

熱処理圧縮木材からのアルデヒドおよびVOCの放散特性と その低減化手法(第1報) スギ圧縮材の放散成分の定性および定量分析

伊藤国億*

Aldehyde and volatile organic compound emission from compressed wood
and its reduction method(I)

Qualitative and quantitative analysis of emission compound from sugi wood compressed

Kuniyasu Ito*

圧縮処理された木材から放散した成分を検証するため、放散成分は吸着管で捕集し、DNPH誘導体化-HPLC法および加熱脱着-GCMS法により成分分析した。圧縮処理によって木材主要成分が一部分解しフルフラールが放散された。また、圧縮材は気乾材に比べホルムアルデヒドやアセトアルデヒド、メタノール、酢酸、フルフラールの放散量が多かった。養生によりアセトアルデヒド、酢酸の低減効果がみられた。また、テルペン類を同定したところ、気乾材および圧縮材から放散したセスキテルペンに相違はなかった。製造工程毎にその放散量はそれぞれ増減したものの、圧縮材はプレーナー加工により気乾材と同様なテルペン類の香りが発現した。しかし、TVOCに占める酢酸の割合はプレーナー加工後に約28%と高く、木材本来の香りがマスキングされると推察された。

1. 緒言

平成21年12月に木材自給率50%以上を目指す国の森林・林業再生プランが公表され、公共建築物への木材利用が推進されるなか、フローリングや学習机などに圧縮木材が使用されるようになった。これまでにスギやヒノキなどの軟質針葉樹は家具や建具、フローリングなど硬さが要求される部材には敬遠されてきたが、近年の木材の圧縮技術¹⁻³⁾によりその強度や硬さなどは改質されたためその利用は拡大した。

一方、地球温暖化の防止に向けたCO₂排出削減対策として省エネ住宅の普及促進により、住宅は高气密高断熱化が進んでいる。こうしたなか、建材から放散するホルムアルデヒドなど化学物質による室内空気質汚染が問題となった⁴⁾。ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは木材自体から僅かながら放散されることは知られている⁵⁻⁶⁾。材の放散量は少ないものの、石川らの報告⁷⁾によると単板の乾燥工程において温度など乾燥条件の負荷が増すほど

排気ガス中の放散量は増加する。圧縮木材は熱と密閉圧を用いる処理技術で製造されることから、ホルムアルデヒドなどの放散が懸念される。そこで、本研究は圧縮材から放散されるアルデヒド・ケトン類をはじめ、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds;VOC)まで定性および定量し、その放散特性を検証することとした。

2. 実験方法

2.1 供試材の調製

供試材として、スギ(*Cryptomeria japonica*)の気乾材および圧縮材は飛騨産業(株)に提供してもらった。圧縮材の製造工程は圧縮処理後に含水率を調整するため数日間養生を行い、その後プレーナー加工、塗装と工程を踏む。従って圧縮直後から製品(塗装前)に至るまでの所要時間や加工工程によって放散量は変動することが推測される。そのため、各工程におけるアルデヒド・ケトン類およびVOCの放散量を測定するため、供試材の調整は以下のとおり実施した。予め人口乾燥された気乾材(W:123×L:2000×t:35(mm)、板目、含水率 7.8%)

* 試験研究部

は適宜カットした後、その残材は100℃、20min蒸気処理し、処理後直ちにホットプレスで160℃、30～40分間プレスし、材厚を半分に圧縮(50%)した。圧縮後、適宜カットし、これを圧縮材(圧縮後)とした。圧縮後の残材は含水率8%程度に調整するため3日間養生した。養生後適宜カットし、これを圧縮材(養生後)とした。さらに、養生後の残材はプレーナーで両面を各0.5mm程度削り、これを圧縮材(加工後)とした。

なお、供試材の側面はアルミシールで被覆し、供試材の露出表面積を432cm²とした。

2.2 木材の主要成分分析

気乾材および圧縮材(圧縮後)を微粉化した後、ふるいで60～100メッシュで分級した試料を用い、抽出成分および主要成分の定量を行った。抽出は溶媒にアルコール：ベンゼン(1:2)を用いて6hr抽出した後、溶媒を除去して抽出物量を求めた。また、主要成分分析は抽出後の脱脂木粉を用い、ホロセルロース、 α -セルロースおよびリグニン(KL)を定量した⁸⁾。

2.3 アルデヒド・ケトン類およびVOCの捕集

JIS-A1901に準拠し、供試材から放散する成分をそれぞれ以下のとおり捕集した。放散成分のうち、アルデヒド・ケトン類の捕集はDNPHカートリッジ(SIBATA社製)を用い、放散開始から1日後、3日後および7日後に各4L捕集(流量 167ml/min)した。また、テルペン類の捕集はTenaxTA(Supelco社製、6.3mm O.D.×89mm)を用い、木材の加熱処理により生じる酢酸など極性化合物はCarbotrap300(Supelco社製、6.3mm O.D.×89mm)を用いて放散開始から1日後、3日後および7日後にそれぞれ2L捕集(流量 167ml/min)した。

2.4 アルデヒド・ケトン類のHPLC分析

各捕集管に捕集されたアルデヒド・ケトンのDNPH誘導体はアセトニトリル(和光純薬工業(株)社製、HPLC用)で溶出し、5mlにそれぞれ定容した。これを表1に示す条件でHPLC(日本分光製)分析に供した。なお、標準物質は6種および16種アルデヒド-DNPH混合標準液(和光純薬工業(株)社製、HPLC用)を用い、ピーク保持時間から捕集したアルデヒド・ケトン類を定性した。また、フルフラール(和光純薬工業(株)社製、1級)をアセトニトリルで溶解し、これを未使用のDNPHカートリッジに添加して溶出した溶液を標準液とした。定性した成分は標準液から検量線を作成し定量した。

2.5 VOCの加熱脱着-GC/MS分析

酢酸等の極性化合物やテルペン類は表2に示す条件で加熱脱着-GC/MS法により分析した。なお、内部標準にトルエン-d8(GLサイエンス(株)社製、内部

標準用)を用い、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンの範囲に検出される全てのピークの面積を合計し、トルエン換算した値をVOCの総量(Total Volatile Organic Compounds ; TVOC)として求めた⁹⁾。また、テルペン類の定性分析にはカラムにDB-5(Agilent、30m×0.25mm×0.25 μ m)を用い、n-アルカン(C7-C33, Restek社製)を標準物質としてリテンションインデックスを作成した。精油のマスマススペクトル・データベース¹⁰⁾のGCリテンションインデックスおよびNISTライブラリよりテルペン類を定性した。

表1 HPLC分析条件

カラム	Crestpak C18S、4.6×150mm
移動相	A液 水:アセトニトリル:THF(6:3:1) B液 水:アセトニトリル(4:6)
グラジェント	0-3min. A液100%, 3-15min. A液100%→ B液100%, 15-25min. B液100%
流量	1.5ml/min
カラム温度	40℃
検出	UV 360nm

表2 加熱脱着-GC/MS法の分析条件

加熱脱着装置	Perkinelmer TurboMatrix650
ページ	3min
脱着流量	50ml/min
温度及び時間	300℃・10min
スプリット	入口 30ml/min 出口 45ml/min、注入率1.4%
トラップ	TenaxTA/ Carboxen1000
トラップ加熱	20℃-(40℃/s)-300℃(15min)
トランスファーライン	280℃
GC/MS	Shimadzu GC17A/QP5050A
測定モード	SCAN
キャリアガス	He、1ml/min
オープン	40℃-(10℃/min)-230℃(16min)
カラム	DB-624 (60m×0.25mm i.d.×1.4 μ m)
MS温度	230℃

3. 結果

3.1 木材の主要成分分析

気乾材および圧縮材(圧縮後)の主要成分分析した結果を表3に示す。圧縮材は気乾材に比べてホロセルロースおよび α -セルロース量が少なく、抽出物は僅かに増加した。ホロセルロースから α -セルロースを除いた量をおおよそそのヘミセルロースと考えると、その成分量は気乾材が30.6%、圧縮材が23.7%であり、圧縮材のヘミセルロース量は大きく減少したと言える。東原らの報告¹¹⁾によると180℃、60-720分の水蒸気処理および熱処理により

表3 気乾材および圧縮材の主要成分量[%]

	気乾材	圧縮材
アルベン抽出物	1.5	1.9
ホロセルロース	77.3	65.8
α -セルロース	46.7	42.1
リグニン (KL)	32.2	33.3

ヘミセルロースや α -セルロースは熱減成する。本実験は熱板温度が160℃であるものの、圧縮による物理的破壊も生じ、 α -セルロースおよびヘミセルロースが低分子化して減少したと考えられる。

3.2 アルデヒド・ケトン類の定性および定量

チャンバー法1日後の気乾材および圧縮材(圧縮後)から放散したアルデヒド・ケトンのDNPH誘導体のHPLCクロマトグラムを図1に示す。気乾材はホルムアルデヒドやアセトンが僅かに検出された。圧縮材もホルムアルデヒドやアセトンが検出されたが、他に気乾材で定量下限値以下であったアセトアルデヒドやフルフラールも検出された。フルフラールの検出は木材成分のヘミセルロースの分解が生じたことを追認した。また、圧縮材のアルデヒド・ケトン類の放散量は気乾材に比べて総じて多かった。本実験の圧縮処理は気乾材とは異なる放散成分を生じ、放散量はかなり多いことが認められた。

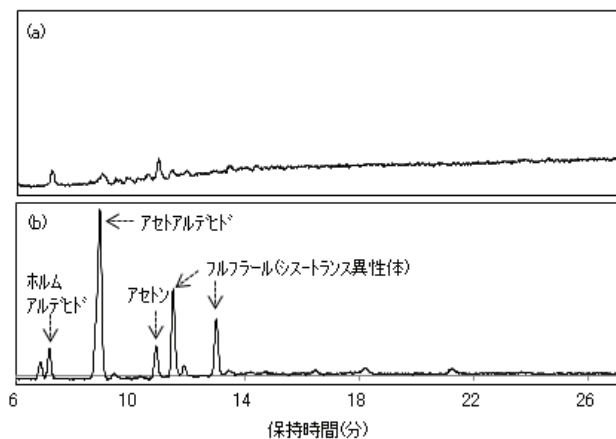


図1 アルデヒド・ケトン類のDNPH誘導体のHPLCクロマトグラム

(a) 気乾材、(b) 圧縮材

圧縮材(圧縮後)から放散したホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの定量値から放散速度をそれぞれ求めた。各成分の放散速度の経時変化を図2に示す。いずれの成分も時間経過とともに減衰し、7日後にホルムアルデヒドおよびアセトンは半減し、それぞれ $8 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ 、 $22 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ であっ

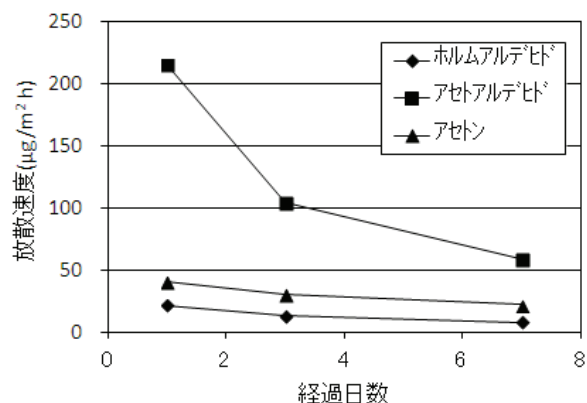


図2 圧縮材におけるアルデヒド・ケトン類の放散速度経時変化

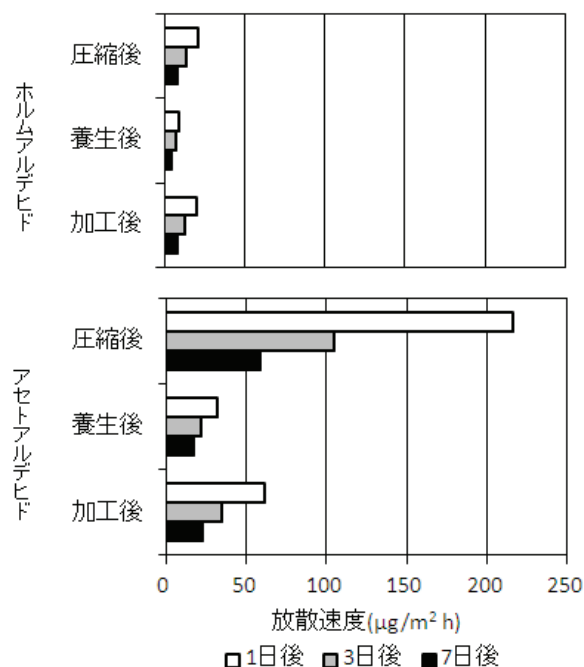


図3 各工程後におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの放散速度経時変化

た。また、アセトアルデヒドは大きく減衰したものの、 $59 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ と高い値であった。

各工程後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経時変化を図3に示す。ホルムアルデヒドの放散はいずれも時間経過とともに減衰した。また、養生後の減衰傾向は他の工程に比べ弱かった。アセトアルデヒドもいずれの工程も減衰したが、ホルムアルデヒドと同様に養生後の減衰傾向は弱かった。養生は乾燥室で約3日間かけて平衡含水率を8%程度に調整させたことから、材表面の放散過程は他の工程と異なり、傾向が弱まっ

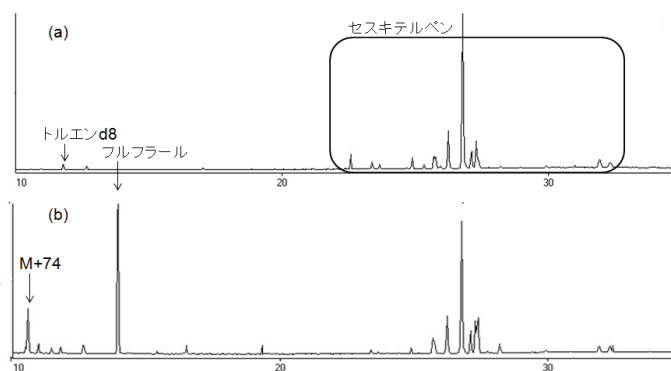


図4 TenaxTAで捕集した成分のTICチャート
(a) 気乾材 (b) 圧縮材

たとえられる。また、圧縮後および加工後のホルムアルデヒド放散量はほぼ同じであったが、アセトアルデヒド放散量は相違し、加工後の放散量は圧縮後に比べ大きく低下した。今回の製造工程による有害成分の低減はホルムアルデヒドにはなかったが、アセトアルデヒドにはみられた。しかしながら重要なことは依然と放散量が多く放散量を低減する手法を考案する必要がある。

3.3 VOCの定性および定量

1日後の気乾材および圧縮材(圧縮後)から放散される成分をTenaxTAで捕集した。この捕集成分のTICチャートを図4に示す。気乾材で検出されなかったフルフラールが圧縮材に検出されたことは先のHPLC分析でフルフラールが検出されたことに一致した。また、両供試材の各ピークの保持時間は同じであり、ピークの多くはセスキテルペンであった。しかし、同じ保持時間におけるピーク強度はピーク毎に相違した。なお、圧縮材から放散されたテルペン類などVOCの同定は精油データベースのリテンションインデックスおよびマススペクトルから行い、同定した成分を表4に示した。

Carbotrap300で捕集した圧縮材(圧縮後)から放散される成分のTICチャートを図5に示す。メタノールや酢酸など極性化合物のほか、保持時間の長いテルペン類も検出された。しかし、テルペン類の定量にバラツキがみられたため、Carbotrap300による定量はバラツキのない保持時間10分までのピークを対象に行った。圧縮材はNISTライブラリからギ酸メチルや酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、ギ酸、メタノールおよび酢酸が認められたが、その放散割合のほとんどがメタノールと酢酸であった。各ピークの定量(トルエン換算値)を試みたが、このうちメタノールは破過が確認されたため、以後は放散割合の高い酢酸のみを定量することとした。

表4 圧縮材から放散されたVOC

No.	成分名
1	Furfural
2	α -Copaene
3	β -Caryophyllene
4	α -Caryophyllene
5	γ -Gurjunene
6	α -Murolene
7	γ -Cadinene
8	δ -Cadinene
9	trans-Calamenene
10	Zonarene
11	trans-Cadina-1,4-diene
12	M+200
13	α -Calacorene
14	Cadalene

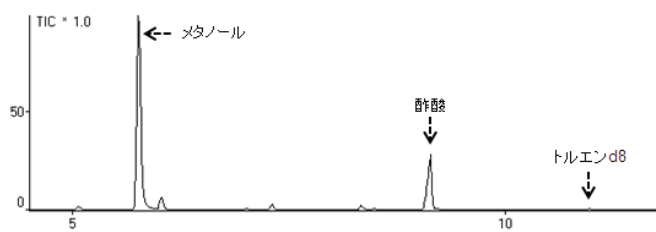


図5 Carbotrap300で捕集した成分のTICチャート

チャンバー内における各供試材の主要なVOC成分およびTVOCの放散濃度を表5に示す。なお、放散量の多かったセスキテルペンは α -Murolene (No. 6)、 δ -Cadinene (No. 8)、trans-Calamenene (No. 9)、Zonarene (No. 10)、trans-Cadina-1,4-diene (No. 11)であったが、TVOC量にはn-ヘキサンより溶出の早いピーク(メタノール等)やn-ヘキサデカンよりも溶出の遅いピーク(表4のNo. 11以降のセスキテルペン類)は含まれていない。

酢酸の放散濃度は圧縮後、 $7,187 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と気乾材の約55倍に増加した。いずれの工程も時間経過とともに減衰し、各工程の7日後の放散濃度は気乾材に比べ圧縮後に約22倍、養生後に約7倍、加工後に約8倍であった。酢酸の初期放散量は多かったが、養生後および加工後は7日後に大きく減衰したことから、養生工程によって酢酸を大幅に低減できることが示唆された。なお、養生後の各成分の減衰傾向は他の工程に比べ弱く、アルデヒド類と同様な放散過程を示した。

フルフラール(No. 1)の放散濃度もいずれの工程においても時間経過とともに減衰したが、加工後と養生後の減衰傾向はほぼ変わらず、アルデヒド

表5 各供試材から放散した主要VOCおよびTVOCの経時変化[単位; $\mu\text{g}/\text{m}^3$]

供試材	経過日数	TVOC	酢酸	No.1	No.6	No.8	No.9	No.10	No.11
気乾材	1日後	4,083	130	—*	475	2,006	382	221	82
	3日後	2,801	117	—	303	1,224	238	133	54
	7日後	2,028	135	—	226	912	198	96	45
圧縮後	1日後	11,756	7,187	929	453	1,333	349	229	384
	3日後	6,905	4,110	465	249	768	223	141	189
	7日後	5,139	2,942	287	198	621	154	102	151
養生後	1日後	3,762	1,468	255	228	741	216	128	153
	3日後	3,518	1,356	259	218	658	209	105	149
	7日後	3,062	922	122	103	311	80	56	66
加工後	1日後	12,342	3,527	651	1,102	3,956	914	625	958
	3日後	6,634	2,142	513	462	1,631	448	278	413
	7日後	4,009	1,139	299	301	999	264	174	238

※—；未検出

類や酢酸とは異なる放散過程を示した。

主要なセスキテルペンのうち、最も放散量の多かった δ -Cadinene は圧縮後に大きく減衰し、反対に trans-Cadina-1,4-diene は増加し、その他のセスキテルペンではほとんど変わらなかった。圧縮処理の熱的影響により圧縮後の放散量が変動したと考えられる。また、加工後の放散量は気乾材よりも多かった。つまり、圧縮材はプレーナー加工により気乾材と同様なテルペン類の香りを発現した。一方、TVOC に占める酢酸の割合は圧縮後(1日後)に約61%と極めて高かった。7日後においては気乾材の約7%に比べ、加工後は約28%と依然と高かった。これらのことから木の香りをマスキングすると推測され、低減する手法を考案する必要がある。

4. まとめ

圧縮処理された木材の放散成分を検証するため、小形チャンバー法により気乾材および圧縮材から放散するアルデヒド・ケトン類およびVOCを捕集し、成分の定性および定量分析を行った。また、木材主要成分の分析も行い、以下の知見を得た。

- (1) 圧縮処理によって木材主要成分の α -セルロースやヘミセルロースは一部分解され、フルフラールが放散された。
- (2) 圧縮材は気乾材に比べホルムアルデヒドやアセトアルデヒド、メタノール、酢酸、フルフラールの放散量が多かった。
- (3) 製造工程下の養生による低減効果はアセトアルデヒドや酢酸にみられたものの、依然と放散量は多かった。
- (4) 気乾材および圧縮材のテルペン類を同定したところ、放散したセスキテルペンに相違はみられなかった。
- (5) 製造工程毎にセスキテルペン放散量はそれぞれ増減したものの、圧縮材はプレーナー加工により気乾材と同様なテルペン類の香りが発現し

た。

(6) TVOC に占める酢酸の割合は圧縮後(1日後)に約61%と高く、その割合は時間経過とともに減衰するものの、加工後(7日後)に約28%と依然と高かった。

これらのことから、放散量の多かったアルデヒド類や酢酸を低減する手法を検討する必要がある。

謝辞

本研究にあたりサンプルをご提供いただいた飛騨産業㈱の皆様方に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 棚橋光彦：木材工業，Vol.53，No.12，pp.589-594，1998.
- 2) 井上雅文ら：木材学会誌，Vol.52，No.3，pp.173-177，2006.
- 3) 河瀬忠弘ら：塑性と加工，Vol.49，No.565，pp.133-137，2008.
- 4) 吉田弥明：木材工業，Vol.60，No.11，pp.524-528，2005.
- 5) 松田俊一ら：木材工業，Vol.59，No.2，pp.67-72，2004.
- 6) 大平辰朗：木材工業，Vol.60，No.11，pp.556-559，2005.
- 7) 石川敦子：森林総合研究所研究報告，Vol.8 No.4(No.413)，pp.215-222，2009.
- 8) 「木材科学実験書(Ⅱ)化学編」，中外産業調査会，pp.152-160，1989.
- 9) 日本建築学会「総揮発性有機化合物による室内空気汚染防止に関する濃度等規準・同解説」，丸善，pp.32-35，2010.
- 10) Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry 4th Edition (2007).
- 11) 東原貴志ら：木材学会誌，Vol.50，No.3，pp.159-167，2004.