

機関番号：82670

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20580186

研究課題名 (和文) 木質材料が放散する有機酸の発生メカニズムの解明

研究課題名 (英文) Emission mechanism of organic acids emitted from wood based material

研究代表者

瓦田 研介 (KAWARADA KENSUKE)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員

研究者番号：10463069

研究成果の概要 (和文)：貴重な文化財や金属材料を激しく劣化させるギ酸や酢酸などの有機酸の放散量を迅速かつ高精度に測定する方法を開発した。有機酸の放散量を測定した結果、木材用接着剤の中には化学構造に由来する酢酸を高濃度に放散するものがあることがわかった。木材を加熱乾燥すると、ギ酸及び酢酸の放散量が増加することが判明した。加熱乾燥による木材の有機酸生成メカニズムを検討した結果、酢酸の生成には主に α -セルロースの熱分解が寄与していることが示唆された。

研究成果の概要 (英文)：It is well known that organic acids such as formic and acetic acids in indoor air cause the deterioration of cultural artifacts made of metal and inorganic pigment. Thus, novel measurement method of organic acids such as formic and acetic acid emitted from wood and wood adhesives were developed. There were some wood adhesives emitted high concentrations of acetic acid from chemical structure of resin. Emissions of formic and acetic acids from wood were increased with the heat treatment of wood. Determination of emission mechanism of organic acids resulted that the thermal decomposition of α -cellulose in wood cause the acetic acid formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：接着・木質材料

1. 研究開始当初の背景

木材や木質ボードから放散されるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のカルボニル化合物は、シックハウス症候群など社会的な注目を集めた結果、放散量や放散速度に関する知見が国内外を問わず相当程度に集積した (例えば宮本ほか、木材工業、60 巻、489-494 (2005))。著者らも接着剤の化学構

造や硬化の程度と木質材料のホルムアルデヒド放散との関係について調べ、樹脂の化学構造とホルムアルデヒド放散性との間の強い相関性や樹脂の硬化に伴う相変化にホルムアルデヒド放散性が依存することを明らかにした (瓦田ほか、日本接着学会誌、36 巻、265-271(2000))。近年では材料から放散される微量のカルボニル化合物を高感

度・高精度に測定できる分析法が日本工業規格（JIS）に規定されるなど測定法も着実に整備された。

しかしながら、これらのカルボニル化合物にくらべ有機酸（酢酸・ギ酸等）の放散に関する研究は非常に少ない。厚生労働省が定めた化学物質の室内濃度指針値（13物質）に有機酸は含まれていないものの、有機酸の中でも酢酸、ギ酸は気中濃度の安全許容値が酢酸10ppm、ギ酸5ppmと定められており、毒性が高いことから将来的に室内濃度指針値が定められる可能性がある。さらに、文化財の収蔵庫内や博物館内では有機酸による文化財の劣化が深刻であることが報告されている（佐野ほか、保存科学、No.41、89-96(2002)）。また、最近では薬剤に頼らずに高い寸法安定性や耐久性が期待できる熱処理木材の使用量が急増しているが、構成成分の熱分解による高濃度酢酸の発生が危惧されている（三井ほか、岐阜県生活技術研究所報告、No.2、55-57(2000)）。

このように、人体に対する有害性に加えて貴重な文化財や金属材料を激しく劣化させる有機酸に関する研究は快適な住環境の実現や文化財保存のために必要不可欠であるにもかかわらず、有機酸の迅速な捕集方法や精密な分析方法がないため、木材や木質材料の有機酸放散機構の解明が難しいのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、JISに規定されたVOC用高感度測定法に工夫を加えて木材及び木質ボードから放散される有機酸を迅速かつ高精度に測定し、木材構成成分や接着剤の化学構造と有機酸放散量との関係から有機酸の放散機構を解明することを目的とする。

(1) 濃度測定の精度管理のためには標準ガスが必要であるが、適切な有機酸標準ガス発生装置がないため、新規な有機酸標準ガス発生装置を製作する。

(2) ホルムアルデヒドなどの放散量測定用に使用されている分析手法を改良して、新たな有機酸の捕集・分析法を開発し迅速かつ精密な有機酸の定量を可能にする。

(3) 木質材料に使用される接着剤の有機酸放散量を測定し、木質材料の放散する有機酸の特徴を捉える。木材の加熱乾燥が有機酸生成に及ぼす影響を調べて、木材の構成成分の変化から有機酸の生成過程を推察する。

3. 研究の方法

(1) 有機酸標準ガス発生装置の試作

市販の標準ガス発生装置（パーミエーターPD-1B-2）では150ppb程度の有機酸（ギ酸、酢酸）標準ガスを発生させることが難しい。そこで、拡散管の内径をキャピラリー（毛管）

状に改良することで、低濃度標準ガスの生成を検討した。

また、環境中の化学物質を除去するためにシリカゲルを用いたエアドライヤー、化学吸着を用いたエアフィルター、コンプレッサーのオイルミストを除去するオイルミストフィルターを備えた標準ガス発生装置を試作した。

(2) 有機酸放散速度測定のための小型チャンバー法の改良

JISではJIS A 1901「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—小形チャンバー法」が2003年に規定され、VOCなどの放散速度が精密に測定できるシステムがある。そこで、本研究では、小形チャンバー法を改良して、有機酸の放散速度が測定できるシステムを開発した。

(3) デシケーター法の改良による有機酸放散量の簡易・迅速測定法の開発

ホルムアルデヒド放散量を測定する方法としてJIS A 1460「建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法—デシケーター法」がある。これを改良して、有機酸を測定できるシステムを考案した。有機酸放散量の温度依存性の検討から、最適な測定温度を決定した。

(4) 木材用接着剤および木質材料の有機酸の放散特性

木材用接着剤は、ウレタン樹脂接着剤、水性高分子—イソシアネート系接着剤および酢酸ビニル樹脂エマルジョンを用いた。また、メラミンユリアーホルムアルデヒド（MUF）樹脂接着剤を用いた代表的な木質ボードであるパーティクルボードの放散する有機酸及びアンモニアの放散性について調べた。

(5) 加熱処理が有機酸放散量に及ぼす影響

スギ生材を105℃、160℃および220℃まで昇温加熱し、2時間処理した際の木材に生成した有機酸を捕集した。また、加熱処理した木材の化学成分分析を行い、有機酸生成量と化学成分との関係について調べた。

4. 研究成果

(1) 有機酸標準ガス発生装置の性能

パーミエーターの拡散管をキャピラリーに加工して、発生する酢酸濃度を調べた結果を図1に示す。拡散管の口径が大（Large）から小（Small）になると発生する酢酸濃度は低下し、目標としていた150ppbを下回る約130ppbの濃度を達成できた。これにより、小形チャンバーなどの有機酸測定システムの測定精度を正確に制御することが可能となった。さらに、パーミエーターに導入する空気をエアドライヤーやエアフィルターなどを用いて浄化したところ、コンプレッサー（空気圧縮機）出口でのTVOCが $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$

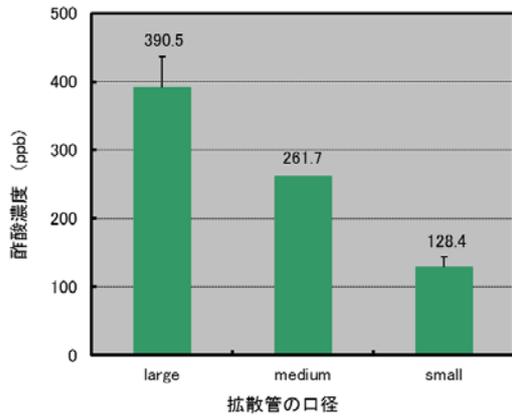


図1 拡散管の口径と酢酸濃度の関係

であったものが、パーミエーター入口では $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで低減でき、標準ガスとして必要な清純度を確保することができた。

(2) 小形チャンバー法の改良による有機酸の放散速度測定

(1) 節で調製した有機酸標準ガスをガラス製小形チャンバー装置 (図2 参照) に導入した際の濃度変化を図3に示す。導入後約1時間でチャンバー出口の濃度は一定となり、入口濃度とほぼ等しくなることから、ガラス製チャンバーでは木材などの建材のギ酸および酢酸の放散速度を高い精度で測定できることが示唆された。一方、従来法で使用されているステンレス製チャンバーでは、導入した有機酸標準ガスが一定濃度に達するまでに6時間以上も必要であり、導入した濃度よりも出口濃度が低い傾向を示したことから、有機酸を含むガスはステンレス製チャンバー内部に吸着していることが推察され、有機

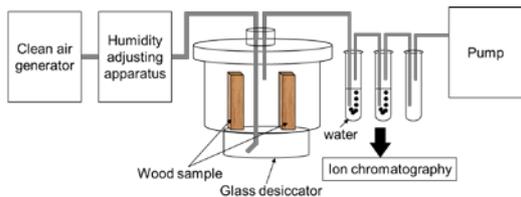


図2 改良した小形チャンバーの概要

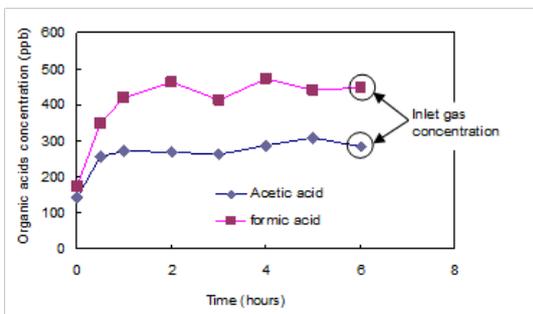


図3 標準ガスによるガラス製チャンバーの回収精度

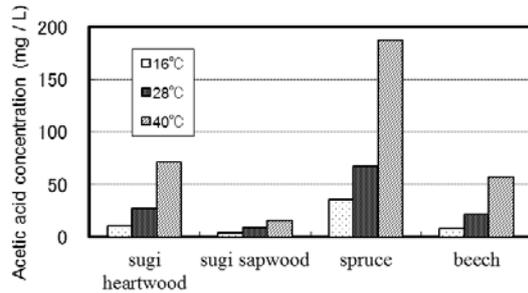
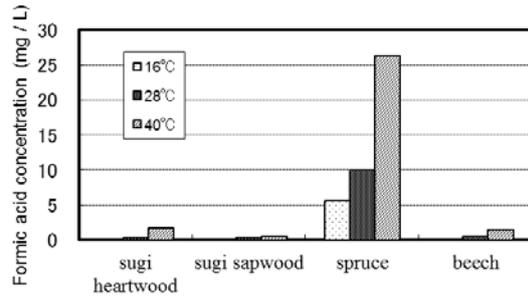


図4 測定温度が木材の有機酸放散量に及ぼす影響 (改良デシケーター法)

酸の測定にはガラス製チャンバーが適していることが分かった。

(3) デシケーター法の改良による簡易・迅速な有機酸放散量の測定

測定温度が木材のギ酸および酢酸に及ぼす影響を図4に示す。すべての試料 (スギ心材、スギ辺材、スプルース、ブナ) で、測定温度が高くなるとギ酸、酢酸の放散量も増加することが判明した。この結果から、デシケーター法を改良した本法では、測定温度は28°C一定が最適条件であることを見出した。

(4) 木材用接着剤の放散する有機酸

木材用接着剤のギ酸・酢酸放散量を表1に示す。ウレタン樹脂接着剤および水性高分子-イソシアネート系樹脂接着剤にくらべて酢酸ビニル樹脂エマルジョンは酢酸放散量が20倍以上大きいことが判明した。これは、酢酸ビニル樹脂エマルジョンに含まれている未反応の酢酸の遊離が原因であると思われる。また、水性高分子-イソシアネート系樹脂接着剤の主剤にもポリビニルアルコールが含まれており、主鎖に残留するアセチル

表1 木材用接着剤のギ酸・酢酸放散量

samples	acetic acid (mg/L)	formic acid (mg/L)
urethan resin	<0.4	<0.08
API ^{*1}	1.2	0.1
PVAc ^{*2}	27.2	0.8

*1: water based polymer- isocyanate adhesive

*2: poly vinyl acetate emulsion adhesive

基の遊離が原因であると思われる。これらの結果から、木材用接着剤の中には有機酸を多く放散するものがあり、酸性条件を忌避するような環境に使用する木質材料には不適格な接着剤があることがわかった。

(5) 木質材料の有機酸放散特性

次に、MUF 樹脂接着剤で製造したパーティクルボードの有機酸、ホルムアルデヒドおよびアンモニアの放散量測定結果を図 5、6 に示す。パーティクルボードの表面にはホルムアルデヒドを捕捉するためにホルムアルデ

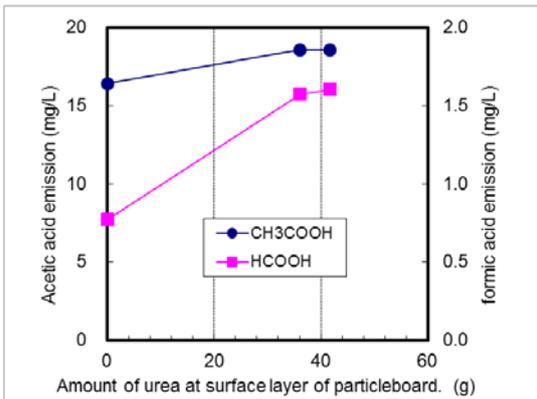


図 5 表層添加した尿素量と有機酸放散量の関係

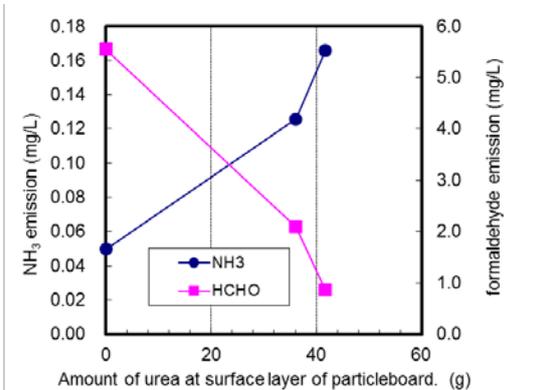


図 6 表層添加した尿素量とアンモニア及びホルムアルデヒド放散量の関係

ヒドキャッチャー剤が塗布されていることが多い。化学成分が異なる様々な製品が使用されているが、多くは尿素水溶液である。そこで、表層に塗布した尿素量と有機酸の放散量の関係を図 5 に示す。表層の尿素量が多くなると酢酸は影響を受けないが、ギ酸は放散量が増加した。一方、表層の尿素量とホルムアルデヒド及びアンモニア放散量の関係を図 6 に示す。表層の尿素量が増加するとホルムアルデヒド放散量は減少するが、アンモニア放散量は増加した。これは、尿素が増えることでホルムアルデヒドは捕捉されるが、熱圧縮中に尿素が熱分解して生成したと思われるアンモニア放散量が増加したこと示し

ている。本研究で開発した改良デシケーター法では、有機酸に加えて建材から放散されるアンモニア放散量の測定も可能であることがわかった。

(6) 加熱乾燥が有機酸放散量に及ぼす影響

生材（未乾燥状態）の木材からは有機酸がほとんど放散されず、加熱乾燥して含水率を低下させるとギ酸・酢酸の放散量が増加することが判明した。そこで、この現象の原因を追究するため、木材を加熱した際に生成するギ酸・酢酸を定量し、木材の化学成分組成の

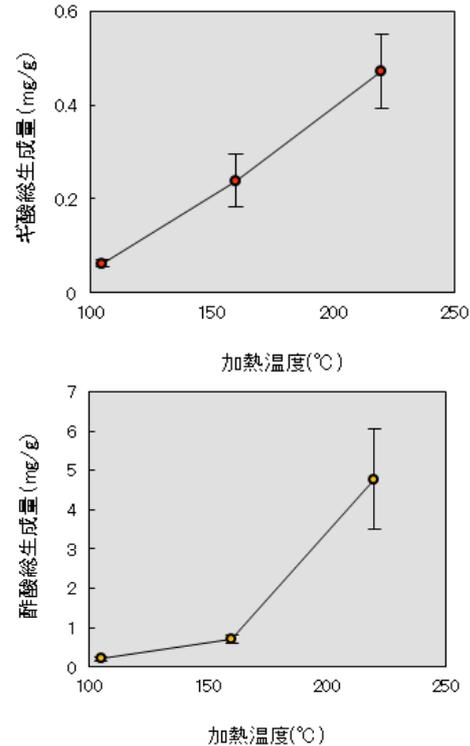


図 7 スギ材の加熱によるギ酸・酢酸の生成

変化と比較検討した。105、160、220°Cで加熱したスギ材に生成したギ酸・酢酸量を図 7 に示す。ギ酸は加熱に伴い徐々に生成量が増加するのに対して、酢酸は 160°Cから 220°Cにおける生成量が増大することがわかった。一方、加熱処理したスギ材の化学成分分析結果を図 8 に示す。加熱によってホロセルロースが少しずつ減少するのに対して、 α -セルロースは 220°Cの際に大幅に減少する。この

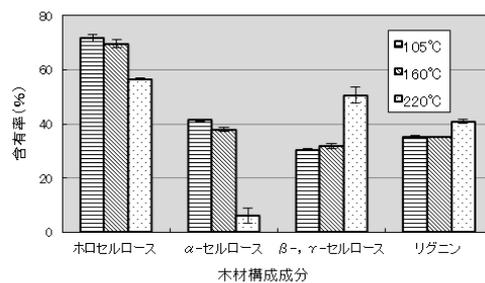


図 8 加熱した木材の構成成分

現象は酢酸の生成量の傾向から考えると、加熱によって α -セルロースが分解してその結果酢酸が生成している可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Kensuke Kawarada, Keiko Kurita, Masaharu Ohmi, Development of Static and Dynamic Measurement of Organic Acids Emitted from Wood and Adhesives for Wood, Proceedings of International Conference on Wood Adhesives 2009, 査読有、2010、439-442
- ② 瓦田研介、Wood Adhesives 2009 に参加して、木材工業、査読無、65巻、2010、171-174
- ③ 瓦田研介、地域材の利活用や木質系廃棄物のリサイクルを目的とした製品開発について、Journal of Timber Engineering、査読無、22巻、2009、129-132

[学会発表] (計7件)

- ① 大橋亜沙美、瓦田研介、栗田恵子、浜野智子、近江正陽、加熱による木材の有機酸生成、第61回日本木材学会大会、2011年3月19日、京都大学
- ② 瓦田研介、栗田恵子、浜野智子、大橋亜沙美、近江正陽、木材から放散されるギ酸・酢酸の動的および静的測定法の開発、一般社団法人文化財保存修復学会第32回大会、2010年6月12日、岐阜県長良川国際会議場
- ③ 瓦田研介、北米における天然系接着剤の研究動向、第31回木材接着研究会、2010年10月21日、静岡県男女共同参加センター
- ④ 大橋亜沙美、瓦田研介、栗田恵子、浜野智子、近江正陽、加熱による木材中の有機酸の生成について、第60回日本木材学会大会、2010年3月17日、宮崎市民プラザ
- ⑤ Kensuke Kawarada、Keiko Kurita、Masaharu Ohmi、Development of Static and Dynamic Measurement of Organic Acids Emitted from Wood and Adhesives for Wood, International Conference on Wood Adhesives 2009、2009年9月29日、Lake Tahoe (米国)
- ⑥ Kensuke Kawarada、Keiko Kurita、Masaharu Ohmi、Measurement of Organic Acids Emitted from Wood and Wood-based materials, The Third Asian Conference on Adhesion、2009年6月8日、アクトシティ浜松
- ⑦ 瓦田研介、栗田恵子、近江正陽、木質材料が放散する有機酸のグラファイトカーボ

ンを用いた捕集法の検討、第59回日本木材学会大会、2009年3月16日、松本大学

[図書] (計1件)

- ① 瓦田研介 (共著)、(株)情報技術協会、イソシアネート化合物の反応メカニズムと応用・安全性・特許動向、2008年、280-293

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瓦田 研介 (KAWARADA KENSUKE)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員
研究者番号：10463069

(2) 研究分担者

栗田 恵子 (KURITA KEIKO)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員
研究者番号：70463073

近江 正陽 (OHMI MASAHARU)
東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号：70233020

浜野 智子 (HAMANO TOMOKO)
地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員
研究者番号：70463023