣが床板を通過しての室内へ放散することはそれほど問題にならないと思われる。

3.3 複合フローリング材からのＶＯＣ類放散

3.3.1 複合フローリング材からのアルデヒド・ケトン類

12mm 及び７mm 厚複合フローリングからの放散するアルデヒド・ケトン類の測定結果を図40に示す。放散種は８種であり、厚生労働省の指針値で示されているホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについて見ると、ホルムアルデヒドの放散はいずれも低く、7～16μg/m²h である。これは 0.5mg/L のデシケータ値が約 50μg/m²h に相当する[8]ことを考えると供試試験体からのホルムアルデヒドがかなり低く抑えられていると考えられる。これに対してアセトアルデヒドの放散はやや多く 30μg/m²h のものも観測され、提示されている指

針値をオーバーすることが懸念される。また、2-ブタノン（ＭＥＫ）の放散が多いことが注目される（7-1 及び 12-1、12-2）。24 時間後で 80μg/m²h、72 時間後でも 40μg/m²h 前後が観測された。

3.2.2 複合フローリング材からのＶＯＣ類

図 41～図 44 に各フローリング材からのＶＯＣ類の放散を示す。酢酸ブチルの放散は全てのフローリングに検知され、スチレン、酢酸ブチルエステルの放散は３種のフローリングから共通に検知された。スチレンは特に 12-2 に対して多く見られ、恐らくＵＶ塗料中の未反応スチレンモノマーが放散しているものと考えられる。その他全体的には、キシレン、トルエン、2-ブタノン、エチルベンゼン、1-ブタノール等が観測される。

4　まとめ

各種木材、床根太用接着剤、複合フローリング材からのＶＯＣ類放散を明らかにするために小型チャンバー法による放散試験、ＨＰＬＣ、ＧＣ／ＭＳによる分析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

アルデヒド・ケトン類に関して、針葉樹と広葉樹を比較すると、樹種にもよるが広葉樹よりも針葉樹が放散種、放散量共に多い傾向であった。特徴的な放散としては、ヒノキ、カラマツ、トドマツからのアセトアルデヒドの放散がそれぞれ 20～25μg/m²h、50～100μg/m²h、20μg/m²h を示した。また、ホワイトウッドを除いて、国産材が外国産材に比べて放散が多いことがわかった。人工乾燥の影響でホワイトウッドからは他の樹種で見られなかったヘキサアルデヒドの放散が 20μg/m²h を示した。ベイスギ、ラワンからの放散はいずれの放散種でも微量であった。

熱処理材についても同様に針葉樹の方がアルデヒド・ケトン類の放散種及び放散量が多い傾向であったが、天然乾燥した木材と比較すると熱処理材は圧倒的に放散量が低下していた。また、ヒノキに関してはヘキサアルデヒドの放散が見られ、熱処理の影響と考えられた。

ＶＯＣ類に関して、国産針葉樹はセスキテルペン、モノテルペン、そして低分子化合物の多種の放散が認められた。外国産針葉樹は主としてモノテルペン類を放散しており、低分子化合物も若干放散していた。広葉樹は国産、外国産共に低分子化合物が大半を占めていることが明らかとなった。

熱処理を施すことにより、全体的に放散が減少したが、スギのみに増加の傾向が見られた。このことから樹種によってＶＯＣ類の放散に対しての熱処理が好ましいものと好ましくないものがあることが明らかとなった。特に、多種の放散が見られたものに関しては化学反応や既存の放散源からの二次放散が生じるものと考えられ、木材の乾燥条件が放散種に大きく影響するものと考えられる。

床根太用接着剤からのアルデヒド・ケトン類に関して、アクリルエマルジョン及び酢酸

ビニル樹脂エマルジョン系接着剤の試験体にアセトアルデヒドの放散が認められるが、アクリルエマルジョン系のＡＥ－３を除き、１ヶ月後にはゼロもしくはゼロに近い値となった。ただし、ＡＥ－３に関しては１ヶ月後でも減衰が見られず、明らかにアセトアルデヒドの放散が認められた。ホルムアルデヒドは基材に用いた合板からの放散に影響を受け明確な放散が見られなかったが、接着剤からの放散はほぼゼロに近いと考えられる。

床根太用接着剤のＶＯＣ類に関して、同じアクリルエマルジョン系接着剤でも樹脂成分の違いにより放散種が全く異なった。ゴム系接着剤は溶剤を使用していることもあり、非常に大きな放散が認められた。

複合フローリング材からのホルムアルデヒド放散は非常に低濃度であった。しかし、試験体３種に2-ブタノンの顕著な放散が見られた。

複合フローリング材からスチレンの放散が見られた。これは恐らくＵＶ塗料中の未反応スチレンモノマーに由来しているものと考えられる。

参考文献

1) 舟木理香、島田菜穂美、田辺新一：日本建築学会大会学術講演梗概集,721,1999

2) 壁装材料協会：放散試験チャンバー法、2000 年.

3) ADTEC CORPORATION：ADPAC SYSTM Ⅲ 取扱説明書

4) ISO/DIS 16000-3, Indoor air-Part3:Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds-Active sampling method

5) WHO homepage(http://www.who.int/peh/air/Airqualitygd.htm): WHO guideline for airquality,1999,chapter3

6) Tatsuro Ohira, Fumio Terauchi, Mitsuyoshi Yatagai, Holz-forschung, 48, 308-312, 1994:Tropolones Extracted from the wood of Western Red Cedar by supercritical cabondioxide.

7) Shiro Hatakeyama, Katsuyuki Izumi, Tsutomu Fukuyama, Hajime Akimoto, Journal of Geophysical Research,13013-13023,1989 ： Reaction of ozon with α-Pinene and β-Pinene in air

8) 田辺他：住宅におけるホルムアルデヒド・ＶＯＣによる室内空気汚染に関する考察，空気調和・衛生工学学術講演会論文集(1997.8.27)

表１　ＶＯＣｓ気中濃度ガイドライン(H14厚生労働省)

対象物質	指針値	
	μg/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	225	50
クロルピリホス	1	—
ジブチルフタレート	220	20
テトラデカン	330	41
ノナナール	41	7
フタール酸ジ-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	50	0.03
フェノブカルブ	130	15
ＴＶＯＣ	400	—

*暫定目標値

表2　スモールチャンバー試験条件

チャンバー容量	20L
設置率	1.1m2/m3
温度	25±1℃
湿度	50±4%RH
換気回数	0.5±0.05回/h
換気量	0.167L/min

表3　試料の捕集条件

捕集管	Sep-Pac DNPH Silica (Short type:Waters)	Tenax TA(60/80mesh,200mg充填) PEJ-02(60/80mesh carbopackB 190mg, 60/80mesh carboxen1000 140mg)
捕集速度	0.167L/min	0.1L/min
捕集量	10L	3.2L
捕集時間	1h	32min

表４　分析条件

ＨＰＬＣ①	
カラム	STRⅡ(4.6×150mm)
移動層	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ/水=6:4, isotactic
検出器	UV、 360nm
流速	1.5mL/min
オーブン温度	40℃
分析時間	30min
注入量	20μL
HPLC②	
カラム	ZORBAX-RP(4.6×150mm)
移動層	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ/水=4:6(0～5min)/6:4(5～25min)/ 6:4(25-40min), gradient
検出器	UV、360nm
流速	1.2mL/min
オーブン温度	40℃
分析時間	40min
注入量	20μL
GC/MS①	
カラム	HP-INNOWax(crosslinked polyetylene glycol 30m length×0.25mm(I.D.)、 film thickness:0.25μm
パージガス	He
流速	10mL/min
圧力	48.9kPa(7.1psi)
オーブン温度	40℃/3min→180℃/3min→200℃/10min
分析時間	67min
スプリット比	50:1
GC/MS②	
カラム	DB-1(100%Dimethylpolysiloxane) 60m length×0.32mm(I.D.)、 1μm
パージガス	He
流速	3mL/min
圧力	100kPa
オーブン温度	40℃/2min-(10℃/min)→135℃-(20℃/min)→220℃-(40℃/min)→ 250℃/10min
分析時間	26.5min
スプリット比	30:1

HPLC①:天然乾燥試験体のアルデヒド・ケトン類の分析に適用。
HPLC②:熱処理試験体のアルデヒド･ケトン類の分析に適用。
GC/MS①:主として木材由来のＶＯＣの定性分析に適用。
GC/MS②:上記以外の材料のＶＯＣの定量に適用。

表５　木材から放散するＶＯＣ

Compounds	Sampling time(h)	Wood species						
		Hinoki	Sugi	Karamatu	Beisugi	Spruce	Mizunara	Lauan
δ-Cadinene	24	+++	+++	−	−	−	−	−
	72	+++	++	−	−	−	−	−
1,6,7-Cadine-4,9-diene	24	+	++	−	−	−	−	−
	72	+	+	−	−	−	−	−
γ-Muurollene	24	+	−	−	−	−	−	−
	72	+	−	−	−	−	−	−
Calamenene	24	+	+	−	−	−	−	−
	72	+	+	−	−	−	−	−
Caryophyllene	24	−	+	−	−	−	−	−
	72	−	+	−	−	−	−	−
β-Bisabolene	24	−	+	−	−	−	−	−
	72	−	+	−	−	−	−	−
β-Elemene	24	+	−	−	−	−	−	−
	72	+	−	−	−	−	−	−
α-Caryophyllene	24	−	+	−	−	−	−	−
	72	−	+	−	−	−	−	−
β-Cubebene	24	+	+	−	−	−	−	−
	72	+	+	−	−	−	−	−
α-Cubebene	24	−	+	−	−	−	−	−
	72	−	+	−	−	−	−	−
β-Selinene	24	+	−	−	−	−	−	−
	72	+	−	−	−	−	−	−
Copaene	24	−	−	−	−	−	−	−
	72	−	−	−	−	−	−	−
α-Pinene	24	++	+	++++	++	+++	−	+++
	72	++	+	+++	+	+++	−	++
β-Pinene	24	−	−	+	−	+	−	−
	72	−	−	+	−	+	−	−
Limonene	24	+	−	+	−	++	−	−
	72	+	−	+	−	++	−	−
β-Myrcene	24	+	−	−	−	−	−	−
	72	+	−	−	−	−	−	−
p-Cymene	24	−	+	−	−	−	−	−
	72	−	+	−	−	−	−	−
3-Carene	24	−	−	+	−	+	−	−
	72	−	−	+	−	+	−	−
Thujic acid methyl ester	24	−	−	−	+++	−	−	−
	72	−	−	−	++++	−	−	−
Acetic acid	24	−	−	+	++	−	++++	−
	72	−	−	−	+	−	++++	+++
Ethanol	24	−	−	−	−	−	+	+++
	72	−	−	−	−	−	+	+++
Hexanal	24	−	−	−	−	+	−	−
	72	−	−	−	−	+	−	−
Ethyl acetate	24	−	−	−	−	−	++	++
	72	−	−	−	−	−	++	+
(Z)-β-Franesene	24	−	−	−	−	−	−	−
	72	−	−	+	−	−	−	−
(E)-β-Franesene	24	−	−	+	−	−	−	−
	72	−	−	−	−	−	−	−
Camphene	24	−	−	+	−	−	−	−
	72	−	−	+	−	−	−	−
Cycloxane	24	−	−	+	−	−	−	−
	72	−	−	−	−	−	−	−
otheres	24	−	++	−	−	−	−	−
	72	−	++	−	−	−	−	−

Emission levels
+：＜10%、++：＜25%、+++：＜50%、++++：50%＜

表６　相対含有率10%におけるピークエリア面積

樹　　種	自然乾燥材	熱処理材	Δ	低減率（%）
スギ	57,534,516	215,482,548	157,948,032	374.5
ヒノキ	464,729,415	2,080,866	-42,648,549	0.5
ホワイトウッド	2,255,130	1,722,716	-532,414	76.4
ベイスギ	1,860,410	751,522	-1,108,888	40.4
カラマツ	36,589,892	14,678,569	-21,911,323	40.1
トドマツ	2,297,299	-	-	-
ミズナラ	5,479,337	2,087,057	-3,392,280	38.1
ラワン	329,068	-	-	-

表７　相対含有率10%時の相対面積比（%）

樹　　種	自然乾燥材	熱処理材
スギ	12.38	100.00
ヒノキ	100.00	0.97
ホワイトウッド	0.48	0.80
ベイスギ	0.40	0.35
カラマツ	7.87	6.81
トドマツ	0.49	-
ミズナラ	1.18	0.97
ラワン	0.07	-

表８　接着剤の相対含有率10%における
ピーク面積

接着剤	ピーク面積
ＡＥ－１	1,068,000
ＡＥ－２	264,000
ＡＥ－３	2,442,500
ＰＵ－１	1,251,700
ＶＡ－１	1,429,230
Ｇ－１	276,338,400

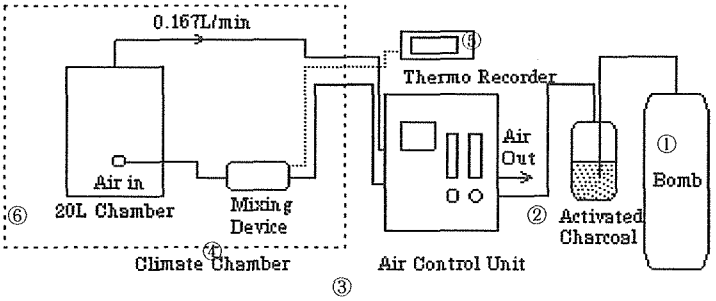


図１　スモールチャンバーシステム（ADPAC SYSTEM）

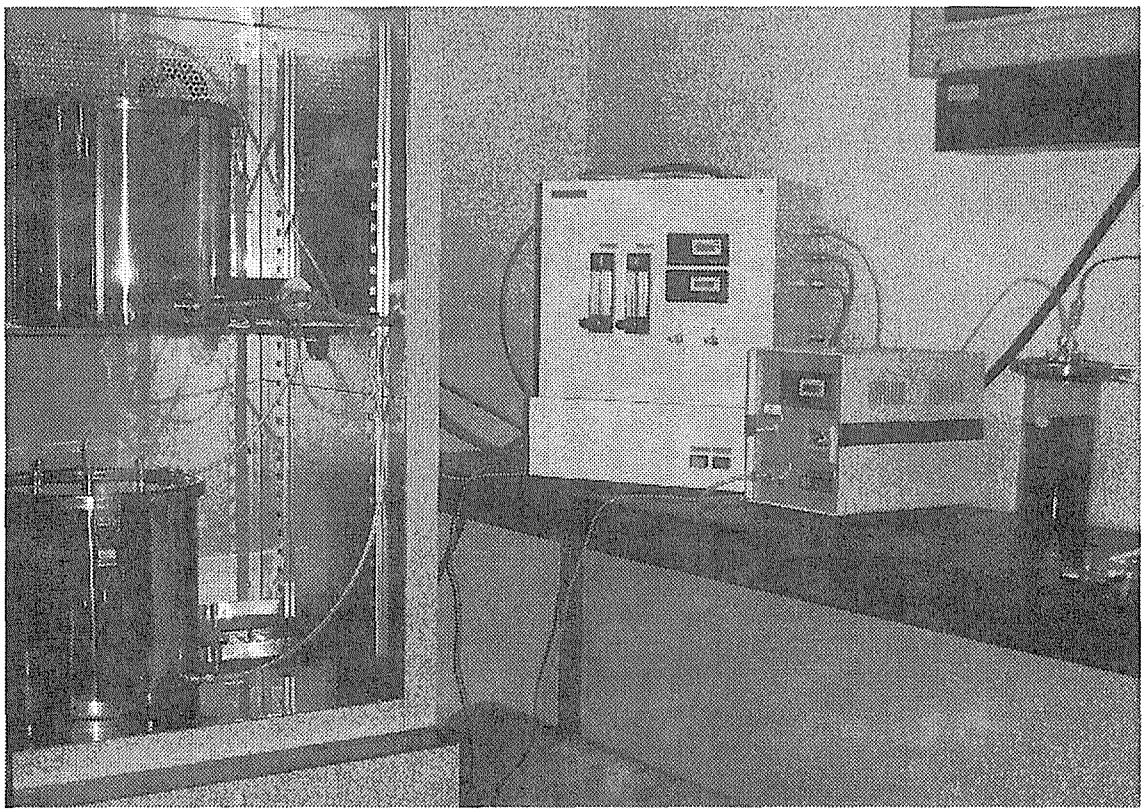


図２　システムの全景

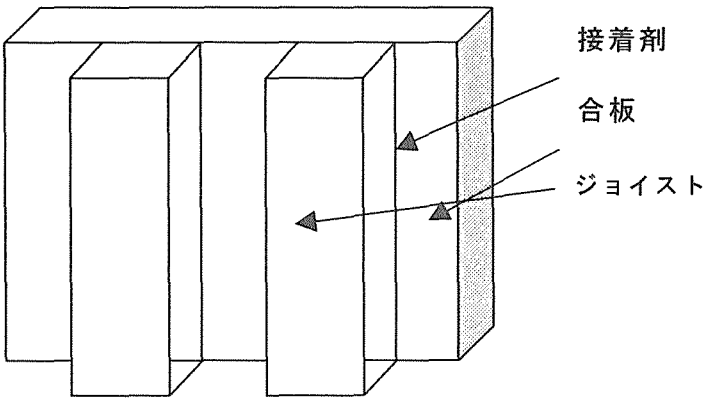
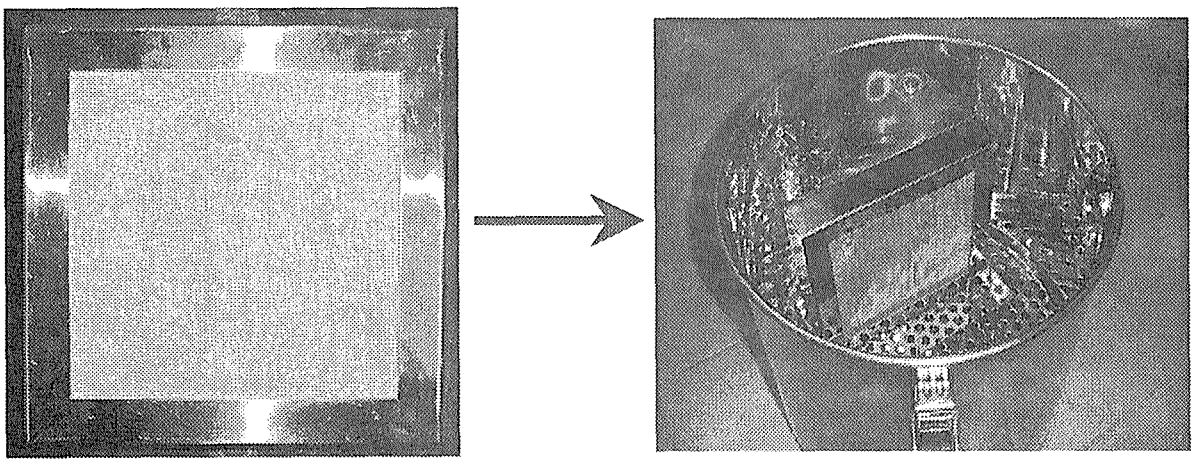


図３　床現場接着剤用試験体



暴露面：147mm×147mm

図４　チャンバー内の試験体

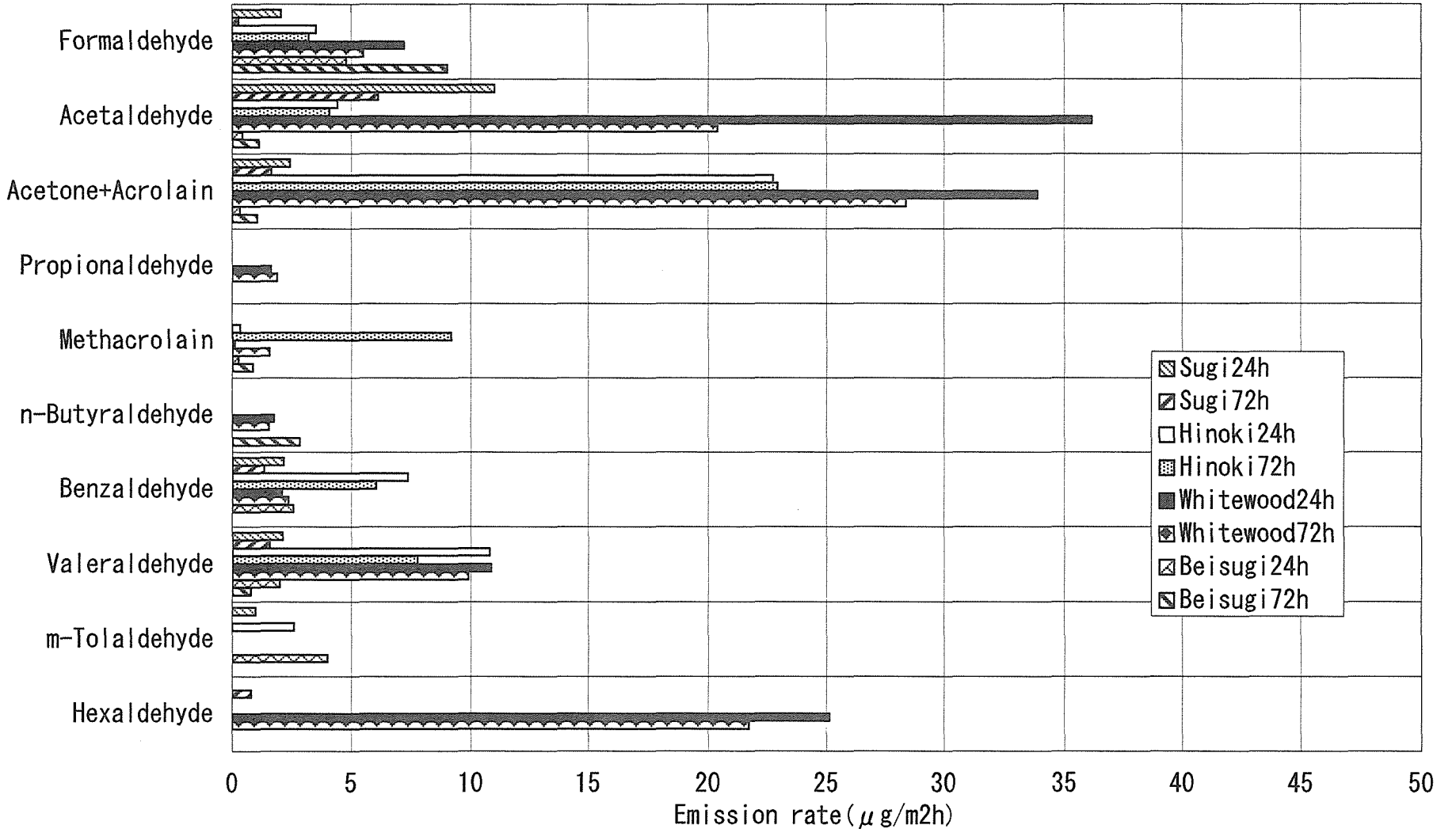


図５　天乾針葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散（その１）

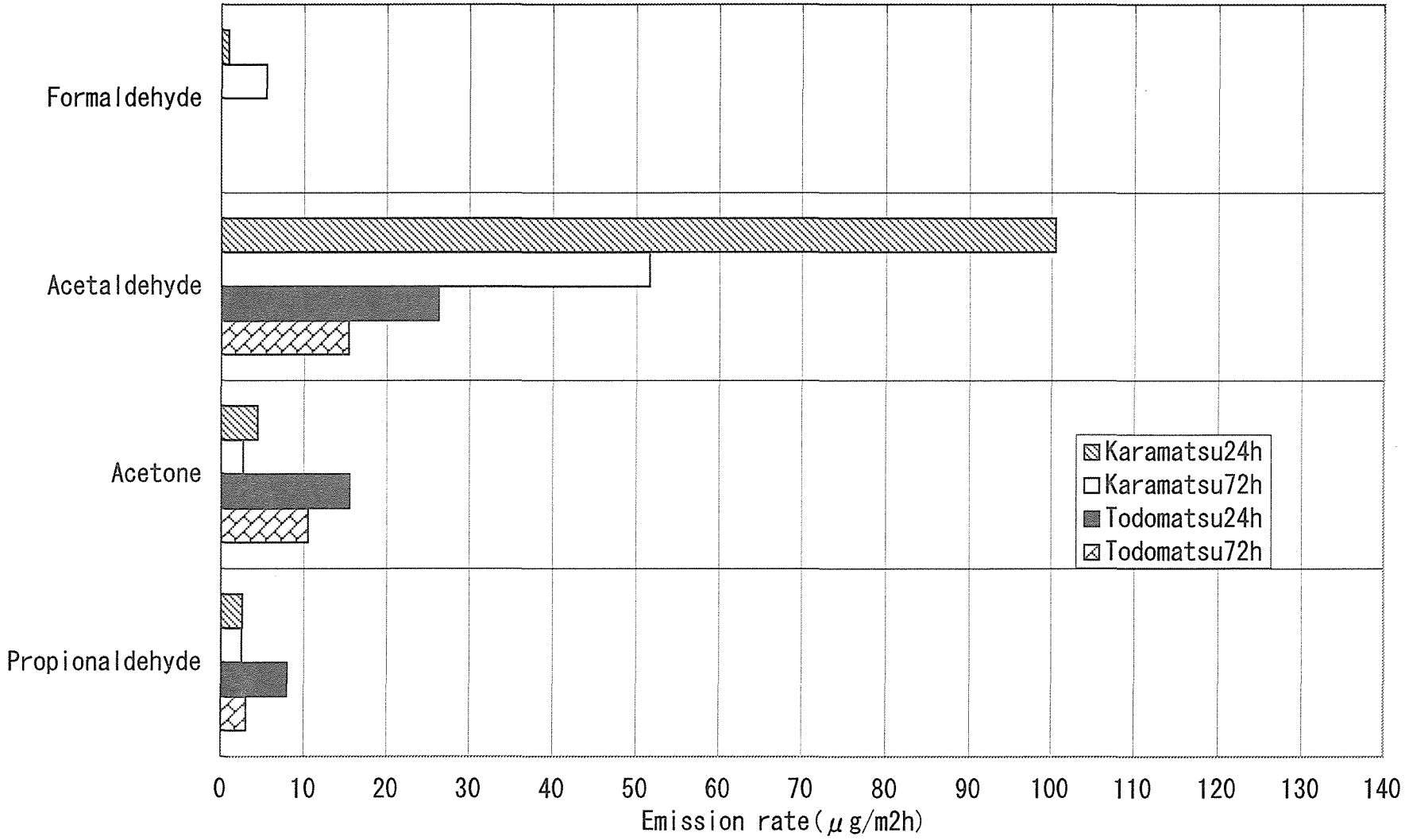


図６　天乾針葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散（その２）

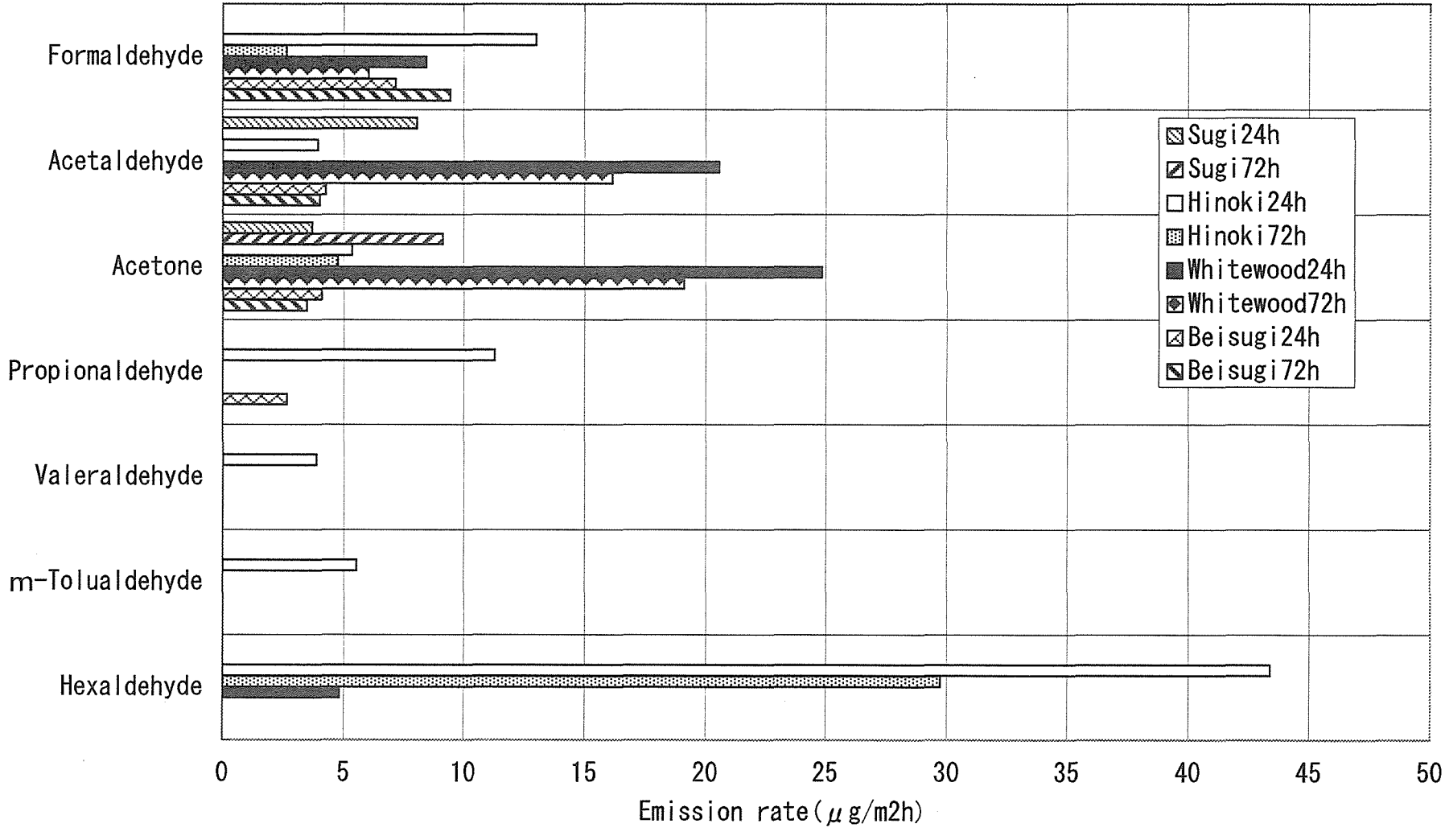


図７　熱処理針葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散（その１）

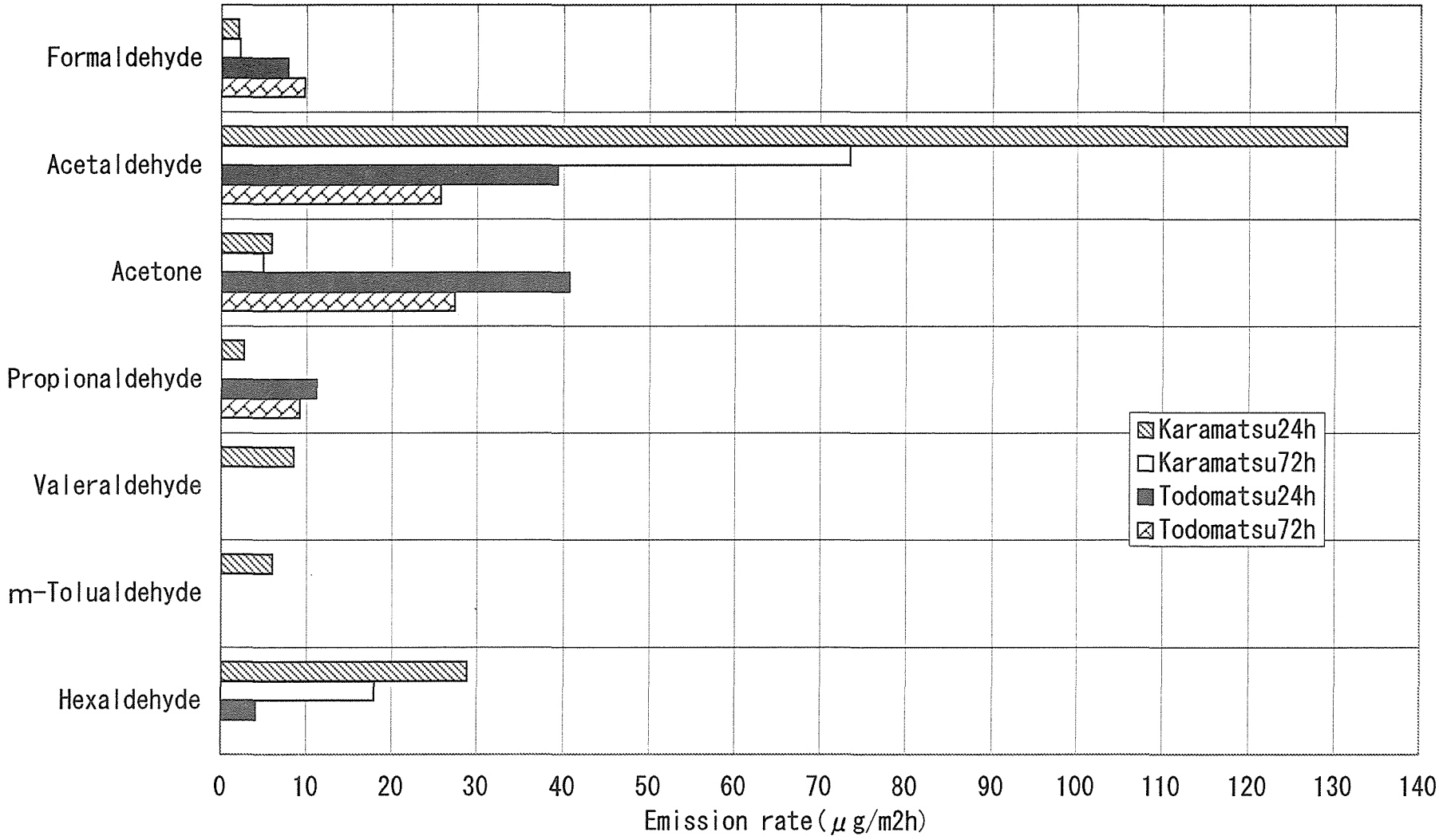


図８　熱処理針葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散（その２）

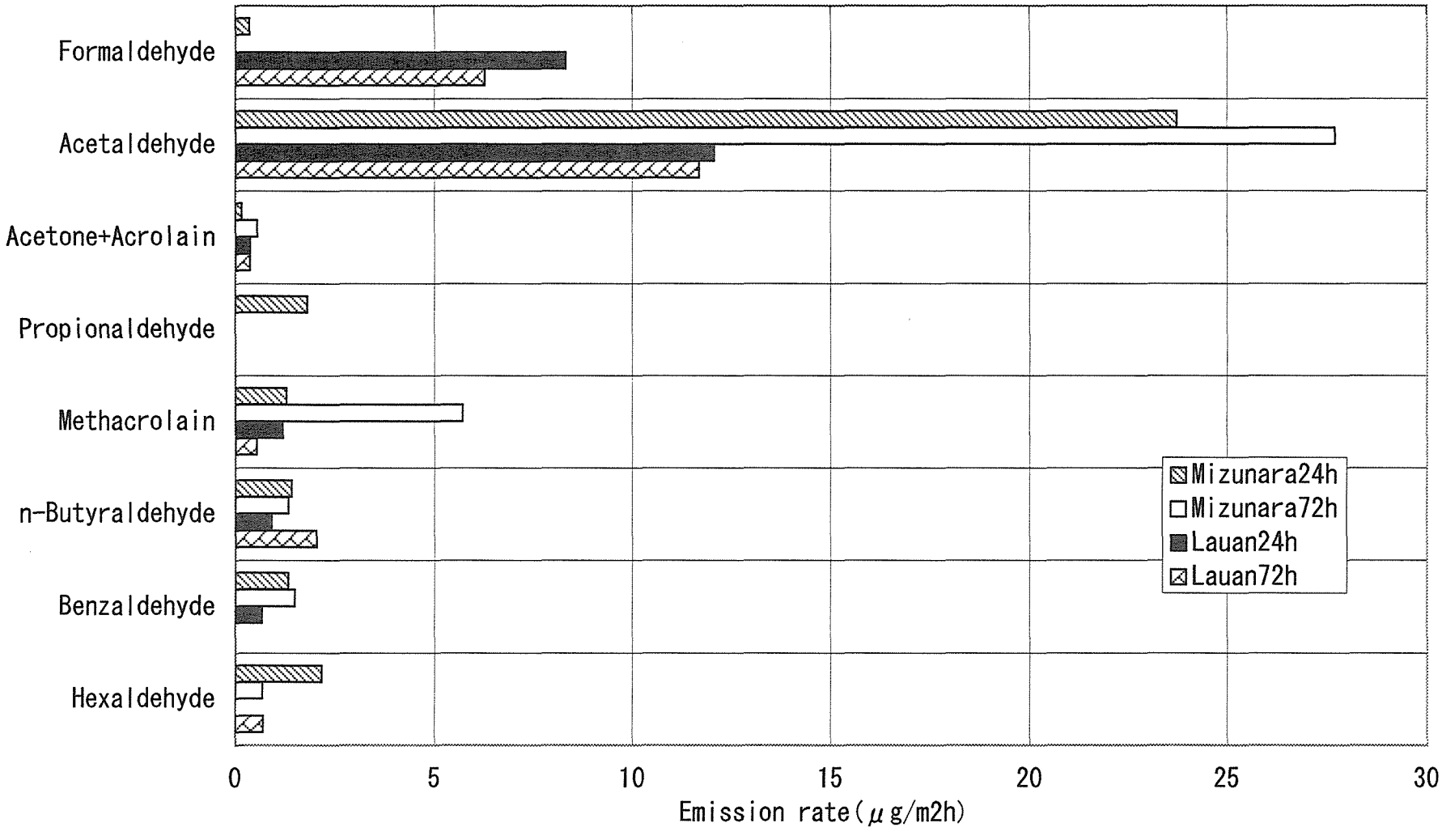


図９　天乾広葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散

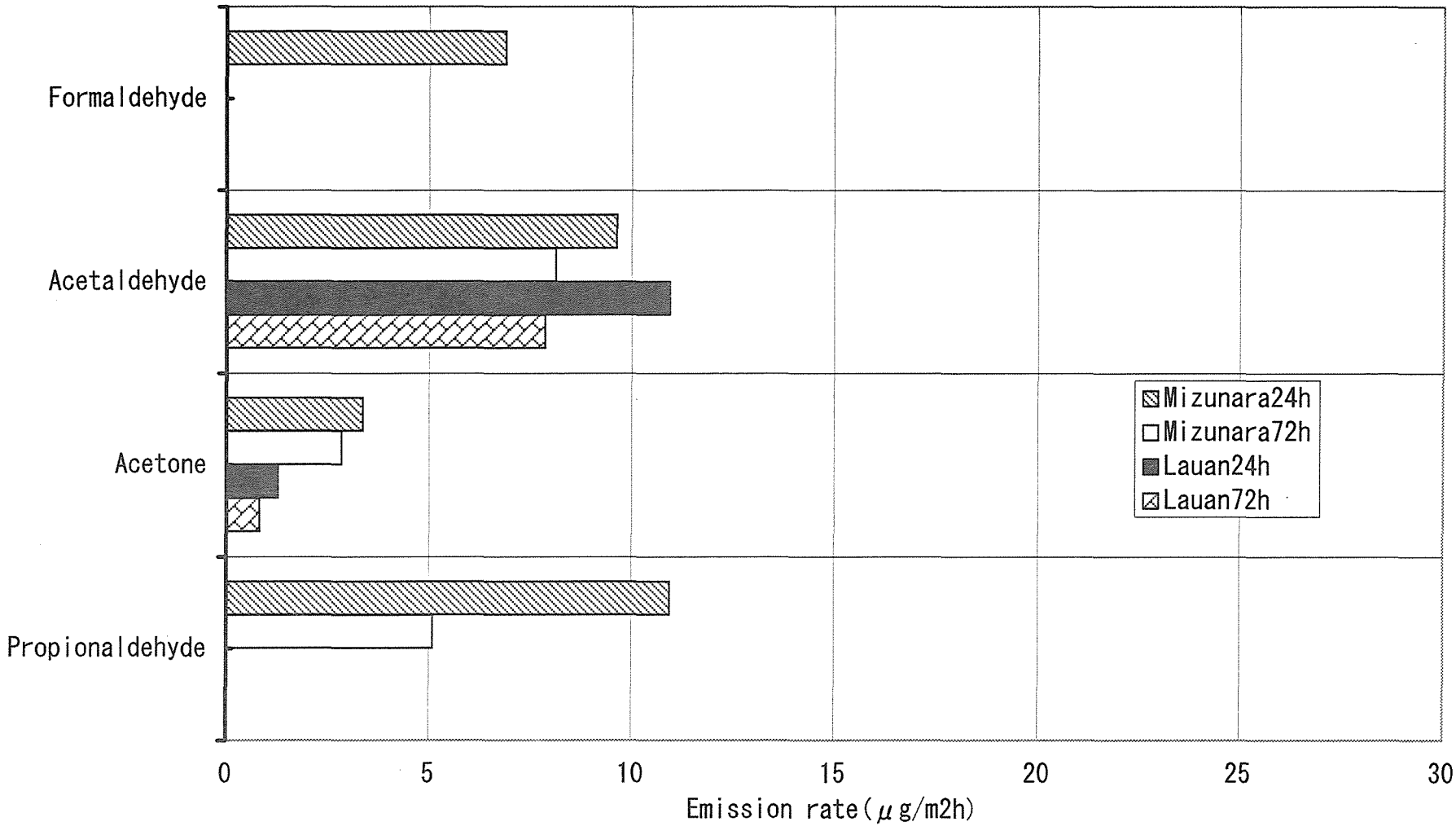


図１０　熱処理広葉樹材からのアルデヒド・ケトン類の放散

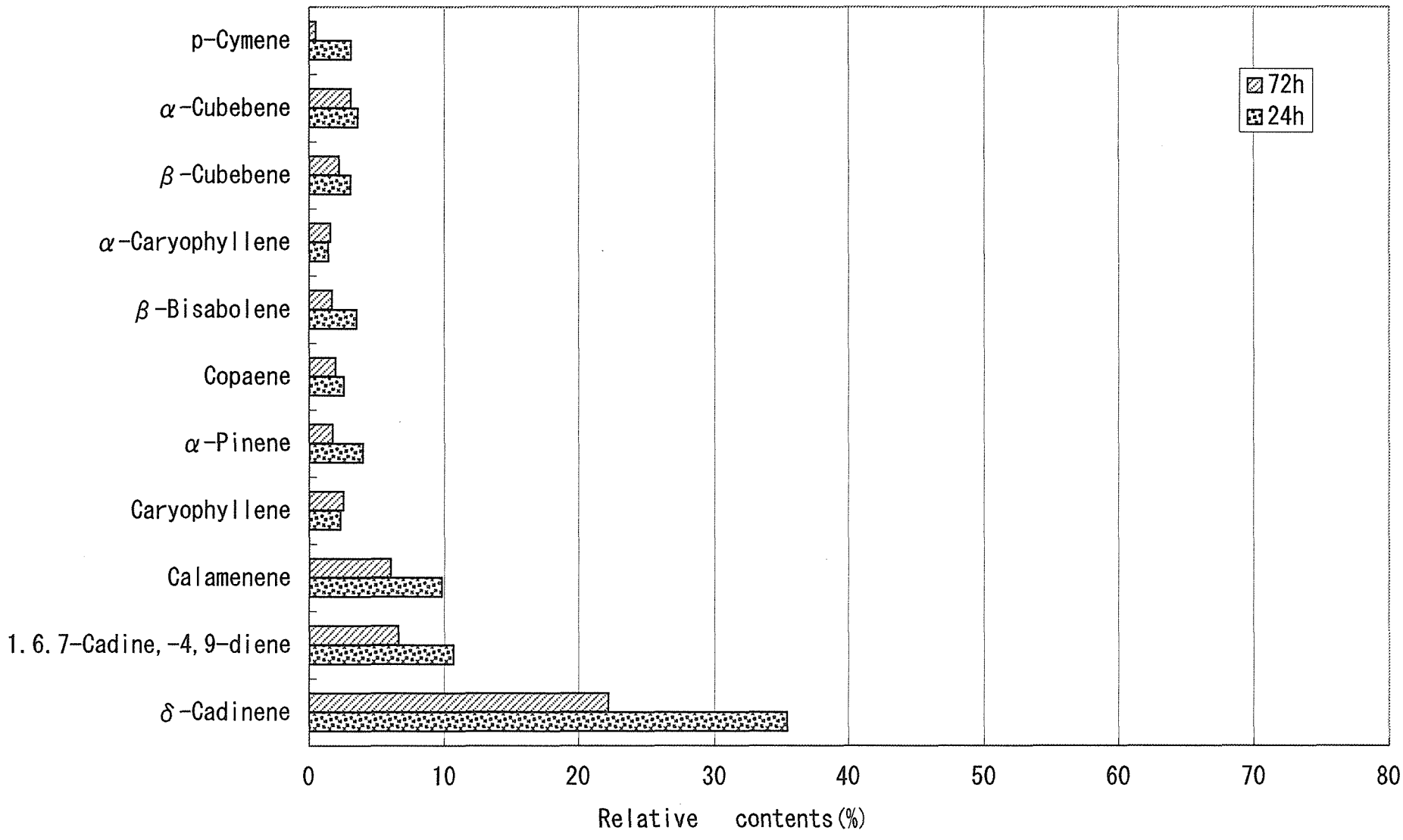


図１１ スギ材からのＶＯＣの相対放散量（天乾材）

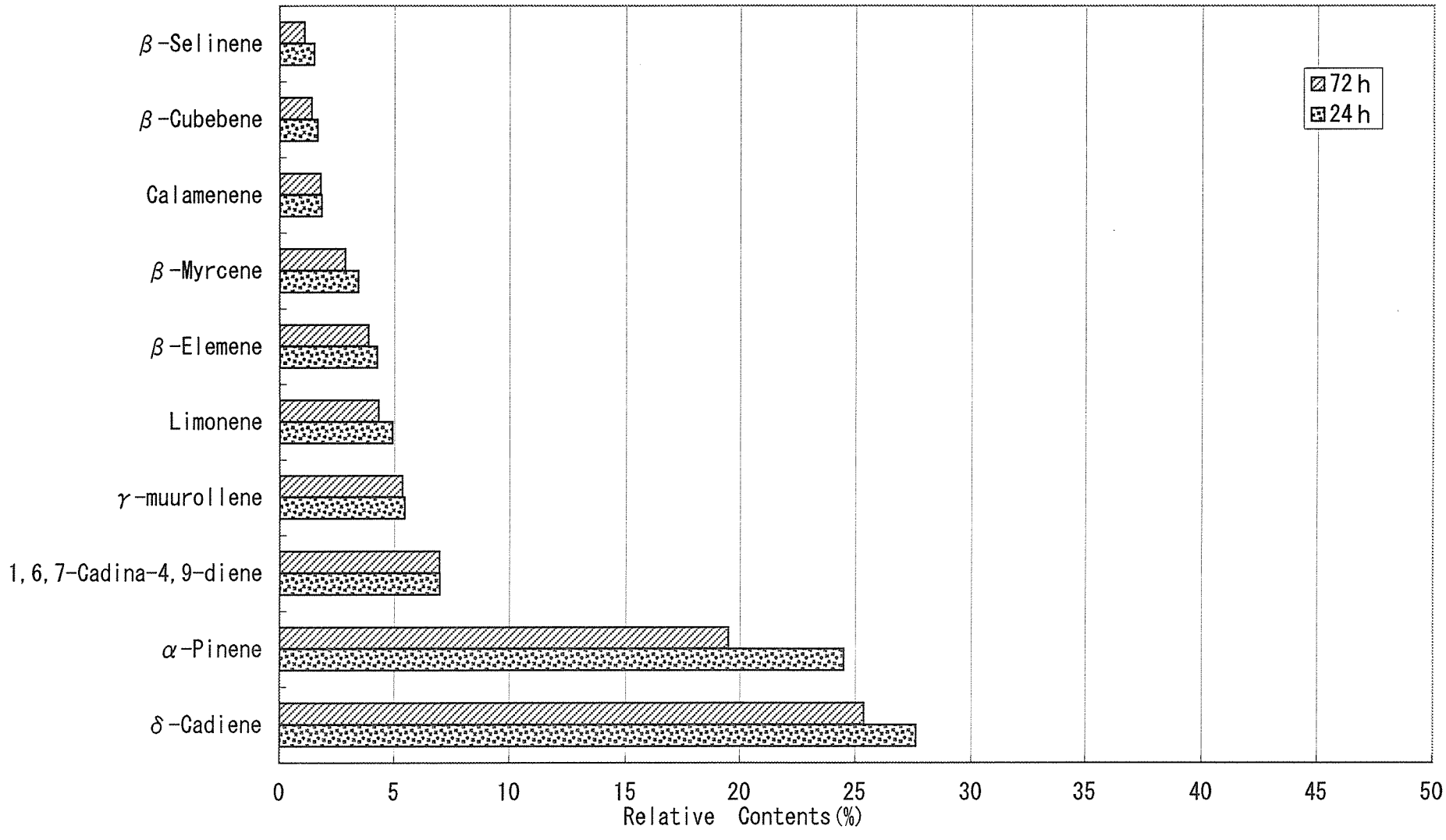


図１２　ヒノキ材からのVOCの相対放散量（天乾材）

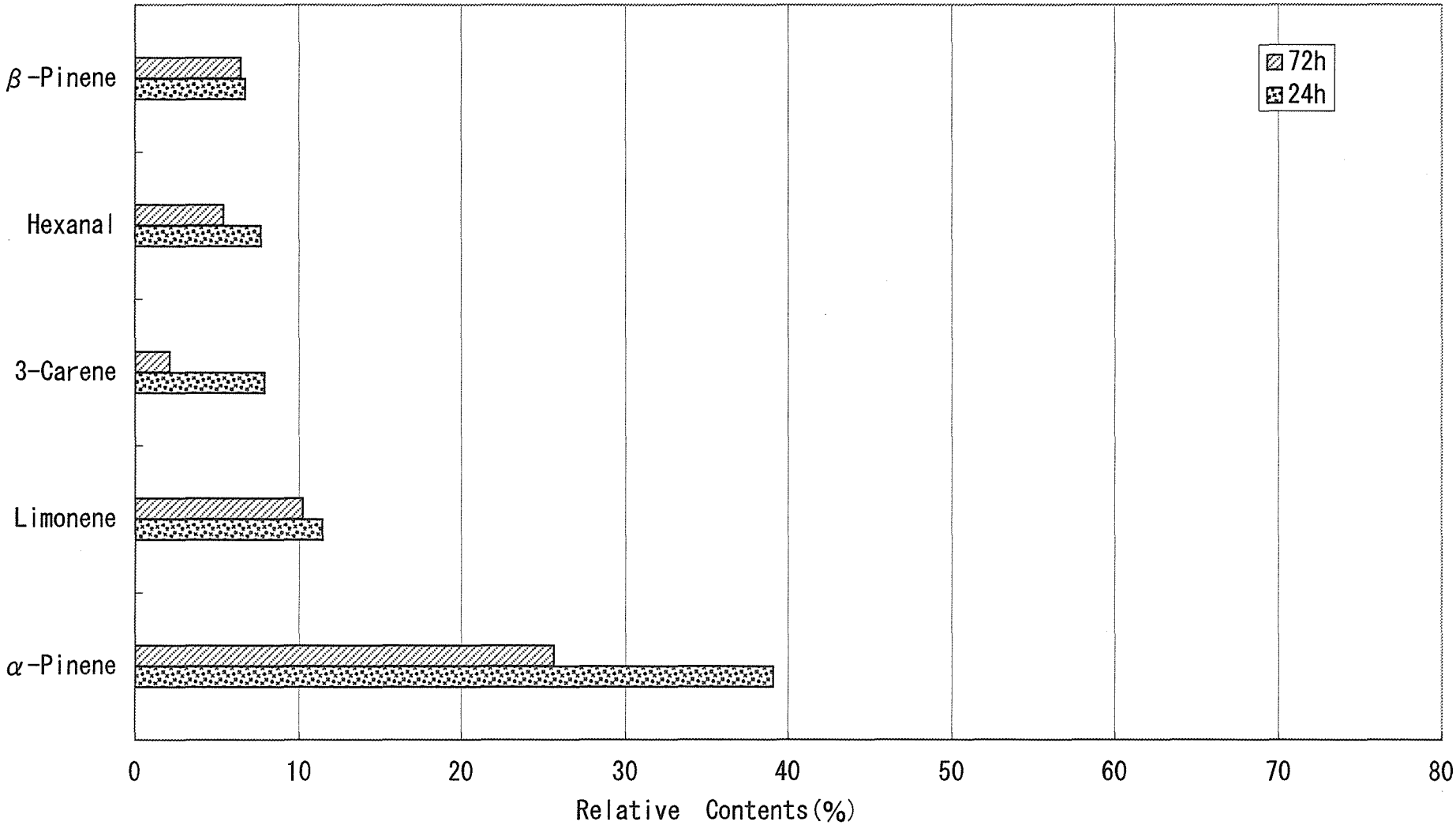


図１３　スプルース（ホワイトウッド）材からのＶＯＣの相対放散量（天乾材）

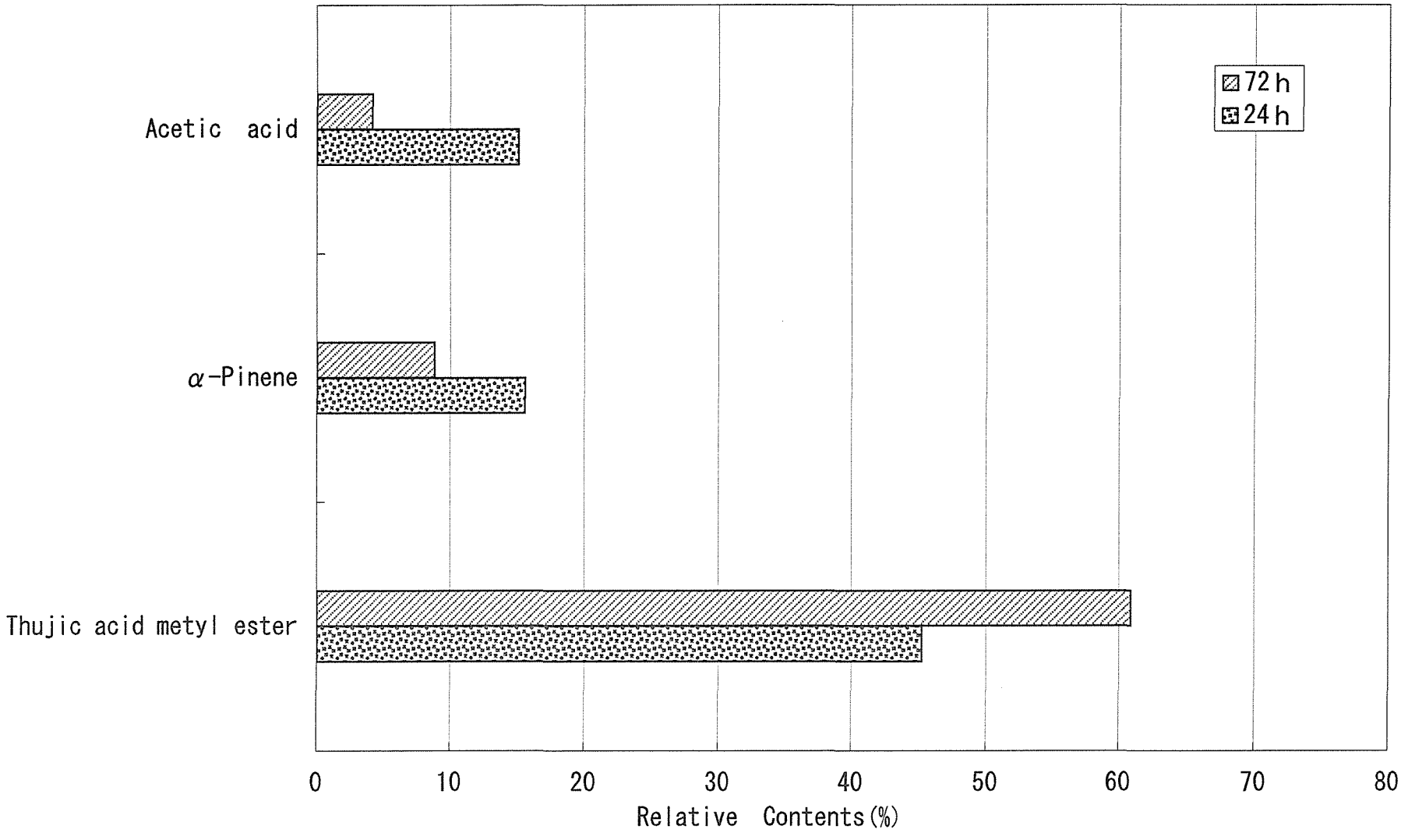


図１４　ベイスギ材からのＶＯＣの放散割合（天乾材）

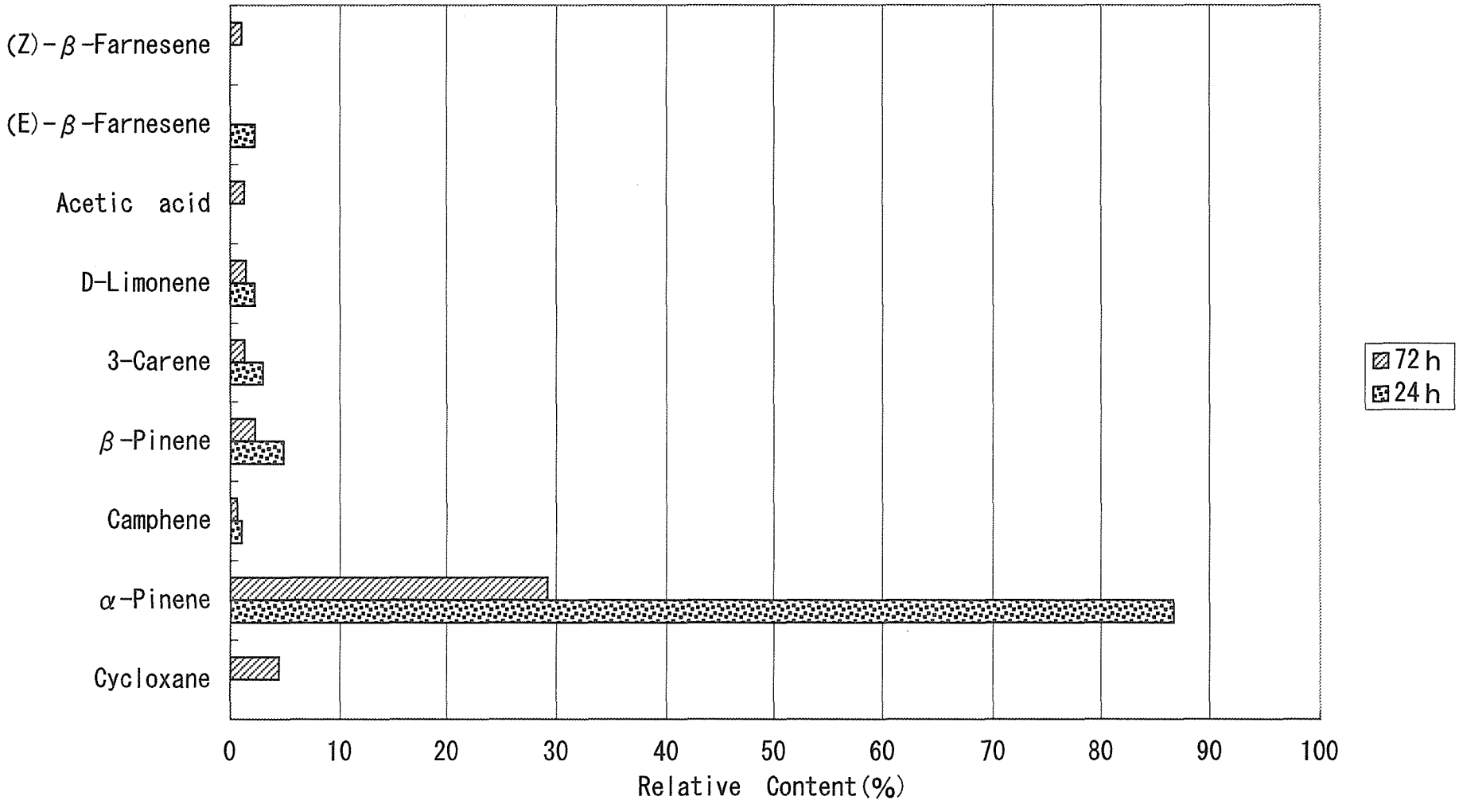


図１５　カラマツ材からのＶＯＣの相対放散量（天乾材）

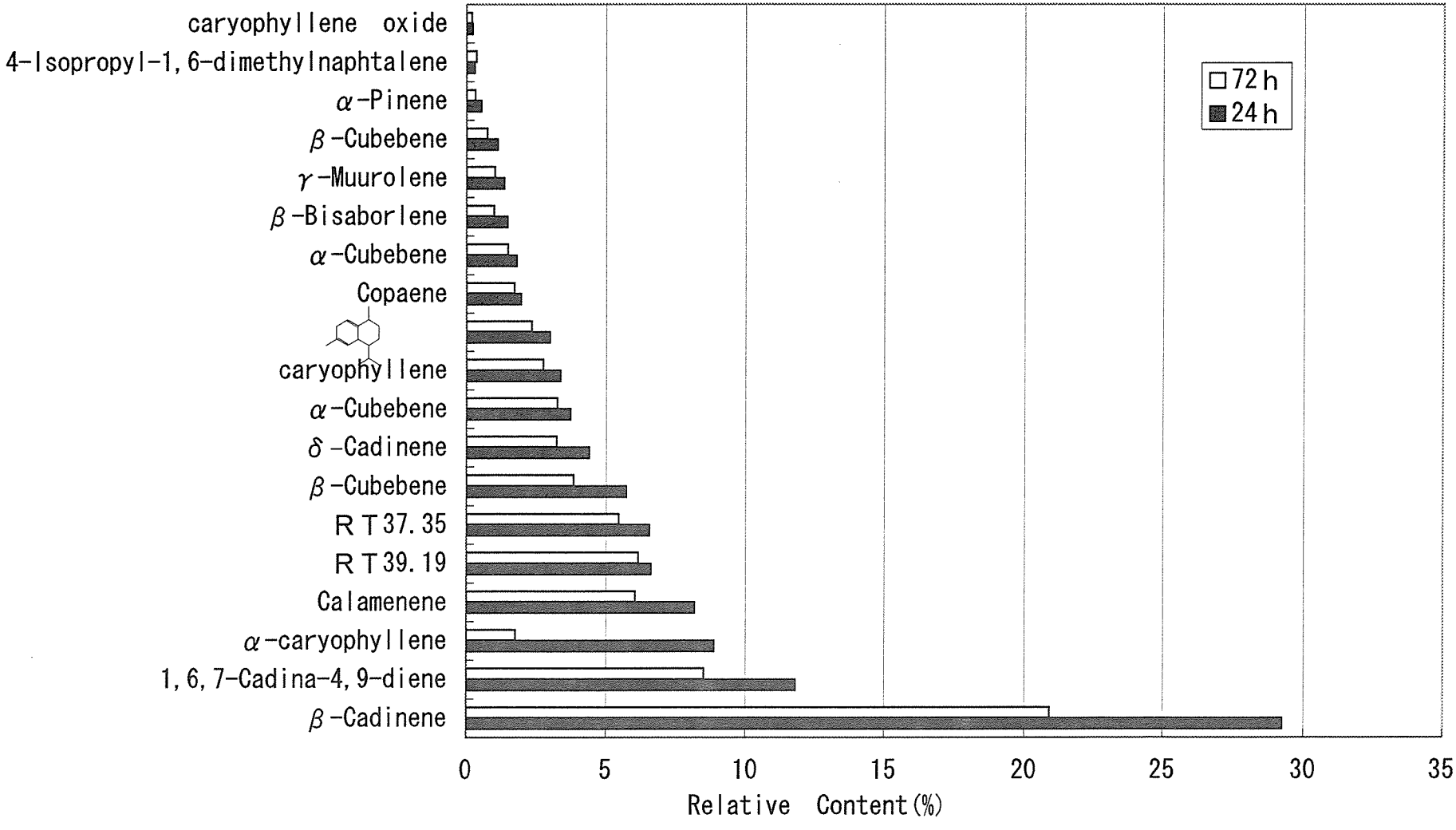


図１６ スギ材からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

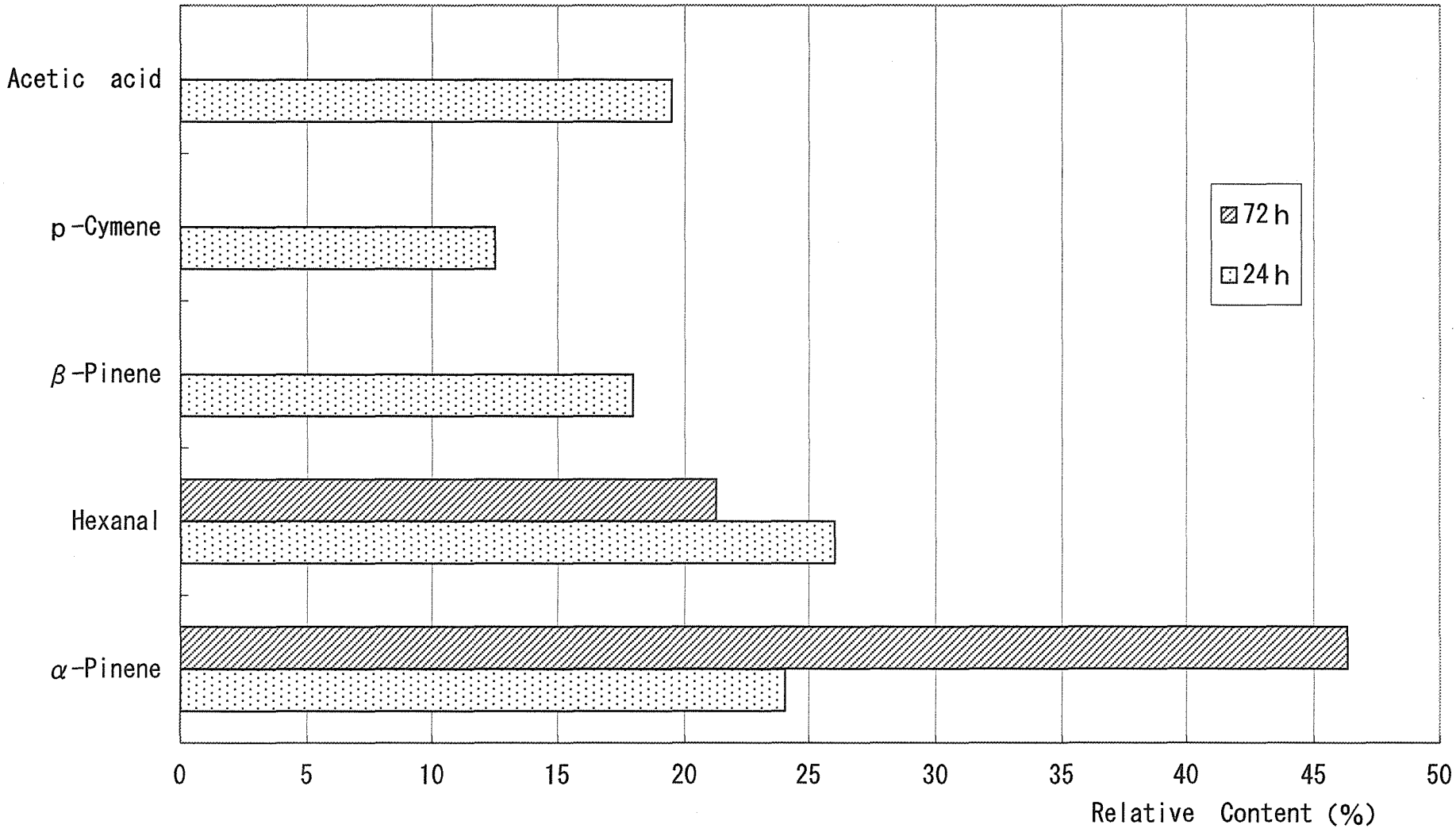


図１７　ヒノキ材からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

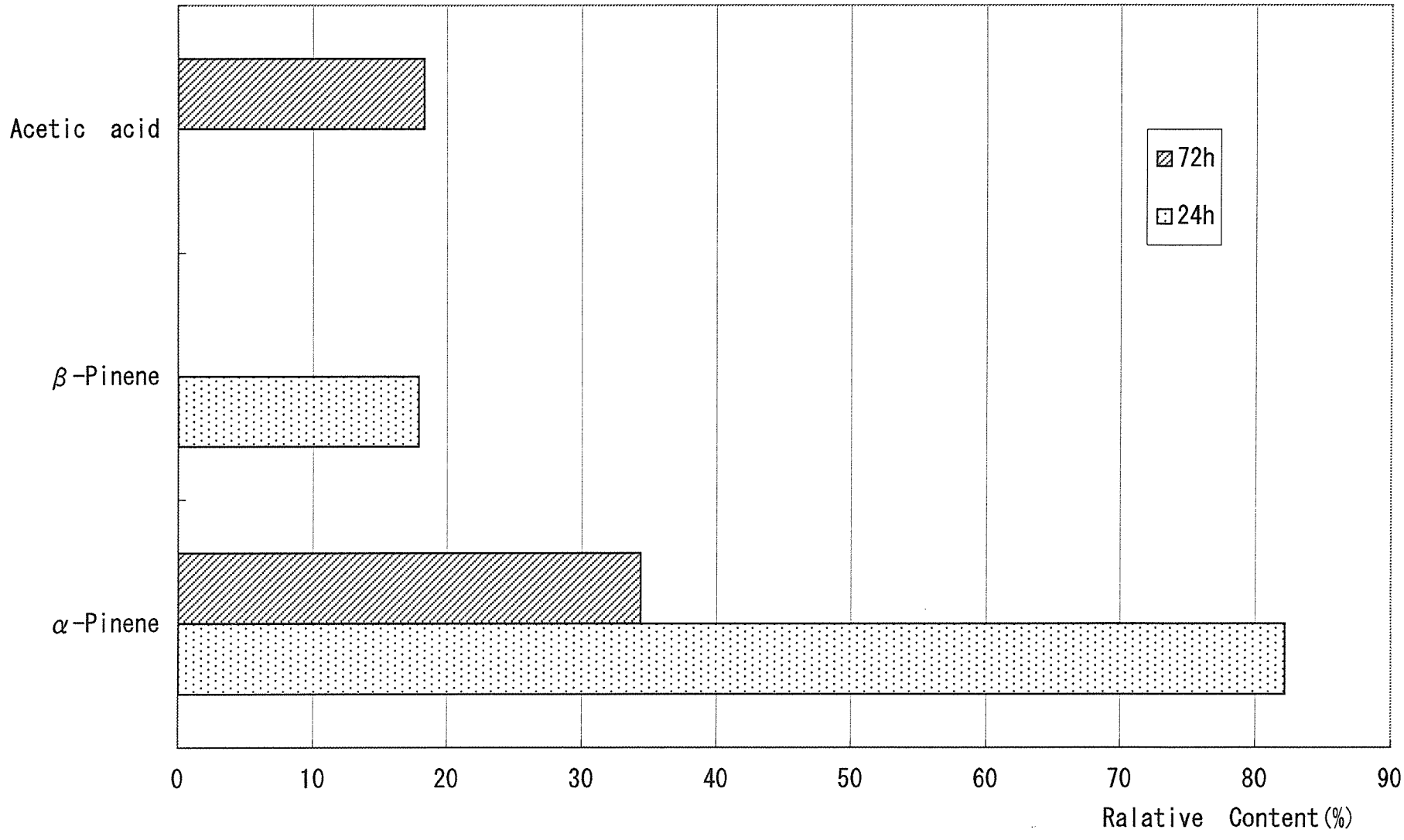


図１８　スプルース（ホワイトウッド）からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

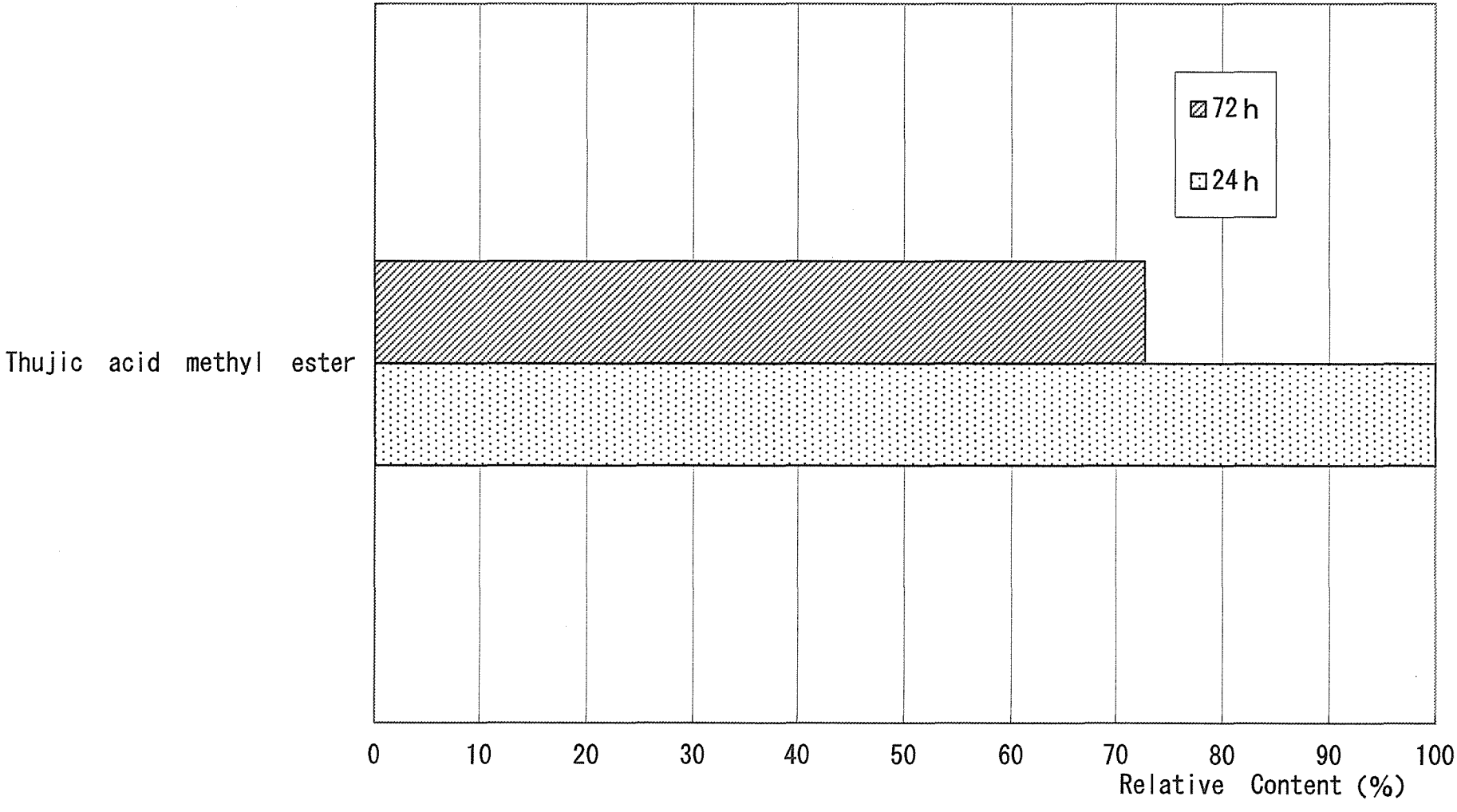


図１９　ベイマツ材からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

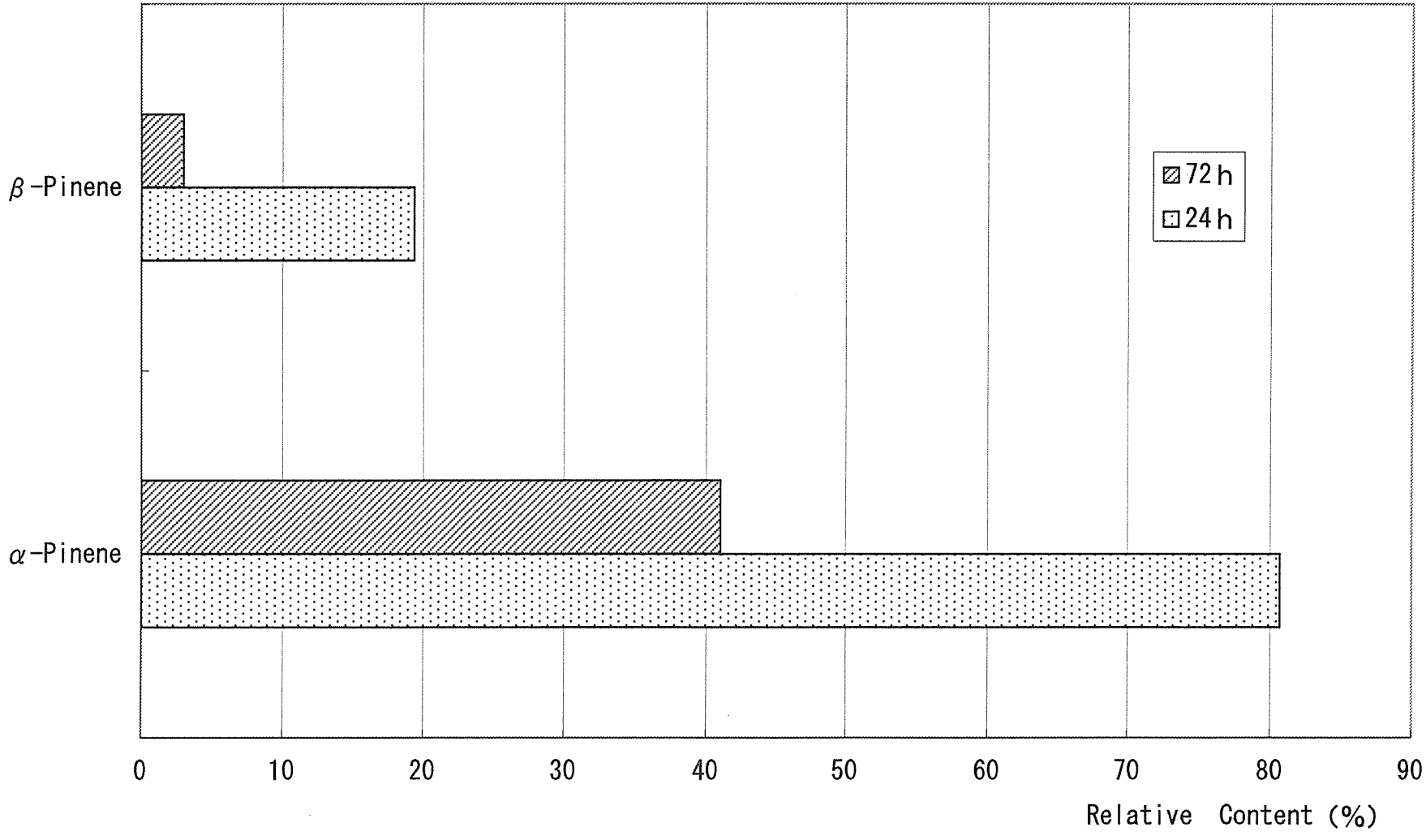


図２０ カラマツ材からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

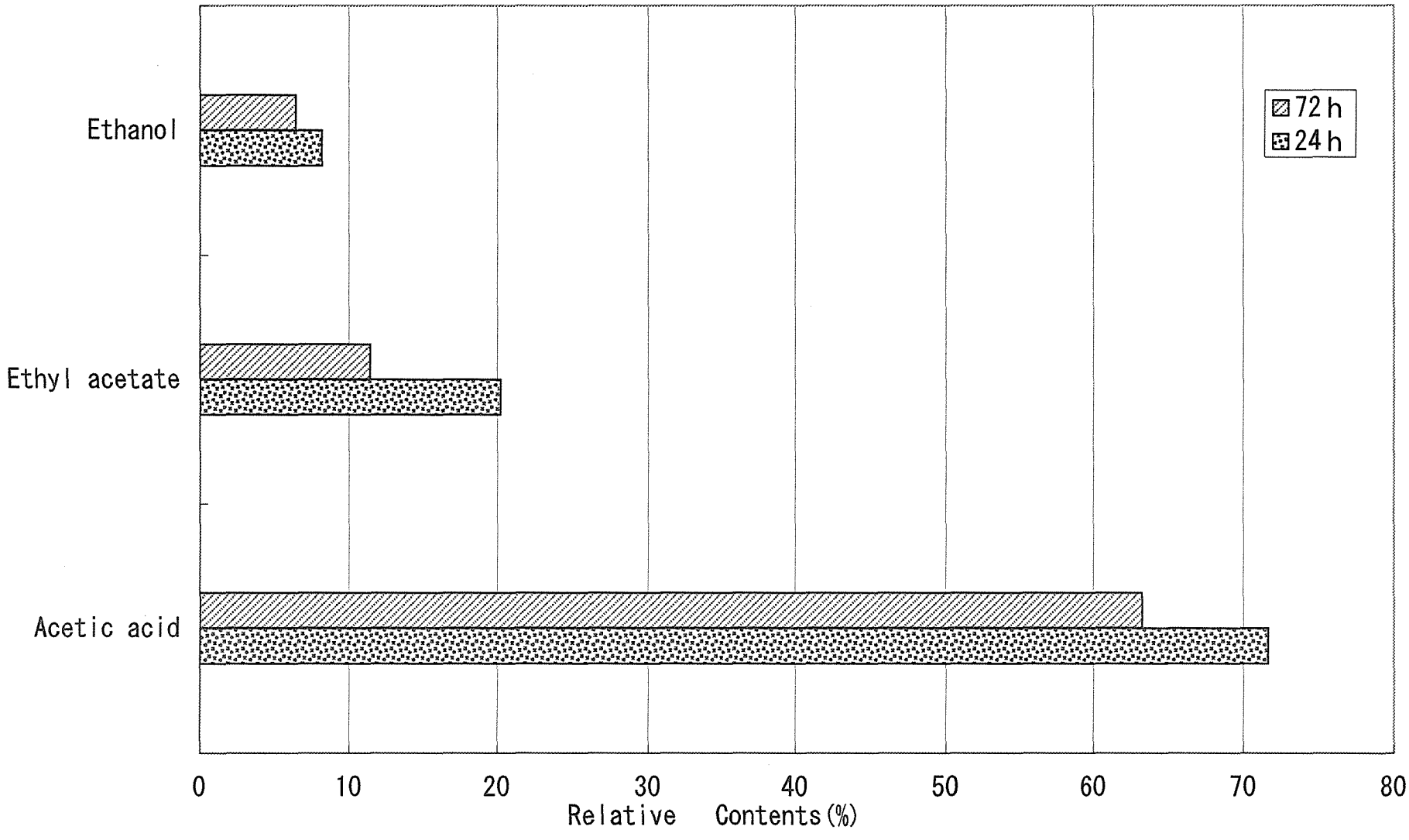


図２１　ミズナラ材からのＶＯＣの相対放散量（天乾材）

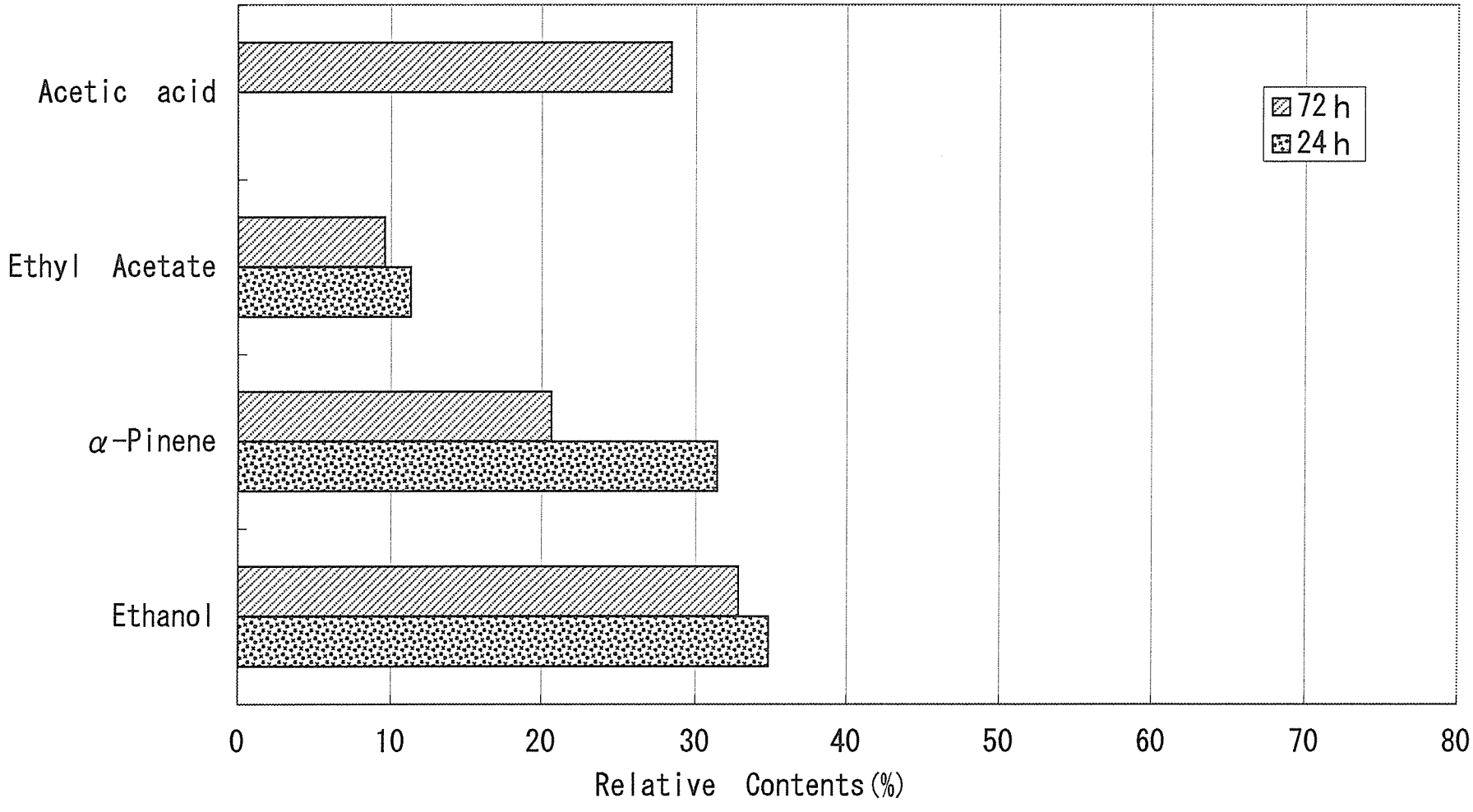


図２２ ラワン材からのＶＯＣの相対放散量（天乾材）

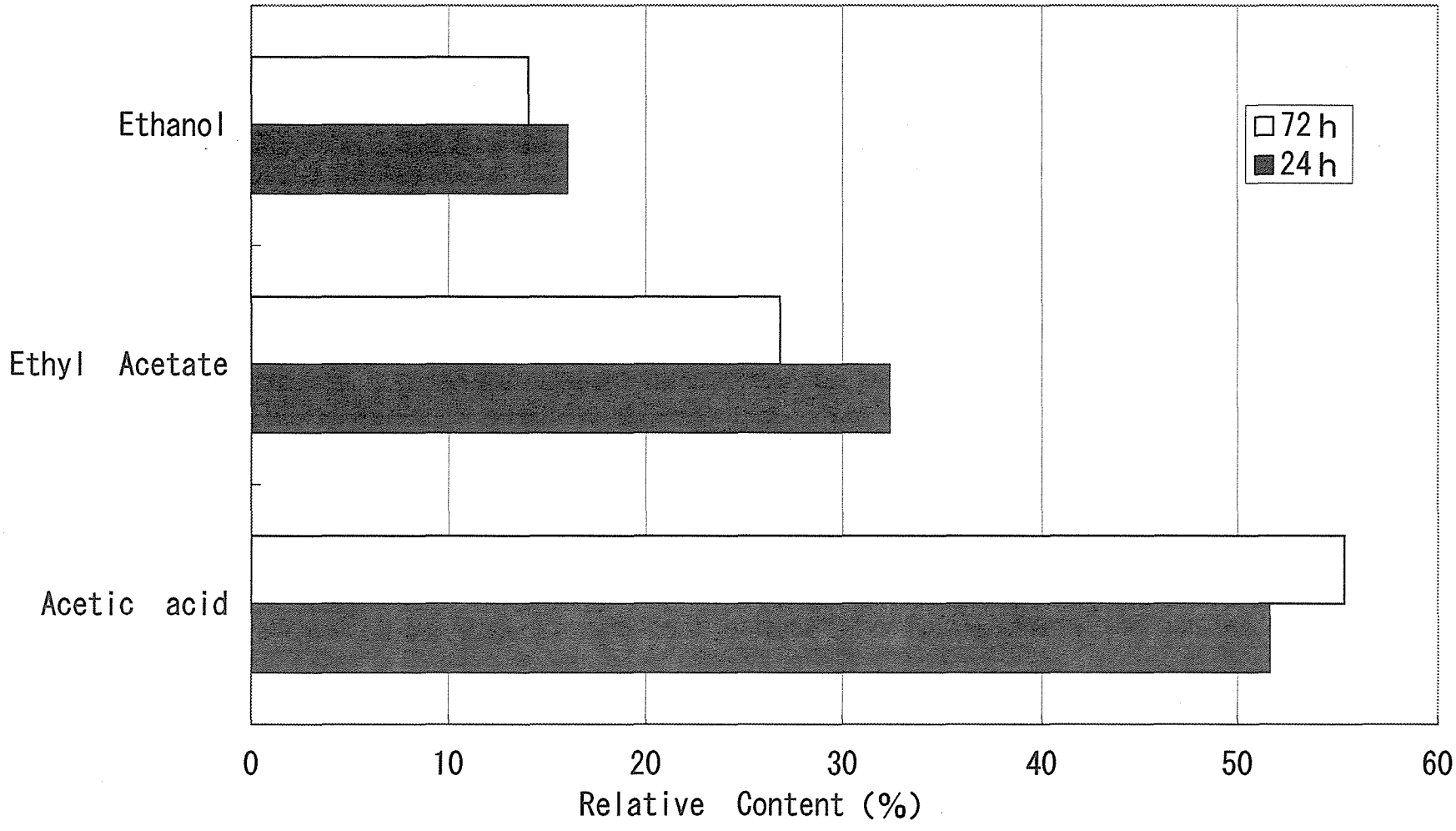


図２３　ミズナラ材からのＶＯＣの相対放散量（熱処理材）

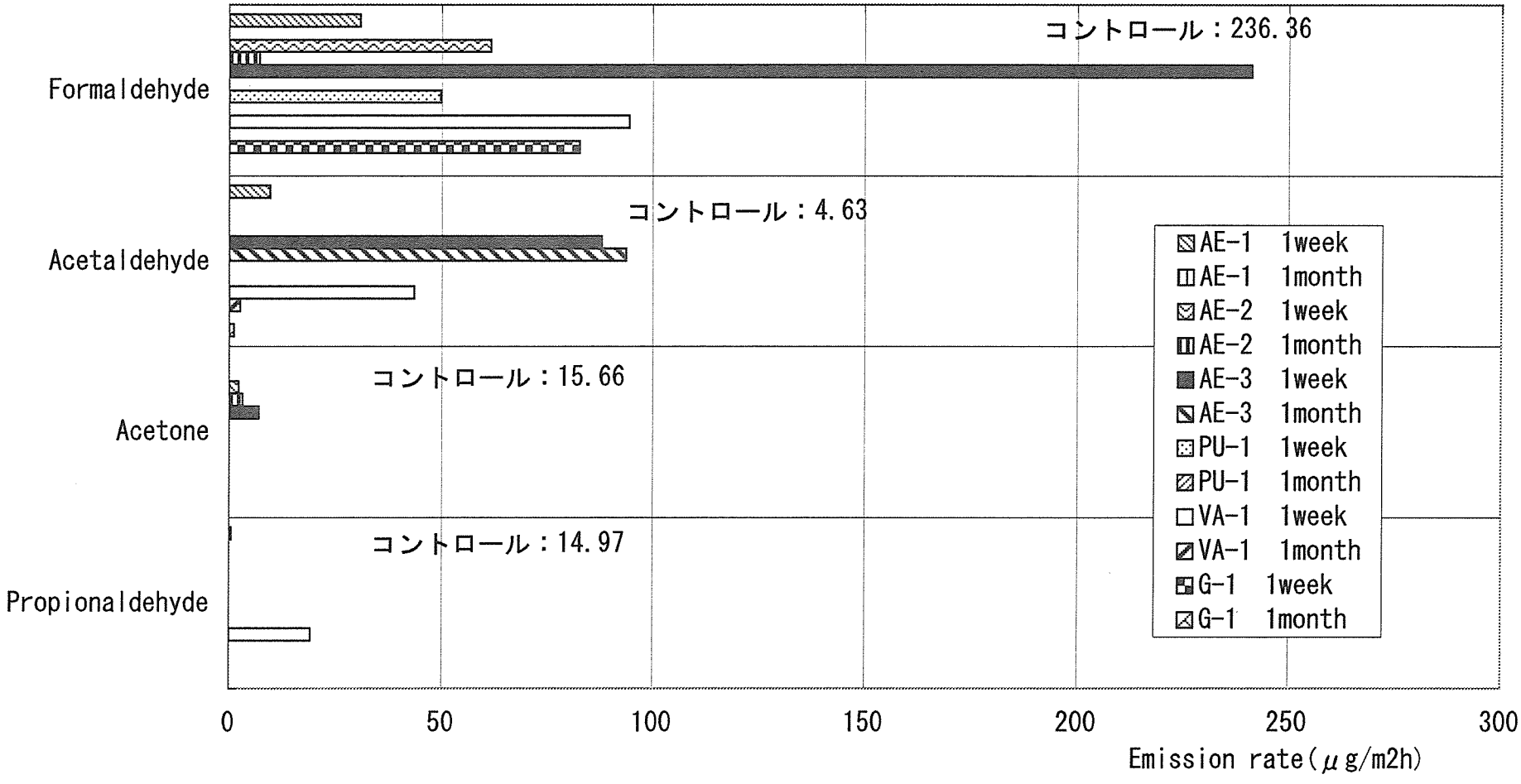


図２４　床用接着剤からのアルデヒド・ケトン類の放散

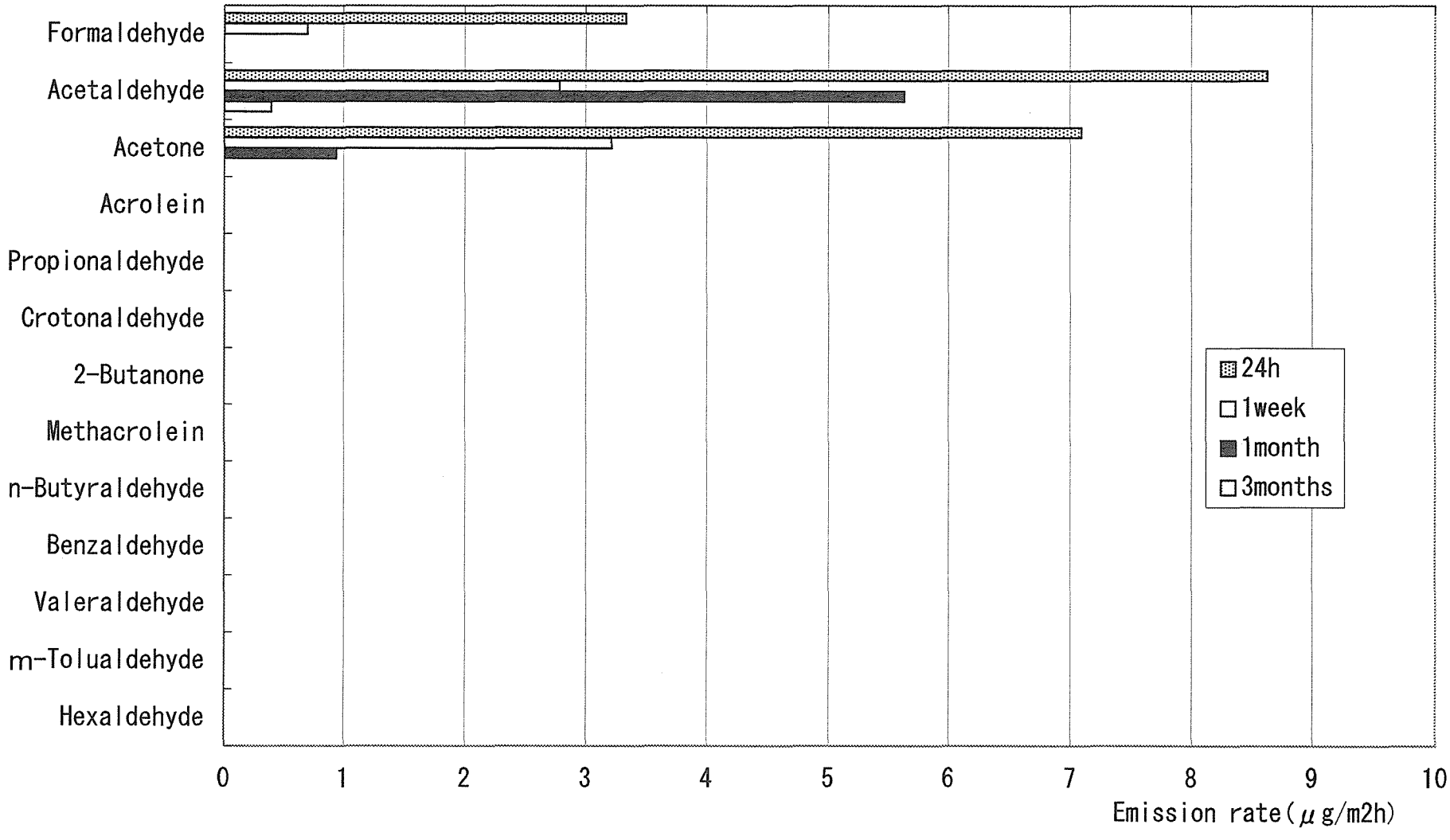


図２５　アクリル系マスチック接着剤（AEM-1）からのアルデヒド・ケトン類の放散

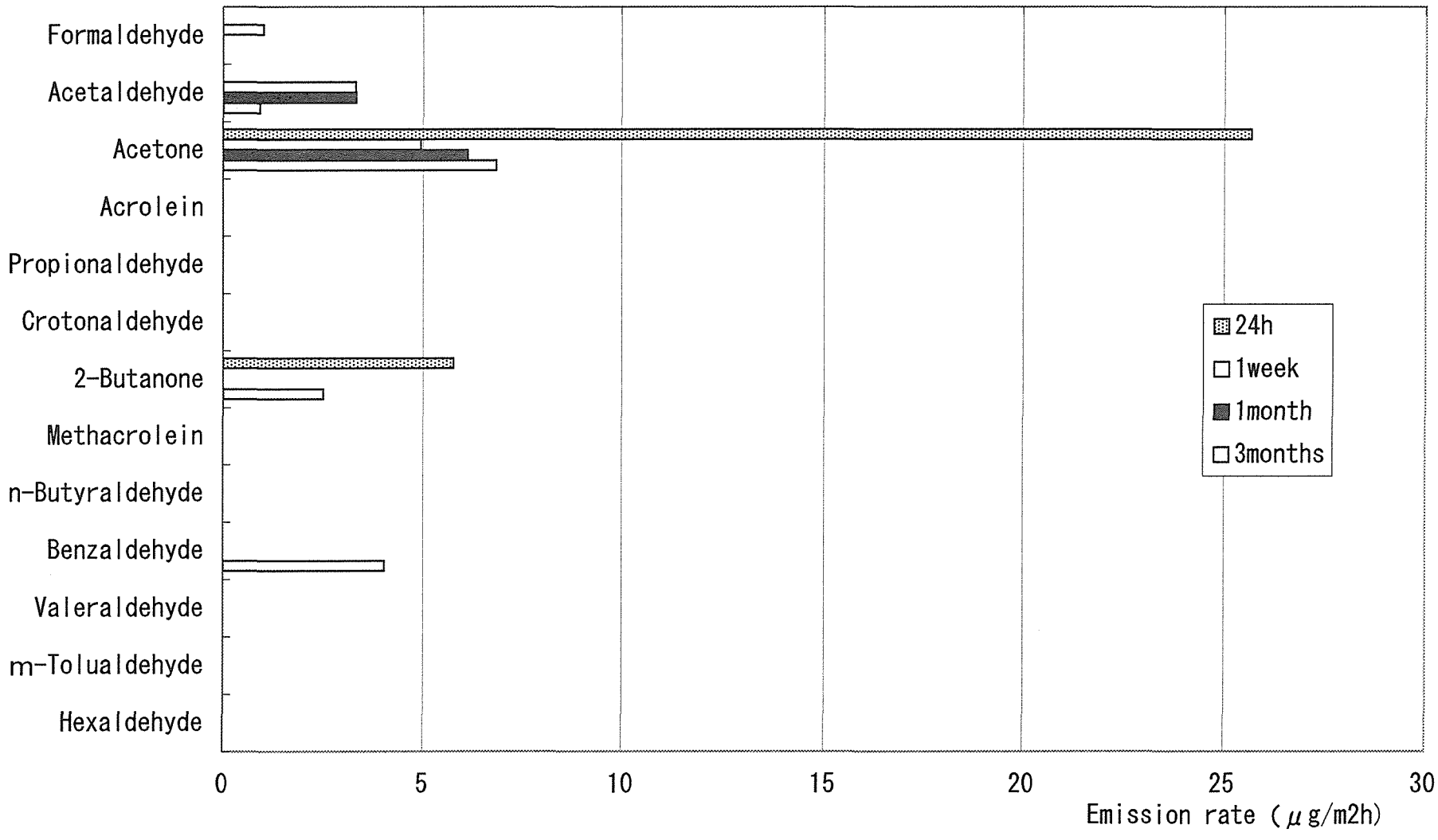


図２６　アクリルエマルジョン系接着剤（AS-1）からのアルデヒド・ケトン類の放散

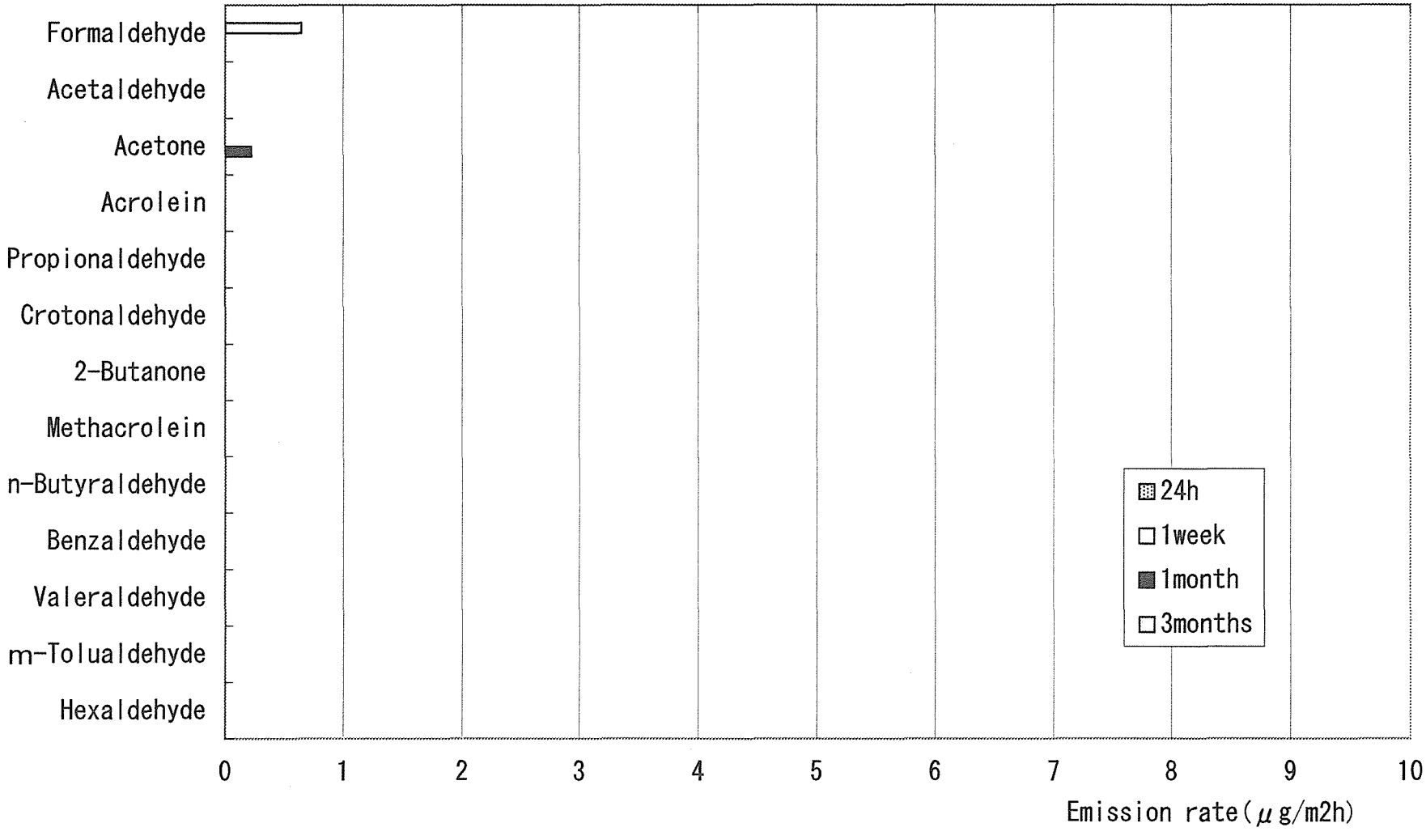


図２７　ポリウレタン系接着剤（PU-2）からのアルデヒド・ケトン類の放散

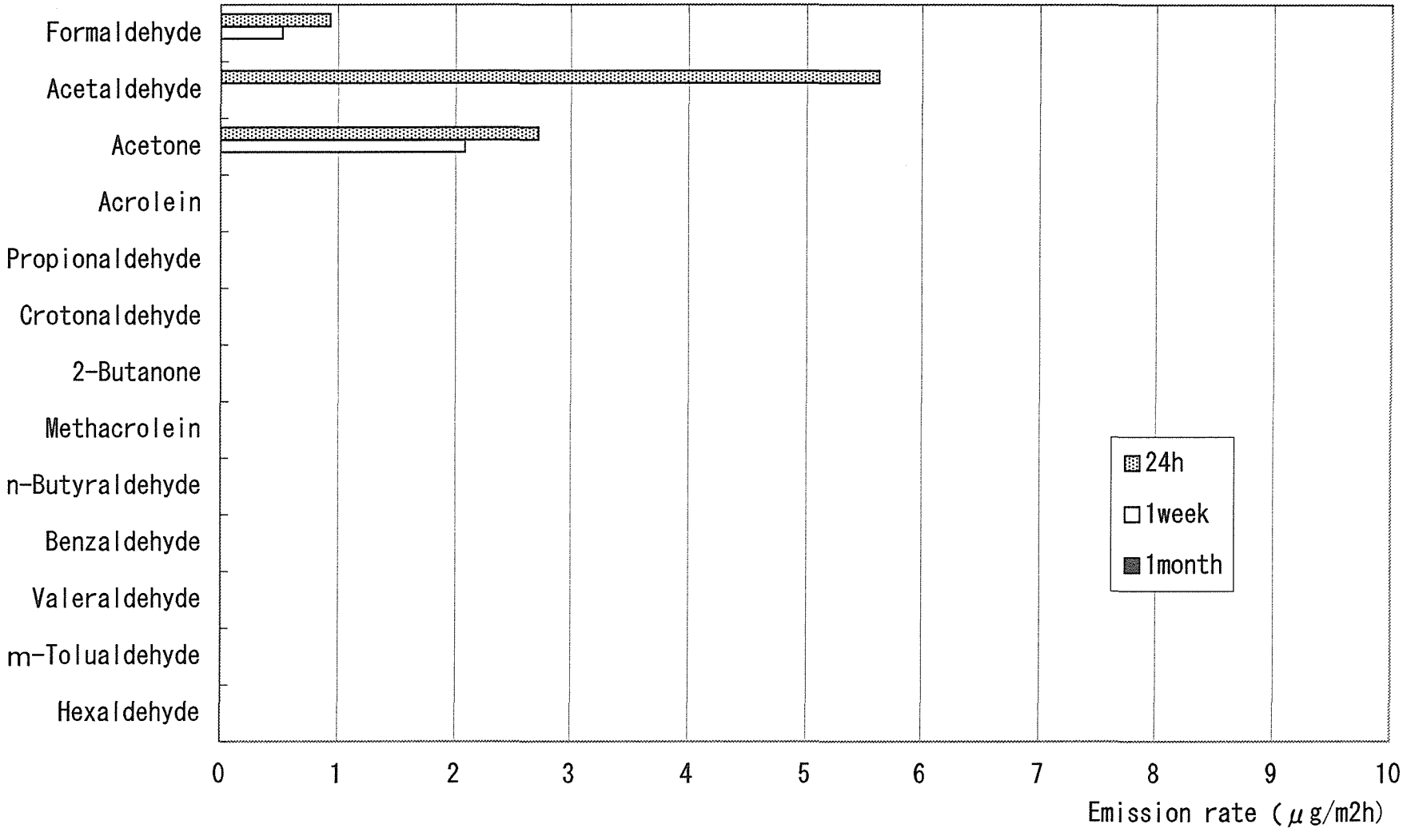


図２８　ゴム系接着剤（G2）からのアルデヒド・ケトン類の放散

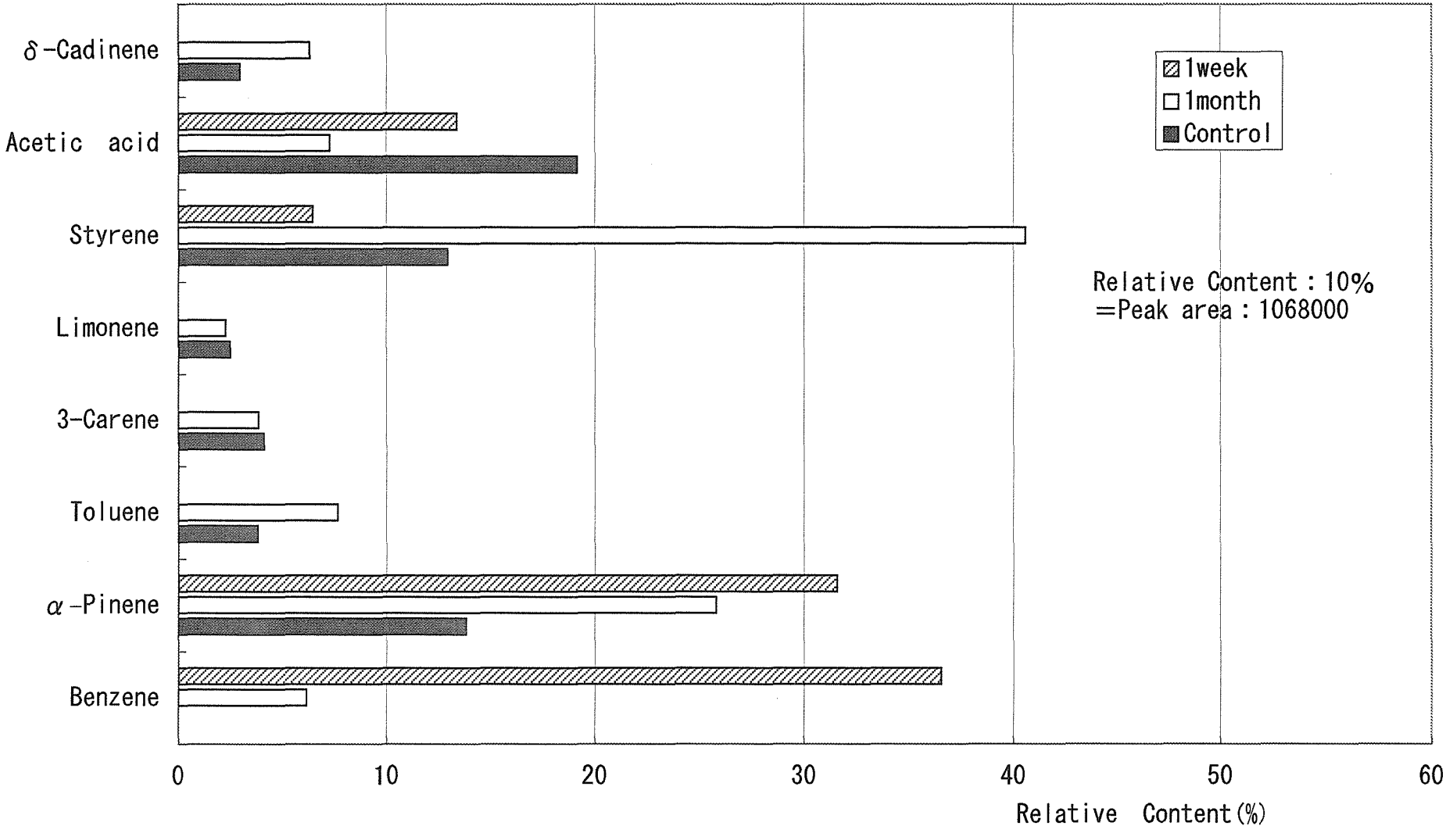


図２９　アクリルエマルジョン系接着剤（AE-1）からのＶＯＣの相対放散量

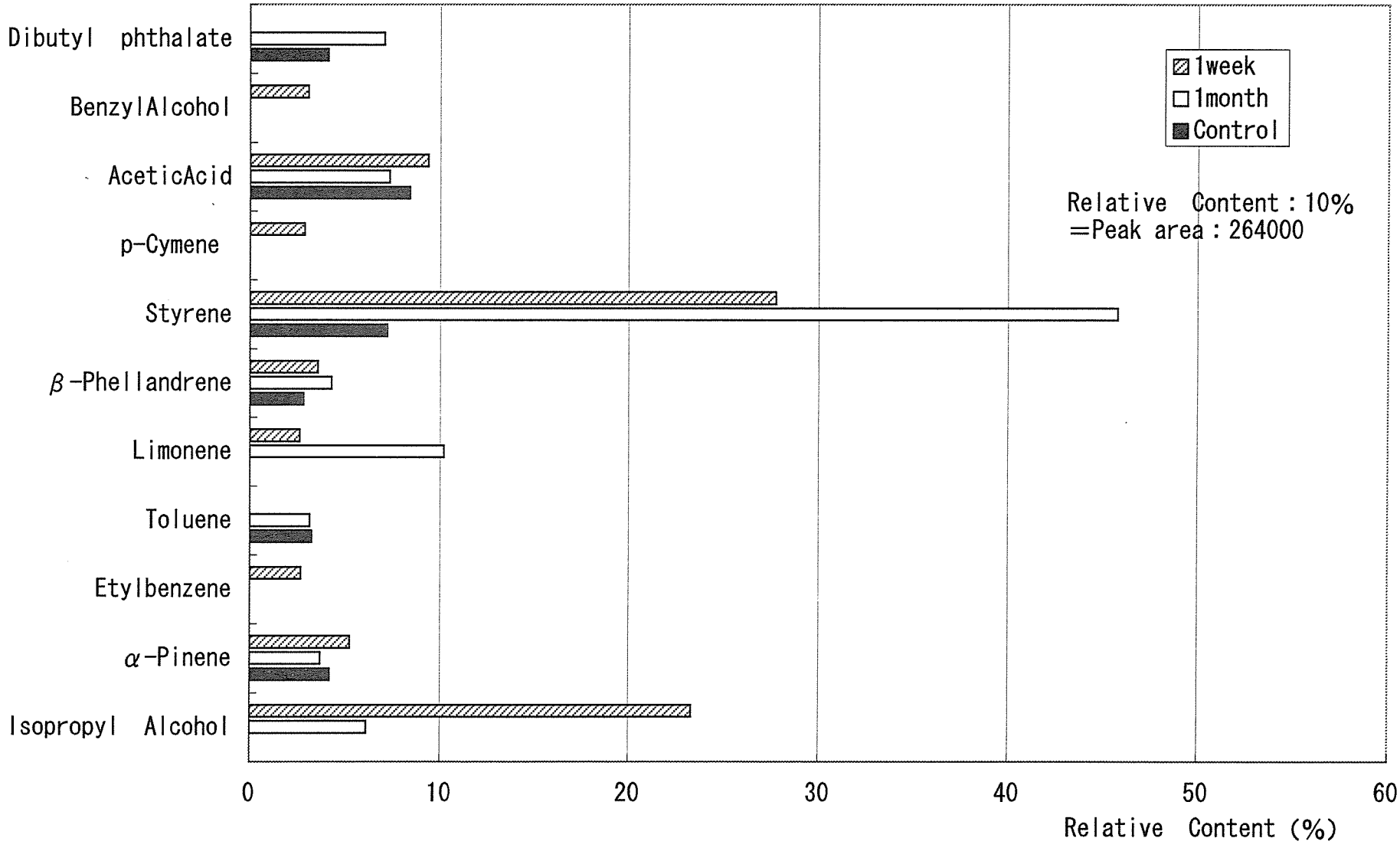


図３０　アクリルエマルジョン系接着剤（AE-2）からのＶＯＣの相対放散量

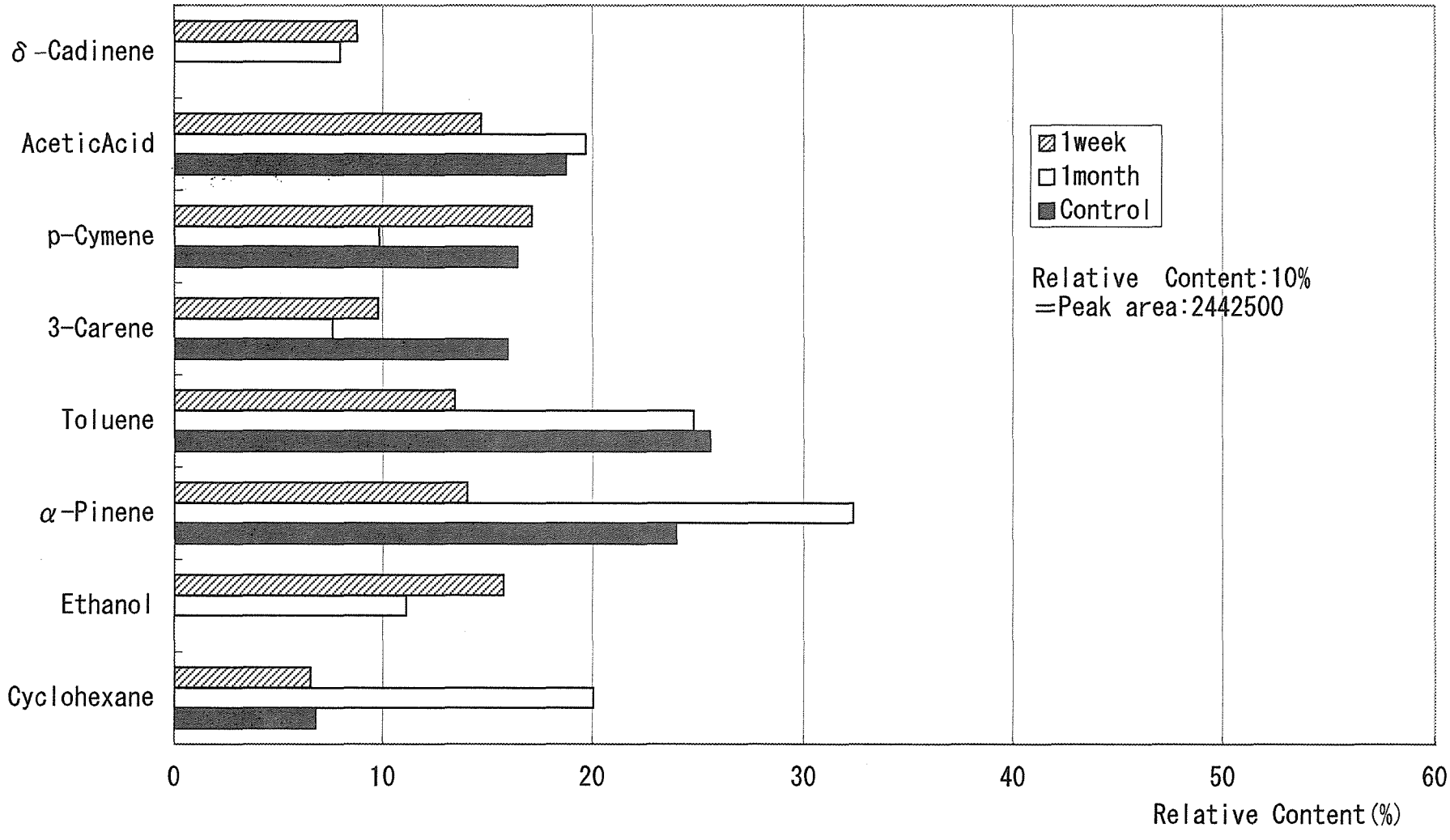


図３１ アクリルエマルジョン系接着剤（AE-3）からのＶＯＣの相対放散量

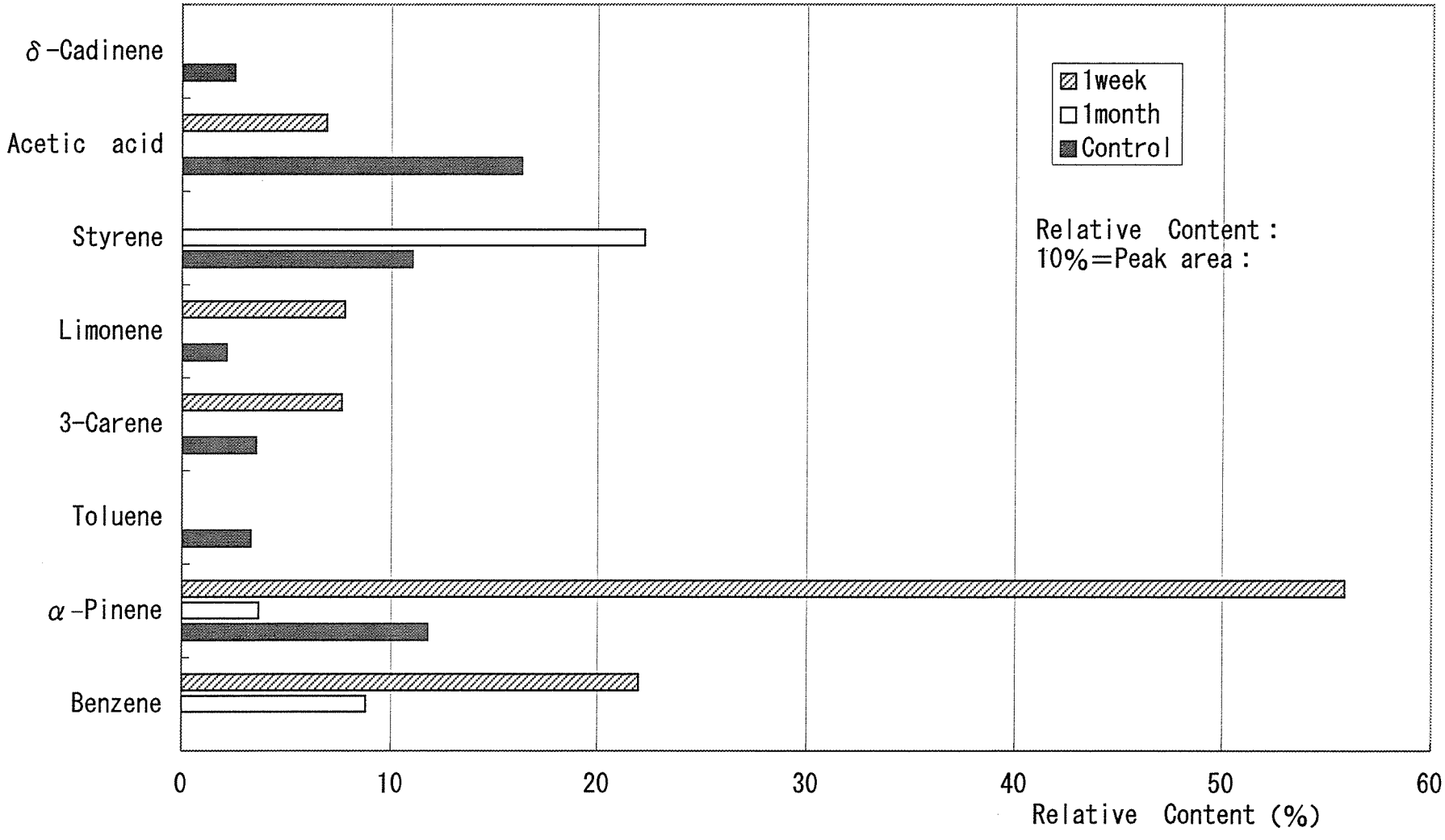


図３２　ポリウレタン系接着剤（PU-1）からのＶＯＣの相対放散量

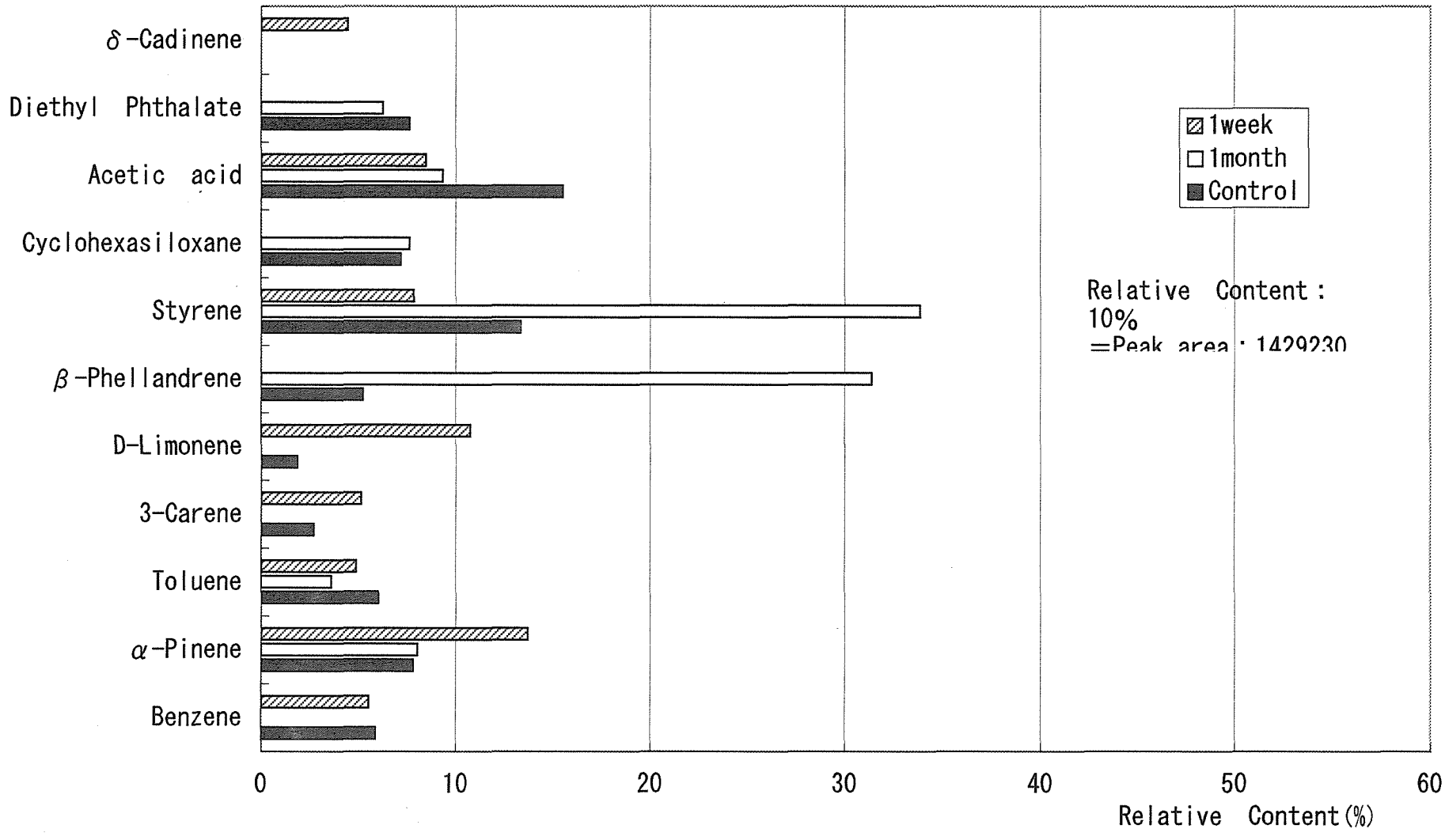


図３３　酢酸ビニルエマルジョン系接着剤（VA-1）からのＶＯＣの相対放散量

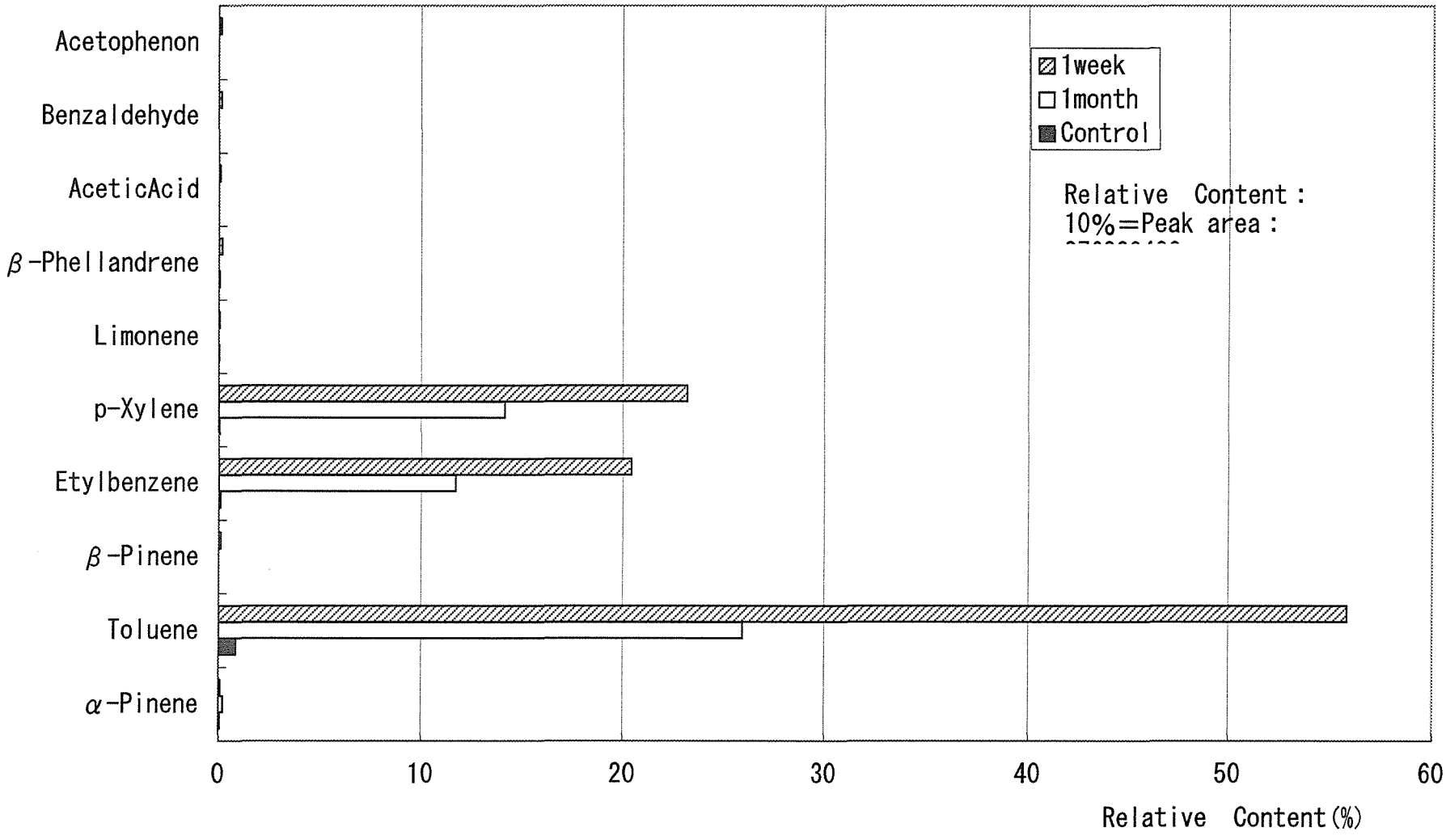


図３４　ゴム系接着剤（G-1)からのＶＯＣの相対放散量

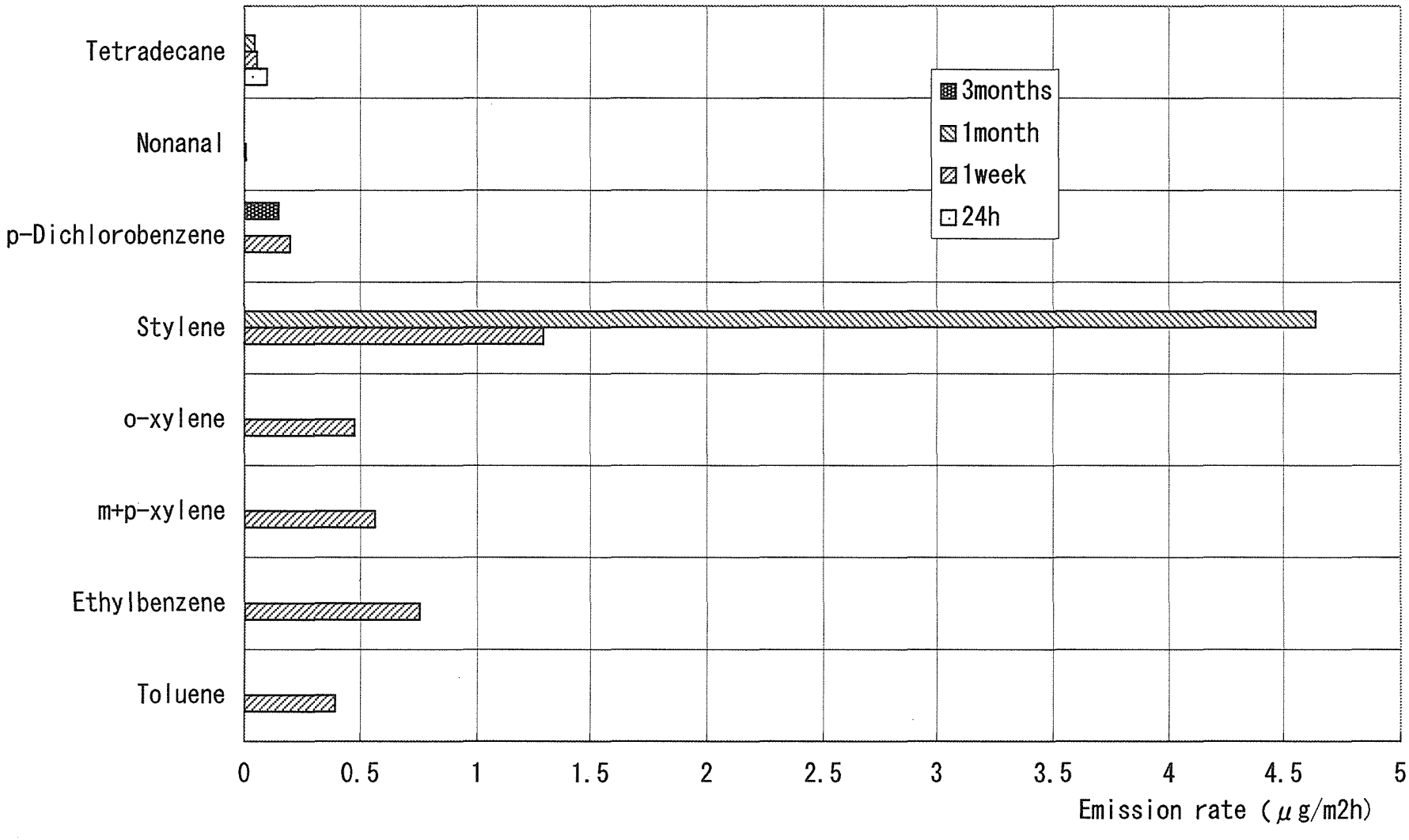


図３５　アクリル系マスチック接着剤（AEM-1）からのＶＯＣの放散

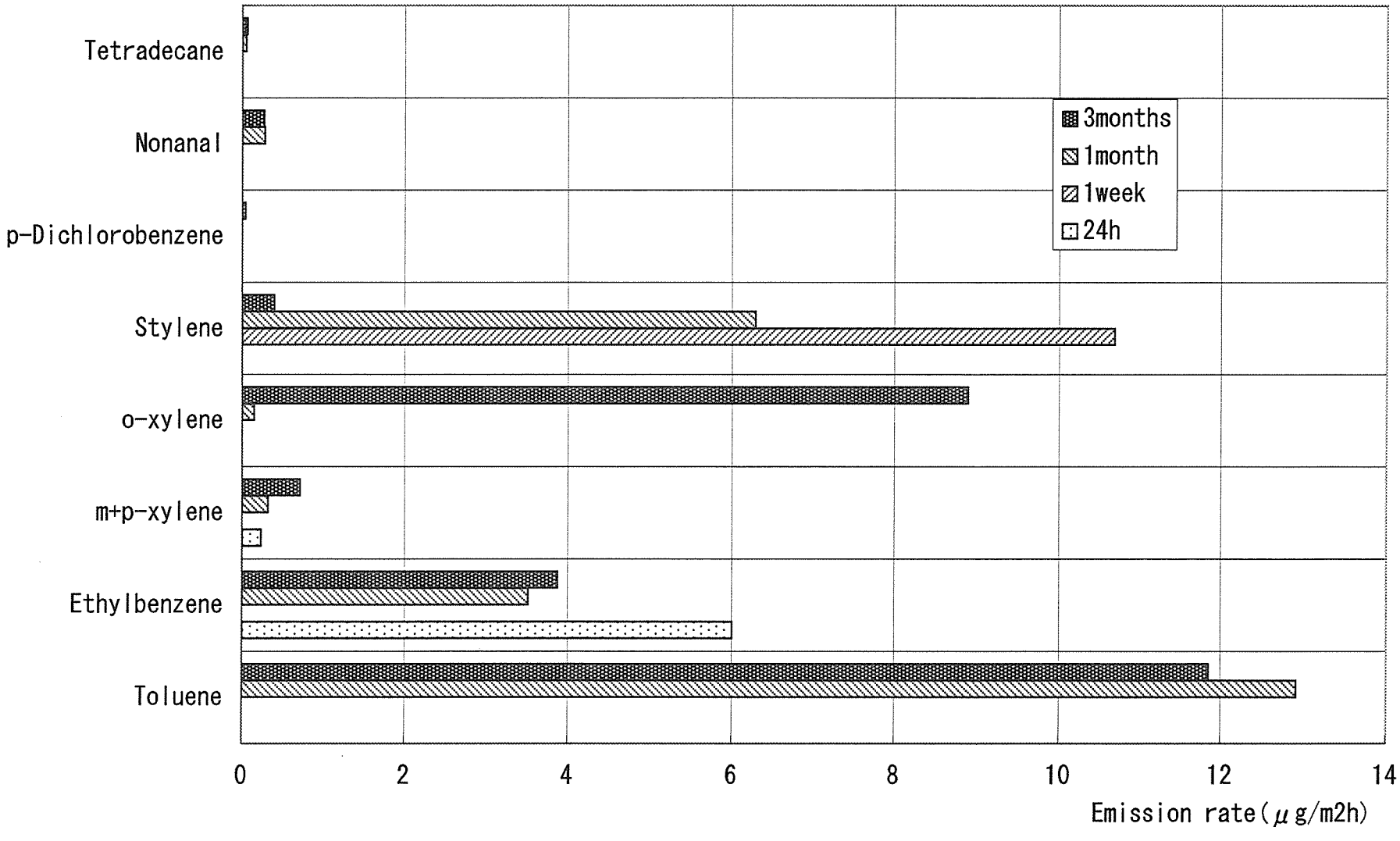


図３６　アクリルエマルジョン系接着剤（AS-1）からのＶＯＣの放散

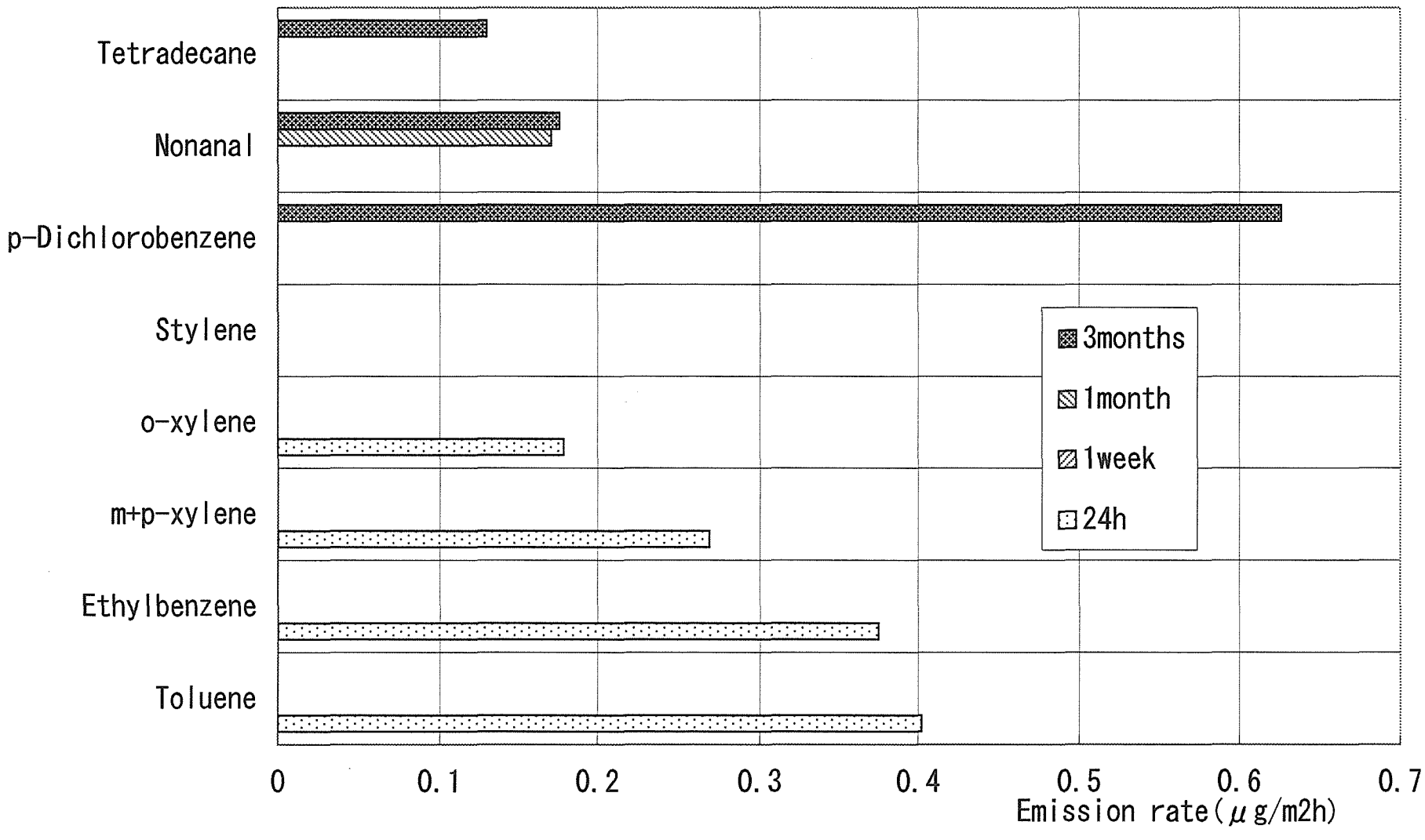


図３７　ポリウレタン系接着剤（PU-2）からのＶＯＣの放散

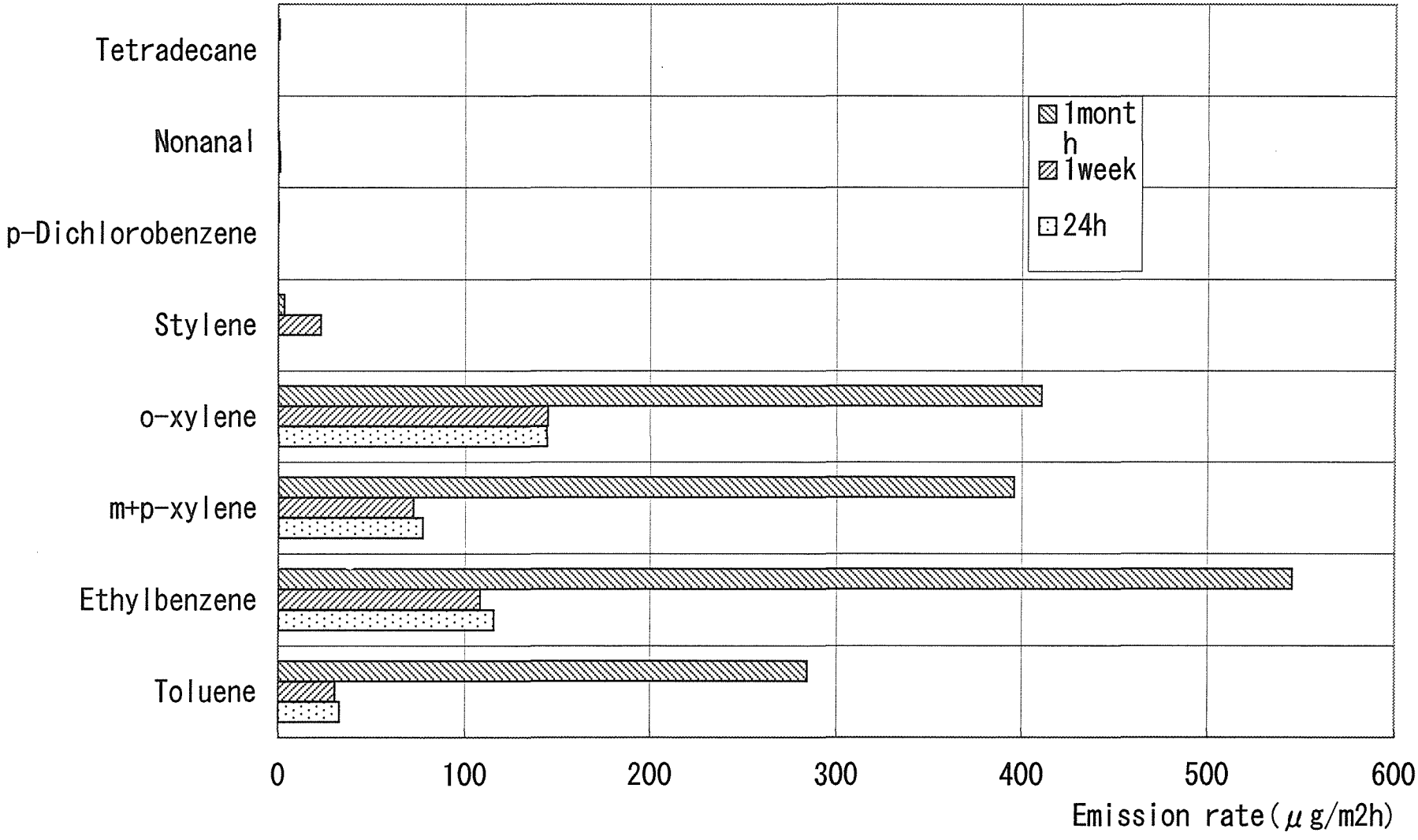


図３８　ゴム系接着剤（G-2）からのＶＯＣの放散

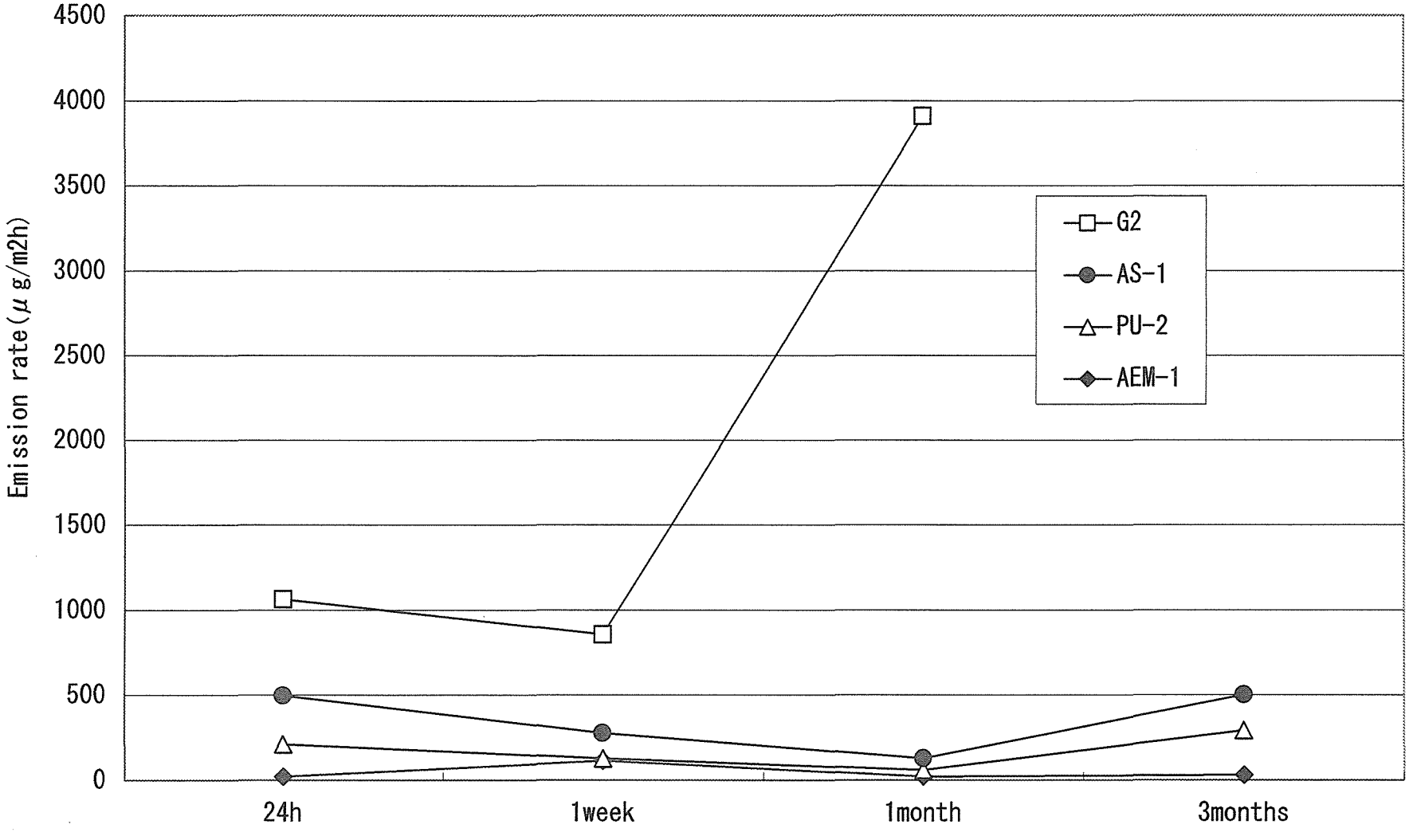


図３９　床用現場接着剤からの放散TVOCの経時変化

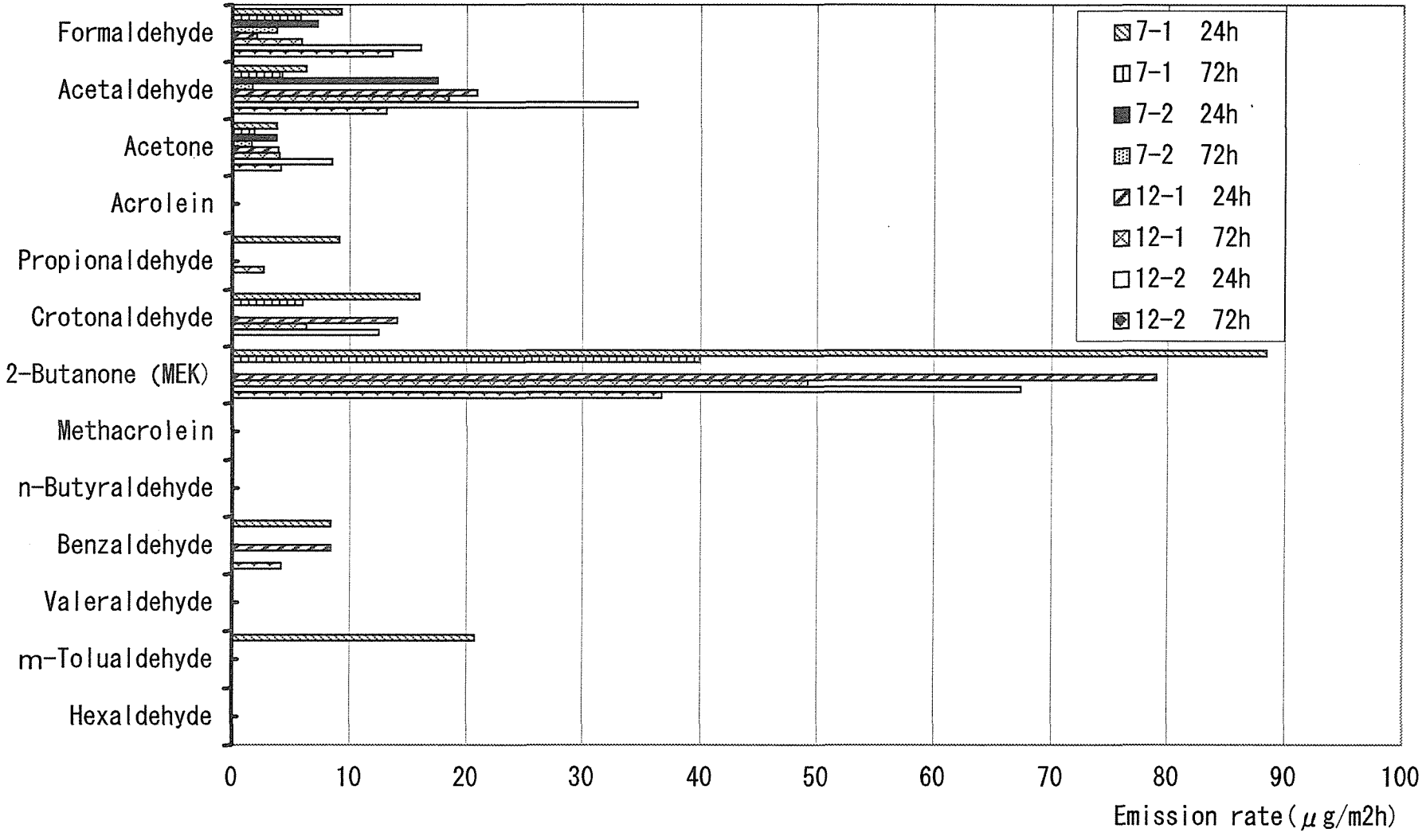


図４０　ＭＤＦ複合フローリングからのアルデヒド・ケトン類の放散

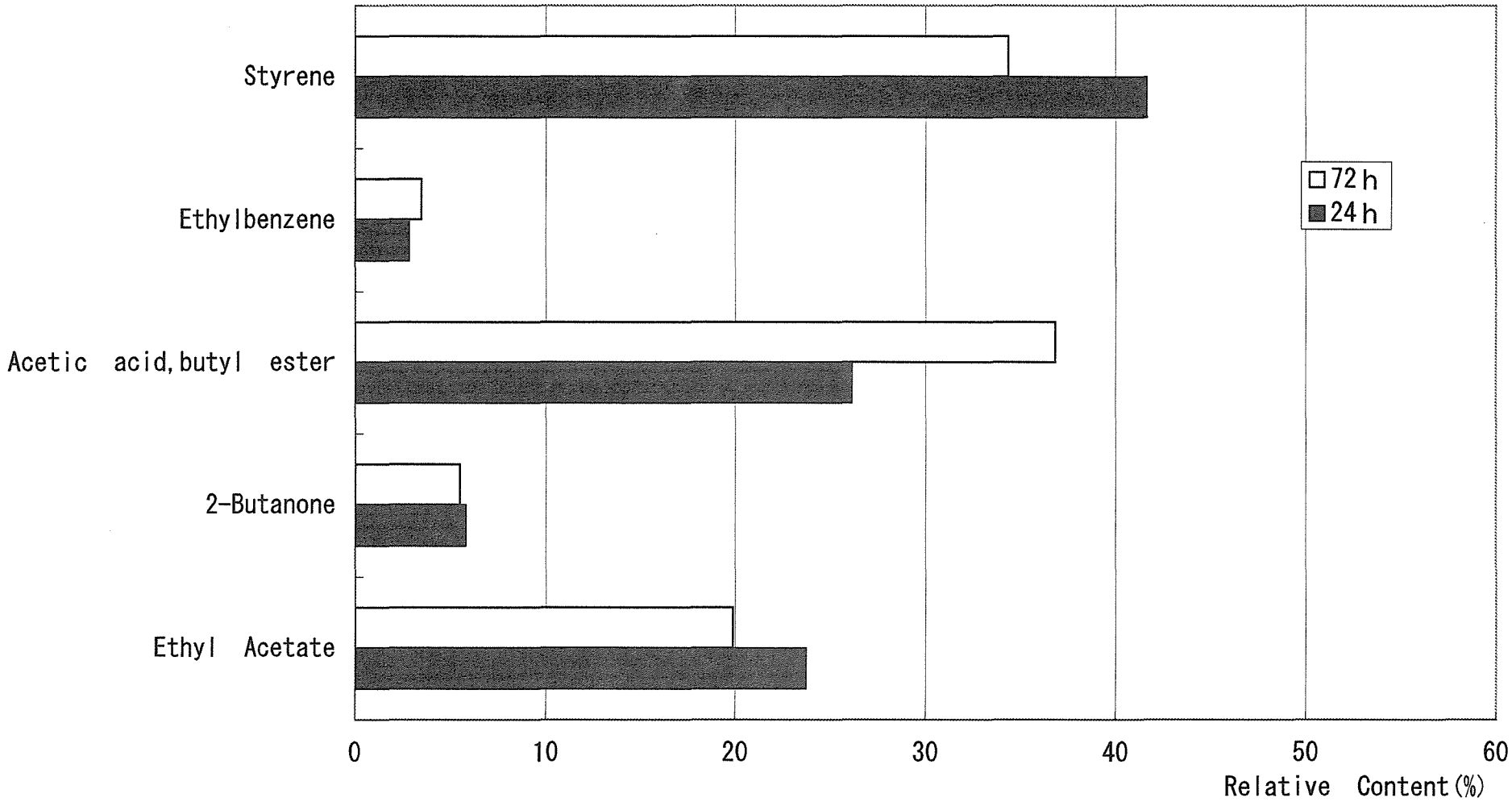


図４１　ＭＤＦ複合フローリング（7-1）からのＶＯＣの相対放散量

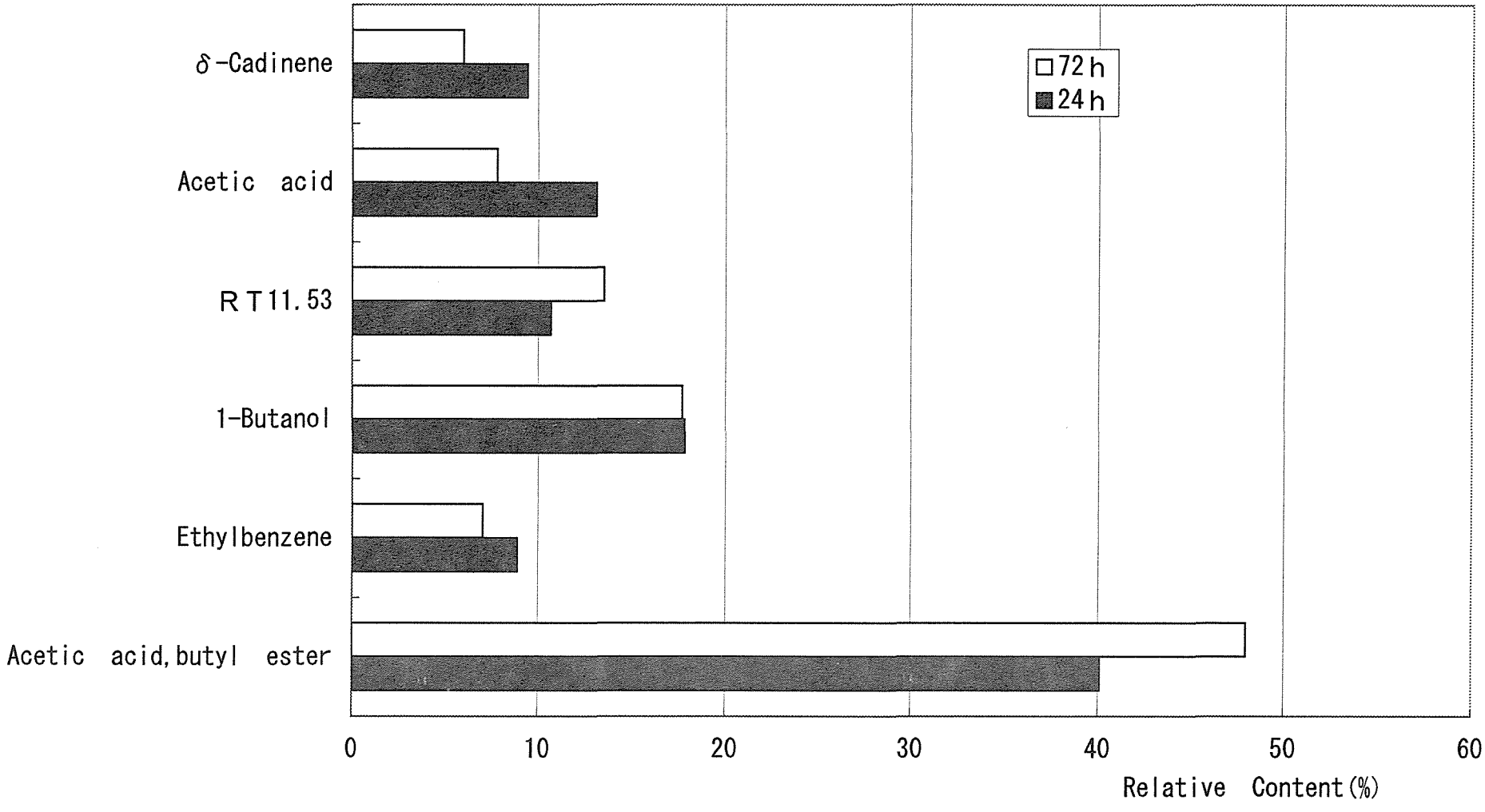


図４２　ＭＤＦ複合フローリング（7-2）からのＶＯＣの相対放散量

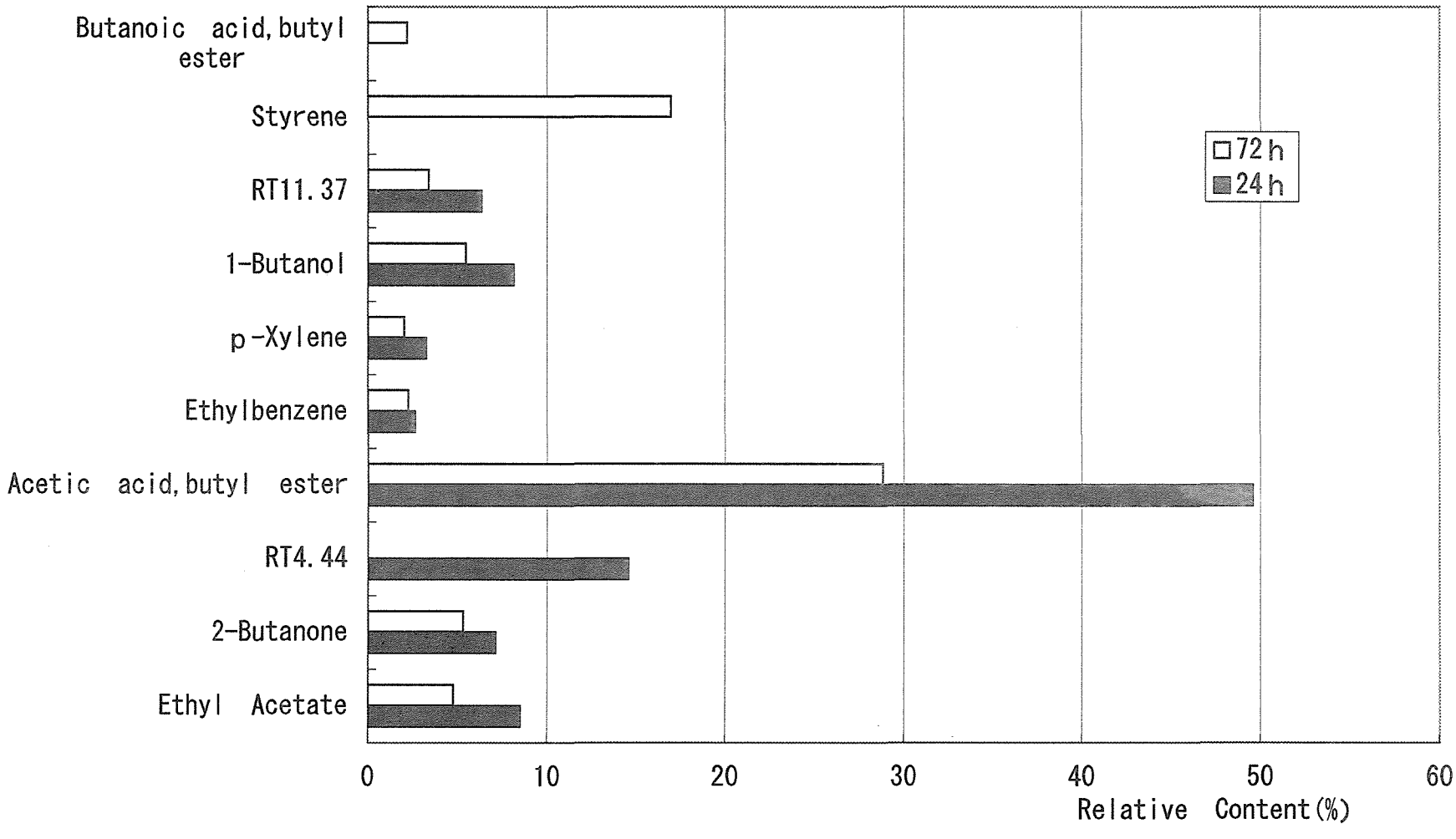


図４３　ＭＤＦ複合フローリング（12-1）からのＶＯＣの相対放散量

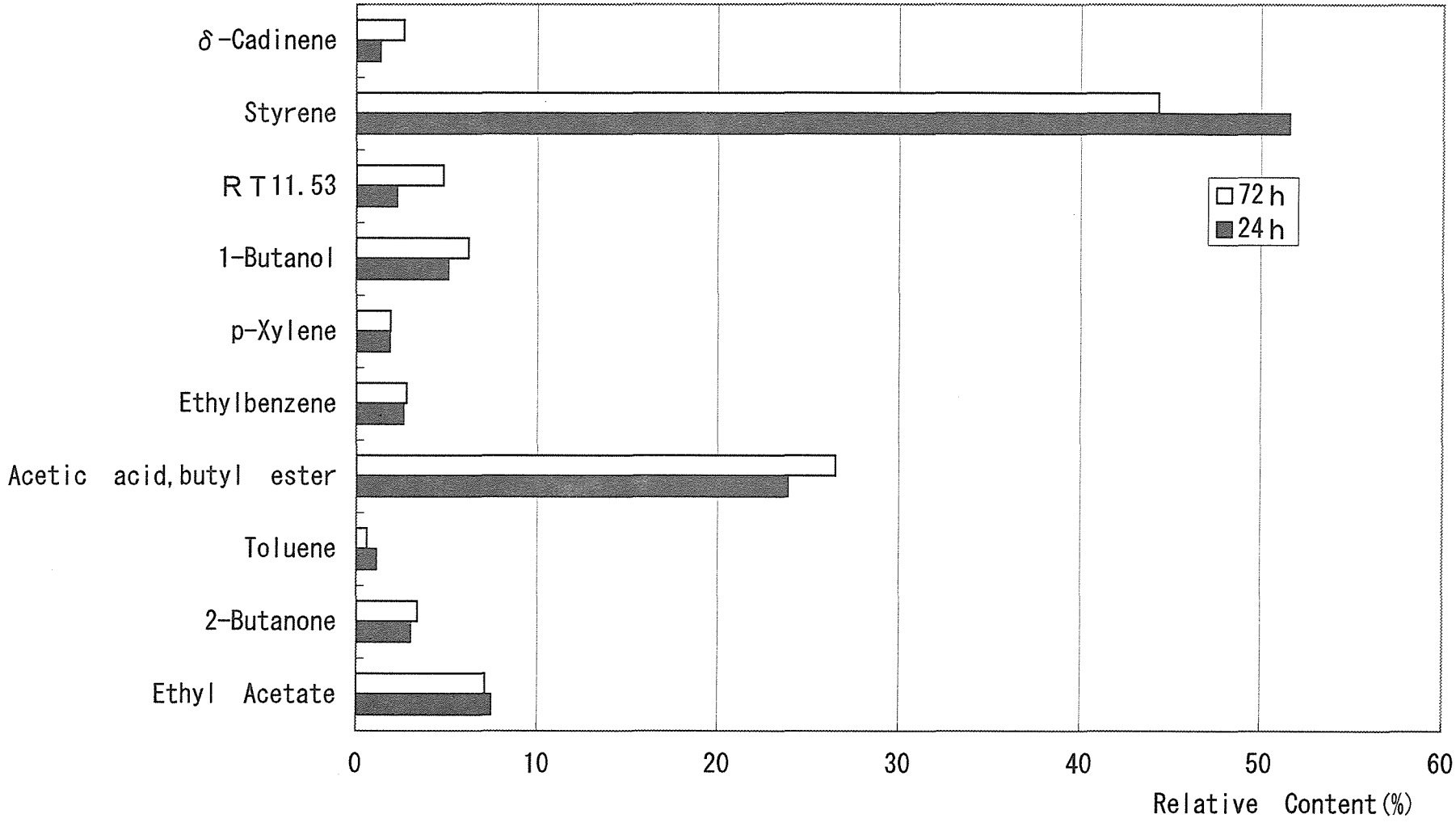


図４４　ＭＤＦ複合フローリング（12-2）からのＶＯＣの相対放散量