

## 居住環境における酢酸及びギ酸の発生源に関する調査

### 水性形接着剤及び木材からの放散量測定

五十嵐 剛<sup>a</sup>, 角田 徳子<sup>a</sup>, 大貫 文<sup>a</sup>, 大久保 智子<sup>a</sup>, 斎藤 育江<sup>a</sup>, 小西 浩之<sup>a</sup>, 守安 貴子<sup>b</sup>

室内環境における酢酸及びギ酸の発生源に関するデータを得るために、水性形接着剤である酢酸ビニル樹脂系接着剤 (PVA), エチレン-酢酸ビニル樹脂系接着剤 (EVA) 及び木材について、酢酸及びギ酸の放散速度を測定し、湿度による放散量の変化を調査した。ガラス板に塗って3日間乾燥したPVA及びEVAを調査したところ、いずれも酢酸及びギ酸の放散が認められ、酢酸はPVAの方が大きく、ギ酸はEVAの方が放散速度は大きかった。また、高湿度条件下での静置時間が長くなるにつれて、酢酸及びギ酸の放散速度が増加した。次に、同上の試料をガスサンプリングバッグに入れ、バッグ内の酢酸及びギ酸の濃度変化を13日間調査したところ、1日目に比べて13日目の酢酸はPVA, EVAとも約2倍に増加し、ギ酸はPVAで2.8倍、EVAで0.91倍となった。また、PVA及びEVAから発生したガスを別のガスサンプリングバッグに移し、同様に調査したところ、酢酸はPVA, EVAともに約1/2に減少したが、ギ酸はPVAで1.9倍、EVAで0.87倍となった。次に、6種類の無垢材から放散する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した。各木材から放散される主な有機酸は酢酸であり、放散量が多かったのは松及び桐、少なかったのはラワンであった。また、5種の合板から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定したところ、それらの放散速度は製品によって大きな差があった。以上の結果から、水性形接着剤のPVA, EVA, 無垢材及び合板はともに酢酸及びギ酸の発生源となることが判明した。

**キーワード:** 室内空気, 酢酸, ギ酸, 水性形接着剤, 酢酸ビニル樹脂系接着剤, エチレン-酢酸ビニル樹脂系接着剤, 桐, 松, ラワン, 合板

#### はじめに

東京都福祉保健局では、快適居住環境の状態を示すガイドラインとして「健康・快適居住環境の指針」を作成している。その中で、室内空気中において検出割合が高かった化学物質として、酢酸及びギ酸が挙げられている<sup>1)</sup>。室内ホルムアルデヒド濃度低減対策として合板製造に多用されるようになったのは、水性形接着剤の酢酸ビニル樹脂系接着剤 (以下PVAと略す) であり、2017年には年間8.5万t生産されている<sup>2)</sup>。PVAは、トルエン、キシレン等の有機溶剤を含まないことから揮発性有機化合物低減対策にも用いられるが、酢酸などを放散することが報告されている<sup>3)</sup>。酢酸ビニル樹脂を原料とする接着剤としては、PVA以外にエチレン-酢酸ビニル樹脂系接着剤 (以下EVAと略す) が合板製造等に使用されており<sup>4)</sup>、PVA同様、酢酸などを放散することが予想される。また、空気中の酢酸に関する問題としては、博物館・美術館などの展示施設で、展示ケースに使用された木質材料から発生した酢酸及びギ酸などの有機酸の濃度が高い場合、文化財に有害な影響を及ぼすことが報告されている<sup>5-7)</sup>。

これらのことを踏まえて、室内環境における酢酸及びギ酸の発生源及び放散挙動のデータを得るために、水性形接

着剤であるPVA, EVA及び木材から放散される酢酸及びギ酸を測定し、湿度による放散量の変化について調査したので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試薬

酢酸アンモニウム, ギ酸アンモニウム, いずれも特級和光純薬工業製。

##### 2. 装置

ガスサンプリングバッグ: ANALYTIC-BARRIER<sup>TM</sup>バッグ (GLサイエンス社製), ガス採取装置: SPCミゼットインピンジャーG1型 (柴田科学製), 空気採取ポンプ: ミニポンプMP-Σ100HN (柴田科学製), イオンクロマトグラフ: ICS1000 (Therm Fisher Scientific製)。

##### 3. 調査対象水性形接着剤

調査対象水性形接着剤をTable 1に示す。PVA (コニシ製) は樹脂41%, 水分59%でホルムアルデヒド及び可塑剤を含まない製品であった。EVA (コニシ製) は樹脂50%, 水分50%で、PVAと同様にホルムアルデヒド及び可塑剤を

<sup>a</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

Table 1. Characteristics of Water-based Adhesive Products

Adhesive	Contents (printed in package or bottle)	Application
PVA	Polyvinyl acetate :41%, Water :59%, non-formaldehyde, non- plasticizer	wood, fabric, paper
EVA	(Poly)ethylene-vinylacetate :50%, Water :50%, non-formaldehyde, non- plasticizer	wood, fabric, paper, plasterboard

Table 2. Characteristics of Wooden Boards

Kind of Woods	Size: Length×Width×Height (cm)	Surface Area (cm <sup>2</sup> )
Coniferous		
Agathis	10.0×10.0×0.5	220
Pine	19.5×4.5×1.5	248
Cedar	25.0×4.0×1.3	275
Hardwoods		
Lauan	8.3×12.0×0.8	232
Aspen	19.8×4.8×1.0	239
Paulownia	20.0×4.5×0.8	219

含まない製品であった。

#### 4. 調査対象木材

調査対象無垢材をTable 2に示す。使用した木の種類は、針葉樹類 (Coniferous) のアガチス (Agathis), 松 (Pine), 杉 (Cedar) 及び広葉樹類 (Hardwoods) のラワン (Lauan), アスペン (Aspen), 桐 (Paulownia) であった。長さ約1 m, 幅10 cm~25 cmの木のを購入後, 上面の面積が約100 cm<sup>2</sup>になるように切断し, ポリエチレン製のビニール袋に入れ室温で保管した。保管期間は約2週間であった。なお, Table 2の表面積は木片の上面, 下面及び側面の合計とした。

調査対象合板をTable 3に示す。5種の合板を購入後, 上面の面積が約100 cm<sup>2</sup>になるように切断し, ポリエチレン製のビニール袋に入れ室温 (25℃) で保管した。保管期間は約2週間であった。Table 3の表面積は木片の上面, 下面及び側面の合計とした。なお, 合板製造に使用された木の種類及び接着剤の種類は合板4を除き不明であった。合板4は, 表面の印字からポーランド産のOSB (Oriented Strand Board) 合板であることが判明しており, 木の種類は赤松, 接着剤はイソシアネート系接着剤が使われている。

#### 5. イオンクロマトグラフの分析条件

イオンクロマトグラフは分析装置に ICS-1000 を用い, カラムは IonPacTMAG11-HC, 移動相は水酸化カリウム 3.0 mM (8 min) - 4 min - 40 mM (8 min), カラム温度は 35℃, 流速は 1.0 mL/min, 検出器は電気伝導度検出器, サプレッサーは AERS500, 注入量は 50 µL であった。酢酸

Table 3. Characteristics of Plywoods

Plywood No	Size: Length×width×height (cm)	Surface Area (cm <sup>2</sup> )
1	12.7×8.0×1.2	253
2	17.5×6.0×1.2	266
3	9.8×10.5×1.2	255
4	12.5×7.8×1.2	244
5	11.0×9.0×1.2	246

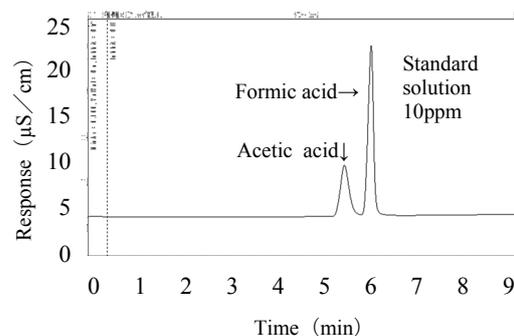


Fig. 1. Chromatogram of Acetic Acid and Formic Acid

及びギ酸の標準物質のクロマトグラムを Fig. 1 に示す。

#### 6. 水性形接着剤を用いた実験

##### 1) PVA及びEVAから放散する酢酸及びギ酸の放散速度測定

10 cm×10 cmのガラス板にPVA及びEVAを2 g塗布し, 室内で3日間乾燥させたものを試験体とし, 次の3つの条件下での放散速度を測定した。条件①は, 試験体を入れたガスサンプリングバッグに乾燥空気 (湿度5%) を10 L封入し, 室温 (25℃) で2時間静置, 条件②は, 試験体を入れたガスサンプリングバッグに加湿空気 (湿度90%) を10 L封入し, 室温 (25℃) で2時間静置, 条件③は, 加湿空気 (湿度90%) 中に3時間静置した試験体をガスサンプリングバッグに入れ, 加湿空気 (湿度90%) を10 L封入し, 室温 (25℃) で2時間静置した。その後, インピンジャー (吸収液: 蒸留水5 mL) にてガスサンプリングバッグ内の空気を9 L採取し, 吸収液の酢酸及びギ酸濃度を測定した (n=3)。

放散速度 (µg/m<sup>2</sup>/h) は, 酢酸及びギ酸の濃度 (µg/m<sup>3</sup>)

にガスサンプリングバッグ内に入れた空気の体積 (10 L=0.01 cm<sup>3</sup>) を乗じてPVA及びEVAから放出された有機酸の重量 (µg) を求め、それを静置時間 (2 h) 及び表面積で除して求めた。

## 2) ガスサンプリングバッグ中の酢酸及びギ酸濃度の経時変化

2階床下などの躯体内に接着剤由来化学物質が滞留した場合を想定し、硬化後の接着剤から放散する有機酸の経時変化を測定した。方法は、10 cm×10 cmのガラス板にPVA及びEVAを2 g塗布し、3日間乾燥させた後、各2枚をガスサンプリングバッグに入れ、加湿空気 (湿度90%) を16 L入れて、1日後、3日後、6日後、8日後及び13日後にバッグ内の空気をインピンジャー (吸収液: 蒸留水3 mL) を用いて3 L採取し吸収液の酢酸及びギ酸濃度を測定した (n=3)。また、試料の接着剤2 gを同様にガラス板に塗布し、3日間乾燥させた後、加湿空気中で3時間静置後、各2枚をガスサンプリングバッグに入れ、加湿空気を16 L入れて1日静置した (n=3)。その後、ガスのみを別のガスサンプリングバッグに移し、移した直後、3日後、6日後、8日後及び13日後にガスサンプリングバッグ内の空気をインピンジャー (吸収液: 蒸留水3 mL) を用いて3 L採取し、吸収液中の酢酸及びギ酸濃度を測定した (n=3)。

## 7. 無垢材及び合板から発生する酢酸及びギ酸の放散速度測定

無垢材6種類 (Table 2) 及び合板5種類 (Table 3) を試験体とし、水性形接着剤と同様に、条件①~条件③での放散速度を測定した (実験方法6.1) を参照)。すなわち、条件①は、試験体を入れたガスサンプリングバッグに乾燥空気 (湿度5%) を10 L封入し、室温で2時間静置、条件②は、試験体を入れたガスサンプリングバッグに加湿空気 (湿度90%) を10 L封入し、室温で2時間静置、条件③は、加湿空気 (湿度90%) 中に3時間静置した試験体をガスサンプリングバッグに入れ、加湿空気 (湿度90%) を10 L封入し、室温 (25°C) で2時間静置した。その後、インピンジャー (吸収液: 蒸留水5 mL) にてガスサンプリングバッグ内の空気を9 L採取し、吸収液の酢酸及びギ酸濃度を測定した (無垢材はn=3, 合板はn=1)。酢酸及びギ酸の放散速度は実験方法6.1) と同様に求めた。

## 結果及び考察

### 1. PVA及びEVAから発生する酢酸及びギ酸の放散速度測定

PVA 及び EVA から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した結果を Fig. 2 に示す。左側は酢酸、右側はギ酸の放散速度を表す。なお、PVA の条件①及び条件②にお

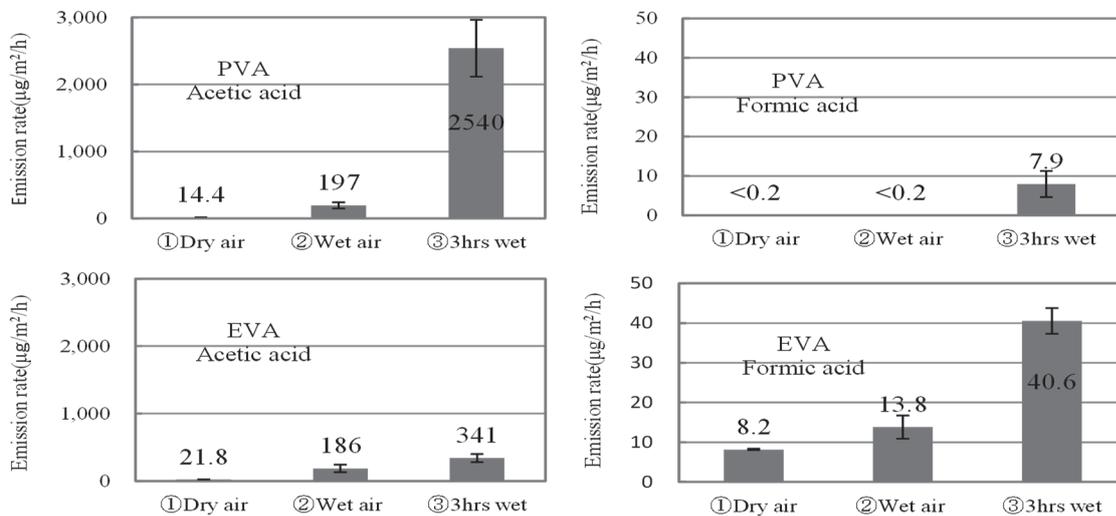


Fig. 2. Emission Rate of Acetic Acid and Formic Acid emitted from PVA and EVA

PVA: Vinyl Acetate Resin Type Adhesive, EVA: Ethylene-vinyl Acetate Resin Type Adhesive.

- ① Dry Air: Cured Adhesive and Dry Air were placed in the Gas Sampling Bag and allowed to stand for 2 Hours (n=3).
- ② Wet Air: Cured Adhesive and Wet Air (Humidity 90%) were placed in the Gas Sampling Bag and allowed to stand for 2 Hours (n=3).
- ③ 3hrs Wet: After keeping the Cured Adhesive under Humidified Conditions for 3 Hours, put it in a Gas Sampling Bag and add Humidified Air (Humidity 90%) and left for 2 Hours (n=3).

るギ酸は定量下限値 (0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) 未満であった。

酢酸について PVA と EVA を比較すると、条件②及び条件③では、PVA の放散速度の方が大きく、条件③における PVA の放散速度は  $2,540 \pm 420 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、EVA は  $341 \pm 59.3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  で 7 倍以上の差が見られた。PVA 及び EVA とともに高湿度条件での静置時間の増加により放散速度が増加する傾向が見られ、特に PVA では 12 倍以上大きくなることがわかった。

次に、ギ酸について PVA と EVA を比較すると、いずれの条件でも EVA の放散速度の方が大きく、条件③における EVA の放散速度は  $40.6 \pm 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、PVA は  $7.9 \pm 3.3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、で 5 倍以上の差が見られた。各条件における傾向では、酢酸と同様に高湿度での静置時間の増加により、放散速度は大きくなり、特に EVA では約 3 倍以上大きくなることがわかった。

高湿度条件での静置時間の増加に伴って、酢酸の放散速度が増加した理由としては、接着剤樹脂の重合により生成したポリ酢酸ビニル樹脂が水分と反応し、アセチル基が加水分解することが主な要因と考えられる。ギ酸については詳細な生成機構は不明であるが、酢酸と同様、加水分解による放散速度の増加の可能性が考えられた<sup>8)</sup>。

PVA 及び EVA は建材用、合板用として広く用いられており<sup>9-11)</sup>、室内にこれら接着剤を使用した内装材や家具等が存在する可能性が高い。今回の調査により、特に PVA は住宅室内における酢酸の発生源に、EVA は酢酸だけでなくギ酸の発生源になることが明らかになった。

## 2. ガスサンプリングバッグ中の酢酸及びギ酸濃度の経時変化

ガスサンプリングバッグ中にPVA及びEVAを入れた状態で発生する酢酸及びギ酸の濃度経時変化を測定した結果をFig. 3 (A) に示す。酢酸を見ると、PVA及びEVAともに時間の経過に伴って濃度は増加し、1日目と13日目の濃度を比較すると、PVAでは2.1倍、EVAでは1.6倍であった。ギ酸では、PVAは時間の経過に伴って濃度が増加したが、EVAでは濃度の増加が見られなかった。1日目と13日目の濃度を比較すると、PVAでは2.8倍、EVAでは0.91倍であった。

次に、PVA及びEVAから発生したガスを別のガスサンプリングバッグに移し、酢酸及びギ酸の濃度経時変化を測定した結果をFig. 3 (B) に示す。酢酸を見ると、PVA及びEVAともに時間の経過に伴って濃度は減少し、1日目と13日目の濃度を比較すると、PVAでは0.51倍、EVAでは0.48倍であった。ギ酸では、PVAは時間の経過に伴って濃度が増加したが、EVAでは濃度の増加が見られなかった。1日目と13日目の濃度を比較すると、PVAでは1.9倍、EVAでは0.87倍であった。

酢酸は、ガスのみ取り分けた状態では、PVA及びEVAともに時間経過に伴う濃度減少が見られたのに対し、接着

剤が入った状態では濃度が増え続けた。従って、13日間の測定中、PVA及びEVAからは酢酸の放散が継続していたと考えられる。なお、ガスのみ取り分けた場合の酢酸濃度減少はバッグへの吸着及び酢酸の分解が原因と考えられる。

PVAのギ酸では、接着剤が入った状態でもガスのみ取り分けた状態でも時間経過に伴ってギ酸濃度が増加していた。従って、ギ酸はPVAから直接放出される以外にPVAから放出されたガスの反応によって生成する可能性が示唆された。EVAのギ酸では、接着剤が入った状態でもガスのみ取り分け状態でも時間経過に伴う増減は見られなかった。そのことから、EVAから放出されるギ酸は1日目に主に放出され、その後、比較的安定な状態でバッグ内において保たれると推察された。

以上の結果から、躯体内のような閉鎖空間では、酢酸及びギ酸濃度が経時的に増加するとともに、接着剤を使用していない空間においても、躯体内から流入したガスにより酢酸及びギ酸濃度が高くなる可能性が考えられた。

## 3. 無垢材から放散される酢酸及びギ酸の放散速度測定

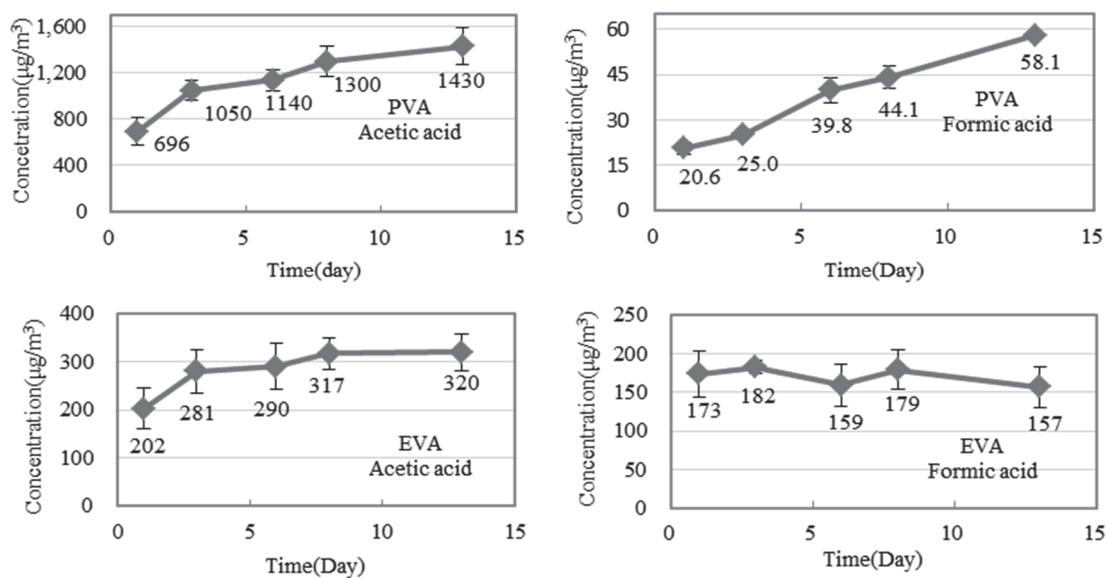
無垢材の針葉樹類 (アガチス・松・杉) 及び広葉樹類 (ラワン・アスペン・桐) から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した結果をFig. 4に示す。左側は酢酸、右側はギ酸の放散速度を表す。酢酸及びギ酸について各種の木材を比較すると、針葉樹同士あるいは広葉樹同士で類似の傾向は見られず、木の種類によって放散速度は異なっていた。

酢酸について6種の木材を比較すると、放散速度が大きい木材は、松 (条件①, ②)、杉 (条件③) 及び桐 (条件①-③) で、最も大きかったのは桐の条件② ( $349 \pm 45.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) であった。一方、桐と同じ広葉樹類のラワンは、いずれの条件でも他の木材より放散速度が小さかった。各条件による傾向は、アガチス、杉、ラワン及びアスペンで、条件③による放散速度が最も大きくなったが、松及び桐については異なる傾向が見られた。松では、条件① ( $244 \pm 32.9 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) よりも条件② ( $297 \pm 49.5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) の方が放散速度が増加したが、条件③ ( $59.3 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) では条件②の1/5に減少した。桐では、条件① ( $229 \pm 3.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) よりも条件② ( $349 \pm 45.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) の方が放散速度が増加したが、条件③ ( $301 \pm 12.7 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) では条件②と比較するとわずかに減少した。

ギ酸について各木材を比較すると、放散速度が大きい木材は松 (条件①) 及び桐 (条件①-③) で、最も大きかったのは桐における条件① ( $14.1 \pm 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) であった。その他のアガチス、杉、ラワン、アスペンでは、いずれの条件でも放散速度が  $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  以下で、ラワンではいずれの条件でもギ酸が定量下限値未満であった。

各条件における傾向では、アガチス及び杉で条件③による放散速度が最も大きく、これは酢酸と同じ傾向であった。一方、松及び桐では、条件①での放散速度が最も大きく、

## (A) Gas with adhesive



## (B) Gas only

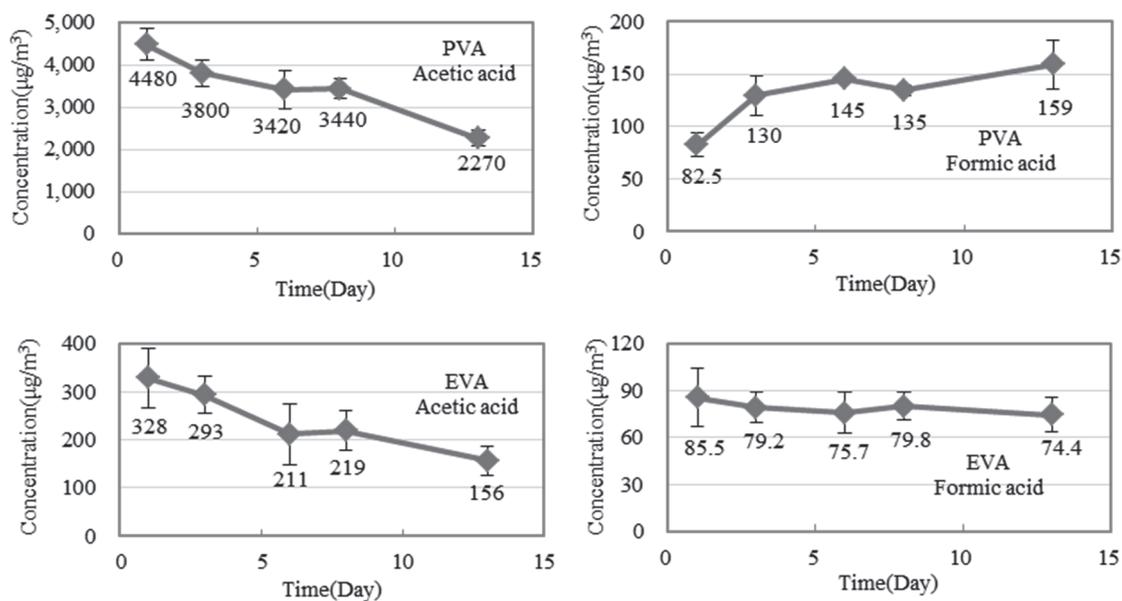


Fig. 3. Time Course of Acetic Acid and Formic Acid Concentration emitted from Vinyl Acetate Based Adhesive in a Gas Sampling Bag

(A) The Gas in Gas Sampling Bag which emitted from Cured PVA and EVA Adhesive and packed with the Adhesive (n=3).

(B) The Gas in Gas Sampling Bag which emitted and separated from Cured PVA and EVA Adhesive (n=3).

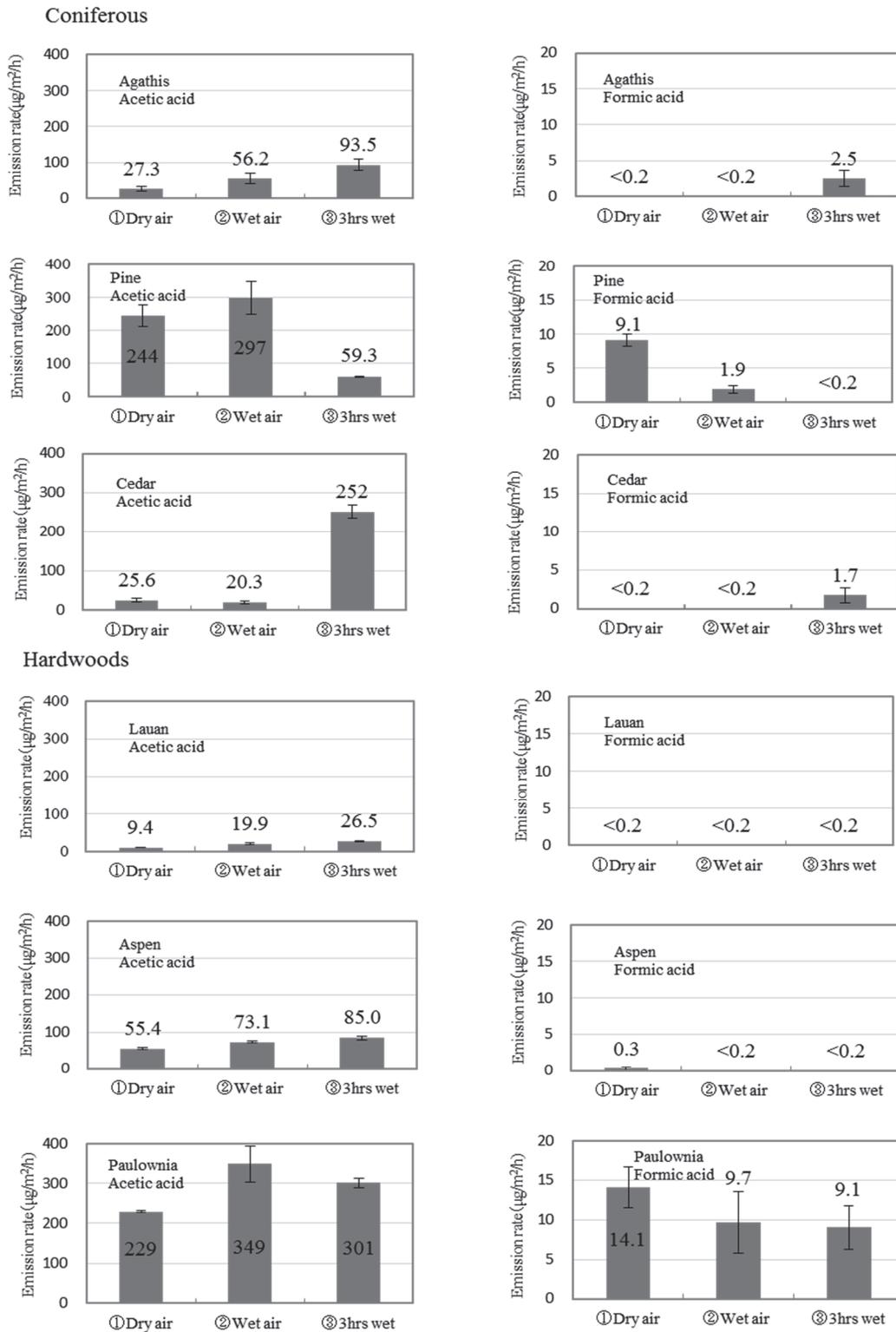


Fig. 4. Emission Rate of Acetic Acid and Formic Acid emitted from Coniferous and Hardwood Tree

- ① Dry Air: A piece of Wood and Dry Air were placed in the Gas Sampling Bag and left for 2 Hours (n=3).
- ② Wet Air: A Piece of Wood and Wet Air (Humidity 90%) were placed in the Gas Sampling Bag and allowed to stand for 2 Hours (n=3).
- ③ 3hrs Wet: After keeping a Piece of Wood under Humidified Conditions for 3 Hours, put it in a Gas Sampling Bag with Humidified Air (Humidity 90%) and left for 2 Hours (n=3).

次いで条件②, 条件③で, 高湿度条件下では放散速度が抑制されることがわかった。また, 各木材における酢酸及びギ酸の放散速度を比較すると, 酢酸は $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h} \sim 349 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ , ギ酸は定量下限値未満 $\sim 14.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であり, 木材から放散される有機酸はギ酸よりも酢酸の方が多かった。

木材からの酢酸の生成機構は, 木材中の $\alpha$ -セルロースの分解によることが示唆されており<sup>12)</sup>, この分解反応は加熱により促進される<sup>12)</sup>。加湿による酢酸の放散速度の増加では, 詳細な報告はされていない為, 今後の調査が必要と考えられる。

一方, 条件③よりも, 他の条件の方が放散速度が大きくなった松及び桐では, 他の要因が考えられた。松は針葉樹の中では, 膨張収縮係数が大きいことが知られており, 吸湿により膨張しやすく, 木材内部の隙間が塞がりやすい<sup>13)</sup>。そのため, 揮発性を有する酢酸及びギ酸が木材内部から放出されにくくなり, 高湿度条件下での静置時間が長かった条件③では, 酢酸及びギ酸の放散速度が減少した可能性が考えられる。また, 桐は調湿性に優れており<sup>14)</sup>, 一定の水分量を超えると, 保水性が高くなり, 酢酸やギ酸の放散が抑えられた可能性が考えられた。桐は, 材質が軽く, わが国では古くからタンスなどの材料に用いられてきた。室内にこのような無垢材を使用した内装材や家具等が存在すると, 酢酸及びギ酸の発生源になりうるということがわかった。

#### 4. 合板から発生する酢酸及びギ酸の放散速度測定

5種の合板から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した結果をFig. 5に示す。左側は酢酸, 右側はギ酸の放散速度を表す。酢酸について5種の合板を比較すると, いずれの条件でも合板1が大きく, 特に条件③における放散速度( $460 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )は, 前項の針葉樹類及び広葉樹類を含めた木材(11種)の中で最も大きい値であった。次に放散速度が大きかったのは合板2で, 合板3~5では, いずれの条件でも小さかった( $4.6 \sim 33.5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )。

各条件による傾向では, 多くの合板で高湿度条件下での静置時間の増加により酢酸の放散速度が増加傾向にあった。

次に, ギ酸について各合板を比較すると, 合板1, 合板2及び合板4の放散速度が大きく, 特に合板1の条件③における放散速度( $56.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )は, 木材(11種)の中で最も大きい値であった。一方, 合板3及び合板5は, いずれの条件でも小さかった( $0.7 \sim 5.5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )。

各条件による傾向では, 酢酸と同様にギ酸も高湿度条件下でのギ酸の放散速度が増加する傾向が見られたが, 木材によりややばらつきがあった。

合板は, 使用木材や製造方法によりその材質が大きく変わる<sup>15)</sup>。合板3及び合板5は, 酢酸及びギ酸ともに放散が少なく, 合板製造工程<sup>15)</sup>でそれらの放散が少ない木材及び接着剤を使用していたと考えられた。合板4では, 酢酸よりもギ酸の放散速度の方が大きく, これは合板4でのみ見られた特徴であった。合板4の木の種類は赤松, 接着

剤はイソシアネート系接着剤である。前項の実験で用いた針葉樹の松(Fig. 4 Pine)と比較すると, 合板4の方が酢酸の放散量は少なく, ギ酸の放散量は多かった。赤松は, 他の松などとは異なり酢酸の放散が少ないこと<sup>16)</sup>, イソシアネート系接着剤は, 酢酸及びギ酸の放散が少ないことから<sup>12)</sup>, 合板4での特徴は赤松に由来すると推察された。今回調査した合板は, ホームセンターなどから購入したものであり, 日曜大工など合板を自宅で使った場合, その合板が酢酸及びギ酸の発生源になり得ることがわかった。

#### ま と め

室内環境における酢酸及びギ酸の発生源に関するデータを得るために, 水性形接着剤であるPVA, EVA及び木材について, 酢酸及びギ酸の放散速度を測定し, 湿度による放散量の変化について調査した。

PVA及びEVAをガラス板に塗布し, 3日間乾燥後, ガスサンプリングバッグに入れ, 発生する酢酸及びギ酸の放散速度を比較した結果, PVA及びEVAともに酢酸及びギ酸の放散が確認され, 酢酸はPVAの方が多く, ギ酸はEVAの方が多かった。湿度条件を変えて調査したところ, いずれも高湿度条件下における静置時間が長くなるにしたがって, 酢酸及びギ酸の放散速度が増加した。酢酸及びギ酸の放散速度の最大値は, 酢酸は $2,540 \pm 420 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ (PVAを湿度90%中に3時間静置した条件), ギ酸は $40.6 \pm 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ (EVAを湿度90%中に3時間静置した条件)であった。

次に, 同上の試料をガスサンプリングバッグに入れ, 酢酸及びギ酸の濃度変化を13日間測定した。1日目と13日目の濃度を比較すると, 酢酸はPVAで2.1倍, EVAで1.6倍, ギ酸はPVAで2.8倍, EVAで0.91倍であった。また, PVA及びEVAから発生したガスを別のガスサンプリングバッグに移し, 酢酸及びギ酸の濃度変化を測定したところ, 13日目の濃度は, 1日目に比べて, 酢酸はPVAで0.51倍, EVAで0.48倍, ギ酸はPVAで1.9倍, EVAで0.87倍であった。以上の結果より, ギ酸については, PVAからの発生と, PVAから発生したガスの反応による生成の二つの発生機構のあることが示唆された。

無垢材の針葉樹類(アガチス・松・杉)及び広葉樹類(ラワン・アスペン・桐)から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した結果, 各木材における酢酸及びギ酸の放散速度は, 酢酸が $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h} \sim 349 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ , ギ酸が定量下限値( $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )未満 $\sim 14.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であり, 木材から放散される有機酸は酢酸が主であることがわかった。有機酸の放散が多かったのは松及び桐で, 少なかったのはラワンであった。

5種の合板から発生する酢酸及びギ酸の放散速度を測定した結果, 酢酸及びギ酸の放散速度は製品によって大きな差があり, 酢酸は $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h} \sim 460 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ , ギ酸は $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h} \sim 56.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であった。PVA及びEVAを用いた合

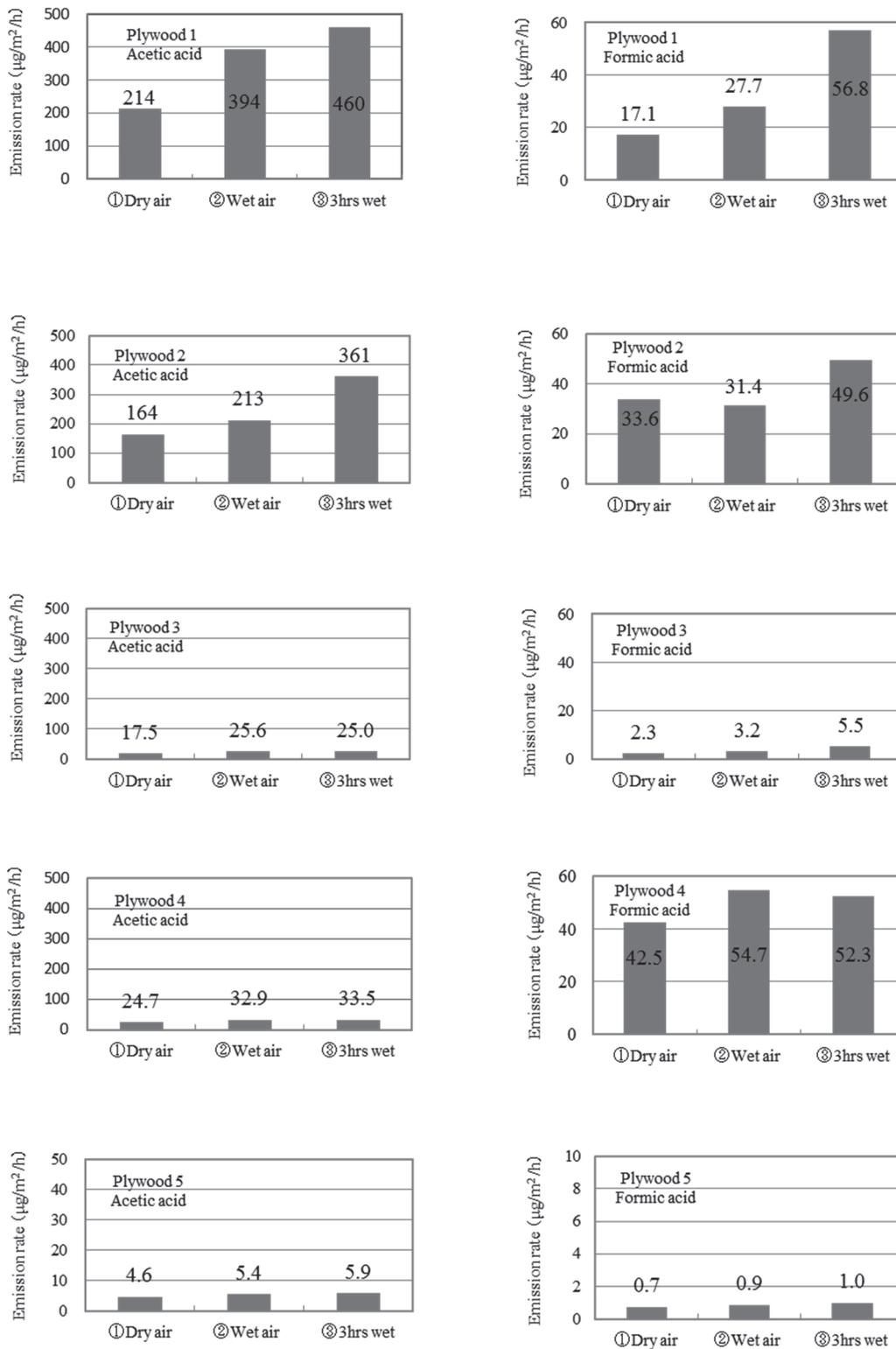


Fig. 5. Emission Rate of Acetic Acid and Formic Acid emitted from Plywood

- ① Dry Air: A Piece of Plywood and Dry Air were placed in the Gas Sampling Bag and left for 2 Hours (n=1).
- ② Wet Air: A Piece of Plywood and Wet Air (Humidity 90%) were placed in the Gas Sampling Bag and allowed to stand for 2 Hours (n=1).
- ③ 3hrs Wet: After keeping a Piece of Plywood under Humidified Conditions for 3 Hours, put it in a Gas Sampling Bag with Humidified Air (Humidity 90%) and left for 2 Hours (n=1).

板や木工製品, 無垢材や合板を用いた内装材や家具などは室内に存在する可能性が高く, 室内環境における有機酸の発生源になることが判明した。

### 文 献

- 1) 東京都福祉保健局：健康・快適居住環境の指針  
平成28年度改定版, 18, 平成29年3月.
- 2) 日本接着剤工業会：統計情報,  
<http://www.jaia.gr.jp/statistics/> (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 3) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他：室内環境学会誌,  
**8**, 15-26, 2005.
- 4) ボンド商事株式会社：接着剤の種類と成分・性質,  
[http://www.bond-syoji.co.jp/bond/howto\\_choose/glossary/](http://www.bond-syoji.co.jp/bond/howto_choose/glossary/)  
(2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 5) T, Jean., S, Jane., S, Eugénie: *J. Art*, **43**, 17-32, 1998,  
<https://www.iiconservation.org/node/927>  
(2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 6) 佐野千絵：保存科学, **38**, 23-30, 1999,  
<http://id.nii.ac.jp/1440/00003536/>  
(2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 7) 呂 俊民, 古田嶋智子, 佐野千絵：保存科学, **53**,  
205-213, 2014,  
<http://www.tobunken.go.jp/~ccr/pdf/53/5317.pdf>  
(2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 8) 斎藤育江, 大貫 文, 上原眞一, 他：室内環境学会誌,  
**13**, 55-64, 2010.
- 9) コニシ株式会社：接着読本, 平成26年12月改訂版,  
<http://www.bond.co.jp/bond/digitalcatalog/bondin> (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 10) 作野友康, 高谷政広, 梅村研二, 他：木材接着の科学,  
36-48, 2010, 海青社, 滋賀.
- 11) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター：身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 接着剤 (家庭用), 2012年9月4日改訂第五版.
- 12) 瓦田研介：木質材料が放散する有機酸の発生メカニズムの解明, 科学研究費補助金研究成果報告書 平成23年5月27日, 地方独立行政法人東京都立産業技術総合研究センター,  
<https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20580186/> (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 13) 株式会社マルホン：ムシムシした湿気を吸ってくれる？無垢木材の調湿作用と膨張収縮【637号】,  
[https://www.mokuzai.com/ma\\_di-28](https://www.mokuzai.com/ma_di-28) (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 14) 桐 (きり) -文化財を維持する特用林産物：日本特用林産振興会,  
[http://nittokusin.jp/wp/bunkazai\\_iji/kiri/](http://nittokusin.jp/wp/bunkazai_iji/kiri/) (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 15) 合板ができるまで：日新グループ,  
<http://www.nisshin.gr.jp/47.html/> (2018年9月10日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 16) 塔村真一郎, 宮本康太, 井上明夫, 他：森林総合研究所報告, **359**, 145-155, 2005.

**Investigation of Sources of Acetic Acid and Formic Acid in Residential Environments**  
**— Emission Amount Measurement from Aqueous Adhesives and Woods —**

Tsuyoshi IGARASHI<sup>a</sup>, Tokuko TSUNODA<sup>a</sup>, Aya ONUKI<sup>a</sup>, Tomoko OKUBO<sup>a</sup>, Ikue SAITO<sup>a</sup>, Hiroyuki KONISHI<sup>a</sup>,  
and Takako MORIYASU<sup>a</sup>

To obtain data on the sources of acetic acid and formic acid in indoor environments, the emission rates of acetic acid and formic acid were measured for PVA and EVA, which are aqueous adhesives, and wood, along with the change in the emission amounts due to humidity. When PVA and EVA samples dried on glass plates for 3 days were examined, the emission of acetic acid and formic acid was confirmed in all cases: the emission rate of acetic acid was higher in PVA and that of formic acid was higher in EVA. Also, as the settling time under humidified conditions was increased, the emission rate of acetic acid and formic acid increased. The same samples were subsequently placed in a gas sampling bag and the concentration change of acetic acid and formic acid was measured for 13 days. Consequently, the emission rate of acetic acid from PVA and EVA increased approximately twofold compared with the emission rate on the first day, whereas the emission rate of formic acid changed by a factor of 2.8 for PVA and 0.91 for EVA. Also, when the gas generated from PVA and EVA was transferred to another gas sampling bag and measured in the same manner, the formic acid emission rate decreased by approximately one-half for both PVA and EVA, whereas the formic acid emission rate changed by a factor of 1.9 for PVA and 0.87 for EVA. The emission rates of acetic acid and formic acid generated from coniferous and hardwood trees were subsequently measured. The main organic acid emitted from each wood was acetic acid; pine and paulownia exhibited the highest emission rates, whereas lauan exhibited the lowest emission rates. The emission rates of acetic acid and formic acid generated from five types of plywood were measured; their emission rates differed greatly depending on the product. From the aforementioned results, we found that PVA and EVA aqueous adhesives and wood are sources of both acetic acid and formic acid.

Keywords: Indoor air, Acetic acid, Formic acid, Aqueous adhesive, Vinyl acetate resin based adhesive, Ethylene-vinyl acetate resin adhesive, Paulownia, Pine, Lauan, Plywood

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan