

原著論文

## 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

斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 上原眞一, 上村 尚

[受付 2005. 1. 11] [受理 2005. 4. 18]

### Estimation of Indoor Air Pollution by VOCs and Aldehydes Emitted from Water-Based Adhesive

Ikue SAITO, Aya ONUKI, Hiroshi SETO, Shin-ichi UEHARA and Hisashi KAMIMURA

[Received Jan 11, 2005] [Accepted Apr 18, 2005]

#### 要 旨

近年需要が増加している水性形接着剤から、塗布時に放散される VOC 及びアルデヒド類を調査した。市販の一般家庭向け製品 6 種について、塗布後 24 時間中に放散する化学物質を測定したところ、酢酸、ブタノール、酢酸ビニルモノマー、酢酸エチル、グルタル酸ジメチル、3-メチル-3-メトキシブタノール (MMB)、プトキシエトキシエタノール、ウンデカン、ドデカン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が検出された。また、酢酸ビニル樹脂系接着剤が学校教材として汎用されていることに着目し、接着剤塗布直後から 24 時間後までの化学物質放散量を小型チャンバー法により測定し、教室内の濃度推移を試算した。検出された主な物質及びモデル化により求められたそれらの初期放散速度は、MMB  $183 \pm 31.0$  mg/m<sup>2</sup>/hr、酢酸  $164 \pm 42.0$  mg/m<sup>2</sup>/hr、酢酸ビニルモノマー  $24.0 \pm 2.4$  mg/m<sup>2</sup>/hr、ホルムアルデヒド  $0.54 \pm 0.07$  mg/m<sup>2</sup>/hr、アセトアルデヒド  $0.92 \pm 0.25$  mg/m<sup>2</sup>/hr であった。教室内濃度の試算では (換気回数 2.2 回)、接着剤塗布によるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの濃度上昇は最大で約 1 µg/m<sup>3</sup> であったが、VOC では検出された 6 物質の合計値が 670 µg/m<sup>3</sup> と算出され、厚生労働省の TVOC 目標値 (400 µg/m<sup>3</sup>) を超えていた。放散が認められた主な物質について製品中の含有量を測定したところ、MMB 5.8 mg/g、酢酸 3.2 mg/g、酢酸ビニルモノマー 0.020 mg/g、ホルムアルデヒド 0.017 mg/g、アセトアルデヒド 0.007 mg/g であった。

#### Abstract

The annual production of water-based adhesives has increased in recent years. However, there are few reports about the chemicals emitted from water-based adhesives. To investigate volatile organic compounds (VOCs) and aldehydes emitted from water-based adhesive, six adhesive products sold for domestic use were dried in a Tedlar<sup>®</sup> Bag for 24 hours, then the air in the Tedlar<sup>®</sup> Bag was analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC). The predominantly detected compounds were acetic acid, 1-butanol, vinyl acetate, ethyl acetate, dimethyl glutarate, 3-methyl-3-methoxybutanol, 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, undecane, dodecane, formaldehyde, and acetaldehyde.

Polyvinyl acetate adhesive, which is one of the most commonly used water-based adhesives, is commonly used for arts and crafts lessons in elementary schools. To estimate indoor air pollution by polyvinyl acetate adhesive in a classroom, the temporal change of VOCs and aldehydes concentration emitted from newly applied polyvinyl acetate adhesive were measured by the small chamber test method. An exponential equation was then developed to evaluate the emission parameters of VOCs and aldehydes. The compounds detected in the chamber and their model-derived primary emission rates were 3-methyl-3-methoxybutanol at  $183 \pm 31.0$  mg/m<sup>2</sup>/hr, acetic acid at  $164 \pm 42.0$  mg/m<sup>2</sup>/hr, vinyl acetate at  $24.0 \pm 2.4$  mg/m<sup>2</sup>/hr, formaldehyde at  $0.54 \pm 0.07$  mg/m<sup>2</sup>/hr and acetaldehyde at  $0.92 \pm 0.25$  mg/m<sup>2</sup>/hr. For calculations the indoor environment in the classroom was defined as volume = 192m<sup>3</sup>, air change rate = 2.2/hr, number of students in the class = 40 and adhesive application area = 300cm<sup>2</sup> per student. The estimated maximal concentration increase obtained by applying the polyvinyl acetate adhesive was about 1 µg/m<sup>3</sup> for formaldehyde and acetaldehyde, and about 670 µg/m<sup>3</sup> for the tota VOCs detected. The concentrations of predominantly detected VOCs and aldehydes in the polyvinyl adhesive were 5.8 mg/g for 3-methyl-3-methoxybutanol, 3.2 mg/g for acetic acid, 0.017 mg/g for formaldehyde and 0.007 mg/g for acetaldehyde.

**Key words:** water-based adhesive, polyvinyl acetate adhesive, aldehyde, volatile organic compound, emission rate, indoor air

## 1. 緒言

近年、シックハウス症候群への対策の一つとして、接着剤から放散される化学物質に対して規制<sup>1)</sup>が設けられたことから、接着剤市場の環境は大きく変化しつつある。ホルムアルデヒドについてはJIS規格による放散区分が設けられ<sup>2)</sup>、放散速度の大きい製品は内装仕上げへの使用面積が制限された<sup>3)</sup>ことから、ホルマリン系接着剤の生産量(29万t, 2003年)<sup>4)</sup>は減少している。また、揮発性有機化合物(VOC)については、今後の規制への対応と環境への配慮からVOCを多く含む溶剤形接着剤(5万7千t, 2003年)<sup>4)</sup>に代わり水性形接着剤(32万t, 2003年)<sup>4)</sup>の生産量が増加している。水性形接着剤には、含有する樹脂の種類により酢酸ビニル樹脂系、エチレン-酢酸ビニル樹脂系、アクリル樹脂系、水性高分子-イソシアネート系などの接着剤があるが、このうち生産量が最も多いのは酢酸ビニル樹脂系接着剤で、年間生産量は11万t(2003年)<sup>4)</sup>である。

水性形の酢酸ビニル樹脂系接着剤(以下、酢酸ビニル接着剤)は乳白色ゲル状の外観で、合板製造用に汎用されている。また建材以外に、木材工作や小学校の図工用教材としても汎用され、「木工ボンド」の通称でも知られている。酢酸ビニル接着剤は、JIS規格のホルムアルデヒド放散区分では、放散の最も少ないF☆☆☆☆等級に分類される<sup>5)</sup>が、その試験方法は、接着剤をガラス板に塗布後、3日目の放散速度でランク分けを行うのが通常である<sup>2)</sup>。酢酸ビニル接着剤から発生し健康影響が危惧される化学物質としては、ホルムアルデヒド(IARCによる発がん分類:第1群人間に対して発がん性のある物質)、アセトアルデヒド(IARCによる発がん分類:第2群B人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質)及び酢酸ビニルモノマー(IARCによる発がん分類:第2群B)などが挙げられるが、これらの物質はいずれも揮発性が高いために接着剤塗布直後の急速な放散が予想される。一般的に、接着剤から発生する化学物質は、塗布直後に最も量が多いと考えられるが、塗布直後に発生する化学物質の種類や放散速度については規格がない。

そこで筆者らは、水性形接着剤塗布時に放散されるVOC及びアルデヒド類を調査するため、異なる組成の水性形接着剤6種について、テドラー<sup>®</sup>バッグを用いて塗布後24時間中に放散する化学物質の種類と放散量を測定した。また、酢酸ビニル接着剤が学校教材

として汎用されていることに着目し、接着剤塗布時の児童の化学物質曝露量を把握する目的で、酢酸ビニル接着剤塗布直後から24時間までの化学物質放散量を小型チャンバー法を用いて経時的に測定し、その結果から児童が授業中に酢酸ビニル接着剤を使用した際の教室内の化学物質濃度推移を試算した。また、酢酸ビニル接着剤からの放散が認められた主な物質について製品中の含有量を測定した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

室内大気分析用標準試薬(52成分) SUPELCO製, *tert*-ブタノール, 酢酸メチル, 酢酸ビニル, 酢酸, フェノキシエタノール, ジブチルエーテル, 2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール, コハク酸ジメチル, グルタル酸ジメチル, アジピン酸ジメチル 以上 特級 和光純薬工業製, 3-メチル-3-メトキシブタノール 関東化学製, トルエン<sub>d8</sub> 大気汚染物質測定用 和光純薬工業製, メタノール 残留農薬・PCB試験用 和光純薬工業製, アルデヒド/ケトン-DNPH MIX(15成分) SUPELCO製, アセトニトリル 高速液体クロマトグラフィー用 関東化学製。

### 2.2 装置

ステンレス製小型チャンバー ミヤノサイエンス製, 吸引ポンプ SP208 Dual GLサイエンス製, 積算流量計 W-NK-0.5B シナガワ製, ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下GC/MS) GC-17A/QP5050A 島津製作所製, 加熱脱着装置 ATD-400 Perkin-Elmer製, 高速液体クロマトグラフ(以下HPLC):ポンプ LC10AT, カラムオープン CTO-10AC, 紫外可視検出器 SPD-10AV, オートサンプラー SIL-10AXL 島津製作所製。

### 2.3 調査対象水性形接着剤

水性形接着剤は、生産量の多い樹脂組成を中心に、2004年8月に量販店で市販されている一般家庭向けの製品(容量35g~250g)6種を選定した。製品の概要をTable 1に示す。酢酸ビニル接着剤は同一メーカー製品のPVAc A及びPVAc Bの2種を用いた。PVAc Aは調査当時広く市販されていた可塑剤を含まない製品であるのに対し、PVAc Bは可塑剤を含有する旧タイプの製品であった。酢酸ビニル樹脂以外では、エチレン-酢酸ビニル樹脂(EVA)、アクリル

樹脂, アクリル酸共重合樹脂, 水性高分子-イソシアネート (水性ビニルウレタン樹脂) の製品を試験に用いた。なお, 後述の試験のうち「2.4 テドラー<sup>®</sup>バッグを用いた化学物質放出量の測定」は6種の製品すべてについて行い, 「2.5 小型チャンバー法による化学物質放出量の測定」および「2.6 接着剤中の化学物質含有量の測定」はPVAc A のみについて行った。

#### 2.4 テドラー<sup>®</sup>バッグを用いた化学物質放出量の測定

試料の水性形接着剤 1 g をガラスシャーレに面積 33 cm<sup>2</sup> となるように塗布し (塗布量 3 g/100 cm<sup>2</sup>), 清浄空気で3回洗浄し空気を抜いたテドラー<sup>®</sup>バッグ (容量 10L DuPont 社製) 内に設置した。試料設置時にテドラー<sup>®</sup>バッグ内に入る空気の体積は約 0.5 L であった。その後, テドラー<sup>®</sup>バッグに湿度 50% の清浄空気を 8 L 入れ (負荷率 0.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), 温度 25 °C ± 1 °C で 24 時間静置後, テドラー<sup>®</sup>バッグ内の空気を採取した。VOC の捕集には, Tenax TA (SUPELCO 製) 200 mg を前段に, Carbopack B (SUPELCO 製)

100 mg を後段に充填したステンレス製加熱脱着チューブ (Perkin-Elmer 製) を用い, 1 L の空気を採取した。アルデヒド類の捕集には, DNPH カートリッジ (Sep-pak DNPH XpoSure Aldehyde Sampler, Waters 社製) を用い, 6 L の空気を採取した。なお, 空試験は, 接着剤を塗布しないガラスシャーレをテドラー<sup>®</sup>バッグ内に入れ, 同様の操作を行った。空気採取後の捕集管は, VOC については内部標準としてトルエン d<sub>8</sub> 50 ng 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。測定対象は炭素数 C<sub>3</sub> ~ C<sub>16</sub> の化合物とし, 予試験により放出が確認された主な物質は標準物質を用いて定量した。加熱脱着装置及び GC/MS の分析条件を Table 2 に示す。アルデヒド類については, カートリッジをアセトニトリル 5 ml で溶出し, 溶出液を 5ml にメスアップ後, HPLC により定量分析した。測定対象はホルムアルデヒド~ヘキサアルデヒドまでの 13 物質とした。HPLC の分析条件を Table 3 に示す。

Table 1 Characteristics of six water-based adhesive products studied

Product	Contents(printed in package or bottle)	Application
PVAc A	Polyvinyl acetate :41%, Water :59%, non-formaldehyde, non- plasticizer	wood, fabric, paper
PVAc B	Polyvinyl acetate :41%, Water :59%	
EVA	(Poly)ethylene-vinylacetate :55%, Water :45%, non-formaldehyde, non- plasticizer	wood, fabric, paper, leather
PAr	Polyacrylate	wood, concrete
PAr-co	Acrylate copolymer :33%, Water, Inorganic substance	wood, concrete, metal
PIC	Poly-isocyanate :36%, non-solvent	paper, wood, fabric

Table 2 Operation conditions for thermal desorption system and GC/MS

Thermal desorption system	
Desorption temp.	280 °C
Desorption time	5min
Desorption flow	50ml/min
In split ratio	1:2
Transfer line temp.	200 °C
Cold trap temp. low-high(hold)	4 °C - 280 °C (3min)
Cold trap adsorbent	Tenax TA
Out split ratio	1:6
GC/MS	
Column	DB-1 0.25mm i.d. × 30m, 1 μm
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 40 - 350)

Table 3 Operation conditions for HPLC

Column	ZORBAX Bonus RP 4.6 mm i.d. × 5 cm, 5 μm
Column temp.	40 °C
Eluent	Acetonitrile 60 : Water 40 : Tertahydrofuran 0.1
Flow rate	1.0 ml/min
Injection vol.	20 μl
Wave-length	360 nm

2.5 小型チャンバー法による化学物質放出量の測定

小型チャンバー法による試験は JIS A 1901<sup>6)</sup> に従って行った。試験には、体積 20 L のステンレス製小型チャンバーを用い、試験中は温度を 25 °C ± 1 °C に保ち、相対湿度 50% ± 5% の清浄空気を換気回数 0.5 回 / 時間 (167 ml / 分) ± 0.05 回 / 時間で通気した。チャンバー内にはファンを設置し内部空気を攪拌した。清浄空気には活性炭で浄化した乾燥空気を使用し、インピンジャーを用いて蒸留水 (使用直前に煮沸後急冷) で加湿した。装置の概要を Fig. 1 に示す。なお、JIS における試験温度は 28 °C であるが、本試験では、通常の室内における接着剤からの化学物質の放出を調査する目的で試験温度を 25 °C とした。試料の酢酸ビニル接着剤 (PVAc A) 2.4 g をガラス板に、面積 80 cm<sup>2</sup> (8 cm × 10 cm) となるよう均一に塗布した (接着剤負荷率 0.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 塗布量 3 g/100 cm<sup>2</sup>)。接着剤塗布後、ガラス板をすみやかにチャンバー内に設置し、30 分後 ~ 24 時間後まで、経時的にチャンバー出口空気を 167 ml / 分 (換気回数 0.5 回 / 時間に相当) の流速で捕集した。空気の捕集には前項と同じ捕集管を用い (採取空気量 : VOC 1 ~ 2 L, アルデヒド類 3 ~ 6 L), 同様に分析した。空気採取は、VOC の採取に続いてアルデヒド類の採取を行った。なお、チャンバーは試験前に蒸留水及びメタノールで洗浄後、

260 °C で過熱処理した。その後、室温まで冷却し試験と同様の条件で 24 時間通気した後、出口空気を採取しバックグラウンド測定を行った (採取空気量 : VOC 2 L, アルデヒド類 6 L)。

2.6 接着剤中の化学物質含有量の測定

酢酸ビニル接着剤 (PVAc A) 約 2 g を円筒形のガラス製ホモジナイザー (容量 10 ml) に精密に秤量し、7 種の標準物質 (酢酸メチル, 酢酸ビニル, 酢酸エチル, 酢酸, 3-メチル-3-メトキシブタノール, ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド) を添加して攪拌した後、50% メタノール 5 ml を加えて泡立たないようにホモジナイズし、均一な懸濁液とした。7 種の標準物質は、前述の小型チャンバー法による測定結果から推定された含有量の 2 倍 ~ 100 倍に相当する量を添加し、異なる 3 濃度で回収試験を行った。また、標準物質を添加しないものについても同様の操作を行った。ホモジナイズにより得られた懸濁液は 50% メタノールを加えて 10 ml にメスアップした後、一部を遠心管に取り、10,000 rpm, 15 分間 (10 °C) 遠心分離した。得られた上清のうち 1 μl を VOC 捕集用の加熱脱着チューブ、10 μl をアルデヒド類捕集用のカートリッジに添加し、同上の分析法により、添加した 7 物質を対象に定量した。

3. 結果

3.1 水性形接着剤から放出される化学物質

組成の異なる 6 種の水性形接着剤をテドラー<sup>®</sup>バッグに入れ、24 時間後にテドラー<sup>®</sup>バッグ内の空気を分析して得られたクロマトグラムを Fig. 2 (VOC) 及び Fig. 3 (アルデヒド類) に、検出された主な物質の 24 時間中の放出量 (mg/g) を Table 4 に示す。酢酸ビニ

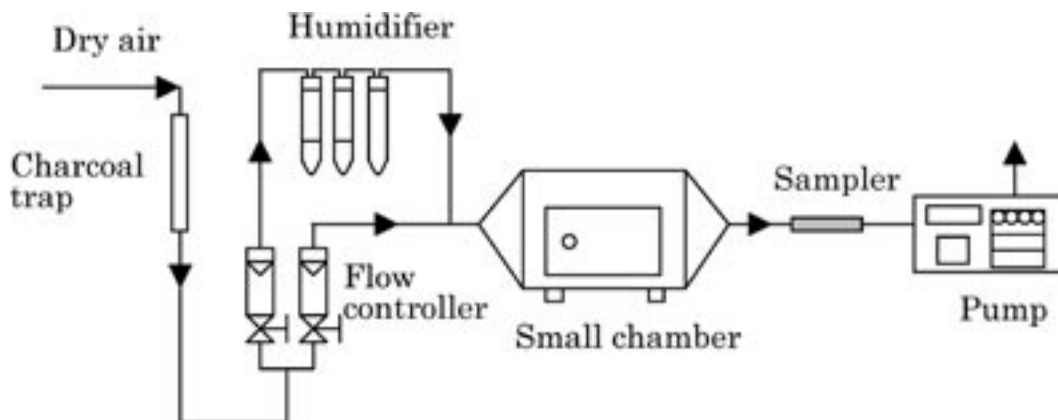


Fig. 1 Scheme of the small chamber test

ル接着剤のPVAc A (可塑剤無し) から検出された主なVOCは *tert*-ブタノール, 酢酸ビニルモノマー, 酢酸エチル, 酢酸及び3-メチル-3-メトキシブタノールであった。これに対して, PVAc B (可塑剤有り) からは酢酸及びフェノキシエタノールが検出され, 酢酸の放散量はPVAc A の約 1/3 と少なかった。可塑剤については, 乾燥後のPVAc B を溶媒 (シクロヘキサン : 2-

プロパノール 1:1 混液) で抽出しGC/MSにより分析<sup>7)</sup>したところ, 可塑剤としてフタル酸ジブチルが含まれていることが確認された。アルデヒド類については, PVAc A ではホルムアルデヒド, アセトアルデヒド及

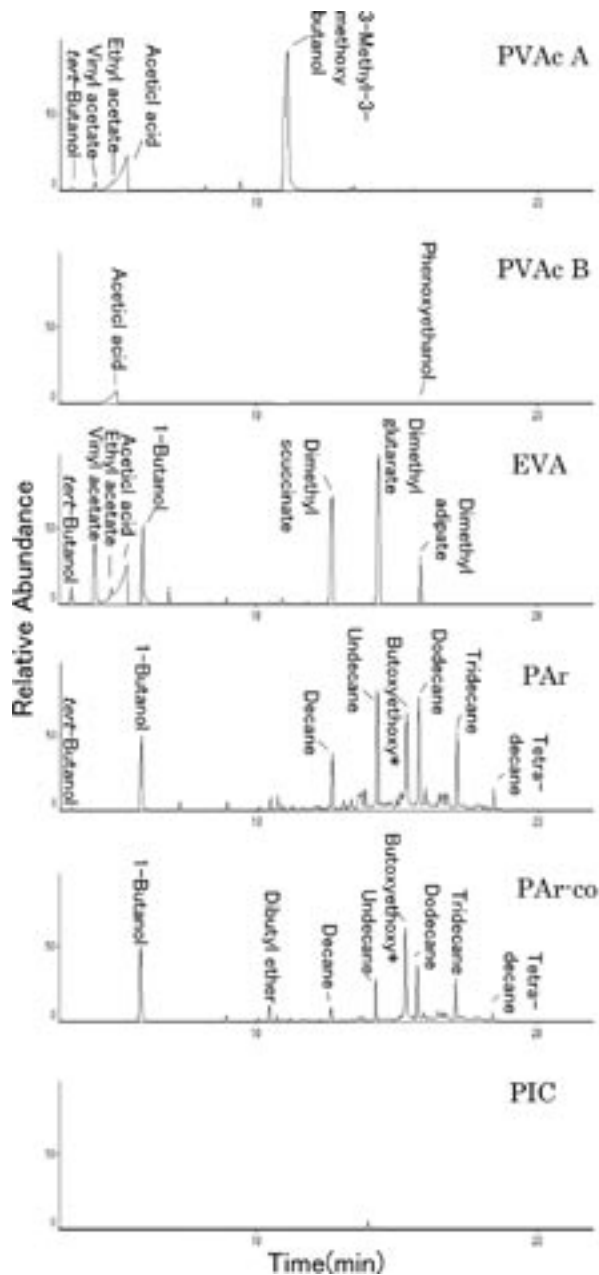


Fig. 2 GC/MS chromatograms of VOCs emitted from the six kinds of water-based adhesives  
 PVAc A: Polyvinyl acetate (non - plasticizer)  
 PVAc B: Polyvinyl acetate (contains plasticizer)  
 EVA: (Poly)ethylene - vinylacetate, PAr: Polyacrylate  
 PAr - co: Acrylate copolymer, PIC: Poly - isocyanate  
 \*2 - (2 - Butoxyethoxy)ethanol

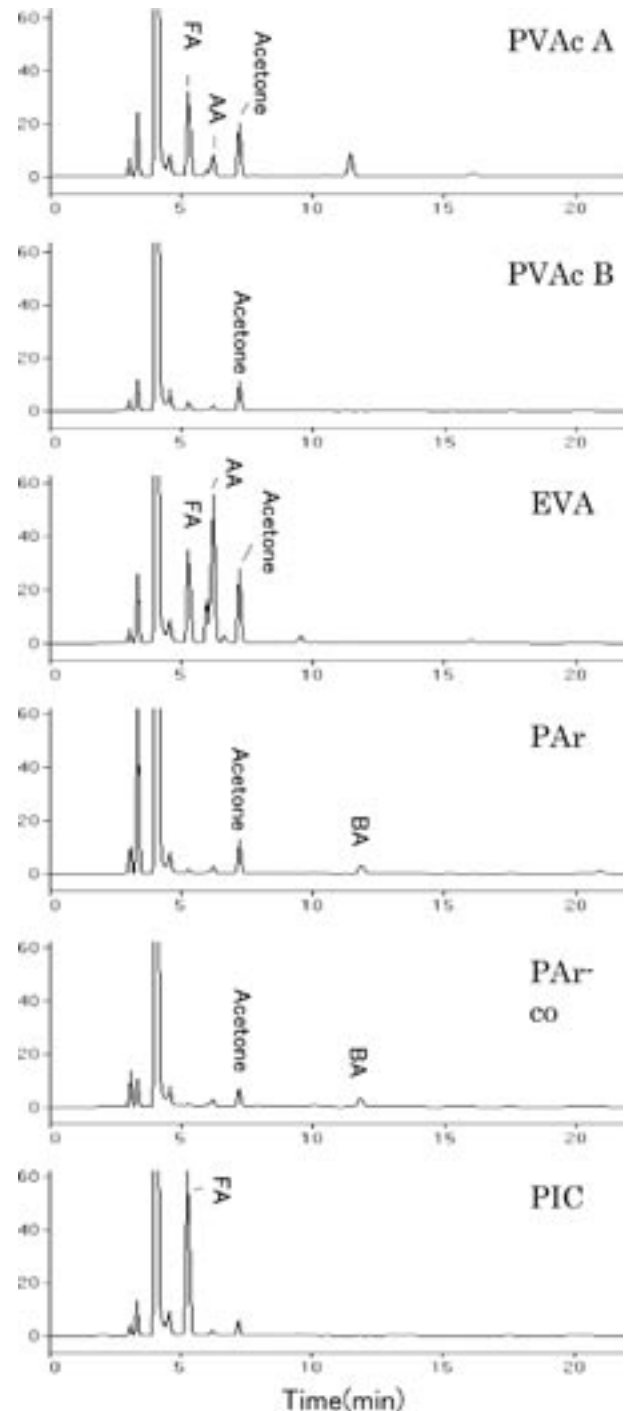


Fig. 3 HPLC chromatograms of aldehydes emitted from the six kinds of water-based adhesives  
 PVAc A: Polyvinyl acetate (non - plasticizer)  
 PVAc B: Polyvinyl acetate (contains plasticizer)  
 EVA: (Poly)ethylene - vinylacetate, PAr: Polyacrylate  
 PAr - co: Acrylate copolymer, PIC: Poly - isocyanate  
 FA: Formaldehyde, AA: Acetaldehyde,  
 BA: Benzaldehyde

Table 4 Predominant VOCs and aldehydes emitted from six water-based adhesive products in a Tedlar® Bag for 24 hours

Product	Predominant compounds (mg/g wet adhesive)	
PVAc A	<i>tert</i> -Butanol (0.007) Ethyl acetate (0.007) 3-Methyl-3-methoxybutanol (0.89) Formaldehyde (0.007) Acetone (0.007)	Vinyl acetate (0.027) Acetic acid (0.94) Acetaldehyde (0.003)
PVAc B	Acetic acid (0.30) Acetone (0.002)	Phenoxyethanol (0.005)
EVA	<i>tert</i> -Butanol (0.035) Ethyl acetate (0.026) 1-Butanol (0.41) Dimethyl glutarate (0.39) Formaldehyde (0.008) Acetone (0.011)	Vinyl acetate (0.67) Acetic acid (1.1) Dimethyl succinate (0.27) Dimethyl adipate (0.055) Acetaldehyde (0.024)
PAr	<i>tert</i> -Butanol (0.008) Decane (0.028) 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (0.14) Dodecane (0.055) Tetradecane (0.011) Benzaldehyde (0.004)	1-Butanol (0.39) Undecane (0.056) Tridecane (0.038) Acetone (0.003)
PAr-co	1-Butanol (0.38) Decane (0.007) 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (0.15) Dodecane (0.027) Tetradecane (0.005) Benzaldehyde (0.004)	Dibutyl ether (0.006) Undecane (0.021) Tridecane (0.023) Acetone (0.001)
PIC	Formaldehyde (0.015)	

The experimental conditions: Weight of water-based adhesives: 1g, Loading area: 33 cm<sup>2</sup>,  
Air volume: 8.5 L, Loading factor: 0.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

びアセトンが検出されたのに対し PVAc B ではアセトンのみが検出された。エチレン-酢酸ビニル樹脂系接着剤 (EVA) では、炭素数 C4 以下の VOC については PVAc A と共通の物質 (酢酸ビニルモノマー、酢酸等) が検出された。その他に 1-ブタノール及びコハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等の脂肪族ジカルボン酸のエステル類が検出された。アルデヒド類については、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアセトンが検出され、EVA は 6 種の水性形接着剤の中でアセトアルデヒドの放散量が最大となった (0.024 mg/g)。アクリル樹脂系及びアクリル酸共重合樹脂系接着剤からは共通した物質が検出されており、1-ブタノール、デカン類 (デカン~テトラデカン)、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、アセトン及びベンズアルデヒドが主に検出された。水性高分子-イソシアネート系接着剤からは VOC はほ

んど検出されなかったが、ホルムアルデヒドの放散量は 6 製品中で最大となった (0.015 mg/g)。なお、本試験における各物質の定量下限値は VOC 0.0005 ~ 0.002 mg/g, アルデヒド類 0.0005 mg/g であった。

### 3.2 酢酸ビニル樹脂系接着剤から放散される化学物質 (小型チャンバー法)

小型チャンバー法で PVAc A からの放散が認められた物質は、前述のテドラー®バッグによる試験で検出されたものと同一であった。主な物質の濃度経時変化を Fig. 4 に示す (n=3)。VOC の中で最も高濃度に検出された物質は 3-メチル-3-メトキシブタノール (平均最大値 100 mg/m<sup>3</sup>) で、次いで酢酸 (平均最大値 38.7 mg/m<sup>3</sup>) であった。その他の VOC では酢酸ビニルモノマー (平均最大値 2.8 mg/m<sup>3</sup>)、酢酸エチル (平均最大値 1.5 mg/m<sup>3</sup>) 及び *tert*-ブタノール (平均最大

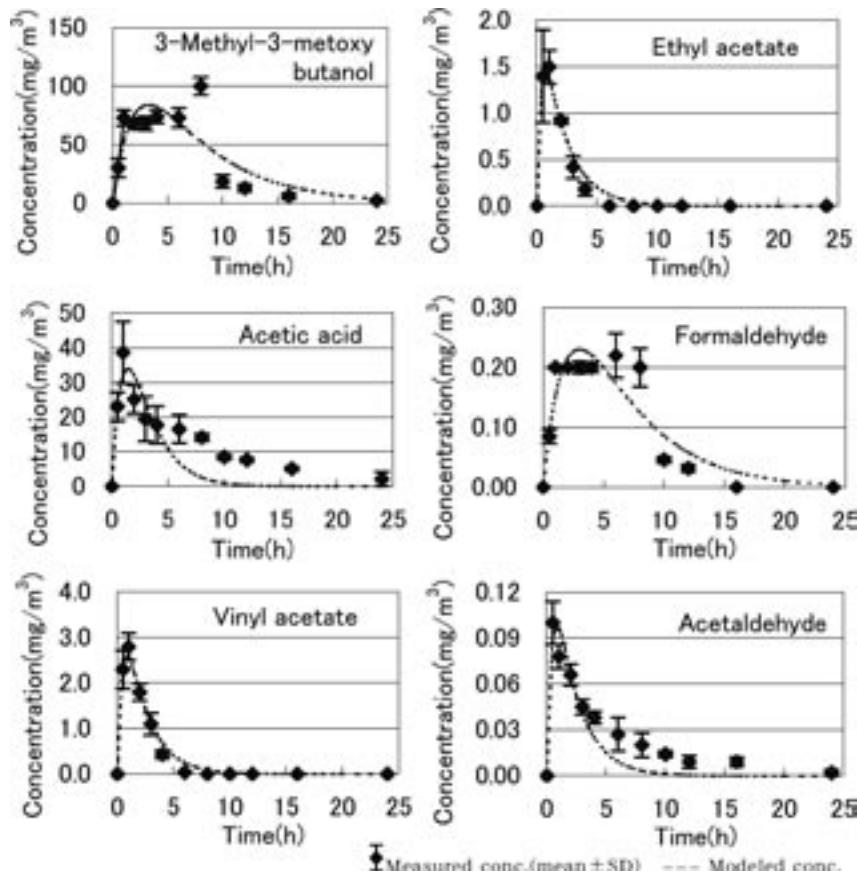


Fig. 4 Time vs. concentration curves for release of VOCs and aldehydes from the water-based polyvinyl acetate adhesive (PVAc A). The concentrations were measured in a 20 L chamber with an air exchange rate of 0.5/h. Measurement was started immediately after applying the adhesive on a glass plate with a loading factor of 0.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (n=3). The modeled concentration curves were calculated using an exponential model.

値 1.0 mg/m<sup>3</sup>) が検出され、3-メチル-3-メトキシブタノールを除き、炭素数 C<sub>4</sub> 以下の分子量の小さい物質が主であった。アルデヒド類では、ホルムアルデヒド (平均最大値 0.20 mg/m<sup>3</sup>)、アセトアルデヒド (平均最大値 0.10 mg/m<sup>3</sup>) 及びアセトン (平均最大値 0.24 mg/m<sup>3</sup>) が検出された。多くの物質では、試料設置後、30分～1時間に最高濃度を示し、その後5時間～6時間までに急速に濃度が減衰する傾向が見られた。しかし、3-メチル-3-メトキシブタノール及びホルムアルデヒドについては、試料設置後8時間まではほぼ一定の濃度で推移し、その後急速に濃度が低下した。なお、本試験における各物質の定量下限値は VOC 0.05～0.20 mg/m<sup>3</sup>、アルデヒド類 0.005～0.05 mg/m<sup>3</sup> であった。

次に、放散が認められた各物質の初期放散速度 EF<sub>0</sub> 及び一次減衰定数 k を求めるために、統計解析ソフトウェア (WinCurveFit program Kevin Raner Software 社製) を用いて、得られた濃度実測データに一次減衰

モデルをあてはめた。一次減衰モデルは Tichenor ら<sup>8)</sup> が提案したもので (1) 式で表される。

$$EF_t = EF_0 \times e^{-kt} \quad (1)$$

EF<sub>t</sub> : 時間 t における放散速度 (mg/m<sup>2</sup>/hr)

EF<sub>0</sub> : t=0 における放散速度 (mg/m<sup>2</sup>/hr)

k : 一次減衰定数 (hr<sup>-1</sup>)

t : 時間 (hr)

また、この時の換気回数を N とすると、時間 t におけるチャンバー内濃度 C<sub>t</sub> は (2) 式のように表される<sup>9)</sup>。

$$C_t = L \times EF_0 (e^{-kt} - e^{-Nt}) / (N - k) \quad (2)$$

C<sub>t</sub> : 時間 t におけるチャンバー内濃度 (mg/m<sup>3</sup>)

L : 試料負荷率 (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)

N : 換気回数 (hr<sup>-1</sup>)

ただし、ここではチャンバー壁面への化学物質の吸着や化学反応は無く、t=0 のとき C<sub>t</sub>=0 とする。

本試験における換気回数 (N=0.5/hr)、試料負荷率

( $L=0.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) 及び濃度実測データから (2) 式に基づき、前述の統計解析ソフトウェアを用いて  $EF_0$  及び  $k$  を求め、濃度回帰曲線を算出して実測データとの比較を行った。解析により得られた各物質の放散パラメータを Table 5 に、モデル化により求められた濃度回帰曲線を Fig. 4 (破線) に示す。検出された主な物質の初期放散速度は、3-メチル-3-メトキシブタノール  $183 \pm 31.0 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、酢酸  $164 \pm 42.0 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、酢酸ビニルモノマー  $24.0 \pm 2.4 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、ホルムアルデヒド  $0.54 \pm 0.07 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、アセトアルデヒド  $0.92 \pm 0.25 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$  であった。実測データと回帰曲線との相関係数 ( $R^2$ ) は、8 物質中 4 物質 (*tert*-ブタノール、酢酸ビニル、酢酸エチル及びアセトン) で 0.97 以上と良好な相関を示したが、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドでは  $R^2 = 0.86$ 、また、酢酸 ( $R^2 = 0.640$ ) 及び 3-メチル-3-メトキシブタノール ( $R^2 = 0.727$ ) では、相関が低く二乗誤差も大きな値となった。

次に学校において児童が授業中に PVAc A を使用した際の化学物質曝露量を予測するために、得られた放散パラメータを用いて室内濃度の試算を行った。教室の体積を  $192 \text{ m}^3$  (縦  $8 \text{ m} \times$  横  $8 \text{ m} \times$  高さ  $3 \text{ m}$ ) とし、児童 40 人が PVAc A を授業開始と同時に一斉に塗布した場合 (1 人あたり塗布面積  $15 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 、塗布量  $3 \text{ g}/100 \text{ m}^2$ ) を想定し、教室の換気回数を 2.2 回<sup>10)</sup>、温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度  $50 \%$  として教室内の濃度推移をモデル化した。モデル化により得られた各物質の濃度経時変化を Fig. 5 に示す。図工の授業は通常 2 時間続けて行われるため、90 分間 (45 分授業  $\times$  2 回) 中で、PVAc A による室内濃度上昇の最大値を求めたところ、*tert*-ブタノール  $9.0 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸ビニルモノマー  $23.9 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸エチル  $14.3 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸  $246 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3-メチル-3-メトキシブタノール  $419$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ホルムアルデヒド  $1.2 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒド  $0.9 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトン  $2.3 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$  と求められた。また、アセトンを含めた 6 種の VOC 濃度合計は最大で  $674 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$  と試算された。ただし、教室壁面、机及び人等への化学物質の吸着や呼吸による人体への取り込みは無く、PVAc A から放散された化学物質は速やかに教室内に拡散するものとした。

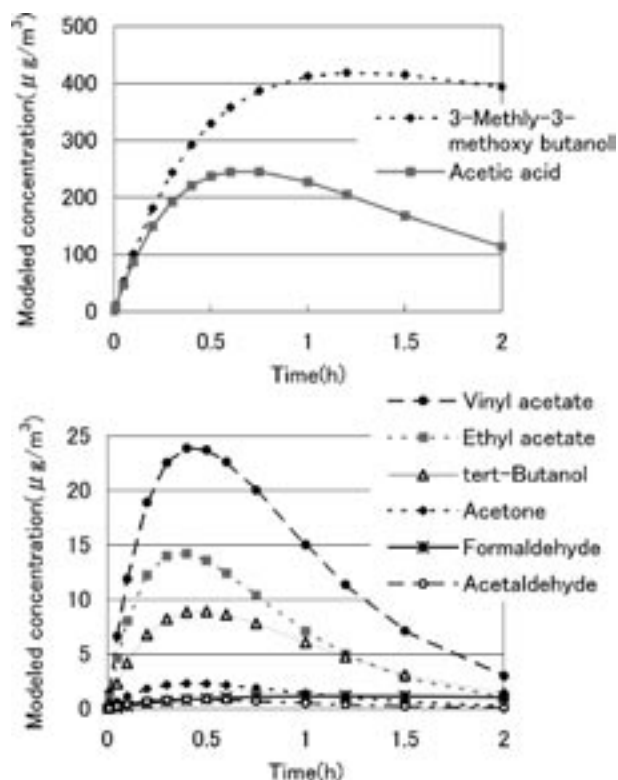


Fig. 5 Modeled concentration of VOCs and aldehydes emitted from water-based polyvinyl acetate adhesive (PVAc A) during an arts and crafts period in an elementary school. The indoor environment in the classroom was defined as volume =  $192 \text{ m}^3$ , air change rate = 2.2/hr, number of students in the class = 40, and adhesive application area =  $300 \text{ cm}^2$  per student

Table 5 Modeled emission parameters of VOCs and aldehydes from the water-based polyvinyl acetate adhesive (PVAc A)

Compound	Squared correlation coefficient $R^2$	Initial emission rate: $EF_0$ ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ )	Emission rate decay constant: $k$ ( $\text{hr}^{-1}$ )	The sum of squared error
<i>tert</i> -Butanol	0.997	$8.4 \pm 0.35$	$2.1 \pm 0.10$	0.005
Vinyl acetate	0.986	$24.0 \pm 2.4$	$2.4 \pm 0.28$	0.16
Ethyl acetate	0.979	$17.0 \pm 2.8$	$3.3 \pm 0.59$	0.076
Acetic acid	0.640	$164 \pm 42.0$	$0.94 \pm 0.30$	484
3-Methyl-3-methoxybutanol	0.727	$183 \pm 31.0$	$0.17 \pm 0.05$	3770
Formaldehyde	0.864	$0.54 \pm 0.07$	$0.21 \pm 0.04$	0.013
Acetaldehyde	0.868	$0.92 \pm 0.25$	$2.5 \pm 0.79$	0.002
Acetone	0.992	$2.4 \pm 0.18$	$2.5 \pm 0.21$	0.001



### 3.3 酢酸ビニル樹脂系接着剤中の化学物質含有量

PVAc A からの放散が認められた物質の製品中含有量を調査するために、7種の標準物質を3濃度に分けて添加し、50%メタノールで抽出した。各物質の添加濃度と測定濃度との関係をFig. 6に示す(n=3)。いずれの物質も添加濃度と測定濃度との間に良好な直線関係がみられた( $r^2=0.996$ 以上)。実測値から求められた回帰直線を $Y=0$ に外挿し、PVAc A中の各物質の含有量(mg/g)を求めた結果をTable 6に示す。また同時に小型チャンバー法により得られた濃度実測値(Fig. 2)を用いて、濃度(mg/m<sup>3</sup>)、時間(h)及び換気量(167 ml/min)から24時間中の化学物質放散量(mg/g)を求めた結果をTable 6に示す。抽出による測定の結果、PVAc A中で含有量が最も多かったのは3-メチル-3-メトキシブタノール(5.8 mg/g)、次いで酢酸(3.2 mg/g)であった。酢酸ビニルモノマー、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの含有量はそれぞれ、0.020 mg/g、0.017 mg/g、0.007 mg/gであった。PVAc A中の各物質含有量とチャンバーでの24

時間中放散量を比較すると、酢酸ビニルモノマー及び酢酸エチルは含有量と放散量がほぼ等しく、含有量のほとんどが24時間中に放散されたと考えられた。一方、酢酸、3-メチル-3-メトキシブタノール、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについては含有量よりも24時間中の放散量の方が少なく、含有量に対する放散割合はそれぞれ、34%、59%、47%及び29%であった。酢酸メチルについては、抽出操作中に溶媒のメタノールとPVAc A中の酢酸が反応して酢酸メチルが生成し、人為的に含有量が増加したため放散割合を算出することは不適切と考えられた。また、この反応によりPVAc A中の酢酸の減少が考えられたが、酢酸の含有量に対して抽出操作により生成したと考えられる酢酸メチルの割合は最も多く見積もっても0.5%と低い値を示したことから、酢酸の測定値に対する影響は無視できると考えられた。

PVAc Aからの24時間中の化学物質放散量についてはテドラー<sup>®</sup>バッグによる測定も行っているため(Table 4)、チャンバーでの放散量(Table 6)との比

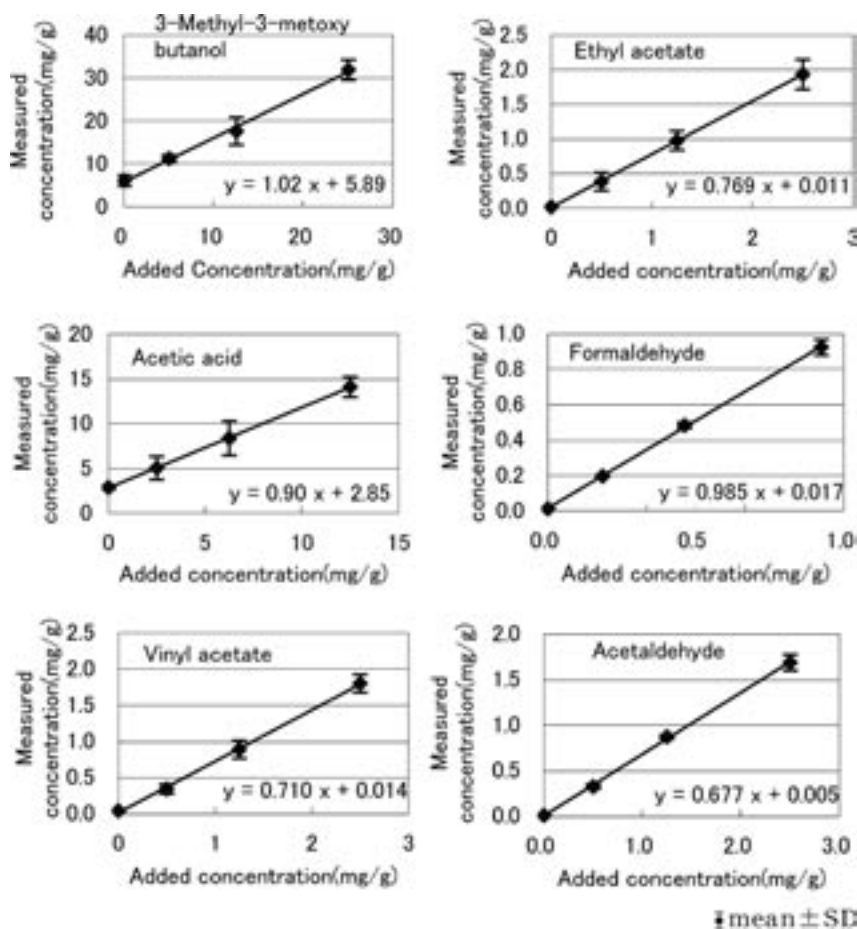


Fig. 6 Recovery of VOCs and aldehydes from the water-based polyvinyl acetate adhesive (PVAc A) (n=3)

Table 6 Contents of VOCs and aldehydes extracted with 50% methanol, and those emitted from the water-based polyvinyl acetate adhesive (PVAc A) in the chamber over 24 hours

Compound	Weight (mg/g wet adhesive)	
	Extracted with 50% methanol	Emitted in the chamber within 24-hours**
<i>tert</i> -Butanol	NA	0.012
Methyl acetate	0.016*	0.001
Vinyl acetate	0.020	0.027
Ethyl acetate	0.014	0.014
Acetic acid	3.2	1.1
3-Methyl-3-methoxybutanol	5.8	3.4
Formaldehyde	0.017	0.008
Acetaldehyde	0.007	0.002
Acetone	NA	0.003

NA: not analyzed

\*Methyl acetate was thought to have increased during the extraction procedure by esterization of methanol in the extraction solvent and acetic acid in the adhesive.

\*\*The experimental conditions for the chamber test: Weight of water-based adhesives: 2.4 g, Loading area: 80 cm<sup>2</sup>, Chamber volume: 20 L, Loading factor: 0.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

較を行った。その結果、3-メチル-3-メトキシブタノール以外の物質では、両者の放散量は同程度であった。3-メチル-3-メトキシブタノールについては、テドラー<sup>®</sup>バッグ内での放散量はチャンバーでの放散量の30%程度と少なかった。

#### 4. 考察

本研究により、一般家庭用に市販されている水性形接着剤からは、塗布時に酢酸、ブタノール、酢酸ビニルモノマー、エステル類(酢酸エチル、グルタル酸ジメチル等)、エーテル類(メチルメトキシブタノール、ブトキシエトキシエタノール等)、デカン類(ウンデカン、ドデカン等)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等)が放散される製品があることがわかった。また、製品容器に「ホルムアルデヒドを使用しない」との表示があった製品からもホルムアルデヒドが検出されていたことから、ホルムアルデヒドは意図的に配合されたものではなく、製造工程中に生成した不純物あるいは製品貯蔵中の反応生成物と考えられた。

調査当時市販されていた可塑剤を含まない酢酸ビニル接着剤(PVAc A)から、3-メチル-3-メトキシブタノールが検出されたことについてメーカーに問い合わせたところ、樹脂の分散剤として製品中に配合しているとの回答があった。酢酸ビニル樹脂は硬い樹脂であるため、接着性の向上のために従来は可塑剤としてフタル酸ジブチルが添加されてきた<sup>11)</sup>。しかし、フタル酸ジブチルが環境ホルモン様作用を有することから、現在は可塑剤を添加しない配合へ移行して

いる。実際、試験に用いた6種の接着剤中でフタル酸エステル類の含有が確認されたのは、旧タイプ製品のPVAcBのみであった。また、実験的に酢酸ビニル樹脂の標準品(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> n=1,400~1,600)に3-メチル-3-メトキシブタノールを添加して乾燥させたところ、添加しないものに比べて柔軟な樹脂膜が得られたことから、柔軟性を持たせる可塑剤の役割も持つと推察された。また、メーカーから、2004年9月以降は製品への3-メチル-3-メトキシブタノールの配合割合を減らしたとの回答も得られた。

小型チャンバー法による試験で、PVAc Aから放散される多くの物質は、時間とともに濃度が急速に減少したのに対し、3-メチル-3-メトキシブタノール及びホルムアルデヒドでは、試料設置1時間後~8時間後までほとんど一定の濃度で推移し、10時間後に急速に濃度が低下した。また、酢酸及び3-メチル-3-メトキシブタノールでは、実測値とモデル化により求められた濃度との相関が低かった。3-メチル-3-メトキシブタノールは酢酸ビニル樹脂の分散剤であるため、樹脂との相互作用を有すると考えられ、酢酸は樹脂の構成成分の一つである。また、樹脂原料として使用されるホルムアルデヒドについても樹脂との相互作用が考えられることから、この3物質については放散速度に影響する因子として接着剤表面からの蒸散以外に樹脂との相互作用が関与し、一次減衰モデルによる予測とは異なる濃度経時変化を示したと推察された。

小型チャンバー法の結果から、各物質の初期放散速度を求めるために、統計解析ソフトウェアを用いて濃度実測データに一次減衰モデルをあてはめた。減衰モ

デルには蒸散支配の因子のみを考慮した一次減衰モデルの他、蒸散支配と内部拡散支配の2つの因子を考慮した2重減衰モデル<sup>12)</sup>があり、2重減衰モデルは初期放散だけでなく長期放散による濃度減衰も比較的良く再現することができる。しかし、本実験は接着剤塗布後の短時間における濃度変化を測定したものであり、蒸散支配の寄与が圧倒的に大きく内部拡散支配の寄与は小さいと考えられたため、一次減衰モデルを使用した。

学校教材として汎用されているPVAc Aについて、使用時の教室内濃度推移を試算した結果、換気回数を2.2回<sup>10)</sup>としても、VOCについては検出された主な6物質の濃度合計が最高で約670  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と厚生労働省のTVOC目標値(400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )<sup>13)</sup>を超えていた。ただし、この6物質中5物質は炭素数 $\text{C}_4$ 以下でTVOCの定義に含まれない物質であり、定義にしたがって炭素数 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ の物質のみを測定対象とした場合は、児童への健康影響が過少評価されるおそれがあると考えられた。また、PVAc Aからの放散が認められた酢酸ビニルモノマーは、ヒト及び動物の血中及び組織中で加水分解され、速やかにアセトアルデヒドと酢酸に変換されるため、動物実験での発がん性は代謝物のアセトアルデヒドに起因するものと考えられている<sup>13)</sup>。教室における酢酸ビニルモノマーの濃度上昇最大値24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を分子量比によりアセトアルデヒド濃度に換算すると12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当する。この数値はアセトアルデヒドそのものの濃度上昇値(0.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )よりも10倍以上大きく、アセトアルデヒドについては、酢酸ビニルモノマー由来の曝露も含めて評価する必要があると考えられた。

PVAc Aについてチャンバー内での24時間中の放散量と製品中の含有量を比較したところ、酢酸、3-メチル-3-メトキシブタノール、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、含有量に対する24時間中放散量が29%～59%と少なかった。24時間中に放散されなかった残量については時間とともに徐々に樹脂から放散されると考えられ、小型チャンバー法で24時間以上の測定を続けたところ、試料設置後7日でも酢酸及び3-メチル-3-メトキシブタノールは低濃度(10～50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )ではあるが検出された。アセトアルデヒドについては、乾燥後の酢酸ビニル樹脂から加水分解により生成するとの報告があり<sup>14)</sup>、乾燥後の樹脂から放散される化学物質については、今後の調査が必要と考えられた。

また、PVAc Aについてチャンバー内での放散量とテドラー<sup>®</sup>バッグ内での放散量を比較したところ、3-メチル-3-メトキシブタノールは、テドラー<sup>®</sup>バッグ内での放散量がチャンバー内での放散量の約30%と少なかった。この原因として、3-メチル-3-メトキシブタノールがテドラー<sup>®</sup>バッグ内面に吸着し、見かけの放散量が減少したことが考えられた。そこで、テドラー<sup>®</sup>バッグ内で3-メチル-3-メトキシブタノールの標準品を気化させ、内面への吸着率を測定したところ、テドラー<sup>®</sup>バッグ内面への吸着は少ないことが確認された(0.085 mg/8.5 Lの場合、吸着率約2%)。今回行ったテドラー<sup>®</sup>バッグの実験では、清浄空気(相対湿度50%) 8.5 Lに対してPVAc A 1 g(水分含量59%)を負荷しており、テドラー<sup>®</sup>バッグ内の水分量は25℃における飽和水蒸気量(22.8  $\text{g}/\text{m}^3$ )<sup>16)</sup>の約3.5倍と算出された。PVAc A中に含まれる主な揮発性成分は、酢酸(3.2 mg/g)及び3-メチル-3-メトキシブタノール(5.8 mg/g)であるが、水への溶解度は両物質とも無限<sup>17,18)</sup>で、それぞれの20℃における蒸気圧は、29.5 mmHg<sup>19)</sup>及び0.5 mmHg<sup>18)</sup>である。以上のことから、テドラー<sup>®</sup>バッグ内ではPVAc Aは水分を含んだ状態で保持され、この水分に酢酸及び3-メチル-3-メトキシブタノールが一部溶解し、気相と平衡状態を保っていると考えられた。しかし、3-メチル-3-メトキシブタノールは酢酸に比べて蒸気圧が低く揮発しにくいいため、換気を行いながら測定するチャンバー法に比べて、テドラー<sup>®</sup>バッグではPVAc Aからの3-メチル-3-メトキシブタノール放散量が少なかったと推察された。

## 5. まとめ

近年需要が増加している水性形接着剤について、塗布時に放散されるVOC及びアルデヒド類を調査した。市販の一般家庭向け製品6種について、塗布後24時間中に放散する化学物質の種類をテドラー<sup>®</sup>バッグを用いて測定したところ、酢酸、ブタノール、酢酸ビニルモノマー、酢酸エチル、グルタル酸ジメチル、メチルメトキシブタノール、ブトキシエトキシエタノール、ウンデカン、ドデカン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が検出された。6製品のうち24時間中のアルデヒド放散量が多かったのは水性高分子-イソシアネート系接着剤(ホルムアルデヒド0.015 mg/g)及びエチレン-酢酸ビニル樹脂系接着剤(アセトアルデヒド0.024 mg/g)であった。

また、酢酸ビニル接着剤 (PVAc A) が学校教材として汎用されていることに着目し、接着剤塗布直後から 24 時間後までの化学物質放散量を小型チャンバー法により経時的に測定し、教室内の濃度推移を試算した。検出された主な物質及びモデル化により求められたそれらの初期放散速度は、3-メチル-3-メトキシブタノール  $183 \pm 31.0 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 、酢酸  $164 \pm 42.0 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 、酢酸ビニルモノマー  $24.0 \pm 2.4 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 、ホルムアルデヒド  $0.54 \pm 0.07 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 、アセトアルデヒド  $0.92 \pm 0.25 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$  であった。教室内濃度の試算では換気回数を 2.2 回とした場合、PVAc A 使用によるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの濃度上昇は最大で  $1 \mu\text{g/m}^3$  程度であったが、VOC では検出された 6 物質の合計値が  $670 \mu\text{g/m}^3$  と算出され、厚生労働省の TVOC 目標値 ( $400 \mu\text{g/m}^3$ ) を超えていた。PVAc A からの放散が認められた主な化学物質について製品中の含有量を測定したところ、3-メチル-3-メトキシブタノール  $5.8 \text{ mg/g}$ 、酢酸  $3.2 \text{ mg/g}$ 、酢酸ビニルモノマー  $0.020 \text{ mg/g}$ 、ホルムアルデヒド  $0.017 \text{ mg/g}$ 、アセトアルデヒド  $0.007 \text{ mg/g}$  であった。製品中の含有量と小型チャンバー法における 24 時間中の放散量とを比較したところ、3-メチル-3-メトキシブタノール、酢酸、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドでは含有量に対する 24 時間中の放散量の割合が低く (29 ~ 59%)、これらの物質は徐々に樹脂から放散されると考えられた。

## 文 献

- 1) 建築基準法：第二十八条の二 平成 15 年 7 月。
- 2) 日本農林規格：JIS A5536 床仕上げ材用接着剤 平成 15 年 3 月。
- 3) 建築基準法施行令：第二十条の五 平成 15 年 7 月。
- 4) 化学工業日報社：2004 年版化学工業年鑑, p.360-362 (2004)。
- 5) 日本農林規格：JIS K6804 酢酸ビニル樹脂エマルジョン木材接着剤 平成 15 年 3 月。
- 6) 日本農林規格：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—小型チャンバー法 平成 15 年 1 月。
- 7) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 上原真一, 加納いつ：新築住宅における室内 SVOC 濃度とその発生源, 室内環境学会誌, 6 (2), 176-177 (2003)。
- 8) J.E.Dunn and B.A.Tichneor : Compensating sink effects in emission test chamber by mathematical modeling, *Atmospheric Environment*, 22, 885-894 (1988)。
- 9) ASTM : D5116 Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor materials/products (1997)。
- 10) 文部科学省：学校環境衛生の基準 第一章 [教室等の空気] 平成 16 年 2 月。
- 11) 水町 浩, 福沢敬司, 若林一民, 杉井新治：接着大百科, p.276-290 (1997)。
- 12) C.Wilkes, M.Koontz, M.Ryan and C.Cinalli : Estimation of emission profiles for interior latex paints, *Indoor Air '96, Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 2, 55-60 (1996)。
- 13) 厚生労働省：生衛発第 1852 号 室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値について 平成 12 年 12 月 22 日。
- 14) ATSDR : Toxicological Profile for Vinyl Acetate (1992)。
- 15) 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, 室内環境学会誌, 7 (1), 102-103 (2004)。
- 16) 財団法人国際科学振興財団：科学大辞典, 丸善, p.1304 (1995)。
- 17) MERCK & CO., INC : THE MERCK INDEX, 13<sup>th</sup> edition, p.11-12 (2001)。
- 18) 株式会社クラレ：製品安全データシート, ソルフィット (3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール), MSDS NOKIM-19, 第 7 版 (2002)。
- 19) 日本化学会：化学便覧基礎編 II, 改訂 3 版, 丸善, p.123 (1987)。