

## 2004年度 研究

研究内容は、下記の3部に分けて行った。

### 1．安全建材に関する実験

シックハウス対策建材を実施工した場合の気中濃度調査研究

計 画：2004/7

実 施：2004/8～2004/10/4

### 2．塗料に関する実験

計 画：2004/9

実 施：2004/10～2004/11/1

### 3．光触媒に関する実験

計 画：2004/9

実 施：2004/11/1～2004/11/12

研究の実施に関しては、主担当として下記の者が当たった。

首都圏支部

(株)YKK - AP 白瀬 哲夫

関西支部

ハギハラ工務店 萩原 健

クリエイション マスダ 増田 和彦

土佐産商(株) 中町 和正

三精塗料工業(株) 桔梗谷 正

本報告書は、桔梗谷 正がまとめた。

## 2 . 塗料に関する実験

NPO法人 シックハウスを考える会

## 1. 緒言及び要約

『NPO シックハウスを考える会』で進めている「シックハウス症候群対策建材・資材データベース」(以下、データベース)に登録されている建材・資材は、その温湿度評価条件をシックハウス症候群を発症された方でも安心して使っていただけることを念頭に、35%、50%といった真夏の室温を想定したかなり厳しい条件としている。

第一報では、データベースに登録された安全建材を使用した場合について検討を行った結果、0.5回/hr程度の換気で厚生労働省指針値をクリアできることが判った。

本報告は、データベースに登録された塗料を使用した場合の濃度の実態並びに経時変化を調べるに当たり、安全と言われる水系塗料と、最近VOC対策された溶剤系塗料(エコタイプと呼ばれる、トルエンやキシレンなど厚生労働省指針物質を含有しない、代替溶剤に変更したもの)とで実際の安全性に関する検討を行った。

特に、後者のエコタイプが実質的にシックハウス対策となるかどうかについても、室内濃度の観点から確認を行った。

水系では塗装4日目でTVOC値は $619 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、塗装後11日後では $331 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と指針値をクリアできることが判った。又、それ以外のVOC成分に関しては、天然物由来物質であるテルペン類以外については殆ど無視出来る濃度であった。

一方、エコタイプでは、トルエンやキシレンといった物質が含有されていないが、代替溶剤として酢酸エチルや酢酸ブチルに変更されている。そのため、塗装後3日目と10日目で酢酸ブチルで $1,530 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、 $1,920 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸エチルで $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と $163 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、その結果、TVOC濃度も、 $2,150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2,420 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と指針値の4~5倍の濃度であった。

更に、水系でも酢酸ブチルが若干ながら検出されたのは、塗装された建材を輸送、もしくは施工の段階で汚染された可能性が示唆され、製造メーカーでの保管状態や流通面でもかなりの注意が必要であることが示唆された。

## 2. 実験

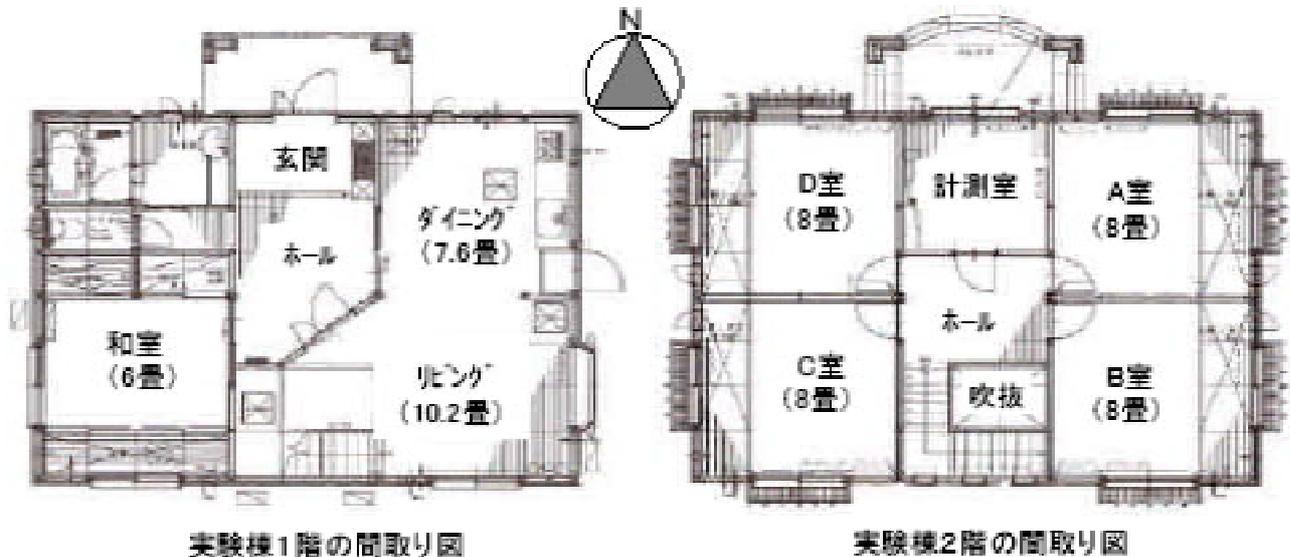
### 1) 実験住宅の概要

データベースに登録されている建材・資材を設置する実験住宅の概要を図1、2に示す。

図1. 調査研究に用いた実験住宅の概要



工法：外張り工法 延床面積：72.9㎡(1階) + 70.4㎡(2階) = 143.3㎡  
所在地：兵庫県神戸市東灘区向洋町西4(六甲アイランド)  
YKK AP(株)住宅パーツ・工法研究室工程管理技術センター内



## 2) 実験の方法

実験に用いた部屋の選定に当たり、左右対称であり、ほぼ同じ条件と考えられる、南向き2部屋のB室とC室を用いて行った。

上記B室とC室は、報告1(建材実験)で使用した部屋をそのまま使い、この部屋の床の上に、床面と同一面積の床材に塗料を塗装した板を設置して、室内気中濃度を測定した。施工に当たっては、B室に溶剤タイプの床用塗料を、C室に水系タイプの床用塗料を塗装した燻煙杉材を用いた。

被塗物：燻煙木材(杉材)：土佐産商(株)製

塗料： エコタイプ溶剤型塗料：セフティーガード フロアー(三精塗料工業(株)製)  
水系塗料：アクアガード(三精塗料工業(株)製)

塗装：三精塗料工業(株)研究室が担当した。

塗布量：300g/㎡

塗装方法：100g/㎡を3回塗り(1日1回塗装×3日)

測定は、シックハウスを考える会、測定部会のメンバーがアクティブ法でサンプリングを行った。

分析は、(株)ダイヤ分析センター(計量証明機関)が行った。

## 3) 調査研究の実施日程を下記に示した。

塗装：2004年10月19日～10月21日

設置：2004年10月22日

測定：2004年10月25日(4日目)、11月1日(11日目)

4)取得データの種類と使用測定機器などについて

3)の実験に於いて取得するデータの種類と測定機器の概要を表2に示す  
表2. 取得データの種類と使用する測定機器など

データ種 実験内容	温湿度	空気サンプリグ (アクティブ法)	サンプリグ 空気の化学分析
材料の組合せ違いによる気中濃度推移	データロガータイプの温湿度計	・サンプリグポンプ ・アルデヒド用VOC用	・アルデヒド類 DNPH誘導体固相吸着/溶媒抽出/HPLC ・VOC類 固相吸着/加熱脱着/GPC-MS法 (データ分析センターにて分析)

5)実験に当たり、各室の換気回数の測定を行った。

本実験は、(株)YKK - AP 住宅バツ工法研究室工程管理技術センターが行った。

3. 結果及び考察

1)実験に用いた各部屋の換気回数の測定結果を表3に示した。

表3. 換気量・換気回数測定結果

		LDK	和室	測定ルーム A	測定ルーム B	測定ルーム C	測定ルーム D
	室容積(m <sup>3</sup> )	96.39	35.78	43.86	29.40	29.40	43.86
条件 1	換気回数(回/h)	0.65	0.70	0.54	0.71	0.62	0.52
	換気量(m <sup>3</sup> /h)	62.29	25.18	23.52	20.94	18.34	22.66
	全体の換気回数(回/h)	0.62					
	全体の換気量(m <sup>3</sup> /h)	172.94					
条件 2	換気回数(回/h)	0.52	0.49	0.46	0.51	0.46	0.41
	換気量(m <sup>3</sup> /h)	50.05	17.41	20.36	15.12	13.42	17.78
	全体の換気回数(回/h)	0.48					
	全体の換気量(m <sup>3</sup> /h)	134.14					
条件 3	換気回数(回/h)	0.26	0.30	0.42	0.20	0.19	0.30
	換気量(m <sup>3</sup> /h)	25.10	10.80	18.44	6.01	5.63	13.37
	全体の換気回数(回/h)	0.28					
	全体の換気量(m <sup>3</sup> /h)	79.35					

3種類の換気条件について検討した結果、条件2が全体換気量として134.14m<sup>3</sup>/hrとしたとき、B室とC室では、各々0.51と0.46回/hrであった。

以降の実験については、換気回数として0.5回/hrに近い条件2で行った。

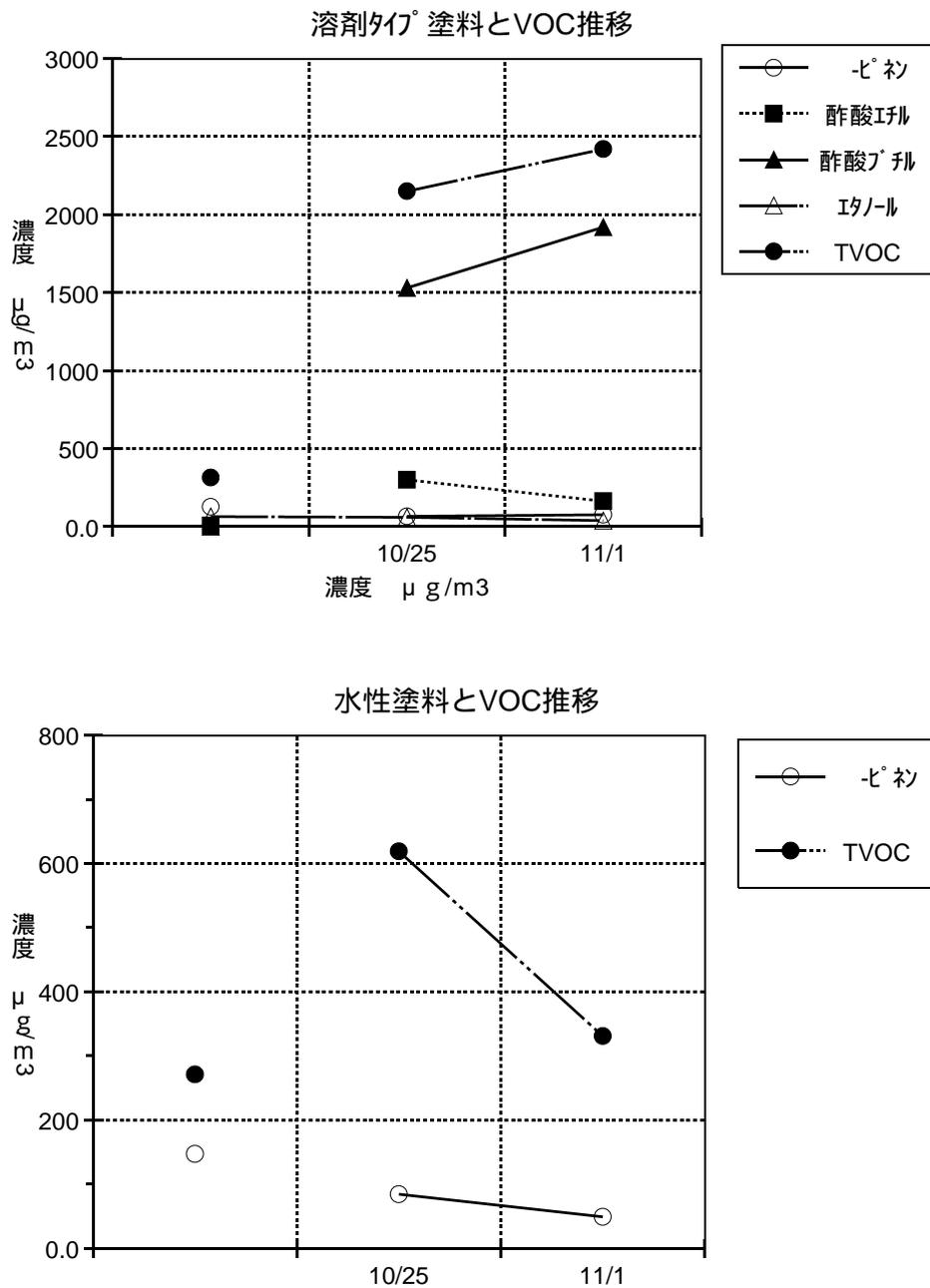
2)測定された結果を表4、及び、図2に示した。

表4 測定結果（水性塗料とエコタイプ塗料について）

単位：μg/m<sup>3</sup>

族別	項目	B室 エコタイプ 溶剤系			C室 水性 剤系			指針値
		セフティガードプロア (三精塗料工業㈱製)			アクアガード (三精塗料工業㈱製)			
		4/10/4	4/10/25	4/11/1	4/10/4	4/10/25	4/11/1	
			26.3	25.4		27.5	24.6	
			46%	54%		43%	56%	
脂肪族炭化水素類	n-ヘキサン	1.0	0.9	<0.5	0.9	1.1	<0.5	
	2,4-ジメチルペンタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	イソオクタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	ヘプタン	<0.5	0.8	<0.5	<0.5	0.8	<0.5	
	オクタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	ノナン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	0.5	
	デカン	<0.5	<0.5	0.9	<0.5	<0.5	<0.5	
	ウンデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	ドデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	トリデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	テトラデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	330
	ペンタデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
ヘキサデカン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
芳香族炭化水素類	ベンゼン	0.6	1.0	1.1	<0.5	0.8	0.7	
	トルエン	3.6	10.6	9.5	3.5	11.2	7.0	260
	エチルベンゼン	1.0	2.6	2.4	0.7	1.6	1.1	3800
	キシレン	1.2	2.5	3.9	0.9	1.9	2.2	870
	スチレン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	220
	m-エチルトルエン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	p-エチルトルエン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,3,5-トリメチルベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	o-エチルトルエン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,2,4-トリメチルベンゼン	<0.5	<0.5	1.0	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,2,3-トリメチルベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	テルペン類	α-ピネン	127	65.7	76.4	147	84.2	48.9
β-ピネン		7.1	2.3	3.9	8.7	5.2	2.5	
D-リモネン		8.1	4.6	3.7	11.3	6.5	3.6	
ハロゲン類	ジクロロメタン	<0.5	0.7	1.3	<0.5	0.6	1.3	
	クロロホルム	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,1,1-トリクロロエタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,2-ジクロロエタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	四塩化炭素	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	トリクロロエチレン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1,2-ジクロロプロパン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	ブromoジクロロメタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	ジブromoジクロロメタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	テトラクロロエチレン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	p-ジクロロベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	240
エステル類	酢酸エチル	7.1	300	163	7.6	10.9	5.0	
	酢酸ブチル	<0.5	(1530)	(1920)	<0.5	56.7	45.3	
アルデヒド・ケトン類	アセトン	31.6	16.5	4.0	21.4	29.4	9.1	
	メチルエチルケトン	1.0	1.2	<0.5	1.6	2.3	1.1	
	メチルイソブチルケトン	<0.5	0.5	0.6	0.7	3.1	0.6	
	ノナール	7.6	1.8	6.0	2.0	1.6	2.3	41
	デカール	0.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
アルコール類 その	イタノール	64.4	60.7	38.1	58.3	31.4	<0.5	
	イソブチルアルコール	1.6	<0.5	1.0	2.2	2.2	<0.5	
	1-ブチノール	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
	1-ブタノール	1.0	94.5	120	1.3	2.1	1.2	
T-VOC(ヘキサン以降トルエン換算)		314	2150	2420	271	619	331	400
アルデヒド類(HPLC)	ホルムアルデヒド	13.1	13.0	11.4	29.6	24.8	18.1	100
	アセトアルデヒド	23.3	19.9	16.1	25.8	17.2	12.9	48

図2 塗料の種類とVOC値の推移



### 3) 溶剤系塗料について

近年、P R T R法の施行、並びに厚生労働省のガイドラインの公布などにより、塗料や接着剤の溶剤として、トルエンやキシレンが使用されなくなり、代替溶剤に置き換わってきている。一般に良く使用されるのは酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、並びに、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン類系溶剤である。これらは、エコタイプ型と称されている。従来、これらの代替溶剤の挙動に関しては全く検討されておらず、どの程度で問題のない濃度になるのか、或いは、その安全性に関して知られていない。今回、床に塗装した場合について、期間は短いですが、塗装後、4日目と11日目で室内空気質を測定した。

一般に床用塗装は、ヘビーデューティー仕様となるため、普通の塗装と比べてかなり厚塗り塗装される。現場施工の場合には、1回当たり、100～120 g / m<sup>2</sup>で、合計3回程度塗装される。すなわち、300 g / m<sup>2</sup>程度の塗布量となる。厚塗りの場合、溶剤の揮散速度はかなり遅くなる為、一般の塗装と比較して条件的には悪くなるので、より悪い条件での測定となると考えられる。

なお、使用された原料塗料、シンナー並びに塗布時の塗料成分としては、表4にまとめた。

表4

#### セフティーガード（塗料）

湿気硬化型ウレタン樹脂	50.0%
酢酸ブチル	50.0%
合計	100.0%

#### シンナー

酢酸エチル	50.0%
酢酸ブチル	50.0%
合計	100.0%

#### 塗装時の塗料の成分

湿気硬化型ウレタン樹脂	38.5%
酢酸エチル	11.5%
酢酸ブチル	50.0%
合計	100.0%

結果は、酢酸エチルは、4日目で300 μg/m<sup>3</sup>、11日目で163 μg/m<sup>3</sup>と減少している。

一方、溶剤中の主成分であった酢酸ブチルは、各々、1,530 μg/m<sup>3</sup>、1,920 μg/m<sup>3</sup>で、日数の経過と減少傾向とが逆転しているようであるが、2,000 μg/m<sup>3</sup>程度の濃度がしばらく続く可能性が示唆された。1,920 μg/m<sup>3</sup>という濃度は、0.407ppmに対応する。作業環境濃度の規制値は、150ppmであるので、この数値からすると、規制値の0.0027倍であり、危険率としては300倍程度となる。又、塗布後3～11日程度でこの濃度まで低下している事を考慮すると、安全性はある程度期待出来ると考えられる。ただし、この濃度であっても、密閉状態では、酢酸ブチル特有のバナナ臭が感じられるので、過敏症の患者さんに

としては問題が残ると思われる。

#### 4)水系塗料について - 1

検出されたTVOC濃度は、塗布後4日目と11日目で、各々、 $619 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と  $331 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、時間経過と共に減少しており、11日目では厚生労働省ガイドラインの  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  もクリアー出来ているので、安全性については、相対的に高いと考えられる。

#### 5)水系について - 2

原料的には、水性ウレタン樹脂系塗料の場合には、一般に溶剤成分としてメチルピロリドンが5～10%程度含まれている。測定した場合、個別の溶剤成分としては検出されないが、TVOCの成分として含まれることになる。

又、アクリル樹脂系塗料の場合には、可塑剤や高沸点溶剤が含まれる場合が多い。これらは、塗料の造膜助剤として添加される。

VO C濃度的には問題ない程度と推定されるが、無溶剤ということではないので、注意が必要である。

更に、ノンVO Cと称している塗料、もしくは接着剤であっても、VO Cの定義自体が「沸点260 以下の有機化学物質」であるので、もし、沸点が260 以上の高沸点溶剤を用いているならばノンVO Cという分類に合致する事になる。これら高沸点溶剤は、蒸発しにくいので、気中濃度としては低いですが、逆に蒸発しにくいので、いつまでも残留し続け、その結果、長期間、空気を汚染しつづける可能性がある点に注意する必要がある。

#### 6)塗料の遮蔽効果について

溶剤系、水系共に、テルペン類の濃度は塗装により減少している。

溶剤系では、被塗物施工前、施工後4日目、施工後11日目で、各々、 $127 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $65.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $76.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、水系の場合では、各々、 $147 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $84.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $48.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と、施工前と比べて濃度が低下している。これは遮蔽効果と考えられる。

塗料による遮蔽効果は期待出来ると考えられるが、この効果は有害物質を消滅させているのではなく、単に揮散速度を遅くしているだけであるので、長時間の無換気で密閉状態が続くと、平衡濃度にまで上昇する事になることに留意する必要がある。

#### 7)臭気について

本研究の第一報で用いられた燻蒸木材を被塗物として使用した。この素材は、VO Cの観点からは、ピネンなどの天然木材由来のVO C以外の濃度が低かったためである。

ただ、薫製の様な臭気が微量感じられた。

この素材に溶剤系と水系の塗装を行ったが、溶剤系の場合、溶剤の酢酸ブチルでマスクングされたためか、或いは、塗膜の遮蔽効果により燻煙臭がかなり減少していたが、水系の場合、元の素材よりも燻煙臭がきつくなった様である。水系塗料中の水により燻煙臭が抽出された為かもしれない。

## 8) コンタミについて

水系塗料を塗布した後の濃度について、個別の成分としては、天然の木材等から発生するVOC成分であるテルペン類が認められる以外は、酢酸ブチルの濃度が他の溶剤成分と比べて高い。濃度的には、 $56.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  及び  $45.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と低濃度であるので問題はないと考えられるが、酢酸ブチルは、水系塗料には全く含有されない溶剤であり、部屋のブランク値も  $7.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と低いので本来は、非常に低濃度であるはずである。しかしながら、この成分は並行して試験されている溶剤系塗料の主成分である。

塗布板の履歴を振り返ってみた場合、次のような工程となっていた。

塗装並びに乾燥は別々に行われた。

輸送前の数時間は両者が隣接して保管されていた。

塗装板の輸送時、乗用車にて輸送されたが、溶剤系塗装物はトランクに、一方、水系塗装物は後部座席に置いて輸送された。

被塗物のモデルルームへの設置も個別に行った。

以上の経過から、保管中、輸送中のコンタミか、或いは施工中のコンタミによる可能性が疑われる。

このことから、たとえF であっても、F やF 、もしくはF の素材と同じ場所に保管されたり、或いは、輸送中、混載されたりした場合、コンタミを受ける可能性があり、流通段階での注意が必要であることが示唆される。

## 4 . 謝辞

本研究に当たり、

研究費を助成頂いた環境事業団様

研究のための場所、モデルルームをご提供戴き、測定のための換気条件の確保にお手伝い戴いた(株)Y K K - A P 様、

建材を安価、もしくは無償でご提供戴いた各メーカー様、商社様、

又、室内環境濃度を測定するために空気サンプリングのお手伝い戴いたシックハウスを考える会のメンバー各位様に厚くお礼申し上げます。