－研究（Original Article）－

アセトアルデヒドの放散特性（第２報）

－表面材の影響－

秋津　裕志　　古田　直之[*1]　　伊佐治信一　　朝倉　靖弘[*2]

Characteristics of Acetaldehyde Emission (II)

- Influence of surface materials -

Hiroshi AKITSU　　Naoyuki FURUTA　　Shin'ichi ISAJI　　Nobuhiro ASAKURA

Acetaldehyde emissions were investigated in relation to the moisture permeability levels of various surface material, i.e., veneers of Mizunara (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*), Todomatsu (*Abies sachalinensis*) and Karamatsu (*Larix leptolepis*) and plaster board, and to the adsorption and reaction with wood components. The results obtained were as follows:

1) In the case of using Karamatsu with low moisture permeability as a surface material, acetaldehyde emission value was low constantly during measurement, although those were high at the beginning of measurement, and then gradually decreased in the case of using materials with high moisture permeability.
2) The initial acetaldehyde emission rates were higher with the increase of the moisture permeability of the surface material, plaster board had the highest value, Mizunara and Todomatsu the same value, and Karamatsu the lowest value.
3) In the case of penetrating into Todomatsu, the acetaldehyde emission value from ethanol was higher than that of in the ethanol. It was suggested that ethanol reacted with wood components to make acetaldehyde while penetrating into Todomatsu.

key words: acetaldehyde, surface material, emission rate, moisture permeability, small chamber method
アセトアルデヒド，表面材，放散速度，透湿率，小形チャンバー法

表面材を透過して放散されるアセトアルデヒドについて，ミズナラ，トドマツ，カラマツの各単板と石こうボードを用いたときの放散特性について，透湿性能や木材成分との吸着や反応と関連づけて検討した結果，以下のことが明らかになった。

1）透湿率の高い材料では，初期の放散量が多く，時間とともに減衰するが，透湿率の低いカラマツでは，ほぼ一定の割合で放散することが明らかになった。
2）透湿率と初期のアセトアルデヒド放散量には，密接な関係が認められ，透湿率の高い石こうボードで，初期の放散量が最も多く，ミズナラとトドマツがほぼ同じで，透湿率の低いカラマツが最も少なかった。
3）エタノールを木材中に拡散移動させる場合，トドマツでは，エタノールに含まれる以上のアセト

アルデヒドが放散されることから，木材成分と反応しアセトアルデヒドが生成される可能性があることが示唆された。

1. はじめに

室内において，様々な製品からアセトアルデヒドが放散されることが示されている[1-3]。

前報[1]では，建材の単体での放散特性を確認した。その場合，塗料のような表面蒸散型の建材は，室内で使用する場合と同様の傾向を示すと考えられる。しかし接着剤のような内部拡散型の建材では，被着体中を移動して外部に放散する際に，石こうボードのような透過性の高い被着体と，木材のような低いものでは，放散挙動が異なることが考えられる。また，アセトアルデヒドは反応性が高いことから，木材中を移動している際に，木材の構成成分との吸着や反応が生じ，外部への放散に影響を与えることが考えられる。塔村ら[4]によると，エタノールが木材成分との反応によってアセトアルデヒドを生成させる可能性が示唆されている。したがって，アセトアルデヒドを含有していない接着剤であっても，被着体の種類によっては，アセトアルデヒドが生成され，放散量に影響を与えることが考えられる。

本研究において，材料中の物質移動という点では，アセトアルデヒドと水分子とは異なると考えられるが，まず各単板の透湿性能を明らかにし，これとアセトアルデヒドの透過性能との関係を比較した。また，一般的な建材で無機系の石こうボードとどのように放散特性が異なるか比較検討した。

2. 材料と実験方法

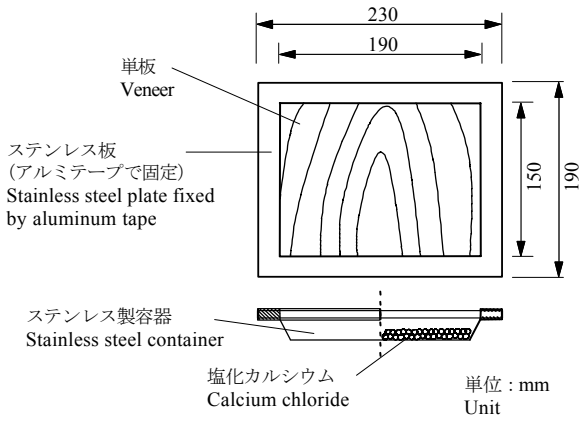
2.1 供試材

表面材として，林産試験場で切削したミズナラ（*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*），トドマツ（*Abies sachalinensis*），カラマツ（*Larix leptolepis*）の厚さ2.5mmのロータリー単板のうちで，節や開口した割れなどの欠点のないものを使用した。また，建材の中でよく使用される面材として，石こうボードを用いた。石こうボードは，市販の普通石こうボードで，厚さ9.5mm，密度は0.69g/cm^{3}であった。接着剤は，酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤を用いた。

2.2 透湿性試験

2.2.1 試験体の製作

各単板と石こうボードをそれぞれ幅230mm，長さ190mm の大きさに切り出した。各供試材の外周部（単板の端から20mm）と側面をアルミテープでシールし，190×150mmの部分だけ開放した（第1図）。さらに，吸湿による供試材の狂いを防止するために，厚さ2mm，供試材と同じサイズで190×150mmの開口部のあるステンレス板2枚で供試材を挟み，アルミテープで固定した。次に外寸がおよそ210×170mmのステンレス製容器の中に塩化カルシウムを250g入れた。これをパラフィンで上記のステンレス板に固定したものを試験体とし，各単板6体，石こうボード3体製作した。



第1図　透湿率測定用試験体
Fig. 1. The test specimen for the moisture permeability measurement.

2.2.2 透湿率の測定

透湿率はJIS A 1324に規定されるカップ法を用いて以下の方法で測定した。試験体を飽和塩化ナトリウム水溶液の入ったデシケータ中（20℃-76%RH）に入れ，そのデシケータを20℃の恒温室に置いた。試験体の重量変化を1/100g精度の電子天秤を用いて測定した。試験体重量の増加速度が一定になるまで測定し，以下の式によって透湿率（μ）を算出した。

$$\mu = \frac{G \times d}{(P_1 - P_2) \times A} \qquad (1)$$

μ：透湿率｛ng/(m・s・Pa)｝
G：単位時間当たりの透湿量（ng/s）
P_1：デシケータ内の空気の水蒸気圧（Pa）
P_2：ステンレス製容器内の空気の水蒸気圧（Pa）
A：透湿面積（m^2）
d：単板の厚さ（m）

2.3　アセトアルデヒド放散量の測定

2.3.1　試験体の製作

基材としてガラス（厚さ3mm，150×150mm）を用い，それに接着剤を300g/m^2塗布し，150×150mmの大きさに切り出した各単板と石こうボードをそれぞれ張り合わせ，側面と表面材端部をアルミテープでシールし，放散面が147 × 147mmとなるようにした。これらを，各試験体2体製作し，0.98MPaで1時間圧締した。コントロールとして，ガラス板に接着剤を塗布しただけの試験体を2体用意し，他の試験体を圧締しているのと同じ時間静置した。

2.3.2　アセトアルデヒドの捕集

アセトアルデヒドの捕集には，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**第1表**の条件に設定した。その中に，解圧後すぐに試験体各1体をステンレス治具に垂直に立てかけた。チャンバー内のアセトアルデヒドの捕集は，ミズナラ，トドマツ，石こうボード，コントロールの場合は，設置後1，3，6，24，72時間で行い，カラマツに関しては，3，6，10，15，24，96時間で行った。捕集方法は，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，流量167mL/min，30分間行い，捕集量は5Lであった。

第1表　放散量測定条件
Table 1. Measurement conditions for emission.

チャンバー容積 Chamber volume	20L
温度 Temperature	28℃
湿度 Relative humidity	50%RH
換気回数 Air exchange rate	0.5 h^{-1}
試料負荷率 Loading factor	1.1 m^2/m^3

2.3.3　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。

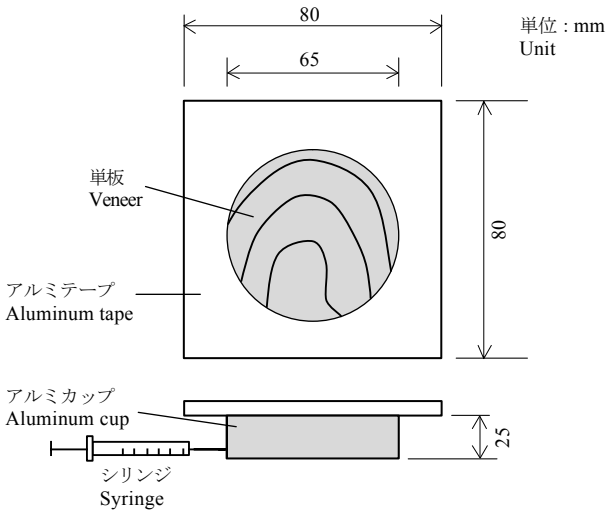
第2表　HPLC分析条件
Table 2. Analysis conditions for HPLC.

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℃
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

2.4　エタノールの透過試験

2.4.1　試験体の製作

ミズナラとトドマツの単板を80mm角に切り出し，**第2図**に示すように，裏側に直径65mm，深さ25mmのアルミカップ（容積：約82900mm^3）を，アルミテープで密封した。単板の表側に，直径65mmの円形の放散面を設け，放散面以外はアルミテープでシールし，これを試験体とした。



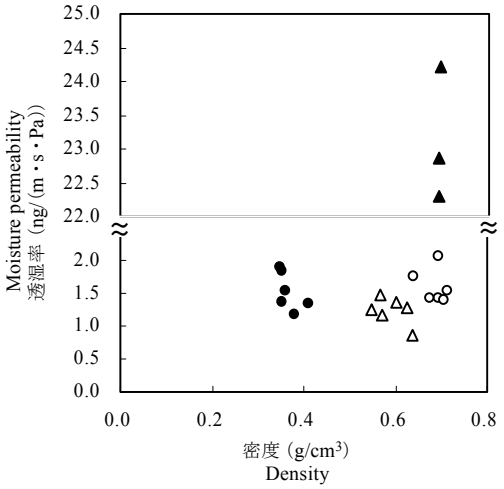
第2図　透過性能測定用試験体
Fig. 2. The test specimen for the solvent permeability measurement.

2.4.2　エタノールの注入とアセトアルデヒドの捕集

チャンバー内に試験体1体を置き，2.3.2のアセトアルデヒドの捕集と同様の操作をし，設置してから24時間後に，アセトアルデヒドを捕集した。捕集後，チャンバーから試験体を取り出し，アルミカップ側面からシリンジを用いて，エタノール（特級99.5%）0.5mLを注入し，アルミテープで密封した後，速やかにチャンバー内に戻した。その後2，6，9，24時間後にアセトアルデヒドを捕集した。アセトアルデヒドの分析は，2.3.3と同様に行った。

2.4.3 エタノール中のアセトアルデヒド含有量

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ものをDNPH試液とした。それを2.5mLとエタノールを1mL加え，アセトニトリルで5mLに希釈して誘導体化を行い，2.3.3と同様に分析を行った。



第3図　表面材密度と透湿率の関係

Fig. 3. Relationship between density of surface material and moisture permeability.

凡例）○：ミズナラ，●：トドマツ，△：カラマツ，▲：石こうボード

Legend) ○: Mizunara, ●: Todomatsu, △: Karamatsu, ▲: Plaster board

3.　結果と考察

3.1　透湿性能

接着剤の成分のように，被着体中を拡散によって移動し放散する場合には，被着体の透過性能が放散特性に大きく影響する。木材の場合は，樹種によって密度や組織構造などが異なることから，透過性能にも違いが生じることが推測される。

第3図に，表面材密度と透湿率の関係を示す。古田ら[5)]は，トドマツと北洋カラマツで，透湿率と単板密度の間に高い負の相関があることを示した。今回においても，トドマツとカラマツでは，密度が大きくなるに従い，透湿率が低下する傾向が見られ，密度の違いが透湿性能に影響を与えていると考えられる。

また，トドマツでは平均密度0.37g/cm^{3}で，透湿率が1.52ng/(m・s・Pa)であるのに対し，ミズナラでは密度が0.69g/cm^3，透湿率は1.60ng/(m・s・Pa)と，密度が大きいわりには，透湿率はトドマツよりわずかに高くなっている。これらは木材の組織構造に起因するものと考えられる。

石こうボードでは，図からも明らかなように，密度はミズナラと同程度であるが，透湿率は23.13ng/(m・s・Pa)と非常に高いことがわかる。これらの透湿性能の違いが，アセトアルデヒドに対してどのような影響を与えるか，興味が持たれる。

3.2　アセトアルデヒドの放散特性

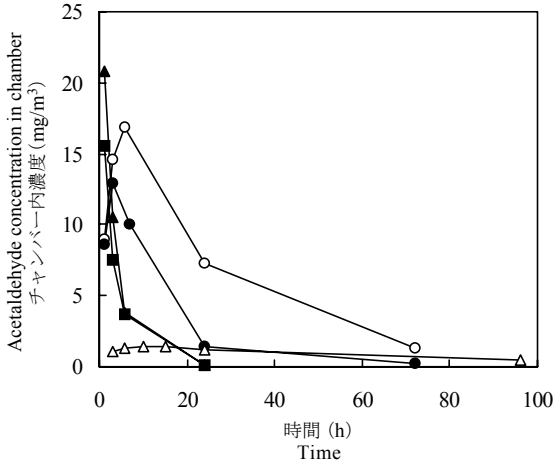
3.2.1　表面材の影響

接着剤からのアセトアルデヒド放散量の時間経過による変化を，**第4図**に示す。ミズナラとトドマツは同じような放散特性になっているが，カラマツでは，96時間たっても放散量が初期値とほとんど同じであった。一方，石こうボードとコントロールの場合，単板のようなチャンバー内濃度のピークが現れなかった。

単板のアセトアルデヒドの放散特性は，ミズナラとトドマツの透湿率がほぼ同じ値を示し，カラマツより高いことと一致する。

石こうボードに関しては，透湿率が単板と比較し非常に大きいことから，プレス中や，試験体のチャンバー設置までの時間で，ある程度の量のアセトアルデヒドが放散してしまったことと，透過性が高いため，捕集するまでにピークが現れたためと考えられる。コントロールでは，さらに捕集までの放散が多いと推測されることから，石こうボードより初期のチャンバー内濃度が低くなったといえる。

透湿性能は，透過する水分子の移動速度が平衡に達した時の値であるが，接着剤からのアセトアルデヒドの放散は，チャンバー内の濃度が変化し，蒸気圧も変わることから，一定の速度ではない。そのた



第4図　時間経過によるチャンバー内のアセトアルデヒド濃度変化

Fig. 4. Acetaldehyde concentration changes in the chamber during measurement.

凡例）第3図参照，■：コントロール

Legend) See Fig. 3, ■: Control

め，透湿率と放散速度は同じとはいえないが，放散の特性をよく表しているといえる。

3.2.2　一次減衰モデルによる推定

濃度の経時変化をもとに放散量を求める方法として，ASTM D5116 [6] では式（2）を用いている。これは，初期放散速度 EF_0 で $EF=EF_0 \times e^{-kt}$ のように時間とともに指数関数的に減衰する試験体を，換気回数Nで換気されているチャンバーに設置したときのチャンバー内濃度を表している。

これを，ミズナラ，トドマツおよびカラマツの実験結果から，式(2)にあてはめ，挟み込み法によって得られた EF_0 と k を**第3表**に，それらの値を用いて濃度変化を推定した結果を**第5図**に示す。

$$C = \frac{L}{N-k} EF_0 \left(e^{-kt} - e^{-Nt} \right) \qquad (2)$$

C：チャンバー内濃度（μg/m^3）

EF_0：初期放散速度（μg/(m^{2}h)）

L：試料負荷率（m^2/m^3）

k：減衰定数

N：換気回数（回/h）

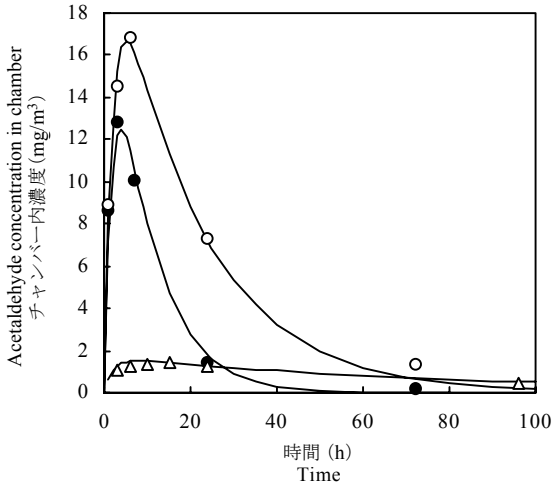
t：時間（h）

20時間程度までは，計算値と実験結果がよく一致しているが，それ以降になると，実験値の方が高い値になった。

第3表　表面材の初期放散速度と減衰定数

Table 3. Initial emission rate (EF_0) and attenuation coefficient (k) of surface materials.

	EF_0	k
トドマツ Todomatsu	8.7	0.11
ミズナラ Mizunara	9.8	0.05
カラマツ Karamatsu	0.75	0.012



第5図　一次減衰モデルによるアセトアルデヒド濃度変化の推定

Fig. 5. Acetaldehyde concentration changes in the chamber using a first-order decay model.

凡例）第3図参照

注）プロットと実線はそれぞれ実験値と計算値を示す。

Legend) See Fig. 3

Note) Symbols and solid line indicate the experimental data and the calculated value, respectively.

式(2)で表されるモデルは，表面蒸散を想定しているため，ある一定期間を過ぎると，単板内の拡散移動による表面からの放散が無視できないと思われる。

設置初期においては，ミズナラとトドマツでは，EF_0はほぼ同じ値であるが，k値についてはトドマツの方が大きな値となっている。カラマツでは，トドマツやミズナラと比較し，EF_0およびk値とも小さくなっている。これは，透湿率が両者より小さい値であったことと関連していると考えられる。

一方，石こうボードとコントロールでは，実験結果に近似するEF_0およびk値が得られない。これは，それらの減衰定数が大きく，チャンバーに設置するまでに多くのアセトアルデヒドが放散し，捕集時に

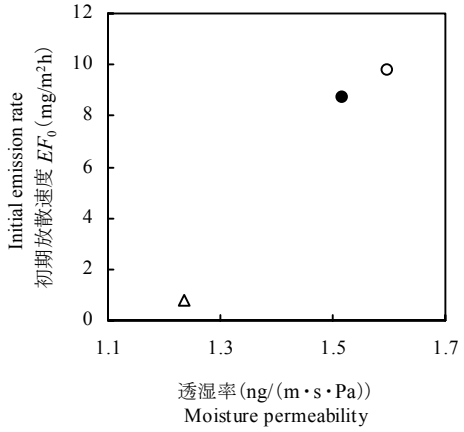
はチャンバーの換気量に比べて試験体からの放散が小さくなり，チャンバー内濃度に関与しない放散量になっていたためと考えられる。

単板では，アセトアルデヒドの放散に，透湿性能が影響していることを述べた。そこで，各単板の透湿率の平均とEF_0の平均の関係を**第6図**に示す。単板の場合には，図から透湿率とEF_0の間に密接な関係があることがわかる。そこで，石こうボードのEF_0を単板の透湿率との関係から外挿し求めた。その結果，石こうボードのEF_0は，567mg/m^{2}hとなる。

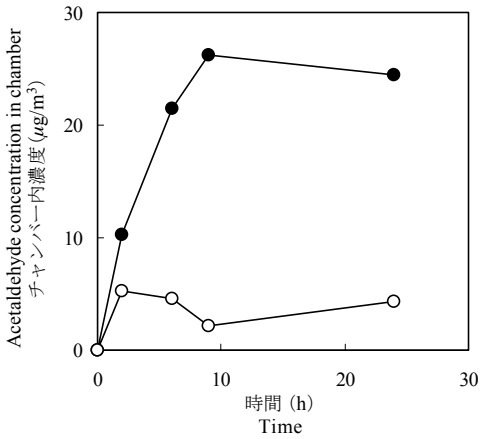
3.3　エタノールからのアセトアルデヒドの放散に及ぼす表面材の影響

前報[1)]で，エタノール中に不純物や反応物として，アセトアルデヒドが存在することを報告した。接着剤や塗料などにエタノールが使用される場合があり，エタノールが木材成分と反応し，アセトアルデヒドに変化することも考えられる。そこで，カップにエタノールを入れ，単板から放散されるアセトアルデヒドを測定した結果を**第7図**に示す。トドマツにおいては，試験開始9時間後にチャンバー内濃度が約25μg/m^{3}に達し，24時間後においても約25μg/m^{3}とほぼ同じ濃度で推移している。今回のアルデヒド類の捕集条件では，チャンバー内濃度が25μg/m^{3}の状態は，DNPHカートリッジ中に0.125μgのアセトアルデヒドが捕集されたことになる。15時間近くこの濃度で推移したとすると，換気回数などを考慮に入れて約3.75μgのアセトアルデヒドが放散されたことになる。

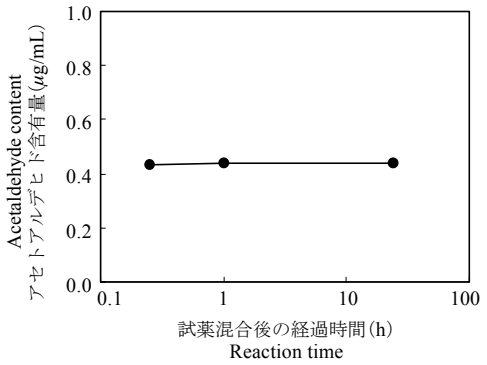
そこで，エタノールにどれだけのアセトアルデヒドが含有されているかを調べるために，エタノールとDNPH試薬を混合し，アセトアルデヒドの含有量を測定した。DNPH試薬とエタノール中のアセトアルデヒド以外の不純物が反応し，アセトアルデヒドを生成することが考えられるため，エタノールは，特級の試薬を用いた。時間経過によるアセトアルデヒドの含有量の変化を**第8図**に示す。試薬混合後，24時間を経てもアセトアルデヒド含有量に変化が見られなかったことから，今回用いた溶液中でDNPHとアセトアルデヒドは速やかに誘導体化されたと推測される。その結果，エタノール1mLあたり約0.4μgのアセトアルデヒドが含まれていることになる。今回の試験体に注入したエタノールは0.5mLで，その中



第6図　透湿率と初期放散速度の関係
Fig. 6. Relationship between moisture permeability and initial emission rate.
凡例）第3図参照
Legend) See Fig. 3



第7図　時間経過によるチャンバー内のアセトアルデヒド濃度変化
Fig. 7. Acetaldehyde concentration changes in the chamber during measurement from ethanol.
凡例）第3図参照
Legend) See Fig. 3



第8図　エタノールに含まれるアセトアルデヒド含有量変化
Fig. 8. Acetaldehyde content change in ethanol with reaction time.

に含まれるアセトアルデヒドは約0.2μgになる。そうなると，エタノールに含まれる量のアセトアルデヒドの約20倍が発生していることになる。このことから，エタノール中のアセトアルデヒドが透過し放散されただけではなく，木材成分とのエタノールの反応によってアセトアルデヒドが発生した可能性があることを示唆している。

4. まとめ

今回，アセトアルデヒドの放散特性が，表面材の種類だけでなく，樹種によっても異なり，初期においては，透湿性能と同じ傾向にあることが明らかになった。しかし，透湿性能は平衡状態での水分移動速度であるが，放散特性は非平衡状態での移動速度であるため，同じ条件での測定が必要になる。エタノールでは，トドマツ中を拡散により移動する際に，エタノール中に含まれる以上のアセトアルデヒドが捕集されたことから，エタノールが酸化され，アセトアルデヒドが生成される可能性がある。エタノール以外にも，このような現象が生じる化学物質の解明が望まれる。

文　　献

1) 秋津裕志，伊佐治信一，朝倉靖弘，平林靖，梅原勝雄：林産試験場報 **20**（3），8-13（2006）.
2) 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（構造系），札幌，2004，pp.1105-1106.
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) Tohmura, S., Miyamoto, K., Inoue, A.: *J. Wood science* **51**, 421-423 (2005).
5) 古田直之，秋津裕志，高谷典良：林産試験場報 **18**（4），23-29（2004）.
6) ASTM: ASTM D5116 Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emission from indoor materials/products, 1997.

－性能部　接着塗装科－
－*1：技術部　合板科－
－*2：性能部　性能開発科－

（原稿受理：06.8.18）