小型チャンバーを用いた壁装材からの揮発性有機化合物の放散速度測定 MEASUREMENTS OF ALDEHYDES AND VOCs FROM WALL COVERING MATERIALS BY USING A SMALL CHAMBER

舟木理香*, 田辺新一**
Rika FUNAKI and Shin-ichi TANABE

Emission rates of aldehydes and VOCs from wall coverings and powder type adhesives for wall coverings were investigated by using a small chamber. First, the measurements of emission rates were carried out for 16 types of wall covering materials. It was observed that the emission of formaldehyde from one of the samples was $17\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ after one day, though that from almost all samples was less than $2\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$. The emission from wall coverings was much lower than the other building materials like floorings. Next, the measurements of emission rates were carried out for 3 types of powder type adhesives for wall covering materials. The emission for TVOC was very low with around $25\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$, but one of them for formaldehyde was high with $40\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$. It was found that all powder type adhesives were not low emission.

Keywords : Emission rates, VOCs, Aldehydes, Small chamber
放散速度, 揮発性有機化合物, アルデヒド類, 小型チャンバー

1. はじめに

近年, 化学物質による室内空気汚染が問題となっている。その対策として, 適切な換気を行うとともに, 建材・施工材からの化学物質放散特性を把握し, 低放散の建築材料を用いることが重要である。建築材料から放散される化学物質の測定方法として, 2003年1月には JIS A1901「建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小形チャンバー法」¹⁾が制定された。小型チャンバー法は, チャンバー内部に測定対象とする建築材料の薄片を設置し, 内部を通常の室内のように換気を行って放散を測定するものである²⁾。使用目的に応じて様々な小型チャンバーが提案されており, 著者らは放散試験を目的とした小型チャンバーADPAC (ADvanced Pollution and Air quality Chamber)³⁾を提案している。建築材料からの化学物質放散を測定したデータとしては, 床材, MDF, パーティクルボード, 塗料などについて Brown⁴⁾, Chang ら⁵⁾, Negda ら⁶⁾の報告がある。また, Lundgren ら⁷⁾, Van der Wal ら⁸⁾は PVC フローリングやカーペットなどについて報告している。日本においては, 神, 村上⁹⁾, 市原^{10,11)}, 池田¹²⁾が小型チャンバーを用いて測定を行っているが, それぞれ, 塗料からの VOC⁹⁾, 床材, 接着剤などからのホルムアルデヒドと TVOC^{10,11)}, 壁紙からのホルムアルデヒドと TVOC¹²⁾についての報告で, 特に居室内で大きな面積を占める壁装材からの VOC 等の放散速度を広く体系的に測定し公表されているデータはほとんどない。

そこで本研究では, シックハウス対策のために有意なデータを得

ることを目的として, 壁紙及び壁紙施工用接着剤に関して, 小型チャンバーを用いて化学物質放散速度測定を行ったのでその結果を報告する。

2. 小型チャンバーについて

2-1 小型チャンバーの仕様

著者らが提案している小型チャンバー³⁾の基本的な性能は, 欧州共同研究 (ECA) レポート¹³⁾や米国規格 (ASTM)¹⁴⁾に準拠したものであり, 新たに制定された JIS A1901¹⁾にも適合したチャンバーとなっている。小型チャンバーのシステムは, ステンレス製 (SUS 304) のメインチャンバーと, チャンバーへの供給空気量及び湿度制御を行うシステムに大別される。メインチャンバーの容積は20Lで, JIS A1901が示す容積範囲20~1,000Lの最小サイズである。チャンバーはバケット型の容器であり, 接合部は蓋部のみで, パッキング部分にはテフロン製の枠を用いてシールしている。温度制御は恒温槽内に設置して行う。チャンバー内部に試験体を設置する際は, 化学物質が試験体の表面のみから放散されるようにするために, 裏面と試験体端部の小口面をシールするためのケース (シールボックス) を用いる。ケースはステンレス製 (SUS 304) で, 試験体とケースの間にテフロン枠を入れてシールし, 後ろからネジで固定している。放散面の大きさは, デンマーク建材ラベリング標準室の試験条件¹⁵⁾による試料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ に準じた場合, シールボックス2セットで必要面積となるサイズである。図1に小型チャンバーを用いた測定風景とシールボックスを示す。

* 早稲田大学理工学総合研究センター
嘱託研究員・修士 (生活科学)
** 早稲田大学理工学部建築学科 教授・工博

Research Assoc., Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, M. Lifescience
Prof., Department of Architecture, Waseda University, Dr. Eng.

図1 小型チャンバーを用いた測定風景とシールボックス

2-2 測定手順・方法

チャンバーは洗浄後加熱処理 (260℃) し、設置可能な温度まで冷却した後、恒温槽内に設置する。30分程度システムを運転させ、温湿度が定常に達した後で試験体をチャンバー内に入れる。化学物質濃度が定常になるように約15時間換気を行った後、チャンバー内空気を採取する。試験条件は、温度 25 ± 1 ℃、相対湿度 50 ± 4 ％、換気回数0.5回/h、試料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ とした。供給空気には、小型チャンバー試験用の空気清浄装置¹⁶⁾による清浄空気を用いた。アルデヒド類はDNPH捕集管を用いて10L捕集した。VOCはTenax TA捕集管を用いて3.2L捕集した。サンプリング後、アルデヒド類は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で、VOCは加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析した。分析条件を表1、2に示す。本報におけるTVOC値とは、n-hexane以降のすべてのピーク面積の総和をトルエン換算して求めたものである。

3. 壁紙からの放散速度測定

3-1 試験体について

平成13年度の壁紙出荷量は、ビニル壁紙85.6％、無機質壁紙6.3％、

表1 アルデヒド類分析条件

HPLC	Waters 2640 Separations Module alliance
カラム	Nova-Pak [®] C ₁₈ , $\phi 3.9 \times 150$ mm
移動相	水:アセトニトリル:THF* = 65:30:5
オープン温度	40℃
注入量	20 μL
UV検出器	Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector
検出波長	360 nm

*THF: tetrahydrofuran

表2 VOC分析条件

加熱脱着装置	Chrompack CP4020
トラップ温度	-130℃
脱着流量	10mL/min
脱着温度	250℃
GC/MS	Shimadzu QP-5000
カラム	HP-5MS $0.25\text{mm}\phi \times 60\text{m} \times 0.25\text{mm}$
オープン温度	40℃(3min) - (10℃/min) - 300℃(10min)
キャリアガス	1 mL/min (ヘリウム)
モード	SCAN

紙壁紙3.1％となっており、ビニル壁紙のマーケットシェアが非常に大きい¹⁷⁾。本報では表3に示すビニル壁紙11種類、紙壁紙4種類、オレフィン系壁紙1種類の計16種類を対象として、化学物質放散速度測定を行った。これらは一般的に市場流通している壁紙である。サンプルは、壁装材料協会規格「放散試験チャンバー法」¹⁸⁾に従い、工場でロールの両端を除いた中央部分から幅なりで1m採取し、通常の生産方向にロール状に丸めてアルミ箔で包み、未印刷のポリエチレン袋に入れて密閉されて実験室に送付されたものである。測定開始日に開封し、端から20cm以上内側の部分から14.7cm四方の正方形に切り取ったものを試験体とした。試験体は両面発生とし、小口部分のシールは行わず、ステンレス製のつるしを用いて、チャン

表3 壁紙の概要

No.	種類	重量 [g/m ²]	素材構成			測定日[day]		
			主素材	化粧層	裏打材	1	3	7
A	ビニル	275	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	—	紙	○	○	
B	ビニル	245	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	表面処理剤、インキ	紙	○	○	
C	ビニル	295	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	インキ	紙	○	○	
D	ビニル	251	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	表面処理剤、インキ	紙	○	○	
E	ビニル	250	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	—	紙	○	○	
F	ビニル	216	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	EVA*フィルム	紙	○	○	
G	ビニル	285	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	EVAフィルム	紙	○	○	
H	ビニル	268	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	—	紙	○	○	
I	ビニル	257	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	—	紙	○	○	
J	ビニル	264	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	表面処理剤、インキ	紙	○	○	
K	ビニル	238	塩化ビニル樹脂、可塑性、充填剤	—	紙	○		○
L	紙	220	加工紙	インキ、フィルム	—	○	○	
M	紙	150	加工紙	インキ、塗料	—	○	○	
N	紙	220	加工紙	EVAフィルム、フィルム用接着剤、インキ	紙	○		○
O	紙	173	加工紙	インキ、コーティング	—	○		○
P	オレフィン系	270	無機質充填剤、着色剤	EVAフィルム	難燃紙	○		○

*EVA: エチレン酢酸ビニル共重合体

バー内部に吊るして測定を行った。表3に示すように、A～J及びL、Mに関しては、測定期間中チャンパー内に設置したままの状態です。1日目、3日目に測定を行った。その他のK、N、O、Pは1日目、7日目に測定を行った。この4種の試験体に関しては、1日目の測定後にチャンパーから取り出して実験室内に保管、測定前日にチャンパー内に戻して、チャンパー内濃度が定常になるまで換気した後に7日目の測定を行った。

3-2 測定結果

今回、厚生労働省がガイドライン値¹⁹⁾を示している物質に注目した。スチレン、エチルベンゼン、キシレン等に関しては、放散がほとんど見られなかった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンについて、1日目で $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以上の放散を示したサンプルに関して図2～4に測定結果を示す。

図2にホルムアルデヒドの放散速度測定結果を示す。1日目に $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以上の放散がみられた壁紙は、16サンプル中7サンプルあり、Bでは $17\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Nで $12\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Oで $8\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、M及びKで $4\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ の放散が見られた。Bは3日目には検出限界、Nは7日目に $7\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Oは $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ となり、平均低減率は3日目で56%、7

図2 壁紙—ホルムアルデヒド放散速度

日目では1日目の61%となっていた。

図3にアセトアルデヒドの放散速度測定結果を示す。1日目に $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以上の放散がみられた壁紙は16サンプル中3サンプルで、 $2\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ を超えたものはなかった。

図4にトルエンの放散速度測定結果を示す。1日目に $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以上の放散がみられた壁紙は、16サンプル中9サンプルあり、Pのオレフィン系壁紙で $30\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ と最も高く、その他ビニル壁紙のI、D、F、Gの順番で放散が高く、Iでは $16\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Dで $14\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Fで $9\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Gで $7\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Jで $4\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ であった。トルエンの放散速度に関する3日目の平均低減率は88%であった。

表4に1日目の主な放散成分を、図5にTVOCの放散速度測定結果を示す。ビニル壁紙で放散が大きく、Iで $1510\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Cで $540\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Dで $448\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Fで $416\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Bで $380\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、Eで $289\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、A及びKで $246\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ となった。これらの主な放散成分は、表4に示すようにウンデカン、ドデカン、テトラデカンなどの炭化水素類が多く見られた。ビニル壁紙に関して3日目には放散速度が平均で78%減少している一方、紙壁紙L、M、N、Oは1日目の放散速度が $150\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下でビニル壁紙と比べると初期放散が

図3 壁紙—アセトアルデヒド放散速度

低く、経時による平均低減率は16%と急激な変化は見られなかった。放散主成分としては炭化水素類の他、アルコール類の放散が多かった。また、オレフィン系壁紙Pでは1日目で $290\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ の放散速度を示しており、エチレングリコールが24%を占めていた。7日目には半減し $150\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ であった。

池田ら¹²⁾は同様に20Lの小型チャンパーを用いてビニル2種、紙、オレフィン系、不織布の計5種類の壁紙について測定を行っており、ホルムアルデヒドに関しては紙壁紙

図4 壁紙—トルエン放散速度

で約 $13\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、その他は $2\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下という結果を報告している。また、TVOCに関しては、ビニル壁紙で $900\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、オレフィン系壁紙で $400\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ という結果を得ている。今回著者らが測定した値と比較すると、ホルムアルデヒドに関しては、紙壁紙Nで $12\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 、オレフィン系壁紙Pでは $1\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以下とほぼ同様の結果となっている。ビニル壁紙に関しても、Bの $17\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 以外は同様の結果を示した。TVOCに関しても同程度の結果が得られた。

今回の測定結果から、壁紙単体としての化学物質の放散は、フローリング材²⁰⁾よりも低いものが多いことがわかった。また、3日目には放散が半減しているサンプルが大半であったことから、初期放散の影響が大きいことに注意する必要があることがわかった。壁面は室内の占有面積が大きいため、壁紙の色柄や風合いは室内のデザイン性を大きく左右する。安全性のみならず、耐水性や耐光性、施工性、

表4 壁紙からの1日目の主な放散成分(ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, トルエン以外)

A			G			L		
RT ^{a)}	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
tetradecane ^{b)}	18.2~24	120.9	undecane ^{b)}	12~21	127.8	6-methylheptyl acrylate	18.48	34.7
decane ^{c)}	12.8~17	101.0	decane			2-(2-butoxyethoxy)ethanol	17.87	17.2
ethylhexanoic acid	17.29	25.1	2-(2-methoxyethoxy)ethanol	13.24	15.3	acetic acid	7.55	8.6
2-(2-butoxyethoxy)ethanol	17.90	4.6	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	17.77	9.8	ethylhexanol	14.92	2.6
2-butoxyethanol	12.41	2.2	2-ethylhexanol	14.86	5.4	n-octylacetate	17.07	2.3
formamide	8.90	1.7	2-butoxyethanol	12.49	5.3	2-isopropoxyethanol	11.52	2.1
acetic acid	7.33	0.7	2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	24.88	4.7	hexadecane	23.78	2.0
B			H			M		
RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
undecane ^{d)}	12.5~22.2	350.3	formamide	8.99	4.1	pentadecane	22.45	1.9
propanoic acid	9.25	27.7	acetic acid	7.25	1.8	2-ethylhexanol	18.58	1.7
N,N-dimethylformamide	10.26	4.4	N,N-dimethylformamide	10.18	1.5	tetradecane	21.03	1.2
2-butoxyethanol	12.44	2.8	propylene glycol	9.35	1.4	N		
C			I			RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]				
undecane ^{e)}	12.5~21.08	500.0	undecane ^{b)}	13~24	54.1	2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	24.05	1.7
formamide	9.91	17.5	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	16.16	6.8	phenol	13.87	1.7
3-methoxy-1-butanol	11.00	4.5	2-butoxyethanol	12.49	2.1	acetic acid	6.95	1.5
acetic acid	7.18	4.4	acetic acid	7.55	1.6	1-butanol	7.28	1.4
2-butoxyethanol	12.42	2.3	3-methoxybutanol	11.19	0.8	benzothiazol	18.70	1.3
2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	24.98	1.9	J			RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
D			RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]				
RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]							
decane ^{f)}	11.7~16.1	186.6	dodecane ^{b)}	11~24	1473.1	hexanal	10.04	1.1
undecane			formamide	9.00	7.1	O		
nonane			acetic acid	7.40	2.8	RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
3,5,5-trimethylcyclohexenone			1-butanol	7.31	2.1	2-(2-butoxyethoxy)-ethanol	26.51	83.7
formamide	16.94	77.6	heptane	7.95	1.2	2-butoxyethanol	20.60	1.7
2-(2-butoxyethoxy)ethanol	9.14	8.5	K			P		
ethylacetate	17.81	7.6	RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]	
2-butanone	6.54	6.9	cyclohexanone	12.56	113.2	1,2-ethanediol	13.95	69.2
acetic acid	6.31	6.0	dodecane	17.97	39.5	pentane	8.54	52.2
xylene	7.65	3.9	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	17.83	3.8	cyclohexanone	20.53	31.7
2-butoxyethanol		3.7	acetic acid	7.55	2.4	hexane	12.00	22.5
ethylbenzene	12.47	3.1	formamide	9.00	2.4	propylene glycol	15.39	5.0
2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	24.87	2.6	n-decylmethacrylate	16.76	1.7	2-butanone	11.12	4.2
E			benzaldehyde	13.77	1.3	methyl isobutyl ketone	16.03	2.6
RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		tridecane	19.50	1.0	acetic acid	10.45	2.1
			L			methyl cyclopentane	13.16	1.8
dodecane	17.94	91.2	RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		3-methyl pentene	11.48	1.6
ethylhexanoic acid	17.21	80.7	1,2,3-trimethyl benzene	23.23	16.5			
undecane	16.17	38.3	2,6-dimethyl octadecane	23.64	12.1			
tridecane	19.47	14.4	undecane	25.14	12.0			
tetradecane	20.97	7.2	decane	23.07	8.9			
2-ethylhexanol	14.85	4.7	1,3,5-trimethyl benzene	23.24	7.8			
2-butoxyethanol	12.64	4.0	1,2,4-trimethyl benzene	23.96	7.2			
formamide	7.13	1.7	1-methyl-2-(1-methylethyl)benzene	24.98	7.0			
phenol	13.94	1.6	1-methyl-4-(1-methylethyl)benzene	24.45	6.4			
F			4-methyl decane	25.68	6.3			
RT	[$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$]		4-ethyl-1,2-dimethyl octadecane	24.39	5.9			
			3-methyl decane	23.72	5.8			
undecane ^{g)}	12.4~20.1	416.5	2,3-dimethyl octane	24.62	5.7			
nonane			1-methyl-2-propyl benzene	21.98	5.6			
decane			1-ethyl-2-methyl benzene	24.85	4.2			
dodecane			methyl isobutyl ketone	22.41	4.1			
formamide	9.00	2.0	dodecane	16.03	2.6			
acetic acid	7.22	1.4	2-butanone	27.04	2.3			
			acetic acid	11.11	1.8			
				10.35	1.4			

a) Retention Time(保持時間)。分析時に試料注入後、クロマトグラムでピークの頂点が現れるまでの時間[分]。

b) A の tetradecane は 18.2 ~ 24 分の炭化水素分布の代表例。値は 18.2 ~ 24 分のオイル分布の合計である。

c) A の decane は 12.8 ~ 17.0 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 12.8 ~ 17.0 分のオイル分布の合計である。

d) B の undecane は 12.5 ~ 22.2 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 12.5 ~ 22.2 分のオイル分布の合計である。

e) C の undecane は 12.5 ~ 21.08 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 12.5 ~ 21.08 分のオイル分布の合計である。

f) D の nonane, decane, undecane は 11.7 ~ 16.1 分の炭化水素 (アルカン+アルケン+芳香族) 分布の代表例。値は 11.7 ~ 16.1 分のオイル分布の合計である。但し、2-butoxyethanol を除く。

g) F の nonane ~ dodecane は 12.4 ~ 20.1 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 12.5 ~ 20 分のオイル分布の合計である。

h) G の decane, undecane は 12 ~ 21 分の炭化水素 (アルカン+アルケン+芳香族) 分布の代表例。値は 12 ~ 21 分のオイル分布の合計である。但し、2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, 2-ethylhexanol, 2-butoxyethanol を除く。

i) H の undecane は 13 ~ 24 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 12.5 ~ 21.08 分のオイル分布の合計である。

但し、2-(2-butoxyethoxy)ethanol, 2-butoxyethanol を除く。

j) J の dodecane は 11 ~ 24 分の炭化水素 (アルカン+アルケン) 分布の代表例。値は 11 ~ 24 分のオイル分布の合計である。

図5 壁紙—TVOC 放散速度

防火性，デザイン性を考慮して選定する必要がある。

4. 壁紙施工用粉末接着剤からの放散速度測定

4-1 試験体について

既報²⁰⁾において，壁紙施工用接着剤としては，ペースト状の接着剤と比べて粉末状の接着剤で VOC，アルデヒド類ともに放散が低かった。そこで，本報では新たに表 5 に示す W，U，S の 3 種類の壁紙施工用粉末接着剤について試験を行い，測定データを得ることとした。これらは一般に市場流通している接着剤である。表 5 中には比較として K，E，R も示す。K，E，R は既報²⁰⁾により測定結果を得ている接着剤で，K 及び E は今回測定した接着剤と同様の粉末接着剤，R はペースト状の接着剤でも低い値を示した接着剤である。12mm 厚の石膏ボードを下地として，それぞれ刷毛で均一に塗布したものを試験体とした。下地への接着剤塗布量は 160g/m² とし，試料負荷率 2.2m²/m³ の条件から，165mm 四方の試験体 1 枚につき 4.3g 塗布した。チャンバー内部にはシールボックスを使用して設置したため，測定にはそれぞれ 2 枚用いた。施工後 3 時間乾燥させたものを小型チャンバー内部に設置して 7 日目までの経時変化を測定した。試験条件，サンプリング条件，分析条件は 2-2 項と同様である。

4-2 測定結果

図 6 に 1 日目のアルデヒド類放散速度測定結果を示す。ホルムアルデヒドに関しては，W，U の放散速度はいずれも 5μg/m³h 以下と低かったが，S については 40μg/m³h と高い値を示しており，粉末接

着剤でもホルムアルデヒドの放散が高いものがあることがわかった。K，E，R と比較しても高い値を示しており，S に関しては対策が必要であると考えられる。アセトアルデヒドに関しては，すべての接着剤で 2μg/m³h 程度と低い値を示していた。

図 7 に 1 日目の VOC 放散速度測定結果を示す。W，U，S ともに放散は TVOC 値で 25μg/m³h 程度であり，同じ粉末状の K で 246μg/m³h，E で 838μg/m³h，ペースト状の R で 170μg/m³h を示していたのと比較すると VOC の放散速度はいずれもかなり低い値であった。表 6 に W，U，S の主な放散成分を示す。上位成分としてはそれぞれ共通して，スチレン，トルエン，ジクロロメタン，酢酸ブチルが見られた。

図 8，9 に W，U，S に関して 7 日目までのホルムアルデヒド及び TVOC の経時変化を示す。ホルムアルデヒドに関して，W，U は初期段階から 2～4μg/m³h と低い放散でほとんど変化は見られなかった。一方，放散の高かった S に関しては 7 日目で 18μg/m³h と 1 日目より 55% 減少し，半分以下の放散となっていたが，W，U と比較すると約 4 倍の値を示した。TVOC に関しては，W，U，S それぞれ同様の傾向を示しており，1 日後に 24～28μg/m³h であった放散が 7 日後には 13～17μg/m³h と約 40% 減衰していた。

接着剤からの放散が初期に高い値であっても 1 週間ではほぼ半減することがわかったことから，健康性を確保するためには，化学物質の放散が高いと考えられるものでも，施工後一定の放散期間を設けることで健康被害を軽減することができると予想される。今回測定した粉末接着剤は最初に水に溶かすなど手間がかかる一方，オープンタイムが長く，作業性に優れ，経済的であるなどの特徴がある²¹⁾。接着剤にはそれぞれ使用用途・特徴があり，成分を抑制すると接着強度に問題が生じる可能性がある。従って，個々の接着剤の特徴を活かした安全性の高い製品の開発が望まれる。

5. まとめ

壁紙及び壁紙施工用粉末接着剤からの化学物質放散速度に関して，容積 20L の小型チャンバーを用いて測定を行ったところ，以下の結果が得られた。

1) 16 種類の壁紙について測定を行った。壁紙単体からの化学物質

表 5 壁紙施工用接着剤の概要

	主成分	調整条件 (接着剤/水)
W	ポリビニルアルコール	240g/4.0L
U	セルロース，ポリビニルアルコール	114g/5.0L
S	非公開	200g/5.5L
K	エーテル化架橋・α澱粉:90% 酢酸ビニル樹脂:10%	338g/2.3L
E	Natural starch powder: 99.7% Carbendazim*: 0.3%	100g/120g
R	酢酸ビニル，澱粉	180g/108g

* Carbendazim: 防カビ剤

図6 壁紙用粉末接着剤-1日目アルデヒド類放散速度

図7 壁紙用粉末接着剤-1日目 VOC 放散速度

図8 壁紙用粉末接着剤-ホルムアルデヒド放散速度経時変化

図9 壁紙用粉末接着剤-TVOC 放散速度経時変化

表6 壁紙用粉末接着剤(W, U, S)からの主な放散成分[μg/m²h]

	成分	1day	3day	7day
W	styrene	5	3	2
	butyl acetate	4	2	1
	toluene	3	2	1
	dichloromethane	3	2	3
	nonanal	1	1	1
U	styrene	6	4	2
	toluene	6	3	1
	dichloromethane	3	3	4
	butyl acetate	2	1	1
	nonanal	1	1	1
S	styrene	4	1	1
	dichloromethane	3	3	4
	butyl acetate	3	2	1
	toluene	2	1	<1
	tetradecane	1	1	2
	nonanal	1	1	1

の放散は、フローリング材からの放散と比較すると全般的に低い放散であった。

- 厚生労働省がガイドライン値を示している物質に関して特に注目したところ、16サンプルのうち、1日目に $1\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以上の放散がみられた壁紙は、ホルムアルデヒドに関しては7サンプル、アセトアルデヒドでは3サンプル、トルエンでは9サンプルであった。1日目のホルムアルデヒドの最高値はBの $17\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 、トルエンではPの $30\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 、TVOCではIの $1510\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であった。アセトアルデヒドに関してはすべてにおいて $2\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下と低い値であった。スチレン、キシレンはほとんど放散が見られなかった。
- ビニル壁紙ではテトラデカンを含むアルカン類が多く放散されていた。
- 1日目のTVOCに関して平均すると、ビニル壁紙は $408\pm 391\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 、紙壁紙は $81\pm 53\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となり、平均値で比較すると紙壁紙はビニル壁紙の5分の1程度の低い値を示した。
- 壁紙からの放散は、1日目と3日目と比較するとホルムアルデヒドでは平均56%、アセトアルデヒドでは平均77%、トルエンでは平均88%、TVOCでは平均68%の減衰が見られ、放散は急激に低減することがわかった。包装開封直後の放散に注意する必要がある。
- 壁紙施工用粉末接着剤からの放散は、既報の接着剤²⁰⁾と比較しても低い値であったが、ホルムアルデヒドに関しては、Sで $40\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ という結果が見られ、粉末接着剤でもホルムアルデヒドの放散が高いものがあることがわかった。VOCに関してはTVOC値でも $25\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度と非常に低い値であったが、今回測定したW, U, Sすべてにおいてスチレン、トルエン、ジクロロメタン、酢酸ブチルの放散が見られた。
- 接着剤からの放散は、初期に高放散のものでも7日目にはほぼ半減することがわかった。施工後1週間程度の放散期間を設けることで、健康影響を軽減することができると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、科学技術庁科学技術振興調整費（生活・社会基盤研究 生活者ニーズ対応研究：室内化学物質空気汚染の解明と健康・衛生居住環境の開発，研究代表者：村上周三）により実施したものである。一部は壁装材料協会（当時）との共同研究である。関係各位に深甚なる謝意を表す。また，本研究は早稲田大学理工学総合研究センターのプロジェクトとして行われた。実験を行うに際し，多大なご協力を戴いた島田菜穂美様（当時お茶の水女子大学大学院），伴野正幸様（当時早稲田大学大学院），田中博様（早稲田大学大学院）に厚く御礼申し上げます。

本論文に関する既発表論文

- ・舟木理香，島田菜穂美，田辺新一：小型チャンバーを用いた壁紙用接着剤からのアルデヒド類放散速度の測定，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp. 721-722，1999
- ・R. Funaki, H. Tanaka, and S. Tanabe: Measurements of Emission and Sink Effects for Wall Covering Materials by Using a Small Chamber ADPAC, Proc. of Indoor Air 2002, Vol. 3, pp.540-545, 2002

参考文献

- 1) JIS A1901: 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小形チャンバー法, 2003
- 2) 村上周三監修: JIS 使い方シリーズ—シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法解説 [JIS A1901], 日本規格協会, 2003
- 3) 田辺新一, 舟木理香, 島田菜穂美: 小型チャンバーADPACを用いた建材・施工材からの室内汚染化学物質放散速度の測定, 日本建築学会技術報告集第10号, pp.153-157, 2000
- 4) S.K. Brown: Chamber Assessment of Formaldehyde and VOC Emissions from Wood-Based Panels, Indoor Air, Vol. 9, pp.209-215, 1999
- 5) J.C.S. Chang, B.A. Tichenor, Z. Guo, K.A. Krebs: Substrate Effects on VOC Emissions from a Latex Paint, Indoor Air, Vol. 7, pp.241-247, 1997
- 6) N.L. Nagda, M.D. Koontz, P.W. Kennedy: Small-Chamber and Research-House Testing of Tile Adhesive Emissions, Indoor Air, Vol. 5, pp.189-195, 1995
- 7) B. Lundgren, B. Jonsson, B. Ek-Olausson: Materials Emission of Chemicals-PVC Flooring Materials, Indoor Air, Vol. 9, pp.202-208, 1999
- 8) J.F. Van der Wal, A.W. Hoogveen, P. Wouda: The Influence of Temperature on the Emission of Volatile Organic Compounds from PVC flooring, Carpet, and Paint, Indoor Air, Vol. 7, pp.215-221, 1997
- 9) 神 卓也, 村上周三, 加藤信介, 伊藤一秀, 近藤靖史, 朱 清 宇: 揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究 (その16) Small Test Chamberを用いた各種ペイントからの化学物質放散量測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-II, pp.192-193, 2000.9
- 10) 市原英樹, 市原真希, 洞田浩文: チャンバー実験における各種建材の温度別放散量の研究 (その1) HCHO 放散量, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-II, pp.869-870, 2002.8
- 11) 市原真希, 市原英樹, 洞田浩文: チャンバー実験における各種建材の温度別放散量の研究 (その2) TVOC 放散量, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-II, pp.869-870, 2002.8
- 12) 池田武史, 村江行忠, 本橋健司, 古澤友介, 今井誠弘: 壁装材料からの化学物質放散挙動に関する研究 (その2) 小型チャンバー法 (ADPAC) による化学物質放散速度に関する実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-II, pp.192-193, 2000.9
- 13) ECA IAQ & Its Impact on Man, Report No.8: Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers, 1991
- 14) ASTM D5116-97: Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/Products, 1997
- 15) Danish Standard/INF90: Directions for the Determination and Evaluation of the Emission from Building Products, 1999
- 16) 田中 博, 伴野正幸, 島田菜穂美, 舟木理香, 熊谷一清, 田辺新一: 小型チャンバーADPACを用いたアルデヒド類, VOC 放散量の測定に関する研究 (その4 小型チャンバーADPACの性能試験), 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-II, pp.821-822, 2001
- 17) <http://wacoa.topica.ne.jp/wacoa/index.html>
- 18) 壁装材料協会: 放散試験チャンバー法—建築材料の揮発性有機化合物 (VOC) 及びアルデヒド類放散速度測定—, 2000
- 19) 厚生労働省報道資料: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第1回～第9回まとめ, 2000～2002
- 20) R. Funaki, S. Tanabe: Chemical Emission Rate from Building Materials Measured by a Small Chamber, JAABE, Vol. 1, No. 2, 2002.11
- 21) 建築材料ハンドブック, 技報堂出版, 1987

(2003年5月10日原稿受理, 2003年6月5日採用決定)