

ミニチャンバー法による塗膜からのVOC放出量測定方法

財団法人 日本塗料検査協会

西支部 検査第一課

奥野 博昭

1. はじめに

建物の冷暖房化の普及により室内の気密化が進み、各種建築部材や備品などから放出されるホルムアルデヒドや揮発性有機化合物（VOC）などの化学物質による室内空気汚染が大きな社会問題となっている。

塗料業界では、日本塗料工業会が中心となって室内用建築塗料について健康リスクに対する目標基準を設定するとともに塗膜から放出されるVOC量の経時変化を測定する方法としてミニチャンバー法を提唱している。当協会は、ミニチャンバー法による測定方法の標準化と代表的な市販品についての測定を担当した。以下に、ミニチャンバー法による塗膜からのVOC放出量測定方法の概要を報告する。

2. 室内環境汚染対策指針

厚生労働省（旧厚生省）は、シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会を開催し、1997年にホルムアルデヒドについて、2000年には7種類のVOC及びTVOC（総VOC）を対象に、室内濃度指針値と採取方法と測定方法を公表している。測定方法としてはホルムアルデヒドはDNPH誘導体化固相吸着/溶媒抽出-高速液体クロマトグラフ法による。その他の、VOCは固相吸着/溶媒抽出法、固相吸着/加熱脱着法、容器採取法（キャニスター法）とガスクロマトグラフ/質量分析法の組み合わせによる。表1に、その室内濃度指針値を示す。

表1 厚生労働省の室内濃度指針値（25℃）

揮発性有機化合物	室内濃度指針値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ホルムアルデヒド	100 (0.08 ppm)
トルエン	260 (0.07 ppm)
キシレン	870 (0.20 ppm)
パラジクロロベンゼン	240 (0.04 ppm)
エチルベンゼン	3800 (0.88 ppm)
スチレン	220 (0.05 ppm)
クロロピリホス*	1 (0.07 ppb)
フタル酸ジ-n-ブチル	220 (0.02 ppm)
TVOC（暫定目標値）	400

*小児の場合は、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007 ppb)

建築塗装における健康障害リスクは、塗料によるリスク削減と塗装時の対応によるリスク削減が考えられる。塗料業界では、出来るだけ健康障害リスクを削減した塗料を設計、提供することを第一に考え、日本塗料工業会「室内環境対策研究会」が健康リスクに対する室内用建築塗料の目標基準を設定し1997年に公表している。

表2に、その目標基準（暫定案）を示す。

表2 健康リスクに対する目標基準（暫定案）

塗料設計条件	エマルジョン塗料	溶剤形塗料
TVOC	1%以下	-
芳香族系溶剤	0.1%以下	1%以下
アルデヒド類	0.01%以下	0.01%以下
重金属類 (鉛、クロム等)	0.05%以下	0.05%以下
発癌性物質 生殖毒性物質 変異原性物質	0.1%以下	0.1%以下
感作性物質	0.1%以下	0.1%以下

(注)

1. 重金属は、鉛、クロム、カドミウム、砒素、水銀とする。
2. アルデヒド類はホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを対象とする。
3. 各項目に対応する物質の濃度は塗料重量に対する物質の重量%とする。また、この場合の塗料とは塗装状態（例えばシンナーで希釈したもの）とする。従ってシンナーを使用する場合はその組成も特定する必要がある。
4. VOCは標準圧力で、沸点又は開始点が250℃以下の化学物質とする。
5. TVOCは組成中の全てのVOCの合計値とする。
6. 芳香族系溶剤は、VOC対象でその骨格中に芳香族環を一つ以上含有する溶剤。

3. ミニチャンバー法

3.1 概要

表2に示す目標基準（暫定案）を満たす塗料であっても、塗膜から放出されるVOCの種類や放出量の経時変化を把握しておくことは、健康障害リスクの削減を考える上で重要である。

塗膜からのVOC放出量は、塗装直後から1日後位までは非常に大きい。ある時間を経過した塗膜からのVOC放出量は相当少なくなる。従って、どの時点でのVOC放出量を求めるかによって測定方法が異なる。建築室内塗装においては、塗装後の時間経過とともに塗膜からのVOC放出量が相当少なくなるレベルまでのVOC放出量の経時変化が問題となる。

そこで、日本塗料工業会「室内環境対策研究会」は専門家のアドバイスを受けて、建築部材等からのVOC放出量測定方法として採用されつつあるチャンバー法を参考にしてミニチャンバー法を用いる測定方法を検討した。チャンバー法は、建築部材等を収容できる容量20Lのステンレス製チャンバーを使用しているが、ミニチャンバー法は容量1Lのガラス製チャンバーにサイズ150×70mm試験板を収容して測定する方法である。一般に、極性溶剤においてはガラス表面への吸着や凝縮を起こす場合があると言われてるが、ここでは塗装後比較的早い段階で放出される高濃度のVOC放出量測定を対象とすることから容量1Lのガラス製チャンバーを採用した。

検討の結果、ミニチャンバー法は塗装後3～30日位を想定した塗膜からの高濃度のVOC放出量を測定するには有効な方法であると判断した。また、装置が小型のために取り扱いや洗浄が容易である。

図1にVOC捕集装置を、図2に試験板放置用装置を示す。

3.2 測定手順

これらの装置を用いて塗膜からのVOC放出量を測定する手順は以下の通りである。

- ① 試験は、温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ の恒温恒湿室で行った。
- ② 供試塗料を、JIS H 4000に規定する $150 \times 70 \times 1.0\text{mm}$ のアルミニウム板に塗装する。
- ③ 試験板の塗装方法は、はけ塗りとし、1枚（ $150 \times 70\text{mm}$ ）当たり試料約2.5g（精秤）を1回塗りして塗装を行った。全試験板の枚数は5枚とした。

④ 塗装後、試験板を温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ の恒温恒湿室に24時間放置して自然乾燥した後、室内の溶剤吸着を防ぐために試験板放置用チャンバー（10L）に移す。試験板放置用チャンバーには、活性炭を通した流量 100ml/min の空気を流した。

⑤ 塗装後一定時間経過後、試験板を試験板放置用チャンバーから同じ恒温恒湿室に設置したVOC捕集用チャンバーに移し流量 150ml/min の空気を一定時間流し試験板から発生したVOCを捕集管に吸着させる。なお、ここでは塗装3日後までは捕集時間5時間、その後は捕集時間20時間とした。

⑥ 一定時間後に、捕集用ポンプを止め捕集管を取り出し測定に供した。

⑦ 試験板をVOC捕集用チャンバーから取り出し、次の測定まで試験板放置用チャンバーに放置する。

⑧ VOC放出量の経時変化を求めるために、⑤から⑦の操作を繰り返す。

⑨ 捕集管の吸着剤に捕集されたVOCを脱着溶媒により抽出しガスクロマトグラフ法により分析を行った。捕集管としては、非極性溶剤の場合は活性炭捕集管、極性溶剤の場合はシリカゲル捕集管を使用した。また、脱着溶媒としては活性炭の場合は二硫化炭素、シリカゲルの場合はメタノールを使用した。

⑩ 測定物質の濃度を変えた標準液を用いて予め作成した検量線を用いて、VOC濃度を求めた。

⑪ 測定装置の洗浄方法としては、測定終了後に捕集用チャンバー、放置用チャンバー及び配管を分解できるところまで分解し、それぞれの部品を洗剤で十分に洗って油分をとりさった後、イオン交換水で洗浄した。その後、 105°C の乾燥器内で2時間乾燥し、放冷後、直ちに装置を組み立て次の実験に供した。

3.3 測定装置

- ① VOC捕集用チャンバー：
セパラブルフラスコ1L（ガラス製）
- ② 試験板放置用チャンバー：
セパラブルフラスコ10L（ガラス製）
- ③ VOC捕集用ポンプ及び流量計（積算計付き）
- ④ 試験板放置用コンプレッサー及び流量計
（積算計付き）：オイルレス、タンク容量17L
- ⑤ 捕集管：活性炭捕集管及びシリカゲル捕集管
- ⑥ 配管：テフロンチューブ製

3.4 ガスクロマトグラフ測定条件（一例）

検出器：F I D

キャリアガス：窒素110kPa

メイクアップガス：窒素 70kPa

空気：50kPa

酸素：60kPa

カラム：SHIMADZU CBP20-M25-025 25m×0.25mmID.

カラム温度：40℃(2min)-10℃/min-120℃(0min)

注入口温度：150℃

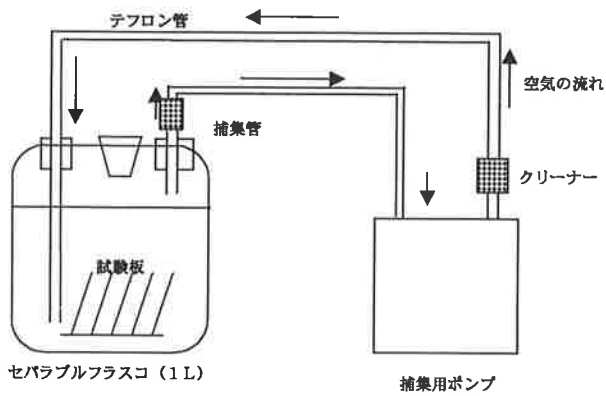


図1 VOC捕集装置

4. 測定結果

ここに示した実験例は、多数の実験の中の一例のうち代表的な建築内部用塗料として、内部用エマルション塗料及び溶剤型シーラー（塩化ゴム系）を取り上げ3項に示す方法で、塗膜からの各成分毎のVOC放出量を求めた。図3と図4に主な成分及び各成分の合計量（TVOC）の放出量の経時変化を示す。

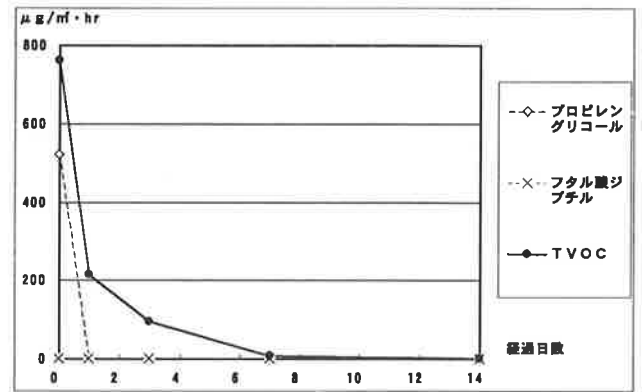


図3 建築内部用エマルション塗料

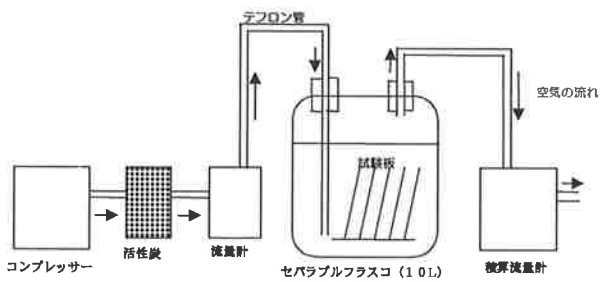


図2 試験板放置用装置

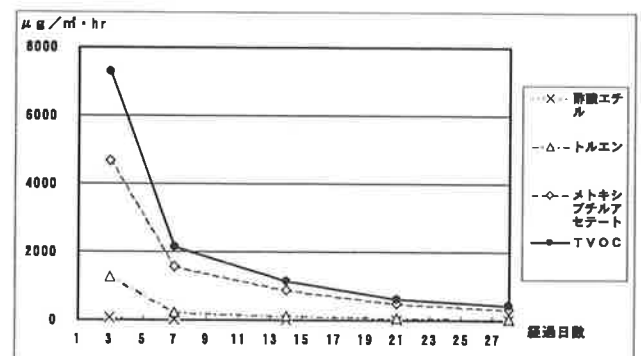


図4 溶剤型シーラー（塩化ゴム系）

5. 試験方法の検討結果と今後の課題

5.1 回収率について

本装置による測定系でのVOC回収率を把握するためにVOC捕集用チャンバー内に置いた150×70×1.0mmのアルミニウム板上に建築内部用塗料に用いられる代表的なVOCの1%溶液（希釈溶媒は脱着溶媒）を滴下し、20時間捕集（流量150ml/min）を行った。捕集管の種類としては、非極性溶剤の場合は活性炭捕集管、極性溶剤の場合はシリカゲル捕集管を使用した。

その結果を表3に示す。

表3 回収率の結果

揮発性有機化合物名	回収率 (%)
プロピレングリコール	100
テキサノール	95
エチレングリコール	103
イソパラフィン系炭化水素	92
キシレン	96
ミネラルスピリット	98
低沸点芳香族ナフサ	99
トルエン	95
酢酸エチル	95

測定の結果、上記のVOCの回収率は90%以上を示すことを確認した。新たなVOCについて試験を行う場合には、同様の確認試験を行うことが必要である。

5.2 VOC放出過程について

本試験より、塗膜からのVOC放出過程は、大きく3種類のパターンに分類される。

- ① 塗装直後にほとんど放出されるもの。（酢酸エチルなど）
- ② 塗装直後からある値まで急激に放出し、それ以降は横這い傾向を示すもの。（トルエン、キシレンなど）
- ③ 塗装直後から放出されないで塗膜中に残存すると思われるもの。（フタル酸ジブチルなど）

特に、③のようなVOCの場合は、3.項に示した試験条件では塗装直後からほとんど放出されないで塗膜中に残存している。VOCの種類（沸点や蒸発速度の違い）や樹脂との組み合わせ、また膜厚や塗装系の違いなどによって異なるVOC放出過程を示すので注意する必要がある。

5.3 チャンバーの材質について

本試験では、塗装後3～30日位を想定した高濃度のVOC放出量測定でありガラス製チャンバーで回収率も90%以上が得られたが、低濃度のVOC放出量の測定の場合はVOCの種類によってはガラス表面への吸着や凝縮は無視できないと思われる。今後、チャンバーの材質についての比較検討をする必要がある。

5.4 試験板の材質について

本試験では、試験板としてアルミニウム板を使用した。スレート板、木材等の試験板の材質によっては塗装時にVOCの吸収がありVOC放出量の経時変化に大きく影響すると思われる。材質による影響についての検討は、今後の課題である。

5.5 VOC脱着方法について

VOC脱着方法としては、溶媒脱着法と加熱脱着法がある。本試験で行ったのは溶媒脱着法であり、その操作手順の中に手分析の部分が入るが、これに対して加熱脱着法は、その操作手順が自動的に行われVOCが直接ガスクロマトグラフへ導入されるため効率良く迅速に分析が行える。また、加熱脱着法は捕集管の再生利用が可能であり、脱着溶媒（二硫化炭素等）による実験室内の空気汚染がなく分析者の身体への影響が少ないので今後さらに普及していくと思われる。

なお、当協会では、お客様からのミニチャンバー法による塗膜からのVOC放出量の測定のご依頼にお応えしております。

6. 参考文献

- (1) 室内環境対策研究会報告書：平成11年4月
日本塗料工業会室内環境対策研究会
- (2) 厚生労働省（旧厚生省）の室内濃度指針

VOC 用語の説明

WHO（世界保健機関）では、有機化合物の沸点を基にVOCを下記のように分類し、TVOCについても定義している。

- 1) VVOC (Very Volatile Organic Compounds)
高揮発性有機化合物：沸点が0-50～100℃の範囲のもの
- 2) VOC (Volatile Organic Compounds)
揮発性有機化合物：沸点が50-100～240-260℃の範囲のもの
- 3) SVOC (Semi-Volatile Organic Compounds)
半揮発性有機化合物：沸点が240-260～380-400℃の範囲のもの
- 4) POM (Particulate Organic Matters)
難揮発性の粒子状有機物質：沸点が380℃以上のもの

TVOC (Total Volatile Organic Compounds)
全揮発性有機化合物：ガスクロマトグラフによって分離定量された個々のVOCの総計

ISO塗料試験方法規格 (TC35/SC9) 関連の動向について(その1)

ISO/TC35/SC9国内委員会事務局

財団法人 日本塗料検査協会

調査部 井関 匠三

1. はじめに

近年の経済環境の変化(世界市場の単一化、欧州市場の統合など)にともない、貿易の技術的障壁を無くすために物流に関連する規格を世界的に統一しようと言う動きがある。1995年に発効したWTO/TBT協定(貿易の技術的障害に関する協定)の加盟国である我が国は、既存の国家規格であるJISをISO等の国際規格に整合させること、また新たに策定する場合は国際規格を基礎として用いることで合意した。以上の状況下でISOなどの国際標準規格への重要性は一段と高まりつつある。

そこで、本稿ではISOに関連するやさしい解説を含めて、主として塗料試験方法規格の最近の動向などの概要について以下に述べる。なお、ISO関連の資料については、すでに多くの資料・文献が発表されているので詳細についてはそれらを参照していただきたい。

2. ISOとは

第2次世界大戦後の翌年、1946年10月に国際規格調整委員会(UNSCC)がロンドンで開催され、"工業規格の国際的統一と調整を促進すること"を目的とする国際機関を設立することが決定され、1947年2月に、ISO(International Organization for Standardization 国際標準化機構)が正式に発足した。

一般に、略号はフルネームの頭文字をとった短縮形が用いられる。上の順序で頭文字をとればIOSとなる。しかし、実際は、機関名に基づく頭文字ではなく、ギリシャ語の'相等しい'という意味の'isos'から来たものだという説がある。ISOの発音は'イソ'あるいは'アイソ'と呼ぶ人がい

るが、国際的には'アイ・エス・オー'が一般的な呼び方になっている。なお、注意しなければならないのは、ISOは国際標準化機構のことであり、規格のことではない。ISOで作られた規格は、ISO規格(ISO Standard)である。

ISOの本部(中央事務局)はスイスのジュネーブに置かれている。その事業は参加各国の分担金(主要国:日本、アメリカ、イギリス、フランス、ドイツ)と出版物・ロイヤルティーの収入によって支えられている。会員:132ヶ国、TC(専門委員会);222(1999年7月現在)の大きな組織で国際標準化活動を推進している。

2.1 ISOの仕組み

国際規格は、一般には次の段階を経て規格化される。

予備・準備段階

- | | | |
|-------|-------------------------------------|-----|
| 0) 予備 | Preliminary stage(technical report) | TR |
| | (標準化の方向性を示した技術報告書作成) | |
| 1) 提案 | new work item proposal | NWI |
| | (規格原案を提示) | |

承認案の活動段階

- | | | |
|--------|-----------------|----|
| 2) 作成 | working draft | WD |
| 3) 委員会 | committee draft | CD |

規格確定段階

- | | | |
|---------|------------------------------|------|
| 4) 照会 | draft international standard | DIS |
| 5) 最終投票 | final DIS | FDIS |

発行

- | | | |
|---------|--------------|-----|
| 6) 国際規格 | ISO standard | ISO |
|---------|--------------|-----|

規格確定段階における承認の議決ルール:

- 1) P-メンバーによる投票の3分の2以上が賛成し、
- 2) 反対が投票総数の4分の1以下であること。た

だし、投票数を数えるとき、技術的理由のついていない反対投票及び棄権は除外する。

ここでは詳細な手続きの記述は省略するが、各段階ごとに専門家グループ内で討議され、追加・削除・訂正を受けて賛成投票が多ければ次の段階に進む。DIS段階で、ほぼ確定しFDISの段階を経てスイスの本部から国際規格(ISO)として発行される。実際に提案から規格になるまでには相当の年数が必要である。一般に最短で約4年間を要する。

ISOは先進工業国であろうと農業国であろうと一国に一団体だけが加盟団体(Member Body)として認められ、日本では日本工業標準調査会(JISC)が会員団体である。

会員は大別してP-メンバーとO-メンバーと、そのいずれでもないメンバーの3種類に大別される。それぞれの会員の権利・義務は以下の通り規定されている。

- 1) P-メンバー (Participant member)は、積極的に参加を表明した会員団体、規格原案を審議する権利、提出された全ての原案に対する回答及び投票の義務があり、可能な限り会議に出席する。ただし、照会原案及び最終原案への投票を怠った場合、国代表団体は自動的にO-メンバーに格下げされる。
- 2) O-メンバー (Observer member)は、オブザーバーとして業務に参加する。委員会文書の配布を受け、意見の提出と会議出席の権利を持つ。
- 3) P、O-いずれにも属さないメンバーは、当該委員会業務における義務も権利も持たない。

1),2),3)の全ての各国代表団体は、その専門委員会(Technical Committee: TC)又は分科委員会(Sub Committee: SC)の地位に関わりなく、規格確定段階の投票の権利を有している。

2.2 ISOの最近の動向

(1) ISO規格の市場適合性の重視：

今迄は、新規格の設定に際しては、委員会メンバーの誰かの力が強いとか、声が大きいか、発言を良くするとか、そのメンバーに説得されたとかの理由で簡単に追加されるようなこともあった。また、他国に利用されそうもない国家規格が安易にISOに提案・採用されると件数ばかりが増える。そのような水膨れ状態を避け、常に本当に価値があり有用な国際規格であるために、2000年9月以降、NWI段階と5年ごとの見直し段階で厳しいハードルを設けるようになった。

A) 新しい規格を提案し、ISO規格にするためには、技術的な根拠と提案の必然性がISOメンバーに納得させられるような相当の準備とP-メンバーへの根回しが重要になって来ている。換言すれば、第一関門のNWI段階で5カ国以上が提案に賛成し、審議に参加すること。その上で、市場適合性に関する項目の評決が各国平均15点以上の賛同を得て、はじめて正式原案として承認され、次の審議に移行することが出来る。

B) 5年ごとの見直し段階では、今までは継続してISO規格にすることを賛否だけを問うものであったが、2000年9月からは、国際貿易や生産への貢献度・自国内での規格の使用頻度・経済効率、健康・安全及び環境への貢献度などを評価した上で、継続の可否を判断するようになり、有用性の少ないISO規格は、どんどんと切り捨てられることになった。

(2) 提案からISO規格までの期間のスピードアップ：

従来、ISO規格の開発期間(着手から規格の刊行まで)は、5.5年から7.5年の間であった。規格開発プロジェクトの中には、実際に進める前に膨大な時間がかかるものもあり、15年、20年、あるいは30年以上にわたって作業が継続され、これが完成された時点では市場適合性が乏しくなっていたものもある。このような事態をさけるために当初の目標期限を3年間に設定し、最長7年間を経過しても刊

行されないものは削除するか最初に戻りNWI段階からスタートする。規格設定と改廃に関する投票案件の進捗状況は毎年、国際会議で確認すると同時に電子メール投票に切り替わりつつある。

3. 塗料関連

3.1. ISO内における仕組みと活動状況

ISOには、2000年10月現在222のTC(専門委員会)があり、そのうちの「塗料とワニス」はTC35に属している。TC35中のSC(分科会)の内訳は、第1表の通りである。また、ISOにおけるTC35及びSC9の構成メンバーの内訳は第2表の通りである。最近、SC9では、スウェーデンとスイスがO-メンバーからP-メンバーに昇格した。

SC9の現状

日本は当然 P-メンバーである。常時、国際会議に参加している国は、日本はじめドイツ、オランダ、ノールウェイ、南アフリカ、アメリカ合衆国

及びイギリスの7カ国で、時々、韓国、中国、イスラエル、イタリー、チェコスロバキアが出席している。その他、P、O-いずれでもないメンバーであるインドネシア、フィリピン、タイ、ギリシャ、イラン、及びエクアドルなどの国が規格の確定段階の投票にケースバイケースで参加している。

3.2 日本からの参加活動状況

参加に至る経緯

ISO/TC35(塗料関係)は1947年に設立され、我国が注目し始めたのは1980年頃で、1983年：日本塗料工業会にJISとの整合性調査のためのISO対策研究小委員会が設置された。1986年12月：TC35、TC35/SC9およびTC35/SC12はP-メンバーとして、TC35/SC10はO-メンバーとして参加することが日本塗料工業会の理事会で承認され、日本工業標準調査会(JISC)からその旨ISO事務局に連絡した。1987年2月にISO事務局からメンバー資格承認のレターが届き、TC35国内委員会が組織された。

第1表 TC35のSC

SCの番号	担当内容	備考(国内事務局委員会)
1	用語	日本塗料工業会
2	顔料と体質顔料	日本無機薬品協会
9	塗料の一般試験方法	日本塗料検査協会
10	塗料用ビヒクル及び原料の試験方法	日本塗料工業会
12	塗料・関連製品塗装前の鋼材の素地調整	日本防錆技術協会
14	鋼構造物の塗装仕様	日本塗料工業会

第2表 TC35及びSC9の構成メンバー数(2001年6月現在)

	P-メンバー	O-メンバー
TC35	20	44
SC9	23	21

参加活動概況

第 回	開催年月	開催場	参加人員	特記事項
1	1987年 9 月	ハンガリー・ブダペスト	6名	TC35国内委員長、JPMA標準化委員長が参加
2	1990年 5 月	オランダ・ロッテルダム	6名	審議促進のために毎年開催することを決議
3	1991年 5 月	南アフリカ・プレトリア	3名	
4	1992年 5 月	ドイツ・ベルリン	6名	・往復式摩耗試験を提案 ・ひっかき硬度について日本の実状を紹介。
5	1993年 6 月	イスラエル・ヘルズリア	4名	往復式摩耗試験、ひっかき硬度試験に関する日本案を提案。
6	1994年 4 月	日本・東京	29名 (18名はオブザーバー)	摩耗試験器と硬度試験器を会場に持ち込んで展示、説明。
7	1995年 5 月	英国・ロンドン	7名 (1名は現地通訳)	・乾燥時間(パロチニー法)のRound Robin Test (RRT)の結果報告 ・洗浄試験RRT参加
8	1996年 6 月	米国・サンフランシスコ	5名	・粉体塗料のゲル化時間のRRTについて協議。 ・ドイツが鉛筆硬度のISO化に反対。
9	1997年 6 月	イタリア・ミラノ	8名 (1名はSC14)	鉛筆硬度のRRT結果について報告
10	1998年 5 月	南アフリカ・ケープタウン	7名	国際標準創成型研究開発(画像処理、白亜化など)成果を報告。
11	1999年 6 月	米国・オーランド	7名	・暴露角度の改訂を申し入れる。 ・日本提案の往復式摩耗試験(ISO7784-3)がISO規格になる。 ・池田、松井、山崎3氏が退任に際し、功労賞を受ける。
12	2000年 6 月	ノルウェー・オスロ	6名	・VOCが初めて議題に取り上げられる。 ・日本から提案したComputer Graphic (CG)標準画像が脚光を浴びる。 ・各種耐食試験に使用する切り込み治具の種類と耐食試験(Cutting Tool)結果について報告。
13	2001年 6 月	米国・ヒューストン	7名	・NWI投票案件、5年見直し案件がより市場適合性重視する方針。 ・ISO/ASTM整合化が促進。 ・CG図版の一部(膨れ)がISOに採用決定。 ・次回の会議で日本が規格原案を提案する 予定項目： ①Cutting Tool ②T-Bend Test

以上

次回は、日本及び諸外国からの新規提案の具体例、今後の動向などについて報告したい。