

揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究 (その15)

Small Test Chamber による各種 Paint からの化学物質放散量測定

正会員 村上周三*² 正会員 ○ 神 卓也*¹
同 伊藤一秀*⁴ 同 加藤信介*³
同 朱 清宇*⁴

1. 序

近年、微量化学物質による室内空気汚染の問題が顕在化し、Sick building 及び Sick house 等の名称で広く一般にも認識されるようになってきている。こういった問題を背景として、本報を含む一連の研究では、建材・施工材からの微量揮発性化学物質放散、拡散、吸脱着等のモデリングを行い、室内の濃度分布並びに人体呼吸域レベルの汚染質濃度を正確に予測する数値予測手法の開発を行うことを最終目的としている^{文1,2)}。揮発性化学物質の放散、拡散、吸脱着等のモデリング、及びその数値予測手法の開発を行う上で、モデル係数を定め、予測モデルの精度を検証するための基礎実験データは必要不可欠となる。前報では、化学物質の放散量を測定するために Small Test Chamber を作成し、蒸散支配型放散の建材を模擬した純液の Decane、Undecane 等を用いて放散 flux 及び物質伝達率を測定した結果を報告している^{文2)}。本報では建築生産の現場で良く使用されると考える建材・施工材の中で paint 類に着目し、Small Test Chamber を用いて paint からの化学物質放散性状を測定した結果を報告する。この測定データは paint からの化学物質放散の物理モデルを開発するための重要な基礎データとなる。

2. 実験概要

本報では、paint からの揮発性化学物質放散量を予測する物理モデルを開発する上で、その放散性状を支配するパラメータとして化学物質の放散速度と硬化した paint 内の拡散係数に着目する。化学物質の放散速度は Small Test Chamber 法により chamber 排気口の濃度履歴を測定することで把握する。また、硬化した paint 内の拡散係数は Cup method (カップ法)^{文3)}により測定する。Paint からは多種の化学物質が放散されるため、そのすべての化学物質毎に物理パラメータを同定することは大変困難である。そのため、本研究ではガスクロマトグラフィーにより定性・定量された全化学物質を toluene 換算することで、1 種の仮想的な化学物質 (TVOC) としてその放散速度、拡散係数等を表現する。実験の概要を以下に示す。

2.1 対象とする建材・施工材

本実験では paint 類の中で室内の内装仕上げ材としての使用が予想される water-based paint (水性エマルジョンペイント) と、室外の外壁等に使用される oil-

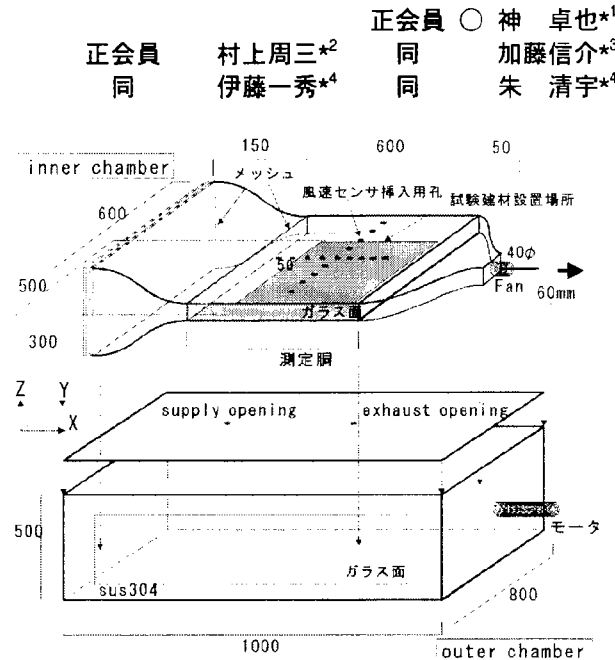


図1 Small Test Chamber 概要

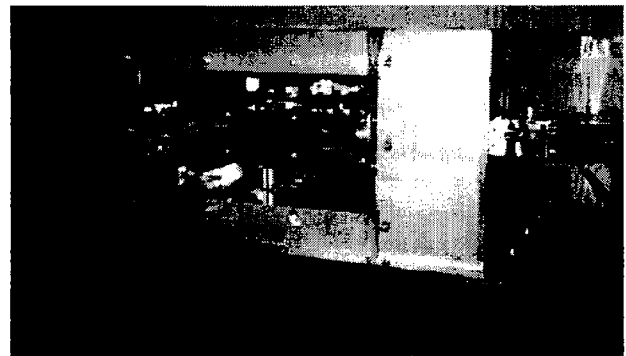


図2 Small Test Chamber 外観写真

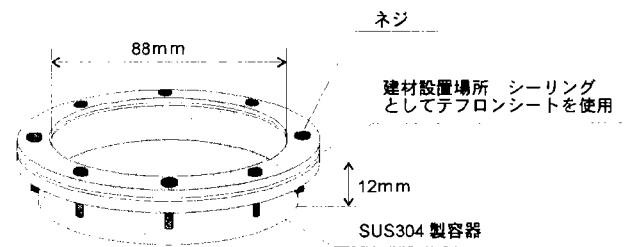


図3 拡散係数測定用 Cup の概要

based paint (油性ペイント) の 2 種を実験対象とする。両者共に量販店の店頭で販売されていたものを購入した。測定対象 paint は 260mm(x)×460mm(y) のアルミ板にローラーで塗布し、その後、Small Test Chamber 測定胴内の建材設置位置(図1参照)に設置している。開

缶後、paint を chamber 内に設置し、測定を開始するまでの時間はすべてのケースにおいて 10 分以内であった。Paint 塗布量等の実験条件を表 1 及び表 2 に示す。

2-2. Small Test Chamber 法

本研究で新たに作成した Small Test Chamber の詳細な構成図を図 1 に、また外観写真を図 2 に示す。Small Test Chamber は inner chamber(図 1 上部)と outer chamber(図 1 下部)より構成される。全て sus304 で製作されている。inner chamber は outer chamber 内中心位置に設置される。inner chamber には fan が設置されており、inner chamber 測定胴内(図 1 参照)は第 3 種機械換気により換気される。Inner chamber 内の建材設置面上部における平均風速は fan の回転数により 0~0.2m/s の範囲で制御が可能である。本報では inner chamber 内の平均風速を 0.10m/s とした結果を報告する。inner chamber 内の風速は十分に均一で y 方向に 2 次元的な流れ場が得られることを確認している^{文 1,2)}。また chamber 内での汚染質発生を極力防ぐため、モータ部は outer chamber の外側に設置している。新鮮空気(本研究では N₂:80%、O₂:20%の人工空気)は outer chamber 上部に設置された supply opening より供給する。Small Test Chamber 内に供給される新鮮空気量と inner chamber 測定胴内の換気回数(建材表面風速)は独立して制御が可能である。

2-3. Cup 法

Cup 法とは建材内の物質拡散係数測定法の 1 種である^{文 3)}。具体的には Cup の中に対象とする化学物質を入れ、Cup の開口の部分に建材を設置して密閉する。Cup の揮発性化学物質は建材中を拡散移動することによってのみ Cup の外に移動することが可能である。Cup は恒温室内に設置され、Cup 外側上部(建材の上)は大量の換気により化学物質濃度は 0 の状態を保つ。即ち、建材の上は化学物質濃度 0 を期待し、建材の下面(即ち Cup 中)は化学物質の飽和蒸気圧状態の気相濃度となっている。Cup 中の化学物質の重量変化を測定することにより放散 flux が測定出来る。放散 flux と建材厚から拡散係数を算出することが出来る(表 4 (1)式参考)。本報では図 3 に示すように、直径(内径)8.8×10⁻² m、深さ 1.2×10⁻² m のステンレス(sus304)製の Cup を制作することで実験を行っている。Cup の開口部にはシールパッキングとしてテフロンシートを使用した。Paint の拡散係数は、拡散係数の値が既知の建材(本研究ではポリメチルペンテン樹脂フィルム)の上に塗布することで測定を行っている。Cup 法の実験条件を表 2 に、拡散係数測定の一連の流れを図 4 に示す。

2-4. 化学物質 sampling 及び分析法

Small Test Chamber を中心とした化学物質 sampling

表 1 small test chamber 法における paint 設置条件

	Water-based paint	Oil-based paint
塗布面積	0.26 m×0.46 m	
塗布量	12.1 g	7.9 g
平均厚さ	5.0×10 ⁻⁵ m	9.0×10 ⁻⁵ m
温度	23.2 °C	

(塗布量は paint 塗布直後の重量、平均厚さは乾燥後の値)

表 2 Cup 法における paint 設置条件

	Water-based paint	Oil-based paint
塗布面積	6.1×10 ⁻³ m ² (直径 8.8×10 ⁻² m の円形)	
平均厚さ	7.7×10 ⁻⁵ m	6.1×10 ⁻⁵ m
温度	23.2 °C	

(平均厚さは乾燥後の値)

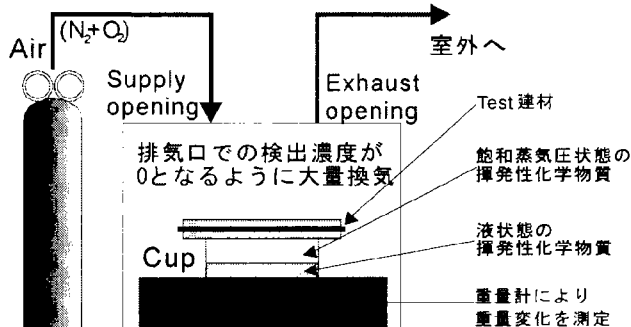


図 4 Cup 法による拡散係数測定システム

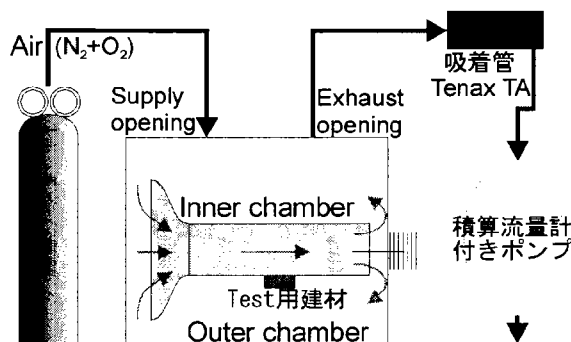


図 5 化学物質放散量測定システム

表 3 GC/MS の分析条件

GC	HP6890
加熱脱着装置	Gestel TDS (Thermal Desorption System)
加熱脱着温度	20°C(5min)→60°C/min→280°C(2min)
CIS 温度	-100°C(0.01min)→12°C/sec→300°C(3min)
カラム	HP5 (60m×0.25mm×1μm)
オープン温度	40°C(3min)→10°C/min→220°C(10min)
Split 比	100 : 1
検出器 (MS)	HP5973MSD

の一連のフローを図 5 に示す。Chamber 内へは N₂:80%、O₂:20%の人工空気を換気回数 1.0 回/h で供給する。全ての配管はテフロンチューブを使用している。

Chamber 内の空気は Tenax TA により吸着 sampling し、加熱脱着の後、GC/MS により分析を行う。Inner chamber の容積に対する paint 塗布面積の比である chamber loading は 5.53 とやや大きめである。また paint は初期の放散速度が比較的大きく、放散開始後初期の chamber 内の平均濃度が高くなるため、Tenax TA への吸着 sampling を 500 ml~1.5 L 程度(100 ml/min の sampling 速度とし、濃度レベルに合わせて sampling 時間を変化させた)とした。表 3 に GC/MS の分析条件を示す。

3. 測定結果

3-1. Small Test Chamber による放散量測定結果

water-based paint 及び oil-based paint に関して化学物質放散量測定を行った結果を示す^{注1)}。両ケースにおいて測定は 7 日間継続して行っている。

3-1-1. Water-based paint Small Test Chamber 排気口における濃度履歴を図 6 に示す。また測定開始後 3 時間において sampling を行った chamber 排気口位置での空気の TIC (Total Ion Chromatogram)を図 7 に示す。図 6 中の TVOC とは検出された全物質の toluene 換算値を示す。検出された主要な化学物質は、2-(1-methylethoxy)- ethanol、2-butoxy- ethanol、2-(2-butoxyethoxy)- ethanol (= Diethylene glycol mono-butyl ether)、butane 等であり、ほぼ全てアルコール類であった。当然の事ながら、いわゆる有機溶剤は検出されていない。

7 日間の測定期間中、water-based paint から放散される主要化学物質は上記のアルコール類のみであり、時間帯により検出される化学物質が変化することはない。chamber 内に water-based paint を設置した直後に chamber 内の濃度は最大となり、その後平均濃度は徐々に減衰していく。7 日間の測定で chamber 内の濃度は 1/100 以下に減衰する。この傾向は個々の化学物質、TVOC において同様である。

3-1-2. Oil-based paint Small Test Chamber 排気口における濃度履歴を図 8 に示す。主要放散物質である Decane 及び Hexanal に関しては、初期 15 時間分の平均濃度履歴を拡大して示す(図 9)。Decane は脂肪族系の化学物質の代表であり典型的な有機溶剤である。また Hexanol はアルコール類の代表として選択している。また測定開始後 3 時間において sampling を行った chamber 排気口位置での空気の TIC を図 10 に示す。TVOC の値は測定開始直後に濃度のピークを迎え、その後急激に減衰する。測定開始後約 10 時間で平均濃度レベルは 1/100 以下となる。また、今回使用した oil-based paint の特徴として、図 9 に示すように、平均濃度のピークが明らかに異なる物質が現れたことを

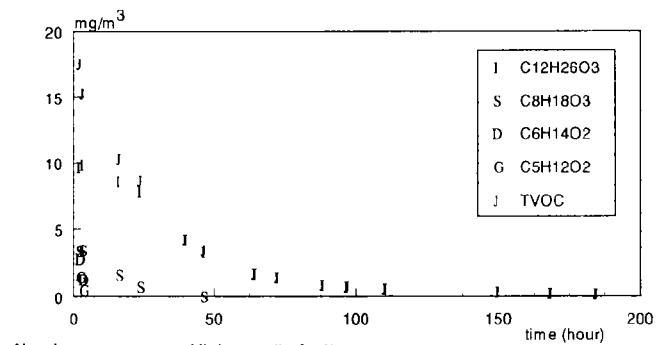


図 6 排気口濃度履歴 (water-based paint)

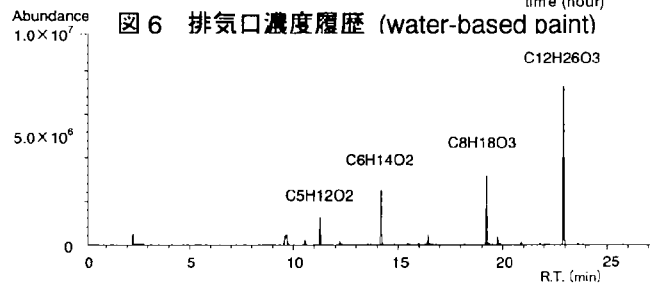


図 7 TIC 分析例 (t=3h, water-based paint)

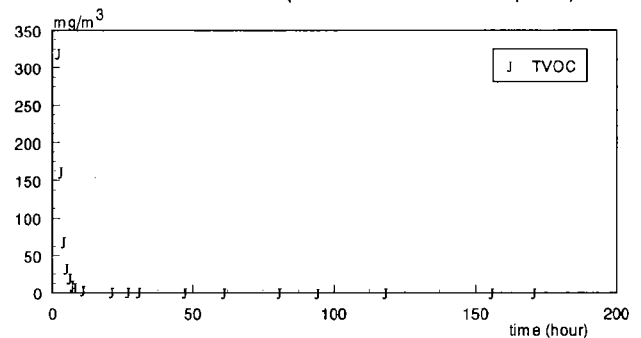


図 8 排気口濃度履歴 (oil-based paint)

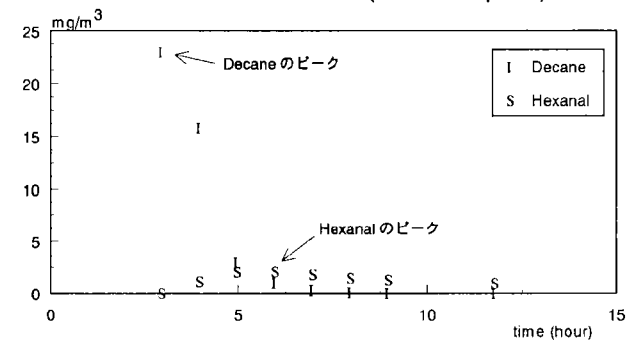


図 9 初期 15 時間の排気口濃度履歴

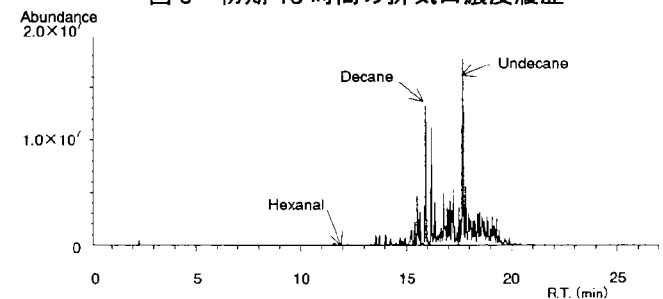


図 10 TIC 分析例 (t=3h, oil-based paint)

指摘することが出来る。Decane を含む脂肪族炭化水素の化学物質は測定開始直後の濃度が高く、その後、急

激に濃度が減衰する傾向を示すが、Hexanal を含むアルコール類は測定開始より 6 時間後にピークを迎えており、明らかに放散性状が異なっている。これは、oil-based paint の基本構成剤である油分（フタル酸、ベンゾール等）が比較的極性のある液相の役割をするため、炭化水素類より極性の高いアルコール類が液相に保持されて、放散が遅れると考えられる⁴⁾。また、water-based paint 及び oil-based paint の両ケースに関して、同条件の測定を繰り返し行っており、再現性を確認している。

3-2. Cup 法による拡散係数測定結果

ポリメチルペンテン樹脂フィルム、water-based paint 及び oil-based paint に関して拡散係数の測定を行った結果を示す。重量変化の測定は、全てのケースにおいて、30 分間隔で 10 時間以上行っている。

3-2-1. ポリメチルペンテン樹脂フィルム toluene の放散 flux、及び toluene の拡散係数を表 4 に示す。測定は同条件で 2 回行っており、表中の値はその平均値を示す。拡散係数は $5.7 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{sec})$ であった。Q.Chen が解析した SBR（合成ゴム）の拡散係数⁵⁾ は $1.1 \times 10^{-14} (\text{m}^2/\text{sec})$ 、また S.Kichner らが行なった Cup 法（溶液は Octane 使用）での SBR の拡散係数は $3.5 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{sec})$ であり³⁾ 今回測定対象としたポリメチルペンテン樹脂フィルムはその中間のオーダーとなった²⁾。ポリメチルペンテン樹脂フィルムは以下の実験で paint を塗布するための基盤として用いる。実験はポリメチルペンテン樹脂に開缶直後の paint を塗布し、14 日乾燥させた後に行った。

3-2-2. Water-based paint toluene の放散 flux、及び拡散係数の測定結果を表 4 に示す。paint 膜のみに関しての拡散係数は $10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$ のオーダーであった。

3-2-3. Oil-based paint toluene の放散 flux、及び拡散係数を表 4 に示す。拡散係数は $1.2 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$ となり、Water-based paint の約 1/8 の値となった。

3-2-4. 考察 今回の拡散係数の測定では、paint 塗布のための基盤として用いたポリメチルペンテン樹脂フィルムと、測定された paint の拡散係数のオーダーが 1~2 桁程度小さい結果となった。測定自体に再現性はあるものの、今後ポリメチルペンテン樹脂フィルム以外のより拡散係数の大きい基盤を用いて再測定を行い、測定値の信頼性を確認する必要がある。

4. 結論

(1) Small Chamber 法により各種 paint からの化学物質放散量履歴を測定した。その結果、water-based paint からは 4 種のアルコール類の物質が検出され時間とともに濃度の減少が見られた。oil-based paint からは Decane, Undecane を始め 50 種以上の

表 4 Cup 法による拡散係数測定結果

	放散 flux	拡散係数
ポリメチルペンテン樹脂フィルム	4.0×10^{-2} (g/m ² sec)	5.7×10^{-9} (m ² /sec)
Water-based paint	3.8×10^{-2} (g/m ² sec)	9.1×10^{-8} (m ² /sec)
Oil-based paint	1.7×10^{-2} (g/m ² sec)	1.2×10^{-8} (m ² /sec)

放散 flux (q) 及び拡散係数(Dc)の関係は次式(1)で示される。

$$q = Dc \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

ここで、paint 下面は toluene 飽和気相濃度(132 g/m³, 23℃)、paint 上面は大量換気により濃度 0 に維持される。Paint 厚は測定により既知のため、(1)式より Dc が算出される。

物質が検出され、また脂肪族系炭化水素とアルコール類とで放散履歴が大きく異なる性状が見られた。

- (2) Cup 法により paint の拡散係数を測定した結果、water-based paint は $9.1 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$ 、oil-based paint は、 $1.2 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sec})$ の結果が得られた。
- (3) 測定した化学物質放散量履歴、並びに拡散係数を用いて、paint からの化学物質放散性状を再現する物理モデルの開発を進める予定である。

【注】

- (1) small test chamber は、アルカリ洗剤及び溶剤により洗浄した後、純水で洗浄し 300℃のオーブンで 3 時間 baking を行った後、実験に使用している。Small Chamber を含む全 sampling 系統の Blank Test を行った結果、Toluene 濃度は検出限界(ppb レベル)以下であった。
- (2) SBR の拡散係数のオーダーが 10^{-14} と 10^{-7} と大きく異なるのは、製造メーカーにより含まれる可塑剤の量が違うことが起因すると考えられる。

【参考文献】

- (1) 村上ら：揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究(その 7) 建材表面気流精密制御 Small Test Chamber の開発とその基本性能：日本建築学会年次大会、1999.9、D-2、pp 701-702
- (2) 村上ら：揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究(その 14) 建材表面気流精密制御 Small Test Chamber の開発と物質伝達率の測定：空気調和衛生工学会講演論文集、1999.9、II、pp 493-496
- (3) S. Kirchner, J.B. Bader, H.N. Knudsen, R. Meininghaus, D. Quenard, K. Saarela, H. Sallee, A. Saarinen, Sorption capacities and diffusion coefficient of indoor source materials exposed to VOCs: Proposal of new test procedures, Indoor Air 99, The 8th International Conference on Indoor Air Quality & Climate, Edinburgh, Scotland, August 8th-13th, 1999, vol. 1, pp430-435
- (4) K.J.Hyver: HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY, Hewlett Packard Pub. No.5950-3562, 1989
- (5) Yang, X., Chen, Q., Bluyssen, P.M.(1998): prediction of short-term and long-term volatile organic compound emissions from SBR bitumen-backed carpet at different temperatures. ASHRAE

【謝辞】

本研究の一部は、科学技術庁科学技術振興調整費(生活・社会基盤研究 生活者ニーズ対応研究「室内化学物質空気汚染の解明と健康・衛生居住環境の開発」)に基づいて設けられた建築学会学術委員会・室内化学物質空気汚染調査研究委員会(委員長:村上周三 東大生産技術研究所教授)の活動の一環として実施したものである。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。