

塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定

財団法人 日本塗料検査協会
調査研究部 吉田 洋一
西支部 検査第三課 表 悦子

1. はじめに

建築材料などに含まれる揮発性有機化合物（VOC）を吸い込むことで目や鼻への刺激、頭痛、吐き気など様々な症状を起こすが、症状や原因物質には個人差があり、発症メカニズムも不明な点が多いことから正式な病名はなく、一般的には「シックハウス症候群」と称され、社会問題化している。

居室用の現場施工建築材料には壁紙、合板、構造用パネル、フローリング、パーティクルボード、中質繊維板、接着材、塗料等がある。また、建築基準法で直接規制されないが家具調度品からの放散もある。さらに、工業製品のスチール家具、パーティションパネル等焼付塗膜からの放散もあり、多くの種類が複雑に使用されているのが実態である。

国土交通省の調査ではVOCの室内環境への放散量は年々減少傾向にあるが、対策が十分でないのが現状である。

平成14年7月に建築基準法が改正になり、平成15年7月からの施行が決定しているが、この中にホルムアルデヒド規制があることから、塗料についての対策は(株)日本塗料工業会が主体となって進められた。

この中で塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定方法の検討及び各種塗料の放散量測定を行なった。

2. ホルムアルデヒド放散量測定方法

塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定方法としてデシケータ法と小形チャンバー法の検討を行なった。

デシケータ法は合板関係のJIS A 1460があり、古くから使用実績があるのに対し、チャンバー法はISOにあるがJISは申請中で、国内の特に塗料関係ではほとんど使用実績がない方法である。

2.1 デシケータ法

図-1に示すようにデシケータはガラス製の容量10リットルのものを3個用意し、1個はブランク用、2個は

測定用とする。

規定時間養生した150mm×150mmの片面塗装した試験片を各々2枚と脱イオン水300mlを入れた結晶皿を中に置いて24時間静置する。この間に塗膜から放散したホルムアルデヒドの、脱イオン水に吸収された量を吸光度法又は高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて定量する方法である。

測定温度は23℃、デシケータ内の湿度は制御できないため成り行きとなるが、実測すると約90%あった。2個の測定値の平均値を放散量とする。塗膜の測定条件は表-1に示す。

デシケータ法でのホルムアルデヒド放散量は(1)式から求める。

$$G = F \times (Ad - Ab) \times 1800 / S \quad \dots\dots(1)$$

G：試験片のホルムアルデヒド濃度
[mg/ℓ]

Ad：試験片を入れたデシケータ内溶液の吸光度

Ab：空試験用デシケータ内溶液の吸光度

F：ホルムアルデヒド標準溶液の検量線の傾き[mg/ℓ]

S：試験片の表面積[cm²] (=15cm×15cm×2枚)

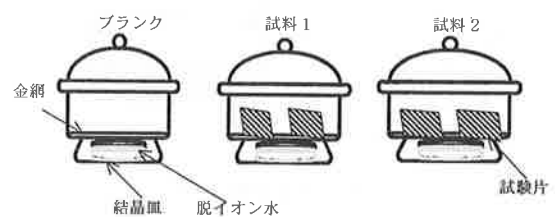


図-1 デシケータ法概略図

2.2 小形チャンバー法

チャンバー法はチャンバー容量が数リットルから1000リットル程度までサイズの異なるものがあるが、今回はJIS化が予定されている20リットルの小形チャンバー装

表-1 デシケータ法測定条件

項目	内容
希釈剤	指定シンナーで希釈
素材	アルミ板
試験片の寸法と枚数	150mm×150mm×4枚
塗布量及び塗装回数	塗布量は仕様書通りで2回塗りとする。
塗り重ねインターバル	溶剤形16時間、水性形3時間
試験片乾燥温湿度	23℃、50%
測定温湿度	23℃（湿度制御せず）

置（ADPAC）を用いた。

測定装置は図-2に示すようにSUS製20リットル小形チャンバー、空気清浄装置、乾燥空気と加湿空気の混合器、捕集用ポンプ、温湿度計、恒温装置等から構成される。

チャンバー内は温度、湿度及び換気量を一定条件にする。塗装面積148mm×148mmの片面塗装した試験片を2枚入れ、清浄空気を供給して8時間以上経過し、温度28℃、湿度50%で安定した状態にあることを確認してからDNPH捕集管を接続、吸引流量0.167L/minで60分間吸引、チャンバー内のホルムアルデヒドをDNPH捕集管に選択的に固相吸着して捕集する。同時にバックグラウンド濃度及びトラベルブランク濃度の測定も行う。

DNPH捕集管に捕集されたホルムアルデヒドはDNPH誘導体化、これをアセトニトリルで溶媒脱着、このアセトニトリルを分析試料としてHPLCで定量分析する。塗膜の測定条件は表-2に示す。

放散速度の計算は(2)式で行う。

$$Efa = (Ct - Ct_{b.t}) \times n / L \quad \dots\dots(2)$$

Efa：単位面積当りの放散速度[$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]

Ct：経過時間におけるチャンバー内のホルムアルデヒド濃度

Ct_{b.t}：経過時間におけるトラベルブランク濃度

n：換気回数（=0.5）

L：試料負荷率（=2.2）

表-2 チャンバー法測定条件

項目	内容
希釈剤	指定シンナーで希釈
素材	アルミ板
試験片の寸法と枚数	148mm×148mm×2枚
塗布量及び塗装回数	塗布量は仕様書通りで2回塗りとする。
塗り重ねインターバル	溶剤形16時間、水性形3時間
試験片乾燥温湿度	23℃、50%
測定温湿度	28℃、50%
L/n比	4.4
換気回数(n)	0.5
試料負荷率(L)	2.2 m^2/m^3
吸引流量	0.167L/min
空気捕集時間	60分

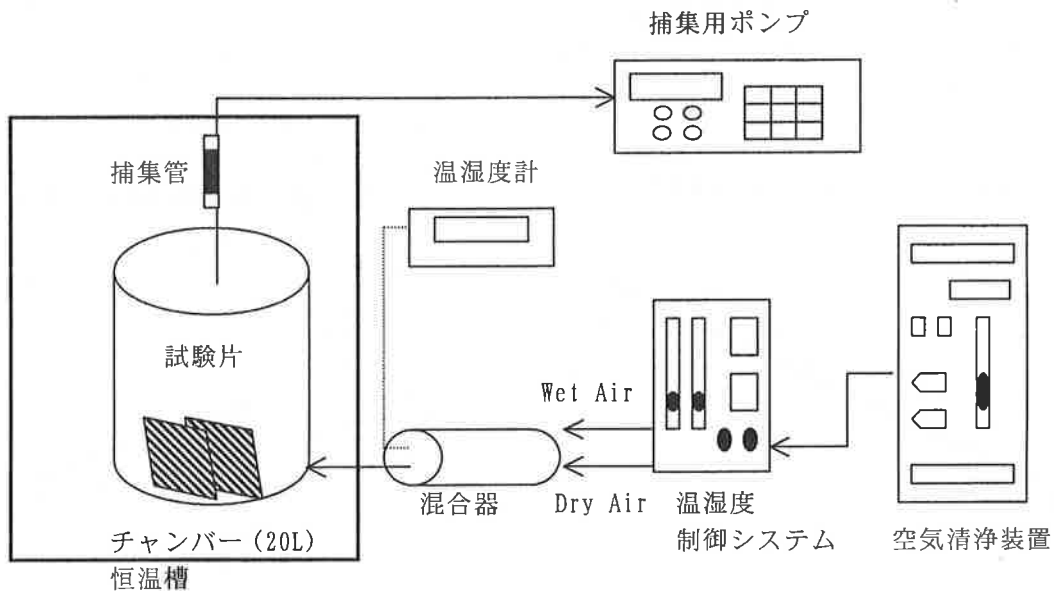


図-2 小形チャンバー法概略図

3. ホルムアルデヒド放散量測定結果

3.1 各種塗料からのホルムアルデヒド放散量

居室用に使用される各種塗料の等級区分を行うため放散量測定を小形チャンバー法とデシケータ法で行った。

小形チャンバー法の結果を表-3に示す。

表-3 居室用各種塗料のホルムアルデヒド放散速度測定結果
($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

塗料種	1日後	3日後	7日後
フタル酸樹脂塗料	22.0	13.5	10.8
合成樹脂調合ペイント(1)	28.0	21.0	16.0
合成樹脂調合ペイント(2)	23.0	14.0	14.0
合成樹脂調合ペイント(3)	18.0	11.0	7.0
合成樹脂調合ペイント(4)	32.6	27.7	16.2
ウレタン変性アルキド塗料	13.0	5.0	5.0
非水デスパーション塗料	2.0	検出せず	検出せず
合成樹脂 エマルジョンペイント(1)	検出せず	検出せず	検出せず
合成樹脂 エマルジョンペイント(2)	2.0	検出せず	検出せず
2液形建築用 ポリウレタン樹脂塗料	検出せず	検出せず	検出せず
塩化ビニル樹脂プライマー	検出せず	検出せず	検出せず
アクリル樹脂ワニス	検出せず	検出せず	検出せず
アクリル樹脂エナメル	検出せず	検出せず	検出せず
ラッカー系下地塗料	検出せず	検出せず	検出せず
ラッカー系シーラー	検出せず	検出せず	検出せず

3.2 小形チャンバー法とデシケータ法の相関性

デシケータ法がホルムアルデヒド放散量測定法として国土交通省に認められるには、小形チャンバー法と良好な相関性が前提となることから両法間の相関性を調べた。

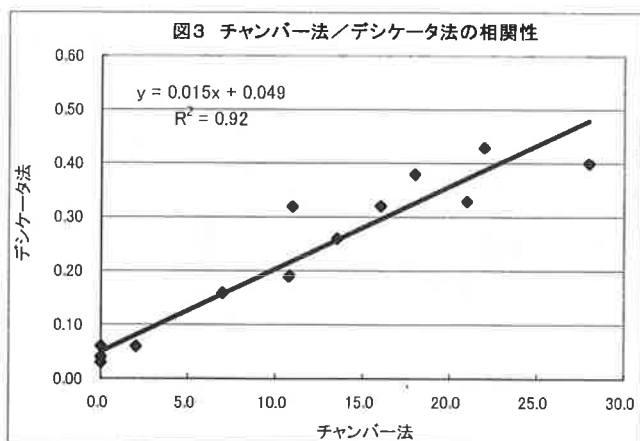


図-3 チャンバー法/デシケータ法の相関性

試料は表-3に示す塗料からフタル酸樹脂塗料、合成樹脂調合ペイント(1)、(2)、及び合成樹脂エマルジョンペイント(1)、(2)の5銘柄を用いた。

測定温度はそれぞれに規定されている小形チャンバー法は28℃、デシケータ法は23℃で行なった。養生期間は1、3、7日とし、全測定データを用いて回帰分析を行なった。

結果を図-3に示す。

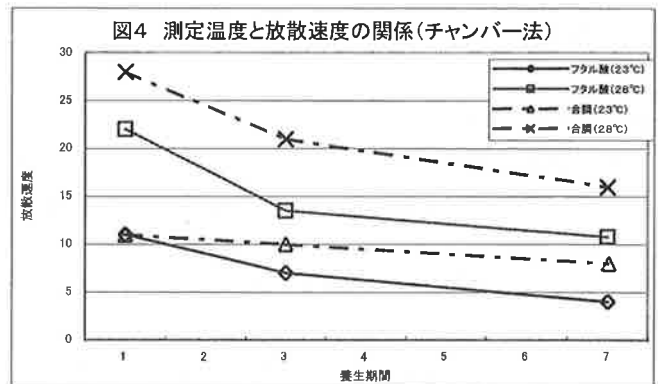


図-4 測定温度と放散速度の関係(チャンバー法)

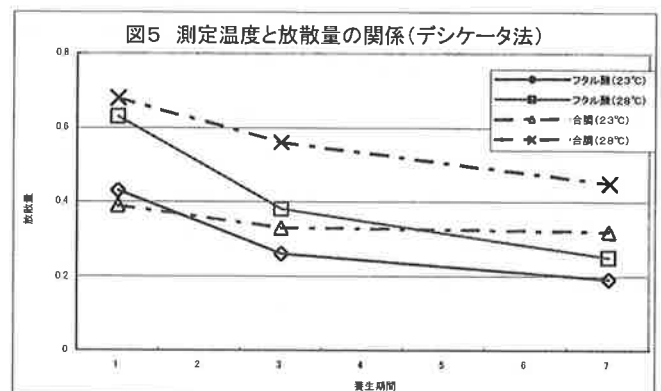


図-5 測定温度と放散速度の関係(デシケータ法)

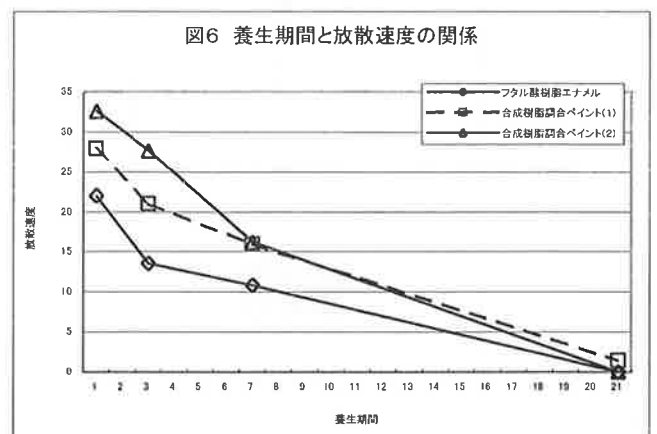


図-6 養生期間と放散速度の関係

3.3 測定温度と放散量の関係

測定温度と放散量の関係を調べるため測定温度を23℃と28℃の2水準、養生期間1、3、7日で測定した。

試料はフタル酸樹脂塗料と合成樹脂調合ペイントを用いた。

結果は小形チャンバー法を図-4、デシケータ法を図-5に示す。

3.4 養生期間と放散量の関係

養生期間と放散量の関係を調べるため養生期間1、3、7、21日後の放散速度を小形チャンバー法で調べた。試料はフタル酸樹脂塗料と合成樹脂調合ペイント2銘柄を用いた。結果を図-6に示す。

4. まとめ

1) 居室用塗料15銘柄について小形チャンバー法により放散速度を測定した結果、ホルムアルデヒドの放散が明らかに認められるのは、脂肪酸変性アルキド樹脂を主成分とするフタル酸樹脂塗料、合成樹脂調合ペイント及びウレタン変性アルキド樹脂塗料の3種類である。また、アルキド樹脂系ラッカーも同様に検出することが考えられる。

フタル酸樹脂系塗料は原材料にホルムアルデヒドを使用していないが、塗膜乾燥過程において脂肪酸の酸化重合反応により発生するものである。

- 2) フタル酸樹脂系以外の塗料は全く検出しないか、1日目に微量検出される程度であった。
- 3) 小形チャンバー法とデシケータ法の相関性を調べるため両測定データを回帰分析した結果、相関係数0.92と高度の相関性が確認された。この結果よりデシケータ法が塗膜のホルムアルデヒド放散量測定方法として認められる方向となった。また、2次回帰式は塗膜の小形チャンバー法とデシケータ法の換算式としてJIS K 5601-4-1の解説に採用された。
- 4) 養生温度と放散量の関係について23℃と28℃で測定した結果、小形チャンバー法、デシケータ法とも測定温度を上げるのに比例して放散量の増加することが確認された。

従って実環境においても冬季に較べ室温上昇する夏季は放散量が増加するので十分な換気が必要となる。

5) 養生期間と放散量の関係を調べるため、養生期間1、3、7、21日後の放散量測定の結果、7日まで

は3試料とも10 μ g/m²・h以上と高濃度検出するが、21日後ではほとんど検出されなかった。放散量の多いフタル酸樹脂系塗料でも約3週間という比較的短期間で放散の収まることが判った。

脂肪酸の酸化重合反応は21日で完全に終了することはないが、初期に較べると反応が穏やかになり、ホルムアルデヒドの放散もほぼ収まっていると推測される。

5. おわりに

塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定方法として「JIS K 5601-4-1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」が新たに制定される。JIS原案は10月末に提出済みであり、15年春に制定予定である。

この中では小形チャンバー法とデシケータ法が採用されており、測定目的に応じて何れの方法でも選択出来るようになった。

今後についてはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカン、アセトアルデヒド等のVOC成分が規制対象物質として追加される予定であり、その対策が測定方法も含め早急に必要となる。

測定方法に関してホルムアルデヒドは簡便法として測定実績のあるデシケータ法が認められる方向にあるが、VOCに関しては十分な実績のある簡便法がなく、日本塗料工業会で過去に検討されたミニチャンバー法について、小形チャンバー法との相関性を調べ、簡便法として実用化させることが必要となる。