

1) ホルムアルデヒド発生量について

電気式暖房器具の機器運転に伴うホルムアルデヒド発生量の変化を調べた。

電気ストーブAのホルムアルデヒド発生量は機器運転に伴い78.7 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 41°C) に増大した。

電気ストーブBについても、26.4 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 28°C) から292 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 40.1°C) に増大した。

セラミックヒーターAについては、ホルムアルデヒドの大きな発生は示されなかったが、セラミックヒーターBは、機器運転に伴い214 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 37.4°C) に増大した。

ハロゲンヒーターAのホルムアルデヒド発生量は機器非運転時(測定時チェンバー温度: 28°C)は7.26 ($\mu\text{g}/\text{h}$)であり、機器運転時(測定時チェンバー温度: 39.1°C)には404 ($\mu\text{g}/\text{h}$)に増大した。ハロゲンヒーターAのホルムアルデヒド発生量は、機器運転時に伴い顕著な増大を示した。

また、ハロゲンヒーターAは、測定機器運転に伴い最も大きな発生量を示した。

ハロゲンヒーターBについても、機器運転時に伴い64.3 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 40.1°C) に増大した。

測定対象機器のホルムアルデヒドの発生量は、機器運転に伴い増大する傾向を示した。

2) VOC発生量について

購入直後の電気式暖房器具の機器運転に伴うホルムアルデヒド発生量の変化を調べた。

電気ストーブAとBを比較すると、電気ストーブBからのVOC発生量が大きかった。

電気ストーブAのVOC発生量は、1.00 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 28°C) から150 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 41°C) に増大した。検出されたVOCはジクロロメタン、ヘキサン等であった。

電気ストーブBのVOC発生量は、機器非運転時(測定時チェンバー温度: 28°C)は46.7 ($\mu\text{g}/\text{h}$)であり、機器運転時(測定時チェンバー温度: 40.1°C)には698 ($\mu\text{g}/\text{h}$)に増大した。電気ストーブBから検出された主なVOC成分は、ヘプタンであった。

セラミックヒーターAとBを比較すると、セラミックヒーターBからのVOC発生量が大きかった。セラミックヒーターBの発生量は、機器非運転時(測定時チェンバー温度: 28°C)は72.5 ($\mu\text{g}/\text{h}$)であり、機器運転時(測定時チェンバー温度: 38.4°C)には2735 ($\mu\text{g}/\text{h}$)に増大した。尚、測定時のチェンバー内温度は図中に示されている。

また、この機器は測定対象機器のVOC発生量の中で、特に大きい値を示した。特にトルエンの顕著な発生が確認された。

同様にハロゲンヒーターAのVOC発生量は16.6 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 28°C) から160 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 39.1°C) に増大した。ハロゲンヒーターBについても16.4 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 28°C) から38.4 ($\mu\text{g}/\text{h}$) (測定時チェンバー温度: 40.1°C) に増大した。検出され

た主なVOC成分は、トルエンであった。

測定対象機器のVOC発生量は、機器非運転時には微小であるが、機器運転に伴い顕著な増大を示した。

2.3.1.5 考察

電気式暖房器具から検出されたVOC(ヘプタン、ヘキサン、ブタノール、トルエン、*o*-キシレン、*m,p*-キシレン、ベンゼン等)は、溶剤、ペイント、油性ペイント、油性ニス、油性ラッカー等に含まれている物質であるが、器具構成部分からの発生は間違いない。発生部分の特定を検討している。

また、機器運転に伴い、臭気の発生が確認された。今後、臭気物質の特定を行いたい。

2.3.1.6 まとめ

本研究により得られた知見は以下の1)~2)である。

- 1) 温度28°C、相対湿度50%の環境条件において、機器非運転時の電気式暖房機器からもVOCとホルムアルデヒドが発生するものがある。
- 2) 機器運転に伴う温度上昇によりVOCとホルムアルデヒド発生量も増大する。

2.3.1.7 今後の課題

今後の課題として、以下の1)~4)が挙げられる。

- 1) 機器VOC発生部分の特定
- 2) 臭気物質の特定
- 3) VOCの成分毎の発生量の解明
- 4) 他の電化製品のVOCやホルムアルデヒドの発生量解明

2.3.1.8 謝辞

本研究を遂行するにあたり、協力を頂いた浅野康明君(東北文化学園大学大学院生)、千葉真理子さん(東北文化学園大学学生)、ならびに関係各位に深謝致します。

2.3.1.9 参考文献

- 1) 財団法人ベターリング: 化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明試験要領ver2、2002年
- 2) 野崎淳夫: 室内空気対策研究会試験評価WG報告書、2003年3月
- 3) 野崎淳夫: シックハウス総プロ、設計施工部会報告書、2003年3月
- 4) 野崎淳夫、浅野康明: 家電製品からの化学物質の発生に関する研究、2003年度日本建築学会学術講演、pp957~958、2003年9月
- 5) 田辺新一他: 小型チェンバーを用いたアルデヒド類、VOC放散量の測定に関する研究、2002年度日本建築学会学術講演便覧集、pp863~864、2002年8月

第4章 塗料、接着剤からの化学物質 の発生

要約

第4章 塗料、接着剤からの化学物質の発生

2.4.1 塗料（スプレー式）

野崎淳夫（東北文化学園大学）

1. はじめに

建材、施工剤等から発生するVOCの発生量、及び発生特性は、種々の研究により解明されつつある¹⁾。しかし、建材以外の室内化学物質汚染源として考えられる生活用品についての報告は、あまり成されていない現状にある。

そこで、生活用品の中でも発生源強度が大きいと考えられる塗料に着目した。特に、ホビー用品として使用される塗料についての研究報告は見当たらない。本研究では、量販店等で購入できる一般的な塗料（スプレー式塗料）についての実験室実験を行い、1) スプレー式の塗料から発生するVOCの組成を把握し、次に、2) 発生するVOCの環境チェンバー内における濃度の減衰特性について明らかにするものである。

2. 実験概要

1) 実験チェンバーの概要

東北文化学園大学の空気環境実験室内に試験片を挿入するスモールチェンバー（本体：ステンレス製、容積（測定対象試料の容積含む）：65[l]）を設置し、チェンバー内の温度、湿度、及び空気清浄度の制御を行った。（図-1参照）また、スモールチェンバー内の一様拡散状態を得る為、チェンバー内に小型拡散ファンを設置した。この時のチェンバー内の気流は0.3～0.5[m/sec]である。換気量の調節は、給気側と排気側の流量を調整することにより行い、この時の換気回数は0.46[l/h]であった。

2) 捕集・分析法

VOCは、活性炭チューブに0.5[l/min]の流量にて8[h]採取した。チューブから上流部と下流部の活性炭を取り出し、別々のバイアル瓶に入れ、栓をした後に軽く振とうした。その後、2時間の抽出を行い、分析試料とした。抽出終了後に上流部、下流部の分析試料について定性、定量分析（分析条件：表-1参照）を行った。上流部と下流部の測定値により、破過についての検討を行ったがいずれの検体においても捕集管の保持容量を上回る破過は認められなかった。また、TVOC濃度は、GC分析による同定物質の濃度の総和に未同定物質のピーク面積値をトルエン換算した濃度を加えたものである。

3) 測定対象塗料

量販店等で購入できる一般的なスプレー式塗料を測定対象とした。これらの塗料の用途は、木、金属、プラスチック、ナイロン、電化製品、装飾品、皮革製品等の塗装、及びマーキング等である。また、製品の成分表示には、水溶性合成樹脂（アクリル）、合成樹脂（アクリル、ビニル、ウレタン、アルキド）、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤等が含まれていることが記されている。測定対象とした塗料の用途、成分表示、乾燥時間等についての概要を表-2に示す。

4) 試験片の作製方法

試験片は、200[mm]×200[mm]（400[cm²]）のアルミ板に測定

対象塗料を均等に塗布（スプレー）して、測定対象の試験片とした。（写真-1）

5) 実験手順

本実験は、以下の手順により各種スプレー式塗料についてVOCの発生を求めた。

- 予め、チェンバー内を薬液により洗浄した後に、加熱処理を施し、薬液の残留を最小限に抑える。
- チェンバー内に一定の環境条件を構築する。（Temp：23[℃]、RH：40[%]、換気回数：0.46[l/h]、気流速度：0.3～0.5m/s、一様拡散状態）
- 測定対象塗料をスプレーしたアルミ板をすみやかにチェンバー内に挿入し、測定を行う。

3. 結果と考察

1) スプレー式塗料におけるTVOC濃度

各測定対象塗料（塗料AからU）の環境チェンバー内におけるTVOC濃度を図-2に示す。塗料A、B、F、L、M、TのTVOC濃度は、塗料N、O、R、UのTVOC濃度の1/30～1/40倍程度であった。水性塗料とされる塗料A、MからもVOCの発生が確認された。

2) 各スプレー式塗料の発生するVOCの組成

製品に記載されている表示を基に、・水溶性合成樹脂系（アクリル）、・合成樹脂系（アクリル）、・合成樹脂系（ビニル）、

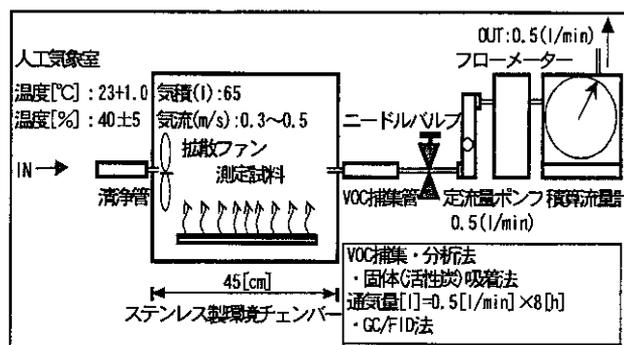


図-1 実験装置の概要

表-1 GCの分析条件

GC	GL Science社製、GC-353		
カラム	Sil8cb、内径0.53[mm]×長さ100[m]、膜厚5.0[μm]		
昇温	40～280℃	流速	18ml/min
スプリット比	2:1	Injection	300[℃]
検出器	FID	Detection	

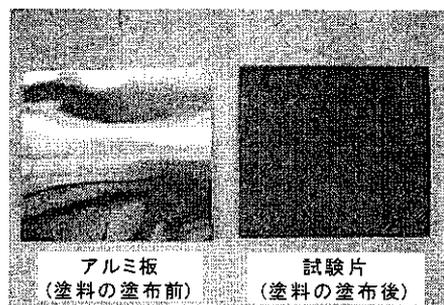


写真-1 アルミ板と試験片

表-2 測定対象塗料の概要 (用途、成分、乾燥時間等)

製品	用途	成分	乾燥時間	容量
A	木部、鉄部、スレート、プラスチック、ガラス、発砲スチロール、コンクリート	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、水、有機溶剤、DME(可燃性)	夏期:20~30分 冬期:40~60分	300ml
B	電気器具、家具、自転車、鉄製品、木製品	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤	夏期:20~30分 冬期:40~60分	300ml
C	電気器具、家具、機械器具、自転車、工作部、鉄部、木部	ニトロセルロース、合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏期:20~30分 冬期:40~60分	420ml
D	本皮製品及び合成皮製品、くつ、靴、ハンドバッグ、ベルト	合成樹脂(ウレタン)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤	夏期:10~20分 冬期:10~20分	180ml
E	各種(建築、土木、配管等)工事におけるマーキング	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、顔料	夏期:10~30分 冬期:30~60分	300ml
F	アルミニウム、ステンレス、クロームメッキ、ブリキ、銅、真鍮	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、ニトロセルロース	夏期:15~20分 冬期:30~40分	300ml
G	木工品、工作品、ドア、ガーデンファニチャー等の木部の下塗り	合成樹脂(ビニル)、ニトロセルロース、有機溶剤	夏期:20~30分 冬期:40~60分	300ml
H	ポリプロピレン、ナイロン、ABS、FRP、硬質塩ビ、アクリル	合成樹脂(ビニル)、ニトロセルロース、有機溶剤	夏期:30~60分 冬期:1~2時間	300ml
I	自動車、耐熱部分	合成樹脂(シリコン)、顔料、有機溶剤	夏期:20~30分 冬期:30~50分	300ml
J	鉄、木工品、発砲スチロール、プラスチック、ガラス、コンクリート	合成樹脂(アクリル)、顔料(クリヤーには含まず)、有機溶剤	夏期:40~50分 冬期:1~2時間	100ml
K	屋内装飾品の木部、鉄部、ガラス、プラスチック(硬質塩ビ、アクリル)	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏期:20~30分 冬期:40~60分	300ml
L	靴、靴、ベルト、皮細工(本皮革、合成皮革用)	合成樹脂(ウレタン)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤、DME(可燃性)	15~20分 (温度20℃、湿度65%)	300ml
M	鉄部、木部、プラスチック(ポリエチレン)	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、水、有機溶剤、DME(可燃性)	夏期:20~30分 冬期:40~60分	100ml
N	鉄部、木部、コンクリート、ガラス、スレート、プラスチック(アクリル、ABS)	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、DME、LPG(可燃性)	30~40分 (温度20℃、湿度65%)	120ml
O	鉄部、木部、コンクリート等の建設・建築作業等におけるマーキング	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤、DME(可燃性)	30~40分 (温度20℃、湿度65%)	300ml
P	家具、電化製品、機械器具、土木工事等のマーキング	ニトロセルロース、合成樹脂(アルキド)、顔料、有機溶剤	夏期:30分 冬期:60分	300ml
Q	自転車、家具、電化製品、玩具、機械器具	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏期:20分 冬期:40分	300ml
R	アルミ建材(サッシ、ドア、バルコニーテラス、手すり等)、金属	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏期:15分 冬期:30分	300ml
S	鉄、木、ガラス、コンクリート、プラスチック	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、染料、有機溶剤、DME、LPG	夏期:40~50分 冬期:1~2時間	300ml
T	プラスチックモデル、模型、工作、硬質プラスチック、木、金属	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤、染料、DME、LPG		100ml
U	金属、コンクリート、木、プラスチック(ABS、アクリル、FRP)	合成樹脂(アクリル)、顔料、ガラスビーズ、有機溶剤、DME、LPG		100ml

*1:ジメチルエーテル、*2:液体プロパンガス
※上記の内容は、製品に記載されている内容を抜粋したものである。

合成樹脂系(シリコン)、合成樹脂系(ウレタン)、ニトロセルロース系の6種に分類し、発生したVOCの組成について以下に示す。(表-3参照)

a) 水溶性合成樹脂系(アクリル)

水溶性合成樹脂系(アクリル)に分類されるのは、塗料A、M、Oである。塗料AとMは、ノナンの発生濃度が高く、m、p-キシレンの発生濃度が低かった。塗料Oは、エチルベンゼン、m、p-キシレン、酢酸ブチルの発生濃度が高く、ノナンの発生濃度が低かった。塗料AとMは、塗料Oと比較すると、TVOC濃度は低い。また、成分表示によると、AとMには水が含まれているが、塗料Oには、水が含まれていない。

b) 合成樹脂系(アクリル)

合成樹脂系(アクリル)に分類されるのは、塗料B、E、F、J、K、L、N、Q、R、S、T、Uであり、塗料B、E、G、H、K、N、Q、R、Uでは、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンの発生濃度が高く、ノナンの発生濃度が低かった。塗料E、J、Sは、トリクロロエチレンの発生濃度が高く、その他のVOC発生濃度は全体的に低かった。塗料Tは、目立った発生は見られずVOC発生濃度は比較的lowかった。

c) 合成樹脂系(ビニル)

合成樹脂系(ビニル)に分類されるのは、塗料G、Hであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンの発生濃度が高く、その他の発生濃度は全体的に低かった。

d) 合成樹脂系(シリコン)

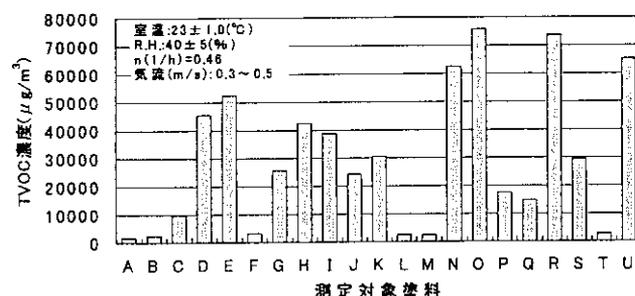


図-2 各測定対象塗料によるチェンバー内のTVOC濃度

合成樹脂系(シリコン)に分類されるのは、塗料Iであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンの発生濃度が高く、その他の発生濃度は全体的に低かった。

e) 合成樹脂系(ウレタン樹脂)

合成樹脂系(ウレタン樹脂)に分類されるのは、塗料Dであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレン、メチルイソブチルケトンの発生濃度が高く、その他の発生濃度は目立った発生は見られず全体的に低かった。

f) ニトロセルロース系

ニトロセルロース系に分類されるのは、塗料C、Pであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンの発生濃度が高く、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンの発生濃

表-3 スプレー式塗料から発生するVOCとチェンバー内濃度

分類	VOC	塗料																					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	
脂肪族炭化水素	ヘキサン																						
	トオクタン																1.50						
	ヘプタン																						
	オクタン	2.98																					
	ノナン	1152	126			7.05	6.45																
	n-デカン	14.6	7.01	26.1																			
	ウンデカン				8.03																		
	ドデカン	5.88	1.80	2.06																			
	トリデカン				17.6																		
	テトラデカン					1.21																	
ペンタデカン						2.40																	
ヘキサデカン							4.94																
小計	1176	135	71.2	7.05	15.0	168	4624	351	256	1829	196	17.4	2102	7803	2022	84.1	129	1607	2492	363	2425		
芳香族炭化水素	ベンゼン	221	22.1	21.5	5.33	4.90	25.2	2063	22.2	22.9	9.07	23.3	25.4	117	18.1	25.4	22.3	19.3	30.8	24.8	20.1	20.1	
	トルエン		26.5	1842	46.4		23.8	21.9	35.1	398		8599	114	32.1	79.6	73.6	3843	20.9	12452	68.8	41.2	172	
	エチルベンゼン	110	721	985	14405	47.4	1194	8095	18624	15451	85.3	10767	40.7	22.2	13655	22538	1029	4624	3485	203	11.7	19959	
	m,p-キシレン	121	477	1463	9037	38.2	951	5389	14810	16414	61.7	7990	44.4	18.4	19467	18996	1309	4619	2065	156	7.81	20687	
	o-キシレン		171	1562	5941	32.3	507	1455	4028	5711	38.4	2132			9945	6849	1402	1859	469			6359	
	1,3,5-TMB ^{*1}	12.1	8.12		15.7	2.51	15.2	15.1	225	2.54					619	50.3	16.3	23.2	729			66.9	540
	1,2,4-TMB	7.84		61.6	14.1	3.60		4.66	686	6.11	1.09	80.7	4.64		1842	3.07	62.9	80.6	4.30	1.87	2.70	1581	
	1,2,3-TMB					34.9				34.9	8.73	19.0	0.955				36.8		7.39	0.865		29.1	38.7
	小計	472	1425	5935	29464	164	2716	17043	38465	38015	215	29616	230	189	45662	48535	7691	11247	19236	483	150	49356	
	ハロゲン	ジクロロメタン																					
TriCEL ^{*2}					35.0	33251					21221								57.5	193	26190	25.4	
TetCEL ^{*3}					12.3									1104		36.3			15.5		23.5	102	
p-DiCB ^{*4}		15.9				92.4			184	14.9	9.86	12.4			38.0	105	103		2.62	52.7	13.2	8.31	107
小計	15.9	0	0	47.3	33343	0	0	184	14.9	21231	12.4	1104	38.0	142	103	15.5	60.1	269	26203	8.31	234		
テル	α-ピネン				14.8			15.4	3.93	252	42.7				1020	4.66	4.39	19.4	5.98			173	
	小計	0	0	0	14.8	0	15.4	3.93	252	42.7	0	18.8	0	0	1020	4.66	4.39	19.4	5.98	0	0	173	
エステル	酢酸ビニル																						
	酢酸エチル													22.0		8.92	335					29.1	
	酢酸ブチル		737	445				11.2	1523	8.19		7.48	308	63.3	7.22	20419	183	28.1	35851	9.29	562	14.5	
小計	0	737	445	0	0	0	11.2	1523	8.19	0	7.48	308	85.3	7.22	20428	518	28.1	35851	9.29	591	14.5		
ケトン	アセトン			182	1146	5969	39.7	3697	29.8	28.5	897	35.8	3.52	3.48			81.6			30.3	69.8	6.58	
	MEK ^{*5}			80.6	948	12508	3.79				7.05	3.67								1495	5.37	96.6	
	MIBK ^{*6}		104	1029	13691	31.0		18.8			51.1		8.40					1093	6.57	8.16			
小計	0	104	1292	15785	18508	43.5	3716	29.8	30.2	956	39.5	11.9	3.48	25.7	0	1174	6.57	1534	75.2	103	22.5		
アルコール	エタノール					6.47	17.0	21.3	4.16		4.18												
	ブタノール	2.08	4.13											10.0			29.5	534		12613	16.8	10.2	
	小計	2.08	4.13	0	0	6.47	17.0	21.3	4.16	0	4.18	0	0	10.0	0	29.5	534	0	12613	16.8	10.2	0	
同定物質合計	1665	2406	7743	45318	52037	2959	25420	40809	38367	24234	29890	1671	2428	54660	71122	10021	11491	71115	29280	1226	52224		
未同定物質合計	12.8	38.3	2133	75.9	346	314	147	1541	382	7.70	554	887	44.0	7750	4695	7562	3317	2608	210	1516	13064		
TVOC	1678	2445	9876	45394	52382	3274	25567	42349	38748	24242	30445	2558	2472	62410	75818	17584	14808	73723	29490	2742	65288		

*1:トリメチルベンゼン、*2:トリクロロエチレン、*3:テトラクロロエチレン、*4:p-ジクロロベンゼン、*5:メチルエチルケトン、*6:メチルイソブチルケトン
 ※発生濃度は、塗布後8(h)の平均濃度である。チェンバー内の環境条件は(温度(°C):23±1、相対湿度(%):50±0、気流(m/s):0.3~0.5)

度は低かった。

3) スプレー式塗料から発生するVOCにおける濃度の経時変化

アルミ板に塗料Rを塗布した試験片を環境チェンバーに挿入し、VOC濃度の経時変化を測定したところ、発生量の減衰特性の実態が明らかになった。また、総発生量を他の報告値としたところ、建築用塗料ハケ塗りの部材モデル試験体を用いた測定した本橋ら²⁾の結果に比べ、低い値を示した。この要因として、本橋らの試験体系地がアルミ板よりも塗料の浸透しやすい石膏ボードであることがあげられる。

本橋らの実験とは、測定方法や試験片の条件が異なるため、直接的には比較できないが、上塗り塗料に比べてスプレー式塗料のほうが発生量の減衰性が大きいことがうかがえる。

4. 今後の課題

今後の課題としては、1)塗料からの発生を求める測定条件や試験体条件を明らかにし、2)室内空気汚染を前提とした試験評価法の確立が挙げられる。

5. 謝辞

本実験を遂行するにあたり、協力を頂いた高田淳二氏(当時日本大学卒論生)に謝意を表す。

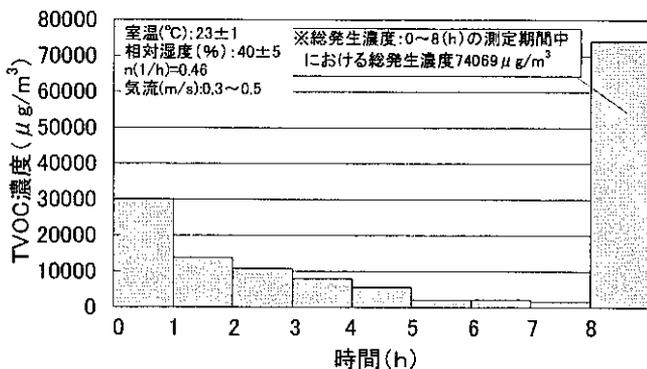


図-3 測定対象塗料(R)から発生するVOCの経時変化 (TVOC値)

6. 引用文献

- 野崎淳夫他：我が国における室内化学物質汚染低減化対策の現状について、空気調和・衛生工学会学術講演論文集、pp645~648、1998年
- 本橋健司他：室内空気対策研究室、汚染メカニズム分科会、pp.7~9、2001年

第4章 塗料、接着剤からの化学物質の発生

2.4.1 塗料(スプレー式)

野崎淳夫 (東北文化学園大学)

2.4.1.1 はじめに

1) 研究の背景及び目的

1970年代後半から建築分野では、環境、資源問題への具体的な取り組みとして住宅の高気密、高断熱化が進められてきた。高気密、高断熱化により、エネルギー性能が向上した住宅では、建物自体の換気量の低下に伴い室内に放散された化学物質が滞留しやすい構造となった。

このため、居住者が高濃度の化学物質に被曝することになり、不快感、頭痛、吐き気などの症状を発症する結果となった。また、室内化学物質汚染問題に取り組む産学官の組織においては、様々な視点からの解決を迫られることとなった。

室内化学物質汚染の主たる原因は、ホルムアルデヒドや常温で揮発する有機化合物(揮発性有機化合物:VOC, Volatile Organic Compounds)群であるが、VOCは合板や壁紙などの建材や施工時の接着剤、塗料、カーテンやカーペットなどの家具調度品、開放型の暖房機具、消臭剤、芳香剤、タバコ煙などから日常的に発生している。

建材からのVOC発生量及び発生特性は、種々の研究により解明されてきている。しかし、建材以外に室内化学物質汚染の原因として考えられる生活日用品についての報告はまだあまりなされていない現状にある。

そこで、生活用品の中でも室内化学物質汚染に影響が大きいと思われる塗料に着目した。特に、ホビー用品として使用される塗料についての化学的研究は見当たらない。本研究では、量販店等で購入できる一般的な塗料(スプレー式塗料)について実験室実験を行い、VOC発生量及び発生量の経時変化を求めるものである。

2) 在来の研究

本橋¹⁾らは、水性塗料塗りの内壁を模したモデル試験体を作製し、化学物質の放散挙動をラージチェンバー(54 m³)を用いて3、6、13、17日後の濃度を測定している。測定時の環境条件は、温度(25℃)、相対湿度(50%)、換気回数(0.5回/h)である。TVOC濃度は経時的に減少する傾向が見られ、13日経過後の濃度が2700 μg/m³、17日経過後で2100 μg/m³であったとしている。この値は塗料をアルミ板に塗布した研究例と比較して大きく、その理由として、石膏ボードに塗布した実験であること等をあげている。

2.4.1.2 実験概要

1) 室内化学物質の捕集・分析法

a) 測定対象物質

各種の研究により、MCS、SBSの原因物質として、その関与が明らかにされているVOCを対象物質とした。

VOCに関する詳細な定義は、まだ確立していない現状にあるが、

沸点が50~100℃以上、240~260℃以下の有機化合物とされている。VOCの総量は、総揮発性有機化合物(TVOC: Total Volatile Organic Compounds)と呼ばれ、Seiferlらによる推奨値(300 μg/m³)も提案されている。さらに、VOCは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、テルペン、エステル、ケトン、アルコール、アルデヒド等に大別されている。

本研究では、一般の室内における検出頻度等から、表-2.4.1.1に示すVOCを測定対象とした。

b) 捕集・分析機器

本測定においては、次の計測機器により測定を行った。

VOC: 固体吸着-ガスクロマトグラフ(GC)法

i) サンプルング装置

- ・ポンプ(柴田機械工業社製、MP-2N型)
- ・乾式ガスメータ(シナガワ社製、DC-1A型)
- ・活性炭チューブ(柴田機械工業社製、上流側充填量:400(mg)、下流側充填量:200(mg)、粒径:20~40(メッシュ)、(図2.4.1.1参照))

表-2.4.1.1 測定対象のVOC

分類	VOC	化学式	分子量	沸点	比重
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.18	68.74	0.6594
	n-ヘプタン	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100.2	98.43	0.6837
	n-オクタン	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114.23	125.6	0.7026
	n-ノナン	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	128.26	150.7	0.722
	n-デカン	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	142.28	174	0.7298
	n-ウンデカン	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	156.31	195.6	0.7402
	n-ドデカン	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	170.34	213	0.749
	n-トリデカン	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	184.37	225.5	0.755
	n-テトラデカン	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	198.4	253.5	0.7653
	n-ペンタデカン	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	212.42	270.5	0.776
	n-ヘキサデカン	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	226.45	286.5	0.7734
2,2,4-トリメチルペンタン	(CH ₃) ₂ CC(CH ₃)CH ₂ CH ₃	114.23	-	-	
芳香族炭化水素	ベンゼン	C ₆ H ₆	78.11	80.1	0.879
	トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	92.13	110.7	0.866
	エチルベンゼン	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106.16	136.2	0.867
	m-キシレン	1,3-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.16	138.8	0.8684
	p-キシレン	1,4-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.16	138.5	0.8611
	o-キシレン	1,2-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.16	144	0.88
	1,3,5-トリメチルベンゼン	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.19	164.6	0.863
	1,2,4-トリメチルベンゼン	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.19	236	0.957
	1,2,3-トリメチルベンゼン	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.19	176	0.8944
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	120.19	196	0.838	
ハロゲン	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	84.93	40.1	1.335
	トリクロロエチレン	CHCl:CCl ₂	131.38	86.7	1.456
	テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄ :CCl ₂	165.82	121	1.625
	p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	146.99	173.7	1.458
テルペン	2-ピネン	C ₁₀ H ₁₆	136.23	160	0.862
	リモネン	C ₁₀ H ₁₆	136.24	176.4	0.8422
エステル	酢酸ビニル	CH ₂ COOCH:CH ₂	85.1	73	0.9345
	酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.1	77	0.8945
	酢酸ブチル	CH ₃ COOC ₄ H ₉	116.16	126.3	0.8826
ケトン	アセトン	CH ₃ COCH ₃	58.08	56.2	0.792
	メチルエチルケトン	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	72.11	79.6	0.805
	メチルイソブチルケトン	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	100.16	115.8	0.8042
アルコール	エタノール	C ₂ H ₅ OH	46.07	78.3	0.816
	ブタノール	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	74.12	117.7	0.8109
アルデヒド	1-ノナナール	C ₉ H ₁₇ CHO	146.24	-	0.83
	1-デカナール	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	160.29	232.9	0.829

・ガスクロマトグラフ(GLサイエンス社製、GC-353)

GCの分析条件は、表-2.4.1.2に示す通りである。

c) 捕集・分析法

VOCは、活性炭チューブに0.5(l/min)の流量にて8(h)採取し、試料空気とした。捕集されたVOCは二硫化炭素(2(ml))を用いて、3時間かけて抽出後(30分間隔で数回振とう)、GC/FIDに2(μl)導入し、定性・定量分析を行った。

2) 実験チェンバーの概要

東北文化学園大学の人工気象室(空気環境実験室)内にスモールチェンバー(本体:ステンレス製、容積(建材の容積含む):65l)を設置し、チェンバー内の温度、湿度及び、空気清浄度の制御を行った。(図2.4.1.2参照)

また、スモールチェンバー内の一様拡散状態を得る為に、チェンバー内に小型拡散ファンを設置した。この時のチェンバー内の気流は0.3~0.5m/secである。換気量の調節は、給気側と排気側の流量を調整することを行い、換気回数を0.46(1/h)±0.01とした。

3) 試験片の作製方法

試験片は、200(mm)×200(mm)(400(cm²))のアルミ板(写真2.4.1.5)に測定対象塗料を均等に塗布した。図-2.4.1.3と写真-2.4.1.6に試験片の概要を示す。

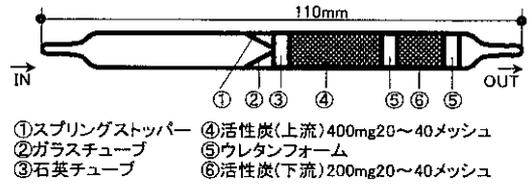


図-2.4.1.1 VOC捕集管

表-2.4.1.2 GCの分析条件

GC	GL Science社製、GC-353
カラム	Si18cb、内径0.53mm×長さ100m、膜厚5.0μm
昇温	40~280℃
流速	18ml/min
スプリット比	2:01
Injection & detection	300℃
検出器	FID

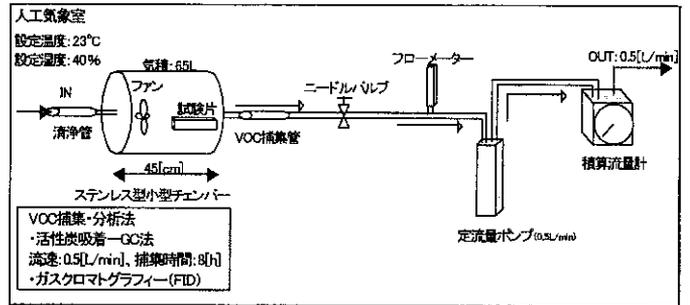


図-2.4.1.2 発生実験の概要図

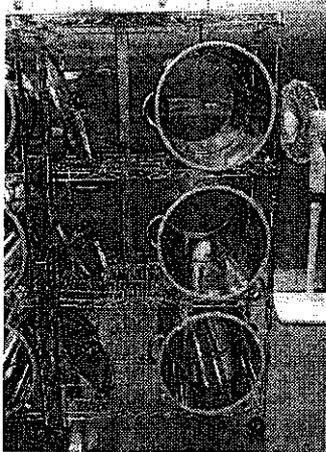


写真-2.4.1.1 小形チェンバー

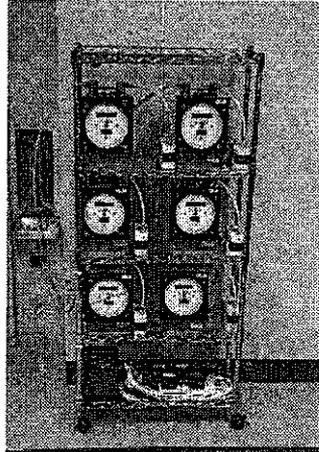


写真-2.4.1.2 捕集装置

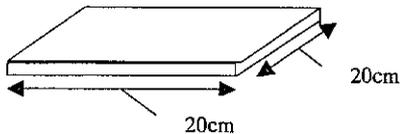


図-2.4.1.3 試験片の概要

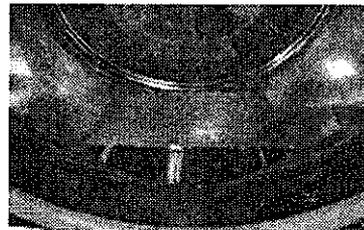


写真-2.4.1.3 試験片

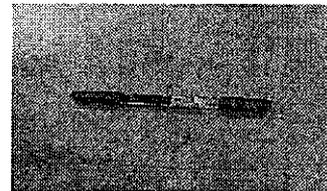


写真-2.4.1.4 VOC捕集管

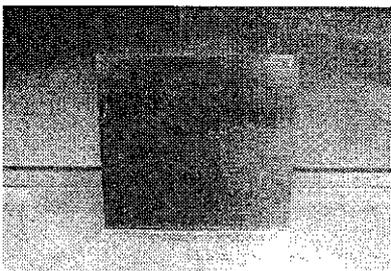


写真-2.4.1.5 アルミ板

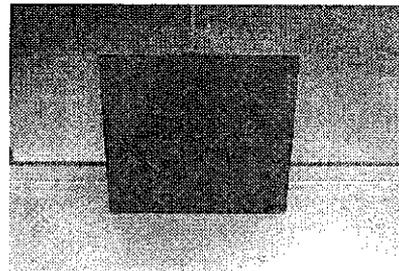


写真-2.4.1.6 作製した試験片

4) 実験手順

東北文化学園大学の人工気象室(屋外条件試験室、屋内条件試験室)内にスモールチェンバー(本体:ステンレス製、容積(建材の容積含む):65 l)を用いて発生実験を行った。

1) あらかじめ、チェンバー内を薬液により洗浄し、換気を十分行う。薬液による洗浄後、加熱処理を施し、薬液の残留を最小限に抑える。

2) チェンバー内に一定の換気条件を構築する。(Temp:23[℃]、RH:40[%]、換気回数:0.46 (1/h))人工気象室、及びチェンバー内の空気は、拡散ファンを用いて一様拡散させる。

3) 測定対象塗料を塗布したアルミ板をすみやかにチェンバー内に挿入し、測定を行う。

4) チェンバー換気回数

次の(1)と(2)からチェンバーの換気回数を求めた。

$$\text{導入空気量} = 500\text{ml}/\text{min} = 500\text{ml}/\frac{1}{60}\text{h} = 500 \times 60\text{ml}/\text{h} = 30000\text{ml}/\text{h} = 30\text{l}/\text{h} \quad (1)$$

チェンバーの気積: 65l

すなわち、換気回数: $30\text{l}/65\text{lh} = 0.46(1/\text{h})$ が実験時の換気条件となる。

5) 測定対象塗料の仕様

測定対象塗料の仕様を表-2.4.1.3に示す。

2.4.1.3 結果

1) 各塗料のVOC濃度

塗料A~塗料UにおけるTVOC濃度を図-2.4.1.4に示した。塗料A(水性塗料)のTVOC濃度は、塗料N(蛍光塗料)、塗料O(マーキング塗料)、塗料R(アルミ塗料)、塗料U(反射塗料)のTVOC濃度の1/30~1/40倍程度であった。換気回数0.46(1/h)のチェンバー内において、VOC発生が少ないと言われている塗料A(水性塗料)からも発生が確認された。

表-2.4.1.3 測定対象塗料の仕様

対応表	製品名	用途	成分	乾燥時間	容量
A	水性スプレー	木製、鉄部、スレート、プラスチック、ガラス、発砲スチロール、エンクリート	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、水、有機溶剤、DME(可燃性)	夏20~30分 冬40~60分	300ml
B	メタルスプレー	電気器具、家具、自転車	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤	夏20~30分 冬40~60分	300ml
C	ラッカースプレー	電気器具、家具、自転車、鉄部、木部	ニトロセルロース、合成樹脂、顔料、有機溶剤	夏20~30分 冬40~60分	420ml
D	皮革用塗装スプレー	本皮製品及び合成皮製品、くつ、カバン	合成樹脂(アクリル、樹脂)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤	夏10~20分 冬30~60分	180ml
E	マーキングスプレー	鉄部、木部、エンクリート	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、顔料	夏10~30分 冬30~60分	300ml
F	メタルプライマー	アルミニウム、ステンレス、クロムメッキ、ブリキ、銅、真鍮	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、ニトロセルロース	夏15~20分 冬30~40分	300ml
G	木部用プライマー	木製品、工作品、ガーデンファニチャー	合成樹脂(ビニル)、ニトロセルロース、有機溶剤	夏20~30分 冬40~60分	300ml
H	プラスチック用プライマー	ポリプロピレン、ナイロン、ABS、FRP、硬質塩ビ、アクリル	合成樹脂(ビニル)、ニトロセルロース、有機溶剤	夏30~40分 冬10~25時間	300ml
I	耐熱塗料	自動車	合成樹脂(シリコン)、顔料、有機溶剤	夏20~30分 冬30~60分	300ml
J	CREATIVE COLOR	鉄、木製品、プラスチック、ガラス、エンクリート	合成樹脂(アクリル)、顔料(クマールコは含まず)、有機溶剤	夏40~50分 冬1~2時間	100ml
K	メッキスプレー	屋内装飾品の木部、鉄部、ガラス	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏20~30分 冬40~60分	300ml
L	皮革スプレー	靴、バッグ、ベルト、皮紐	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤	温度 20℃ 湿度 65%	300ml
M	どこでもスプレー	鉄部、木部、プラスチック	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、水、有機溶剤、DME(可燃性)	夏20~30分 冬40~60分	100ml
N	蛍光スプレー	鉄部、木部、エンクリート、ガラス、スレート、プラスチック	合成樹脂(アクリル)、有機溶剤、DME、LPG(可燃性)	温度 20℃ 湿度 65%	120ml
O	細吹きマーキングスプレー	鉄部、木部、エンクリート	水溶性合成樹脂(アクリル)、顔料、水、有機溶剤、DME(可燃性)	温度 20℃ 湿度 65%	300ml
P	スプレーラッカー	家具、電化製品	ニトロセルロース、合成樹脂、顔料、有機溶剤	夏 30分 冬 60分	300ml
Q	スプレーラッカーアクリル	玩具、機械器具、自転車、電化製品	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏 20分 冬 40分	300ml
R	アルミカラススプレー	アルミ建材、金属用	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏 15分 冬 30分	300ml
S	ニュースプレー	鉄、木、ガラス、エンクリート、プラスチック	合成樹脂(アクリル)、顔料、有機溶剤	夏40~50分 冬1~2時間	300ml
T	TAMEYA COLOR	プラスチックモデル、模型、工作、硬質プラスチック、木、金属	合成樹脂(アクリル)、ニトロセルロース、顔料、有機溶剤、染料、DME、LPG		100ml
U	反射塗料	エンクリート、プラスチック	合成樹脂(アクリル)、顔料、ガラスビーズ、有機溶剤、DME、LPG		100ml

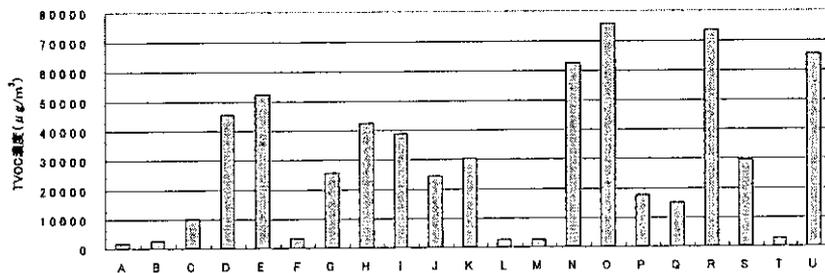
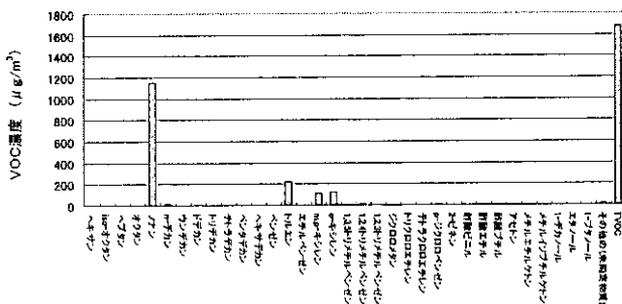


図-2.4.1.4 各塗料のTVOC濃度



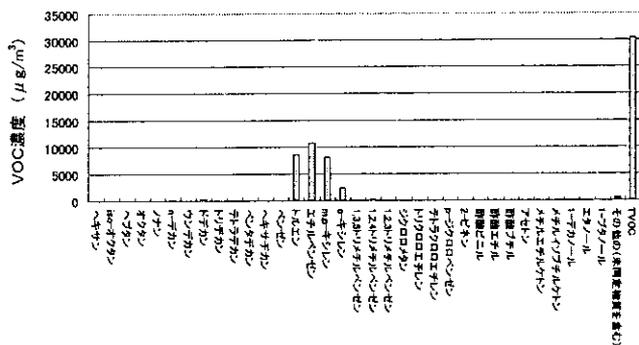


図-2.4.1.15 塗料KからのVOC濃度 (μg / m³)

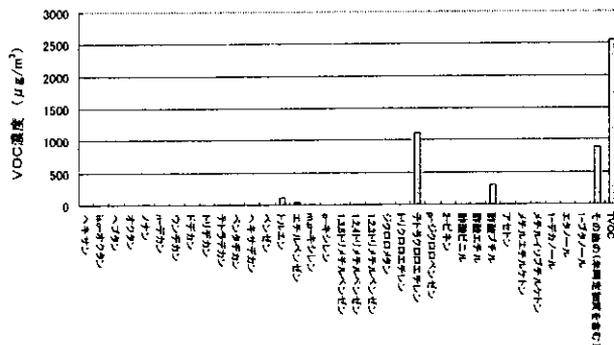


図-2.4.1.16 塗料LからのVOC濃度 (μg / m³)

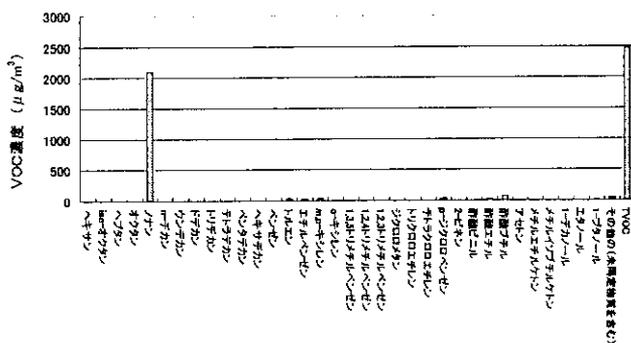


図-2.4.1.17 塗料MからのVOC濃度 (μg / m³)

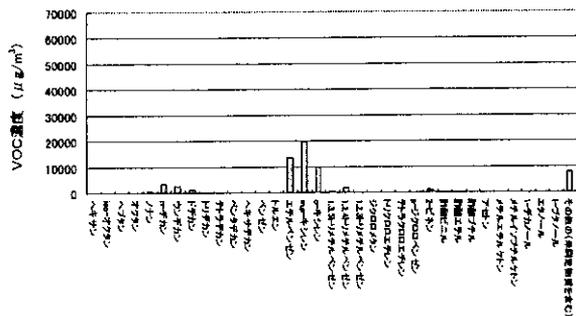


図-2.4.1.18 塗料NからのVOC濃度 (μg / m³)

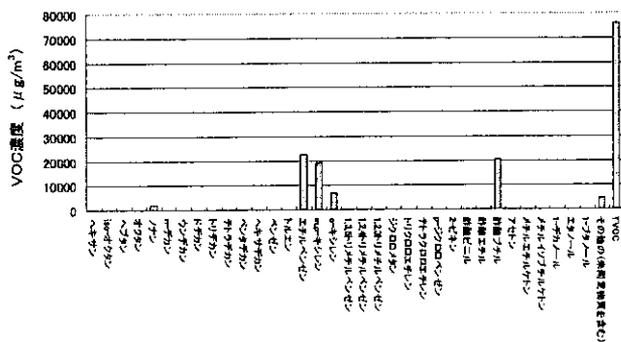


図-2.4.1.19 塗料OからのVOC濃度 (μg / m³)

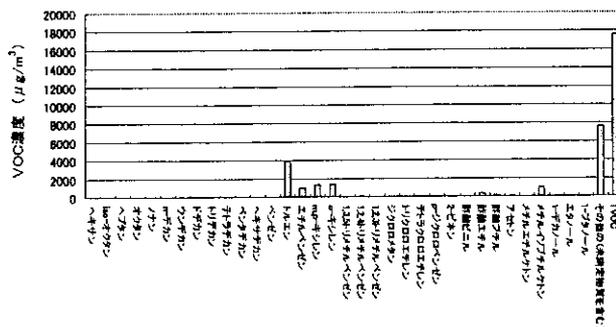


図-2.4.1.20 塗料PからのVOC濃度 (μg / m³)

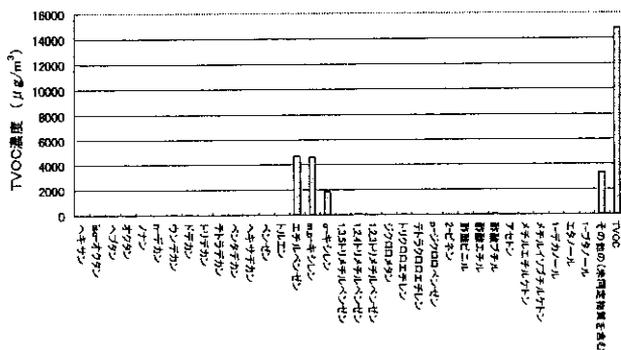


図-2.4.1.21 塗料QからのVOC濃度 (μg / m³)

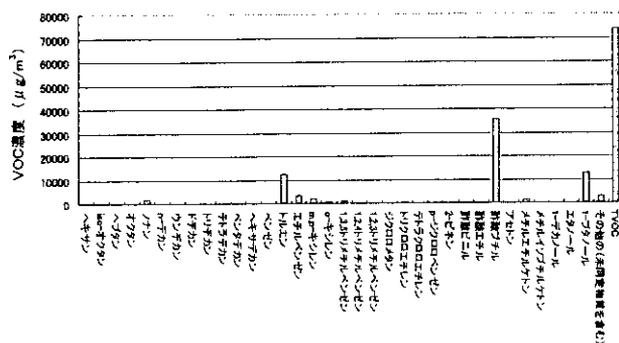


図-2.4.1.22 塗料RからのVOC濃度 (μg / m³)

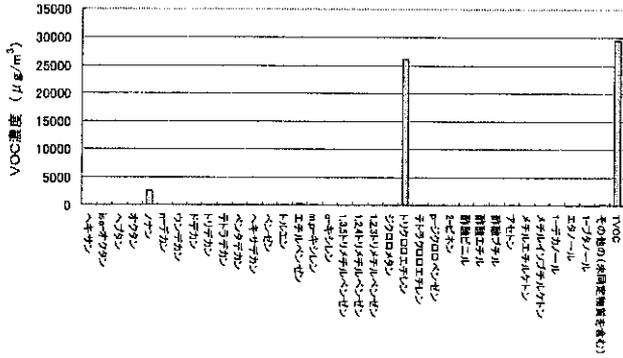


図-2.4.1.23 塗料SからのVOC濃度 (μg/m³)

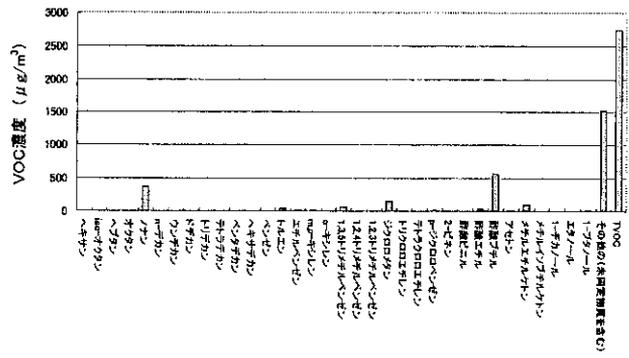


図-2.4.1.24 塗料TからのVOC濃度 (μg/m³)

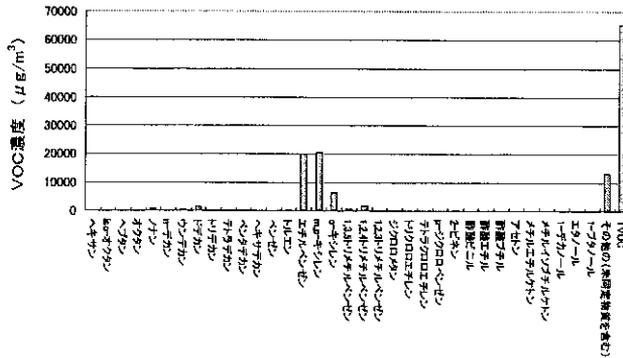


図-2.4.1.25 塗料UからのVOC濃度 (μg/m³)

表-2.4.1.4 測定濃度順位

成分	製品名	1	2	3	4	5
ヘキサン	測定濃度(μg/m³)					
iso-オクタン	製品名	P				
	測定濃度(μg/m³)	2				
ヘプタン	製品名	G				
	測定濃度(μg/m³)	6				
オクタン	製品名	U	F	N	P	Q
	測定濃度(μg/m³)	27	16	11	9	5
ノナン	製品名	G	S	M	O	J
	測定濃度(μg/m³)	4611	2492	2102	1945	1829
n-デカン	製品名	N	H	K	U	O
	測定濃度(μg/m³)	3311	146	92	53	50
ウンデカン	製品名	N	U	H	I	Q
	測定濃度(μg/m³)	2105	308	197	194	62
ドデカン	製品名	U	N	Q	I	K
	測定濃度(μg/m³)	1361	1334	44	42	25
トリデカン	製品名	P	N	U		
	測定濃度(μg/m³)	20	2	1		
テトラデカン	製品名	P	N	E		
	測定濃度(μg/m³)	16	7	1		
ペンタデカン	製品名	P	E			
	測定濃度(μg/m³)	6	2			
ヘキサデカン	製品名	E	N	Q		
	測定濃度(μg/m³)	5	4	2		
ベンゼン	製品名					
	測定濃度(μg/m³)					
トルエン	製品名	R	K	P		
	測定濃度(μg/m³)	12452	8599	3843		
エチルベンゼン	製品名	O	U	H	I	D
	測定濃度(μg/m³)	22538	19959	18624	15451	14405
m,p-キシレン	製品名	U	N	O	I	H
	測定濃度(μg/m³)	20687	19467	16996	16414	14810
o-キシレン	製品名	N	O	U	D	I
	測定濃度(μg/m³)	9945	6849	6359	5941	5711
1,3,5-トリメチルベンゼン	製品名	R	N	U	H	T
	測定濃度(μg/m³)	729	619	540	225	67
1,2,4-トリメチルベンゼン	製品名	N	U	H	K	Q
	測定濃度(μg/m³)	1842	1581	686	81	81
1,2,3-トリメチルベンゼン	製品名	U	N	H	E	S
	測定濃度(μg/m³)	39	37	35	35	29
ジクロロメタン	製品名					
	測定濃度(μg/m³)					
トリクロロエチレン	製品名	E	S	J	R	Q
	測定濃度(μg/m³)	33251	26190	21221	193	58
テトラクロロエチレン	製品名	L	U	N	R	P
	測定濃度(μg/m³)	1104	102	36	24	16
p-ジクロロベンゼン	製品名	H	U	N	O	E
	測定濃度(μg/m³)	184	107	105	103	92
2-ピネン	製品名	N	H	U	I	Q
	測定濃度(μg/m³)	1020	252	173	43	19
酢酸ビニル	製品名	R				
	測定濃度(μg/m³)	13				
酢酸エチル	製品名	P	T	M	O	
	測定濃度(μg/m³)	335	29	22	9	
酢酸ブチル	製品名	R	O	H	F	T
	測定濃度(μg/m³)	35852	20419	1523	737	562
アセトン	製品名	E	G	J	P	S
	測定濃度(μg/m³)	5969	3697	897	82	70
メチルエチルケトン	製品名	E	R	D	T	J
	測定濃度(μg/m³)	12508	1495	1146	97	7
メチルイソブチルケトン	製品名	P	B	J	E	
	測定濃度(μg/m³)	1093	104	51	31	
1-デカノール	製品名	D	N	U	I	
	測定濃度(μg/m³)	13691	26	22	2	
エタノール	製品名					
	測定濃度(μg/m³)					
1-ブタノール	製品名	R	P	O	G	F
	測定濃度(μg/m³)	12613	534	29	21	17

2) 成分ごとの測定濃度順位

測定塗料の順位付けを行い、結果を表-2.4.1.4に示した。各成分において、高い頻度で高濃度のVOCが測定された塗料は、塗料N(蛍光塗料)、塗料P(ラッカー塗料)、塗料R(アルミ塗料)、塗料U(反射塗料)であった。

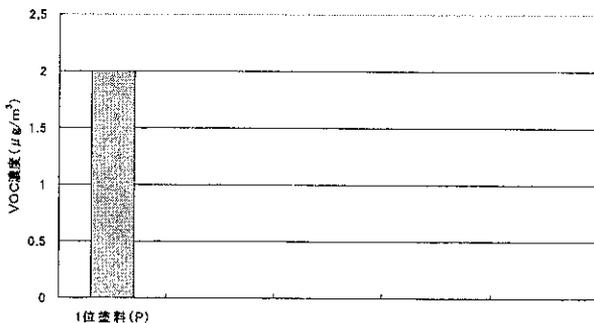


図-2.4.1.26 iso-オクタンにおける測定濃度順位

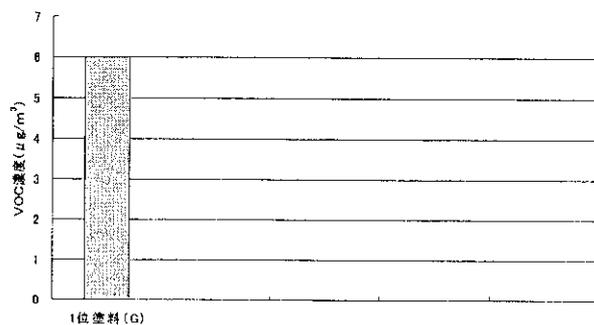


図-2.4.1.27 ヘプタンにおける測定濃度順位

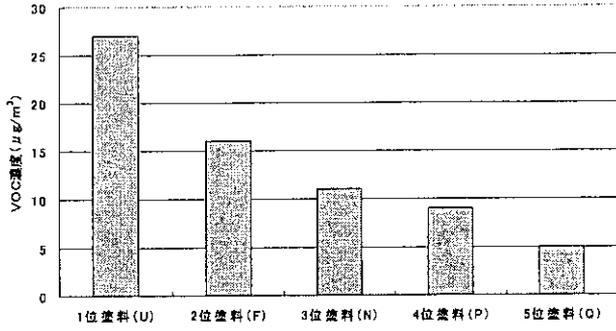


図-2.4.1.28 オクタンにおける測定濃度順位

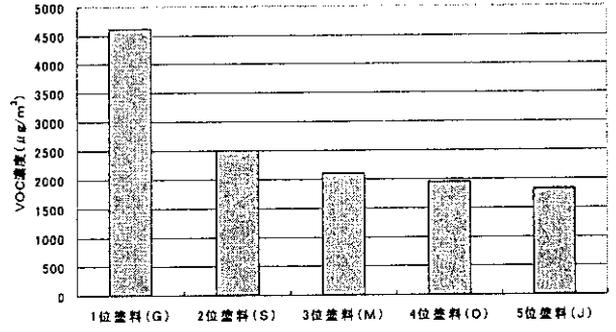


図-2.4.1.29 ノナンにおける測定濃度順位

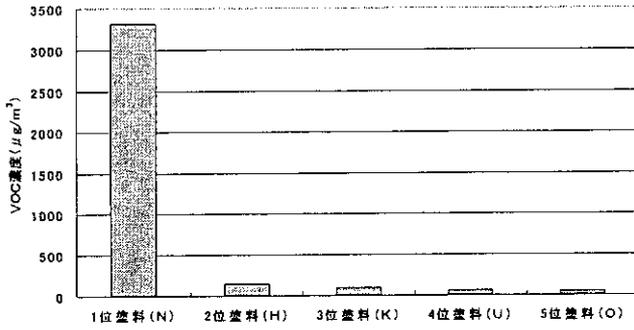


図-2.4.1.30 n-デカンにおける測定濃度順位

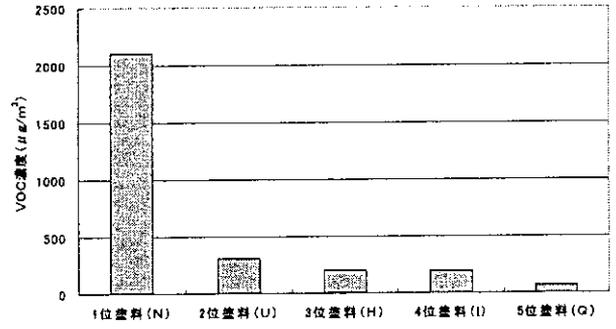


図-2.4.1.31 ウンデカンにおける測定濃度順位

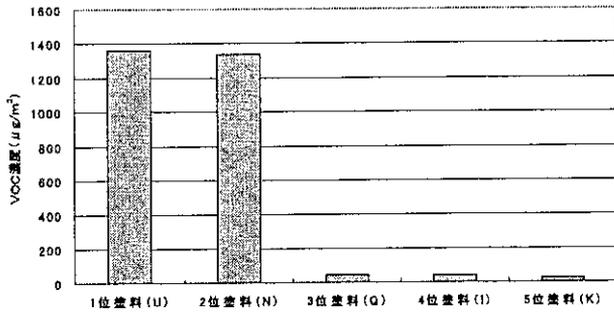


図-2.4.1.32 ドデカンにおける測定濃度順位

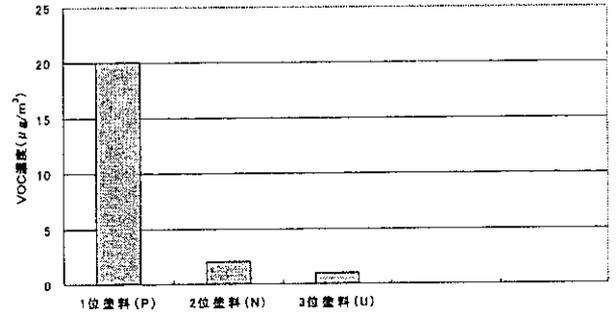


図-2.4.1.33 トリデカンにおける測定濃度順位

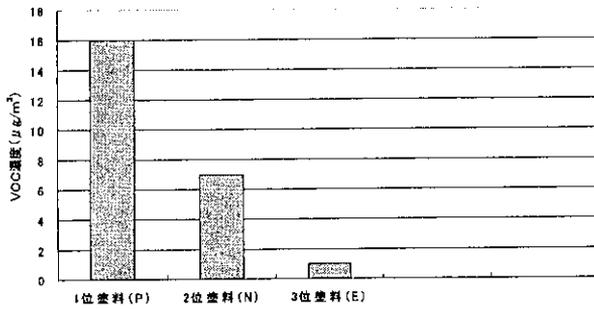


図-2.4.1.34 テトラデカンにおける測定濃度順位

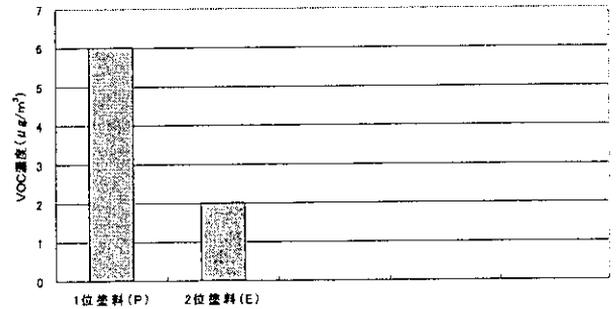


図-2.4.1.35 ペンタデカンにおける測定濃度順位

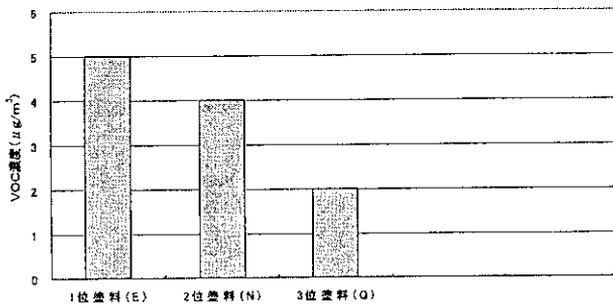


図-2.4.1.36 ヘキサデカンにおける測定濃度順位

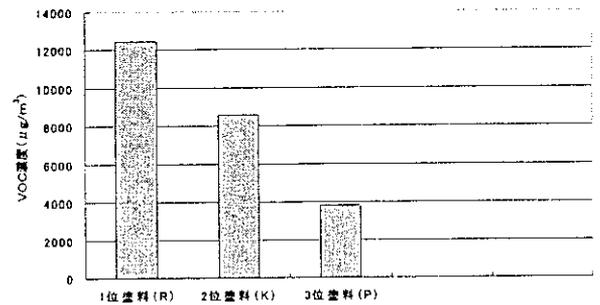


図-2.4.1.37 トルエンにおける測定濃度順位

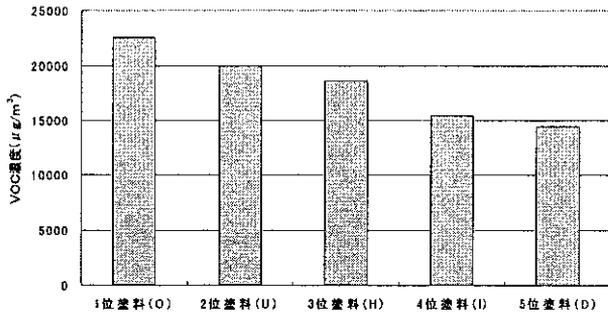


図-2.4.1.38 エチルベンゼンにおける測定濃度順位

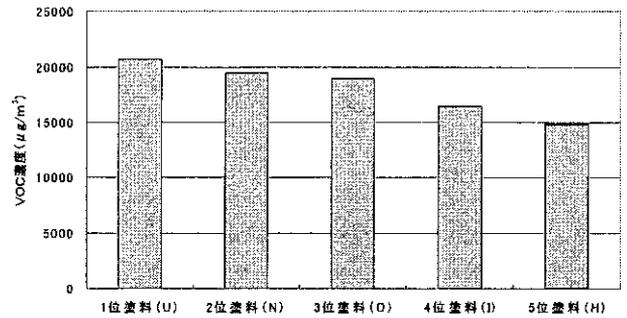


図-2.4.1.39 m, p-キシレンにおける測定濃度順位

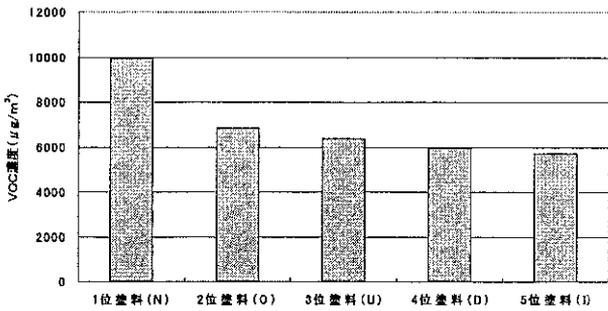


図-2.4.1.40 o-キシレンにおける測定濃度順位

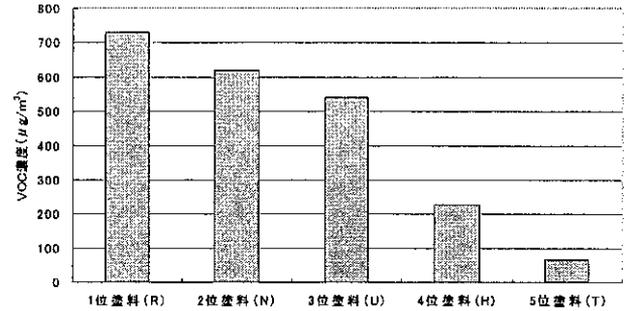


図-2.4.1.41 1,3,5-トリメチルベンゼンにおける測定濃度順位

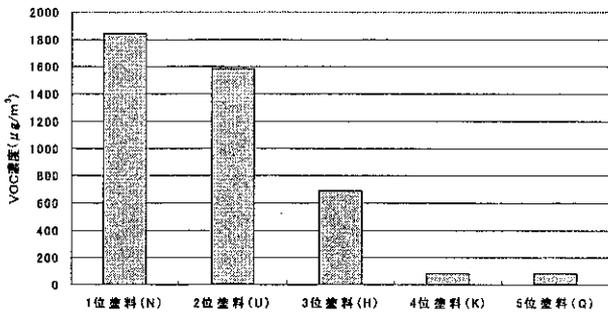


図-2.4.1.42 1,2,4-トリメチルベンゼンにおける測定濃度順位

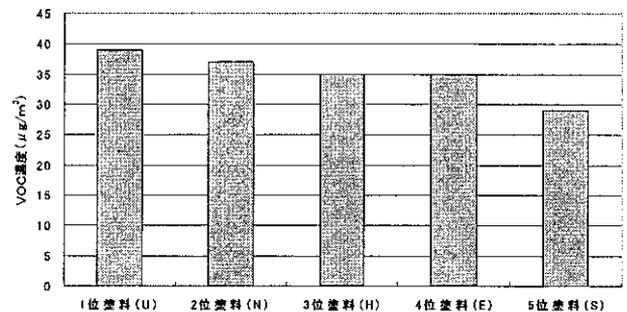


図-2.4.1.43 1,2,3-トリメチルベンゼンにおける測定濃度順位

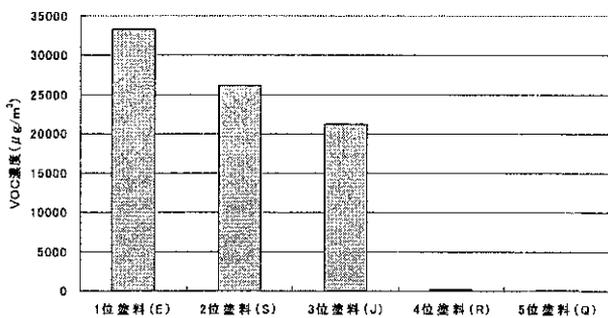


図-2.4.1.44 トリクロロエチレンにおける測定濃度順位

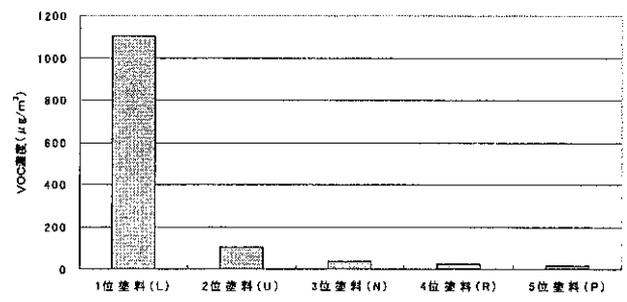


図-2.4.1.45 テトラクロロエチレンにおける測定濃度順位

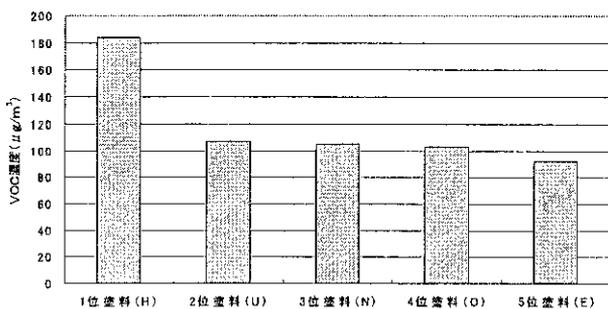


図-2.4.1.46 p-ジクロロベンゼンにおける測定濃度順位

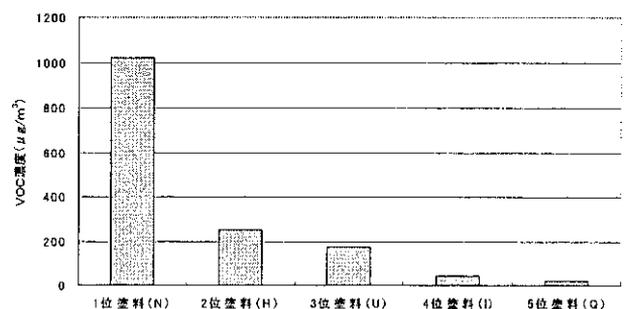


図-2.4.1.47 2-ピレンにおける測定濃度順位

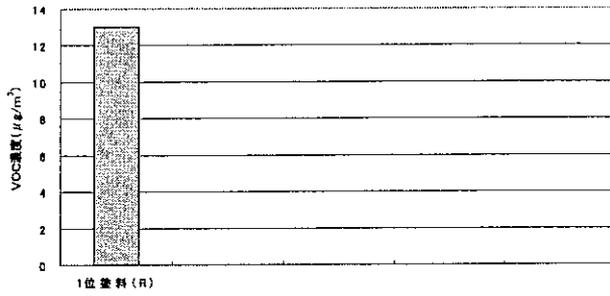


図-2.4.1.48 酢酸ビニルにおける測定濃度順位

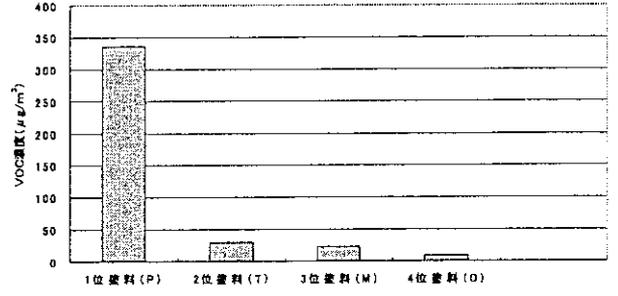


図-2.4.1.49 酢酸エチルにおける測定濃度順位

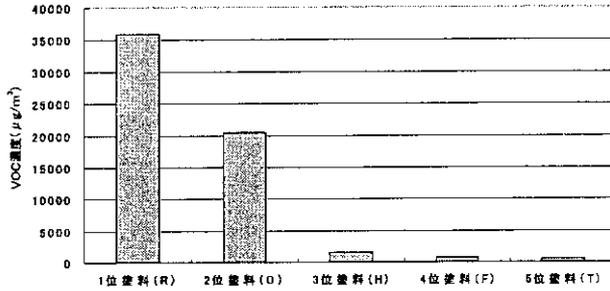


図-2.4.1.50 酢酸ブチルにおける測定濃度順位

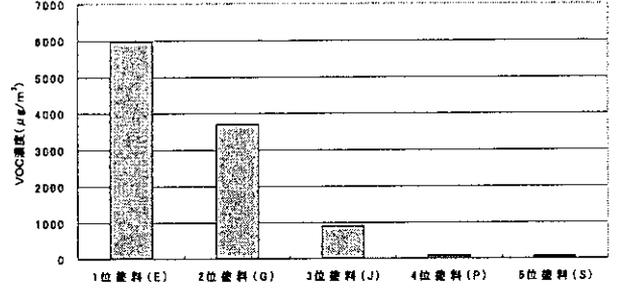


図-2.4.1.51 アセトンにおける測定濃度順位

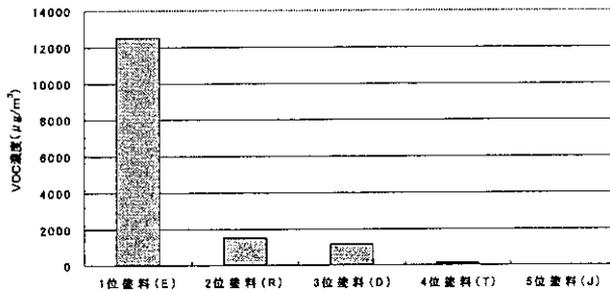


図-2.4.1.52 メチルエチルケトンにおける測定濃度順位

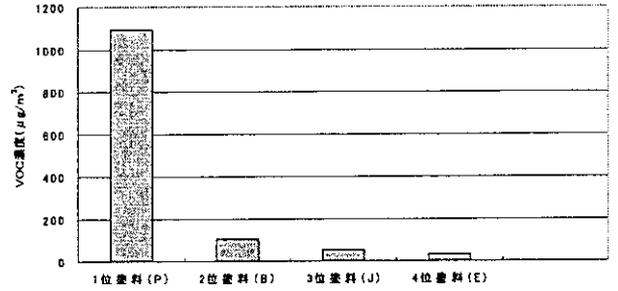


図-2.4.1.53 メチルイソブチルケトンにおける測定濃度順位

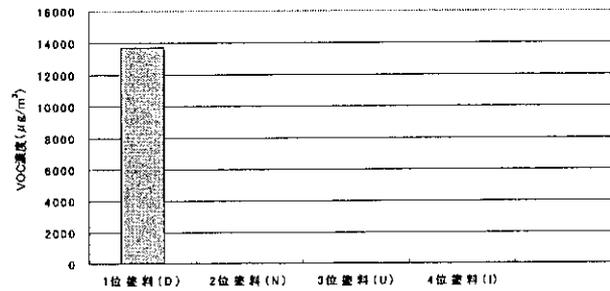


図-2.4.1.54 1-デカノールにおける測定濃度順位

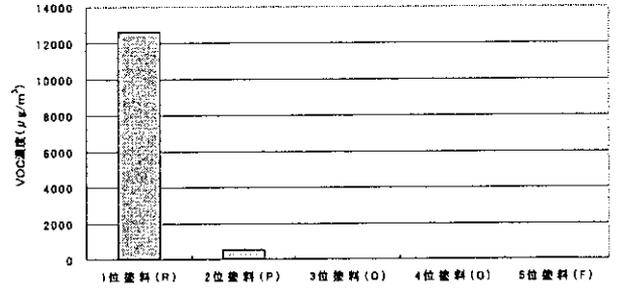


図-2.4.1.55 1-ブタノールにおける測定濃度順位

3) 合成樹脂系(アクリル)におけるVOC濃度の経時変化

合成樹脂系(アクリル)の塗料Rを塗布したアルミ板を実験チェンバーに挿入し、チェンバー内試料空気を1時間毎に捕集した。(図-2.1.56)各時間ごとのVOC濃度を図-2.4.1.57~図-2.4.1.64に示す。塗料を塗布したアルミ板からのVOCの発生は、実験開始から1時間において、測定濃度はピークに達した。また、1~2時間においてのVOC測定濃度は1/2以下になり、その後、徐々に減少した。実験開始1時間において、脂肪族炭化水素のドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンのVOCの発生が確認されたが、塗布後1時間を経た試験片からは、

脂肪族炭化水素のドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンは検出されなかった。

塗料発生実験で8時間捕集したTVOC濃度と1時間毎に捕集したTVOC濃度の統計が等しくなるはずである。8時間捕集したTVOC濃度は、73737 μg/m³であり、1時間毎の測定濃度を統計したものは74069 μg/m³であった。両者の比較を行ったところ、98%の一致が示されている。

4) 各時間ごとのVOC濃度

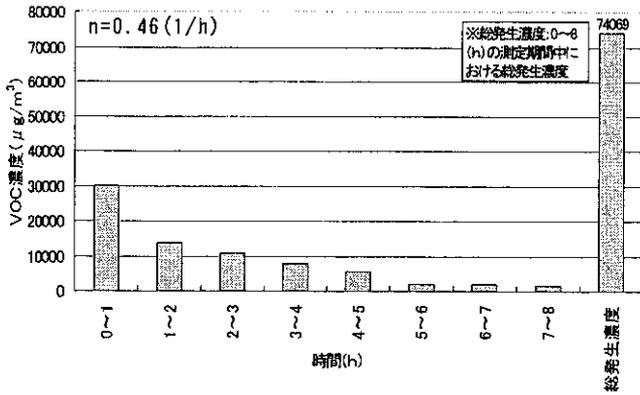


図-2.4.1.56 VOC濃度の経時変化

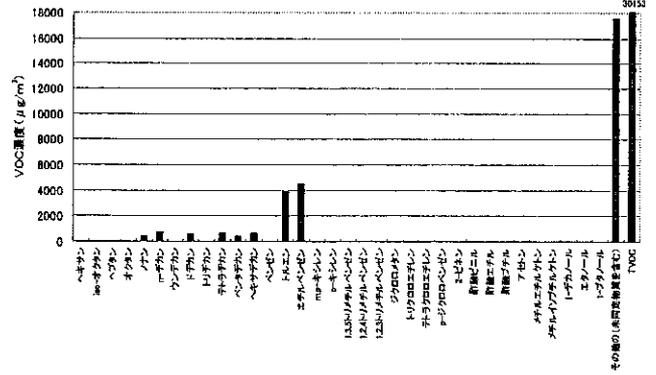


図-2.4.1.57 塗料Rからの0~1(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

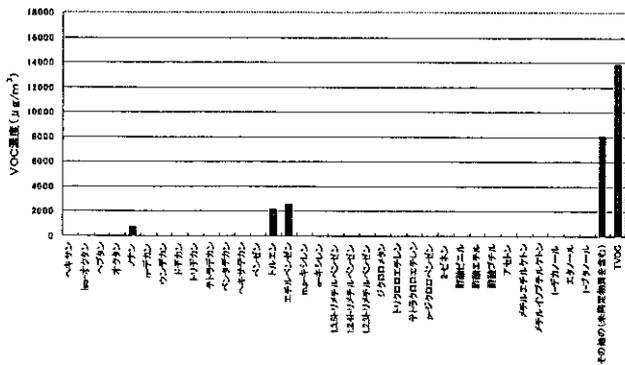


図-2.4.1.58 塗料Rからの発生1~2(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

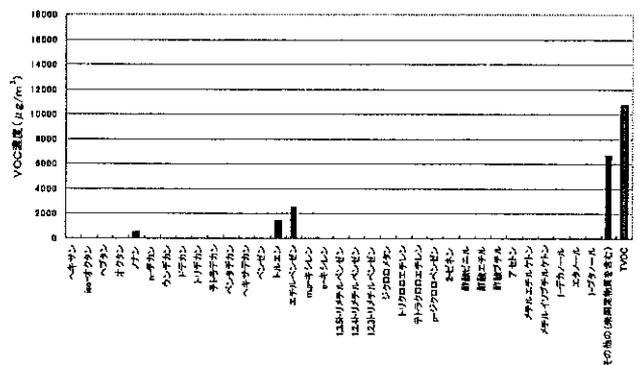


図-2.4.1.59 塗料Rからの発生2~3(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

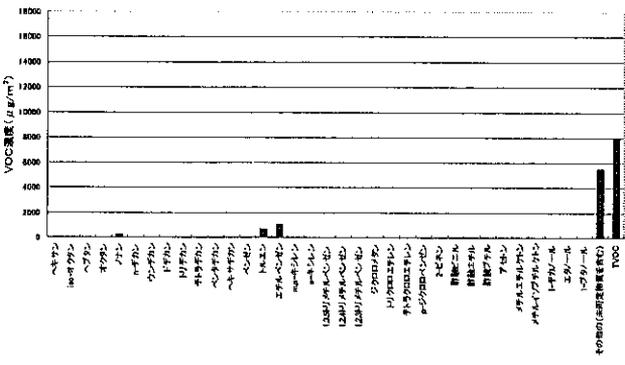


図-2.4.1.60 塗料Rからの発生3~4(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

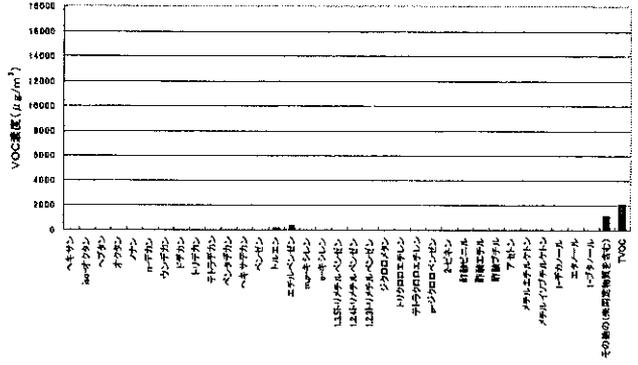


図-2.4.1.61 塗料Rからの発生4~5(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

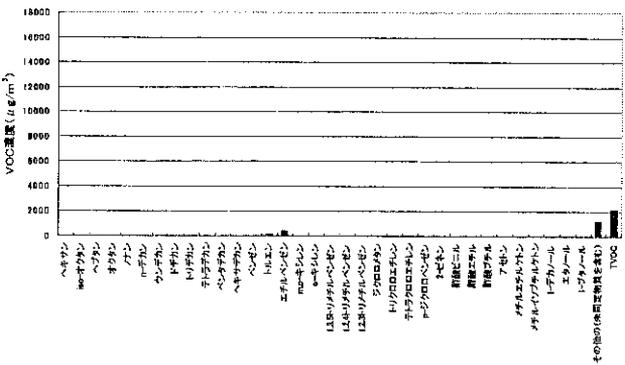


図-2.4.1.62 塗料Rからの発生5~6(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

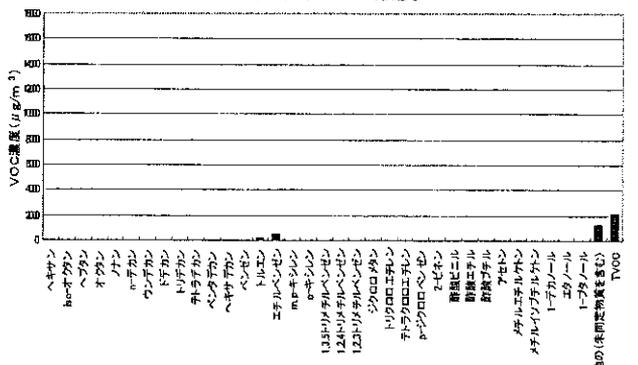


図-2.4.1.63 塗料Rからの発生6~7(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

(5) 各物質ごとの経時変化

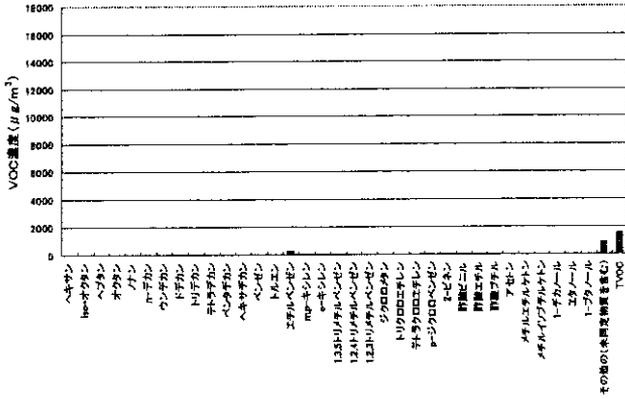


図-2.4.1.64 塗料Rからの発生7~8(h)のチェンバー内におけるVOC濃度

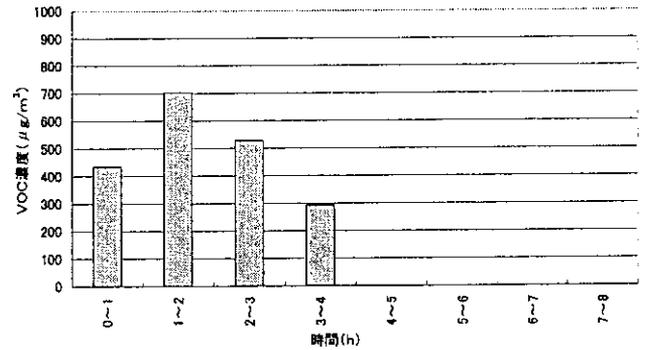


図-2.4.1.65 VOC濃度の経時変化(ノナン)

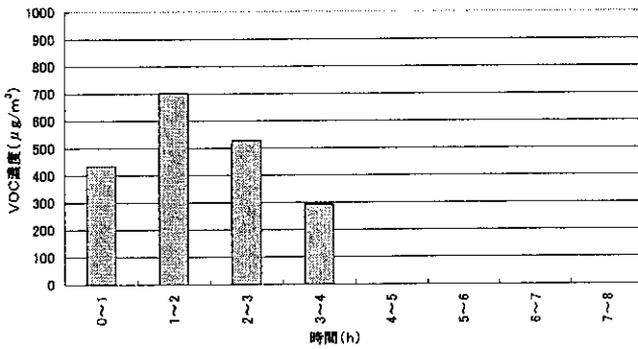


図-2.4.1.66 VOC濃度の経時変化(n-デカン)

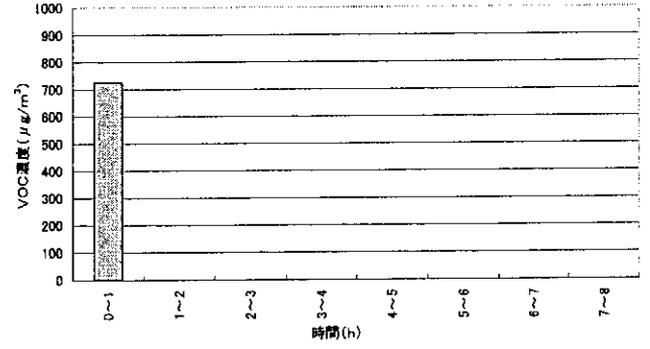


図-2.4.1.67 VOC濃度の経時変化(ドデカン)

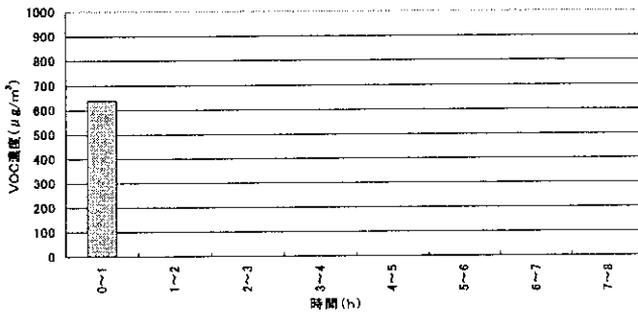


図-2.4.1.68 VOC濃度の経時変化(テトラデカン)

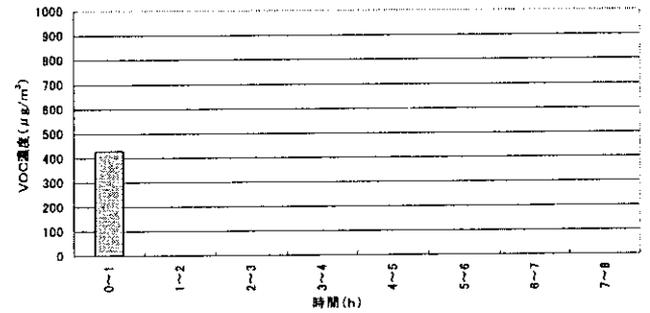


図-2.4.1.69 VOC濃度の経時変化(ペンタデカン)

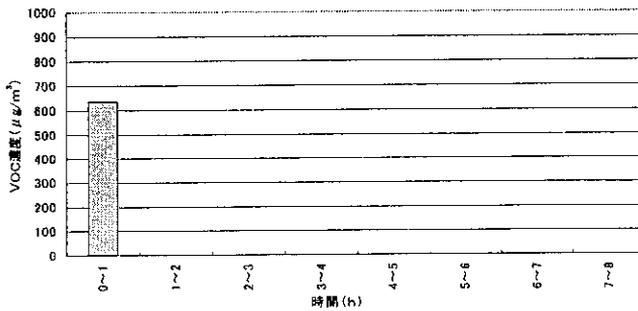


図-2.4.1.70 VOC濃度の経時変化(ヘキサデカン)

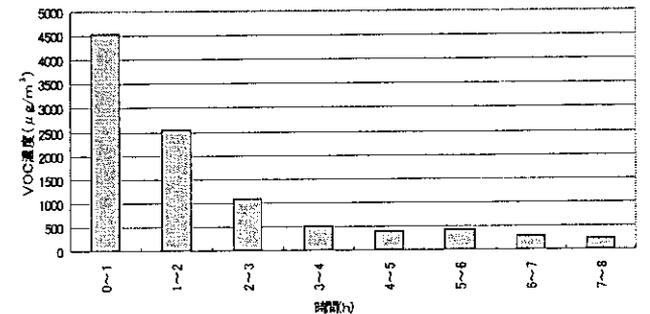


図-2.4.1.71 VOC濃度の経時変化(トルエン)

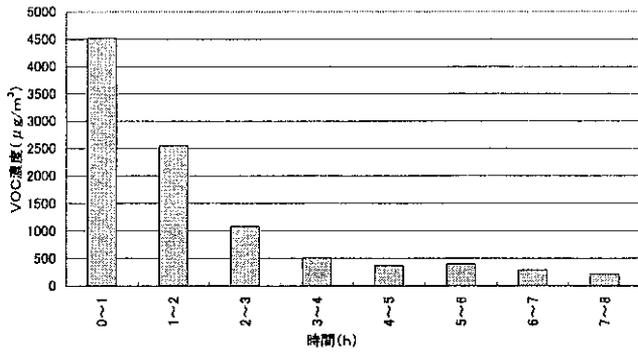


図-2.4.1.72 VOC濃度の経時変化 (エチルベンゼン)

2.4.1.4 考察

1) 各塗料のVOC濃度の測定結果

各種塗料から発生するVOCについての情報を得ることができた。今回実験した塗料からは、アルコール類のエタノール、脂肪族炭化水素のヘキサン、ハロゲン類のジクロロメタンの発生はほとんどみられず、共通して高い濃度が検出されたのは、芳香族炭化水素のエチルベンゼン、m.pキシレン、o-キシレンであった。

2) 各塗料からの発生量

本実験条件をもとに、測定されたチェンバー内のTVOC濃度から汚染物質発生量を求める理論的検討を行い、発生量の算出法を以下のように求めた。

試験片の発生量は次式(1)にて求まる。

$$M = Q(C - C_0) \quad (1)$$

ここで、M: 対象塗料のVOC発生量 (μg/h・m²)

Q: 実験チェンバーの換気量 (m³/h)

C: VOC濃度 (μg/m³)

C₀: 実験チェンバーへ導入した空気のVOC濃度 (μg/m³) とする。

試験片は200 (mm) × 200 (mm) (400 (cm²)) のサイズである。したがって、式(1)から求めた値に25 (式(2)参照)を乗ずることにより、1 m²当りのM (μg/h・m²) (ただし、この発生量は実験開始から8時間におけるチェンバー内の発生量である) が求まる。なお、C₀を測定したところ、ほぼ0であった。

各種塗料における求められた発生量を表-2.1.5に示す。

$$\frac{100 (cm) \times 100 (cm)}{400 (cm^2)} = 25 \quad (2)$$

3) VOC発生量の経時変化

本実験条件をもとに、塗料Rにおける1時間毎の汚染物質発生量を求める理論的検討を行った。試験片の発生量は式(1)を用いて行った。

試験片は200 (mm) × 200 (mm) (400 (cm²)) のサイズである。したがって、式(1)から求めた値に25を乗ずることにより、1 m²当りのM (μg/h・m²) (ただし、この発生量は実験開始から8時間までの1時間毎の発生量である) が求まる。

表-2.4.1.5 各時間ごとの発生量

製品名	TVOC濃度(μg/m³)	発生量(μg/h・m²)
A	1678	1259
B	2445	1834
C	9876	8236
D	45394	34046
E	52382	39287
F	3274	2456
G	25567	19175
H	42349	31762
I	38748	29061
J	24242	18182
K	30445	22834
L	2558	1919
M	2472	1854
N	62410	46808
O	75818	56864
P	17584	13188
Q	14808	11106
R	73737	55303
S	29490	22118
T	2742	2057
U	65288	48966

表-2.4.1.6 1時間毎の発生量

時間(h)	TVOC濃度(μg/m³)	発生量(μg/h・m²)
0~1	30153	22615
1~2	13779	8236
2~3	10767	8075
3~4	7962	5972
4~5	5646	4235
5~6	2064	1548
6~7	2124	1593
7~8	1574	1181

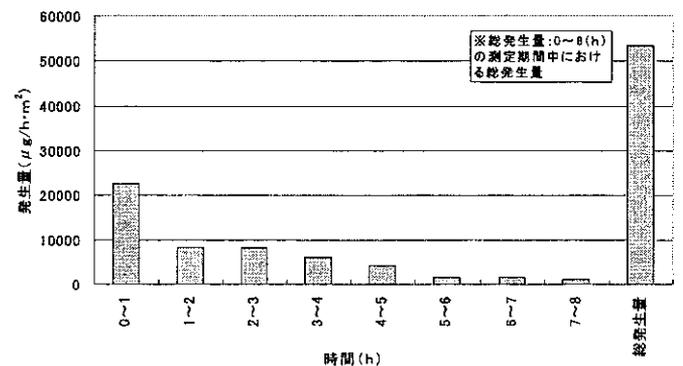


図-2.4.1.73 発生量の経時変化

求められた発生量を表-2.4.1.6と図-2.4.1.73に示す。

図-2.4.1.73に示すように、チェンバー内のVOC濃度の経時変化を測定することにより、徐々に減衰する発生量の実態も明らかになった。6~7時間の発生量は1593 μg/h・m²、7~8時間の発生量は1181 μg/h・m²であった。本橋ら¹⁾の報告では、実験開始から13日経過後の発生量が5600 μg/h・m²、17日後で4400 μg/h・m²である。アルミ板試験片を用いてスモールチェンバーで測定した本実験と部材モデル試験体を用いてラージチェンバーで測定した本橋らの実験とでは、測定方法や試験片の条件が異なるため、直接的には比較できないが、上塗り塗料に比べてスプレー式塗料のほうが発生量の減衰が大きいことがうかがえる。

4) 測定平均濃度と発生量に関する理論的検討

数時間～数日に渡って、発生源からの発生が持続する場合の汚染物質発生量を求める方法を検討した。

ただし、 Q 、 M 、 C_0 、 C_1 が一定であると仮定する。

ここで、 M :対象塗料の汚染物質発生量 ($\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^3$)、 Q :実験チェンバーの換気量 (m^3/h)、 C_1 :初期濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_0 :外気濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 n :換気回数 ($1/\text{h}$)、 R :実験チェンバーの気積 (m^3)、とすると、ある限られた時間 (Δt) (h)の中で室内濃度の変化 (ΔC)が生ずるから、次の(1)式が成立する。

$$M\Delta t + QC_0\Delta t - QC\Delta t = R\Delta C$$

これを解いて、(2)式を得る。

$$C = \frac{M + QC_0}{Q} + C'e^{-\frac{Q}{R}t}$$

ここで、 $t=0$ の時に $C=C_1$ より、(3)式が成立する。

$$C' = C_1 - \frac{M + QC_0}{Q}$$

これを(2)式に代入して、(4)式が成立する。

$$C = C_0 + (C_1 - C_0)e^{-nt} + \frac{M}{Q}(1 - e^{-nt})$$

C_1 、 C_0 をそれぞれ $C_1=0$ 、 $C_0=0$ と仮定した場合には(5)式が成立する。

$$C = \frac{M}{Q}(1 - e^{-nt})$$

次に $t=t_1$ 時における濃度 C_{t_1} は(6)式で表される。

$$C_{t_1} = \frac{M}{Q}(1 - e^{-nt_1}) \quad - (6)$$

測定濃度の平均と発生濃度の関係は図-2.1.74に示される。測定濃度の平均から求められる面積 S_1 (図-2.1.75)と汚染物質濃度の経時変化から求められる S_2 (図-2.1.76)において、 $S_1=S_2$ の関係が成り立つから、(7)式が成立する。

$$t_1 Ca = \int_0^{t_1} \frac{M}{Q}(1 - e^{-nt}) dt$$

$$= \frac{M}{Q} \left(t_1 + \frac{1}{n} e^{-nt_1} - \frac{1}{n} \right)$$

$$\therefore t_1 Ca Q = M \left(t_1 + \frac{1}{n} e^{-nt_1} - \frac{1}{n} \right)$$

$$\therefore M = \frac{t_1 Ca Q}{\left(t_1 + \frac{1}{n} e^{-nt_1} - \frac{1}{n} \right)}$$

よって、 Ca 、 t_1 、 Q を測定することにより、発生量 M が時間的に変化しない場合の値が求められる。

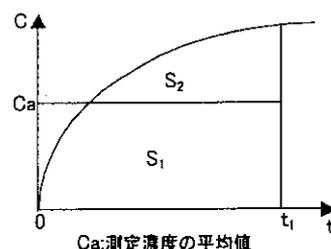


図-2.4.1.74 測定平均濃度と発生濃度の関係

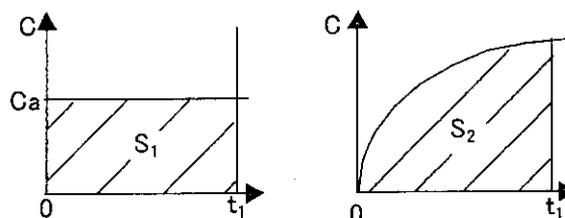


図-2.4.1.75 測定濃度の平均 図-2.4.1.76 発生濃度の経時変化

しかし、揮発性が高い塗料のような発生源の場合には、発生が測定期間中に大きな減衰を示すため、この方法で発生量を求めることはできない。今後の課題としては、新たに理論的検討を行い、このケースに対応できる塗料における発生量の算定方法を明らかにしたい。

2.4.1.5 本章のまとめ

1) 実験の目的

本研究では、量販店等で購入できる一般的な塗料(スプレー式塗料)について実験室実験を行い、VOC発生量及び発生量の経時変化を求めるものである。

2) 実験内容

人工気象室(空気環境実験室)内にスモールチェンバー(本体:ステンレス製、容積(建材の容積含む):65 l)を設置し、21種類のスプレー式塗料についてチェンバー実験を行った。測定時の実験条件は温度(23℃)、相対湿度(40%)、換気回数(0.46(1/h)±0.01)、気流(0.3~0.5m/sec)である。

3) 発生実験の結果

a) 水溶性合成樹脂系(アクリル)

水溶性合成樹脂系(アクリル)に分類されるのは、塗料A、塗料M、塗料Oであり、塗料A、塗料Mは、ノナンのVOC発生濃度が高く、m、p-キシレンのVOC発生濃度が低かった。塗料Oは、エチルベンゼン、m、p-キシレン、酢酸ブチルのVOC発生濃度が高く、ノナンのVOC発生濃度が低かった。

b) 合成樹脂系(アクリル)

合成樹脂系(アクリル)に分類されるのは、塗料B、塗料E、塗料F、塗料J、塗料K、塗料L、塗料N、塗料Q、塗料R、塗料S、塗料T、塗料Uであり、塗料B、塗料E、塗料G、塗料H、塗料K、塗料N、塗料Q、塗料R、塗料Uは、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンのVOC発生濃度が高く、ノナンのVOC発生濃度が低かった。塗料E、塗料J、塗料Sは、トリクロロエ

チレンのVOC発生濃度が高く、その他のVOC発生濃度は全体的に低かった。塗料Tは、目立った発生は見られずVOC発生濃度は全体的に低かった。

c) 合成樹脂系（ビニル）

合成樹脂系（ビニル）に分類されるのは、塗料G、塗料Hであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンのVOC発生濃度が高く、その他のVOC発生濃度は全体的に低かった。

d) 合成樹脂系（シリコン）

合成樹脂系（シリコン）に分類されるのは、塗料Iであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンのVOC発生濃度が高く、その他のVOC発生濃度は全体的に低かった。

e) 合成樹脂系（ウレタン樹脂）

合成樹脂系（ウレタン樹脂）に分類されるのは、塗料Dであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレン、メチルイソブチルケトンのVOC発生濃度が高く、その他のVOC発生濃度は目立った発生は見られず全体的に低かった。

f) ニトロセルロース系

ニトロセルロース系に分類されるのは、塗料C、塗料Pであり、エチルベンゼン、m、p-キシレン、o-キシレンのVOC発生濃度が高く、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンのVOC発生濃度が低かった。

g) TVOC発生量

TVOC発生量を各塗料毎に求めた。合成樹脂系（ビニル）が19175～31762 ($\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^3$)、成樹脂系（シリコン）が29061 ($\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^3$)、合成樹脂系（ウレタン樹脂）が34046 ($\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^3$)と多く、水溶性合成樹脂系（アクリル）が塗料Oを除いて1259～1854 ($\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^3$)と少なかった。

4) 経時変化の実験結果

アルミ板に塗料(R)を塗布した試験片をスモールチェンバーに挿入し、VOCの経時変化を測定したところ、徐々に減衰する発生量の実態が明らかになった。また、部材モデル試験体を用いた測定した本橋ら¹⁾の結果に比べ、低い値を示した。この要因として、本橋らの試験体素地がアルミ板よりも塗料の浸透しやすい石こうボードであることがあげられる。

本橋らの実験とは、測定方法や試験片の条件が異なるため、直接的には比較できないが、上塗り塗料に比べてスプレー式塗料のほうが発生量の減衰が大きいことがうかがえる。

5) 今後の課題

今後の課題としては、塗料からの発生を求める測定条件や試験体条件を明らかにし、室内汚染を前提とした試験評価法の確立があげられる。次に、本試験法・評価法を用いた実験結果を明らかにしていく必要がある。

性有機化合物による室内空気汚染に関する研究(その1)、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.757～758、1996年

3) 野崎淳夫、吉澤晋、池田耕一、堀雅宏、飯倉一雄：我が国における室内化学物質汚染低減化対策の現状について、空気調和・衛生工学会学術講演論文集、pp.645-648、1998年

4) 日本薬学編：ホルムアルデヒド、4-アミノ-3-ヒトラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾールによる定量、衛生試験法注解、pp.1451、1990年

5) M. Hori et al. : Development of Methods for Monitoring TVOC with Discriminator of Porous Polymer Beads and its Application, Proc. of 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol. 3, pp.321-326, 1996

6) 野崎淳夫、池田耕一、堀雅宏、松村年朗、柏貴浩：揮発性有機化合物及びホルムアルデヒドの測定法に関する研究、空気調和・衛生工学会学術講演論文集、pp.409-412、1997年

7) 本橋健司他：室内空気対策研究室 汚染メカニズム分科会 pp.7-9、2001年

2.4.1.6 謝辞

本研究を遂行するにあたり、協力頂いた高田淳二君（当時日本大学卒論生）に深謝致します。

2.4.1.7 引用文献

- 1) 池田耕一：室内空気汚染のメカニズム、鹿島出版会、1992年
- 2) 野崎淳夫、吉澤晋、池田耕一、他：ホルムアルデヒド、揮発

第4章 塗料、接着剤からの化学物質の発生

要約

2.4.2 自然塗料、天然接着剤

野崎淳夫（東北文化学園大学）

1. はじめに

本研究では、市販の自然塗料・接着剤が従来のVOC濃度と比較し、どの程度のVOC発生レンジと強度を有するのかについて実験的に明らかにするものである。

2. 実験概要

1) 自然塗料・接着剤の種類および仕様

試験片は、自然素材使用の12の塗料および接着剤を使用した。表1に試験片の概要を示す。試験体はそれぞれの試験片からの発生を均一化するため、200mm×200mmのアルミ板を使用し、刷毛で均一に塗布した。

2) 実験方法

東北文化学園大学の空気環境実験室内にスモールチャンバー（本体：ステンレス製、容積65 l）を設置し実験を行った。スモールチャンバー内の一様拡散状態を得るために、チャンバー内に小型拡散ファンを設置した。換気量の調節は、吸気側と排気側の流量を調節することにより行った。（図-1参照）尚、チャンバーの換気回数は約0.5 (1/h)であった。

3) 室内化学物質の捕集・分析法

a) 測定対象物質

各種の研究により、MCS、SBSの原因物質として、関与が明らかにされているVOCを対象物質とした。表-2に示す。

b) 捕集・分析機器

本測定においては、次の計測機器により測定を行った。VOC：固体吸着-ガスクロマトグラフ（GC）法

i) サンプリング装置

- ・ポンプ（柴田機械工業、Model:MP-2N型）
- ・乾式ガスメーター（シナガワ社製、Model:DC-1A型）
- ・活性炭チューブ（柴田機械工業、上流側充量：400 (mg)、下流側充量：200 (mg)、粒径：20~40 (メッシュ)

ii) ガスクロマトグラフ（GLサイエンス社製、Model:GC-353型）GCの分析条件は表-3に示す。

c) 捕集・分析法

試料空気は、活性炭チューブに0.5 (ml/min)の流量にて8 (h)捕集した。試料空気は二酸化炭素 (2ml)を用いて、3時間かけて抽出後 (30分間隔で数回振とう)、GC/FIDに2 (μl)導入し、VOCの定性・定量分析を行った。

3. 実験結果

図2,3に自然塗料、接着剤のVOC放散量測定結果を示す。従来品では脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素をはじめ、多種のVOCが発生しており、高濃度VOCが検出された。

一方、「自然塗料、自然接着剤」と表記されたものは、VOCの種類もその発生量も溶剤系の従来品より小さいことがわかる。測定した全ての塗料、接着剤に同様の傾向が見られた。

表-1 試験片の概要

	種類	対象部位	カタログによる分類	
塗料 A	天然樹脂系油性	木部用	自然素材系	
塗料 B				カラークリアー
塗料 C	ステイン着色料			
塗料 D				
塗料 E	ワニス類			
塗料 F	油性ニス		油性系	
塗料 G				
塗料 H	天然接着剤		木部用	自然素材系
接着剤 A		壁紙用		
接着剤 B		木部用		
接着剤 C		壁紙用		
接着剤 D		水性系接着剤	壁紙用	水性系
接着剤 E				
接着剤 F		水性系接着剤	壁紙用	水性系
接着剤 G				
接着剤 H	水性系接着剤	壁紙用	水性系	

表-2 測定対象のVOC

分類	VOC
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン, n-ヘプタン, n-オクタン, n-ノナン, n-デカン, n-ドデカン, n-トリデカン, n-テトラデカン, n-ペンタデカン, 2, 2, 4-トリメチルペンタン, n-ウンデカン, n-ヘキサデカン
	ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, m-キシレン, p-キシレン, 1, 3, 5-トリメチルベンゼン, 1, 2, 4-トリメチルベンゼン, o-キシレン, 1, 2, 3-トリメチルベンゼン, 1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン
芳香族炭化水素	ジクロロベンゼン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, p-ジクロロベンゼン
ハロゲン	2-ピネン, リモネン
テルペン	酢酸ビニル, 酢酸エチル, 酢酸ブチル
エステル	アセトン, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン
ケトン	エタノール, ブタノール
アルコール	1-ノナール, 1-デカール
アルデヒド	

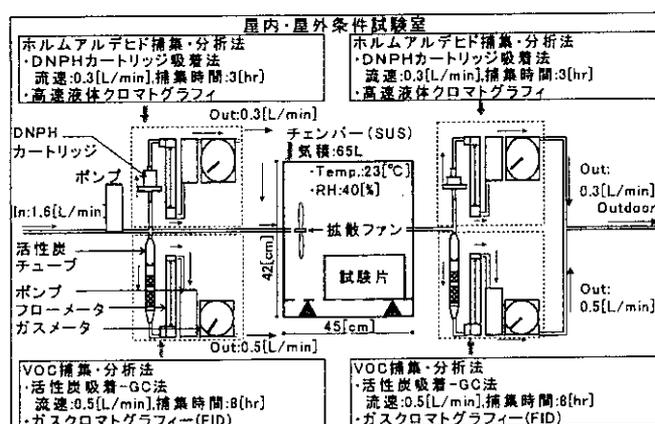


図-1 実験システムの概要

表-3 GC分析条件

GC	GL Science 社製、GC-353
カラム	Si18cb、内径 0.53mm×長さ 100m、膜厚 5.0 μm
昇温	40-280°C
流速	18ml/min
スプリット比	2:1
Injection&Detection	300°C
検出器	FID