

空気調和・衛生工学会論文集 No. 146 (May, 2009)

## 亜麻仁油からの揮発性有機化合物放散

田 中 辰 明   中 井 敏 博   デ ェ イ シ ー デ ィ ア ス

# 亜麻仁油からの揮発性有機化合物放散

田中辰明<sup>\*1</sup> 中井敏博<sup>\*1</sup> デイシーディアス<sup>\*2</sup>

再生可能資源の利用である自然塗料は塗膜形成のため亜麻仁油を含有することが多い。そこで亜麻仁油からの揮発性有機化合物の放散を小形チャンバ法によって測定した。亜麻仁油からはプロパナールとヘキサナールが顕著に放散した。プロパナールはn-3系, ヘキサナールはn-6系の不飽和脂肪酸が空気酸化されて生じるのではないかと考えられる。亜麻仁油市販品の製品により放散はかなり異なった。放散速度には中期的なピークが生じた。これは亜麻仁油中の不飽和脂肪酸のラジカル酸化連鎖反応が急に起こるためと考えられる。ピーク以後の放散は徐々に形成される塗膜の影響を受け、長期間継続するのではないかと予想される。

キーワード: 実測・小形チャンバ法・亜麻仁油・揮発性有機化合物・放散速度

## はじめに

近年、持続可能社会をめざして再生可能資源の利用技術開発が進捗しつつある。塗料分野においても、自然塗料が普及しつつあり<sup>1), 2), 3)</sup>, 特に欧州における塗料の環境対応では、循環型社会形成の観点からグリーン購入法が施行されている<sup>4)</sup> など、自然塗料の使用が奨励されている。

自然塗料や自然ワックスでは塗膜形成のため主成分として亜麻仁油を用いていることが多い<sup>1), 2), 5)</sup>。亜麻仁油はリノレン酸含有量が50%を超え、油脂類の中でも不飽和度(ヨウ素価)が最も高く、乾性油として知られており、日本でも古くから油紙やカラカサの原料として使用されてきた。亜麻仁油を主成分とする塗料はその性能<sup>3)</sup>, 特に塗膜性能<sup>5)</sup>が優れているという報告がある。このように、天然系の塗布材では亜麻仁油(または同様の性質を持つ油脂)の使用は避けられないと考えられるので、亜麻仁油については化学物質放散の観点からも検討する必要がある。

亜麻仁油からの揮発性有機化合物放散に関しては空気酸化<sup>6), 7), 8), 9)</sup>やオゾン酸化<sup>10)</sup>によりアルデヒドが生成すること、ある種のセラミック板に塗布するとこの生成が顕著になること<sup>11)</sup>などが報告されている。

本報では亜麻仁油の各種製品による放散の違い、亜麻仁油からの化学物質の中長期的放散について検討した。

## 1. 実験方法

### 1.1 試料

実験で使用した亜麻仁油はA社製の亜麻仁油(試料A, B, C, D)及びB社製の亜麻仁油(試料E)の5種で、自然ワックスはC社製の植物ワックス(試料F)である。自然ワックスFの主成分は精製亜麻仁油、モクロウ、キャンデリラワックスである。試料はいずれも購入時の容器をネジ込み式フタにより密閉した状態で、実験室の棚に室温保管しながら使用した。亜麻仁油Bは亜麻仁油Aを10回程度使用した後、そのまま約3年間上記の様に保管したもので、試料Aと試料Bは同一物である。いずれの試料も製造時期は不明である。また、購入してから使用開始までは試料B以外は3週間以内である。

### 1.2 測定方法

測定はJISA1901に準拠して行った。上記の試料をアルミ板に塗布し、小形チャンバ法(20L)によって揮発性有機化合物放散の測定を行った。測定条件は温度25℃, 換気回数0.5回/h(空気流速167mL/min), 試料負荷率2.2m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>を目安とした。アルミ板148×148mmの部分に試料1gを塗布してサンプルホルダで固定したものを2枚を小形チャンバに設置して連続通気し、チャンバから流出する空気中の揮発性有機化合物を所定時間毎に捕集した。サンプルホルダで固定した2枚の試験体は小形チャンバ内でスぺーサをはさんで水平設置した。カルボニル化合物はDNPH捕集管で捕集し液体クロマトグラフィーにより、その他の揮発性有機化合物はTenax TA捕集管で捕集

<sup>\*1</sup> お茶の水女子大学生活環境教育研究センター 正会員

<sup>\*2</sup> お茶の水女子大学大学院

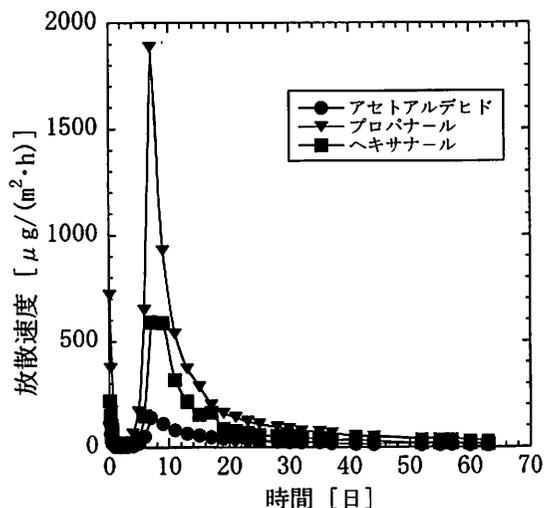


図-7 亜麻仁油Bからの中長期的放散

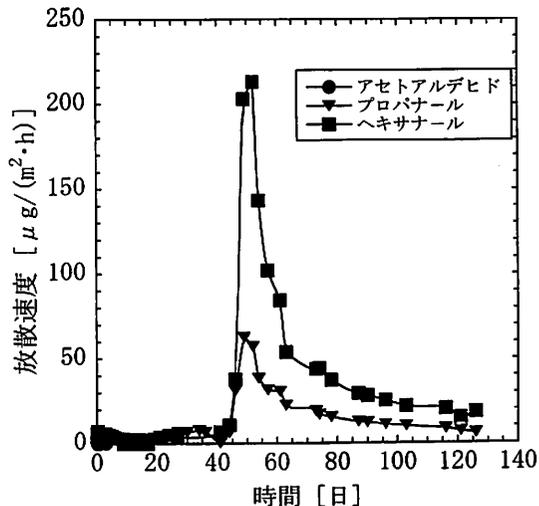


図-9 亜麻仁油Eからの中長期的放散

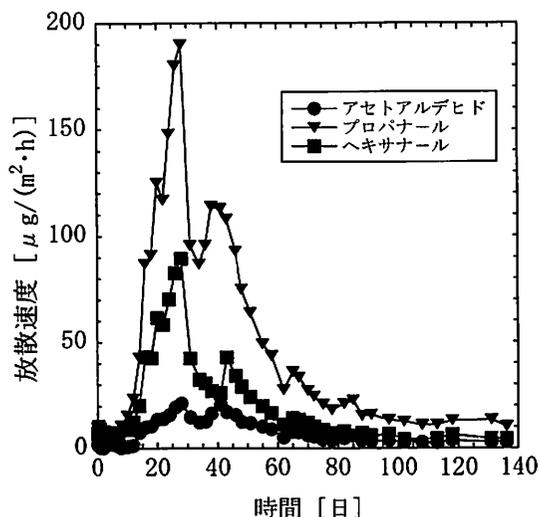


図-8 亜麻仁油Cからの中長期的放散

た後、約3年間保管したもので、その間空気と接触し易かったため、試料の一部が酸化されてアルデヒドになっていて、その分が初期から放散したため、初期から放散速度が高くなり、また急下降したのではないかと考えられる。試料Cでは放散速度は小さいが、試料Bと同様に初期から急下降しており、わずかではあるが試料中で既に酸化が起っていたのではないかと考えられる。試料Dは初期から放散速度が下降しておらず、試料Aと同様に試料中での酸化はあまり進んでいなかったのではないかと考えられる。また、試料Eは放散が特に少なく、試料中での酸化もほとんど進んでいないと考えられる。

### 2.3 中長期的放散

塗料や建材中の接着剤からの揮発性有機化合物放散は初期放散が大きく、この初期放散によってシックハウス症候群に罹ることが多い。シックハウス症候群であるなら、その後その家から引っ越すことにより症状が無くなるが、元の家に戻ると再び症状が出てくることも知られている。これは揮発性有機化合物が中長期的に放散しているためである。そこで、初期放散と中長期的放散を分けて考える必要がある。中長期的放散さえ無ければ、初期放散が収まってからそのまま住めば良いので、この中長期的放散は微量ではあるが重要な問題である。ここでは亜麻仁油試料B、C及びEについて中長期的放散を測定した。

試料Bからの中長期的放散を図-7に示す。この図で6日後付近から急に放散速度が上昇し始め7日付近で極大となり、以後下降した。急激な上昇はラジカル酸化の連鎖反応によるものと考えられる。

次に試料Cからの放散を図-8に示す。試料Bからの放散と比べると放散速度は1/10程度と小さいが、試料Bと同様に放散速度のピークが見られた。しかし、試料Bと異なりピークは2本となった。初めのピーク頂点はPA、HA、AAとも28日であるに対して、2本目のピーク頂点はAAが41日、PAが38日、HAが43日とピーク頂点の位置にずれが見られた。

試料Cは試料Bと製造元が同じ同一の製品であるので、このような違いは意外であった。その原因として試料の保管中の変化、製造元での加工工程や原料の変化などが考えられるが、特定はできず、真の原因は不明である。試料Cのピークは試料Bのピークに比べ放散速度が小さいとい

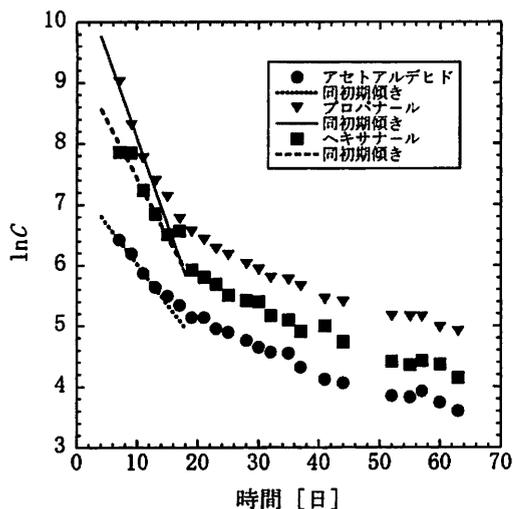


図-10 亜麻仁油Bの式(7)プロット

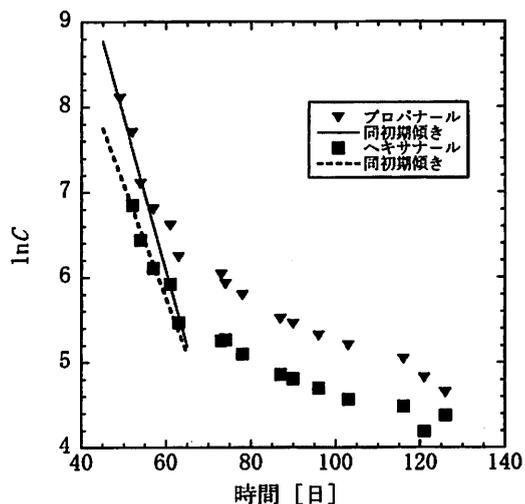


図-11 亜麻仁油Eの式(7)プロット

うことは、酸化される成分が少ないということである。その分、反応は起こりにくいので、その結果ラジカル連鎖反応が起こるまでの時間も長くなるということは当然の結果であると考えられる。また、ピークが複雑なことから、試料Cにはラジカル連鎖反応を起こす不飽和脂肪酸がいくつか存在し、一つの不飽和脂肪酸のラジカル酸化反応が起こるとそのラジカル反応が他の不飽和脂肪酸のラジカル酸化反応をも誘起して複雑な放散になるのではないかと考えられる。

試料Eからの放散を図-9に示す。この試料ではピークの位置が極めて遅く、頂点はPAが49日、HAが52日となった。また、この試料ではピーク以後に放散速度がPAよりHAで大きくなったことが特徴である。この試料ではn-6系の不飽和脂肪酸の方がn-3系の不飽和脂肪酸より多いことを示している。また、ピーク位置が大きく遅れたのは、この試料中の不飽和脂肪酸が酸化されにくい種類であるか、またはこの試料中に抗酸化物質(例えばセサモール)が含まれているなどのことが考えられる。

以上のように亜麻仁油からの放散には中期的な放散速度のピークが見られた。ある時点で急に酸化反応が進行するのは反応がラジカル連鎖反応のためである<sup>8)</sup>。ピークの頂点からの放散速度の下降は長期放散の観点から重要である。亜麻仁油の塗膜形成は徐々に進行すると言われてい<sup>9)</sup>。塗膜は酸化反応によって生じたラジカルの重合反応によって形成されるが、この形成が徐々に起こるということはピーク以後の不飽和脂肪酸の酸化反応が比較的ゆっくり進行することを示す。塗膜が形成されると放散は妨害されるが<sup>10)</sup>、ピークからの下降の初期はこのような妨害が少なく、比較的単純に酸化反応が進行すると考えられる。

このとき例えば式(1)において、酸素分圧が一定で式(1)が一次反応に従うと仮定すると速度式は式(3)となり、また式(4)も成立する。

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_1 [L] \quad \dots\dots(3)$$

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_2 \frac{d[PA]}{dt} \quad \dots\dots(4)$$

小形チャンバ法においては一定の換気回数でPAがチャンバ外へ排出されるので式(5)の関係があり、

$$[PA] = k_3 [L] \quad \dots\dots(5)$$

式(3)、(4)、(5)から式(6)が成立する。また、PA濃度[PA]を一般的な濃度Cで表わすと式(6)は式(7)となる。なお、 $k = k_1/(k_2k_3)$ である。

$$\frac{d[PA]}{dt} = \{k_1/(k_2k_3)\} [PA] \quad \dots\dots(6)$$

$$\ln C = kt + C_0 \quad \dots\dots(7)$$

ここに、

[L]: α-リノレン酸の濃度 [μg/m<sup>3</sup>]

[PA]: PAの濃度 [μg/m<sup>3</sup>]

C: 濃度 [μg/m<sup>3</sup>]

t: ピークの頂点になる時点からの経過時間 [日]

k<sub>1</sub>: 比例定数 [1/日]

k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>: 比例定数 [-]

C<sub>0</sub>: 積分定数 [-]

上記の仮定が成立しているならlnCとtは線形になる。放散速度が徐々に塗膜内拡散律速<sup>10)</sup>に移行していくとすれば、それは線形からのズレによって観察されるのではないかと考えられる。

亜麻仁油BにおけるlnCとtとの関係を図-10に示す。

ただし、この図で横軸の時間は測定開始からの時間に対応させて表示した。この図より亜麻仁油Bでは線形からのズレが認められる。いずれのアルデヒド濃度も初めは線形に従って下降しているが、時間の経過に伴って徐々に濃度下降に遅れが生じている。これは亜麻仁油Bの塗膜形成がゆっくりと進行する<sup>1)</sup>のに伴って放散が塗膜内拡散律速<sup>16)</sup>に徐々に移行して行くので放散下降に遅れが生じるためと考えられ、放散は長期間継続する<sup>17), 18)</sup>のではないかと予想される。亜麻仁油Eについての図-11についても同様の塗膜効果が認められる。

2.4 自然ワックスからの中長期的放散

亜麻仁油を含む天然系の塗布材は多いが、ここでは一例として自然ワックスFからの揮発性有機化合物の中長期的放散を示す。自然ワックスFの主成分は精製亜麻仁油、モクロウ、キャンデリラワックスである。

この試料からのカルボニル化合物の放散を図-12に示す。自然ワックスFからはホルムアルデヒドとバレルアルデヒドも放散したがPA, HA, AAに比べて少なかった。図-12よりこの自然ワックスからは明らかに亜麻仁油の特徴を示す中期的なピークが見られた。ピーク頂点の位置はPAが13日、HAが16日となった。AA, FA, VAは放散速度が小さいが、いずれも16日付近にピークが生じている。この試料でも先ずn-3系不飽和脂肪酸のラジカル酸化反応が起こり、次いでn-6系その他の脂肪酸のラジカル酸化反応が起こっていると考えられる。

自然ワックスFにおける式(7)によるプロットを図-13に示す。この図を図-10及び図-11と比較した。kの初期値とその値をとる範囲をまとめると表-2のようになる。kの初期値の絶対値は亜麻仁油に比べ自然ワックスFでは小さめである。これは自然ワックスFの酸化反応が亜麻仁油の酸化反応に比べて緩慢であることを示している。また、kの初期値を取る範囲に関しては亜麻仁油に比べ自然ワックスFが長い。従って、自然ワックスFでは線形からのズレが亜麻仁油に比べ少ないと言える。その理由はワックスでは亜麻仁油に比べ塗膜が強固でないので、放散に対する抵抗効果が小さいためではないかと考えられる。

自然ワックスFからのカルボニル化合物以外の揮発性有機化合物放散を図-14に示す。この図よりリモネンの放散が顕著であることが分かった。その他の揮発性有機化合物の放散は少なく、リモネンも含めて2か月以上では放散はほとんど見られなくなった。亜麻仁油の含有に起因すると思われる放散は特に認められなかった。

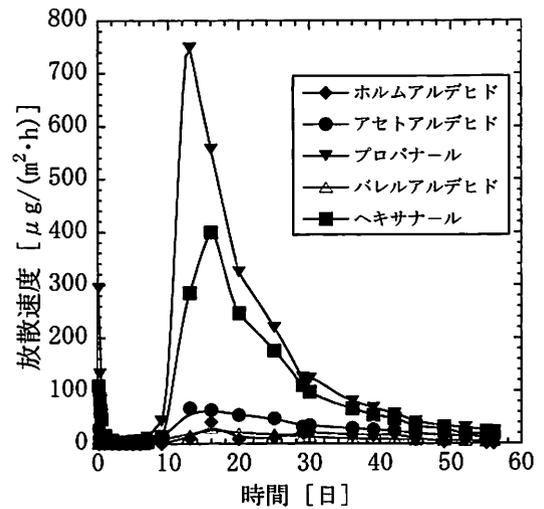


図-12 自然ワックスFからの中長期的放散 (カルボニル化合物)

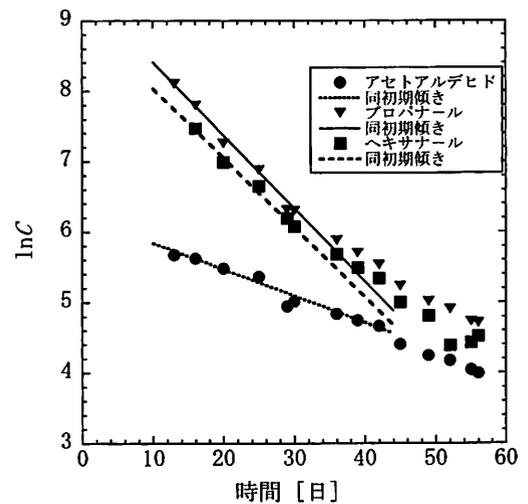


図-13 自然ワックスFの式(7)プロット

表-2 k初期値とその値をとる範囲

試料	化合物	k [1/日]	範囲 [日]	期間 [日]
亜麻仁油 B	AA	-0.13	7 ~ 13	6
	PA	-0.27	7 ~ 13	6
	HA	-0.17	7 ~ 15	8
亜麻仁油 E	PA	-0.16	49 ~ 57	8
	HA	-0.13	52 ~ 63	11
自然ワックス F	AA	-0.035	13 ~ 42	29
	PA	-0.11	13 ~ 30	17
	HA	-0.10	16 ~ 30	14

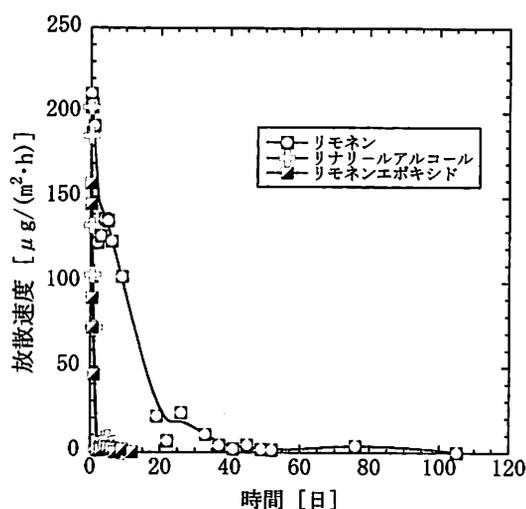


図-14 自然ワックスFから中長期的放散  
(カルボニル化合物以外)

## まとめ

アルミ板に塗布した亜麻仁油、および亜麻仁油を含む製品例として自然ワックスからの揮発性有機化合物放散速度を小形チャンバ法によって測定した。その結果以下の知見が得られた。

- 1) 亜麻仁油を始めとする天然系の塗布材からはプロパナールとヘキサナールの放散が顕著に見られることが多い。この理由は、これら塗布材に含有されている $\alpha$ -リノレン酸など $n-3$ 系の不飽和脂肪酸からプロパナールが、リノール酸など $n-6$ 系の不飽和脂肪酸からヘキサナールが生成されるためと考えられる。
- 2) 亜麻仁油市販品の製品により成分組成が異なるため放散パターンはかなり異なった。また同一試料でも長期に使っているうちに試料自体が空気酸化されて変質し、塗布後の放散パターンが異なってくる。
- 3) 亜麻仁油の長期放散では、放散速度の経時変化に中期的なピークが生じた。このピークは亜麻仁油中の不飽和脂肪酸のラジカル酸化連鎖反応による放散速度の急激な立ち上がりにより開始すると考えられる。ピーク位置は試料により異なったが、これは試料の組成の違いによるものと考えられる。放散速度がピーク頂点から下降するときは、ゆっくり形成される塗膜の影響を徐々に受け、放散はその分長引くものと予想される。
- 4) 亜麻仁油を含む製品の一例として取上げた自然ワックスFでは、放散速度の経時変化において亜麻仁油に特徴的な中期的なピークが生じた。塗膜の影響は亜麻仁油に比べ少なかった。

## 謝 辞

本論文の執筆に際し、貴重なヒントをいただきましたお茶の水女子大学生活科学部久保田紀久枝教授に深く感謝致します。

\* 本論文は下記2件の口頭発表<sup>19), 20)</sup>をまとめ加筆・修正したものである。

- ・デイスシー ディアス他, : 亜麻仁油市販品における揮発性有機化合物の短期及び中長期的放散, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集(長野), (2006-9), pp.471-474
- ・デイスシー ディアス他, : 自然ワックスにおける揮発性有機化合物の短期及び中長期的放散, 第25回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, (2007-4), pp.248-250

## 参考文献

- 1) リン エドワーズ, ジュリア ローレス, (翻訳 尾原美保), ナチュラル ペイント ブック, (2003), 産調出版, [原著 Lynn Edwards and Julia Lawless: The Natural Paintbook, (2002), Kyle Cathie, London]
- 2) BASF Coating AG, : Sustainability in black and Yellow, PPCJ-www.coating.com., (2007-11), pp.28-30
- 3) Diehlmann A., Kreisel G., : Oekologische Bilanz von UV-haertenden Lacken auf Leinoelbasis, Farbe Lack., 106-12(2000), pp.101-102
- 4) 佐川千明: 塗料の現状と今後の展望, 配管技術, 50-1(2008), pp.20-26
- 5) Tadres A.B., : Application of natural materials in marine paint formulations, Pigment Resin Technol., 34-6(2005), pp.340-346
- 6) デイスシー ディアス・小林靖尚・中井敏博・田中辰明: 天然系液状材料の塗布における有機化合物放散の型, 空気調和・衛生工学会論文集, 97-4(2005), pp.15-22
- 7) Tatsuaki Tanaka, Toshihiro Nakai, Kikue Kubota und Deisy Catalina Diaz : Eine Einteilung fluchtiger organischer Verbindungen (VOC) flussiger, Gesundheits Ingenieur Haustechnik Bauphysik Umwelttechnik, 126-6(2005), pp.317-320
- 8) 藤谷 健: あぶら(油脂)の話, (2000), pp.27-31, 82-91, 96-101, 装華房
- 9) 森林太郎: リノリウムのエコx性能, なるほど知識, 建築知識, 45-11(2003), pp.180-181
- 10) Morrison G.C., Nazaroff W.W. : Ozone Interactions with Carpet Secondary Emissions of Aldehydes, Environ. Sci. Technol., 36-10(2002), pp.2185-2192
- 11) Deisy DIAZ, Toshihiro NAKAI, Tatsuaki TANAKA and Kikue

- KUBOTA: Effect of Base Board Material on the Emissions of Volatile Organic Compounds from a Natural Coating Material, 空気調和・衛生工学会論文集, 135-6(2008), pp.17~25
- 12) デイシー ディアス・中井敏博・田中敏之・田中辰明：天然系建材から放散する化学物質, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 (松江), (2003-9), pp.417~420
- 13) 前田百合香・中井敏博・田中辰明・デイシー ディアス・柚本玲：自然塗料からの揮発性有機化合物放散, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 (長野), (2006-9), pp.475~478
- 14) <http://www.naxnet.or.jp/~kp010/chemical/oil.html>
- 15) Bagda E., Brenner T., Wensing M. : Zur Formaldehyd Emission aus Dispersionsfarben, Farbe Lack, 103-8(1997), pp.87~91
- 16) Krebs K, Lao H.C., Fortmann R., Ticheno R.B.: Test Methods for Determining Short and Long Term VOC Emissions from Latex Paint, PB Report(1998), PB-98-155054
- 17) Henley M.V., Weber R.M. : Evaluation of Volatile Organic Compound Emissions from Line-X XS-350 Polymer Coating. Final Technical Report, AD Report(2002)
- 18) Tatsuaki Tanaka, Toshihiro Nakai Deisy Catalina Diaz und Kikue Kubota : Vergleich der VOC - Emission aus Kiefernharz und Lackstoff, Gesundheits Ingenieur Haustechnik Bauphysik Umwelttechnik, 127-3(2006), pp.126~132
- 19) デイシー ディアス・柚本玲・小林靖尚・中井敏博・田中辰明・久保田紀久枝：亜麻仁油市販品における揮発性有機化合物の短期及び中長期的放散, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 (長野), (2006-9), pp.471~474
- 20) デイシー ディアス・柚本玲・中井敏博・田中辰明・久保田紀久枝：自然ワックスにおける揮発性有機化合物の短期及び中長期的放散, 第 25 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, (2007-4), pp.248~250  
(平成 20.10.7 原稿受付)

## Emissions of Volatile Organic Compounds from Linseed Oils on the Market

by Tatsuaki TANAKA<sup>\*1</sup>, Toshihiro NAKAI<sup>\*1</sup> and Deisy DIAZ<sup>\*2</sup>

**Key Words:** Measurement, Small Chamber Method, Linseed Oil, Volatile Organic Compound, Emission Rate

**Synopsis:** Technological developments using renewable resources for a sustainable society are progressing today, and natural paint is one example. Linseed oils are used in natural paints to form a painting film in the majority of cases, therefore the emissions of volatile organic compounds from linseed oil are important from the viewpoint of indoor air pollution. Objectives of this study were to measure the emissions of the volatile organic compounds from linseed oils on the market, to understand the mechanisms of the emissions, and to forecast the long term emissions. The small chamber method was used according to JIS A1901 to measure the emissions of the volatile organic compounds.

From linseed oils, such carbonyl compounds as Propanal (PA), Hexanal (HA), and Acetaldehyde (AA) were mainly emitted. Especially remarkable emissions of PA and HA were measured. PA is considered to be formed from n-3 type

<sup>\*1</sup> Life Environmental Education Labo., Ochanomizu Univ., Member

<sup>\*2</sup> Graduate Student, Ochanomizu Univ.

unsaturated fatty acids, for example  $\alpha$ -Linolenic acids, and HA is from n-6 type unsaturated fatty acids, for example Linoleic acid.

The emissions from various kinds of linseed oils on the market were different from one another, because the components of these linseed oils were different. A large peak of emission rate for each aldehyde from the linseed oil was found after 1 week ~ 2 months. The emission rate was assumed to rise suddenly, because unsaturated fatty acids in linseed oil would be oxidized by oxygen in the air, and a radical reaction would take place rapidly. After rising up to a peak, the emission rate fell down. In the falling down process, the disturbing effect of the coating film formatted slowly by the oxidation of linseed oil on the emission of aldehyde was observed. Consequently the emissions were assumed to continue for a long period. In the case of natural wax containing linseed oil, a similar peak in the emission rate to linseed oil was found.

(Received October 7,2008)