木造新築住宅における揮発性有機化合物及びアルデヒド類の発生源調査

斎藤育江¹⁾, 大貫 文¹⁾, 上原眞一²⁾, 瀬戸 博³⁾, 栗田雅行¹⁾, 小縣昭夫¹⁾¹⁾東京都健康安全研究センター環境保健部 〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1²⁾日本生活生協組合連合会・商品検査センター 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町1-17-18³⁾財団法人 東京顕微鏡院 〒190-8535 東京都立川市高松町1-100-38

Research on emission source of volatile organic compounds and aldehydes in a newly built wooden house

Ikue SAITO¹⁾, Aya ONUKI¹⁾, Shin-ichi UEHARA²⁾, Hiroshi SETO³⁾, Masayuki KURITA¹⁾ and Akio OGATA¹⁾¹⁾Tokyo Metropolitan Institute of Public Health 3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan²⁾Japanese Consumers' Co-operative Union, 1-17-18 Nishiki-cho, Warabi-shi, Saitama 335-0005 Japan³⁾Tokyo Kenbikyoin Foundation 1-100-38 Takamatsu-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-8535 Japan

要 旨

床施工に酢酸ビニル樹脂系接着剤(以下、酢ビ接着剤)を使用した木造一戸建新築住宅において室内空気中の揮発性有機化合物及びアルデヒド類(以下、揮発性物質)を調査したところ、濃度が高かったのは、アセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、酢酸、アセトン、テルペン類(α -ピネン、 β -ピネン、リモネン)、パラジクロロベンゼンであった。これらについて発生源を調べたところ、パラジクロロベンゼンを除き、床下空間が共通の発生場所であると推察された。そこで硬化した酢ビ接着剤から発生する揮発性物質を調査したところ、樹脂の分解により主に酢酸、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸ビニルモノマーが発生し、その発生量は湿度の上昇とともに増加した。また、床下が閉鎖的な空間であることから、硬化酢ビ接着剤から発生した揮発性物質をテドラーバッグに取り分けて濃度変化を調べたところ、実験開始直後に比べて7日間経過後には、アセトアルデヒド及びアセトンについて2.5倍の濃度増加が見られた。本新築住宅の床構造材に使用されていた杉はアセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、アセトン、テルペン類を放散することから、アセトアルデヒド及びアセトンは、構造材及び酢ビ接着剤の両方から発生して床下空間で滞留中にその濃度を増し、他の揮発性物質とともに内装材の隙間から室内に流入したと推察された。

Abstract

The measurement of volatile organic compounds (VOCs) and aldehydes in indoor air in a newly built wooden house showed that the concentrations of acetaldehyde, hexanal, nonanal, acetic acid, acetone, terpenes and p-dichlorobenzene were higher than those of other VOCs such as toluene and formaldehyde. An investigation of the emission sources of these compounds revealed that the under flooring space was a common source for all compounds except p-dichlorobenzene. An analysis of the flooring adhesive polymer revealed that water-based polyvinyl acetate (PVA) adhesive had been used during floor construction; therefore, the compounds emitted from a cured PVA adhesive prepared in a laboratory and their degrees of variation with humidity were investigated. It was determined that the cured PVA adhesive predominantly emitted acetic acid, acetaldehyde, acetone and vinyl acetate, and the emission levels increased with humidity. Because the under flooring space has poor ventilation, the emitted compounds from the cured PVA adhesive were collected in a sampling bag made from polyvinyl fluoride film and the concentration change in the compounds was monitored for 7 days. The measurement results on the seventh day showed that the concentrations of both acetaldehyde and acetone were 2.5 times those at the start of the measurement. Considering that coniferous material emits acetaldehyde, acetone, terpenes, hexanal and nonanal, the compounds detected in higher concentrations in the newly built house were believed to be emitted mostly from the PVA adhesive and wood-related construction materials. It was considered that the emitted compounds first stagnated in the under flooring space before gradually leaking into the indoor area through the narrow gaps between the floor materials.

Key words: 新築住宅(newly built house), 揮発性有機化合物(volatile organic compounds), アセトアルデヒド(acetaldehyde), 発生源(emission source), 酢酸ビニル樹脂系接着剤(polyvinyl acetate adhesive)

1. 緒言

1997年に厚生労働省からホルムアルデヒドの室内濃度指針値¹⁾が提示されてから10年余りが経過し、新築住宅におけるホルムアルデヒドの指針値超過率

は大幅に低下した²⁾。近年、室内のホルムアルデヒド濃度低減対策として合板製造に多用されるようになったのは、酢酸ビニル樹脂系接着剤(以下、酢ビ接着剤)であり、2008年には年間85万t生産されている³⁾。水性形の酢ビ接着剤はトルエン、キシレン等の有機溶剤を含まないことから揮発性有機化合物

受付: 2010年1月15日 (Received: 15 January 2010)

受理: 2010年3月16日 (Accepted: 16 March 2010)

(以下、VOC)低減対策にも用いられるが、塗布時に酢酸、アセトアルデヒド、アセトン等の揮発性物質を放散することは本誌既報⁴⁾で報告した。本報においては、近年の住宅室内における空气中化学物質の実態を調べるため、2006年に竣工した東京都内の新築住宅1軒について調査を行った。当該住宅では、床施工に酢ビ接着剤が使用されていたことから、検出された揮発性物質と酢ビ接着剤との関連性の有無を確認し、さらに建物の構造との関連について検討したので報告する。

2. 方法

2.1 試薬

室内大気分析用標準試薬50成分はSUPELCO製の試薬を用いた。酢酸ビニルモノマー(以下、酢酸ビニル)、酢酸、アセトン及びエタノールは、和光純薬工業製の特級試薬を用いた。3-メトキシ-3-メチルブタン-1-オール(以下、MMB)は関東化学製の特級試薬を用いた。トルエン-*d*₈は和光純薬工業製の大气汚染物質測定用試薬を用いた。メタノールは和光純薬工業製の残留農薬・PCB試験用試薬を用いた。アルデヒド/ケトン-DNPH MIX 15成分はSUPELCO製の試薬を用いた。アセトアルデヒドはメルク・ジャパン製の生化学用試薬を用いた。ホルムアルデヒド液はナカライテスク製の特級試薬を用いた。アセトニトリルは関東化学製の高速液体クロマトグラフィー用試薬を用いた。VOC捕集管にはパッシブ用としてSUPELCO製Tenax TA 200mgを充填したPerkin-Elmer製ステンレス加熱脱着チューブを用いた。アクティブ用としてはSUPELCO製Tenax TA 200mg及びCarbopack B 100mgを充填したPerkin-Elmer製ステンレス加熱脱着チューブを用いた。アルデヒド類捕集管にはパッシブ用としてSUPELCO製DSD-DNPHカートリッジ、アクティブ用としてWaters製のXPoSureカートリッジを用いた。

2.2 装置

加熱脱着装置はPerkin-Elmer製ATD-400を用いた。ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下、GC/MS)は島津製作所製GC-17A/QP5050Aを用いた。高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC)は、ポンプにLC10AT、カラムオーブンにCTO-10AC、紫外線可視検出器にSPD-10AV、オートサンプラーにSIL-10AXLを用い、これらはいずれも島津製作所製で

あった。フーリエ変換赤外分光光度計(以下、FT-IR)は日本分光製のFT/IR-4000を用いた。空気採取ポンプには柴田科学製のミニポンプMP-Σ30を用いた。TVOC計は新コスモス電気製のXP-339Vを用いた。

2.3 分析方法及び条件

住宅における空気測定及び発生源調査では、VOCの捕集にTenax TAを200mg充填したステンレス加熱脱着チューブ、アルデヒド類の捕集にDSD-DNPHを用いた。室内空気は、捕集管を部屋の中央付近、高さ1.2mに設置し、パッシブ法により24時間空気を採取した。発生源調査は天井、壁、床について簡易表面空間濃度測定法により実施した。簡易表面空間濃度測定法は著者らが開発実施してきた空気採取法で、測定する建材の表面にパッシブサンプラーを置き、その上から10cm×10cmのアルミ箔をかぶせ、周辺をテープで貼り付けて、建材表面付近の空気を24時間採取する方法である。

硬化酢ビ接着剤を用いた実験では、VOCの捕集にはTenax TA 200mg及びCarbopack B 100mgを充填したステンレス加熱脱着チューブを用い、テドラー®バッグ(以下、バッグ)内の空気0.2Lをアクティブ法により採取した。アルデヒド類の捕集には、XPoSureカートリッジを用い、バッグ内の空気3Lをアクティブ法により採取した。

サンプリング後の捕集管は、厚生労働省の標準的測定方法⁵⁾に準じてVOC及びアルデヒド類を定量分析した。すなわち、VOCはトルエン-*d*₈を添加した後、加熱脱着装置によりGC/MSに導入してSCANモードで分析した。分析条件をTable 1に示す。なお、加熱脱着装置の1次脱着温度は、充填剤がTenax TAの場合は230℃、Tenax TA及びCarbopack Bの場合は280℃とした。アルデヒド類は、アセトニトリル5mLで溶出し、溶出液を5mLにメスアップ後、HPLCにより分析した。分析条件をTable 2に示す。

2.4 新築住宅における空气中化学物質実態調査

2.4.1 室内空気調査

2006年5月に、2006年2月引渡し、在来工法、2階建ての新築木造一戸建住宅において空気採取を行い、VOC36種及びアルデヒド類9種の濃度を測定した。空気採取は1階洋室及び2階和室で行い、空気採取中、居住者は平常通りの生活をしていた。測定を行った各部屋の大きさ及び内装材の種類をTable 3に示す。

Table 1 Operation conditions for thermal desorption system and GC/MS

Thermal desorption system	
Desorption temp.	230 °C or 280 °C
Desorption time	5 min
Desorption flow	50ml/min
In split ratio	1:2
Transfer line temp.	200 °C
Cold trap temp. low-high (hold)	4 °C-280 °C (3 min)
Cold trap adsorbent	Tenax TA
Out split ratio	1:6
GC/MS	
GC Column	DB-1 0.25mm i.d. × 30m, 1µm
Carrier gas	He, 50kPa
Detector Temp.	200 °C
Column temp.	40 °C (3min)-12 °C/min-220 °C (2min)- 20 °C/min-300 °C (1min)
Acquisition Mode	SCAN (m/z 45-450)

Table 2 Operation conditions for HPLC

Column	ZORBAX Bonus RP 4.6mm i.d. × 5cm, 5µm		
Column Temp.	40 °C		
Flow rate	1.0ml/min		
Injection vol.	10µl		
Wave-length	360nm		
Mobil phase solution A	Acetonitrile 50% : Water 50% : Tertahydrofuran 0.1%		
Mobil phase solution B	Acetonitrile 80% : Water 20% : Tertahydrofuran 0.1%		
	Gragient program		
	Time(min)	A(%)	B(%)
	0	70	30
	14	70	30
	17	0	100
	26	0	100
	27	70	30
	35	70	30

Table 3 Size and interior materials in measured rooms

	Western style room		Japanese style room
location	the first floor		the second floor
area (m ²)	9.7		11.6
height (m)	2.4		2.4
air volume (m ³)	23.3		27.8
	floor	flooring board	Tatami*
Interior material	wall	plaster	PVC** wall covering
	ceiling	decorated gypsum board	decorated gypsum board

* : Tatami was laid on structural plywood boards of F☆☆☆☆ grade.

** : polyvinyl chloride.

1階洋室は広さ9.7m²、高さ2.4m、気積23.3m³、2階和室は広さ11.6m²、高さ2.4m、気積27.8m³であった。各部屋の内装は1階洋室では、床がフローリング、

壁が漆喰、天井が化粧石膏ボード、2階和室では、床が畳、壁が塩化ビニルの壁紙、天井が化粧石膏ボードであった。なお、畳の下にはF☆☆☆☆の構造用

合板が使用されていた。空気測定時の平均室温及び平均相対湿度は21.7℃、44%であった。

2.4.2 発生源調査

2006年6月にアセトアルデヒド、アセトン、ヘキサナール、ノナナール、酢酸、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネンについて、2階和室で発生源調査を行った。調査に用いた簡易表面空間濃度測定法では、内装材表面の濃度が室内空气中濃度の2倍を超えた場合に、化学物質の発生があると判定した。なお、発生源調査を行った場所は、天井、壁、畳及び畳下の構造用合板で、構造用合板については畳を1枚上げ、継目の無い合板上及び3mm程度の隙間がある継目上で調査した。なお、合板の継目は畳下に数ヵ所あったため、測定ポイントの選定に際してはTVOC計を用い、表示数値が相対的に高かったポイントを測定場所とした。発生源調査と同時に、室内空気についてパッシブ法による測定を行った。発生源調査時の平均室温及び平均相対湿度は23.5℃、74%であった。また、発生源調査の際に、畳下の構造用合板表面に固着していた接着剤の少量をカッターナイフで切り出し、FT-IRスペクトルを測定して樹脂の同定を行った。

2.5 硬化酢ビ接着剤を用いた実験的検討

2.5.1 硬化酢ビ接着剤から発生する揮発性物質の測定

硬化酢ビ接着剤の調製は、まず、市販の木工・内装用接着剤をガラス板に塗布して約0.1g/cm²となるよう広げた。5～6時間養生後に接着剤が半透明膜状に硬化したことを確認後、膜状のままガラス板からはがし、室内で3ヵ月風乾した後に実験に使用した。乾燥後の重量は0.03～0.05g/cm²であった。用いた接着剤の成分は、酢酸ビニル樹脂41%、水分59%と表示されていた。

硬化酢ビ接着剤から発生する揮発性物質を測定するため、130cm²(10cm×13cm)を10Lのバッグに入れ、ポンプで空気を抜いた後、相対湿度15%、45%、55%、65%、80%の清浄空気10Lを入れて、アルミ製バッグで包んで遮光し、25℃で48時間静置後、バッグ内の空気を採取し、VOC及びアルデヒド類を分析した。

2.5.2 閉鎖空間における揮発性物質の濃度変化

閉鎖空間における硬化酢ビ接着剤由来揮発性物質の濃度変化を調査した。硬化酢ビ接着剤由来の揮発性物質は、硬化酢ビ接着剤900cm²(30cm×30cm)を

30Lのバッグに入れ、相対湿度80%の清浄空気を入れてアルミ製バッグで包んで遮光し、25℃で24時間静置して調製した。次に調製したガスを別のバッグに移してアルミ製バッグで包んで遮光し、25℃で7日目までの経時変化を調査した。バッグ内のガスは調査開始直後、3日後及び7日後に採取し、VOC及びアルデヒド類を分析した。

3. 結果

3.1 新築住宅における空气中化学物質実態調査

3.1.1 室内空気測定結果

測定結果をTable 4に示す。1階洋室及び2階和室で高濃度に検出された物質は共通しており、 α -ピネンが洋室で699 μ g/m³、和室で1,090 μ g/m³、パラジクロロベンゼンが洋室で312 μ g/m³、和室で703 μ g/m³、酢酸が洋室で188 μ g/m³、和室で93.6 μ g/m³であった。1階洋室よりも2階和室の方が濃度が高い傾向がみられた。また、厚生労働省から室内濃度指針値⁵⁾が示されている物質については、アセトアルデヒド及びパラジクロロベンゼンが洋室、和室ともに指針値を超過していた。

3.1.2 発生源調査結果

発生源調査の結果をTable 5に示す。測定対象としたアセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、アセトン、酢酸、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネンは、室内空気調査において50 μ g/m³以上の濃度で検出された物質である。測定物質と発生場所との関係を見ると、天井では酢酸、壁では酢酸、 β -ピネン及びリモネン、畳ではノナナール、酢酸、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネン、畳下の構造用合板では酢酸、畳下構造用合板の継目(以下、継目)では8物質すべてが室内空气中濃度の2倍以上の濃度を示し、それぞれの発生源であると推察された。また、物質ごとに各測定場所の濃度を比較すると、 α -ピネンを除き、継目の部分が最も高濃度を示し、その原因として、継目の隙間から室内に流入した床下空気に高濃度の揮発性物質が含まれていたことが推察された。 α -ピネンは畳が最も高濃度を示した。

3.1.3 床施工に使用された接着剤樹脂の同定

硬化した接着剤について、FT-IRにより分析を行い得られたIRスペクトルをFig.1に示す。図中の(A)は新築木造住宅の構造用合板に付着していた試料、(B)は市販の酢ビ接着剤を硬化させた試料を表す。(A)では、エステル結合のC=Oに由来する1020cm⁻¹、

Table 4 Indoor air aldehydes and VOCs in a newly built house ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compounds		Indoor air	
		Western style room	Japanese style room
Aldehydes and acid	Formaldehyde	34.7	39.0
	Acetaldehyde	53.1	89.1
	Propionaldehyde	5.1	9.8
	Pentanal	18.9	28.1
	Hexanal	75.1	113
	Nonanal	64.1	64.0
	Decanal	37.3	13.5
	Benzaldehyde	16.0	23.1
	Cyclohexanone	13.8	17.7
	Acetic acid	188	93.6
Ketons	Acetone	68.6	96.1
	2-Butanone	11.2	17.0
	4-Methyl-2-pentanone	4.8	7.2
Alcohols	Ethanol	16.2	25.1
	2-Propanol	2.7	4.1
	Butanol	8.7	13.5
	3-Methyl-3-methoxybutanol	9.9	30.0
Esters	Ethyl acetate	3.1	3.6
	Butyl acetate	25.2	31.6
Alkans	Hexane	7.7	5.7
	Heptane	1.4	1.8
	Octane	3.5	4.4
	Nonane	1.6	<1.0
	Decane	10.4	12.5
	Undecane	17.8	23.1
	Dodecane	11.7	7.0
	Tridecane	9.2	5.8
	Tetradecane	11.8	8.0
	Pentadecane	4.1	2.7
	Hexadecane	5.2	2.3
Aromatics hydrocarbones	Benzene	1.2	1.1
	Toluene	20.4	31.8
	Xylene	3.6	6.5
	Styrene	4.5	3.2
	Ethyltoluene	11.8	18.1
	1,3,5-Trimethylbenzene	3.6	5.4
	1,2,4-Trimethylbenzene	11.4	15.0
	1,2,3-Trimethylbenzene	5.0	5.9
	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1.8	1.2
Terpens	α -Pinene	669	1,090
	β -Pinene	47.7	76.2
	Limonene	65.9	120
Halogenated hydrocarbons Compounds	Dichloromethane	2.9	7.2
	Chloroform	1.8	3.7
	p-Dichlorobenzene	312	703

Table 5 Volatile chemical concentrations in indoor air and material surface area in the Japanese style room ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compounds	Indoor air	Surface on interior materials*			Surface on structural materials*	
		Ceiling	Wall	Floor (Tatami)	Plywood board**	Gap between plywoodboards**
Acetaldehyde	70.6	11	42	55	19	230
Hexanal	66.7	16	37	57	54	170
Nonanal	50.9	58	81	103	97	108
Acetic acid	58.3	140	560	590	1,900	2,500
Acetone	71.8	9	70	68	36	360
α -Pinene	1,080	900	1,100	6,500	380	2,500
β -Pinene	67.7	54	190	230	25	690
Limonene	131	140	490	390	82	2,200

* Air sampling method was as follows; passive gas tubes were placed in contact with the surface of the interior or structural materials, then the tubes were covered with aluminum wrap and edges of the wrap were sealed with adhesive tape during sampling period (24h).

** The plywood boards were laid under the Tatami.

Fig.1 IR spectrums of cured adhesive sampled in the newly built house and prepared in a laboratory

A : Cured adhesive stuck to plywood in the new built house

B : Cured polyvinyl acetate (PVA) adhesive prepared in a laboratory

1230cm^{-1} , メチル基とメチレン基のC-Hの変角振動に由来する 1375cm^{-1} 及び 1440cm^{-1} , カルボニル基のC=O伸縮に由来する 1740cm^{-1} , メチル基, メチレン基及びメチン基のC-Hの伸縮振動に由来する $2900\sim 3000\text{cm}^{-1}$ が確認された。また, (A)と(B)はよく一致したことから, 接着剤樹脂の種類はポリ酢酸ビニル樹脂であることが判明した。

3.2 硬化酢ビ接着剤を用いた実験的検討

3.2.1 硬化酢ビ接着剤から発生する揮発性物質

酢ビ接着剤は, 硬化後, 加水分解によって酢酸, アセトアルデヒド, アセトンを放散するとの報告⁶⁾がある。そこで継目から高濃度に検出され, 床下か

らの流入が推察された揮発性物質の発生源を調査するため, 硬化した酢ビ樹脂接着剤から発生する揮発性物質を測定し, その濃度と湿度との関連を調査した。結果をFig.2に示す。発生が認められた主な揮発性物質は, 酢酸, MMB, アセトン, 酢酸ビニル, アセトアルデヒド, ホルムアルデヒド及びエタノールであり, これらのうち発生量の多かった物質は酢酸及びMMBであった。また, 湿度の上昇に伴って発生量が増加し, 相対湿度が45%を超えるといずれの物質においてもその量は顕著に増大した。特に酢酸ビニルについては湿度上昇に伴う発生量の増大割合が最も大きく, 相対湿度80%では相対湿度45%に比べ, 濃度が64倍に急増していた。著者らは本誌既

Fig.2 Relationship between relative humidity and concentration of volatile chemicals emitted from cured PVA adhesive

Cured PVA adhesive was packed in the Tedlar® Bag with clean air of various humidity (n=3). After 48 hours, an aliquot of air in the Tedlar® Bag was sampled, and concentration of volatile chemicals were analyzed.

報⁴⁾において、塗布直後の未硬化酢ビ接着剤から発生する揮発性物質について報告したが、検出された主な物質は酢酸、MMB、アセトン、酢酸ビニル、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドであった⁴⁾。したがって硬化酢ビ接着剤は、加湿により塗布直後の未硬化接着剤と同様の化学物質を放散することが明らかになった。

3.2.2 閉鎖空間における揮発性物質の濃度時変化

閉鎖的な床下空間に揮発性物質が滞留した場合の経時的变化を調査した。結果をFig.3に示す。酢酸、MMB、酢酸ビニル、ホルムアルデヒドについては経時的に濃度の減少がみられ、初期濃度を100%とした場合の7日目の濃度は減少の大きかったものから順に酢酸46%、酢酸ビニル58%、ホルムアルデヒド63%、MMB75%、であった。これに対しアセトン、アセトアルデヒド及びエタノールについては濃度の増加がみられ、初期濃度に対する7日目の濃度

Fig.3 Concentration change of volatile chemicals in Tedlar® Bag which emitted and separated from cured PVA adhesive

Cured PVA adhesive was placed in the Tedlar® Bag with clean air of 80% relative humidity. After 24 hours, the gas in the Tedlar® Bag was moved to other Bags, and concentration change of volatile chemicals was monitored for 7 days (n=3).

は、アセトン2.5倍、アセトアルデヒド2.5倍、エタノール1.8倍であった。

4. 考察

4.1 揮発性物質の発生源について

発生源調査において、アセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、酢酸、アセトン、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネンは畳下の構造用合板継目で空气中濃度より2倍以上高濃度を示した。このことは、これらの共通した発生場所は2階の床下であることを示している。在来工法の木造一戸建住宅における2階床下空間は、40cm~60cmの高さがあるのが一般的で、2階床の下地材、梁、1階天井の下地材、壁下地材等に囲まれた閉鎖的空間となっている。住宅の垂直断面図の例をFig.4に示す。木造住宅においては構造材及び下地材として多用される杉や松等の針葉樹は、アセトアルデヒド、アセトン、 α -ピネン、

Fig.4 Schematic drawing of vertical section of a wooden house

β -ピネン、リモネン、ヘキサナール、ノナナール等を放散するとの報告がある⁷⁾。また、今回の研究では床用接着剤として使用された酢ビ接着剤が、硬化後も加湿によって酢酸、アセトアルデヒド、アセトン等を発生しうることを実験的に確認した。したがって、調査した住宅が在来工法であり、建築の木質建材に針葉樹が、接着剤として酢ビ接着剤が使用されていることを考えると、ヘキサナール、ノナナール、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネンは木質建材から、酢酸は接着剤から、アセトアルデヒド及びアセトンは木質建材及び接着剤から発生し、換気の少ない床下空間に滞留して濃度を高め、板と板の隙間から徐々に室内に放散されている状況が考えられた。また、構造用合板以外に、室内の床、壁、天井の各部位など背面に空間を有する部分をTVOC計で測定すると、フローリング板の継目、床と壁の合わせ目、壁と天井の合わせ目等で高い表示値を示す場所が多数あり、建物の躯体内部の空間に滞留した揮発性物質は、内装材隙間のいたるところから室内に流入しているものと推察された。

空気測定では、2階和室だけでなく1階洋室においてもアセトアルデヒドの室内濃度が厚生労働省の指針値⁵⁾を超過していた。しかし、1階洋室で後に行っ

た壁及び床についての発生源調査ではアセトアルデヒドの発生は認められず、TVOC計による調査では、壁と天井の合わせ目で最高値を示した。したがって、1階洋室におけるアセトアルデヒドの発生源は、天井及び天井裏であることが示唆され、1階と2階の間の閉鎖空間に滞留した揮発性物質は上下両方の室内に影響を及ぼしている可能性が考えられた。

α -ピネンは畳において最高濃度を示したが、この理由としては、構造用合板から発生した α -ピネンが畳に吸着していたこと、また畳床に使用されている木質性のファイバーボードが α -ピネンを発生していたことなどによるものと推察された。

パラジクロロベンゼンについては、居住者に対する聞き取り調査により、2階和室のタンスで防虫剤としてパラジクロロベンゼン製剤を使用していたことが確認された。住宅の物置等でパラジクロロベンゼン製剤とカップ麺を同時に保管し、カップ麺の容器外側からガス状のパラジクロロベンゼンが浸潤して内部の麺を汚染したのではないかと疑われる事件について、2008年10月に報道があり⁸⁾、いまだ防虫剤として本薬剤が室内濃度指針値を超えるような使用例を示している例が示された。

室内におけるアセトアルデヒドの発生源について炭素の放射性同位体(¹⁴C)を指標として調査した結果では、木材由来と考えられるアセトアルデヒドの割合は49~67%程度との報告がある^{9,10)}。したがって室内のアセトアルデヒド低減対策は、木質建材に対する放散抑制だけでは十分とは言えず、現在のところ有効な対策が見出されていない。本研究では床下空間において、硬化酢ビ接着剤由来のアセトアルデヒドの生成促進が明らかになったことから、今後のアセトアルデヒド低減対策に有用な知見と考えられる。

4.2 硬化酢ビ接着剤由来揮発性物質の発生機構について

ポリ酢酸ビニル樹脂は、ポリビニルアルコールにアセチル基がエステル結合した構造を持つが、更にアセチル基からの分岐を多く持つのが特長である¹¹⁾。したがって、酢ビ樹脂は水分と反応すると、アセチル基が加水分解し酢酸を発生する¹²⁾。硬化酢ビ接着剤からの発生が認められた物質のうち、酢酸及び酢酸ビニルについては、文献¹²⁾よりポリ酢酸ビニル樹脂の分解により生成したと考えられるが、本実験が、

テドラーバッグ内で48時間中に生成する揮発性物質を測定したものであるため、アセトアルデヒド、アセトン、エタノールについては、樹脂の分解及びその後の揮発性物質の反応によって生成したものが混合していると考えられた。また、MMBは樹脂の分散剤として製品に添加されていることから⁴⁾、樹脂に含まれていたものが遊離したと考えられ、ホルムアルデヒドは酢酸ビニルの不純物として含まれるギ酸ビニルに由来するもの¹³⁾と推察された。また、本研究により加湿による酢酸ビニル樹脂の分解促進が示されたことから、酢ビ接着剤からの揮発性物質の発生量は、夏期に多く冬期に少ないという季節変動を示しながら、比較的長期にわたって放散が続くことが予想された。なお、今回の実験に使用した硬化酢ビ接着剤は、新築住宅の築後月数を考慮して硬化後3ヵ月の養生期間を置いたものであったが、養生期間が1週間程度のもので揮発性物質を測定したところ、その発生量は本実験で使用したものよりも約10倍多かった。

硬化酢ビ接着剤から発生する揮発性物質は、酢酸に次いでMMBが高濃度であったのに対し、住宅におけるMMB濃度は2階和室で $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低かった。MMBは溶剤ではなく樹脂の分散剤であるが、沸点としてはVOCに区分されることから、メーカーでは2004年9月から製品へのMMB添加量を減らしている¹⁴⁾。今回の実験で硬化酢ビ接着剤を調製するために購入した木工用接着剤は2004年8月に購入したものであったため、近年使用されている製品よりもMMB含有量が多く、そのために硬化酢ビ接着剤を用いた実験においてはMMBの発生量が多かったと考えられた。

4.3 閉鎖空間における揮発性物質の経時変化について

硬化酢ビ接着剤由来の揮発性物質について閉鎖空間における濃度変化を調査した結果、時間経過とともにアセトン、アセトアルデヒド及びエタノール濃度の増加がみられたが、その一因として濃度減少を示した酢酸及び酢酸ビニルからの生成が考えられた。すなわちアセトンについては、酢酸2分子が脱炭酸することによって生成し¹⁵⁾、アセトアルデヒド及びエタノールについては、酢酸ビニルが加水分解して、アセトアルデヒド及びビニルアルコールが生成し、ビニルアルコールは不安定であるために、アセトアルデヒドあるいはエタノールに変化することが考え

られた。また、酢ビ樹脂の分解物として、酢酸ビニルオリゴマーなど、比較的分子量の大きい準揮発性有機化合物(SVOC)の生成が推察され、これらの分解によりアセトン、アセトアルデヒド及びエタノールが生成する可能性も考えられた。しかし、今回の研究に用いた分析手法は、SVOCの分析には対応していなかったため、反応機構の詳細については今後の検討が必要と考えられた。

木質建材から発生する α -ピネンは大気中でヒドロキシラジカルとの反応により、一部がアセトアルデヒドに変化することが報告されている¹⁶⁾。今回の調査で、 α -ピネンは室内空気中から最も高濃度に検出されていたことから、室内における α -ピネンの挙動については今後の調査が必要と考えられた。

5. 結論

東京都内の新築住宅1軒について室内空気中の化学物質を調査したところ、検出された揮発性物質のうち、 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度を示したものはアセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、酢酸、アセトン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン及びパラジクロロベンゼンの9物質であった。発生源調査の結果、これらの共通の発生場所は、パラジクロロベンゼンを除き、2階床下空間であることが判明し、発生源については、アセトアルデヒド、ヘキサナール、ノナナール、アセトン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンは床構造材の針葉樹、アセトアルデヒド、酢酸、アセトンは床施工に使用された酢ビ接着剤に由来するものであると推察された。本研究においては、酢ビ接着剤の分解が湿度に依存して促進され、分解により生成する揮発性物質が床下等の閉鎖空間に存在した場合、アセトアルデヒド、アセトン及びエタノールの生成が促進されることが示唆された。また、建物の構造との関係では、床下等の内装材の背面空間には、木材あるいは接着剤等から発生した揮発性物質が滞留し、それらが内装材の隙間から徐々に室内に放散されていることが明らかになった。したがって、快適な室内環境を保つためには、床下、壁裏、天井裏の空間に建材由来の揮発性物質が滞留しない工夫、また滞留した揮発性物質が室内に流入しない工夫など、建物の躯体内部空間に対する対策が、今後求められる新たな課題と考えられた。

引用文献

- 1) 厚生省「快適で健康的な住宅に関する検討会議」：
ホルムアルデヒドの室内濃度指針値，平成9年6月。
- 2) 国土交通省：平成17年度 室内空気に関する実態調査報告書，平成18年11月。
- 3) 日本接着剤工業会：統計情報。
<http://www.jaia.gr.jp/05toukei.html>
- 4) 斎藤育江，大貫 文，瀬戸 博，上原眞一，上村 尚：水性形接着剤から放散される化学物質による室内汚染濃度の予測，室内環境学会誌，18，p.15-26(2005)。
- 5) 厚生労働省：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について，医薬発第0207002号，平成14年2月7日。
- 6) 堀 雅宏，韓 珏，下之園 孝：室内環境におけるアセトアルデヒドの生成メカニズム，日本環境管理学会室内環境学会合同研究発表会講演予稿集，p.102-103(2004)。
- 7) 塔村真一郎，宮本康太，井上明生：ホルムアルデヒド放散等級の異なる合板から放散されるアルデヒド類及び揮発性有機化合物(VOC)の測定，木材学会誌，51，p.340-344(2005)。
- 8) 毎日新聞：カップめん 防虫剤成分検出，2009年10月24日 朝刊。
- 9) Yoshimi Kato, Naohide Shinohara, Jun Yoshinaga, Masao Uchida, Ayuri Matsuda, Minoru Yoneda and Yasuyuki Shibata : Determination of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ of acetaldehyde in indoor air by compound specific radiocarbon analysis, *Atmospheric Environment*, 42, 1049-1056(2007)。
- 10) 中西準子，篠原直秀，納屋聖人：詳細リスク評価書シリーズ11アセトアルデヒド，NEDO技術開発機構・産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター編，丸善，p.148-149(2007)。
- 11) 高分子学会：新高分子実験学第5巻高分子の構造(1)－磁気共鳴法－，共立出版，p.105(1995)。
- 12) 三田 達：高分子大事典，丸善株式会社，p.856(1994)。
- 13) 村橋俊介，小田良平，井本 稔：プラスチックハンドブック，朝倉書店，p.292(1966)。
- 14) 水町 浩，福沢敬司，若林一民，杉井新治：接着大百科，p.276-290(1997)。
- 15) M. A. Hasan, M. I. Zaki and L. Pasupulety : Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone : an FTIR spectroscopic investigation, *Applied Catalysis A*, 243, 81-92(2003)。
- 16) V. Van den Bergh, H. Coeckelberghs, H. Vankerckhoven, F. Compernelle and C. Vinckier : Study of the carbonyl products of terpene/OH radical reactions: detection of the 2,4-DNPH derivatives by HPLC-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 484-494(2004)。