

原 著

エタノールを塗布した漆喰表面からの
アルデヒド・ケトン類の発生

関 根 嘉 香 北 原 滝 男

東海大学理学部化学科

The generation of aldehydes and ketones from
the surface of lime plaster applied with ethanol

Yoshika Sekine Takio Kitahara

Department of Chemistry, School of Science, Tokai University

要約

近年日本では、シックハウス症候群に対する予防的観点から天然素材の漆喰（しっくい）が内装用建築材料として見直されている。しかしながら漆喰の主成分は強塩基の水酸化カルシウムであり、施工した漆喰表面をアルコール等で洗浄すると化学反応による生成物が放散される可能性がある。そこで本研究では、モデル実験として、漆喰にエタノールを塗布した際に気中に発生するアルデヒド・ケトン類を測定し、漆喰表面における化学反応メカニズムを検討した。その結果、漆喰にエタノールを塗布した場合、特有の臭気を有するアセトアルデヒド、アセトンおよびクロトンアルデヒドの発生が認められ、特にアセトンおよびクロトンアルデヒドは、漆喰の主成分である水酸化カルシウムの強塩基性に基づく反応生成物と考えられた。漆喰表面の汚れをエタノールで洗浄する場合は、反応生成物に対する留意が必要であろう。

(臨床環境 22 : 120 - 126, 2013)

《キーワード》 漆喰、エタノール、アセトアルデヒド、シックハウス症候群、臭気

Abstract

A lime plaster (*Shikkui*) is recently being reevaluated as an interior finishing material useful for preventing 'Sick Building Syndrome' in Japan. The surface of the lime plaster is strongly basic due to its major ingredient, calcium hydroxide, and thus, when the surface is wiped with ethanol for cleaning purposes, there is the possibility of a secondary formation and subsequent emission of certain chemicals via a surface chemical reaction between the lime plaster and the ethanol. This study investigated the chemical reaction on the plaster surface, by measuring aldehydes and ketones generated from the lime plaster samples applied with ethanol in a sealed bag. The results

受付：平成25年6月13日 採用：平成25年9月4日

別刷請求宛先：関根嘉香

〒259-1292 平塚市北金目4-1-1 東海大学理学部化学科

Received: June 13, 2013 Accepted: September 4, 2013

Reprint Requests to Yoshika Sekine, Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

showed significant generations of odor gases such as acetaldehyde, acetone and crotonaldehyde. Acetaldehyde was an oxidation product of ethanol, whilst acetone and crotonaldehyde were reaction products resulting from the contact of the ethanol with the basic surface of the lime plaster. These results suggest that reaction products should be of greater focus, when cleaning a lime plaster surface with ethanol.

(Jpn J Clin Ecol 22 : 120 – 126, 2013)

《Key words》lime plaster, ethanol, acetaldehyde, sick building syndrome, odor

I. 緒言

シックハウス症候群に対する社会的な関心を背景に、化学物質の放散が少ない内装用建築材料として天然素材が見直されている。その一つに漆喰(しっくい)がある^{1, 2)}。漆喰は古くから世界各地で使用されてきた塗壁材料であり^{3, 4)}、わが国では消石灰(水酸化カルシウム, $\text{Ca}(\text{OH})_2$)を主成分とし、貝灰、のり、すさ等を配合した漆喰が使用されている。漆喰はまた、ホルムアルデヒドなどのシックハウス関連物質の吸着性能を有する^{5, 6)}ことから、室内空気質に配慮した内装用建材として採用される例がある。

しかしながら漆喰を施工した際に、臭気の発生が問題になる事例がある。小高ら⁷⁾は、漆喰の施工性を良くするために植物油を添加すると、漆喰表面からアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、パレルアルデヒドおよびヘキサアルデヒドが放散することを報告し、シックハウス症候群予防の観点から漆喰への植物油の混合を控えるよう提言している。一方、筆者らは、一般住宅の内壁に漆喰を施工した施主に対する聞き取り調査の中で、使用説明書に従ってアルコール(エタノール)を含有するタオルで表面の汚れをふき取った際に、異臭がして気分を害したという事例があった。現在、DIY(Do It Yourself)用の漆喰関連製品が数多く市販されており、製品によっては油性インクの洗浄やカビ対策としてアルコールの使用を推奨している場合がある。しかし、漆喰の主成分は水酸化カルシウムであり、その表面は強塩基性を示すため、アルコールとの反応により新たな汚染物質を生成する可能性がある。

そこで本研究では、モデル実験として、漆喰にエタノールを塗布した際に放散されるアルデヒド・ケトン類を測定し、漆喰表面における化学反

応メカニズムを検討した。

II. 材料と方法

材料:市販のDIY用漆喰粉末および漆喰用ボンド(アクリル系エマルジョン樹脂)を用いた。水16mlに漆喰用ボンド6mlを加えて溶解し、漆喰粉末26.4gを加えて5分間放置した後混合してペースト状の漆喰を調製した。これをアクリル板(11.5cm×11.5cm, 132cm²)に塗布し、実験室内の冷暗所で10日間風乾して試験体とした。またX線回折法により試験体主成分の結晶構造を観察した。X線回折装置にはGeigerflex RAD-C(理学電機社製)を使用し、X線源は $\text{CuK}\alpha_1$ 、走査軸は 2θ 、計数単位はcps、スキャンスピードは2.0°C/minとした。

エタノールには、市販の特級試薬(関東化学社製)を用いた。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の溶離液にはHPLC用アセトニトリル(関東化学社製, 99.8%)を用いた。

放散実験:試験体表面にエタノール12mlをなるべく均一になるよう塗布し、フッ素樹脂製バッグ内に漆喰塗布面を上にして速やかに移し、純空気(太陽日酸社製, G1, 大気組成)を50ℓ導入して密閉し、室温で放置した(これを試験#1とする)。2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)含浸カートリッジ(Sigma-Aldrich Japan社 Supelco製 LpDNPH)を積算流量計付ミニポンプ(柴田科学社製 MP-Σ30)に取り付け、密閉後6, 12, 24, 36および48時間後に、バッグ内の空気を吸引してろ過し、気中のアルデヒド・ケトン類を捕集した⁸⁻¹⁰⁾。捕集条件は、流量0.5ℓ/minで20分間とした(1回あたり10ℓ)。捕集後アセトニトリル10mlでDNPH誘導体を溶出し、HPLCで定量した。HPLC条件を以下に示す。送液ポンプ: Hitachi L-2130、検出器:

Hitachi L-2400、カラム温度：40℃、カラム：Inertsil ODS-80A 4.6mm×15cm, 5 μm (GL Science 社製)、検出波長：360nm、溶離液：水/アセトニトリル=50/50 (アイソクラティック)、サンプルループ (注入量)：20μℓ。検量線用の標準溶液には、Sigma-Aldrich Japan 社 Supelco 製 TO11/IP-6A Aldehyde/ketone-DNPH mix をアセトニトリルで希釈して用いた。分析対象物質は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、*iso*-ブチルアルデヒドおよび *n*-ブチルアルデヒドとした。

対照として、エタノールを塗布した試験体を窒素ガス (太陽日酸社製, G2, N₂>99.9998 vol.%) 中に設置した場合 (試験 #2)、シャーレに展開したエタノール12mℓのみを純空气中に設置した場合 (試験 #3)、エタノールを塗布していない漆喰を純空气中に設置した場合 (試験 #4)、についても同様に試験を行った。

Ⅲ. 結果

1. 試験体の作製

アクリル板に漆喰を塗布した後、実験室内の冷暗所で風乾させた。試験体の外観を Fig.1 に示す。Fig.2 には漆喰塗布直後の試料重量に対する風乾中の重量変化を示す。比較のため、ボンドを用いずに作製した試料の重量変化も合わせて示す。試料の重量は、風乾開始直後に水分の蒸発に伴い大きく減少し、その後、ほぼ一定になることがわかる。また漆喰用ボンドは、漆喰の水持ちを良くして収縮に伴うひび割れを抑制するために添加するものであり、ボンドを用いて作成した試料の方が水分蒸発に伴う重量減少が緩やかであることが確認できた。したがってボンドを用いた漆喰を塗布後、10日間風乾したものを試験体とした。

Fig.3 には作成した試験体の X 線回折図を示す。パターン解析により、主成分である水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) と炭酸カルシウム (CaCO₃, calcite) のピークが同定された。炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムと空気中の二酸化炭素の反応生成物であり、この炭酸カルシウム層の成長に

伴い漆喰表面は硬化していく。



しかしながら炭酸カルシウム層の成長段階では、水酸化カルシウムも表面に露出しており、二酸化炭素以外の成分とも反応する可能性がある。そこで作成した試験体にエタノールを塗布して、気相に放散される反応生成物の有無を調べた。

2. 放散試験

エタノールを塗布した試験体をフッ素樹脂製バッグに入れ、純空気充填した後、気中のアルデヒド・ケトン類を測定した結果 (試験 #1)、ホ

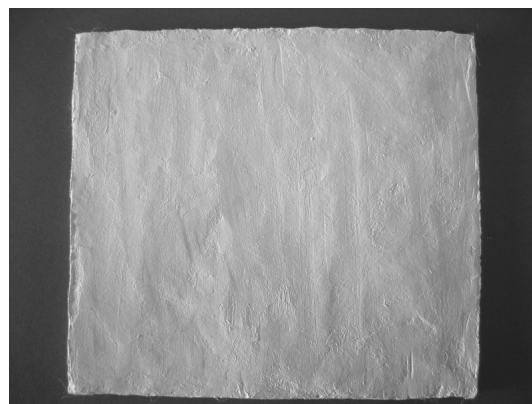


Fig.1 Outlook of the prepared lime plaster sample

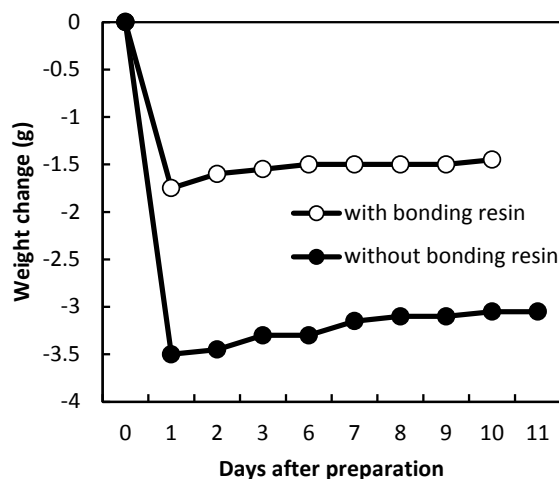


Fig.2 Weight changes of prepared lime plaster samples with and without a bonding resin during the drying in air (temp.=22~25℃, RH=36~79%).

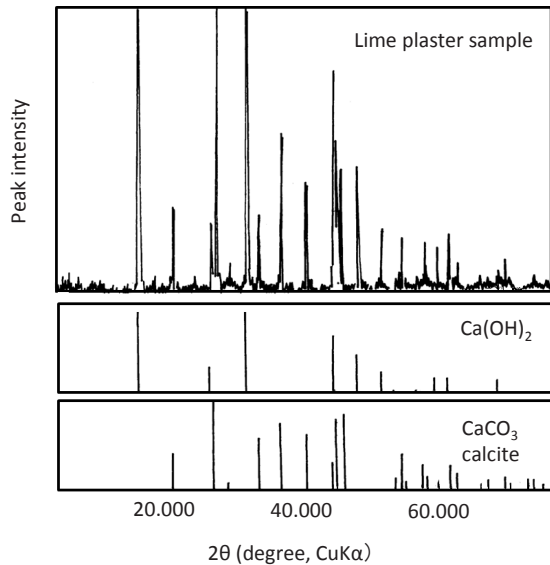


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the lime plaster sample used for the emission tests, comparing with standard XRD patterns of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 (calcite form).

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンおよびクロトンアルデヒドが検出され、他の成分はいずれも HPLC 法による検出下限以下であった。一方、試験体のみを純空气中に設置した試験 #4 では、ホルムアルデヒドのみが検出され、他の成分はいずれも HPLC 法による検出下限以下であった。風乾中に実験室空气中のホルムアルデヒドが試験体に吸着し、放散試験中に再放散した可能性があるため、以下、ホルムアルデヒド以外に検出された 3 成分を検討の対象とする。尚、本測定条件における検出下限値は、アセトアルデヒド： $0.0029\text{mg}/\text{m}^3$ 、アセトン： $0.0051\text{mg}/\text{m}^3$ 、クロトンアルデヒド： $0.0010\text{mg}/\text{m}^3$ であり、次の示す Fig.4 ~ Fig.6 において検出下限値未満の場合は 0 としてプロットした。

フッ素樹脂バッグ内の気中アセトアルデヒド濃度の経時変化を Fig.4 に示す。試験 #1 では時間経過と共に直線的に濃度が増加した。窒素雰囲気中 (#2) でもアセトアルデヒド濃度の直線的な増加が認められたが、気中濃度は試験 #1 に比べて低水準であった。純空気中ではシャーレに展開したエタノールからもわずかにアセトアルデヒドの放

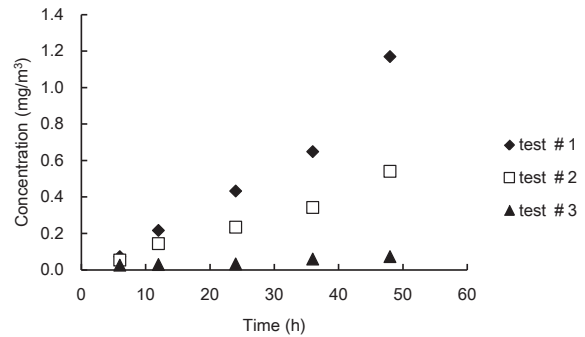


Fig.4 Variations of acetaldehyde concentrations in air of 50 L of the closed bag at room temperature under different conditions; test #1: lime plaster applied with ethanol under pure air, test#2: lime plaster applied with ethanol under nitrogen gas, test#3: ethanol only under pure air

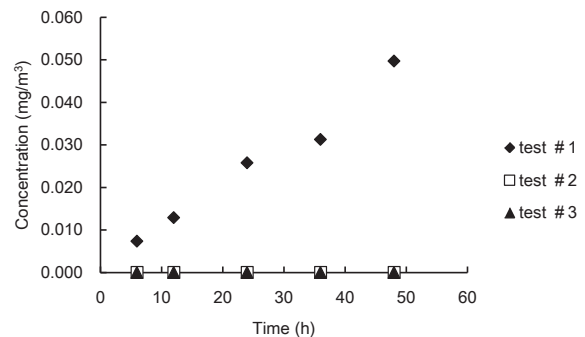


Fig.5 Variations of acetone concentrations in air of 50 L of the closed bag at room temperature under different conditions; test #1: lime plaster applied with ethanol under pure air, test#2: lime plaster applied with ethanol under nitrogen gas, test#3: ethanol only under pure air

散が見られた。

次にフッ素樹脂バッグ内の気中アセトン濃度の経時変化を Fig.5 に示す。アセトンに関しては試験 #1 でのみ気中濃度の増加が認められ、他のすべての試験では検出できなかった。

Fig.6 は気中クロトンアルデヒド濃度の経時変化である。気中濃度は比較的低水準であるが、ア

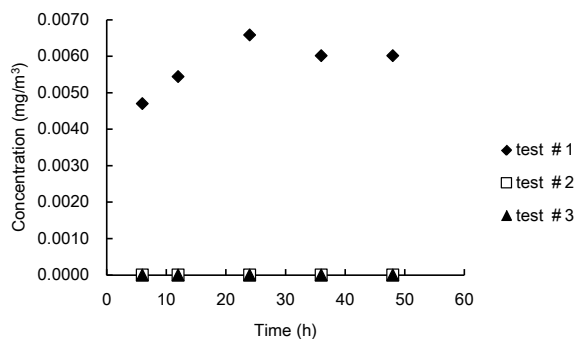


Fig.6 Variations of crotonaldehyde concentrations in air of 50 L of the closed bag at room temperature under different conditions; test #1: lime plaster applied with ethanol under pure air, test#2: lime plaster applied with ethanol under nitrogen gas, test#3: ethanol only under pure air

セトン同様に試験 #1においてのみ放散が認められた。

IV. 考察

放散実験の結果、エタノールを塗布した漆喰からアセトアルデヒドの放散が認められた。これはエタノールの酸化によるものと考えられ、気中濃度は窒素中よりも純空気中の方が高いことから、②式に示すように、漆喰表面に塗布したエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) が空気中の酸素によって酸化されて、アセトアルデヒド (CH_3CHO) が生成したものと考えられる。



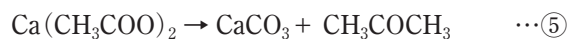
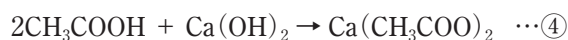
窒素中でもアセトアルデヒドが認められた理由として、試験体に含まれる酸素あるいは試験体設置時にわずかに混入した空気中の酸素によるものと考えられる。試験 #3のように、エタノール単独でも純空気中で酸化されるが、漆喰に塗布された場合の方が酸素分子との接触頻度が高くなり、結果的にエタノールの②式の反応速度が増加したものと考えられる。

一方、酸化的雰囲気ではアセトアルデヒドはさらに酸化され、酢酸 (CH_3COOH) が生成すると

考えられる。

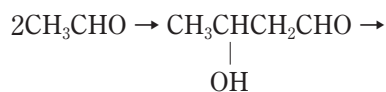


酢酸は揮発性の低級脂肪酸であるが、酸としての性質があるため、水酸化カルシウムとの酸・塩基反応により速やかに酢酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) を生じる。試験 #1において気中アセトン濃度の増加が見られたが、このアセトン (CH_3COCH_3) は⑤式のように酢酸カルシウムの分解に伴い生成し^{11,12)}、気中に放散したものと考えられる。



これら③～⑤式による反応は、漆喰の強塩基性に基づくものである。尚、試験 #2でもわずかに混入した空気中に起因すると思われるアセトアルデヒドの生成が見られたが、酸素分圧が著しく低いいため、試験 #1に比べて③式およびそれ以降の反応の反応速度が小さくなり、アセトンの放散が認められなかったと考えられる。

さらに、試験 #1ではクロトンアルデヒドの発生もわずかにみられた。これは、②式により生成したアセトアルデヒドの2分子が、強塩基性の漆喰表面においてアルドール縮合^{13,14)}し、3-ヒドロキシブタナールを経て、クロトンアルデヒド ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$) に変化したものと考えられる。



この反応は試験 #2においても進行すると考えられるが、漆喰表面におけるアセトアルデヒドの生成量が試験 #1に比べて少なく、⑥式によって生成したクロトンアルデヒドは気相で検出できるレベル (検出下限値: $0.0010\text{mg}/\text{m}^3$) に達しなかったと考えられる。

試験 #1において生成したアセトアルデヒド、

アセトンおよびクロトンアルデヒドは、特有の臭気を有しており、臭気閾値はアセトアルデヒド：0.0015ppm (298K 換算0.0027mg/m³)、アセトン：42ppm (298K 換算99mg/m³)、クロトンアルデヒド：0.023ppm (298K 換算0.066mg/m³) とされている¹⁵⁾。今回のモデル実験における各物質の濃度レベルおよび臭気閾値を考慮すると、漆喰にエタノールを塗布した時の異臭の原因は、主にアセトアルデヒドに起因すると考えられる。室内で使用されるエタノールは、アセトアルデヒド発生源になる可能性が指摘されており、エタノールを塗布した木材 (スギやベイマツ)¹⁶⁾、エタノールを添加したレゾルシノール系接着剤を用いた集成材¹⁶⁾ から放散されるアセトアルデヒドはエタノールの酸化生成物と考えられている。漆喰表面もエタノールの酸化反応の場になることから、室内環境におけるエタノールおよびエタノールを含む製品の使用には留意が必要である。

現在、漆喰を施工した住宅の居住者が、どの程度の頻度でどれだけの量のエタノールを用いて清掃しているのかは実態が明らかではない。しかしながら本研究により、エタノールの塗布により臭気を有する反応生成物が生じることが明らかとなったことから、今後は実環境を模したチャンバー試験法により、漆喰の試料負荷率、エタノールの塗布量を変化させてアルデヒド・ケトン類の放散速度を定量する必要がある。一方、現状の対策としては、漆喰の化学的性質によって臭気を有する反応生成物が生じることから、化学物質曝露に対して感受性が高い居住者の場合、漆喰表面をエタノールで洗浄することは避け、水拭きや研磨、上塗り等の化学物質を用いない方法で清掃や補修を行うのが良いと考えられる。

V. 結論

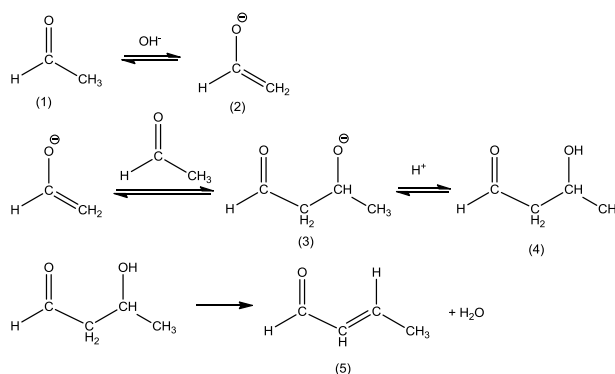
本研究ではエタノールを塗布した漆喰表面における化学反応について検討を行った。その結果、漆喰にエタノールを塗布した場合、アセトアルデヒド、アセトンおよびクロトンアルデヒドの放散が認められ、特にアセトンおよびクロトンアルデヒドは、漆喰の主成分である水酸化カルシウムの

強塩基性に基づく反応生成物と考えられた。天然素材である漆喰は、シックハウス症候群に配慮した内装塗壁として有用であるが、表面の汚れをエタノールで洗浄する場合は、反応生成物に対する留意が必要である。シックハウス症候群に対する環境予防医学的対応として、化学物質の放散量が少ない建築材料を選択することは重要であるが、入居後の生活行為によって付加される化学物質との化学反応についても十分に理解する必要がある。本研究はそのための基礎的資料を提示するものである。

注釈

⑥式の補足説明

α 位に水素を持たないアセトアルデヒド (1) が塩基 (OH^-) と反応した場合、プロトン (H^+) が引き抜かれて塩基に移動し、エノラートアニオン (2) を生じる。このエノラートアニオン (2) が求核剤として他のアセトアルデヒド分子に作用してアルコキシド (3) が生成し、塩基からプロトンが移動してアルドールと呼ばれる付加体 (3-ヒドロキシブタナール (4)) が生成する。このアルドールは不安定な分子であり、脱水反応に伴い不飽和アルデヒド (クロトンアルデヒド (5)) を与える。



文献

- 1) 高橋元. シックハウス問題とその対策 天然材料、自然材料を見直す. 公共建築 46 : 50-53, 2004
- 2) 奥山浩司. スマートな建材をめざしてしっくい壁の機能性を再認識. J Soc Inorg Mater Jpn 18: 357-363, 2011
- 3) Go S, Lee H, et al. Pozzolanic activity of Hwangtohy clay. Constr Build Mater 24: 2638-2645, 2010
- 4) Boaretto E, Poduska K M. Materials Science Challenges in Radiocarbon Dating: The Case of Archaeological

- Plasters. JOM 65: 481-488, 2013
- 5) 野崎淳夫、山下祐希. 化学物質吸着系建材の化学物質除去性能の解明に関する研究. 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集 2006 : 519-522、2006
 - 6) 遊佐雅博. 建築材料のホルムアルデヒド放散量と吸着量の測定—実験結果の経過報告—. 東北職業能力開発大学校紀要 23 : 39-44、2012
 - 7) 小高陽子、戸高恵美子、他. 植物油添加漆喰から揮発するアルデヒド類によるシックハウス症候群誘発の可能性. 臨床環境 21 : 192-200、2012
 - 8) Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. Environ Sci Technol 16: 254-262, 1982
 - 9) Kuwata K, Uebori M, et al. Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. Anal Chem 66: 2013-2016, 1983
 - 10) Levin J O, Andersson K, et al. Determination of sub-part-per-million levels of formaldehyde in air using active or passive sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters and high-performance liquid chromatography. Anal Chem 57: 1032-1035, 1985
 - 11) Noyce W K. Formation of acetone from acetates. J Chem Edu 26: 275-6, 1946
 - 12) Hagglund E, Hedman E O. Acetone formation from acetates. J fuer Praktische Chemie (Leipzig) 107: 50-64, 1924
 - 13) 井本稔. 有機電子論解説 (上) 第2版. 東京化学同人、東京. 1976、pp147-149.
 - 14) Wu Y, Liang Z, et al. Thermodynamics of aldol condensation of acetaldehyde. Tongji Daxue Xuebao Ziran Kexueban 39: 456-461, 2011
 - 15) 公益社団法人におい・かおり環境協会ホームページ、技術資料集、嗅覚閾値
<http://www.orea.or.jp/about/ThresholdsTable.html>
 - 16) Tohmura S, Miyamoto K, et al. Acetaldehyde emission from glued-laminated timber using phenol-resorcinol-formaldehyde resin adhesives with addition of ethanol. J Wood Sci 51: 421-423, 2005