

- 後でもカラマツは放散速度が $14.8 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$, トドマツで $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と高い値を示した。
- 2) 酢酸ビニル樹脂接着剤では、エマルジョン系3種類のうち1種類と溶剤系の初期放散量が多く、エマルジョン系では、初期放散速度の最大値は $2000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に達するが、5日後には $8.9 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ まで低下した。
 - 3) 水系合成塗料と自然系塗料は、初期放散速度が高く、急速に減衰し、水系合成塗料は24時間後にはほとんど検出されない程度まで減衰したが、自然系塗料では、48時間経過しても $153 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と高い値を示した。
 - 4) 接着剤や塗料に使用される溶剤のうち、エタノールでアセトアルデヒドの放散量が多く、接着剤や塗料から発生するアセトアルデヒドの原因として、エタノールが関係することが示唆された。

1. はじめに

平成15年7月の建築基準法の改正により、建材からのホルムアルデヒド放散量が規制され、F☆☆☆☆建材を使用する割合が高くなった。当試験場において新築住宅の室内空気質を調査した結果、ホルムアルデヒドの室内濃度が厚生労働省の指針値以上になる場合はほとんどなかったが、アセトアルデヒドに関しては、厚生労働省の指針値である $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える場合が見受けられた¹⁾。

ホルムアルデヒドは、接着剤の原材料として使用されたり、防腐剤として添加されるなど、発生源が明確な場合が多く、それによって対策も進んでいる。一方、アセトアルデヒドに関しては、ホルムアルデヒドと異なり、発生源となる建材や、発生機構が明確になっていない。その結果、設計および施工の段階で、製品安全データシート(MSDS)や成分表などにより、アセトアルデヒドを含まない材料を選択したにもかかわらず、竣工後アセトアルデヒド濃度が高くなった事例もみられた¹⁾。すなわちアセトアルデヒドの発生源やその発生機構を明確にしない限り、アセトアルデヒド濃度が予想以上に高くなる可能性がある。

本研究においては、木質材料に関連する内装建材について、アセトアルデヒドの放散を検討した。

2. 材料と実験方法

2.1 木材からのアセトアルデヒドの放散

2.1.1 試験体

供試材料として、ブナ (*Fagus crenata*)、ヤチダモ (*Fraxinus mandshurica*)、トドマツ (*Abies sachalinensis*) およびカラマツ (*Larix leptolepis*) の板目材を用いた。供試材料を $160 \times 160 \times 25\text{mm}$ に切り出した後、表

面をほう削し、1昼夜 28°C 、50%RH の環境下で養生した。各供試材料は木表面放散、木裏面放散の2枚1組とした。それぞれに $147 \times 147\text{mm}$ の放散面を設け、これ以外をアルミホイルとテフロンシートで包んだものを試験体とした。

2.1.2 放散量の測定

放散量の測定は、JIS A 1901 に準拠し、附属書2「小形チャンバーの例」に記載されているものと同等の20Lのチャンバーを用いた。試料負荷率を $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ とし、第1表の条件で測定を行った。チャンバー内空気の捕集を、1日後と7日後に行った。捕集は、チャンバー排気口にオゾンスクラバー(WATERS製)と2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)カートリッジ(SUPELCO製S10L)を直結して行った。捕集は $167\text{mL}/\text{min}$ の流量で30分間行った。捕集量は5Lであった。

第1表 放散量試験測定条件

Table 1. Measurement conditions for emission.

チャンバー容積 Chamber volume	20L
温度 Temperature	28°C
湿度 Relative humidity	50%RH
換気回数 Air exchange rate	0.5h^{-1}

2.1.3 分析方法

捕集したDNPHカートリッジをアセトニトリルで5mLのメスフラスコに溶出し、日立製の高速度液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて第2表の条件で分析した。アセトアルデヒド標準物質は、T011/IP6A Carbonyl-DNPH Mix (SUPELCO製)を用いた。なお、2.1.2と2.1.3を小形チャンバー法とする。

第2表 HPLC 分析条件

Table 2. Analysis conditions for HPLC.

カラム Column	(株) 資生堂 Shiseido company, Ltd. CAPCELLPAK C18 UG80 φ4.6×250mm
カラム温度 Column temperature	40°C
移動相 Eluent	アセトニトリル:水 (60:40) Acetonitrile: water
流量 Flow rate	1.0mL/min
検出波長 Detector wavelength	360nm

2.2 接着剤からのアセトアルデヒドの放散

2.2.1 試験体

試験に用いた接着剤は、酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤を3種類（接着剤A, B, C）、酢酸ビニル樹脂溶剤系接着剤（接着剤D）と水性高分子イソシアネート樹脂接着剤（接着剤E）各1種類で、それぞれ厚さ3mm、大きさ150×150mmのガラス板の片面に130g/m²塗布し、23°C、50%RHで10分間放置したものを試験体とした。

2.2.2 放散量の測定

デシケータ（内容量10L）の底部に300mLの蒸留水を入れた直径12cm、高さ6cmの結晶皿を置き、その上にステンレス治具を置いて、接着剤を塗布したガラス板1枚を蒸留水に触れないようにたてかけた。デシケータを23°Cの恒温室内で24時間放置し、接着剤から放散されるアセトアルデヒドを蒸留水に吸収させ、これらを試料溶液とした。

DNPH試液は、松本らの方法²⁾を参考にし、DNPHをアセトニトリルで希釈し1mg/mLにしたものと10%のリン酸とを等量混合した。アセトアルデヒドの定量は、試料溶液2mLとDNPH試液2mLをメスフラスコにとり、30分放置後、2.1.3と同様の方法で行った（DC-DNPH法）。

接着剤Bに関しては、DC-DNPH法のほかに、2.1.2と同様に小形チャンバー法で、接着剤塗布後、10分間放置した試験体を、チャンバーに設置し、試料負荷率1.1m²/m³、第1表の条件で0.5、1、3、6、24、120時間後に測定した。

2.3 塗料からのアセトアルデヒドの放散

2.3.1 試験体

水系合成塗料と溶剤系合成塗料のそれぞれのつや

消しとつや有り、自然系塗料の5種類の塗料を用いた。基材として147×147mmのカラマツ合板（5ply、厚さ12mm）を用い、側面と裏面をアルデヒドが放散しないようにアルミテープでシールし、水系および溶剤系合成塗料の各種塗料を200g/m²で塗布した。塗布後、一夜乾燥したものを試験体とした。

自然系塗料については、一夜では十分に乾燥しないため、直径90mmのシャーレに100g/m²を塗布し、2枚を1組として、すぐにチャンバーに設置した。水系合成塗料のつや消しタイプも同様に行った。

2.3.2 放散量の測定

水系および溶剤系合成塗料の測定は、2.1.2と同様に小形チャンバー法で、試料負荷率1.1m²/m³、第1表の条件で行い、アセトアルデヒドの捕集は、24時間後に行った。また、水系合成塗料のつや消しと自然系塗料をシャーレに入れた試験体は、試料負荷率0.64m²/m³、第1表の条件で行い、アセトアルデヒドの捕集は、1、3、7.5、24、48時間後に行った。捕集後、2.1.3と同様の方法で分析した。

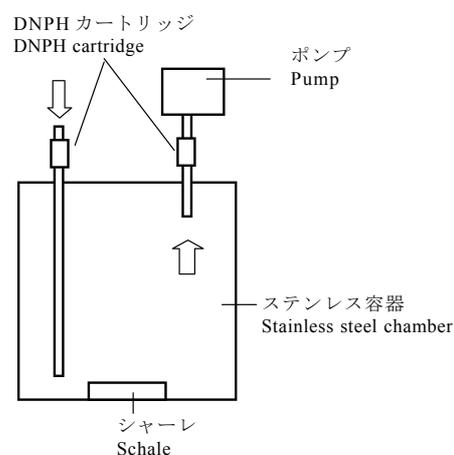
2.4 溶剤からのアセトアルデヒドの放散

2.4.1 試験体

接着剤や塗料などの成分や溶剤に用いられる代表的なものとして、工業用エタノール（95%）、特級メタノール、特級酢酸エチル、さらに造膜助剤として特級テキサノールを用いた。

2.4.2 放散量の測定

各供試材料1mLをシャーレに入れ、第1図に示す



第1図 溶剤からのアセトアルデヒド放散量測定装置

Fig. 1. Experimental apparatus used for determining acetaldehyde emissions from solvents.

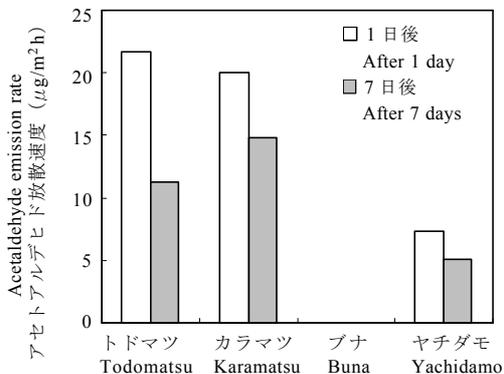
容積 7L のステンレス容器に入れた。ステンレス容器内のアセトアルデヒドを除去するため、容器内の空気 10L をポンプで排出した。その際、DNPH カートリッジを通過させることで、導入される空気のアセトアルデヒドを除去した。空気を排出後、素早く栓をし、密閉状態で 28°C の恒温室に置いた。20 時間後、容器内の空気を 3L 捕集し小形チャンバー法でアセトアルデヒドを定量した。

3. 結果と考察

3.1 木材からの放散

木材からのアセトアルデヒド放散速度の結果を第 2 図に示す。広葉樹では、ヤチダモの放散速度が、1 日後に $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ で、7 日後には $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と減少している。ブナの場合にはアセトアルデヒドの放散は認められなかった。針葉樹では、トドマツ、カラマツとも 1 日後では約 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と、高い値を示しており、7 日後には、 $14.8 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に減少した。

塔村らの報告³⁾によると、国産材においては放散初期から $2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下と、今回の結果よりも低い値を示している。一方、外国産材のラミナでは、初期の放散速度は、今回の測定よりさらに高い値を示し、7 日後までに急激に減少し、30 日後には $3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下になるとしている。松田ら⁴⁾は、単板を熱圧することでアセトアルデヒドの放散が増加する傾向にあることを報告している。このような現象は、乾燥や輸送中の熱履歴の影響、防腐剤等の薬剤の影響などが考えられているが、今回の放散速度が高い原因は不明である。



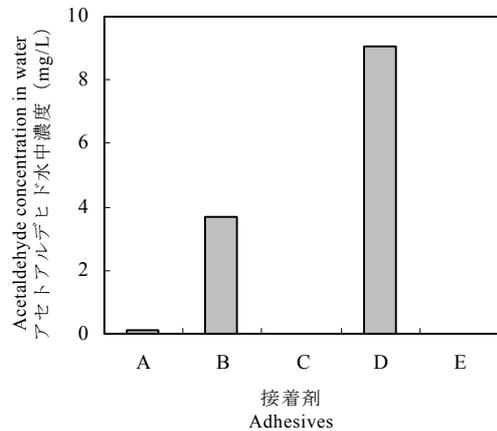
第 2 図 木材からのアセトアルデヒドの放散速度
Fig. 2. Acetaldehyde emission rate from woods.

3.2 接着剤からの放散

接着剤からのアセトアルデヒド放散量を第 3 図に示す。同じ系統の酢酸ビニルエマルジョン接着剤であっても、アセトアルデヒドの放散量は大きく異なっていた。また、溶剤系になると放散量が $9.1\text{mg}/\text{L}$ と他の接着剤と比較し、非常に多くなった。

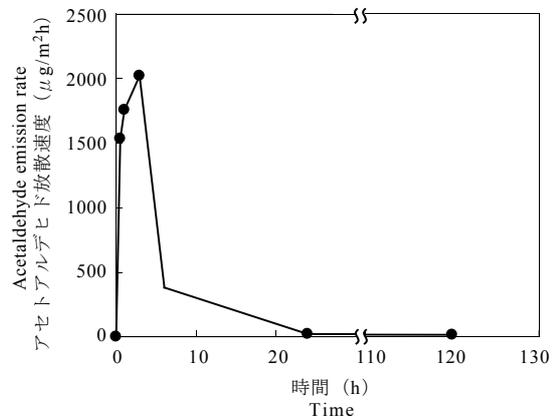
これらの接着剤は、いずれもアセトアルデヒドを原材料として使用していない。アセトアルデヒドの発生は、接着剤の原材料での不純物や製造過程における副生成物によることが考えられる。しかし、その原因は現在のところ明らかではない。

接着剤 B の時間経過によるアセトアルデヒド放散速度の変化を第 4 図に示す。3 時間後に最大の 2020.9



第 3 図 デシケータ法による接着剤からのアセトアルデヒド放散量

Fig. 3. Acetaldehyde concentrations in water from adhesives determined by the desiccator method.



第 4 図 時間経過による接着剤からのアセトアルデヒド放散速度の変化 (接着剤 B)

Fig. 4. Acetaldehyde emission rate changes from adhesive with time (adhesive B).

$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となり、6時間後には大きく減衰し、24時間後には $23.7\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 、120時間後には $8.9\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となった。初期の放散は多いが、時間とともに大きく減少することが明らかになった。

しかし、酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤は、様々な建材に多用されていることから、被着体である表面材の種類により放散特性が異なることが推測され、今後、表面材の違いによるアセトアルデヒドの放散挙動を検討する必要がある。

3.3 塗料からの放散

塗料からのアセトアルデヒドの放散量を測定した結果を第5図に示す。溶剤系合成塗料ではつや有り、つや消しタイプとも、アセトアルデヒドの放散が見られないが、水系合成塗料においては、両タイプとも放散が見られた。

塗料からアセトアルデヒドが発生するが、接着剤と同様に、MSDSや成分表にはアセトアルデヒドは記載されていない。塗料は接着剤と異なり、表面仕上げ材として用いられることから、直接室内に放散されるため、今回の測定と同様の傾向を示すと考えられる。

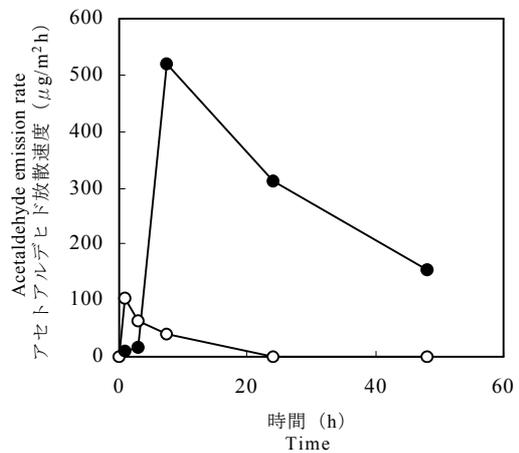
第6図に、時間経過による水系合成塗料のつや消しタイプと自然系塗料からのアセトアルデヒド放散速度の変化を示す。水系合成塗料は、接着剤と同じ傾向を示し、初期の放散速度は高く、その後減衰し、24時間後には検出できない程度まで低下した。一方

自然系塗料では、アセトアルデヒドの放散速度が非常に高く、7.5時間後で $519\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となり、急激に低下し、2日後 $154\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ まで低下した。

これは、上平らの結果⁵⁾と同様の傾向を示している。この塗料にも、成分表にはアセトアルデヒドは記載されていない。

3.4 溶剤からの放散

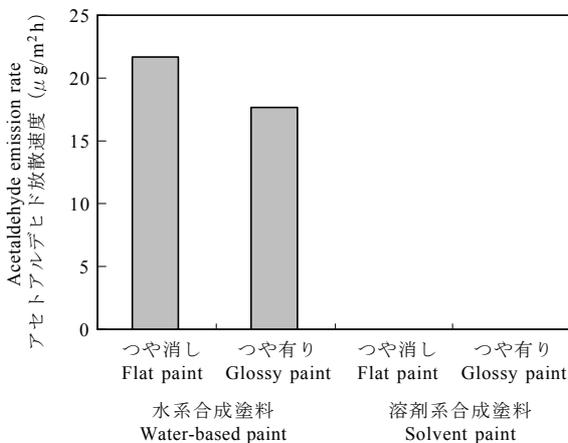
溶剤からのアセトアルデヒド放散量を測定した結果を第7図に示す。結果から明らかのように、エタノールからのアセトアルデヒドの放散が極端に多い。これは、エタノール中の不純物か、または保存中に酸化等によって生成されたものかは不明である。



第6図 時間経過による塗料からのアセトアルデヒド放散速度の変化

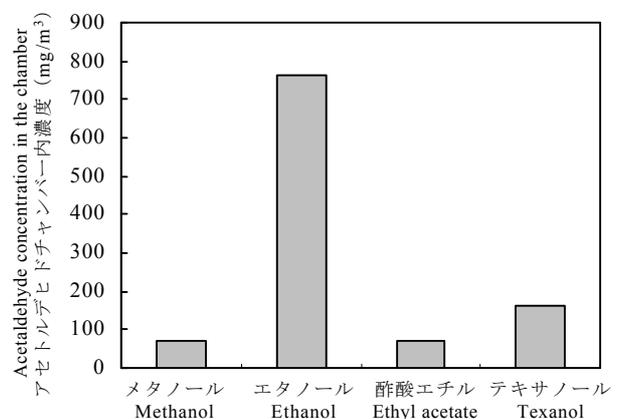
Fig. 6. Acetaldehyde emission rate changes from paints with time.

凡例 ○ : 水系合成塗料 (つや消し), ● : 自然系塗料
Legend ○ : Water-based paint (Flat paint), ● : Natural paint



第5図 合成塗料からのアセトアルデヒドの放散速度

Fig. 5. Acetaldehyde emission rates from synthetic resin paints.



第7図 溶剤からのアセトアルデヒド放散

Fig. 7. Acetaldehyde emissions from solvents.

今回用いた自然系塗料にも、エタノールが使用されていることから、アセトアルデヒドが放散されたと考えられる。また、エタノールが木材成分と反応し、アセトアルデヒドが生成されることが報告され⁶⁾、塗膜形成過程における重合により発生する可能性もある⁵⁾。さらに、その他の成分からの放散も否定できない。このような理由から、エタノールを含有する自然系塗料においてアセトアルデヒドの放散が多くなったと考えられる。

4. まとめ

アセトアルデヒドが、木材、接着剤、塗料、溶剤などから発生することが明らかになった。

木材では、初期放散量において、針葉樹の方が多く、時間経過とともに減少するが、一週間程度では十分な減少は見られなかった。

接着剤においては、酢酸ビニル樹脂溶剤系接着剤の放散量が最も多く、次に酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤であった。同じ酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤であっても、アセトアルデヒドがほとんど放散されなかったものもあり、これらの接着剤には、アセトアルデヒドを成分に含むことが記されていないことから、原材料および製造方法などの観点からの検討が必要である。

また、酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤での時間経過による放散速度の変化は、初期の放散速度は高いが、その後急速に低下し、5日後には初期の1/4程度まで減少した。しかし、接着剤を塗布した後、表面材を張ることから、表面材を含めた放散特性を検討する必要がある。

塗料では、水系合成塗料においては、塗布直後のアセトアルデヒドが放散量は多いが、急速に減少し、ほとんど放散しない状態になった。自然系塗料

では、塗布直後の放散量は、水系合成塗料よりも多く、48時間後においても $153 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と高い値であった。これらの塗料の成分表には、接着剤と同様にアセトアルデヒドが記載されていない。

接着剤等に使用される溶剤においては、エタノールからアセトアルデヒドが検出された。これは、不純物や酸化等による生成物の可能性があり、酢酸ビニル樹脂溶剤系接着剤や自然系塗料では、エタノールが用いられていることから、エタノールがアセトアルデヒドの放散に関与しているものと推察された。

文 献

- 1) 北海道立林産試験場：北海道立林産試験場 平成17年度年報，24(2006)。
- 2) 松本久美子，秋津裕志，西宮耕栄，朝倉靖弘，龍玲，桂英二：日本木材学会北海道支部講演集第34号，札幌，2002，pp.23-25。
- 3) 塔村真一郎，宮本康太，井上明生，千葉保人：第54回日本木材学会大会研究発表要旨集，札幌，2004，p.163。
- 4) 松田俊一，寺村明憲，八木繁和，田村靖夫，竹村彰夫，小野拓邦：木材工業 59，67-72(2004)。
- 5) 上平崇弘，本橋健司，村江行忠，池田武史，古澤友介：日本建築学会2004年度大会学術講演梗概集(材料施工)，北海道，2004，pp.1105-1106。
- 6) Tohmura, S., Miyamoto, K., Inoue, A.: *J. Wood science* 51, 421-423 (2005)。

— 性能部 接着塗装科 —
 — *1：性能部 性能開発科 —
 — *2：技術部 合板科 —
 — *3：利用部 主任研究員 —
 (原稿受理：06.8.24)