

論文 (Original article)

集成材ラミナおよび長期間保管された木材素材から放散される揮発性有機化合物 (VOC) の測定

塔村真一郎^{1)*}・宮本康太¹⁾・井上明生¹⁾・千葉保人²⁾

Measurement of volatile organic compounds emissions from laminas for the glue-laminated timber and domestic solid wood stored long term

TOHMURA Shin-ichiro^{1)*}, MIYAMOTO Kohta¹⁾, INOUE Akio¹⁾ and CHIBA Yasuto²⁾

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) emission from six species of laminas for glue-laminated timber and eleven species of domestic solid woods stored for two years in the 20 °C conditioned room were measured by the small chamber method (JIS A 1901) under the condition of 28 °C, 50 % relative humidity and 0.5 times/h ventilation. Loading factors of lamina and solid wood were 2.16 and 2.52 m²/m³, respectively. Emission factors of formaldehyde from lamina and solid wood were determined 2-30 μg/m²h on the 1st day after sample setting, and then decreased gradually to 5 μg/m²h or less in one week. Acetaldehydes from imported laminas showed the high emission value (50-80 μg/m²h) after 1 day. After 30 days, however, the emission factors of acetaldehyde decreased to 3 μg/m²h which is close to the quantification limit values. The total VOC (TVOC) value of Akamatsu (*Pinus densiflora*) and Hiba (*Thujopsis dolabrata*) showed over 4000 μg/m²h after 1 day, then dramatically decreased to 1200 μg/m²h or less in one week. In the other wood species, TVOCs showed below 200 μg/m²h after 1 day except Sugi (*Cryptomeria japonica*) and Hinoki (*Chamaecyparis obtuse*) which showed 1500 μg/m²h and 600 μg/m²h, respectively. Planing affected emission factors of both formaldehyde and TVOC except some wood species. All kind of VOCs listed in the Japanese indoor air quality guideline were determined quite lower level than their corresponded quantification limits in all solid wood samples used in the study. Terpenes were recognized dominant and characteristic VOCs in any wood species. Acetic acid was also detected as predominant VOC in hardwood species. The both variety and quantities of the VOCs were strongly dependent on the wood species.

Key words : solid wood, volatile organic compounds (VOCs), planer processing, formaldehyde, acetaldehyde, small chamber method

要旨

集成材用ラミナ素材 6 樹種および 20 °C の恒温室内で 2 年間保管された主要国産材 11 樹種から放散される揮発性有機化合物 (VOC) を小形チャンバー法 (JIS A 1901) により、温度 28 °C、相対湿度 50 %、換気回数 0.5 回 / hr の条件で測定した。試料負荷率はラミナと素材でそれぞれ 2.16 と 2.52 m²/m³ であった。ホルムアルデヒドの放散速度は、全ての樹種で測定開始 1 日後では 2 ~ 30 μg/m²h 以下であり、7 日後には 5 μg/m²h 以下に減少した。一方、アセトアルデヒドは外国産材ラミナで初期に 50 ~ 80 μg/m²h と高い値を示した。しかし、30 日後には全ての試料で定量下限値に近い 3 μg/m²h 以下に減少した。アカマツとヒバの総揮発性有機化合物 (TVOC) の放散速度は、測定開始 1 日後に 4500 μg/m²h 近かったものの、7 日後には 1500 μg/m²h 以下に減少した。その他の樹種は概ね 1 日後においても 200 μg/m²h 以下であった。国産材のマツ科以外の樹種ではプレーナー加工後の試料の方が未処理の試料よりホルムアルデヒドの放散量が增大した。アセトアルデヒドの放散量はヒバを除きプレーナー加工の方が未処理より減少した。TVOC はヒノキとアカマツでプレーナー加工後に放散が著しく増大した。増大した主な VOC は α - ピネン、β - ピネン、リモネンであった。厚生労働省が策定している室内濃度指針値に挙げられている VOC に関しては、全て定量下限値に近い低いレベルであった。テルペン類はどの木材からも放散された。その種類と量は著しく樹種に依存していた。また広葉樹で酢酸の放散が多くみられた。

キーワード : 木材素材、揮発性有機化合物 (VOC)、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、TVOC、小形チャンバー法

原稿受付 : 平成 16 年 3 月 30 日 Received Mar. 30, 2004 原稿受理 : 平成 17 年 2 月 10 日 Accepted Feb. 10, 2005

* 森林総合研究所複合材料研究領域 〒305-8687 茨城県つくば市松の里 1

Department of Wood Based Material, Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI), 1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan; e-mail: tomura@ffpri.affrc.go.jp

1) 森林総合研究所複合材料研究領域 Department of wood Based Materials Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI)

2) 日本繊維板工業会 Japan Fiber Board and Particleboard Manufacturers Association

緒言

近年室内空気汚染が社会問題となり、内装建材から放散される有害な成分を排除しようとする動きが世界的に高まっている（出雲 1998）。わが国では 2003 年 7 月に改正建築基準法が施行され、ホルムアルデヒドを放散する建築材料に対して使用規制が行われるようになった（国土交通省 2003）。合板、パーティクルボードなど木質系建材も規制対象となり、ホルムアルデヒドを原料に含むものから全く含まないものまで発散レベルによって等級付けされている。単板など天然の木材からもホルムアルデヒドが放散することは知られているが（Maruzky1977、井上 1995、Myer1997、井上・塔村 1998、Shafer2000）、製材品（いわゆるムク材）については、放散量が極めて少ないことが実験的に確かめられ（日本農林規格協会 2002）、建築基準法上の規制対象から除外された。ホルムアルデヒド以外にも厚生労働省が室内空気濃度指針値を策定したトルエン、キシレンなどを含めた計 13 の化学物質（厚生労働省 2002）についても、今後規制される可能性がある。特にアセトアルデヒドについては、国土交通省が平成 15 年に行った住宅の実態調査において、厚生労働省室内濃度指針値（ $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えていた住宅が 10% 近くあったこと（国土交通省住宅局 2004）、また、木造住宅では指針値を超過しているという報告（松岡ら 2004、八木ら 2004）や、ムクの木材からも放散するという報告がある（住宅・木材技術センター 2002、福田 2004）ことから、木材からのアセトアルデヒド放散特性の解明が急務となっている。

一方、特定の揮発性有機化合物（VOC）だけではなく総量的に VOC を低減させるための補完的指標として総揮発性有機化合物（TVOC）という考え方があり、わが国では 2000 年に当時の厚生省が暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を定めた（厚生省生活衛生局 2000）。TVOC の定義および測定法は種々の提案があり、国際的に統一されたものはないが、厚生省（2000）で検討された方法によれば、TENAX-TA 捕集管を用いて採取された空気を加熱脱着し、非極性カラムによって分離した際のガスクロマトグラフ上の n-ヘキサンから n-ヘキサデカンまでの化合物（未同定ピークを含む）全てのトータルイオンの合計をトルエンなどで換算することによって得られる値である。この TVOC の範囲の中には、木材からの揮発性成分として知られる α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどのテルペン類も含まれる。仮に TVOC による規制が一律に行われることとなれば、天然成分に由来する VOC を放散する木材も規制対象となり、室内の建材として木材を使うことができなくなることも想定されるため、木材から放散される VOC の種類と放散量を把握しておくことは重要である。これまで木材からの揮発成分の捕集には主にヘッドスペース法が用いられてきた（M.Risholm1998、大平 2000）。ヘッドスペース法は材料から出てくる成分を分析するには適する

が、換気された室内における化学物質の室内濃度を予測することはできない。換気下の室内濃度を予測できる方法として 2003 年 3 月に小形チャンバー法（JIS A1901）が規格化されたが、木材素材から放散される VOC について小形チャンバー法で測定された例はまだ少ない（森（2001）、樋田（2002）、住木センター報告書（2002）、松田ら（2003））。

そこで、本研究ではできるだけ多くの樹種を用いて木材自身から放散される VOC について小形チャンバー法による測定を行った。そして、VOC 放散量に及ぼす樹種、測定時間、試料表面切削の影響について検討した。

実験

試験材料

本研究で供試した木材試料はいずれも国内で伐採あるいは輸入された原木を製材、乾燥を経て日本国内に流通している木材素材であるが、試料の入手先および入手時期の違いから、集成材用ラミナ素材 6 種（グループ A）と国産材素材 11 種（グループ B）とに分けられた。樹種の詳細を Table1 に示す。

グループ A の試料は、国内の集成材製造会社数社から提供を受けた集成材用のラミナで、国産材としてスギ、カラマツの 2 種と、外国産材としてベイマツ、ダフリカカラマツ、オウシュウアカマツ、スプールの 4 種、計 6 樹種を用いた。原産地はベイマツが北米、ダフリカカラマツはロシア、オウシュウアカマツとスプールの 4 種はヨーロッパであり、いずれも心材部と辺材部を含んでいた。試料入手後速やかに試料サイズが長さ 900 ~ 1100mm、幅 90 ~ 110mm、厚さ約 30 mm とし、これから木口面を除いた表面積が全て 216 cm^2 となるよう調製した。化学物質放散量の測定直前に表面と側面をプレーナーで約 0.5 mm 切削した。集成材ラミナ試験片 2 個の木口面を Fig. 1 のような治具を用いてテフロンシートでシールし、総放散面面積が約 432 cm^2 として小形チャンバー内に設置した。

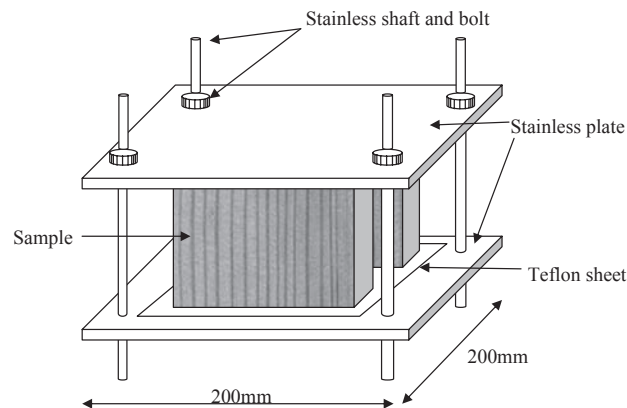


Fig.1 集成材ラミナ測定用治具
Sample folder of lamina for small chamber method

Table 1. 供試木材試料の樹種
Spices of wood samples used in the study

| Group | Japanese name | Wood name | Scientific name | Sample Origin | Density (g/cm ³) | Moisture Content (%) |
|---------------|---------------|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------|----------------------|
| A (集成材ラミナ) | スギ | Sugi | <i>Cryptomeria japonica</i> | Japan | 0.35 | 10.0 |
| | カラマツ | Karamatsu | <i>Larix kaempferi</i> | Japan | 0.50 | 8.6 |
| | ベイマツ | Douglas-fir | <i>Pseudotsuga menziesii</i> | N.America | 0.42 | 8.1 |
| | ダフリカカラマツ | Larch | <i>Larix gmelinii</i> | Russia | 0.57 | 9.0 |
| | オウシュウアカマツ | European Pine | <i>Pinus sylvestris</i> | Europe | 0.46 | 10.5 |
| | スプルー | Spruce | <i>Picea abies</i> | Europe | 0.48 | 11.5 |
| B (国産素材) | スギ | Sugi | <i>Cryptomeria japonica</i> | Japan | 0.37 | 15.9 |
| | ヒノキ | Hinoki | <i>Chamaecyparis obtusa</i> | Japan | 0.48 | 13.3 |
| | アカマツ | Akamatsu | <i>Pinus densiflora</i> | Japan | 0.71 | 11.1 |
| | カラマツ | Karamatsu | <i>Larix kaempferi</i> | Japan | 0.70 | 12.3 |
| | エゾマツ | Ezomatsu | <i>Picea jezonensis</i> | Japan | 0.44 | 13.3 |
| | トドマツ | Todomatsu | <i>Abies sachalinensis</i> | Japan | 0.46 | 14.1 |
| | ヒバ | Hiba | <i>Thujopsis dolabrata</i> | Japan | 0.48 | 11.5 |
| | ナラ | Nara | <i>Quercus crispula</i> | Japan | 0.70 | 11.9 |
| | ブナ | Buna | <i>Fagus crenata</i> | Japan | 0.62 | 11.1 |
| | ケヤキ | Keyaki | <i>Betula maximowicziana</i> | Japan | 0.83 | 11.8 |
| | カバ | Kaba | <i>Zelkova serrata</i> | Japan | 0.74 | 11.3 |

グループ B の試料は、全国木材組合連合会から提供を受けた国産材の辺材部試験片（幅 50mm 長さ 150mm 厚さ 4.5mm、プレーナー仕上げ、樹種ごとにポリエチレン袋包装）で、樹種は針葉樹材としてスギ、ヒノキ、アカマツ、エゾマツ、トドマツ、ヒバの 7 種、広葉樹材としてナラ、ブナ、ケヤキ、カバの 4 種計 11 樹種を用いた。材表面の露出時間の影響をみるため、各樹種においてさらに 2 つのグループに分けられた。試料入手後約 2 年間 20℃ の恒温室内でポリエチレン袋中に保管したものを開封し、そのまま使用したものをグループ B-1 とした。また、試料の表面と側面を約 0.5 mm プレーナーがけし、新たな切削面を露出させた直後に使用したものをグループ B-2 とした。小形チャンバー試験には試験片 3 個（全ての面を露出させ木口のシールはしていない。総放散面積は約 504 cm²）を用いた。

放散化学物質の採取と分析

JIS A1901 の小形チャンバー法に従い、20 L 容ステンレス製チャンバーの設定温度を 28℃、相対湿度 50%、換気回数 1 時間当たり 0.5 回とした。空チャンバーで 1 日経過した後にブランクのサンプリングを行い、その後試料を試料負荷率 2.16 m²/m³（グループ A）および

2.52 m²/m³（グループ B）として設置し、1 日経過後、3 日後、7 日後にそれぞれチャンバー内空気のサンプリングを行った。集成材用ラミナ試料およびプレーナー加工後の試料（B-2）については、7 日後の測定の後、試料を一旦チャンバーから取り出し、常時換気のある室内（約 20℃）に試料の材表面が接触しないように設置し、最初に試料をチャンバーに設置してから 29 日後、89 日後に試料をチャンバー内に戻してそれぞれ、30 日後、90 日後（90 日後はラミナのみ）のサンプリングを行った。

アルデヒド類の捕集には 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シリカゲルカートリッジ LpDNPH S10L、充填量 DNPH1mg (SUPELCO 製) を用い、チャンバー内の空気を 5 L 採取した。試料採取の終わったカートリッジに注射筒 (5 ml) を装着し、この注射筒にアセトニトリル約 4 ml を入れて自然滴下によりヒドラゾンを生ずる。溶出液を 5 ml 容のメスフラスコで受け、アセトニトリルを加え全量を 5 ml とした。この溶液中のアルデヒド類の分析には高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。分析条件の詳細を Table 2 に示す。未使用の DNPH カートリッジについて上述と同様にアセトニトリルで溶出した溶液を

Table 2 高速液体クロマトグラフ分析条件
Analysis condition of HPLC

| | |
|------------------|---|
| Apparatus | Shimadzu LC-10Avp System |
| Column | STR-ODSII (150mm × 4.6mm φ) × 2 (Shinwa Chemical Industries, Ltd.) |
| Mobile phase | Acetonitrile/Distilled water Gradient: 40:60 (0-5min), 100:0(5-30min) |
| Flow rate | 1.0ml/min |
| Injection volume | 20μL |
| Oven temperature | 40℃ |
| Detector | UV 360nm |

HPLC で分析し、トラベルブランク値を求めた。定量用の標準試薬として、13 成分のアルデヒド類を含む、California Air Resources Board(CARB)1004 DNPH Mix2 (SUPELCO) を用いた。この標準溶液をアセトニトリルで 50、100、250 倍に希釈した溶液によって導入量とピーク面積との関係式を作製し検量線とした。検出されたピークの保持時間の一致と検量線により各成分の定量を行った。

VOC の捕集には TENAX-TA (SUPELCO) を使い、チャンバー内の空気を 3.2 L 採取した。分析は加熱脱着装置 Turbo Matrix ATD (PerkinElmer) とガスクロマトグラフィー/質量スペクトル (GC/MS) により分析した。分析条件の詳細を Table 3 に示す。標準試薬には 52 成分の化合物が含まれる室内大気分析用標準試薬 (SUPELCO) を用いた。定量は検出された各測定対象物質の定量用質量数とピーク面積を求め、そのピーク面積の比から、あらかじめ作成した検量線を用いて行われた。その他の成分の同定は GC/MS に付属のライブラリを用いたシミュラリティ検索により行った。

各 VOC の気中濃度 $C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ および放散速度 EF : Emission Factor ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) は次式により算出した。

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (As(\mu\text{g}) - A(\mu\text{g})) / V(\text{m}^3)$$

$$EF(\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}) = C \times Q(\text{m}^3/\text{h}) / S(\text{m}^2)$$

C : 試料空気中の VOC 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

As : 検量線より求めた試料中の VOC 質量 (μg)

A : 検量線より求めたトラベルブランクの VOC の質量 (μg)

V : ガスメータで測定した試料空気の採取量 (m^3)

EF : 材料の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)

Q : 換気量 (m^3/h)

S : 材料表面積 (m^2)

また TVOC は、トータルイオンクロマトグラム (TIC) 上のヘキサンから n-ヘキサデカンまでのピーク面積の合計をトルエンの検量線を用いて換算した放散速度の値とした。

結果と考察

ホルムアルデヒドの放散挙動

集成材用ラミナ 6 種についてホルムアルデヒドの放散速度を Fig. 2 に示す。1 日後ではベイマツの放散量が約 $30 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と大きかったが、3 日後には半減し、30 日後には $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に減少した。国産のスギ、カラマツに比べて外国産材はどれも初期の放散が大きい傾向にあったが、すべての樹種で 1 か月後には $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下となり、3 か月後でもほぼ同じ放散速度が測定された。

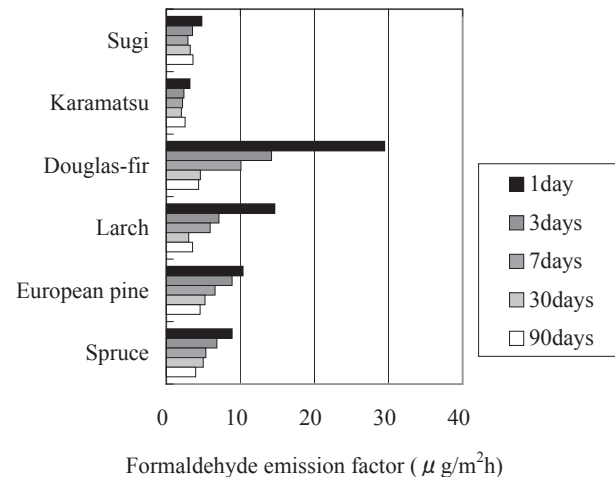


Fig.2 集成材用ラミナからのホルムアルデヒド放散挙動
Formaldehyde emission factor of lamina for glued-laminated timber

次にプレーナー加工した国産材 11 種 (A-2 グループ) のホルムアルデヒドの 1 日後から 7 日後までの放散速度を Fig. 3 に示す。本実験に用いた樹種の中ではヒノキのホルムアルデヒドが最も多かったが、それでも放散速度は約 $7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であり、7 日後には約 $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に減少した。それ以外の樹種は全て放散速度 $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下であった。特に広葉樹材の 4 種は針葉樹材よりも放散量が小さかった。アルデヒド類捕集用の DNPH カートリッジにもともと含まれるアルデヒド類の値をトラベルブランクとし、同一ロット内の 5 個のトラベルブランクの標

Table 3 加熱脱着装置およびガスクロマトグラフ-質量分析計の分析条件
Analysis condition of thermal desorption system and GC/MS system

| Thermal desorption system | |
|-----------------------------------|--|
| Apparatus | Perkin Elmer TurboMatrix ATD |
| Desorption temp.(time) | 270°C (10min.) |
| Cold trap desorption temp. (time) | -20°C → 300°C (42min) |
| Cold trap heating rate | 40°C /sec |
| Cold trap sorbent | Tenax TA |
| GC/MS system | |
| Apparatus | SHIMADZU GC-2010 + GCMS-QP2010 |
| Column | J&W DB-624 0.32 φ × 60m film t. 1.8μm |
| Oven temp. | 40°C (4min) ~ (7°C /min) ~ 100°C ~ (10°C /min) ~ 240°C (10min) |
| Measuring mode | SCAN method |

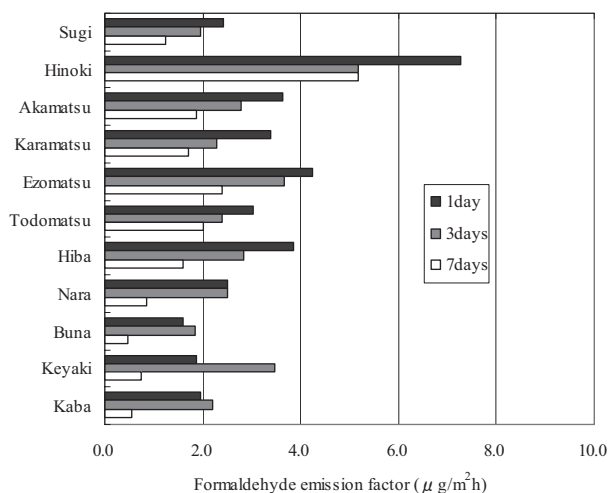


Fig.3 国産材素材（プレーナー加工）から放散されるホルムアルデヒド
Formaldehyde emission factor of domestic solid wood after surface planer treatment

準偏差を 10 倍することにより算出されたホルムアルデヒドの定量下限値は、本試験条件での放散速度換算で約 $2 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ であり、7 日後にはヒノキとエゾマツを除いてほとんどの樹種で定量下限値以下となった。

アセトアルデヒドの放散挙動

集成材用ラミナ素材（A グループ）から放散するアセトアルデヒドの放散速度を Fig.4 に示す。最もアセトアルデヒドの放散が大きかったのはベイマツとオウシュウアカマツで、1 日後の放散速度はどちらも約 $80 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ であり、次いでスプルース、ダフリカカラマツの順であった。一方、国産のスギおよびカラマツラミナからの放散は 1 日後でも $5 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ 以下と低かった。どの樹種の場合もアセトアルデヒドの放散速度は 7 日後までに急激に減衰し、30 日後にはほとんどの樹種で $5 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ 以下となり、90 日後には全ての樹種で定量下限値の $2.7 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ 以下の値となった。外国産樹種からだけ初期にア

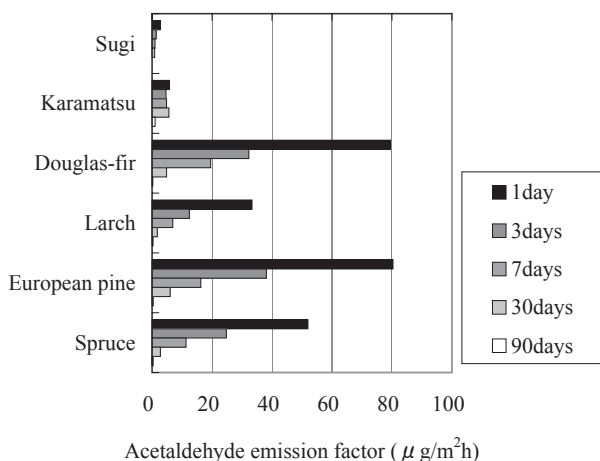


Fig.4 集成材用ラミナからのアセトアルデヒド放散挙動
Acetaldehyde emission factor of lamina for glued-laminated timber

セトアルデヒドの放散が多かった理由については、今のところ明確でない。乾燥などの熱処理によってエタノールやアセトアルデヒドの放散が増大することが報告されており（A. G. McDonald ら 2002）、何らかの熱履歴を経て生成されたアセトアルデヒドが材内に吸着された可能性も考えられる。また外国産材の場合、長期間の輸送による密閉空間での堆積の影響の可能性も考えられる。

次に、プレーナー加工をした国産材素材である B-2 グループについて、アセトアルデヒドの 1 日後から 7 日後までの放散速度を Fig. 5 に示す。何れの樹種でも 1 日後の放散速度が $2 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ を下回り、7 日後にはすべての樹種で $1 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ を下回った。ホルムアルデヒドと同様に求めたアセトアルデヒドの定量下限値は約 $3 \mu\text{g} / \text{m}^2 \text{h}$ であったことから、本研究で使用した国産木材素材からのアセトアルデヒドの放散量はどれも定量下限値以下の低レベルにあることがわかった。

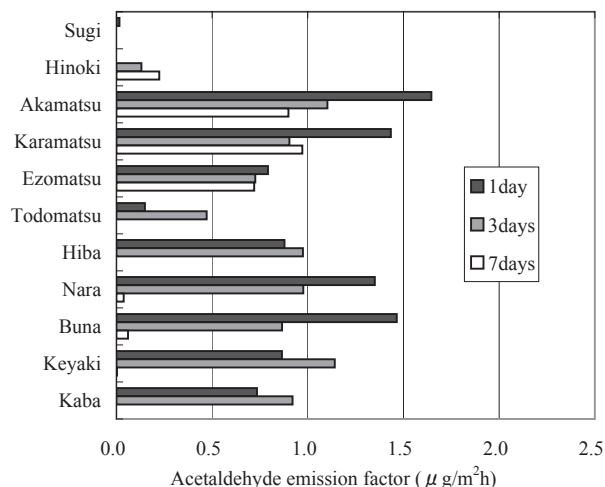


Fig.5 国産材素材（プレーナー加工）から放散されるアセトアルデヒド
Acetaldehyde emission factor of domestic solid wood after surface planer treatment

その他のアルデヒド類の放散挙動

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド以外で DNPH カートリッジに補足されたアルデヒド・ケトン類の放散速度（ラミナおよびプレーナー加工素材 B-2 の 7 日後の値）を Table 4、5 にそれぞれ示す。定量した 13 の化合物のうち、ブチルアルデヒド、m-トルアルデヒド（3-メチルベンズアルデヒド）、クロトンアルデヒド（2-ブテナール）はいずれの樹種からも検出されなかった。また、オウシュウアカマツとスプルースラミナでプロピオンアルデヒド、バレルアルデヒド（ペンタナール）、ヘキサナール、アセトンの放散が認められたが、それ以外の樹種では極めて小さかった。国産材ではアカマツからベンズアルデヒドとアセトンが多く検出された。しかし、ベンズアルデヒドについては今回使用したカートリッジブランクの汚染が大きくまたロット内偏差も大き

Table 4 集成材用ラミナからのアルデヒド・ケトン類放散 (チャンバー法 30 日後の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$))
Aldehydes and Ketones emission from lamina (Emission factor ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) at 30 days after test started)

| Group | Compound | Sugi | Karamatsu | Douglas-fir | Larch | European Pine | Spruce |
|-----------|-------------------|----------------|-----------|-------------|-------|---------------|--------|
| Aldehydes | Propionaldehyde | 5 | 10 | 1 | 4 | 4 | 4 |
| | Butyraldehyde | - ^a | - | - | - | - | - |
| | Valeraldehyde | - | - | - | - | 15 | - |
| | Hexanal | 1 | 2 | - | - | 58 | 27 |
| | Benzaldehyde | - | - | - | - | - | - |
| | m-Tolualdehyde | - | - | - | - | - | - |
| | Acrolein | - | - | - | - | - | - |
| | Methacrolein | - | - | - | - | - | - |
| | Crotonaldehyde | - | - | - | - | - | - |
| Ketones | Acetone | <1 | 2 | 2 | 1 | 18 | 3 |
| | Methylethylketone | - | - | 5 | 5 | 10 | 5 |

^a: - =not detected in any of the samples

Table 5 木材素材からのアルデヒド・ケトン類放散 (チャンバー法 7 日後の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$))
Aldehydes and Ketones emission from solid wood (Emission factor ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) at 7 days after test started)

| Group | Compound | Sugi | Hinoki | Akamaatsu | Karamatsu | Ezomatsu | Todomatsu | Hiba | Nara | Buna | Keyaki | Kaba |
|-----------|-------------------|----------------|--------|-----------|-----------|----------|-----------|------|------|------|--------|------|
| Aldehydes | Propionaldehyde | 1 | 5 | 3 | 8 | 8 | - | - | - | - | - | - |
| | Butyraldehyde | - ^a | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Valeraldehyde | - | - | - | <1 | - | - | <1 | <1 | 1 | <1 | 1 |
| | Hexanal | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Benzaldehyde | 3 | 35 | 36 | - | <1 | - | 2 | 1 | 4 | - | - |
| | m-Tolualdehyde | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Acrolein | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Methacrolein | - | - | - | - | <1 | - | - | - | - | - | - |
| | Crotonaldehyde | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ketones | Acetone | <1 | 2 | 21 | 2 | 3 | 1 | - | - | - | - | - |
| | Methylethylketone | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | <1 | - | - | <1 | <1 |

^a: - =not detected in any of the samples

かったため、定量下限値が放散速度換算で $153 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となり、定量値の信頼性に問題があった。オウシュウアカマツやスプリースのアルデヒド類放散が特に多かった原因については、アセトアルデヒドの場合と同様の理由も考えられるが、今のところ不明である。これらのアルデヒド類もアセトアルデヒド同様 7 日後までには急激に減少し、30 日後にはいずれも定量下限値付近の値となることが確認された。

TVOC の放散挙動

プレーナー加工後の素材 (B-2) からの TVOC の 7 日後までの放散速度を Fig. 6 に示す。最も放散速度が大きかったのがアカマツとヒバで 1 日後の値は $4500 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であった。しかし、7 日後には両者とも 1 日後の値の 3 分の 1 ($1500 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) 以下になった。広葉樹材 4 種とカラマツ、エゾマツ、トドマツの 3 種は 1 日後から TVOC は $300 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下であり、7 日後まで暫時減少した。TVOC に関してはいずれも 1 日後の値が突

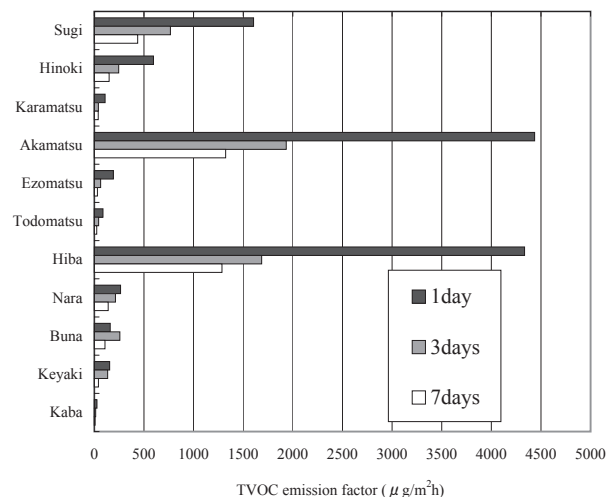


Fig.6 プレーナー加工後の素材 TVOC 放散速度の経時変化 (トルエン換算値)
Time course of TVOC emission from solid wood after planer processing (Toluene converting calculation)

出する傾向にあり、放散速度の減衰に及ぼす経過時間の影響がホルムアルデヒドよりも大きいと考えられる。室内空気の暫定目標値の $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と小形チャンバーの値では試料負荷率や換気条件などが異なるため直接比較することは困難だが、本試験による TVOC の減少挙動をみる限り、新しい表面を露出させても換気条件さえ確保されれば（本試験条件は 0.5 回）、一週間程度で放散速度が急激に低下するといえる。

VOC の種類と放散挙動

厚生労働省が TVOC の暫定目標値を策定する際に提案した、室内空気汚染必須 VOC（厚生省生活衛生局 2000）に挙げられたもののうち、今回の測定で検出された物質について集成材用ラミナおよび木材素材 B-2 の 7 日後の放散速度を Table 6、7 にそれぞれ示す。すべての樹種で検出されなかった化合物については省略した。室内空気指針値も出されているトルエン、キシレン、ス

Table 6 集成材用ラミナからの VOC 放散 (チャンバー法 7 日後の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$))
VOC emissions from solid wood and lamina (Emission factor ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) at 7 days after test started)

| Group | Compound | Sugi | Karamatsu | Douglas-fir | Larch | European Pine | Spruce |
|-------------------------|-------------------|----------------|-----------|-------------|-------|---------------|--------|
| Aromatic carbohyderates | Benzene | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Toluene | 1 | <1 | <1 | <1 | 2 | <1 |
| | Ethylbenzene | - ^a | - | - | - | <1 | <1 |
| | Xylene | - | - | - | - | <1 | <1 |
| | Stylene | <1 | - | - | - | <1 | <1 |
| Terpenes | α -Pinene | <1 | 11 | 9 | 5 | 38 | 30 |
| | β -Pinene | - | 3 | <1 | 1 | 1 | 2 |
| | Limonene | <1 | 1 | <1 | <1 | 4 | 24 |
| Aldehydes/ Ketones | Acetone | <1 | <1 | 1 | <1 | 13 | 10 |
| | Methylethylketone | <1 | - | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Nonanal | <1 | - | - | - | 3 | - |
| Alcohols | Ethanol | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | 2-Propanol | <1 | - | - | - | <1 | <1 |
| | 1-Propanol | - | - | - | - | <1 | <1 |
| | 1-Butanol | <1 | - | <1 | <1 | 3 | <1 |
| TVOC ^b | | 117 | 20 | 63 | 72 | 346 | 183 |

^a: - =not detected in any of the samples

^b: TVOC=sum of compounds quantified as Toluene based on thir total-ion-current areas from Hexan to n-Hexadecane.

Table 7 木材素材からの VOC 放散 (チャンバー法 7 日後の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$))
VOC emissions from solid wood and lamina (Emission factor ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) at 7 days after test started)

| Group | Compound | Sugi | Hinoki | Aka-matsu | Karamatsu | Ezo-matsu | Todo-matsu | Hiba | Nara | Buna | Keyaki | Kaba |
|-------------------------|-------------------|----------------|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------|------|------|--------|------|
| Aromatic carbohyderates | Benzene | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Toluene | <1 | 2 | 2 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Ethylbenzene | <1 | <1 | <1 | <1 | - | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Xylene | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Stylene | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | - | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Terpenes | α -Pinene | <1 | 47 | - | 2 | <1 | - | <1 | <1 | <1 | - | <1 |
| | β -Pinene | - ^a | <1 | 39 | <1 | - | <1 | - | - | - | - | - |
| | Limonene | <1 | 2 | 75 | <1 | - | - | <1 | <1 | <1 | - | <1 |
| Aldehydes/ Ketones | Acetone | <1 | <1 | 6 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2 | <1 | <1 |
| | Methylethylketone | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | - | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Nonanal | - | - | - | - | - | <1 | <1 | - | - | - | <1 |
| Alcohols | Ethanol | - | - | - | - | - | - | - | 1 | - | - | - |
| | 2-Propanol | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | - | <1 | <1 |
| | 1-Propanol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 1-Butanol | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2 | - | <1 |
| TVOC ^b | | 437 | 149 | 40 | 1323 | 31 | 24 | 1286 | 140 | 107 | 42 | 8 |

^a: - =not detected in any of the samples

^b: TVOC=sum of compounds quantified as Toluene based on thir total-ion-current areas from Hexane to n-Hexadecane.

チレンについてはほとんどの樹種でごくわずかだが検出された。しかし、木材に含まれる天然成分であるとは考えにくく (M. Risholm 1998、大平 2000)、何らかの原因で試料に吸着したか、あるいは測定中に汚染した可能性が高い。広葉樹を除いてテルペン類は最も多く検出された化合物であり、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンがベイマツ、オウシュウアカマツ、スプルス、ヒノキ、アカマツ、カラマツなどの針葉樹材で特に多かった。これは他の文献とも一致する (住宅・木材技術センター (2002))。アセトンについてはどの樹種からも検出されたが、原因は不明であり、樹種により明確な差があるのは、更なる実験データの蓄積が必要である。

次に、定量できなかった化合物も含めてガスクロマトグラム上の全ピーク面積に占める各化合物の割合が多いものについてリストアップしたものを Table 8 に示す。樹種ごとに特徴のある化合物を放散していることがわかる。特に顕著であったのは広葉樹からの酢酸の放散である。この値は絶対量ではないため明確なことは言いえないが、これらの樹種ではピーク面積全体の 60~90% 近くまでを酢酸が占めていた。また、カラマツ、エゾマツ、トドマツ、ベイマツ、ダフリカカラマツなどの針葉樹も、酢酸の放散が多い傾向にある。特にカラマツとベイマツでは 50% 以上となった。広葉樹材の場合、一般にヘミセルロースのアセチル基が針葉樹材のそれより多いことから酢酸が遊離しやすいことが指摘されている (Risholm-Sundman ら 1998)。またラジアタパインについて、乾燥などの加熱処理によっても酢酸やギ酸が生成することが報告されている (A. G. McDonald ら 2002)。今回使用した木材はいずれも乾燥した材であることから、酢酸が材内に蓄積していたとも考えられるが、一方でスギ、アカマツ、ヒバのようにほとんど酢酸が検出されない樹種もあり、樹種による違いがあるのかもしれない。

その他、前述したように針葉樹材のヒノキ、アカマツ、カラマツ、ベイマツ、ダフリカカラマツ、オウシュウアカマツ、スプルスで α -ピネン、 β -ピネン、3-カレン、リモネンといった代表的なモノテルペンの放散が多かった。

ヒバでは特徴的にツヨブセンの放散が最も多く、TVOC のほとんどを占めた。またスギでは δ -カジネンが最も多く、ついでカラメネン、 α -ムウロレンなどのセスキテルペンが特徴的に検出された。エゾマツ、トドマツではセドレンや α -カジノールといったジテルペンの放散が多かった。全く異なる経路で入手したグループ A と B のスギ材と国産カラマツ材について、全く同じとはいえないが放散 VOC の種類とその相対量は、それぞれよく類似しており、定性的には樹種を特徴付けることができる。Risholm-Sundman ら (1998) は、ヘッドスペース法と FLEC 法 (材料表面に円盤状のフタをかぶせて空気を採取する方法、欧州規格 prEN13419-2 (Nov

2002)) による測定を行っているが、このうち FLEC 法によって測定された同じ樹種のスプルスやパイン、ナラやカバからの VOC の種類と量は、今回の小形チャンバーの結果とよく類似している。

木材表面のプレーナー加工の影響

木材を丸鋸で切断したりプレーナーで表面切削したりすることにより新しい面を露出させた直後には、揮発性成分が多く放散されることは容易に予想される。そこで今回、切削後約 2 年間経過した試料と、それをプレーナー加工した直後の試料について国産材 11 種を用いて放散量を測定し、放散 VOC におよぼすプレーナー加工の影響を調べた。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよび TVOC のチャンバー法 1 日後の放散速度の値をそれぞれ、Fig. 7、Fig. 8 および Fig. 9 に示す。

ホルムアルデヒドの場合 (Fig. 7)、スギ、ヒノキ、ヒバおよび広葉樹の 4 種については、プレーナー加工をした直後の方が放散速度は大きく、特に広葉樹では顕著で

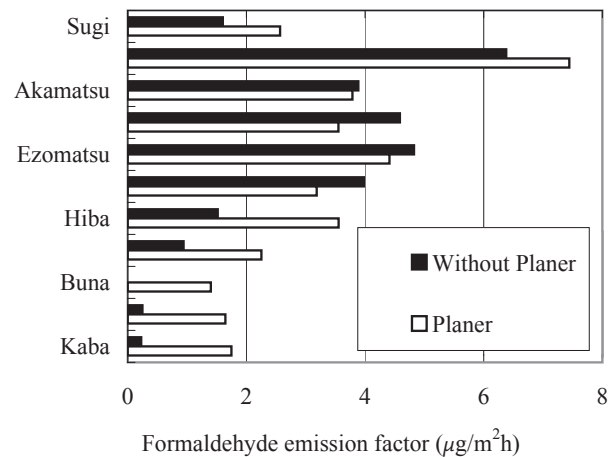


Fig.7 ホルムアルデヒド放散量におよぼすプレーナー処理の影響 (小形チャンバー 1 日後)
Effect of surface planer cut on the emission of formaldehyde (1st day after placed in the chamber)

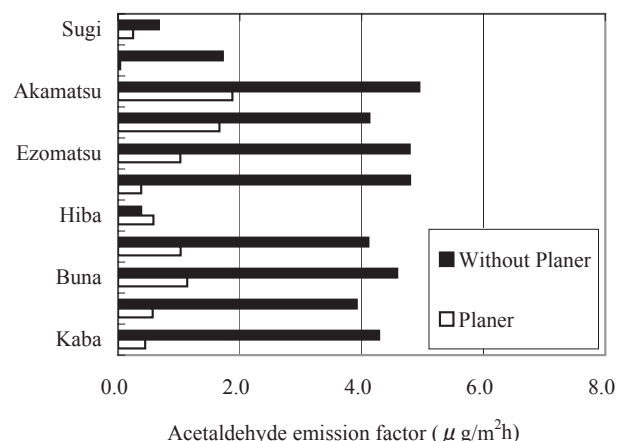


Fig.8 アセトアルデヒド放散量におよぼすプレーナー加工の影響 (小形チャンバー 1 日後)
Effect of planing on the emission of acetaldehyde (1st day after placed in the chamber)

Table 8 集成材ラミナおよび木材素材からの主な VOC の種類と相対量 (チャンバー法 1 日後のトータルイオンクロマトグラム上の全ピーク面積に占める各化合物の%)
 Predominant compounds and relative amount of VOC from solid wood and lamina (Peak area ratio (%) to total peak area on the total ion chromatograph of 1day after sample setting)

| Compound | A: Lamina | | | | | | | B-2: Domestic solid wood (Planer treatment) | | | | | | | Key-aki | |
|----------------------|-----------|------------|--------------|-------|----------------|--------|------|---|-----------|------------|-----------|------------|------|------|---------|------|
| | Sugi | Kara-matsu | Doug-las-fir | Larch | Euro-pean pine | Spruce | Sugi | Hinoki | Aka-matsu | Kara-matsu | Ezo-matsu | Todo-matsu | Hiba | Nara | | Buna |
| Acetone | - | - | 1 | - | 4 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 | - |
| Methyl acetate | - | <1 | 7 | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <1 | - | - |
| Acetic acid | 6 | 36 | 64 | 53 | - | 6 | - | 5 | - | 62 | 15 | 5 | - | 97 | 56 | 70 |
| 1-Methoxy-2-propanol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 24 | - |
| Pentanal | - | - | - | - | 5 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1-Pentanol | - | - | - | - | 5 | 3 | - | - | - | <1 | - | - | - | - | - | - |
| Hexanal | - | - | - | 1 | 13 | 32 | - | - | - | 1 | - | - | - | <1 | - | - |
| Furfural | - | 8 | 7 | 11 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <1 | - | 1 |
| α -Pinene | - | 28 | 16 | 22 | 20 | 22 | - | 36 | 17 | 17 | - | - | - | - | - | - |
| β -Myrcene | - | - | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - | - | - |
| β -Pinene | - | 8 | <1 | 3 | - | 1 | - | - | 3 | 4 | - | - | - | - | - | - |
| δ -Carene | - | 14 | - | 2 | 45 | 3 | - | - | - | 9 | - | - | - | - | - | - |
| Limonene | - | 2 | 1 | 3 | 2 | 17 | - | - | 9 | - | - | - | - | - | - | - |
| p-Cymene | - | - | - | - | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | - | 16 | - | - | - | - | - | - | - |
| Terpinolene | - | - | <1 | - | - | - | - | - | 3 | - | - | - | - | - | - | - |
| α -Terpineol | - | - | - | - | - | 1 | - | - | 7 | - | - | - | - | - | - | - |
| α -Cubebene | - | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - |
| β -Cubebene | - | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - |
| Longifolene | - | - | - | - | - | - | - | - | 32 | - | - | - | - | - | - | - |
| Thujopsene | 7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 63 | <1 | 2 | <1 |
| α -Muuroolene | 17 | - | - | - | - | - | 15 | 5 | - | - | 8 | 6 | - | <1 | 1 | <1 |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3 | - | - | - | - | - | - |
| δ -Cadinene | 30 | - | - | - | - | - | 40 | 3 | - | - | 18 | 25 | 3 | <1 | 6 | <1 |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7 | - | - | - |
| Cuparene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 15 | - | - | - |
| Calamenene | 16 | - | - | - | - | - | 18 | - | - | - | 23 | 15 | - | - | - | <1 |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 13 | 23 | - | - | - | - |
| Cedrol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3 | - | - | - |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | 8 | - | - | 4 | 11 | - | - | - | - |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | 13 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Unknown | - | - | - | - | - | - | - | 13 | - | - | - | - | - | - | - | - |

^a: - =not detected in any of the samples

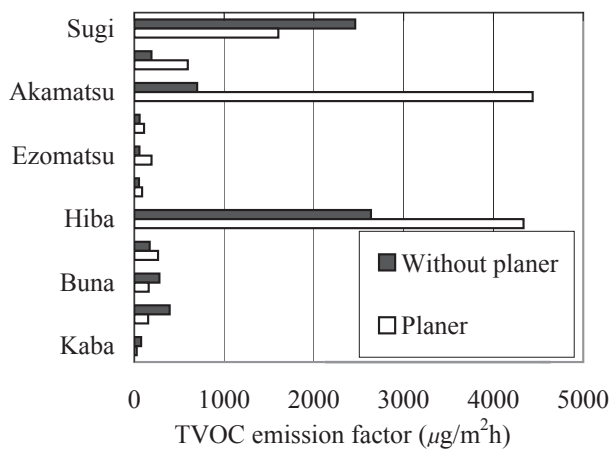


Fig.9 素材からの TVOC 放散に及ぼす表面プレーナー加工の影響
The effect of planing on TVOC emission from solid wood (emission factor of 1st day)

あった。しかし、アカマツ、カラマツ、エゾマツ、トドマツでは逆にプレーナー加工をした方が放散速度は小さくなった。

またアセトアルデヒドの場合 (Fig. 8)、ヒバを除く全樹種でプレーナー加工をした方がしない方より放散速度が約3分の1以下に小さくなった。この結果より、プレーナー加工によってアセトアルデヒドの放散が減少することは明らかであるが、この理由については今のところ不明である。

TVOC について (Fig.9) は、スギとブナ、ケヤキ、カバの4樹種でプレーナー加工をした方が放散速度は小さくなり、それ以外は全てプレーナー加工をした方が放散速度は大きくなった。特にアカマツとヒバにおいて顕著であり、プレーナー加工後の放散速度は $4000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ を超えた。定量できた VOC の中でプレーナー加工後に特に増大したのは α -ピネン、 β -ピネン、リモネンの3物質であった。

結論

小形チャンバー法により、集成材用ラミナおよび2年間保管された国産木材素材から放散される VOC を測定した結果、全試料でホルムアルデヒドの初期放散速度は $5 \sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度検出されるものの、1週間後には $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下の値 (定量下限値の約2倍) に減少した。またアセトアルデヒドは集成材用ラミナのベイマツとオウシュウアカマツで初期放散速度が $50 \sim 80 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ とやや高い値を示した。しかし、約1か月後には $3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下と定量限界以下に減少した。TVOC についても初期に放散量が多い樹種もあるが、時間とともに速やかに減少することがわかった。本研究で用いた木材素材から放散される VOC の種類と量は樹種に著しく依存した。表面プレーナー加工の影響を調べた結果、ホルムアルデヒドと TVOC については、一部の樹種を除き新し

い表面を露出させて測定した方が、未処理の場合より放散量が大きかった。逆にアセトアルデヒドはヒバを除いてプレーナー加工をした方が放散量は小さく一定の傾向は見られなかった。

謝辞

本研究を行うにあたり木材試料をご提供いただいた社団法人全国木材組合連合会及び財団法人日本合板検査会に感謝の意を表す。

なお本研究は平成14-16年度森林総合研究所運営交付金プロジェクト「木質建材から放散される揮発性有機化合物の評価と快適性増進効果の解明」、および平成14-16年度先端技術を活用した農林水産省高度化事業「シックハウス対策としての特定の木質建材に関する化学物質の放散特性の解明」の研究費によって行われた。

引用文献

- 出雲正矩 (1998) VOC の国際的な規制の動向と欧米の VOC 抑制技術と市場の動向、VOC 対策～発生源対策から法規制まで～、(株)エヌ・ティー・エス、151-186.
- 国土交通省 (2003) 改正建築基準法に基づくシックハウス対策について、<http://www.mlit.go.jp/jutakuken-tiku/build/sick.html>.
- Marutzky, V.R. and Roffael, E. (1977) On the formaldehyde liberation by drying of wood chips I. Model experiments, *Holzforschung*, 31, 8-12. (In Germany)
- 井上明生・林良興 (1995) 割箸からのホルムアルデヒドとその安全性、*木材工業*、50、79-82.
- Meyer, B. and Boehme, C. (1997) Formaldehyde emission from solid wood, *Forest Products Journal*, 47, 45-48.
- 井上明生・塔村真一郎 (1998) 低ホルムアルデヒド合板の開発と安全性の評価、*森林総合研究所平成10年度研究成果選集*、20-21.
- Schafer, M., Roffael, E. (2000) On the formaldehyde release of wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58, 259-264.
- (社)日本農林規格協会 (2002) 平成13年度新分野 JAS 規格制定調査委託事業報告書—ホルムアルデヒド放散量基準等の検討について—.
- 厚生労働省医薬局 (2002) シックハウス問題に関する検討会中間報告書その4—第8回及び第9回のまとめ、<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>.
- 国土交通省 (2004) 平成15年度室内空気中の化学物質濃度の実態調査の結果について、http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha04/07/070728_.html.
- 松岡統ら (2003) 第7回木質構造研究会技術発表会技術報告集、94-109.
- 八木繁和・松田俊一・寺村明憲・吉田彌明 (2004) 新築

- 木造住宅のアセトアルデヒド気中濃度の現状、木材学会誌、50、83-90.
- (財)日本住宅・木材技術センター(2002)小形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、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)。
- 福田淳(2004)アセトアルデヒド室内濃度指針値と木材・木質材料(1)および(2)、木材工業、59、206-21、246-248.
- 厚生省生活衛生局(2000)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一第4回~第5回のまとめ1-4、http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1212/h1222-1_13.html
- M.Risholm-Sundman, M.Lundgren, E.Vesin, P.Herder, (1998) Emission of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood, *Hold als Roh-und Werkstoff*, 56, 125-129.
- 大平辰朗(2000)木質系材料由来の揮発性有機化合物(VOC)、木材工業、55、444-450.
- 森俊之ら(2001)小形チャンバー(ADPAC)による木材由来のVOCs放散測定、日本建築学会大会学術講演梗概集(関東)、837-838.
- 樋田淳平ら(2002)小型チャンバーを用いた木材由来のVOCs測定日本建築学会大会学術講演梗概集(北陸)、853-854.
- 松田俊一ら各種木質材料からのアルデヒド類、VOC放散量、木材工業、59、67-72.
- A.G.McDonald, P.H.Dare, J.S.Gifford, D.Steward, S.Riley (2002) Assessment of air emissions from industrial kiln drying of *Pinus radiata* wood, *Hold als Roh-und Werkstoff*, 60, 181-190.