

論文

塗装シミュレータによる塗装工程ごとの VOC 成分の調査

水越 厚史*¹⁾ 木下 稔夫*²⁾ 野口 美由貴*³⁾ 齋藤 京子*³⁾ 柳沢 幸雄*³⁾

Investigation of the VOC components of each paint operation by paint booth simulator

Atsushi Mizukoshi*¹⁾, Toshio Kinoshita*²⁾, Miyuki Noguchi*³⁾, Kyoko Saito*³⁾, Yukio Yanagisawa*³⁾

The composition of VOCs exhausted during each paint operation were investigated by paint simulator. The paint simulator consisted of a paint booth and drying oven, and could simulate the actual paint operation under a controlled condition. While painting and drying flat plates in the paint simulator, the time course of total VOCs and the VOC compositions were investigated. The time course of TVOC concentrations at each duct were measured by FID. The VOC compositions during painting in the paint booth, setting in the drying oven, increasing oven temperature and after reaching a set temperature were measured at each duct by GC/MS and HPLC. In the paint booth the TVOC concentration repeatedly increased and decreased with the painting of the flat plate and similar compositions of volatile compounds of paint were observed. In the drying oven the TVOC concentration increased and decreased rapidly and formaldehyde and other aldehydes were generated during the drying operation. Formaldehyde, which is carcinogen, exceeded the control standard concentration of 0.1ppm during setting, suggesting proper protection of workers should be conducted to prevent exposure. Ozone and SPM formation potentials and odor concentrations were calculated from VOC component concentrations for each operation and it was suggested that reduction of paint components during painting operations is important to decrease ozone and SPM whereas removal of aldehydes generated during drying operation is necessary to prevent a bad odor.

キーワード : VOCs, アルデヒド類, ホルムアルデヒド, 悪臭

Keywords : VOCs, Aldehydes, Formaldehyde, Odor

1. まえがき

揮発性有機化合物 (VOC) は, 大気中で光化学オキシダントや浮遊粒子状物質 (SPM) 生成の原因となるため, 排出量を低減することが必要である。2004 年に改正された大気汚染防止法では VOC 排出量を 2010 年度までに 2000 年度の 30%削減することが目標となっている⁽¹⁾。VOC 排出源としては, 塗装の割合が最も多く⁽²⁾, そのうち大部分は中小規模事業所である。そのため VOC 対策は, 中小規模の塗装工場での排出削減が最も効果的であると考えられる。また VOC は臭気によって近隣苦情の原因となるため⁽³⁾, 中小規模の塗装工場における VOC 対策は重要な課題といえる。

中小規模の塗装工場での VOC 削減への取り組みとして, 「塗料における対策」や「塗装装置における対策」はある程度行われているが, 「VOC 処理装置による対策」を行っている工場は少ない⁽⁴⁾。これは VOC 処理装置に求める要件 (処理風量, コスト, 設置面積など) に適応する装置がないことが一因と考えられている⁽⁵⁾。したがって, これらの要件に合った, 中小規模の塗装工場が導入可能な VOC 処理装置の開発が急務である。

処理装置の開発においては, 処理対象となる VOC 成分を明らかにすることが必要である。著者らはこれまで塗装工場にて VOC 排出の実態調査を行った⁽⁶⁾。その結果, 塗料の揮発成分に存在しない物質が塗装ブースや乾燥炉のダクトで検出され, 塗装や乾燥工程において新たな VOC が生成している可能性が考えられた。このような塗装の各工程で排出される VOC 成分の情報は, 装置開発において有用な知見となると考えられる。しかし, 実際の塗装工場では様々な塗料や洗浄剤等が使用され, 多くの作業が行われているため VOC 成分は複雑で, 対象となる VOC 成分を明らかにすることは困難であった。そこで本研究では, 塗装や乾燥条件を調節可能な塗装シミュレータを用いて塗装工程を再現し, 各工程で排出される VOC 成分を調査した。また, VOC 成分濃度からオゾン生成能, SPM 生成能, 臭気濃度を求め, 各工程で排出される VOC による環境影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 使用した塗料 実験には, 3つの代表的な塗料 (メラミン樹脂塗料, 熱硬化性アクリル樹脂塗料, エポキシ樹脂塗料) を用いた。使用した塗料とシンナーの MSDS を参照して混合した塗料の揮発成分の組成比を求めると表 1 のようになった。

* 1) 地域結集事業推進部

* 2) デザイングループ

* 3) 東京大学

表 1. 使用した塗料の揮発成分の組成比 (%) *

	メラミン樹脂塗料	熱硬化性アクリル樹脂塗料	エポキシ樹脂塗料
トルエン	-	23.0	-
キシレン	54.2	14.6	33.4
エチルベンゼン	21.6	6.3	16.6
石油系炭化水素	-	16.8	-
メチルブチルケトン	-	2.7	-
メチルアルコール	-	6.8	3.3
n-ブチルアルコール	23.3	9.5	19.2
ブチルカルビトール	-	6.8	-
エチルセロソルブ	-	5.5	-
エチレングリコールモノブチルエーテル	-	-	11.2
低沸点芳香族ナフサ	-	-	15.2
1,3,5-トリメチルベンゼン	-	6.8	1.1
ホルムアルデヒド	0.9	1.2	-

*含有量が範囲がある場合は最大値と最小値の平均値により算出

2.2 実験方法 塗装シミュレータは、塗装ブースと乾燥炉から成る。塗装ブースは吸排気エアバランス方式の乾式塗装ブースで、間口は2000×2000 mmである。乾燥炉は金庫形電気式の熱風乾燥炉で、炉内有効寸法は1300×1890×1480 mm (容量4.5 m³)、設定温度は常温+50℃～200℃である。排気ダクト風量は調節可能で、各ダクトからテフロンチューブを介して排ガスを採取できる。実験では塗装ブースで塗料をアルミ平板にスプレーガンで塗布し、順次、乾燥炉へと運んでセッティングした。全部で14枚の板を塗装してセッティングした後、乾燥炉の扉を閉めて加熱乾燥した。塗装および乾燥条件を表2に示す。この間の各ダクトの排ガス中 Total VOC (TVOC) 濃度をFID (東亜ディーケーケー製) で連続測定した。なお、このTVOC濃度はFIDで測定されたVOCの総濃度であり、厚生労働省が暫定目標値を定めているTVOC濃度とは異なる。同時に、各工程時にダクトから排ガス中のVOCをサンプリングし、VOC成分を分析した。

表 2. 塗装および乾燥条件

塗装条件	
被塗物	アルミ平板(40×50 cm)14枚
スプレーガン	W-101(アネスト岩田製)
スプレー条件	設定塗出量:2 g/sec
スプレー回数	2/パス
スプレー時間	約60秒塗装、90秒停止
排気ダクト風量	160 m ³ /min
乾燥条件	
設定温度	
メラミン樹脂塗料	130℃
熱硬化性アクリル樹脂塗料	160℃
エポキシ樹脂塗料	150℃
排気ダクト風量	5 m ³ /min

2.3 VOCのサンプリングおよび分析方法 VOCのサンプリングは、①塗装時、②被塗物セッティング時、③乾燥開始時、④設定温度時に行った(①は塗装ブースダクト、②、③、④は乾燥炉ダクトから)。また、各塗料の塗装作業

前に、塗装ブースおよび乾燥炉の各ダクトからサンプリングを行った。これは、作業前に十分にVOC成分濃度が低いことを確認するためである。サンプリングおよび分析方法を図1に示す。ポンプ(pocket pump, SKC製)を用いてCharcoalチューブ(SIBATA製)とDNPHカートリッジ(Waters製)にVOCとアルデヒド類をそれぞれサンプリングした。Charcoalチューブは二硫化炭素2 mlで抽出し、GC/MSにより分析した。DNPHカートリッジはアセトニトリル10 mlで溶出し、HPLCにより分析した。また、使用した塗料はバイアルに入れ、上部のガス5 μlをガスタイトシリンジにて直接GC/MSに導入し、揮発した塗料のVOC成分を分析した。分析条件を表3に示す。

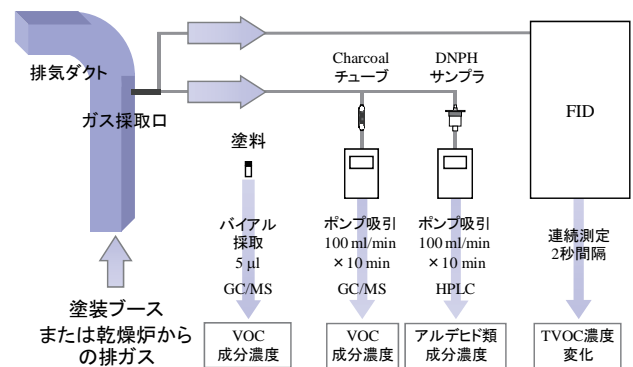


図 1. サンプリングおよび分析方法

表 3. 分析条件

Charcoalチューブ・塗料	
GC/MS	HP6890/HP5973N (HewlettPackard)
Column	HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	He (1 ml/min)
Column temperature	40℃ (4 min) → 7℃/min → 280℃ (4 min)
DNPHカートリッジ	
HPLC	HP1100 (HewlettPackard)
Column	Supelco Discovery® RP Amide C16 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm)
Mobile phase	CH ₃ CN: H ₂ O=65%: 35%
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl
Column temperature	35℃
Detector	Diode Array Dector (360 nm)

3. 結果と考察

3.1 TVOC濃度経時変化 図2に各塗料塗装時のFIDによるTVOC濃度の連続測定値を示す。また、太線で各工程時(①～④)におけるGC/MSとHPLCによる成分濃度の合計値を示した。FIDとGC/MSおよびHPLCによる測定値に同様の濃度変化が見られた。

TVOC濃度は、塗装ブースでは、スプレー作業により平板を1枚塗装するごとに上昇と減少を繰り返した。一方乾燥炉では、被塗物をセッティングしている間に徐々に上昇し、扉を閉めると炉内が密閉されて急上昇した。その後、ダクトからの排気により速やかに減衰し、設定温度付近で再び上昇した。表4に各塗装工程のTVOC濃度の平均値と

最大値を示す。なお、乾燥炉の棚は全部で50段あり本実験では被塗物の設置にまだ余裕があった。したがって、実際の乾燥炉では表4よりも高い濃度になる可能性がある。

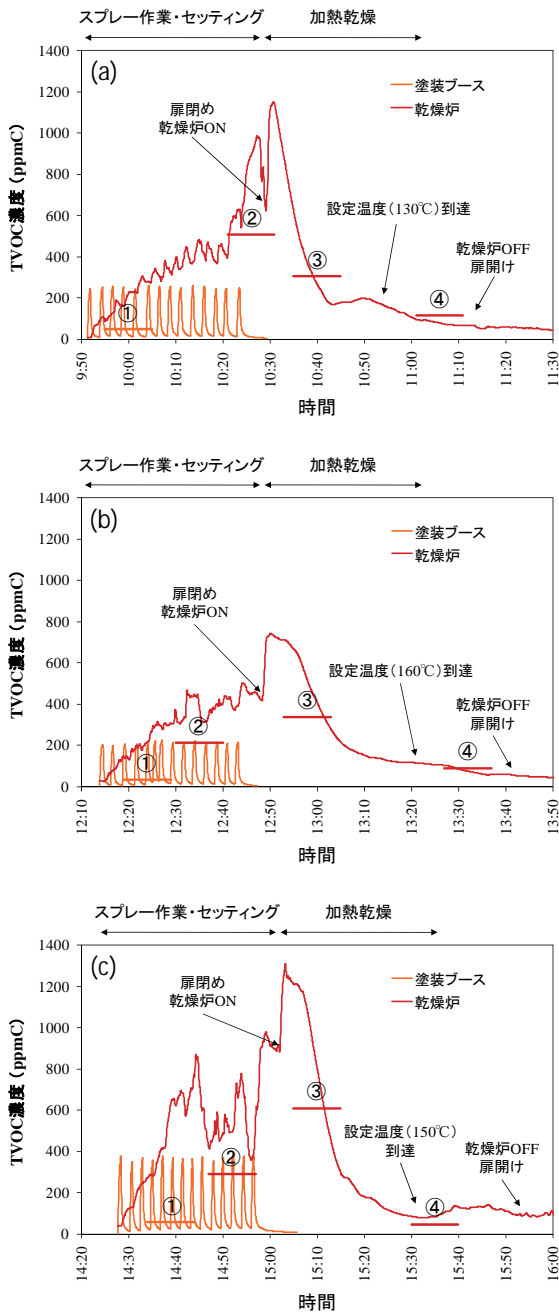


図2. 各塗料塗装時のTVOC濃度変化
(a)メラミン, (b)アクリル, (c)エポキシ

表4. 各塗料使用時のTVOC濃度 (ppmC)

	メラミン樹脂塗料		熱硬化性アクリル樹脂塗料		エポキシ樹脂塗料	
	塗装工程	乾燥工程	塗装工程	乾燥工程	塗装工程	乾燥工程
平均値	74	323	70	260	106	393
最大値	260	1150	226	743	389	1310

3.2 VOC成分濃度 作業前の各ダクトのVOC成分濃度の合計値は0.1~3.3ppmであり、その後の工程のVOC濃度に比べて十分に低いことが確認された。図3に各塗料の各塗装工程におけるVOC成分濃度と組成比を示す。ここで、その他のアルデヒド類はHPLCで定量された物質のうち、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、パレルアルデヒド、トルアルデヒド、ヘキサアルデヒドである。なお、塗料成分のアルデヒド類の分析は行っていない。どの塗料においてもVOC成分は、塗装時(①)には塗料成分と同様の傾向を示しているが、乾燥時(②, ③, ④)にホルムアルデヒドの割合が増加した。ホルムアルデヒドは使用した塗料の揮発成分にはごく微量(表1)しかないため、乾燥工程で生成したと考えられる。

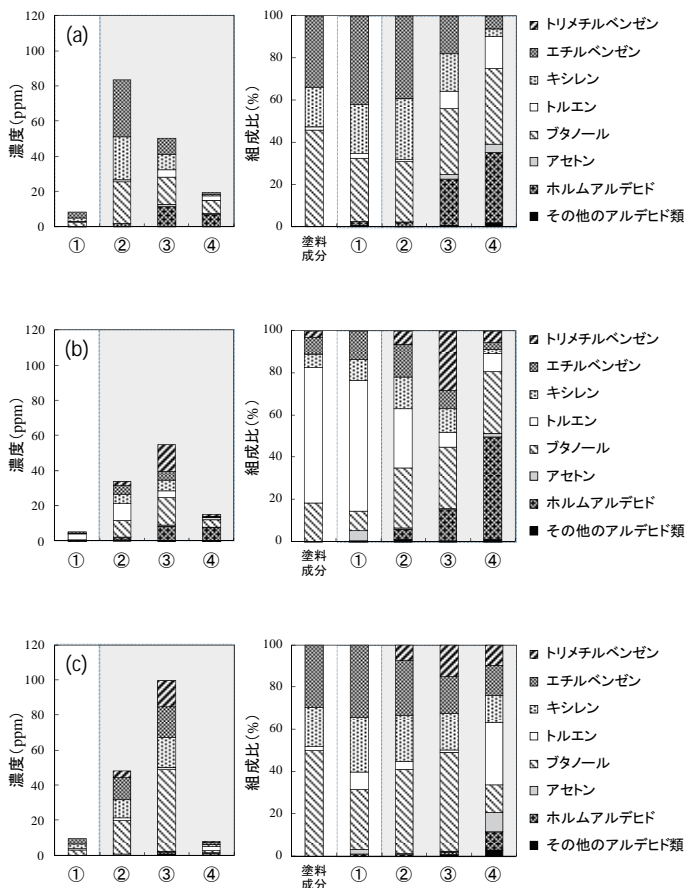


図3. 各塗料の塗装工程ごとのVOC成分濃度と組成比
(a)メラミン, (b)アクリル, (c)エポキシ

乾燥工程でホルムアルデヒドが生成する要因として、メラミン樹脂には製造工程でホルムアルデヒドが残留するので、加熱によって放散した可能性が考えられる。また、今回使用した熱硬化性アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料には、それぞれメチルアルコールが含まれており(表1)、熱によりメチルアルコールが酸化して生成した可能性がある。ホルムアルデヒドは、国際癌研究機関(IARC)により”

ヒトに発がん性がある”に分類され⁽⁷⁾、労働安全衛生法による作業場の管理濃度基準は0.1ppmである⁽⁸⁾。セッティング時(②)の乾燥炉のホルムアルデヒド濃度は、各塗料それぞれ1.78, 1.59, 0.28ppmであり、管理濃度を超過した。このことから乾燥炉付近では、作業者はホルムアルデヒドに曝露しないよう適切な防護をする必要があるといえる。

乾燥工程ではその他のアルデヒド類の濃度も増加した。なかでもブチルアルデヒドは、セッティング時(②)には検出されずに乾燥時(③, ④)のみ検出された。各塗料にはブタノールが含まれているため、ブタノールの酸化による生成が考えられる。また、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドも検出され、これらは塗料中に含まれる芳香族化合物が酸化したものと考えられる。

3.3 VOC成分の環境影響評価 VOC成分の環境影響をオゾン生成能, SPM生成能, 臭気濃度によって評価した。オゾン生成能として最大増加反応性(MIR)を, SPM生成能としてエアロゾル生成係数(FAC)を用い⁽⁹⁾、臭気濃度は濃度を嗅覚閾値⁽¹⁰⁾で除して求めた。その結果、オゾン生成能やSPM生成能は塗装工程(①)で高く、塗料成分の寄与が大きくなった(図4, 5)。したがって大気中でのオゾンやSPMの生成を抑えるためには、塗装工程で発生する塗料成分の低減が重要といえる。

一方臭気濃度をみると、乾燥時(③, ④)に生成したその他のアルデヒド類の割合が大きくなった(図6)。これらのアルデヒド類は嗅覚閾値が低く(ブチルアルデヒドは0.67ppb)⁽¹⁰⁾、低濃度でも悪臭の原因となるためである。ゆえに、悪臭対策のためには乾燥工程における低濃度のアルデヒド類の除去が必要といえる。なお、乾燥時のブチルアルデヒドの臭気指数を求めると、各塗料それぞれ21.5, 22.8, 23.2となった。これは、排出口が高さ6.7m以上15m未満で中径の場合の2号基準の臭気指数の範囲(23~31, においシミュレーター(環境省)による)に近い値であった。

4. まとめ

塗装シミュレータによって塗装工程ごとに排出されるVOC成分を調査した。その結果、塗装ブースでは塗料の揮発成分と類似したVOC成分が検出された。また、乾燥炉ではホルムアルデヒドが発生し、乾燥炉付近でホルムアルデヒド曝露防止のための対策が必要であることが示唆された。VOC成分の環境影響を評価したところ、オゾンやSPMの低減のためには、塗装工程の塗料成分の低減が必要であるが、悪臭防止のためには乾燥工程のアルデヒド類の除去が必要であることがわかった。乾燥炉では、低濃度のアルデヒド類も完全に分解でき、中小規模塗装工場が導入可能な処理装置の開発が望まれる。

謝辞

本研究は、(独)科学技術振興機構(JST)東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」のもとで実施された。深く感謝申し上げます。

(平成22年6月30日受付, 平成22年8月26日再受付)

文 献

- (1) 環境省：「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」の閣議決定について(2004-03-08)
- (2) 環境省：「VOC排出インベントリ」(2008)
- (3) 重岡久美子：「塗装工程における臭気対策の現状今後の課題」塗装技術, No.7 pp.75-76 (2008)
- (4) 東京工業塗装協会組合「VOC規制に関するアンケート調査結果」(2005)
- (5) 木下稔夫：「塗装工程における臭気対策の現状と対策および技術課題」塗装技術, No.9 pp.58-62 (2006)
- (6) 水越厚史, 野口美由貴, 倪悦勇, 柳沢幸雄：「小規模印刷工場および塗装工場におけるVOC排出の実態調査」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第4号 pp.8-11 (2009)
- (7) WHO IARC：“IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 88, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol”, pp39-325 (2006)
- (8) 厚生労働省：「平成19年12月の特定化学物質障害予防規則等の改正(ホルムアルデヒド, 1,3-ブタジエン, 硫酸ジエチル)」(2008)
- (9) 中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会(第4回)資料「光化学反応性の文献調査結果」(2005)
- (10) 永田好男, 竹内教文：「三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果」, 日本環境衛生センター所報, No.17 pp.77-89 (1990)

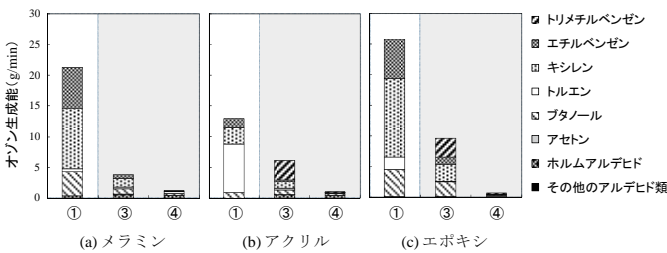


図4. 各塗料の塗装工程ごとのオゾン生成能

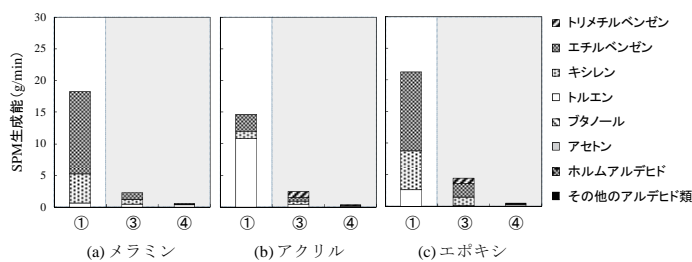


図5. 各塗料の塗装工程ごとのSPM生成能

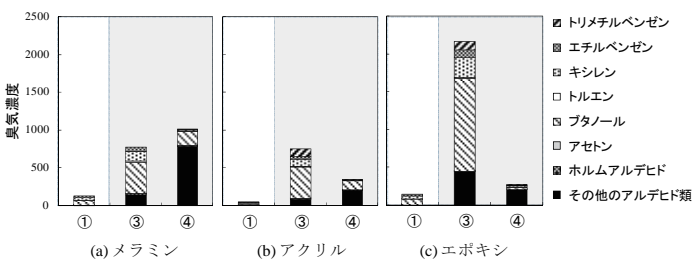


図6. 各塗料の塗装工程ごとの臭気濃度