

塗膜から放散するホルムアルデヒドの分析

Analysis of Formaldehyde Emitted from Paint Films.



分析センター
第1部
清田光晴
Mitsuharu
Kiyota



分析センター
第1部
坪内健治郎
Kenjiro
Tsubouchi

SUMMARY

Formaldehyde is now on a control list of indoor pollutants. A study was made to clarify the relationship between formaldehyde emission rate from dry paint film and formaldehyde content in indoor paints. Measurement of the formaldehyde was carried out according to JIS A1460, so called “Desiccator - Method”. We found that the paints containing the formaldehyde at amount of 20 mg/Kg or below have satisfied the minimum requirement in the regulation set at “not more than 0.12 mg/L”, then, those paints could be exempted from the relevant regulations. It was also noticed that even the paints composed of no-free-formaldehyde raw materials could sometimes emit the formaldehyde. For instance, oil based paints can emit the formaldehyde during drying process by oxidative polymerization, and water based paints sometimes yield the formaldehyde due to some of their raw materials such as antiseptic agents or polymerization initiators during production process or storage.

要 旨

室内空気の汚染物質の中で、ホルムアルデヒドが当面の規制対象物質となった。建材用の試験法としてJIS A 1460に定められたデシケータ法により各種塗膜からのホルムアルデヒドの放散量を測定した。併せて、塗料中のホルムアルデヒド量を測定し、放散量との関連を調べた。塗料中のホルムアルデヒド量が20mg/Kg以下であれば、ホルムアルデヒド放散量の規制値0.12mg/L以下となる指針値を得た。また、調合ペイントでは、塗膜の酸化重合による硬化過程で生成するホルムアルデヒドが、エマルジョン塗料では防腐剤やエマルジョン合成に用いる重合開始剤などホルムアルデヒドを用いた原材料がそれぞれ放散の主原因である事が明確になった。

1. はじめに

近年、新築・改装後の住宅、ビルにおいて、使用された建築材料等から揮散・放散する化学物質が原因と考えられる、めまい、吐き気、頭痛など居住者の健康に影響が生じている状況が数多く報告されている。このような症状は「シックハウス症候群」、或は「シックビルディング症候群」と呼ばれ、大きな社会問題となっている。このような状況の中で、厚生労働省より室内空気汚染の原因となる化学物質について、ホルムアルデヒドをはじめとする13物質について室内濃度に関する指針値が設定された。建築基準法の改正にともない、塗料に関連する化学物質としてはホルムアルデヒドが当面の規制対象物質となった。

建築材料の一領域をなす建築塗料において、塗膜からの

ホルムアルデヒド放散の現状を把握することと、その低減を図ることが急務の課題である。そこで、各種建築用塗料の塗膜から放散するホルムアルデヒド量の測定と、代表的な建築用塗料中に含まれるホルムアルデヒド量の測定を試みた。

塗膜から放散するホルムアルデヒド量の測定は、JIS A 1406を基本として塗料分野に適用可能な改定方法^{注1)}を用いて行い、塗料中のホルムアルデヒド量の測定には、エマルジョン塗料についてはASTM D-5910により、溶剤型塗料はホルムアルデヒドの水/有機溶媒間の分配を利用した抽出法を検討して測定した。各種塗膜からのホルムアルデヒドの放散と、塗料中の濃度と放散量の関連について知見を得たので報告する。

注1)この改定方法は平成15年4月にJIS K 5601-4-1として制定された。

2. 実 験

塗膜からのホルムアルデヒド（以下、FALと略す）の放散量は、長さ150±1mm、幅150±1mmの試験塗板2枚を一組の試料として、デシケータ法（JIS A 1460）により測定した。またエマルジョン塗料中のFALはASTM D-5910に規定される方法をもとに、調合ペイントはFALを水に抽出する方法を適用して測定試料を調製し、その定量には高速液体クロマトグラフ（HPLC）法を用いた。HPLC法は、FALが酸性条件下で2、4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）と定量的に反応し、安定なヒドラゾンを生ずる事を利用した分析方法である。反応式を図1に示した。

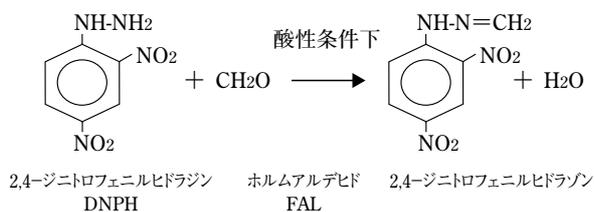


図1 DNPHとホルムアルデヒド(FAL)の反応

2.1 試 料

FAL放散量測定には市販されている一般的な常温乾燥型塗料を用い、また塗料中のFALの定量には市販の油性調合ペイント、エマルジョン塗料及びエマルジョン塗料のモデル品を用いた。

FAL放散量測定には、調合ペイント、非水ディスパーション(NAD)型、ウレタン硬化型、エマルジョン塗料等の塗料を塗装し、7日養生後の塗膜を使用した。

塗料中のFAL定量分析に用いたエマルジョン塗料のモデル品は、エマルジョン合成の際に用いられるロンガリット*量、安定性保持のために用いられる防腐剤種の異なる塗料を作成すると共に、塗膜からのFAL放散量も測定した。作成したモデルエマルジョン塗料の特性を表1に示した。

*ロンガリット; $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Sodium Formaldehydesulfoxylate)

表1 モデル塗料の配合特性

試料名	配合特性
エマルジョン塗料 IL	F放散型開始剤(ロンガリット)配合
エマルジョン塗料 IM	ILの半量のロンガリットを配合
エマルジョン塗料 IO-1	F非放散型開始剤1
エマルジョン塗料 IO-2	F非放散型開始剤2
エマルジョン塗料 IO-1/FF	IO-1にF放散型防腐剤配合
エマルジョン塗料 IO-1/FN	IO-1にF非放散型防腐剤配合

2.2 試 薬

本検討に使用した試薬類は全て特級品を用いた。また、

水はその都度イオン交換処理/活性炭吸着等により精製して用いた。塗料の溶解、希釈、顔料分離、抽出等に使用する溶剤としてクロロホルムを用い、ホルムアルデヒド誘導体化試薬としてDNPHと濃塩酸を、またエマルジョン塗料中のFAL分析用試料調整にはフェロシアン化カリウム、硫酸亜鉛を使用した。実験に使用した試薬溶液の調整法を次に示す。

2.2.1 DNPH水溶液の調整

DNPH 0.13gを25mlの濃塩酸に溶解し、イオン交換水を加えて250mlとした。この溶液を500mlの分液ロートに移し、クロロホルム5mlを加えよく振り混ぜ、静置後クロロホルム相を除去した。再度同じ操作を行い、溶液作製時まで混入したFALを除去する。調製した溶液は密栓施した後、冷暗所に保存し、使用した。この試薬の保存期間は2週間とした。

2.2.2 フェロシアン化カリウム水溶液

フェロシアン化カリウム($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 36gを精製水に溶解し、1lとした。

2.2.3 硫酸亜鉛水溶液

硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 72gを精製水に溶解し、1lとした。

2.3 FAL放散量試験

FAL放散量の試験は所定の養生を経た塗板を用いて、JIS A 1460に規定されるデシケータ等の器具、試験条件に基づいて行った。図2にデシケータ法の概略図を示した。FAL放散量は、試験温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件下、塗板と共にデシケータ内に設置した300mlの精製水に吸収されたFAL濃度から求めた。FALを含む試料水溶液25mlを分液ロートに採取し、次にDNPH溶液10mlを加えて良く振り混ぜ、50分間室温で静置、この水溶液にクロロホルム10mlを加えてよく振り混ぜ、生成したFALのDNPH誘導体をクロロホルム相に抽出し、このクロロホルム液を測定波長360nmでHPLCにより測定した。

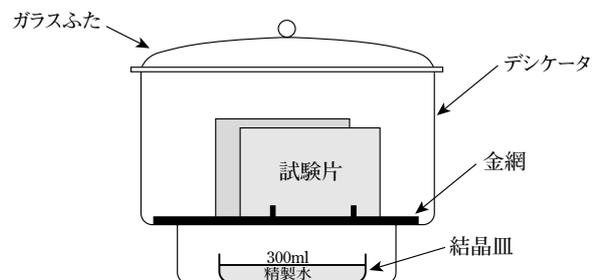


図2 デシケータ法の装置構成例

2.4 塗料中の FAL 定量分析

クリヤーエマルジョン中のFAL定量分析法についてはASTM (D-5910) に示されている。そこで、エマルジョン塗

料中のFAL定量分析は顔料を遠心分離し、得られた水溶液を定容とし、ASTM法に示される手順に従って試料調整をした。

エマルジョン塗料約10gを遠心分離用沈殿管に採取・精秤し、精製水で適宜希釈した。この希釈液を遠心分離(8000rpm×20分)し、上澄み液を200mlの三角フラスコに採取した。沈殿管に精製水20mlを加え沈降物を再分散し、遠心分離を行い、上澄み液を合算した。この時、上澄み液の合計が80 mlを越えないように注意する。上澄み液の約pH7に調整し、よく振り混ぜながらフェロシアン化カリウム溶液10ml、硫酸亜鉛溶液10mlの順に加え、密栓し、約30分間振り混ぜながら、エマルジョン粒子の凝集させた。凝集物を遠心分離し、その上澄み液を100mlのメスフラスコに集め、精製水を加えて定容とした。この溶液10mlと精製水10mlを100mlの分液ロートに採取し、DNPH塩酸溶液10mlを加え、50分間反応後、クロロホルム10mlを加え、反応物を抽出し高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて定量を行った。

また、調査ペイントについては、クロロホルムを用いて希釈し、次いで遠心分離(8000rpm×20分)により顔料を分離し、上澄み相を100mlの定容とし、FAL測定試料とした。顔料の分離操作は、エマルジョン塗料の場合と同様に2回繰り返した。FAL量の測定にはこのクロロホルム溶液の2~5mlを分液ロートに採取し、クロロホルムを加え全容を10mlとした。次いで、20mlの精製水を加え、よく振り混ぜた後静置し、FALを水相に抽出した。この水溶液をエマルジョン塗料の場合と同様に、DNPH塩酸溶液10mlを加え、反応物をクロロホルム10mlを用いて抽出し定量した。

2.5 ホルムアルデヒド (FAL) 定量分析

FAL定量のための検量線は市販されているFALのDNPH誘導体標準溶液を希釈し、0.1~12ppmの濃度範囲で作成し、使用した。HPLCの測定条件を表2に示した。

表2 HPLC測定条件

装置：島津LC-10A
 カラム：ODSカラム(粒子径5 μ m)(化学物質評価研究機構製)
 検出器/測定波長：紫外可視検出器/360nm
 溶離液：水/メタノール(MeOH)系グラジュエントモード
 MeOH/水=40/60 → 60/40(vol%)
 流量：1.2ml/min

3. 結果と考察

3.1 FAL定量用検量線の作成

検量線を図3に示した。FAL濃度とピーク面積は良好な直線関係を示した。HPLC法によるFALの定量下限は0.02ppmであった。この関係を用いて塗料中のFALの定量分析を行った。また、JISに規定されるFAL放散量は面積1800cm²よ

り放散したFAL量として(1)式により求めた。式中 1.46×10^6 は検量線の“傾き”で、Kは測定に用いた試料面積とFAL測定時の試料溶液の希釈・濃縮倍率により決まる換算係数で、本測定では1.6である。

$$\text{FAL放散量(mg/l)} = 1.46 \times 10^6 \cdot (\text{Sa} - \text{Ba}) \cdot \text{K} \quad (1)$$

Sa ; 試料のFALのピーク面積

Ba ; ブランクのFALのピーク面積

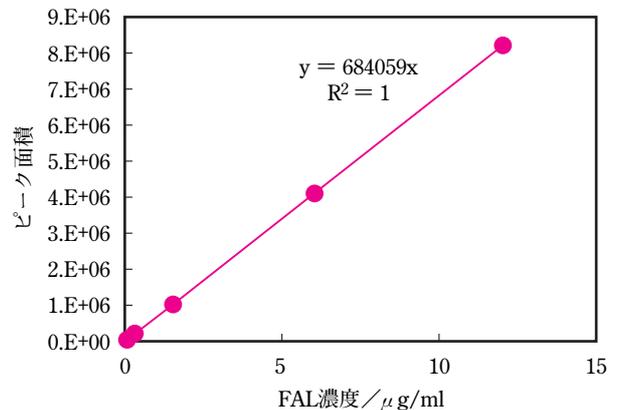


図3 FALの検量線

(a) 塗膜からのFAL放散量

検討に用いた塗膜からのFAL放散量の経時変化を図4に示した。この結果より、油性の調査ペイントを除き、FALの放散量は塗装2、3日後に極大となり、その後減少し7日以降徐々に減少するか、ほぼ一定の値を示す。エマルジョン塗料の中には極めて高い放散量を示す塗料があり、これはエマルジョン合成条件や防腐剤などの配合剤の種類によるものと考えられた。また油性調査ペイントではFAL放散量の極大値を示した後の減少が少なく、放散量の多い状態が持続した。これは塗膜の酸化硬化にともなってFALが生成、放散しているためと考えられた。塗装後、塗膜が乾燥・硬化し、塗膜としての性能を発揮するまでに7日間の養生が必要として、塗装後7日の養生を経た各種塗膜からの放散量を塗装後3日の養生を経た場合と対比して表3にまとめた。

表3 各種塗膜からのFAL放散量

分野	試料名	FAL放散量 (mg/L)	
		養生期間3日	養生期間7日
水性塗料	エマルジョン塗料 A	1.94	1.44
	エマルジョン塗料 B	0.31	0.19
	エマルジョン塗料 C	0.04	0.03
	エマルジョン塗料 D	0.04	0.02
溶剤系塗料	油性調査ペイント	0.23	0.14
	塩ビ系エナメル	0.06	0.06
	アクリル樹脂エナメル	0.06	0.05
	NADアクリル樹脂エナメル	0.03	0.02
	ウレタン硬化クリヤー	0.02	0.01

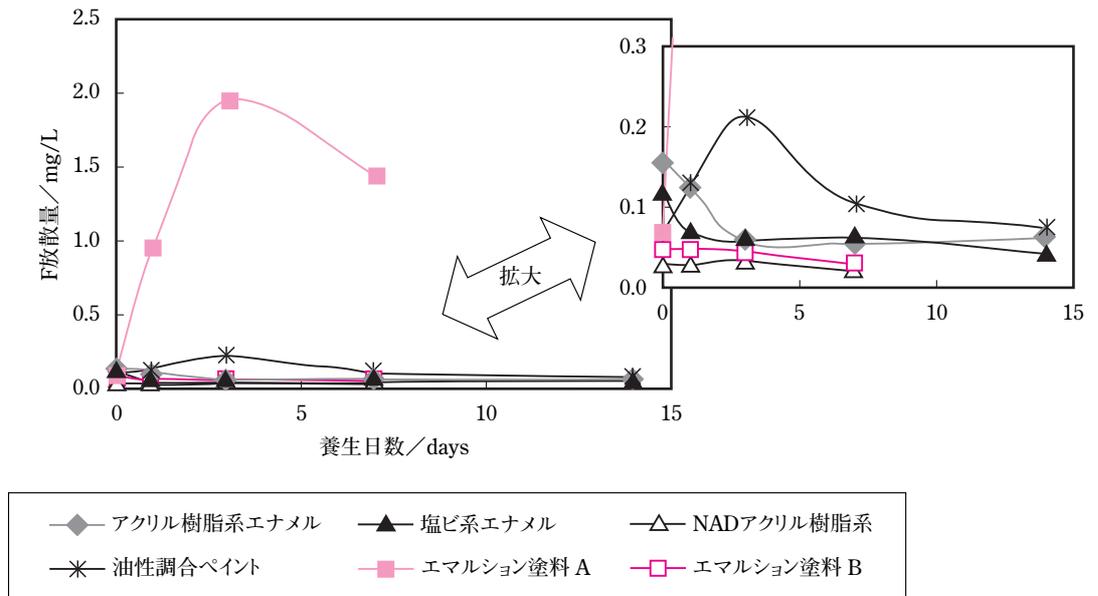


図4 FAL放散量の経時変化

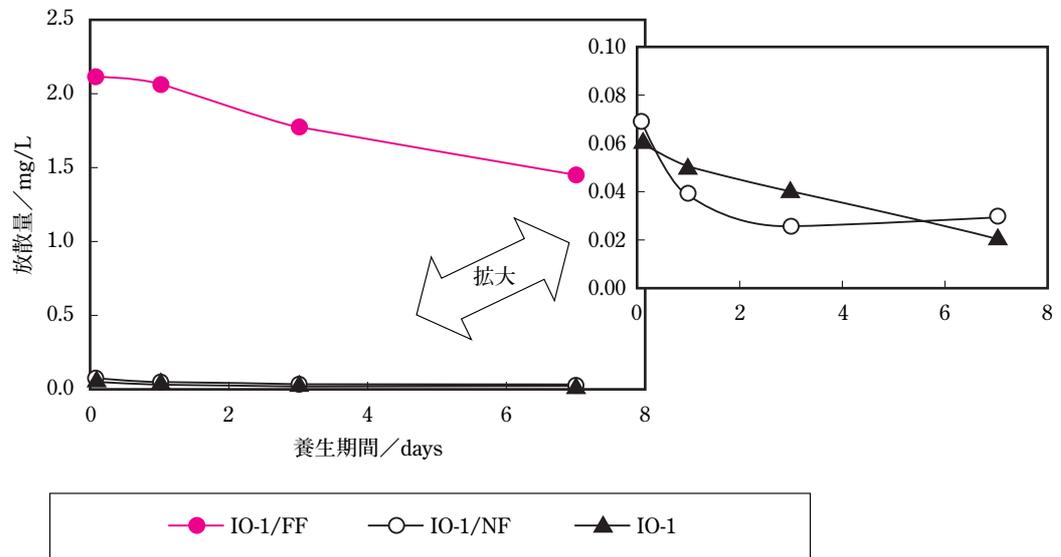


図5 防腐剤配合塗膜からのFAL放散量

(b) 塗料中のFAL量の定量分析

FALの放散量と塗料中のFAL量との関連を知るために、アルデヒド類を出発原料に用いた樹脂、その他の配合剤から構成されるモデル塗料を作成し、塗料中のFAL量を定量分析した。モデル塗料にはエマルジョン塗料を用い、併せてアルデヒドを出発原料とした多価アルコールを使用した油性塗料についても定量分析した結果を表4に示した。

表4 水性塗料中のFAL量と放散量

試料名	FAL含有量 (mg/kg)	FAL放散量(7日後) (mg/L)
エマルジョン塗料 IO-1	3.1	0.015
エマルジョン塗料 IO-2	3.2	0.026
エマルジョン塗料 IM	26.4	0.199
エマルジョン塗料 IL	52.9	1.438
油性調合ペイント	3.09	0.14

FALを原料とした重合開始剤をもとに作成したエマルジョン塗料では、塗料中のFAL含有量が高いのに対して、FALを出発原料とした多価アルコールを使用する油性塗料ではFALの含有量が極めて低い。この結果は、高温反応により樹脂を合成する油性塗料ではFALの含有量は少なく、却って100℃前後の低温でエマルジョンを合成するエマルジョン塗料では使用する重合開始剤がFAL量増大の原因となっているといえる。

また、図5にはFAL非放散型開始剤を用いて作成したエマルジョン塗料IO-1にFAL放散型(FF)及び非放散型(NF)防腐剤を配合した塗膜からのFAL放散量の経時変化を示した。この結果より、防腐剤などの配合剤のタイプも放散量に影響を与えることがわかる。

3.2 塗料中のFAL量と放散量

塗料に含まれるFAL量と放散量の関係を図6に示した。この図より、塗料中のFAL量が多いと放散量が多くなることが

判る。しかし、油性調合ペイントにおいては塗料中のFAL量が少ないにも拘らずFAL放散量がエマルジョン塗料に比べて多い。これは、塗膜の硬化・乾燥過程での酸化重合の進行の進行に伴ってFALが生成し、大気中に放散されるためである。従って、酸化重合によって塗膜が硬化する油性調合ペイントでは、ある一定の養生期間まではFALの放散は不可避的な現象と判断された。エマルジョン塗料については、塗料中のFAL発生源となる重合開始剤、その他の配合剤を選定することにより、塗膜からのFAL放散量を抑制できると考えられた。

また、FAL放散量の測定法としてチャンバー法の検討が進められている。本報で用いたデシケータ法とチャンバー法でのFAL放散量との間には、極めて良好な相関関係(式-2)が成立し、建築基準法での規制対象となるチャンバー法によるFAL放散量の規制値 $5\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ (28°C)は、デシケータ法で測定した $0.12\text{mg}/\text{L}$ に相当することが明らかとなった¹⁾。また、図6の結果より、塗料中のFAL量が $20\text{mg}/\text{kg}$ 以下であれば放散量は規制値以下となる可能性が高いと推定した。

$$Y = 0.015X + 0.050 \quad (\text{相関係数 } 0.92) \quad \dots (2)$$

Y; デシケータ法での FAL 放散量 (mg/L) (23°C)

X; チャンバー法での FAL 放散量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) (28°C)

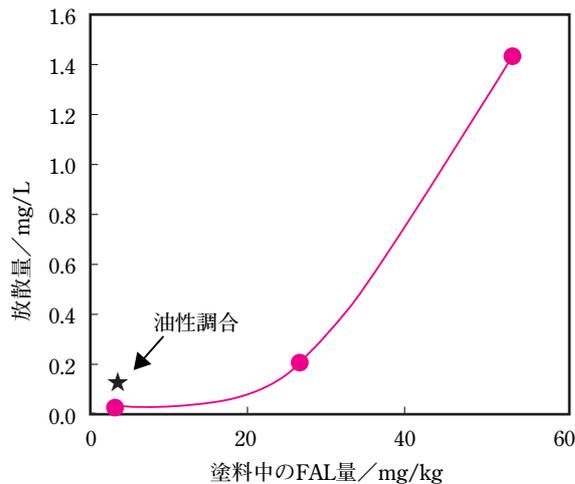


図6 FAL含有量と放散量

4. まとめ

室内空気汚染問題に関連して、規制対象となったホルムアルデヒドについて、建築用に用いられる塗膜からの放散量、塗料中の含有量を測定した。建築用として広く使用されている油性調合ペイント、エマルジョン塗料から形成した塗膜より放散されるホルムアルデヒド量は塗膜形成過程で必然的に生成するホルムアルデヒドによる場合と、塗料の原材料、配合剤による場合に分けられた。後者の場合、原材料、配合剤をホルムアルデヒド非放散型に切り替えることにより、ホルムアルデヒドの放散を抑制できることが明らかになった。

参考文献

- 1) JIS K 5601-4-1(2003)
“塗料成分試験方法 第4部;塗膜からの放散成分分析”
第1節 ホルムアルデヒド (解説)