

暖房下において合板から放散するホルム アルデヒドの気中濃度について*

石 原 茂 久**・佐々木 光**・満 久 崇 磨**

Concentration of Formaldehyde Released from
Plywoods under Dry-Heat Exposure*.

Shigehisa ISHIHARA**, Hikaru SASAKI** and Takamaro MAKU**

Abstract

Tests on formaldehyde liberation from lauan plywood made with each six type typical wood adhesives were carried out at 20°, 50°, and 70°C for 300days.

The amount of the liberated formaldehyde in air was quantitatively determined by a gas detector (Gastec No. 91, GASTEC CORPORATION, TOKYO, JAPAN) at selected intervals. The effects of duration of storage, temperature of dry-heat exposure, and kind of adhesive on formaldehyde liberation were determined. The factors that have the greatest effect on formaldehyde liberation from the lauan plywoods were kind of resin adhesive and temperature of dry-heat exposure. The amount of liberated formaldehyde from the resin adhesives was found to increase in the order of resorcinol-formaldehyde, <phenol-formaldehyde, <phenol-resorcinol-formaldehyde, <polyvinyl acetate cross-linked, <melamine-urea-formaldehyde, <and urea-formaldehyde resin. The large amounts of released formaldehyde vapours from the plywood made with urea-formaldehyde resin adhesive in dry-heated air are injurious to health.

The amount of liberated formaldehyde from the lauan plywoods can be reduced by prolonged storage and elevated temperature of dry-heat exposure.

Gas-liquid chromatographic analysis of 2, 4-dinitrophenylhydrazones of the released formaldehyde and carbonyl compounds from the plywoods were also investigated.

1 はじめに

木質材料が居住性に関する機能においてすぐれていることは前報¹⁾ その他^{2,3)} によって述べられているが、これら木質材料の製造に供される接着剤、結合剤の多くはホルマリン樹脂によっており、木質材料の使用に

* 本研究は第24回日本木材学会大会(1974年4月1～3日, 東京)において講演発表した。本報を「木質暖房床材料に関する研究(Ⅱ)」とする。 This paper was presented at the 24th Annual Meeting of the Japan Wood Res. Soc., April 1-3, 1974, Tokyo, and is defined as "Studies on Performance of Heating-Floor of Wood Based Materials (Ⅱ)"

** 木質材料部門, (Division of Composite Wood)

際しては放散されるホルムアルデヒドの人体への影響を考慮する必要がある。

木質材料からのホルムアルデヒドの放出に影響を及ぼす因子としては接着剤の種類および組成，塗布量，硬化剤の種類および量，熱圧温度，熱圧時間，圧縮力，含水率，貯蔵期間，使用場所，気温，天候など数多のものが考えられ，1960年代の初めよりこれらに対する検討がなされてきている⁴⁻²³⁾。

木質材料から放散されるホルムアルデヒドに関する研究は適正な住環境を維持するためにも不可欠であるが，これらに対するものは比較的少なく，住環境下におけるそれが松本^{19,20)}によって検討されているにとどまる。また高橋ら²³⁾，Wittmann⁵⁾，Stöger¹⁵⁾，Neusser¹⁶⁾，Deppe⁶⁾によって製板後のパーティクルボードから放散されるホルムアルデヒドに対する検討がなされている。

本研究では前報¹⁾の6種類の合板が身体障害者リハビリテーション室用暖房床材料として加熱されることを想定し，それとほぼ類似した状態に供試合板をおいてそこで放散されるホルムアルデヒドの気中濃度を測定し，接着剤の種類，製板後の貯蔵（養生）期間，加熱処理がホルムアルデヒドの放出にどのような影響を及ぼすかについて検討した。また加熱下の合板より放散されるホルムアルデヒドをガスクロマトグラフィにより同定した。

2 実験

2・1 供試合板

合板は6種類の市販接着剤を用い，前報¹⁾と同一条件で製造した縦45cm横45cmのラワン合板で，その構成は2.5—3.0—2.0mmである。接着剤の組成および合板の製造条件はTable. 1に示す通りである。接着剤の塗布量は30g/(30cm)²とした。

試験片は前報と同様5×5cm²の寸法とし，上述合板より調製した。

試験片は，ホルムアルデヒドの測定の開始に先立って，調製後20℃，関係湿度65%の恒温恒湿室に30日間

Table 1. Composition, formulation and curing conditions of adhesive resins used in this study.

Resin	Composition	Formulation (phr)	Curing conditions
Polyvinyl-acetate Cross-linked (PVAc)	PVAc resin 60% Phenol resin 40%	resin 100 hardner (sulfonic acid type) 10	130°C for 4 min
Urea-formaldehyde (UF)	molar ratio is 1U : 1.9F	resin 100 wheat flour 10 water 15 hardner (NH ₄ Cl) 1	130°C for 4 min
Melamine-urea formaldehyde (MUF)	melamine 24% urea 6% 37% formalin 70%	resin 100 wheat flour 13 water 7 hardner (NH ₄ Cl) 1	130°C for 4 min
Phenol-formaldehyde (PF)	molar ratio is 1P : 2F	resin 100 extender 5	145°C for 4 min
Phenol-resorcinol formaldehyde (PRF)	phenol resin 15% resorcinol resin 85% molar ratio is 1 : 0.8F	resin 100 hardner (paraform) 20	130°C for 4 min
Resorcinol-formaldehyde (RF)	resorcinol resin 100%	resin 100 hardner (paraform) 15	130°C for 4 min

静置した。

供試合板の材質については前報¹⁾において詳しく述べた。

2・2 試験方法

試験片1枚を Fig.1 に示すようなシリコンゴム栓および軟質シリコンゴム管を付した 450ml の密閉ガラス容器中のステンレス網上に置いた。シリコンゴム管の先端はクランプによって密閉し、加熱による空気容量の増加はシリコンゴム管によって調整できるようにした。

ガラス容器は所定の温度に調整した恒温槽中において加熱し、加熱することによって合板が暖房された場合とほぼ類似した状態にあるようにした。

加熱温度は 20℃, 50℃ および 70℃ とした。なお 100℃ 以上の温度では加熱による空気容量の膨脹が大きくなり、シリコンゴム管による空気容量の調整限界を越えたため今回の実験では前報における 100℃ および 150℃ での測定は中止した。

試験片は、所定の温度に保たれた恒温槽中におき、所定の時間に到達したとき上記ガラス容器中に移して 24時間保持し、そこに放出されるホルムアルデヒド濃度を測定した。

ホルムアルデヒドの濃度の測定は、密閉ガラス容器のシリコンゴム管の一方にゴム風船を付し、他の一方のそれより 200 ml の乾燥空気をシリンジにて導入、十分攪拌した後市販のガス検知管により測定した。測定時の空気容量は 650ml を標準とした。本実験に供した検知管の測定範囲は 0.5~20 ppm であるが、この範囲を越える高い気中濃度を示すものには供給乾燥空気の量を 2000 ml の範囲で適宜増加して測定し、計算により容器中の気中濃度を求めた。ホルムアルデヒドの濃度は 3 試験片の測定値の平均で示した。

予備実験において 2 種類の市販ガス検知管の性能を検討したところ、このうち北沢産業株式会社製 G ガステック No. 91* に高い再現性とアセチルアセトン法および DNPH 法^{24~26)} との間に高い相関が認められた²⁷⁾ ので本実験では上記 G ガステック No. 91 を用いた。

一方、本 G ガステック No. 91 はホルムアルデヒドのほか他のアルデヒド類およびスチレンによっても単独でホルムアルデヒドと類似の変色を生じ、またケトン類、エステル類およびエーテル類の共存によっても変色するため一部の試験片について DNPH 法^{24~26)} によってホルムアルデヒドその他を捕集し、ガスクロマトグラフによりホルムアルデヒドの同定を試みた。すなわち、2, 4-dinitrophenylhydrazine 1.5g を 2N-HCl 1000 ml に

溶解してガラスフィルターで濾過し、その 100 ml をインピンジャーにとって Fig. 2 に示すようなアルデヒド類捕集装置にセットし、所定の温度に 24 時間暴露した試料および容器を室温にもどして 10 ml/秒 で通気

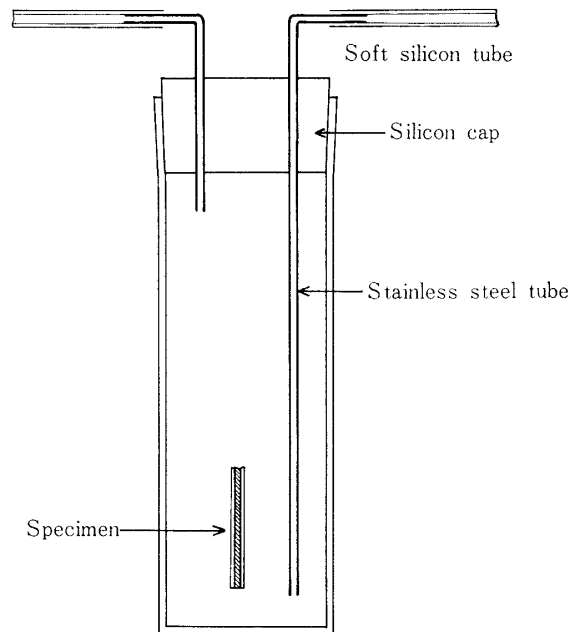


Fig. 1. Sampling tube

* 吉田²⁸⁾ は 3 種類の市販ガス検知管について性能試験を行ない、これらのうちアセチルアセトン法との間に高い相関が認められ、合板工場等の作業環境下のホルムアルデヒドの気中濃度測定に供し得るものは G ガステックのみであったとしている。

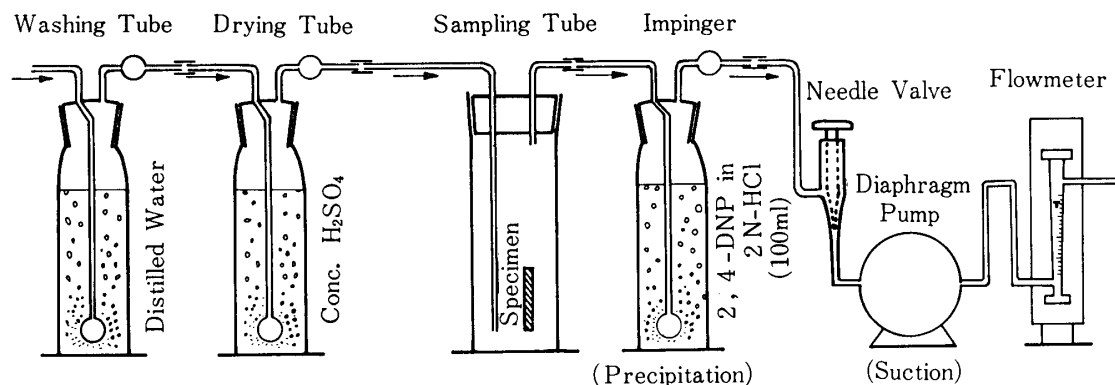


Fig. 2. Sampling and collection method of aldehydes

Table 2. GC operational condition

Column	: OV-17 2.0 % on Chromosorb W (AW-DMCS) 3 mm id × 1.0 m
Col. temp	: 185° → 295° C at 6° C/min
Carrier	: N ₂ 70 ml/min at 1.3 kg/cm ²
Detector	: FID
Det. temp.	: 340° C
H ₂	: 40 ml/min
Air	: 1.1 ml/min
Sens.	: 10 ² MΩ
Range	: 0.01 V
Inj. temp.	: 340° C
Chart speed	: 10 mm/min
Sample size	: 5 μl
Internal standard	: Anthracene
Equipment model	: Shimadzu GC-5AP ₅ TFE ITG-4AX

した。アルデヒド類は 2, 4-dinitrophenylhydrazone の誘導体として捕集し^{**}、さらにこれを 50 ml の CCl₄ で溶解抽出しガスクロマトグラフに供した。この時のガスクロマトグラフ条件は Table. 2 の通りである。内部標準をアントラセンとしたときの各種アルデヒドのクロマトグラムは Fig. 3 のようになった。

3 結果と考察

3・1 貯蔵期間とホルムアルデヒド放出量の関係

合板、パーティクルボードからのホルムアルデヒド放出量は製造条件によって著しく異なるが^{9,12)}、製板後の貯蔵期間(養生期間)の影響も大きい^{15,16)}。Wittman⁵⁾ 高橋²³⁾ らは尿素・ホルムアルデヒド樹脂接着剤を用いて製造したパーティクルボードについて、製板後 1 ヶ月間のホルムアルデヒド放出量の経時変化を測定

^{**} 数 ppm ～数 10 ppm のガス状アルデヒド類が DNPH の沈澱反応により捕集される効率は 2 段トラップ法により求めたところ第 1 捕集ビンで 97.5%²⁷⁾ 以上であった。

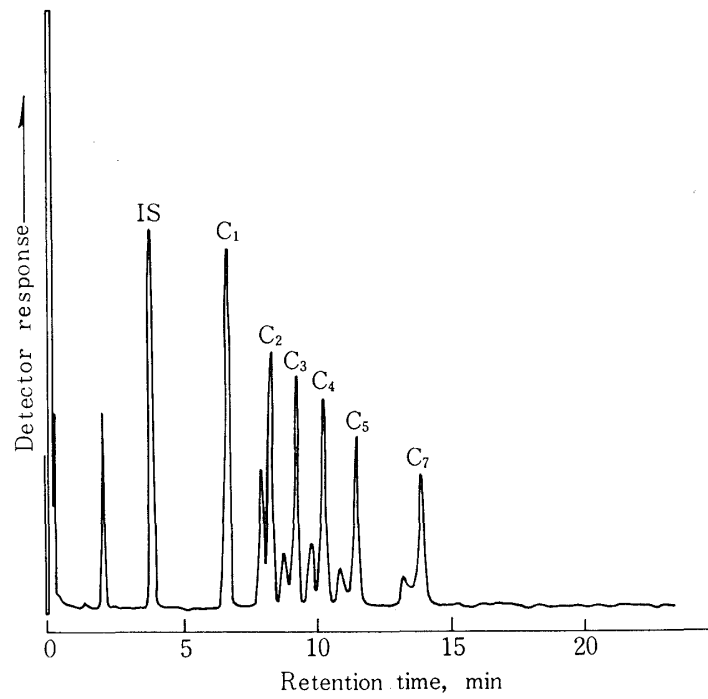


Fig. 3. Gas chromatographic separation of the DNPH derivatives of aldehydes.

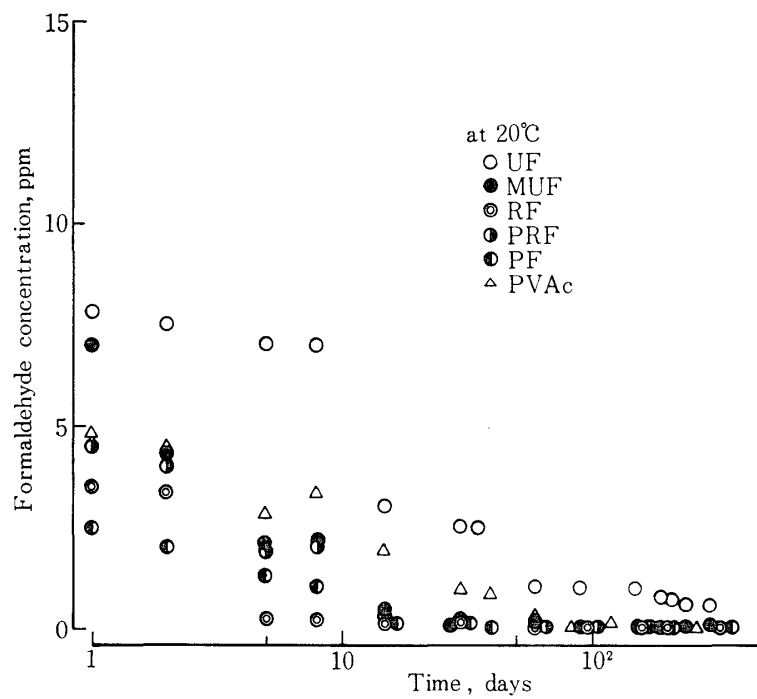


Fig. 4. Formaldehyde concentration versus dry-heat exposing time after a month of storage at 20°C, 65% R. H.

し、貯蔵期間の経過にともないホルムアルデヒドの放出量が漸次減少し、その低下の割合は熱圧温度の低いもの程著しいことを報告している。

本実験では前報¹⁾との関係から、合板製造から30日間、20℃、関係湿度65%の恒温恒湿室に静置養生した後ホルムアルデヒドの測定を開始した。Fig. 4 は20℃において合板より放出するホルムアルデヒドの気中濃度の経時変化を示したものである。製板後1ヶ月間の貯蔵期間におけるホルムアルデヒド放出量は明らかでないが、貯蔵期間後のそれはいずれの接着剤を用いて製造した合板も漸次減少する。いわゆる室温(20℃)でのホルムアルデヒドの放出の多いものはUFで、測定開始後1週間(合板製造後37日)の範囲で5ppm以上が検出された。3ヶ月(製板後4ヶ月)でホルムアルデヒドの放出量は1ppmとなるが放出量の低下は緩慢で、6ヶ月(製板後7ヶ月)に達してその放出量は痕跡程度となった。またPVAcおよびMUFからのホルムアルデヒドの放出も比較的多い。PVAcでは1ヶ月(製板後2ヶ月)で1ppm、2ヶ月(製板後3ヶ月)で0.5ppmとなりかなりの長期にわたってホルムアルデヒドの放出が認められ、一方MUFでは1週間で2.2ppmの放出があるが3週間では痕跡となった。これらUF、PVAcおよびMUFを除く接着剤で製造された合板から放出するホルムアルデヒドの量は2週間を経過した時点、すなわち合板製造後45日間で痕跡程度にまで減少することがわかる。以上の結果から、本実験で用いた6種類の市販接着剤のうちUFおよびPVAcで製造した合板においては常温でのホルムアルデヒドの放出が長期にわたり、とくにUFのそれを身体障害者リハビリテーション室床材料として用いることは、仮りにそれが常温で使用されるときも適当でない結論されよう。

3・2 加熱温度および接着剤の種類とホルムアルデヒド放出量の関係

6種類の市販接着剤を用いて製造した合板の加熱温度とホルムアルデヒドの放出量経時変化の関係を示す例としてFig. 5にPRFのそれを示した。これによるとPRF合板のホルムアルデヒド放出量は加熱温度が高くなるに従って増加し1ヶ月の貯蔵期間後、50℃の温度に最初の24時間暴露したときに放散されるホルム

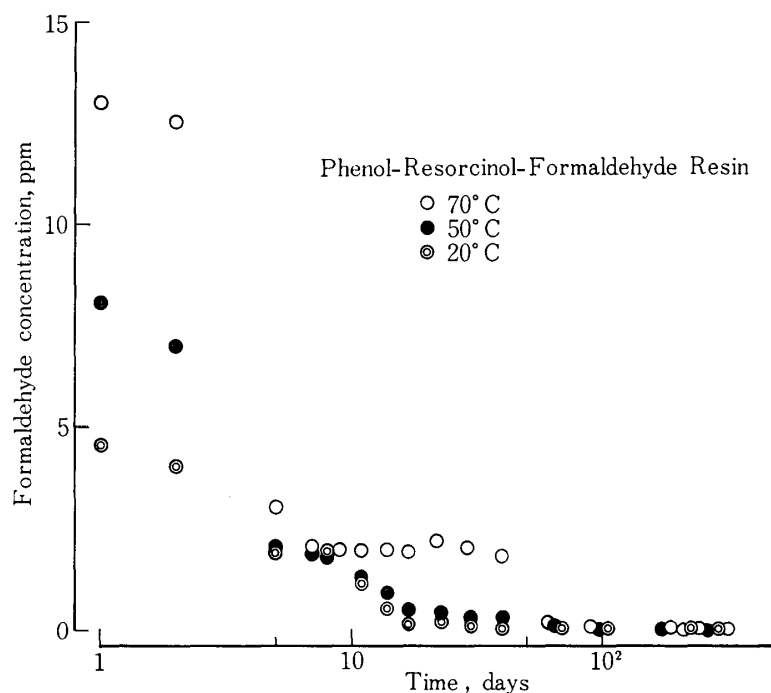


Fig. 5. Formaldehyde concentration vs. dry-heat exposing time.

アルデヒドの量は 20°C のその 2.8 倍、70°C に暴露したときのそれは約 4 倍に達する。このように加熱温度の上昇によってホルムアルデヒドの放出量は増加するが、前節で述べた 20°C の場合と同様、時間の経過とともに低下して、加熱開始後ほぼ 1 週間で 20 ppm 以下となり、2 ヶ月を経過すると検出が困難となった。本実験に供した 6 種類のうち RF, PRF および PF はいずれも同様な傾向が認められた (Fig. 7 および 8 参照)。

これらの接着剤に対し、UF で製造した合板の場合、Fig. 6 にみることができるよう、50°C で第 1 日目におけるホルムアルデヒドの放出量は 20°C のその約 3.2 倍、さらに 70°C において加熱したそれでは実に 23.3 倍に達し、加熱によってホルムアルデヒドの放出はきわめて大となり 70°C 以上の加熱ではさらに著しい放出があるものと予想される。また、70°C の加熱下では暴露時間の経過とともにホルムアルデヒドの放出量は急激に減少するが、他の接着剤に比べてホルムアルデヒドの放出は長期間にわたり、しかもその量も著しく多く、1 週間 (製板後 37 日間) を経過したとき 24 時間に放出されるホルムアルデヒドの量は 39 ppm、2 週間 (製板後 45 日) および 1 ヶ月 (製板後 2 ヶ月) のそれでそれぞれ 29 ppm および 28 ppm が検出され、さらに 3 ヶ月および 6 ヶ月でそれぞれ 4.5 ppm および 3.0 ppm が検出された。このように暖房に相当する加熱条件下の UF からのホルムアルデヒドの放出量は顕著でしかも長期にわたるため、UF を身体障害者のリハビリテーション室の暖房床材料として用いることは望ましくないと結論されよう。

次いで、接着剤の種類とホルムアルデヒドの放出量の関係をみると、20°C では (Fig. 4) $UF > PVAc \sim MUF > PRF \sim PF \sim RF$ の順に低下し、アミノ樹脂接着剤および PVAc からのホルムアルデヒドの放出量が多い。また、Fig. 7 に示すように 50°C では $UF > MUF > PVAc > PRF \sim PF \sim RF$ の順となり UF および MUF のアミノ樹脂接着剤からの放出が多く 20°C のそれとほぼ同様の傾向を示す。70°C では Fig. 8 のように $UF \gg MUF > PVAc \geq PF \sim PRF \sim RF$ となり UF を除く接着剤で製造された合板から放散されるホルムアルデヒド量は MUF および PVAc において若干多く、それぞれ 1 ヶ月で 10 ppm および 5 ppm、3 ヶ月で

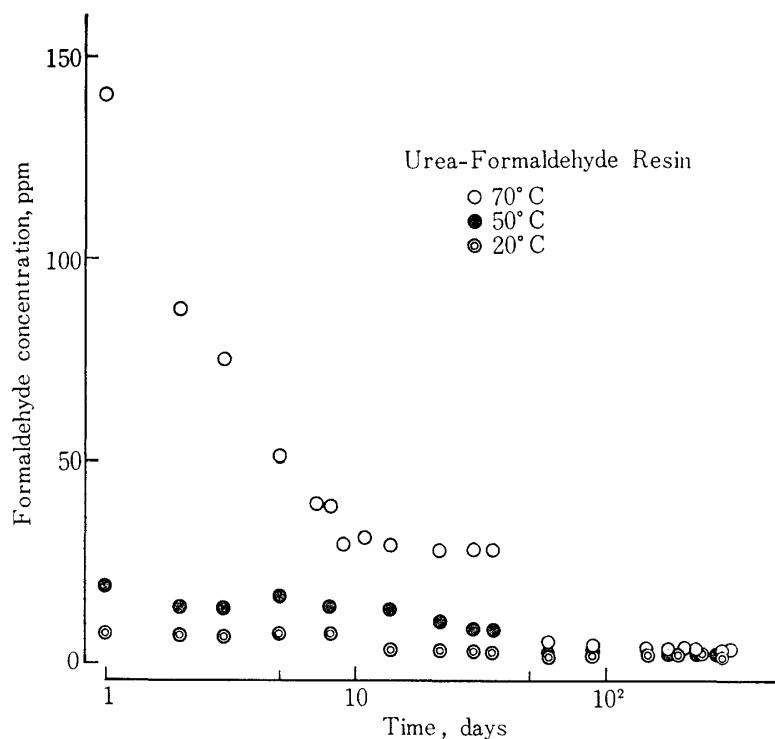


Fig. 6. Formaldehyde concentration vs. dry-heat exposing time.

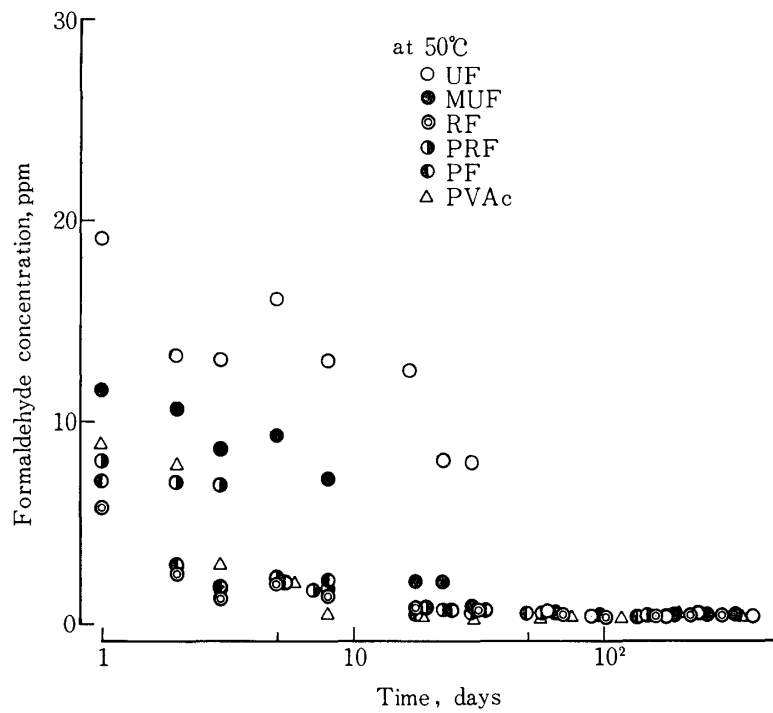


Fig. 7. Formaldehyde concentration vs. dry-heat exposing time.

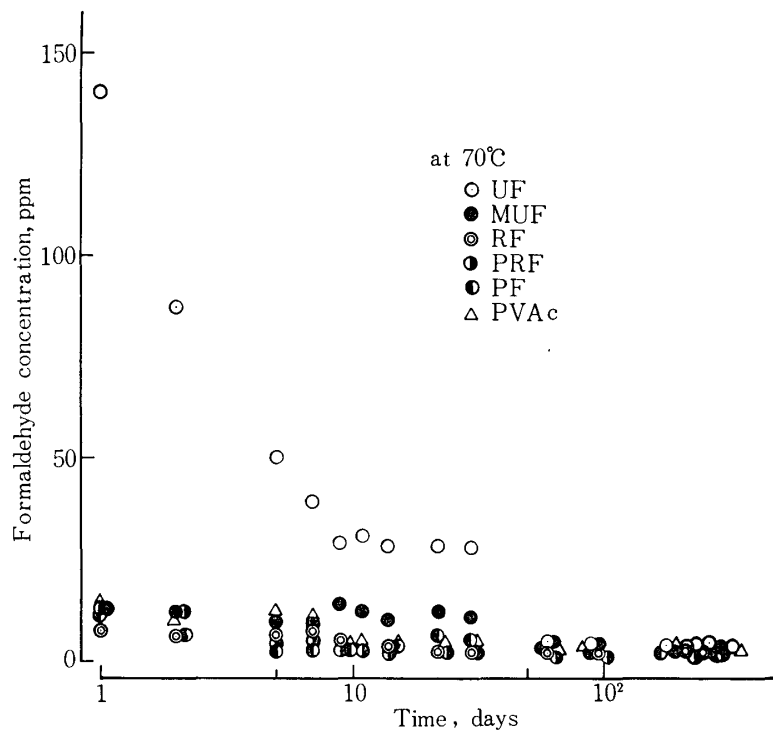


Fig. 8. Formaldehyde concentration vs. dry-heat exposing time.

4 ppm および 3.5 ppm, さらに 6 ヶ月で 2 ppm および 3 ppm となるほかはいずれも 2 ヶ月で 2 ppm 以下となり, 3 ヶ月を経過したものでは検出不能または痕跡程度のホルムアルデヒドを検出するにとどまった。

上の結果から, これらの合板を暖房用床材料として用いる場合, UFを除いた合板では, 予め, 一定期間の加熱処理を行なうことによって合板中に含まれるホルムアルデヒドを放逐することができるものと予想される。

3・3 ガスクロマトグラフィによるホルムアルデヒドの同定

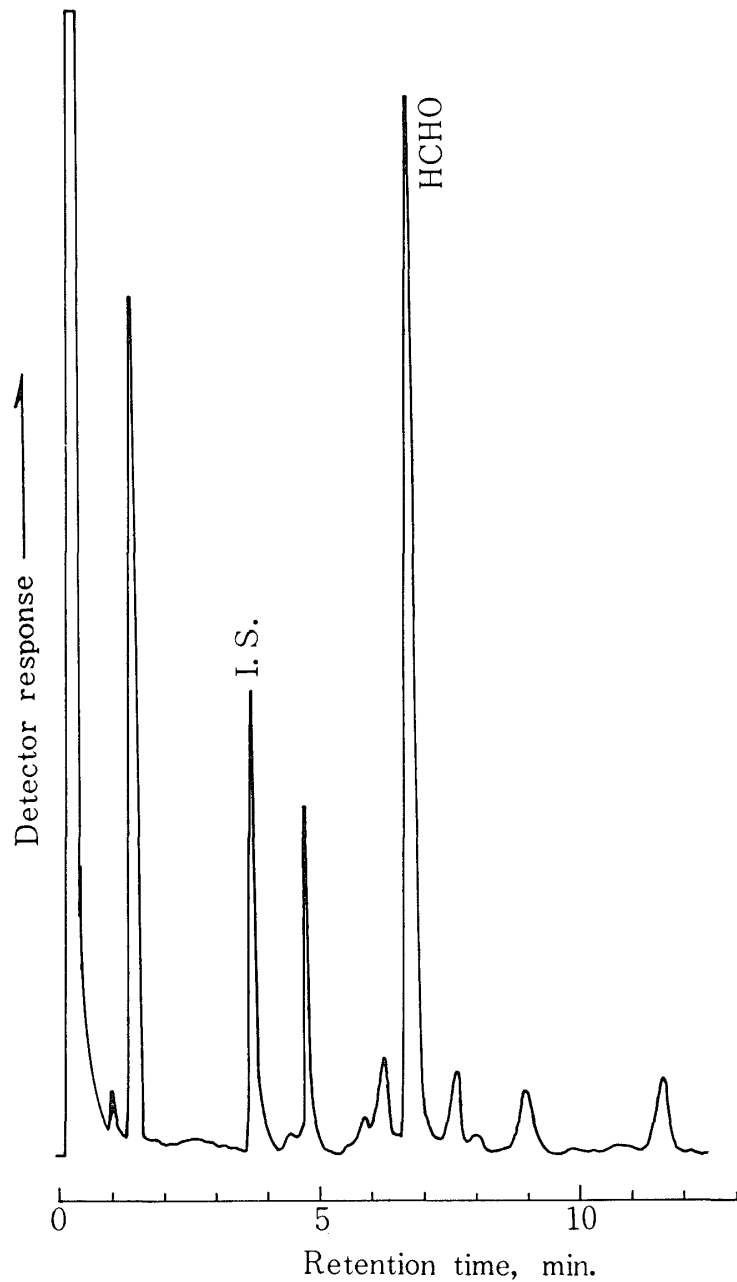


Fig. 9. Gas chromatogram of the DNPH derivatives of released aldehyde gases from the plywood made with urea-formaldehyde resin adhesive exposing at 70°C for a day after a month of exposure at 70°C. Conditions, see Table 2.

前節ではガス検知管によって合板より放散されたホルムアルデヒドを定量したが、検知管はアルデヒド類その他によっても変色するため、合板より容器中に放散された成分とくにアルデヒドを DNPH 法により捕集して、これをガスクロマトグラフによる同定に供した。その結果の代表的な例として Fig.9 に 70°C に 1 ヶ月間暴露した後の 24 時間に容器中に放出された U F 合板の成分のガスクロマトグラムを、また R F および PVAc で接着した合板を 1 ヶ月の貯蔵期間の後はじめの 24 時間 70°C に暴露したときのそれを Fig.10 に示す。これらによると、いくつかの未同定のピークも認められるが、保持時間の関係からホルムアルデヒドを

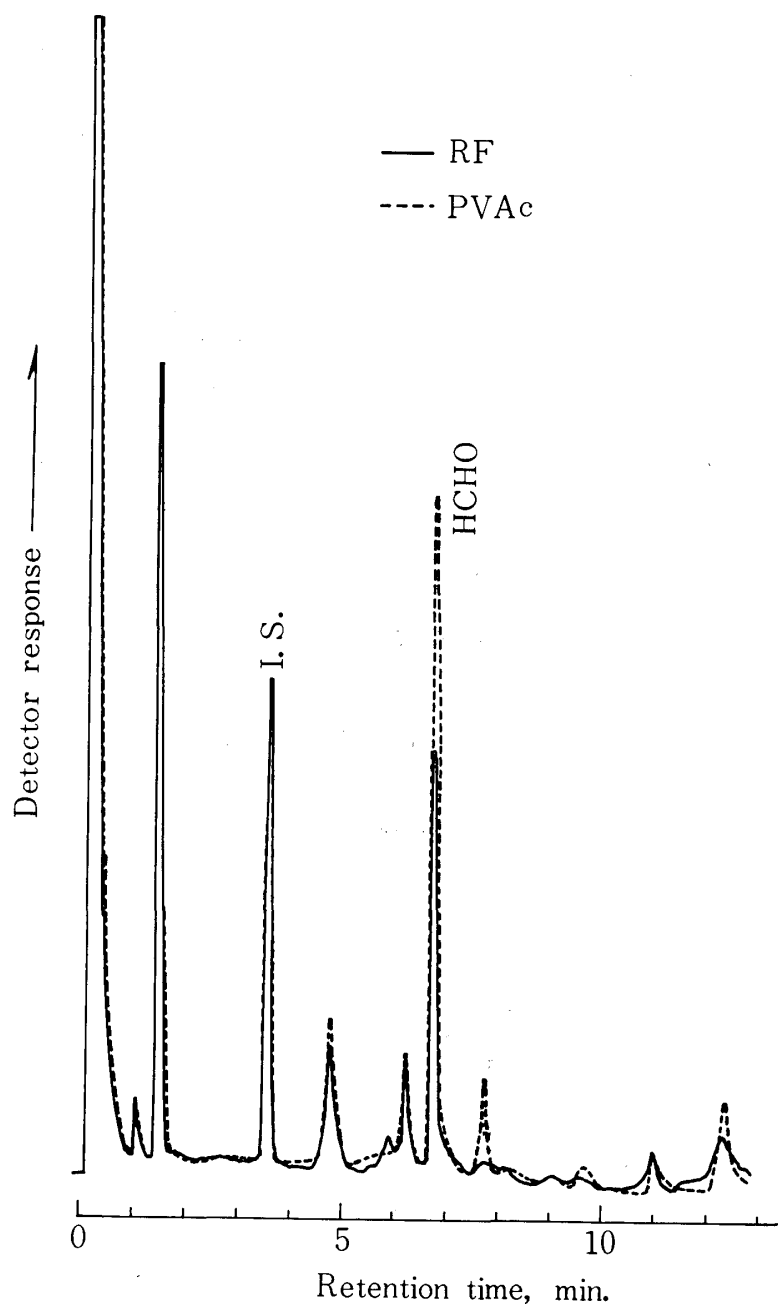


Fig. 10. Gas chromatograms of the DNPH derivatives of released aldehyde gases from the plywoods made with resorcinol-formaldehyde and polyvinyl acetate cross-linked resin adhesives exposing at 70°C for a day after a month of storage at 20°C, 65%R. H. Conditions, see Table 2.

同定することができ、検出成分中ホルムアルデヒドが最も多いことが認められる。

本実験ではホルムアルデヒド以外の未同定成分も若干検出されたが、これらを放出する合板を身体障害者リハビリテーション室用暖房床材料として供する場合にはこれらの未同定成分の同定とその放出挙動をくわしく検討する必要がある。これについては今後の研究にまところが多い。

4 摘 要

市販の UF, MUF, RF, PF, PRF および PVAc 接着剤で前報と同様に製造された合板を 20℃, 関係湿度65%の恒温恒湿室に1ヶ月間静置養生した後, 20℃, 50℃および70℃の温度に一定期間暴露し, そこで放出されるホルムアルデヒドを定量し以下の結果を得た。

1. 合板からのホルムアルデヒドの放出は加熱によって加速され, とくに UF が顕著で, MUF, PVAc からのそれも比較的多い。
2. ホルムアルデヒドの放出は時間の経過とともに低下する。とくに UF を除く接着剤を用いた合板では加熱下で2ヶ月を経過するとホルムアルデヒドの放出はかなり低下する。
3. UF で製板した合板のホルムアルデヒドの放出量はきわめて多く, しかも長期間にわたるためこれを身体障害者リハビリテーション室用暖房床材料として供することは適当でない。
4. ガス検知管によって合板より放出されるホルムアルデヒドを定量したところ $UF > MUF \sim PVAc > PRF \sim PF \sim RF$ の順に放出量が低下した。
5. 放出されたガス成分を DNPH 法によって捕集, ガスクロマトグラフによって検出を試みたところ, 主たる成分はホルムアルデヒドであったが, いくつかの未同定成分も検出された。

参 考 文 献

- 1) H. Sasaki *et al*, WOOD RESEARCH, No. 59, 58 (1976)
- 2) 増田稔ほか, 木材工業, **29**, 306 (1974)
- 3) 浅野猪久夫ほか, *ibid*, **29**, 310 (1974)
- 4) 堀岡邦典ほか, *ibid*, **12**, 63 (1957), 林試研報, No. 98, (1957)
- 5) O. Wittmann, Holz als Roh-Werkstoff, **20**, 221 (1962)
- 6) H. J. Deppe *et al*, *ibid*, **23**, 441 (1965)
- 7) L. Plath, *ibid*, **25**, 63, 169, 231 (1967) **26**, 125 (1968)
- 8) H. Petersen *et al*, *ibid*, **30**, 429 (1972), **31**, 463 (1973), **32**, 402 (1974)
- 9) V. Berger, Holztechnol. **5**, 79 (1964)
- 10) M. Toma's, *ibid*, **5**, 89 (1964)
- 11) H. Wild, *ibid*, **5**, 92 (1964)
- 12) R. L. Christensen, For. Prod. J. **22** (4) 17 (1972)
- 13) J. M. Harkin *et al*, *ibid*, **24** (1) 27 (1974)
- 14) H. G. Freeman *et al* *ibid*, **21** (9) 54 (1971)
- 15) G. Stöger, Holzforschung u. Holzverwertung, **17**, 93 (1965)
- 16) H. Neusser *et al*, *ibid*, **20**, 101 (1968)
- 17) H. Silbernagel *et al*, *ibid*, **20**, 113 (1968)
- 18) 松本庸夫ほか, 木材工業, **27** (11) 547 (1972)
- 19) 松本庸夫, *ibid*, **29** (1) 18 (1974)
- 20) 松本庸夫, 林試研報, No. 262 (1974)
- 21) 峯村伸哉ほか, 北林産試月報, No. 257, 13 (1975)
- 22) 高橋利男ほか, *ibid*, No. 281, 1 (1975)
- 23) 高橋利男ほか, *ibid*, No. 283, 9 (1975)
- 24) K. Kallio *et al*, J. Chromatography, **65**, 355 (1972)
- 25) H. Halvarson, *ibid*, **57**, 406 (1971)

- 26) R. J. Soukup *et al*, Anal. Chem., **36**, 2255 (1964)
- 27) 石原茂久ほか, 未発表資料
- 28) 吉田兼之, 北林産試月報, No. 269, 11 (1974)