

[ノート]

壁装材からのアルデヒド類および揮発性有機化合物の放散量測定

青木 幸生*

Measurement of Aldehydes and Volatile Organic Compounds (VOCs)
Emitted from Wall Covering Materials

Yukio AOKI*

*Consumer Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and
Consumer Sciences, 4-2, Minatojima Nakamachi, Chuo-ku, Kobe 650-0046, Japan*

The purpose of this research is to investigate the influence of emitted chemical compounds from wall covering materials to indoor air quality. Thus we analyzed chemical compounds emitted from seven kinds of adhesive-backed wallpaper by a small chamber method. Concentration increment effect of emitted chemical compounds by wallpapering in the room were calculated by similar method to Denmark model, with a six-mat room of 24m³ and air exchange rate of 0.5/h.

Samples employing polyvinyl chloride resin surface layer and starch adhesives showed higher TVOC emission rate than others after 1day. But, differences of TVOC emission rate based on wallpaper materials were smaller as the time proceeds, and TVOC emission rate of all samples was under 250µg/(m²·h) after 7days. Impact to TVOC provisional target value of 400µg/m³ would be 21.46%~1239% after 1day, 4.90%~176.9% after 7days, respectively.

Alkanes such as decane showed higher emission rate in case of samples using polyvinyl chloride resin surface layer. To TVOC provisional target value, concentration increment of quantified alkanes would be 29.33%~106.5% after 1day.

2-ethyl-1-hexanol(2E1H) was detected in case of all samples applying polyvinyl chloride resin surface layer. Furthermore, two samples employing acrylic adhesives exhibited higher emission rate of 42.68µg toluene-equivalent/(m²·h)、45.70µg toluene-equivalent/(m²·h) after 1day, respectively. Hydrolysis of 2-ethyl-1-hexyl group in acrylic adhesives would contribute to 2E1H production mechanism.

I はじめに

住宅内で壁紙が使用される面積は広く、室内環境に与える影響が大きい。改正建築基準法では、壁紙および壁紙用接着剤はホルムアルデヒド発散建築材料に指定され

ており、低ホルムアルデヒド化が進められている。

しかしながら、ホルムアルデヒド以外の放散化学物質については、SV規格やISMなどの自主規格があるものの、公的には放散量が規格化されていない現状であり、様々な化学物質を放散しているものと予測される¹⁾³⁾。

特にリフォームや補修、DIY (do-it-yourself: 消費者が自ら施工すること) 等による居住下での壁紙工事では、施工初期における化学物質の放散量が多いため、施工者及び居住者は比較的高濃度の放散化学物質に暴露されている可能性がある。また、DIY・リフォーム用途の糊付き壁紙については研究事例が少ない状況にある。このた

生活科学総合センター

*別刷請求先：〒650-0046 神戸市中央区港島中町4-2

兵庫県立健康生活科学研究所 生活科学総合センター

青木 幸生

Table 1 Details of tested wallpaper

Ingredient label	
A	Polyvinyl chloride resin, Paper, Synthetic resin starch adhesive
B	Polyvinyl chloride resin, Paper, Synthetic resin starch adhesive
C	Polyvinyl chloride resin, Paper, Starch adhesive
D	Polyvinyl chloride resin, Paper, Starch, Acryl resin adhesive
E	Polyvinyl chloride resin, Acryl resin adhesive
F	Polyvinyl chloride resin, Flame-resistant paper
G	Olefin resin, Ethylene vinyl acetate resin, Polyvinyl alcohol adhesive

Table 2 Operation conditions of ADPAC system

ADPAC	
Temperature	28°C
Humidity	50%RH
Details of Samples	147mm×147mm×2set (with seal box)
Loading factor	2.2m ² /m ²
Air exchange rate	0.5/h
Sampling rate	CC: 167ml/min, VOC:100ml/min
Sampling volume	CC:10L, VOC:1L, 3L
Analytical method	DNPH-Active, TD-GCMS

め、その放散化学物質種や放散量の実態について調査した。

II 方法

1. 測定試料

DIY・リフォーム用途の糊付き壁紙に着目し、神戸市内における量販店において2010年～2011年に試買した。Table 1に測定対象とした壁紙を示す。

測定試料は、密閉包装されたロール状の壁紙の中心部から、165mm×165mmの規定の大きさを切り出し、同面積の厚さ12.5mmの石膏ボードに貼り合わせ試験体とした。石膏ボードへの接着方法については、製品付属の取扱説明書に従った。試験体作製後は、直ちに測定を開始した。

2. 試験内容

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法—小形チャンパー法」、JIS A6921「壁紙」に準じて、試験を実施した⁴⁾⁶⁾。

放散チャンパー (ADPAC) の容量は20Lで、試験対象の壁紙を設置後、1日、3日、7日経過後のカルボニル化合物およびVOCの放散速度を測定した。チャンパー湿度は、28°C、50%RH、換気回数は0.5回/hとした。Table 2に試験条件を示す。

アルデヒド類の濃度測定は、DNPH-Active法により行い、分析対象物質をホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドとした。標準試料として、アルデヒド類-2,4-DNPH混合標準原液 (関東化学) を用いて定量した。

サンプリングには大気サンプリングポンプ (GLサイエンス, SP208-1000Dual) を使用した。採気流速は0.167 L/min、採気量は10 Lである。DNPHカートリッジ [Wako, Presep-C DNPH (short)] に捕集したアルデヒド類は、アセトニトリル 5 mL を用いて溶出速度

Table 3 Operation conditions of HPLC and TD-GCMS

HPLC	
Instrument	Hitachi, L-2000Series
Column	GLS, Ls. ODS3,5μm, 4.6×150mm
Oven temp.	40°C
Wavelength	360nm
Mobile Phase	Acetonitrile : water 60 : 40
Flow rate	1.0ml/min
Injection volume	20μl
TD	
Instrument	PE, TM650ATD
Primary desorption temp.	300°C
Primary desorption time	15min
Secondary desorption temp.	-20°C / 300°C
Secondary desorption time	30min
Trap heating rate	40°C/sec
Injection rate	5%
GCMS	
Instrument	Shimadzu, QP-2010plus
Column	Supelco, Equity-1, 60m×0.25mm ID, 1.0μm
Oven temp.	35°C(4min)-5°C/min-100°C-10°C/min-280°C(10min)
Ion source temp.	230°C
IF temp.	250°C
Carrier gas	Helium 16.0psi
Scan range	33-400m/z

1 mL/min で溶出させ、その後アセトニトリルで全量 5 mL に調整し分析用試料とし、HPLC 分析を行った。VOC 濃度測定は、固相吸着-加熱脱着-GC/MS 法により行い、標準試料として、室内大気分析用標準物質 VOC50 成分 (Supelco) を用いて定量した。

トータル VOC 量は、ヘキサシロキサン-ヘキサデカン間のトータルイオンクロマトグラム (TIC) ピーク面積の総和をトルエン換算して求めた。

サンプリングには大気サンプリングポンプ (GLサイエンス, SP208-100Dual II) を使用した。採気流速は 0.1 L/min、採気量は 1L, 3L である。

捕集管は、捕集剤として TenaxTA (Analytical Columns, 60/80mesh) および Carboxen 1000 (Supelco, 0/60mesh) を用い、マルチベット型とした。

Table 3 に HPLC 及び TD-GCMS 測定条件を示す。

3. 放散速度

測定対象をチャンパー内に設置し、測定を開始した経過時間 t における単位面積当たりの放散速度 EF_a [μg / (m² · h)] は、次式による⁵⁾。

$$EF_a = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times Q}{A} = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times Q \times V}{A \times L} = (C_t - C_{tb,t}) \times \frac{Q}{L} \quad (1)$$

ここで、C_t: チャンパー濃度 (μg/m³) (経過時間 t における対象 VOC, ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物, 又は TVOC の濃度), C_{tb,t}: 経過時間 t におけるトラベルブランク濃度 (μg/m³), Q: 換気量 (m³/h), n: 換気回数 (/h), V: チャンパー容積 (m³), A: 試験体面積 (m²), L: 試料負荷率 (m²/m³) である。

4. 室内気中濃度増分値の算出

測定対象の壁紙を室内に施工した場合に、予測される増加濃度については、式 (2) により算出できる⁶⁾。

$$\Delta C = \frac{EF_a \times A}{\square \times V} \quad (2)$$

ここで、 ΔC : 室内気中濃度増分値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ,
 EF_a : 単位面積当たりの放散速度 [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] , n :
 室内空間モデルの換気回数 (/h) , V : 室内空間モ
 デルの体積 (m^3) , A : 試験体面積 (m^2) である.

さらに、壁紙による気中濃度増分値は、試料負荷
 率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$, 換気回数 0.5 回/h として、式(3)によ
 り、算出することができる⑥.

$$\Delta C_{\text{wall}} = 2.8EF_a \quad (3)$$

III 結果および考察

1. アルデヒド類

Table 4 に各壁紙のホルムアルデヒドおよびアセトアル
 デヒドの放散速度の経時変化を示す.

いずれの壁紙も、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド
 は共に後述する VOC に比べて相対的に低い放散速度を示
 した. 7 日経過後には概ね $2 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下に低減し、文
 献 1) ~3) と同様な結果となった.

文献 1) ~3) については、壁紙単体での放散アルデヒ
 ド類の測定結果であり、それらと同様な放散速度を示す
 ことから、糊付き壁紙の接着成分からの放散アルデヒド
 類の寄与については限定的なものと考えられる.

次に、得られた放散速度から、換気回数 0.5 回/h、試
 料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ 空間 [例えば、6 畳空間 (気積 : 約 24
 m^3 , 壁面面積 : 約 33m^2 , 床・天井面積 : 約 10m^2) 相
 当] の全壁面に壁紙を施工した場合のホルムアルデヒド
 及びアセトアルデヒドの濃度増分値について、式 (3)
 により算出した結果を Table 5, Table 6 に示す. 加えて、

Table 4 Characteristics of emission rate of aldehydes

	Formaldehyde [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]			Acetaldehyde [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]		
	at 1day	at 3day	at 7day	at 1day	at 3day	at 7day
A	4.27	1.67	ND	2.51	0.99	ND
B	2.29	2.65	ND	2.79	1.17	ND
C	7.85	3.33	1.26	4.57	1.04	ND
D	ND	ND	ND	8.99	ND	ND
E	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F	ND	1.41	ND	ND	ND	ND
G	ND	1.61	ND	4.45	1.88	1.17

ND : Formaldehyde $1.14 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, Acetaldehyde $0.85 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Table 5 Increment of formaldehyde concentration in a six-mat room and impact to guideline value

	Increment ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Impact (%)	
	at 1day	at 7day	at 1day	at 7day
A	11.95	<3.18	11.95	<3.18
B	6.41	<3.18	6.41	<3.18
C	21.98	3.52	21.98	3.52
D	<3.18	<3.18	<3.18	<3.18
E	<3.18	<3.18	<3.18	<3.18
F	<3.18	<3.18	<3.18	<3.18
G	<3.18	<3.18	<3.18	<3.18

Table 6 Increment of acetaldehyde concentration in a six-mat room and impact to guideline value

	Increment ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Impact (%)	
	at 1day	at 7day	at 1day	at 7day
A	7.03	<2.39	14.65	<4.97
B	7.82	<2.39	16.28	<4.97
C	12.78	<2.39	26.63	<4.97
D	25.18	<2.39	52.46	<4.97
E	<2.39	<2.39	<4.97	<4.97
F	<2.39	<2.39	<4.97	<4.97
G	12.45	3.27	25.94	6.82

厚生労働省室内濃度指針値に対するその負荷率も併せて
 示す. 吸入毒性については、Table 10 に示す 7-8).

Table 5 より、ホルムアルデヒドの予測濃度増分値は厚
 生労働省指針値 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の <3.18%~21.98% (1 日目)、
 <3.18%~3.52% (7 日目) となった.

Table 6 より、アセトアルデヒドの予測濃度増分値は厚
 生労働省指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の <4.97%~52.46% (1 日目)、
 <4.97%~6.82% (7 日目) となった. 1 日目において壁
 紙 C, D, G の負荷率は 25% を超過した.

2. 揮発性有機化合物

2.1 TVOC

Fig. 1 に各壁紙の TVOC の放散速度の経時変化を示す.

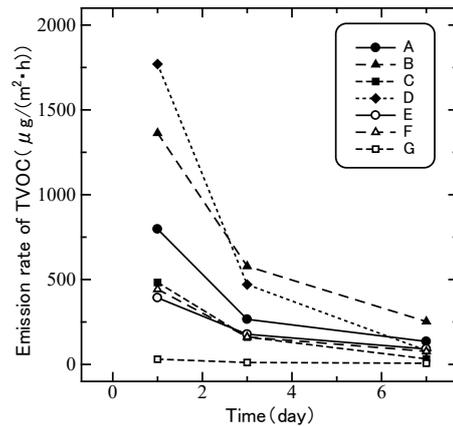


Fig. 1 Characteristics of emission rate of TVOC. The details of A~G are as in Table 1.

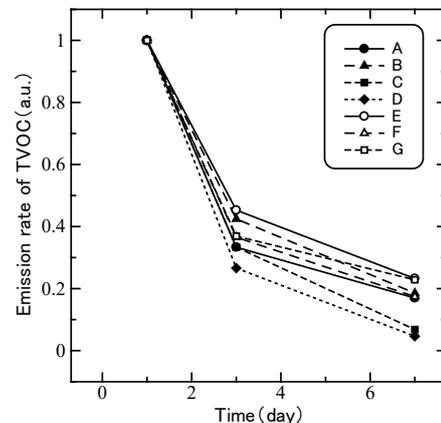


Fig. 2 TVOC emission rate normalized by emission rate after 1 day.

Table 7 Increment of TVOC concentration in a six-mat room and impact to the provisional target value

	Increment ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Impact (%)	
	at 1day	at 7day	at 1day	at 7day
A	2233	378.8	558.2	94.70
B	3817	707.6	954.3	176.9
C	1352	91.89	338.0	22.97
D	4956	229.6	1239	57.41
E	1099	255.3	274.8	63.82
F	1240	215.9	310.1	53.97
G	85.83	19.60	21.46	4.90

Table 8 General guide to TVOC emissions and health effects

TVOC concentration level	Sensory irritation responses
$<0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$	No irritation or discomfort expected
$0.2\sim 3.0 \text{ mg}/\text{m}^3$	Irritation and discomfort may be possible
$3.0\sim 25.0 \text{ mg}/\text{m}^3$	Discomfort expected and headache possible

また、Fig. 2 に 1 日目の放散速度で規格化した各壁紙の TVOC 放散速度の経時変化も併せて示す。

Fig.1 より、放散初期では、表面材が塩化ビニル樹脂で、接着剤が澱粉系のものの放散速度が大きい (壁紙 A~D)。いずれの壁紙も 3 日目には放散速度は半減した。7 日目では、構成材料による放散速度の差異は小さくなる。

1 日目と 7 日目の放散速度の比較から求めた放散速度比は、Fig. 2 より、4.63%~23.22%であった。放散速度の低減化率は、家具の場合に比べ大きい⁹⁾。

得られた放散速度から、換気回数 0.5 回/h、試料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ 空間の全壁面に壁紙を施工した場合の TVOC 濃度増分値について、式 (3) により算出した結果を Table 7 に示す。加えて、厚生労働省室内濃度暫定目標値に対するその負荷率も併せて示す。また、Table 8 に TVOC 濃度と暴露影響との関連性の例を示す¹⁰⁾。

Table 7 より、予測濃度増分値は厚生労働省暫定目標値 $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ の 21.46%~1239% (1 日目)、4.90%~176.9% (7 日目) となった。

TVOC については、一般的に暫定目標値を超過しているケースも少なくない現状があり⁹⁾、広範な面積の壁紙施工を行う場合には、VOC 濃度増分効果が重畳して室内環境に影響を与える場合も想定される。

2.2 各壁紙からの個別 VOC 放散特性

表面材が塩化ビニル樹脂で、接着剤が澱粉系の壁紙 A~D では、デカンをはじめとするアルカン類が比較的放散速度の高い化合物として定量された。

ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンの 7 化合物の合算放散速度 (以下、アルカン合算放散速度と称する) の経時変化を Fig. 3 に示す。

加えて、トルエン相当量で見た TVOC 放散速度に占めるアルカン合算放散速度の割合の経時変化も Fig. 4 に示す。

Fig. 3 より、1 日目では、壁紙 A~D の放散速度が大きいですが、7 日目では、構成材料による放散速度の差異は

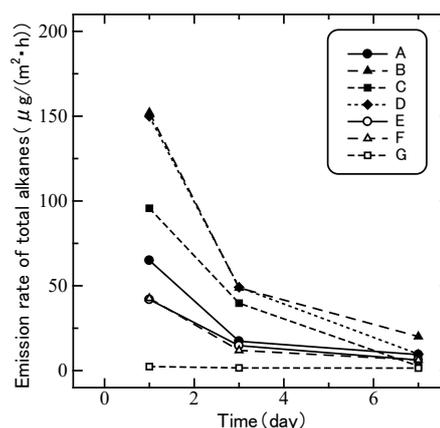


Fig. 3 Characteristics of emission rate of total alkanes.

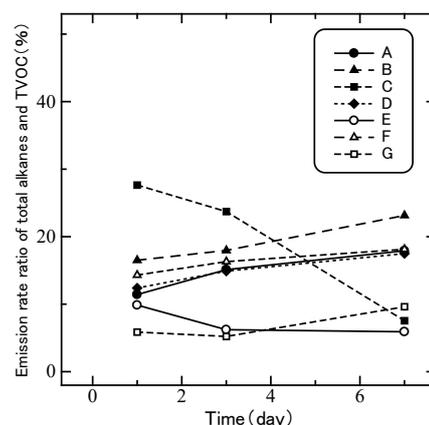


Fig. 4 Emission rate ratio of total alkanes and TVOC.

小さくなる。

また、Fig.3 より、アルカン合算放散速度は経時的に低下するものの、Fig.4 より、壁紙 C、E を除き、TVOC 放散速度に占める割合は経時的に増加した。このことから、他の化合物に比べて、これらアルカンの放散速度の低減率が低く、より長く室内環境中に放散されることがわかる。

また、アルカン合算放散速度から、換気回数 0.5 回/h、試料負荷率 $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ 空間の全壁面に壁紙を施工した場合の濃度増分値について、式 (3) により算出した結果を Table 9 に示す。

Table 9 より、予測濃度増分値は TVOC 暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の 1.66%~106.5% (1 日目)、1.04%~14.06% (7 日目) であり、放散初期におけるこれらのアルカンの室内環境に対する影響は小さくない。

Table 9 Increment of total alkanes concentration in a six-mat room and impact to TVOC provisional target value

	Increment ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Impact (%)	
	at 1day	at 7day	at 1day	at 7day
A	181.9	26.36	45.48	6.59
B	425.9	56.25	106.5	14.06
C	268.0	7.42	66.99	1.86
D	419.6	27.16	104.9	6.79
E	117.3	17.48	29.33	4.37
F	119.3	17.58	29.82	4.40
G	6.65	4.14	1.66	1.04

Table 10 Inhaled toxicity of detected aldehydes and VOCs

Health problems	
Aldehydes	
Formaldehyde	Critical eye irritation, Respiratory tract irritation, Headache, Nausea, etc. MHLW guideline value: 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Acetaldehyde	Critical irritation of eye, skin and respiratory tract, etc. MHLW guideline value: 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
VOCs	
Nonane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Nausea, etc.
Decane	Dizziness, Nausea, etc.
Undecane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Dizziness, Nausea, etc.
Dodecane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Dizziness, Headache, Nausea, etc.
Tridecane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Headache, Nausea, etc.
Tetradecane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Headache, Nausea, etc. MHLW guideline value: 330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pentadecane	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Headache, Nausea, etc.
Hexadecane	Iritation of eye, skin and mucosa, Headache, Nausea, etc.
2-Ethyl-1-hexanol	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Dizziness, Headache, etc.
Naphthalene	Headache, Nausea, Vomiting, etc.
2-Ethylhexyl acrylate	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Coughing, Sore throat, etc.
2-Ethylhexyl acetate	Iritation of eye, skin and mucosa, etc.
1-Butanol	Iritation of eye and respiratory tract, Coughing, Dizziness, Headache, etc.
2-Ethylhexanoic acid	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Coughing, Sore throat, etc.
Isopentane	Coughing, Dizziness, Headache, Sore throat, etc.
Acetic acid	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Dizziness, Headache, Coughing, etc.
1-Methoxy-2-propanol	Iritation of eye, skin and respiratory tract, Dizziness, Headache, Nausea, etc.
Propylene glycol	Iritation of eye and skin, Dizziness, Headache, Nausea, etc.

以下に各壁紙における VOC 放散特性の詳細を示す。検出された個別 VOC の吸入毒性例を Table 10 にまとめて示す⁷⁻⁹⁾。

2.2.1 壁紙 A

TIC の例を Fig. 5 に示す。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3 に示すように、1 日目で 64.97 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目で 9.42 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。トルエン相当量で見た TVOC 放散速度に占める割合は、Fig. 4 に示すように、経時的に 11.41%~17.91%と漸増した。経過時間とともに、アルカン合算放散速度は低下するものの、TVOC 放散速度に占める割合が上昇した。

また、塩化ビニル樹脂に由来する 2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) も暫定同定された。2E1H は、塩化ビニル樹脂の可塑剤として利用されているフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) がアルカリ加水分解することにより生成し、健康被害も報告されている¹¹⁾。

1 日目の 2E1H の放散速度は、11.08 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であるが、7 日目には 2.67 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ に低下した。

2.2.2 壁紙 B

TIC の例を Fig. 5 に示す。壁紙 A と類似の TIC パターンとなった。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3 に示すように、1 日目で 152.1 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目で 20.09 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。トルエン相当量で見た TVOC 放散速度に占める割合は、Fig. 4 に示すように、経時的に 16.50%~23.14%と漸増した。壁紙 A と同様に、経過時間とともに、アルカ

ン合算放散速度は低下するものの、TVOC 放散速度に占める割合が上昇した。

1 日目の 2E1H の放散速度は、13.85 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であるが、7 日目には 1.74 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ に低下した。

2.2.3 壁紙 C

TIC の例を Fig. 5 に示す。表面材は壁紙 A、B と同様の塩化ビニル樹脂であるが、TIC パターンは大きく異なり、芳香族炭化水素類が特徴的に見られた。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3 に示すように、1 日目で 95.70 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目で 2.65 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。トルエン相当量で見た TVOC 放散速度に占める割合は、Fig. 4 に示すように、経時的に 27.63%~7.54%と漸減した。壁紙 A、B とは異なり、経過時間とともに、アルカン合算放散速度及び、TVOC 放散速度に占める割合は減少した。

これは、保持時間でノナン以前の化合物の放散速度が壁紙 A、B に比べて小さいことや、31.9min に暫定同定されるナフタレンの放散速度の低減率がアルカン合算放散速度の低減率より低いためである。

ナフタレンについては、成分表示から防カビ剤として採用されているものと推定され、1 日目の放散速度は、41.56 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目は 8.36 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

2E1H については、1 日目の放散速度は、7.07 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であるが、7 日目には 0.24 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ に低下した。

2.2.4 壁紙 D

TIC の例を Fig. 5 に示す。表面材は壁紙 A~C と同様の塩化ビニル樹脂であるが、TIC パターンは大きく異なった。壁紙 A~C では認められなかったアルコール類が検出された。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3 に示すように、1 日目で 149.8 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目で 9.70 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。トルエン相当量で見た TVOC 放散速度に占める割合は、Fig. 4 に示すように、経時的に 12.39%~17.49%と漸増した。経過時間とともに、アルカン合算放散速度は低下するものの、壁紙 A、B と同様に TVOC 放散速度に占める割合が上昇した。

1 日目の 2E1H の放散速度は、42.68 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7 日目は 1.93 μg トルエン相当量/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。1 日目の 2E1H の放散速度は、壁紙 A~C に比較して大きかった。

2E1H 放散源として、DEHP の他、接着剤中に含まれるアクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHA) 等の 2-エチル

-1-ヘキシル基を持つ化合物の加水分解が新たに指摘されている¹²⁾。2EHA はアクリル樹脂原料の一つとして知られており、壁紙Dの成分表示に示されるアクリル樹脂系接着剤に含まれている可能性がある。

実際、2EHA が暫定同定され、1日目の放散速度は、76.80 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、7日目は6.91 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった。また、2EHA 同様に2E1Hの放散源として示唆されている¹²⁾、酢酸2-エチルヘキシルも暫定同定され、1日目の放散速度は、40.85 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、7日目は3.81 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった。

2.2.5 壁紙 E

TICの例をFig. 5に示す。表面材は壁紙A~Dと同様の塩化ビニル樹脂であるが、TICパターンは異なった。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3に示すように、1日目で41.90 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7日目で6.24 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。トルエン相当量で見たTVOC放散速度に占める割合は、Fig. 4に示すように、経時的に9.86%~5.92%と漸減した。壁紙Cと同様に、経過時間とともに、アルカン合算放散速度及び、TVOC放散速度に占める割合は減少した。

これは、主に1-ブタノールの放散速度が65.50 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ~94.16 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ と相対的に大きいことに加えて、その低減率がアルカン合算放散速度の低減率より低いためである。

1日目の2E1Hの放散速度は、45.70 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、7日目は6.71 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった。1日目の2E1Hの放散速度は、壁紙Dと同様に壁紙A~Cに比較して大きかった。

成分表示から壁紙Eは壁紙Dと同様にアクリル樹脂系接着剤を採用していることから、酢酸2-エチルヘキシルの放散が見られ、1日目の放散速度は、5.43 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、7日目は1.03 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった。壁紙Dにおいて見られた2EHAの放散は確認できなかった。

2.2.6 壁紙 F

TICの例をFig. 5に示す。壁紙A, Bに比較的近いTICパターンとなった。

成分表示では、明確な接着剤の化合物を確認できないが、水を用いて接着施工をすることから、ポバール系接着剤が採用されているものと推定される。ポバール系接着剤については、文献1)に、その低放散性が示されていることから、壁紙FのFig. 5で見られる化合物については、主に表面材由来のものであると推定される。

アルカン合算放散速度は、Fig. 3に示すように、1日目で42.60 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、7日目で6.28 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、1日目の放散速度は、澱粉系接着剤の壁紙A~Dに比較

して低く、アクリル樹脂系接着剤の壁紙Eと同程度であった。トルエン相当量で見たTVOC放散速度に占める割合は、Fig. 4に示すように、経時的に14.31%~18.13%と漸増した。

1日目の2E1Hの放散速度は、27.97 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であるが、7日目は0.56 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)に低下した。

この他、29.6minに2-エチルヘキサン酸が暫定同定された。1日目の放散速度は、5.33 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)で、7日目は7.86 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)で、低減はしなかった。塩化ビニル樹脂の安定剤と推定される⁷⁾。

2.2.7 壁紙 G

TICの例をFig. 5に示す。

ヘキサン以前の保持時間にイソペンタン、酢酸、ヘキサン以降の保持時間に1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコール等が暫定同定された。

文献1)においても、オレフィン系壁紙単体から、プロピレングリコール、ペンタン(イソペンタンの構造異性体)が検出されている。

1日目のイソペンタン、酢酸、1-メトキシ-2-プロパノ

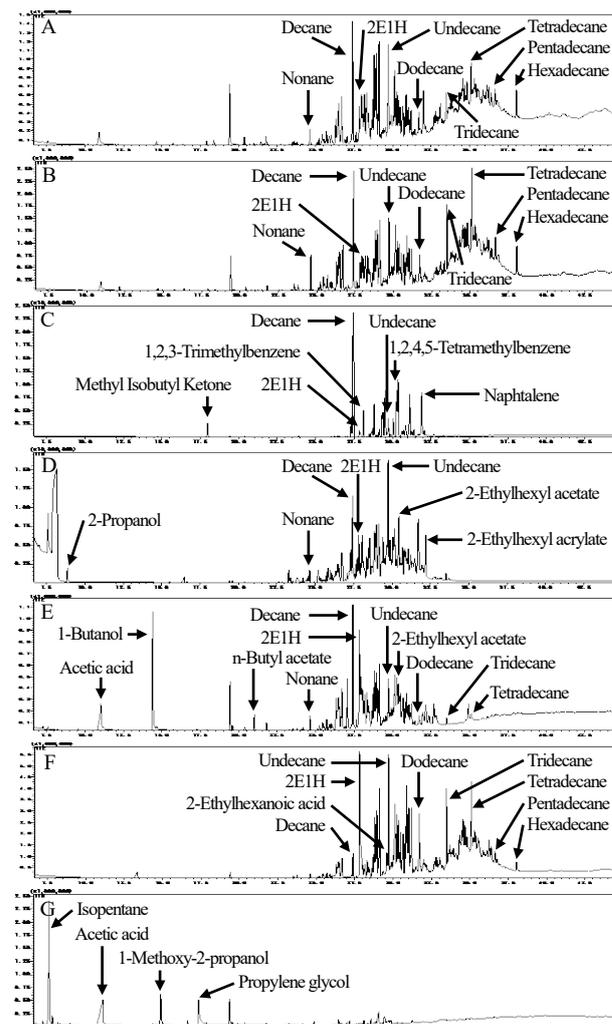


Fig. 5 TIC of each wallpaper after 1 day.

ール, プロピレングリコールの放散速度は, それぞれ, 17.16, 10.95, 4.88, 6.67 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった. 7日目にはイソペンタンの8.12 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)を除き, いずれも1 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)以下となり急減した.

オレフィン系壁紙は, 塩化ビニル樹脂系壁紙と異なり, 上述のようにTVOC放散速度が低い. アルカン合算放散速度についても, Fig. 3に示すように, 1日目で2.38 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 7日目で1.48 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ と低く, トルエン相当量で見たTVOC放散速度に占める割合も, Fig. 4に示すように, 5.22%~9.61%と低かった.

IV 要 旨

本報では, 壁紙から放散される室内化学物質が室内環境へ与える影響を調査する目的で, 糊付き壁紙7品目について, 放散試験を実施し, 定量52物質及びTVOCについて測定を行った.

その結果, 以下の結果が得られた.

1. アルデヒド類については, 7日経過時点では, いずれの壁紙も放散速度が2 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下に漸減した. VOCに比較して, その放散量は大きくない.
2. デンマーク室内空間モデルにおけるアルデヒド類の予測濃度増分値は, 1日目において, ホルムアルデヒドでは指針値100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の<3.18%~21.98%, アセトアルデヒドでは指針値48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の<4.97%~52.46%の環境負荷をもたらす可能性が示された. アセトアルデヒドについては, 壁紙C, D, Gで25%超の負荷となった.
3. TVOCについては, 表面材が塩化ビニル樹脂で, 接着剤が澱粉系のものの初期放散速度が大きい(壁紙A~D). いずれの壁紙も3日目には放散速度は半減した. 7日目では, 壁紙の構成材料による放散速度の差異は小さくなり, 250 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 程度以下に漸減した.
4. TVOC 予測濃度増分値は, 暫定目標値400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の21.46%~1239% (1日目), 4.90%~176.9% (7日目)の環境負荷をもたらす可能性が示された.
5. 塩化ビニル樹脂壁紙(A~F)では, デカンをはじめとするアルカン類が比較的放散速度の高い化合物として定量された. 定量したアルカン類の予測濃度増分値は, TVOC暫定目標値400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の29.33%~106.5% (1日目)の環境負荷をもたらす可能性が示された.
6. 塩化ビニル樹脂壁紙(A~F)においては, 2-エチル-1-ヘキサノール(2E1H)が暫定同定された. 接着剤にアクリル樹脂系接着剤を採用している壁紙D, Eの2E1Hの放散速度は他の壁紙の場合より大きく, 1日目の放散速度は, それぞれ42.68 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 45.70 μg トルエン相当量/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)であった.

アクリル樹脂系接着剤中に含まれるアクリル酸 2-エチルヘキシル(2EHA)や酢酸 2-エチルヘキシル等の2-エチル-1-ヘキシル基を持つ化合物の加水分解が2E1H放散源として考えられた.

壁紙施工初期や広範な面積の壁紙施工の場合には, 放散化学物質による濃度増分効果が重畳して室内環境に影響を与える場合も想定される.

壁紙により, TICパターンは大きく異なり, 放散化学物質種も多様であり, 成分表からの類推は困難である. 室内濃度指針値設定物質以外に, 大きな放散速度を示す化合物があり, 今後の更なる実態調査が必要である.

文 献

- 1) 舟木理香他: 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, 日本建築学会環境系論文集, **570**, 45-51(2003)
- 2) 野崎淳夫他: 各種家庭用品からの化学物質の放散評価に関する研究, 平成16~18年厚生科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 分担研究報告書(2007)
- 3) 市原英樹: 各種壁紙のホルムアルデヒドとVOCの放散量の把握, 日本建築仕上学会誌[FINEX], **13** (76), 62-63 (2001)
- 4) 日本工業標準調査会: 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法—小形チャンバー法」, (財)日本規格協会, 東京(2003)
- 5) 村上周三: シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法解説 [JIS A1901], (財)日本規格協会, 東京(2003)
- 6) 日本工業標準調査会: JIS A6921「壁紙」, (財)日本規格協会, 東京(2003)
- 7) 東賢一, 池田耕一, 久留飛克明, 中川雅至, 長谷川あゆみ, 森有紀子, 山田裕巳: 建築に使われる化学物質事典, 風土社, 東京(2006)
- 8) 国立医薬品食品衛生研究所: 国際化学物質安全性カード(<http://www.nihs.go.jp/ICSC>, 2011年7月26日現在)
- 9) 青木幸生: 家具からのアルデヒド類および揮発性有機化合物の放散量測定, 兵庫県立健康生活

- 科学研究所 健康科学研究センター研究報告, **2**,
46-51 (2011)
- 10) 吉川翠, 阿部恵子, 小峰裕己, 松村年郎: 室内空
気汚染とアレルギー, p.52, 井上書院, 東京
(1999)
- 11) M.Kamijima, K.Sakai, E.Shibata, T.Yamada,
S.Itohara, H.Ohno, R.Hayakawa, M.Sugiura,
K.Yamaki and Y.Takeuchi: 2-Ethyl-1-hexanol
and Sick Building Symptom, J.Occup.Health,
44, 186-191 (2002)
- 12) 千野聡子, 加藤信介, 徐長厚, 安宅勇二: 床面
からの化学反応により生成した化学物質の放散
量測定, 日本建築学会環境系論文集, **73** (624),
215-220 (2008)