

建物用塗料及び建材用コーティング剤から
露出・飛散したナノ粒子のリスクに関わる
ケーススタディ

平成 25 年 6 月 26 日

ナノ物質の管理に関する検討会
リスク評価ワーキンググループ

目次

1. ばく露情報.....	3
1.1 対象製品.....	3
1.2 ばく露経路に係る情報.....	4
1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報.....	5
2. 有害性情報.....	6
3. 建物用塗料及び建材用コーティング剤中ナノ粒子のケーススタディのまとめ.....	6
4. 文献.....	8
添付資料 1.....	9
添付資料 2.....	11

本ケーススタディは、リスク評価ワーキンググループのコメントを受けて、事務局が作成したものである。

1. ばく露情報

1.1 対象製品

本ケーススタディの対象製品として塗料と建材用コーティング剤が挙げられる。成分、用途情報等を以下に示す。

1.1.1 塗料

(1) 成分

塗料は一般に、塗膜となる樹脂(バインダー)に、顔料、溶剤(水性塗料の場合は水)の他、紫外線安定剤、工業ナノ物質等の副材料が混合された混合物状態で製品となっている。

(2) 塗料の用途と工業ナノ物質の配合

- ① 塗料の他の用途としては、自動車用・建物用が4割強と大きく、これらの用途の塗料に工業ナノ物質を配合している製品がある。
- ② 他の用途に構造物(橋梁、タンク他)用、金属製品用、船舶用等がある。これらの用途で工業ナノ物質が配合されている製品はない。
- ③ また、道路の標識のために用いられる白色塗料は顔料サイズ(平均粒子径数百 nm)の二酸化チタンが配合されている。(ナノサイズの二酸化チタンは、白色ではなく透明になるため、道路標識用塗料には使用されない。)

(3) 工業ナノ物質を含有する塗料

- ① 自動車用の塗料では従来の塗料にない色調を示す機能(塗装面を見る角度によって光沢や色の鮮度・深みが変わる)を付与する目的で二酸化チタンが、また、建物用の塗料では耐候性の向上や汚れ防止機能を付与する目的で非晶質シリカが添加されている塗料がある。
- ② 工業ナノ物質の含有率は、自動車用塗料で5~10重量%程度、建材用で10重量%程度(いずれも塗料の非揮発成分重量に対する比率)の製品が見受けられる。(日本塗料工業会調査)
- ③ 自動車用塗料は年間10トン程度、建物用塗料は年間 300 トン程度国内で製造・出荷されている。(日本塗料工業会調査)

1.1.2 建材用コーティング剤

(1) 成分

塗膜となる樹脂、溶剤、光触媒(ナノ二酸化チタン)等の混合物である建材用コーティング剤がある。

(2) 用途

主に防汚効果を付与する目的で、屋根材、壁材等の表面にコーティング剤を塗布している建材が見受けられる。

(3) 塗料とコーティング剤との相違点

塗料とコーティング剤では以下のような相違点があるので、劣化試験の実施等に際しては留意する必

要がある。

- ① 配合される工業ナノ物質：
 - ・塗料： ナノ非晶質シリカ
 - ・コーティング剤： ナノ二酸化チタン
- ② バインダー
 - ・塗料 主にアクリル系
 - ・コーティング剤 アクリル系・フッ素系・シリコーン/シリケート系
- ③ 塗装・コーティングにより生ずる被膜の厚さ
 - ・塗料 数十 μm
 - ・コーティング剤 数十 nm ～数 μm

1.2 ばく露経路に係る情報

ばく露経路を考慮する上での情報を以下に整理する。

1.2.1 自動車用塗料

使用状況

自動車用の塗装では最外層に耐候性が非常に高いクリアー塗膜(高い強度の熱硬化性アクリル系樹脂)が塗布されている。(クリアー塗膜層には工業ナノ物質は含まれていない) このクリアー塗膜の強度については、自動車工業会から塗料工業会に 10 年以上の寿命が要求されており、実際にはこの要求が満たされていると言われている。

工業ナノ物質を配合した自動車用塗料の製造数量は年間10トン程度、配合されている工業ナノ物質の数量としては年間1トン程度である。この塗料の供給メーカーは3社あり、ここ数年の供給数量は各社とも漸減傾向にある。これは、工業ナノ物質を配合する目的である独特の色調を出す機能が他の技術によって代替できるようになってきたためであると考えられる。(日本塗料工業会調査)

ばく露の可能性

工業ナノ物質を含む塗膜層はクリアー塗膜層の下層にあり、クリアー塗膜層が破壊されない限り外気に晒されることはないので、自動車の塗装から工業ナノ物質が一般市民にばく露したり、環境中に排出されることは非常に考えにくい。また、供給数量は上記のとおり近年漸減傾向にある。

以上の状況を考慮すると、工業ナノ物質を配合した自動車用塗料に関して、塗膜からの工業ナノ物質の露出・飛散により一般市民が工業ナノ物質にばく露される可能性に関して実験的な検証を行う必要性は低いと考えられる。

1.2.2 建物用塗料

使用状況

建物用の塗装は、自動車塗装とは異なりクリアー塗膜層が通常は塗布されない。このため、工業

ナノ物質を含む塗膜層が最外層となって外気に晒される。

非晶質シリカを工業ナノ物質として配合した建物用塗料の製造数量は年間 300 トン程度(固形成分は 150-180 トン)、配合されている工業ナノ物質の数量としては年間 15-18 トン程度である。この塗料の主要メーカーは2社あり、ここ数年の供給数量は全体として増加傾向にある。(日本塗料工業会調査)

ばく露の可能性

塗膜層が紫外線、雨水等により劣化し、表面に存在しているナノ非晶質シリカが露出・飛散することで吸入ばく露される可能性が考えられる。

また、ナノ非晶質シリカを含有する塗料を一般市民(消費者)が使用している時に、誤って手に付着してナノ非晶質シリカにばく露される可能性が考えられるが、一般市民が使用する頻度が多くないことから、このケースについては考察しないこととした。

1.2.3. 建材用コーティング剤

利用状況

建材用コーティング剤は9割程度が屋根材や壁材などの外装材に使用される。一部は壁紙等内装用の建材に使用されている。

工業ナノ物質としては光触媒であるナノ二酸化チタンが配合される。光触媒はコーティング膜劣化作用が強いので、バインダーには通常強靱性の高いものが使用され、また、コーティング膜劣化を軽減するためにナノ二酸化チタン粒子の表面を加工して活性を低減する等の工夫がなされている。

ばく露の可能性

一般市民(消費者)がコーティング剤中のナノ二酸化チタンにばく露される可能性が考えられるのはナノ二酸化チタンを配合したコーティング剤の塗布後、ナノ二酸化チタンが塗膜表面から離脱するか、経年劣化によりコーティング剤の樹脂が減耗することでナノ二酸化チタンが露出、飛散して吸入ばく露される場合である。

また、ナノ二酸化チタンを含有するコーティング剤を一般市民(消費者)が使用している時に、誤って手に付着してナノ二酸化チタンにばく露される可能性が考えられるが、コーティング剤は主に業務用で最終製品の製造プロセスで使用されることが多いため、このケースについては考察しないこととした。

1.2.4 劣化試験の評価対象

工業ナノ物質が塗膜やコーティング膜の表面から離脱し、又は、経年劣化により塗装やコーティングの表面が減耗し、工業ナノ物質が露出して飛散する可能性については、建物用塗料とコーティング剤に関して劣化試験を実施し、評価した。

1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報

工業ナノ物質を含有する塗料・コーティング剤において、一般市民(消費者)が工業ナノ物質にばく露される可能性は、住宅の外壁の塗膜層の表面に存在している工業ナノ物質が塗膜層の紫外線、雨

水等による劣化により、露出・飛散して吸入ばく露される場合が考えられる。建物用塗料とコーティング剤の劣化試験を実施し(添付資料 1)たところ、塗膜等からナノ非晶質シリカ、ナノ二酸化チタンが放出されていることを分析することはできなかつたため、試料片の重量減少値から放出されたナノ粒子の量を推定することとした。その結果、建物用塗料については工業ナノ物質含有塗膜から放出された非晶質シリカのナノ粒子の平均濃度(ばく露濃度)の推定を試みる事ができた。コーティング剤のナノ二酸化チタンについては重量データのばらつきが大きく、推定を試みることのできるデータを得ることができなかつた。その結果を添付資料 2 に示す。結果として、最大で $78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ の放散速度(添付資料 1)となり、これよりばく露濃度は最大風速(6.3m/s)を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小風速(0.9m/s)を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された(添付資料 2)。

2. 有害性情報

配合される工業ナノ物質としては、塗料ではナノ非晶質シリカ、コーティング剤ではナノ二酸化チタンがある。

ナノ非晶質シリカ(アモルファス)の吸入毒性に関する情報については、主に肺毒性について調べられており、単回あるいは 3 日間の吸入ばく露では、 3.1×10^7 粒子/ cm^3 または 1.8×10^8 粒子/ cm^3 の非常に高い粒子数のばく露 ($0.45 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1.8 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 6$ 時間/24 時間)または $21.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($86 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 6$ 時間/24 時間)、著者らによる濃度換算値) においてラットの肺の炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性を示さないことが報告されている(Sayes et al 2010)。亜急性毒性試験として、4 週間反復吸入ばく露した試験が行われており、週齢による肺毒性の差を調べた試験では、老齢動物が最も感受性が高く、ついで幼若動物、若齢動物の順であった (Chen et al 2008)。肺毒性(呼吸のパラメータ、BAL 液中の分析、病理組織学的検査)を調べた試験では、ばく露中の呼吸パラメータの一過性の変動、好中球及びマクロファージを伴った鼻腔及び肺胞の炎症が認められた (Arts et al 2008)。これらの試験は、用量群が 1 用量の設定であること、肺毒性に限定して検査を行っていることから、一般毒性としての NOAEL を求めることはできない。3 日間吸入ばく露試験でラットの肺に炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性がみられない最高濃度は $21.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ となる。また、気管内投与を用いて肺毒性を調べた試験では、一過性の肺の急性炎症を示すが慢性影響がみられないことが報告されている (Cho et al 2007)。

3. 建物用塗料及び建材用コーティング剤中ナノ粒子のケーススタディのまとめ

工業ナノ物質配合塗料・コーティング剤の塗布後のナノ粒子が塗膜表面から離脱や経年劣化により飛散して吸入ばく露される可能性がある。配合される工業ナノ物質としては、塗料ではナノ非晶質シリカ、コーティング剤ではナノ二酸化チタンがある。

現時点では、一般市民(消費者)が塗料・コーティング剤の塗布後の二酸化チタンや非晶質シリカのナノ粒子に吸入ばく露されることを想定し、超促進耐候性試験を実施した結果、ナノ非晶質シリカにおいて、最大(試験開始から約1年相当)で $78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ の放散速度となり、これよりばく露濃度は最大風速(6.3m/s)を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小風速(0.9m/s)を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された。

ナノ非晶質シリカにおいて最小風速を想定した推定ばく露濃度 $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、ナノ非晶質シリカの 3 日間吸入ばく露試験でラットの肺に炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性がみられない最高濃度 $21.5 \text{mg}/\text{m}^3$ を比較すると、推定ばく露濃度 $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し 9×10^4 と大きな値となる。

4. 文献

- Arts, J.H., Schijf, M.A. and Kuper, C.F. (2008) Preexposure to amorphous silica particles attenuates but also enhances allergic reactions in trimellitic anhydridesensitized brown Norway rats. *Inhal Toxicol*, 20, 935–948.
- Chen, Z., Meng, H., Xing, G., Yuan, H., Zhao, F., Liu, R., Chang, X., Gao, X., Wang, T., Jia, G., Ye, C., Chai, Z. and Zhao, Y. (2008) Age-related differences in pulmonary and cardiovascular responses to SiO₂ nanoparticle inhalation: nanotoxicity has susceptible population. *Environ Sci Technol*, 42, 8985–8992.
- Cho, W.S., Choi, M., Han, B.S., Cho, M., Oh, J., Park, K., Kim, S.J., Kim, S.H. and Jeong, J. (2007) Inflammatory mediators induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica particles. *Toxicol Lett*, 175, 24–33.
- Sayes, C.M., Reed, K.L., Glover, K.P., Swain, K.A., Ostraat, M.L., Donner, E.M. and Warheit, D.B. (2010) Changing the dose metric for inhalation toxicity studies: short-term study in rats with engineered aerosolized amorphous silica nanoparticles. *Inhal Toxicol*, 22, 348–354.

添付資料1

放散速度推定のための劣化試験の概要

1. 試験の対象

建物用塗料及び建材用コーティング剤について、実製品における工業ナノ物質の配合率等を考慮して、モデル塗料を調合して試験に用いた。

塗料についてはナノ非晶質シリカを配合したモデル塗料を鉄板に塗布した試験片、コーティング剤についてはナノ二酸化チタンを配合したコーティング剤が使用されている市販製品の提供を受け試験対象とした。

ナノ非晶質シリカ含有試料

-ナノ非晶質シリカを配合した(10%配合)モデル塗料試料(3種の試料)

試料1 UV吸収剤標準量、試料2 UV吸収剤2倍量、試料3 UV吸収剤3倍量

ナノ二酸化チタン含有試料

-ナノ二酸化チタン(光触媒)を配合した(50%配合)コーティング剤が使用されている製品(2種の試料)*

試料1 光触媒液含浸;基材 PTFE;、試料2 光触媒コーティング液コート;基材 ガラス

*コーティング剤の提供がされなかったため、コーティング剤がコーティングされた製品を試験試料とした

試験片サイズはいずれも 30×50mm (0.0015 m²)

2. 方法

塗装・コーティング直後、5年後、10年後、更に通常の耐用年数を超える15年後までの4時点における塗膜の状況等を分析・評価できるサンプルが得られるように、試験サンプル(試験板にモデル塗料を塗布、コーティング剤については使用されている製品)を作成して試験を行った。塗膜表面の重量減少を計測した。

超促進耐候性試験「メタルハライドランプ式耐候性試験」

実ばく露1年相当=33.3時間

ナノ非晶質シリカ含有試料

試験時間:24、72、168、297、500時間 (0.72、2.2、5.0、8.9、15.0年相当)

ナノ二酸化チタン含有試料

試験時間:24、72、168、336、500時間 (0.72、2.2、5.0、10.1、15.0年相当)

3. 結果

表1と2に超促進耐候性試験ナノ非晶質シリカ及びナノ二酸化チタン含有試料での重量減少値を

示す。

なお、塗膜等から放出されたナノ非晶質シリカ、ナノ二酸化チタンを分析することはできなかった。

表 1 ナノ非晶質シリカ含有試料の重量減少値 (g, 0.0015 m²)

試験時間	24 時間	72 時間	168 時間	297 時間	500 時間
相当年	0.72 年	2.2 年	5.0 年	9.0 年	15 年
試料 1	0.0066	0.0155	0.0169	0.0218	0.0261
試料 2	0.0066	0.0173	0.0192	0.0253	0.0251
試料 3	0.0074	0.0144	0.0148	0.0212	0.0266

UV 吸収剤の量の違いは劣化に影響しなかった。試料 1、2、3 の 0.72 年当たりの単位面積当たりのナノ非晶質シリカ(製品中 10%)減少量を重量減量率が最大となる 24 時間後の実験値から計算すると、それぞれ 0.61、0.61、0.69g/m²となる。ここから 1 時間当たりの単位面積当たりの減少量を放散速度として計算すると 70、70、78(※)μg/h となった。

表 2 ナノ二酸化チタン含有試料の重量減少値 (g, 0.0015 m²)

試験時間	24 時間	72 時間	168 時間	336 時間	500 時間
相当年	0.72 年	2.2 年	5.0 年	9.8 年	15 年
試料 1	0.0024	0.0017	0.0019	0.0022	0.0025
試料 2	0.0006	0.0003	0.0004	0.0008	0.0084

試料 1 と 2 共に製品を試験対象としたため、データのばらつきが大きくなってしまっている。試料 2 においては 500 時間のみ数値が高かったが、数値減少がこの時間だけ著しかった。この結果だけでは劣化試験により、ナノ二酸化チタンとして放出されたものとして解釈することは難しいと解釈した。実験結果からは重量減少があることを明確に示すことはできないと考えられる。したがって、1 時間当たりの単位面積当たりの減少量を放散速度として求めることはできなかった。

※：ナノ非晶質シリカが 10%とすると

0.72 年 -0.00074g 0.0015 m²

0.72 年 -0.49g 1.0 m²

1 年 -0.69g 1.0 m²

1時間あたりに換算すると 0.69g/(365day*24h)=78 μg/h・m²

添付資料2

工業ナノ物質含有塗膜から放出されたナノ粒子の平均濃度(ばく露濃度)の推定

1. 目的

建屋外壁に塗られた塗料の塗膜劣化により放出される可能性があるナノ粒子が、外壁周囲でどの程度の濃度(ばく露濃度)になるのかを、添付資料1の放散速度を求めることができた塗料中のナノ非晶質シリカにおける最大値($78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$)を基に、簡易モデルを使用してばく露濃度を推算した。

2. 塗膜からの放出シナリオ

(1) ばく露シナリオの条件

ばく露シナリオの条件を下記に示す。条件はワーストケースとして考慮したものである。

(条件1)一般家屋外壁に工業ナノ物質が配合されている塗料を塗装すると、塗膜が太陽光等により劣化・減耗する結果、配合されていた工業ナノ物質が露出して放出され、周辺に居る(遊びや作業等)人が塗装された外壁から1m以内の空間で吸入ばく露する可能性があるとして想定する。

(条件2)塗料に配合されている工業ナノ物質については、減耗した塗膜中に含まれている全量が、塗膜表面に露出した後単独粒子として放出されると仮定する(塗膜の減耗速度は一定とする)。

(条件3)放出されたナノ粒子は、壁面から1m以内の空間に一様に分布し、その空間内で周辺にいる人がばく露されると仮定する。その空間内におけるナノ粒子の濃度は工業ナノ物質の塗膜表面における露出速度と、風による空間の換気回数を考慮して推定する。

(2) ナノ粒子濃度推算のための仮定とモデル

- ・壁の単位面積(1m^2)と作業範囲(壁から1m以内)で囲まれた空間を仮定
- ・ナノ粒子濃度はNITEの定常放散モデルを使用

(3) 推算のためのデータ

推算に利用した基本データを表1に示す。

表1 推算のための基本データ

項	データ	情報源
放散速度	78 $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$	添付資料 1、p.10 のナノ非晶質シリカ含有試料での実験値から年単位で放散速度の最も早い1年目の値の最大値(試料 3)を採用*
平均風速	<p>平均速度 0.9(最小値)*x 0.1(係数**)m/秒=0.09 m/秒 6.3(最大値)*x 0.1(係数**)m/秒=0.63 m/秒</p> <p>*年間平均風速の実績: 47都道府県の県庁所在地における過去の年間平均風速;最大値 6.3m/秒(那覇 1995 年)、最小値 0.9m/秒(大津 1979 年)(気象庁 HP「過去の気象データ検索」より) **風向き(壁面に対する風の向きにより風速が異なる)及び一般家屋周辺のため気象観測地点より建物密集度が高い(風速が弱められる)こと等を考慮した係数</p>	<p>http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?precno=45&blockno=0384&var=&month=&dav=&view=</p> <p>(財)気象業務支援センター</p>

3. ばく露濃度の推算

ばく露濃度の推算を以下の要領で推計した(表 2)。

表 2 ばく露濃度の推計

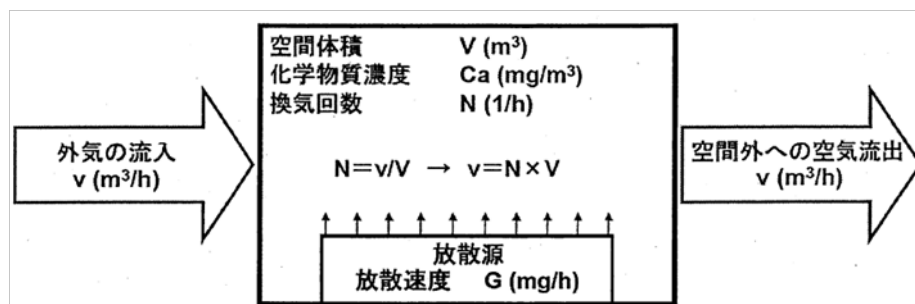
吸入ばく露	由来: 建屋外壁に塗られた塗料の塗膜劣化によりナノ粒子が放出		推算式(放散により空間濃度)	$Ca = \frac{G}{N \times V}$
-------	--------------------------------	--	----------------	-----------------------------

シ
ナ
リ
オ

塗膜中に含まれている全量が放出され、塗装された外壁から 1m 以内の空間で吸入ばく露
(条件:塗膜の減耗速度は一定、ナノ粒子は壁面から 1m 以内の空間に一様に分布、塗膜
表面の露出速度、空間の換気回数を考慮)

対象空間内のナノ粒子濃度の推算の考え方

ばく露地点の空間(壁面から 1m)におけるナノ粒子挙動を以下のように仮定



項	項名称	平均風速 (最小値)を 想定した場 合	平均風速 (最大値) を想定した 場合	備考(採用値、計算法等)
G	放散速度($\mu\text{g}/\text{h} \cdot \text{m}^2$)	78		添付資料 1、p.13 のナノ非晶質シリカ含有試料での実験値から年単位で放散速度の最も早い 1 年目の値の最大値(試料 3)を採用*
V	空間容積(m^3)	1		空間体積=壁面 $1\text{m}^2 \times 1\text{m} = 1\text{m}^3$ と仮定
N	換気回数(回/h)	324	2,268	換気回数=1 時間当たり外気流入量/空間容量 ・平均風速(最小値)を想定した場合 =風速($0.09\text{m}/\text{秒}$) $\times 1\text{m}^2 \times 60 \times 60(\text{秒}/\text{h}) / 1\text{m}^3 = 324$ 回/h ・平均風速(最大値)を想定した場合 =風速($0.63\text{m}/\text{秒}$) $\times 1\text{m}^2 \times 60 \times 60(\text{秒}/\text{h}) / 1\text{m}^3 = 2,268$ 回/h

Ca	平均空間濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.24	0.034	推算値(空間濃度)
----	--	------	-------	-----------

4. ばく露濃度の結果について

劣化試験 24 時間後(0.72 年相当)の試験データから算出されるナノ非晶質シリカのばく露濃度は最小風速を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大風速を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された。