

絵具から放散するホルムアルデヒド及びフェノールの分析

大 貫 文*, 齋 藤 育 江*, 瀬 戸 博*, 上 村 尚**

Formaldehyde and Phenol Emitted from Colors

Aya ONUKI*, Ikue SAITO*, Hiroshi SETO* and Hisashi KAMIMURA**

Keywords : ホルムアルデヒド formaldehyde, フェノール phenol, 絵具 colors, 放散速度 emission rate, 揮発性有機化合物 volatile organic compounds, 室内空気 indoor air

緒 言

近年、耐震工事等により発生した化学物質が、学校の空気を汚染し、児童らの体調不良を引き起こすという、いわゆるシックスクール問題が多く見られるようになった。この問題の実態を把握する報告として、「子どもの健康と環境を守る会」が実施した、聞き取り調査¹⁾がある。この報告により、学校内には、前述の改修工事以外にも、様々な化学物質の発生源が存在することが分かった。その発生源の一つに、文具や教材があげられ、「マジック」、「ボンド・接着剤」、「教科書」、「工作用ニス」、「ラッカー」、「水彩絵の具」、「ポスターカラー」、「墨汁（墨液）」等が、児童らの体調不良を引き起こす頻度の高い教材であることが分かった。これら体調不良の原因にあげられた教材の中で、我々は「塗料・ニス及び接着剤」及び「教科書」から発生する揮発性有機化合物（以下、VOC）等の調査結果を報告した^{2,3)}。今回は、「水彩絵具」と「墨液」（以下、一括して絵具）について検討することとした。

水彩絵具は、「有害化学物質」の項目がJISによって規格化されており、顔料に含まれるアンチモン、ひ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレンの8物質が指定されている⁴⁾。しかし、顔料以外に添加される定着剤や湿潤剤、防腐防かび剤等⁵⁾については、使用可能な化学物質や含有量等の基準がない。しかし使用時には絵具に接触、または絵具から揮発する化学物質を吸入することから、規格化されていない有害化学物質についても、含有量や揮発量を把握する必要があると考えられた。

そこで、本研究では、チャンバー法を用い、絵具から放散するアルデヒド類及びVOC類の放散速度測定を行い、児童らが教室内で絵具を使用した場合の空气中化学物質濃度変化を計算により求めた。また、絵具からの放散が見られた主要な有害化学物質について含有量を測定したので、その結果も報告する。

実 験 方 法

1. 測定対象絵具

学童用の水彩絵具を含む市販の絵具5種と、墨液1種について調査した。その概要を表1に示す。絵具1, 2及び絵具3, 4はそれぞれ同じ製造会社の製品である。

表1. 調査した絵具の概要

試料名	分類	色
絵具1	アクリル絵具	コバルトブルー
絵具2	合成樹脂絵具	コバルトブルー
絵具3	水彩絵具	黄
絵具4	水彩絵具	オレンジ
絵具5	水彩絵具	藍
墨液	墨液	黒

2. チャンバー法による放散速度測定

1) 試験体の作成 絵具1.0 gをガラス板に塗布（50 cm²）し、これを試験体とした。塗布する際には、希釈用の水による放散速度への影響を除くため、原液のまま使用した。試料負荷率は0.25 m²/m³であった。

2) 放散速度測定 放散速度の測定は、小形チャンバー法（JIS A1901）⁶⁾に準じた。構成図を図1に示す。試験条件は、温度28 ± 1℃（実測27.8 ~ 28.0℃）、湿度50 ± 5%（47 ~ 53%）、換気回数0.5 ± 0.05回/hr（0.45 ~ 0.55回/h）に設定した。

試料空気は、アルデヒドサンプラー（ORBO-DNPH Tube, Supelco）に5 L（167 mL/minで約30分）、VOC用サンプラー（TenaxTA充填加熱脱着用チューブ, Perkin-Elmer）に0.1 L（167 mL/minで約35秒）採取し、それぞれHPLC及びGC/MSで分析した^{7,8)}。

空気採取は、試験体を入れる前と、試験体を入れた直後（0時間後）から、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8時間後及び1, 2, 3日後に行った。

JIS A1901による小形チャンバー法では、チャンバー内の化学物質濃度が定常になる前の放散速度を得ることができ

* 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター環境保健部

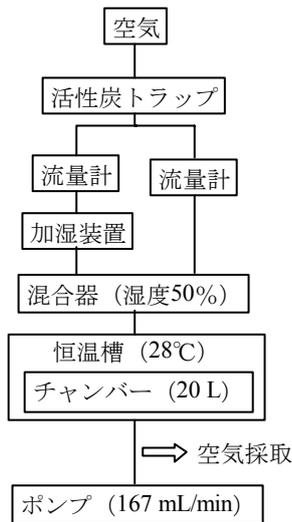


図1. 小形チャンバー法の構成図

ない⁶⁾。そこで児童らが教室内で絵具を使用した場合の影響を把握するために必要な初期放散速度は、「3. 初期放散速度の算出」により求めた。

3. 初期放散速度の算出

初期放散速度 (EF_0) 及び一次減衰定数 (k) は、チャンバー法より得た化学物質濃度データを一次減衰モデルに当てはめ、統計解析ソフトウェア (Win Curve Fit program Kevin Raner Software) より算出した⁹⁾。一次減衰モデルは (1) 式で、また、この時の換気回数を N 、試料負荷率を L とすると、時間 t におけるチャンバー内濃度 C_t は (2) 式で表せる⁹⁾。

$$EF_t = EF_0 \times e^{-k \cdot t} \quad (1)$$

$$C_t = L \times EF_0 \cdot (e^{-k \cdot t} - e^{-N \cdot t}) / (N - k) \quad (2)$$

EF_t : 時間 t における放散速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$)

EF_0 : $t=0$ における放散速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$)

k : 一次減衰係数 (hr^{-1})

C_t : 時間 t におけるチャンバー内濃度 (mg/m^3)

L : 試料負荷率 (m^2/m^3)

N : 換気回数 (hr^{-1})

t : 時間 (hr)

上記の (2) 式を用い、試料負荷率 ($0.25 \text{ m}^2/\text{m}^3$)、換気回数 ($0.5 \text{ 回}/\text{hr}$) 及び化学物質濃度データから、 EF_0 及び k を算出した。

4. 絵具中に含まれるホルムアルデヒド及びフェノール量分析

1) **ホルムアルデヒド** 絵具 0.1 g にアセトニトリル 1 mL を加え、超音波で10分間抽出した後、遠心分離 ($2,500 \text{ 回転}$, 5 分) した。上清をアルデヒド分析用カートリッジ (XpoSure, Waters) に $100 \mu\text{L}$ 添加し、アセトニトリル抽出-HPLCで分析した⁷⁾。標準物質にはアルデヒド・ケトン-DNPH誘導体 (15 成分 , Supelco) を用いた。

2) **フェノール** 絵具 0.1 g にメタノール 1 mL を加え、

超音波で10分間抽出した後、遠心分離 ($2,500 \text{ 回転}$, 5 分) した。上清を VOC 用サンプラーに $1 \mu\text{L}$ 添加、GC/MSで分析した⁸⁾。標準物質はフェノール ($500 \mu\text{g}/\text{mL}$, Supelco) をメタノールで $50 \mu\text{g}/\text{mL}$ に調製した溶液を、内部標準物質はトルエン d_8 ($50 \mu\text{g}/\text{mL}$, ACROS ORGANICS) を用いた。

結果

1. 絵具から放散するアルデヒド類及び VOC 類

絵具から放散する化学物質のHPLCクロマトグラムを図2に、GC/MSクロマトグラムを図3に示す。放散が認められた主な物質は、絵具1からはホルムアルデヒド及びプロピレングリコール、絵具2からはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びプロピレングリコール、絵具3-5及び墨液からはフェノールであった。

2. チャンバー内ホルムアルデヒド及びフェノール濃度の経時変化

放散が認められた物質の中で、特に有害なホルムアルデヒド及びフェノールについて、チャンバー内濃度の経時変化を測定したので、その結果を図4に示す。

ホルムアルデヒドの最大濃度は絵具1の約 $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1時間後) であった。フェノールの最大濃度は墨液の約 $1,600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8時間後)、次いで絵具3の約 $670 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7時間後) であった。

3. 初期放散速度 (EF_0) 及び一次減衰定数 (k)

ホルムアルデヒド (絵具1,2) 及びフェノール (絵具3-5 及び墨液) の EF_0 及び k を求めた。その結果を表2に示す。ホルムアルデヒドの EF_0 は $0.72 \sim 1.2 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、フェノールの EF_0 は $0.53 \sim 3.0 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、ホルムアルデヒドの k は $0.38 \sim 0.49 \text{ hr}^{-1}$ 、フェノールの k は $0.030 \sim 0.099 \text{ hr}^{-1}$ であった。

4. 絵具を使用した時の、教室ホルムアルデヒド及びフェノール濃度変化の予測

算出した EF_0 及び k を用い、小学校の授業で絵具1-5及び墨液を使用した場合の、教室ホルムアルデヒド及びフェノール濃度変化を試算した。その結果を図5に示す。

想定した状況は、授業時間 1.5 時間 ($45 \text{ 分} \times 2 \text{ 時間}$)、児童数 40 人 、換気回数 2.2 回 、教室の容積 180 m^3 、気温 28°C 、湿度 50% とした¹⁰⁾。塗布面積は15分ごとに $1/6$ ずつ増加し、 1.5 時間 後に 0.0935 m^2 (B4サイズ) になると仮定した。したがって、30分後からの室内濃度は、各塗布面積における濃度変化を積算した。また、絵具は水で希釈せず使用した。

墨液の塗布面積については、硯と文字分を合わせて 0.021 m^2 とし、それは増加せず一定と仮定した。

図5より、濃度上昇の最大値は、ホルムアルデヒドは絵具1を用いた時の $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1時間45分後)、フェノールは絵具3を用いた時の $12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2時間30分後) で、ホルムアルデヒドの方が45分早く最大濃度に達することが分かった。

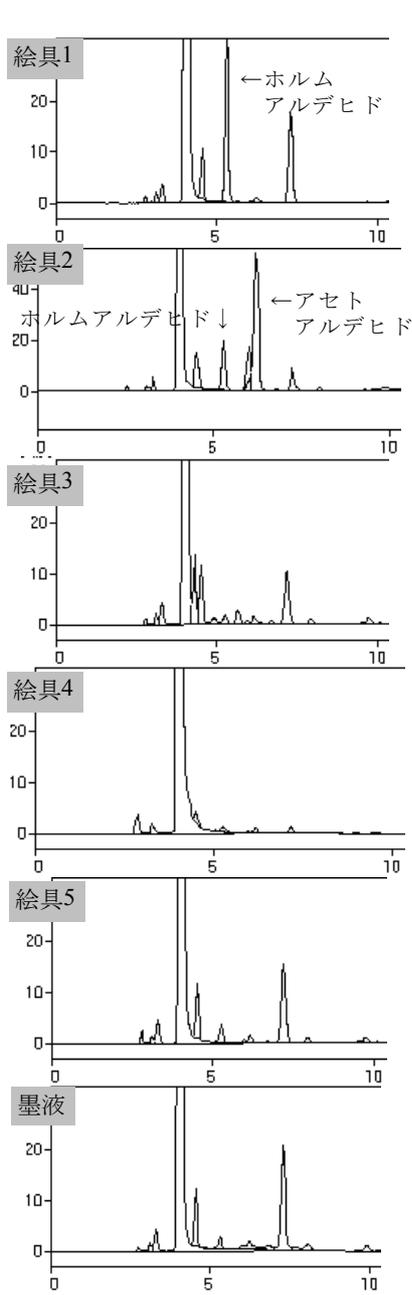


図2. 絵具から放散するアルデヒド類のHPLCクロマトグラム
横軸は溶出時間(分), 縦軸はabundance.

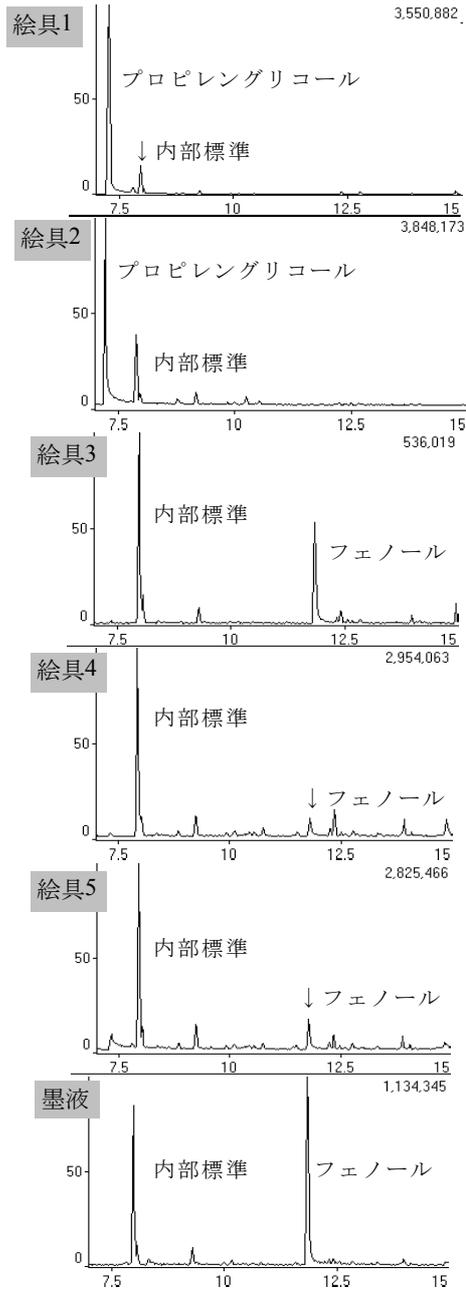


図3. 絵具から放散するVOC類のGC/MSクロマトグラム
横軸は溶出時間(分), 縦軸はabundance.

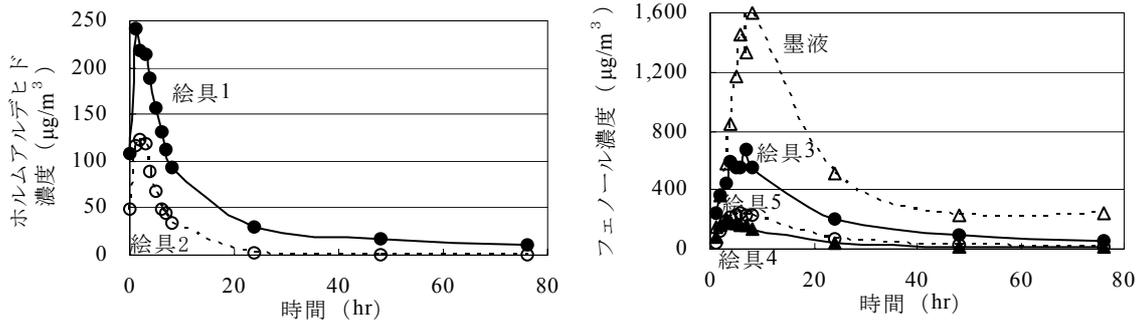


図4. チャンバー内化学物質濃度

表2. ホルムアルデヒド (F)及びフェノール (P)の初期放散速度 (EF₀) 及び一次減衰定数 (k)

試料名 (成分)	EF ₀ (mg/m ² /hr)	k (hr ⁻¹)
絵具1 (F)	1.2 ± 0.18	0.38 ± 0.075
絵具2 (F)	0.72 ± 0.096	0.49 ± 0.078
絵具3 (P)	1.4 ± 0.65	0.046 ± 0.0060
絵具4 (P)	0.53 ± 0.026	0.099 ± 0.013
絵具5 (P)	0.56 ± 0.035	0.051 ± 0.0096
墨液 (P)	3.0 ± 0.34	0.030 ± 0.0092

チャンバー法により得られた濃度及び他パラメータを一次減衰モデルに当てはめ、統計解析ソフトウェアよりEF₀及びkを算出した。

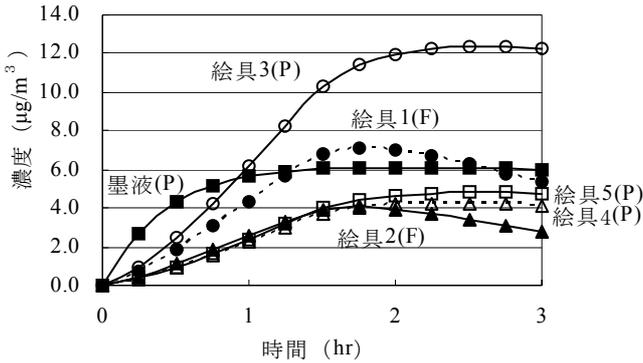


図5. 教室空気ホルムアルデヒド(F)及びフェノール(P)濃度変化の予測

想定した状況：

児童数40人，授業時間1.5時間，換気回数2.2回，教室容積180 m³，気温28℃，湿度50%，最終塗布面積0.0935 m²(B4サイズ)とした。墨液の塗布面積は0.021 m² (硯+塗布される文字分)とした。

なお絵具は水で希釈しない。

5. 絵具中のホルムアルデヒド及びフェノール含有量

放散が認められた主要有害化学物質であるホルムアルデヒド及びフェノールの絵具中含量を表3に示す。

絵具1g 当り，ホルムアルデヒドは8.0~110 µg，フェノールは580~3,460 µg 検出され，フェノールの方が数十倍多いことが分かった。

表3. 絵具中のホルムアルデヒド(F)及びフェノール(P)の含有量

試料名 (成分)	含有量 (µg/g)
絵具1 (F)	110
絵具2 (F)	8.0
絵具3 (P)	1,960
絵具4 (P)	580
絵具5 (P)	1,230
墨液 (P)	3,460

絵具0.1gにアセトニトリルまたはメタノールを加え，超音波抽出後遠心分離し，上清をサンプルに添加，HPLC及びGC/MSで分析した。

考 察

本研究で放散量や含有量を測定したホルムアルデヒド及びフェノールは劇物 (ホルムアルデヒドはホルマリンとして) で，労働安全衛生法の特定化学物質 (第三類) 及び特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (PRTR法) の第一種指定化学物質であり，

ホルムアルデヒドについては，さらに室内空気中濃度の指針値 (100 µg/m³) 及び学校環境衛生の基準 (100 µg/m³) が設定されている¹¹⁾。

ホルムアルデヒドの急性毒性はきわめて強く (ラット経口LD₅₀=100 mg/kg) ，ヒトが吸引すると，鼻やのどの粘膜が刺激され，せきや息切れが激しくなり，目や皮膚に接触すると炎症を起こす。フェノールの急性毒性はホルムアルデヒドよりもやや弱い (ラット経口LD₅₀=530 mg/kg) ，ヒトが蒸気を吸入すると，目やのどの粘膜が刺激され，せきや息切れが激しくなり，目や皮膚に接触すると炎症を起こす。また，水生生物に対する毒性が高く，この毒性ランクはホルムアルデヒドよりも高い¹²⁾。

今回調査した絵具等からホルムアルデヒド及びフェノールの放散が認められたが，これは絵具の長期保存や定着剤の腐敗防止のための防腐防かび剤として添加されていると考えられた。定着剤に使用されるアラビアガムやデキストリンは腐敗が速く，それを防ぐために，通常，殺菌力の強いホルムアルデヒドやフェノールが配合される⁵⁾。しかし両物質は前述したとおり人体に有害であり，特に呼吸により意識せず摂取してしまう吸入暴露は，児童の健康に影響を及ぼすことが懸念される。そこで，絵具を使用した際に空気中へ放散する有害物質を把握するため，チャンバー法による放散速度測定を行い，その測定値より初期放散速度 (EF₀) 及び一次減衰係数 (k) を求め，教室空気への影響を計算で求めた。その結果，小学校の教室内で絵具を使用した場合，ホルムアルデヒドは最大で7.1 µg/m³，フェノールは12.4 µg/m³，室内濃度を増加させると試算した。この値は，小中学校普通教室の空气中ホルムアルデヒド濃度 (中央値18.8 µg/m³)¹³⁾ に加算しても指針値より低く，フェノールについても臭気閾値 (21.6 µg/m³)¹⁴⁾ より低い濃度であった。しかし，この計算は教室内に化学物質が均一に拡散した状態を基本としており，作業中は作品 (塗布面) の近傍に呼吸域があることを考慮すれば，試算値よりも高濃度の化学物質に暴露される可能性がある。

またこの試算は，換気回数や教室の容積等で変化するため，例えば，窓閉めにより換気回数が減少する放課後 (塗布後6時間から換気回数0.5回/hと仮定) ，教室内に完成した作品を放置した場合，翌朝 (塗布後19時間後) の教室ホルムアルデヒド濃度は6.7 µg/m³，フェノール濃度については42.6 µg/m³増加すると計算した。これは換気回数を2.2回/hに保った場合よりも (ホルムアルデヒド: 0.78 µg/m³，フェノール: 9.4 µg/m³) ，数倍高濃度になることが分かった。したがって，作業時だけでなく，作品の保管時や掲示時も換気に注意する必要がある。

また，今回求めた物質のEF₀，k及び含有量より，kは物質によって異なること，EF₀は含有量と比例する傾向，防腐防かび剤の含有量は同一製造会社の製品でも10倍近く差があること等が分かった。特にkの違いは物質が放散し続ける期間に関係するため，ホルムアルデヒドよりもkが小さく (減衰が遅い) 含有量大きいフェノールは，より長期間

放散し続けることが予想された。

ま と め

学校環境において、児童らが体調不良を引き起こす原因の一つに絵具や墨汁があげられる¹⁾。そこで、これらの教材から放散する有害化学物質を測定したところ、ホルムアルデヒド及びフェノールが検出された。この2物質は吸入暴露により粘膜を刺激し、せきや息切れ等を引き起こす物質で¹¹⁾、防腐防かび剤として添加されていると考えられた。

そこで、教室内で絵具を使用した場合の空气中ホルムアルデヒド及びフェノール濃度を試算するために、まず初めに、チャンバー法により得られた濃度データを用いて、初期放散速度 (EF_0) 及び一次減衰係数 (k) を算出した。その結果、ホルムアルデヒドの EF_0 は $0.72 \sim 1.2 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 、 k は $0.38 \sim 0.49 \text{ hr}^{-1}$ 、フェノールは $0.53 \sim 3.0 \text{ mg/m}^2/\text{hr}$ 及び $0.030 \sim 0.099 \text{ hr}^{-1}$ で、フェノールの方が k が小さく、より長期間放散し続けることが分かった。これらのパラメータを用い、小学校の教室空気への影響を試算した結果、ホルムアルデヒドは最大で $7.1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、フェノールは $12.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、教室空気中濃度を増加させると計算した。またこの2物質の絵具中含有量を測定した結果、ホルムアルデヒドは $8.0 \sim 110 \text{ } \mu\text{g/g}$ 、フェノールは $580 \sim 3,460 \text{ } \mu\text{g/g}$ 含まれていた。

(本研究の一部は平成17年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第18回理化学研究部会研究会 平成18年2月で発表した。)

文 献

- 1) 子どもの健康と環境を守る会: シックスクール調査集計報告, 2004年4月.
- 2) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 他: 塗料・接着剤から放散する揮発性有機化合物, 東京健安研七 年 報, **55**, 241-246, 2004.
- 3) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 他: 教科書から放散される揮発性有機化合物, 平成16年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第17回理化学研究部会研究会, 93-94, 平成17年2月.
- 4) 日本規格協会: JIS S 6028: 2001 水彩絵の具.
- 5) (社)色材協会: 色材工学ハンドブック, pp1389-1409, 2000.
- 6) 日本規格協会: シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法 解説 [JIS A1901].
- 7) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 他: 新築住宅におけるホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物濃度の年次推移-室内濃度指針値との関係-, 東京衛研年報, **53**, 206-210, 2002.
- 8) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 他: 室内空気汚染発生源の推定事例-靴用補修剤からのテトラクロロエチレンの発生-, 東京衛研年報, **52**, 217-220, 2001.
- 9) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 他: 水性形接着剤から放散される化学物質による室内汚染濃度の予測, 室内環境学会誌, **8** (1), 15-26, 2005.
- 10) 文部科学省: 学校環境衛生の基準, 平成16年2月.
- 11) 泉邦彦: 有害物質小事典, pp252-253, pp258-260, 2004.
- 12) 化学工業日報社: PRTR-MSDS対象物質の毒性ランクと物性情報, pp355, pp405, 2001.
- 13) 東京都健康局: 平成14年度 室内空気環境由来の化学物質暴露量推計調査結果, 平成15年1月.
- 14) 環境省: Odor Measurement Review, <http://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/index.html>