

廃水中の微量メラミン樹脂の分析に関する研究

Microanalysis of Melamine Resin in Wastewater



分析センター
第1部
長瀬寿絵
Hisae
Nagase



分析センター
第1部
波多野直子
Naoko
Hatano



分析センター
第1部
清田光晴
Mitsuharu
Kiyota

Summary

For reduction of volatile organic compounds (VOC) emission from coating process, application of water-borne coatings is definitely one of the effective methods to reduce the VOC. We tried to study methods of analysis to clarify the decomposition behavior of water-soluble trace melamine resins (melamine-formaldehyde resins) which hardly decomposed in the waste water. We could successfully used “pinpoint concentration method” and microscopic FT-IR to determine an outline composition of the melamine resins and their derivatives. Quantitative analysis of the melamine resins and their derivatives could be satisfactorily performed with GC/MS combined with derivatization-pyrolysis method. Furthermore, quantitative analysis for melamine and cyanuric acid produced through the decomposition of the melamine resins could be well conducted with HPLC. A combination of these analytical methods enabled us to analyze and clarify the decomposition behavior of the melamine resins in the waste water.

要 旨

環境問題の観点から塗料より発生する揮発性有機化合物 (VOC) の削減が進められており、その有力な対策として水性塗料の適用が挙げられる。本研究では、塗料廃水中に含まれる微量な難分解性のメラミン樹脂 (メラミン-ホルムアルデヒド樹脂) に注目し、その分解挙動を明らかにするためにその分析技術について検討した^{1), 2)}。廃水中のメラミン樹脂等の概要組成の分析には、ピンポイント濃縮法と顕微赤外分光法を用い、メラミン樹脂の定量には、誘導体化熱分解GC/MS法が有効であった。また、メラミン樹脂の分解生成物であるメラミンとシアヌル酸については、HPLCにより定量分析する技術を確認した。これらの分析方法を組み合わせることにより、廃水中のメラミン樹脂の分解挙動を明らかにすることができた。

1. 緒 言

塗料に対する環境保全への取り組みが、開発、製造、塗装など全てのプロセスで行われている。近年、大気環境への対応において、製造工程や製品から発生するVOC削減の取り組みの中で、溶剤系塗料から水性塗料への展開が進められている。この水性塗料は環境対応型塗料として注目され、自動車塗料分野をはじめ、一般工業塗料分野でも使用されている。また、一方では水性塗料の製造工程や塗装時に発生する廃水の処理や回収および再利用する技術の開発も進められている。特に、水性塗料は、従来の溶剤系塗料と異なり、塗料自身が水に溶解するため、塗装ブース水などに溶解した混合物の廃水処理が非常に困難であり、その処理技術の高度化が要求されている。

水性塗料における廃水処理技術の開発では、処理される廃水の組成を知ることが重要であり、一般には、廃水処理の指標として表1に示すようなBOD（生物化学的酸素要求量）やCOD（化学的酸素要求量）などが用いられるが、廃水中に存在する微量な有機化合物の組成に関しては、不明である。水性塗料の廃水に含まれるものとしては、水溶性樹脂、水分散性樹脂、顔料、添加剤等が挙げられ、これらの多種多様な化合物が存在している。廃水を処理する場合は、一般的な廃水処理工程（図1）において、凝集沈殿設備により顔料や樹脂等の固形分が除去され、その後、生物処理設備により分解された後、河川へと放流される。しかし、水溶性樹脂や水分散性樹脂を含む水性塗料は、溶剤系塗料と比較し水に溶解しやすく凝集分離が困難であり、生物処理設備による水溶性成分の分解の負荷が高まる。特に、水性塗料などに使用されるメラミン樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂）は分離や除去が困難である。図2および図3に、一般的なメラミン樹脂の構造と分解挙動を示す。主原料であるメラミンは、難分解性物質であり、また、水環境保全における要調査物質でもあり、廃水中の残存量が注視される物質である。

本報告では、塗料廃水中に存在し分解が困難な微量なメラミン樹脂及びその原料であり、かつ分解生成物でもあるメラミンなどの分析法について検討したので報告する。

表1 一般的な水質の評価方法

BOD (Biochemical Oxygen Demand)	生物化学的酸素要求量
COD (Chemical Oxygen Demand)	化学的酸素要求量
TOC (Total Organic Carbon)	全有機炭素
TOD (Total Oxygen Demand)	全酸素要求量
pH	水素イオン濃度
SS (Suspended Solid)	浮遊物量
DO (Dissolved Oxygen)	溶存酸素量

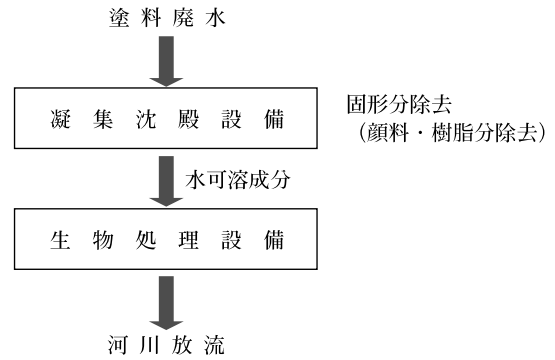


図1 一般的な廃水処理工程

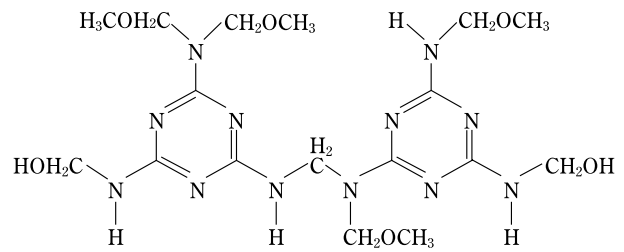


図2 メラミン樹脂の構造

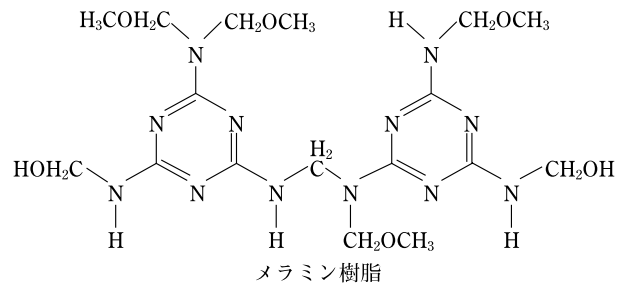


図3 メラミン樹脂の分解挙動

2. 実験

2.1 試料

試料は、メラミン樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、日本サイテック インダストリーズ社製）、メラミン、シアヌル酸（メラミンの加水分解物）を脱イオン水で希釈したものを用いた。また、廃水試料としては、水性塗料の塗装ブースから採取した廃液を用いた。

2.2 分析法

2.2.1 赤外分光法（FT-IR）によるメラミン樹脂の分析

20 ppmのメラミン樹脂水溶液 50 mlにクロロホルム 10 mlを添加し溶媒抽出を行った。フッ素コーティングした金属板（ピンポイント濃縮プレート、堀場製作所製）上にクロロホルム抽出液 3 μ lをマイクロシリンジで滴下、風乾させ、試料の凝集物を形成させた。この凝集物を顕微FT-IR（UMA-500、バリアン テクノロジー社製）を用い、全反射法（ATR）により測定した。

2.2.2 熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析計（GC/MS）によるメラミン樹脂の分析

メラミン樹脂水溶液は熱分解装置（PY-2020D、フロンティア・ラボ社製）を用い、熱分解を行った後、GC/MS（6890/5973、アジレント・テクノロジー社製）で測定した。また、誘導体化熱分解GC/MS法は、誘導体化試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）のメタノール溶液（25 w/w%）を用い、400 $^{\circ}$ Cによる熱分解とアルキル誘導体化を同時に行い、測定した。

2.2.3 高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によるメラミン、シアヌル酸の分析

メラミン水溶液およびシアヌル酸水溶液は、カルバモイル基化学結合型カラム（Amid-80、東ソー社製）を用い、HPLC（Water2690、日本ウォーターズ社製）により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 赤外分光法（FT-IR）による分析結果

20 ppmのメラミン樹脂水溶液を溶媒抽出後、フッ素コーティングした金属板を使用した濃縮操作によるピンポイント濃縮法によりIR測定用試料を作製し、顕微FT-IRを用いて測定した結果を図4に示す。赤外スペクトルから、メラミン樹脂の代表的な吸収帯であるトリアジン環や、変性のエーテルなどの組成情報が得られた。このピンポイント濃縮法は、熱による樹脂の変質がなく、水溶液中に存在するppmレベルの微量なメラミン樹脂の検出に有効であり、メラミン樹脂の定性分析を可能とした。

次にFT-IRによる定量分析法について検討した。メラミン樹脂に内部標準物質としてポリスチレンを添加し、メラミン樹脂のトリアジン環に由来する815 cm^{-1} の吸収帯とポリスチ

レンのベンゼン環に由来する700 cm^{-1} の吸収帯を用い、定量分析を行った。図5に示すようにポリスチレンに対するメラミン樹脂の混合比と吸光度比に高い相関性が認められた。これより、内部標準物質としてポリスチレンを用い、吸光度比からメラミン樹脂の定量分析が可能になった。この手法によるメラミン樹脂の定量下限値は、10 ppmであった。

実廃水においては、クロロホルムによりメラミン樹脂を溶剤抽出し、ピンポイント濃縮法と顕微FT-IRを用いることにより、廃水中のメラミン樹脂の分析が可能であった。しかし、この方法は、メラミン樹脂以外の成分に関する組成情報が同時に得られるという利点がある反面、煩雑な前処理操作が必要なことと、メラミン樹脂以外の夾雑物の影響を受けるなどの問題点があった。

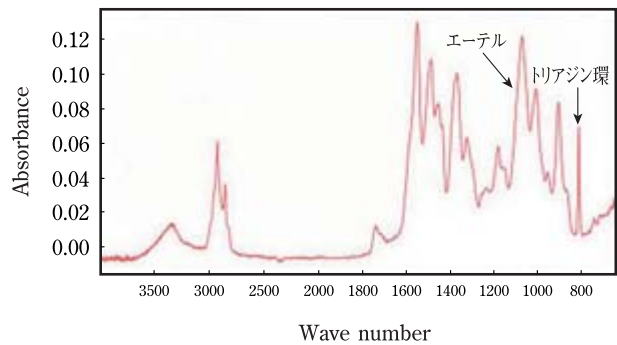
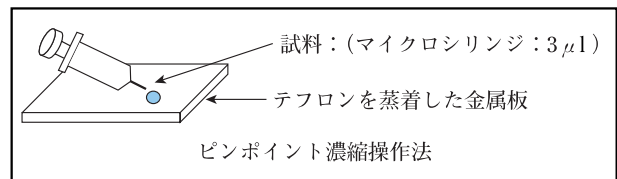


図4 ピンポイント濃縮法と赤外分光法による測定結果

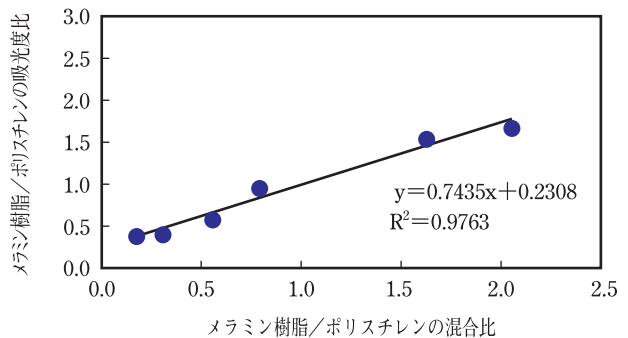
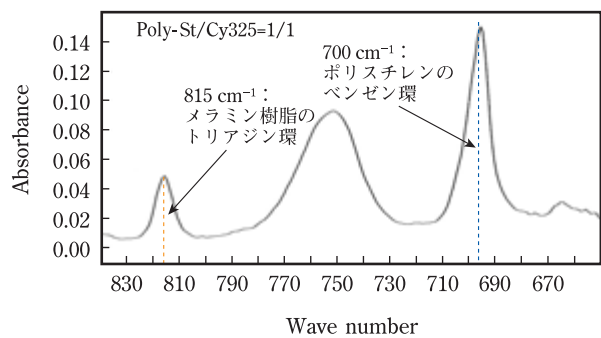


図5 定量分析に用いた赤外スペクトルと検量線

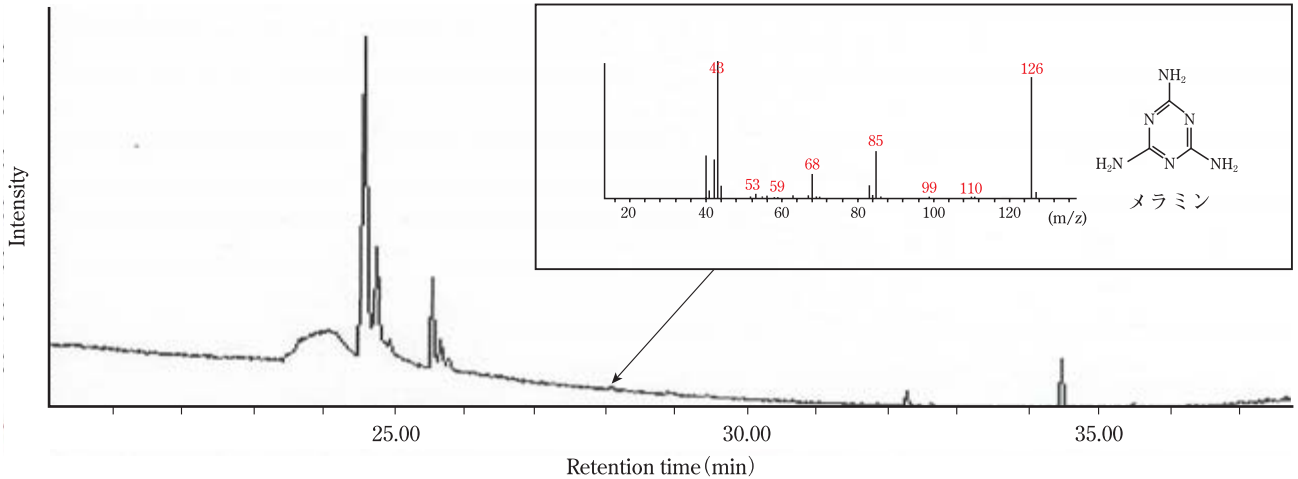


図6 メラミン樹脂の熱分解(600 °C)によるガスクロマトグラムとマススペクトル

3.2 熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) による分析

溶媒抽出等の前処理が不要であり、その他の夾雑物の影響を受けない方法として、熱分解GC/MSによる分析法の検討を行った。熱分解GC/MS法では、揮発性の低いメラミン樹脂を熱分解によりメラミンまで分解させて分析することを試みた。試料は、1%メラミン樹脂水溶液を用い、熱分解温度を400 °Cから600 °Cまで変動させて検討した。

1%メラミン樹脂水溶液を600 °Cで熱分解を行ったガスクロマトグラムを図6に示す。マススペクトルから、メラミン樹脂の分解生成物であるメラミンの同定は可能であったが、ピーク形状が著しくテーリングする結果となり、定量性が著しく低下した。そこで、誘導体化熱分解GC/MSによる分析法を検討した。誘導体化試薬としてTMAH試薬を添加し、400 °Cで熱分解を行った測定結果を図7に示す。ガスクロマトグラムより、メラミン樹脂の誘導体化生成物はテーリング

することなく分析が可能であり、このピークはマススペクトルからメラミンのメチル化物と同定した。これは、誘導体化試薬が熱分解を促進させながら、末端をメチル化することにより、極性を低下させ、ピークのテーリングを抑制したものと考える。

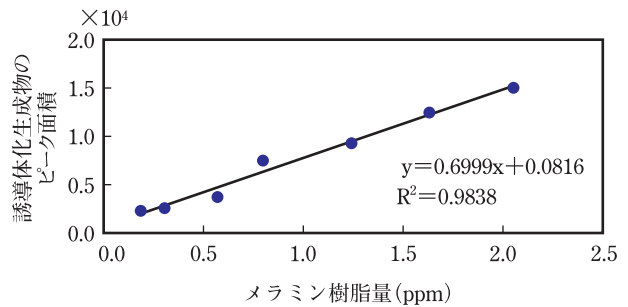


図8 誘導体化熱分解GC/MSによるメラミン樹脂の検量線

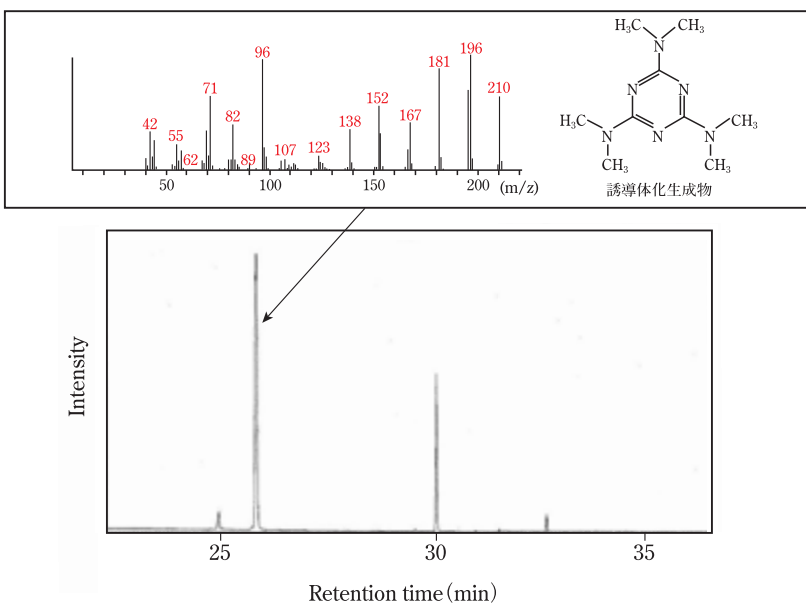


図7 メラミン樹脂のTMAH誘導体化熱分解(400 °C)によるガスクロマトグラムとマススペクトル

次に本GC/MS法による定量分析法について検討した。メラミン樹脂の添加量と誘導体化生成物のピーク面積には、図8に示すように相関性が認められ、メラミン樹脂の定量下限は0.5 ppmであった。この分析法は溶媒抽出等の前処理操作が不要であり、直接、TMAH誘導体化熱分解GC/MS法を行い、トリアジン環含有物質をメチル化物にすることにより、メラミン樹脂の定量分析が可能であった。しかし、トリアジン環を有する物質であるメラミン樹脂とメラミンが同時にメチル化し、同一物質として検出されるため、両者の識別が出来ない問題点があった。

3.3 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)によるメラミン、シアヌル酸の分析

メラミン樹脂とメラミンの識別、また誘導体化法を伴わないメラミンの分解生成物であるシアヌル酸の分析について、HPLC法を検討した。試料は、1%のメラミン及びシアヌル酸水溶液を用い、メラミンなどの親水性化合物の分離に優れているカルバモイル基化学結合型カラムを用いた。図9のクロマトグラムより、メラミンとシアヌル酸の分離が可能であり、廃水処理過程で起きるメラミン樹脂の分解挙動の追跡が可能となった。

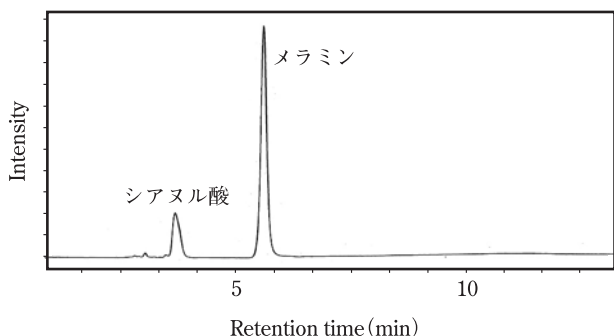


図9 メラミンおよびシアヌル酸の液体クロマトグラム

3.4 実廃水の分析

確立した分析法を用い、実廃水中の廃水処理前後のメラミン樹脂について濃度変化と分解挙動を調べた。廃水処理前後の試料は、図10に示す廃水処理工程の生物処理設備の廃水処理前および廃水処理後を使用した。

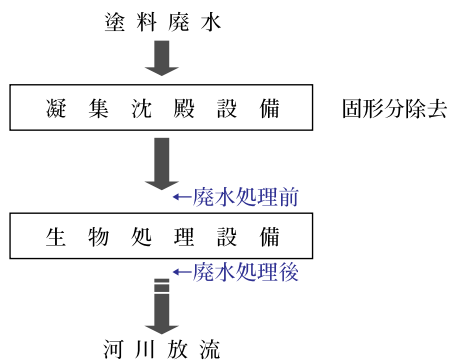


図10 検討に用いた実廃水のサンプリング箇所

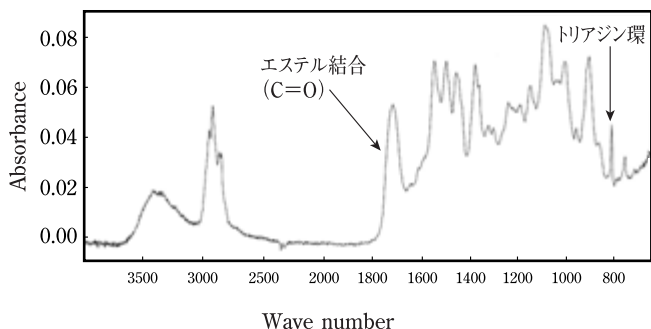


図11 実廃水の廃水処理前の赤外スペクトル

廃水の概要組成を把握するために、廃水をクロロホルム抽出後、ピンポイント濃縮法と顕微FT-IRとを用いて測定した。赤外スペクトルから、メラミンのトリアジン環およびエステル結合が検出され、廃水の組成はメラミン樹脂とエステル含有化合物の混合物であった(図11)。

3.5 メラミン樹脂の分解挙動の追跡

廃水処理前後のメラミン樹脂の分解挙動を追跡した。分析法は、誘導体化熱分解GC/MS法及びHPLC法を用いた。廃水処理前後のメラミン樹脂およびその分解物の定量分析結果を表2に示す。廃水処理前と比較して処理後には、メラミン樹脂とメラミンを含むトリアジン環含有物質の総量は低下し、メラミン樹脂の分解物であるメラミンは増加した。シアヌル酸においては定量下限値以下であり、生成は認められなかった。メラミン樹脂が減少し、メラミンが増加していることから、廃水処理工程によりメラミン樹脂がメラミンまで分解されていることが確認できた。

表2 実廃水の廃水処理前後の定量分析結果

	処理前	処理後
トリアジン環含有物質 (メラミン樹脂+メラミン)	75 ppm	34 ppm
メラミン	N.D.	3 ppm
シアヌル酸	N.D.	N.D.

N.D.: 未検出

4. 結論

廃水中に含まれるメラミン樹脂等の概要組成はピンポイント濃縮法と顕微FT-IR法を用い、定量分析は誘導体化熱分解GC/MS法を用いる分析法を確立した。更に、メラミン樹脂の分解生成物であるメラミンとシアヌル酸において、HPLC法による定量分析法を確立した。これらの方法を組み合わせることにより、廃水中のメラミン樹脂の分解挙動を明らかにし分析することができた。

今後、塗料開発や塗料製品に関する環境保全の取り組みとして、VOC削減や排水規制などの要求に対し、本分析法は、環境対応型塗料としての水性塗料に関する廃水処理技術の高度化や開発に有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 波多野直子、長瀬寿絵:塗料の研究、148、17-20 (2007)
- 2) 長瀬寿絵、波多野直子、清田光晴:2007年度色材研究発表会要旨集(色材協会創立80周年記念会議)、184-185 (2007)