

# マイクロセルを用いた化学物質放散速度・建材内有効拡散係数の同時推定 Estimation Method of Emission Rate and Effective Diffusion Coefficient using Micro Cell

正 会 員 ○瀧ヶ崎 薫 (前田建設工業 技術研究所) 正 会 員 伊藤 一秀 (東京工芸大学)

Kaoru TAKIGASAKI\*<sup>1</sup> Kazuhide ITO\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup> Maeda Corporation \*<sup>2</sup> Tokyo Polytechnic University

The overarching goal of this work is to develop the measurement method that estimates VOC emission rate and effective diffusion coefficient inside the building material at the same time. In this study, micro cell is used for VOC emission measurement and the time history of VOC concentration in micro cell is measured using Multi-gas monitor. VOC emission rate ( $E$ ) and effective diffusion coefficient ( $D_c$ ) are estimated by the chart of  $D_c$  & micro cell VOC concentration relationship which calculated by numerical method in advance.

## はじめに

室内化学物質空気汚染対策の一環として、建材からの化学物質放散量に関する測定法の整備が進められている。小形チャンバー法<sup>1)</sup>や大型チャンバー法<sup>2)</sup>に加え、小形容器を用いた簡易型の放散フラックス測定法<sup>3)</sup>も提案されており、実験室ならびに現場での測定例が蓄積されている<sup>4,5)</sup>。この方法は建材表面に小形容器を設置することで 24 時間の平均値としての放散フラックスを測定するものである。特に小形セル内の化学物質捕集にパッシブサンプラーを用いた放散フラックス測定法ではセル内の濃度勾配が大きくなり、放散フラックスを過大評価する可能性があり、セル内の化学物質濃度を環境基準濃度レベルに制御した上での放散フラックス測定値への補正が必要な場合が存在する<sup>6)</sup>。

本研究ではパッシブ型の放散フラックス測定用容器である小形セル(マイクロセル)を用いて、セル内の非定常濃度履歴を測定することで、建材からの化学物質放散速度ならびに建材内部の有効拡散係数を同時に推定する方法に関して検討を行う。

## 1. 小形セルを用いた放散速度・有効拡散係数の同時推定法概要

本研究ではパッシブサンプラーを用いた簡易型の放散速度測定容器(小形セル)を用いて、小形セル内の化学物質濃度履歴を測定することで、小形チャンバー法等のアクティブ型の測定法を用いた放散速度測定結果と整合性を有し、かつ同時に建材中の有効拡散係数の推定が可能な一連の方法を検討する。

以下では、小形セル内の密閉性能は十分に高く、即ちセル内外での空気流動は無く、セル内では分子拡散のみが生じる場を仮定する。また仮想的かつ代表的な化学物質 1 種類に着目し、その化学物質の物性が特定出来るものと仮定して議論を進める。

小形セルを放散速度試験対象とする建材表面に設置し、

セル内に密閉空間を作出した場合、セル内の化学物質濃度はゼロから上昇し、一定時間経過後に定常濃度(平衡濃度)となる。このセル内化学物質濃度の時間履歴は建材内部の有効拡散係数 $D_c$ ならびに平衡濃度 $C_{eq}$ に強く依存する。即ち、建材内部の化学物質初期濃度分布が均一と仮定できる場合、建材内部の初期濃度 $C_0$ にて無次元化したセル内の化学物質濃度履歴は建材内部の有効拡散係数のみに依存して決定されることとなる。一般に、建材表面からの化学物質放散速度 $E$ は建材表面濃度 $C_s$ ならびに気中濃度(本検討では小形セル内の代表濃度)を用いた濃度差と物質伝達率にて決定されるため、小形セル内にて非定常な濃度履歴が観察される期間では、放散速度も時間変化することとなる。セル内が平衡濃度に到達した時点で、建材内部ならびにセル内に濃度勾配は存在せず、見かけ上の放散速度もゼロとなる。

本研究では、小形セル内の化学物質濃度履歴を追跡し、セル内濃度が環境基準濃度<sup>注1)</sup>に到達した時点の放散速度を代表値としての放散速度と定義する<sup>注2)</sup>。また化学物質濃度に関する建材内部ならびにセル内部を連成した拡散方程式を解き、事前にセル内の化学物質濃度履歴と建材中の有効拡散係数の関係をチャート化しておくことで、測定された濃度履歴の形状より有効拡散係数を同定することが可能な一連のプロセスを提案する。

## 2. 数値解析概要

本報では図 1 に示す JIS A 1903 (案)<sup>3)</sup>に準拠した小形セルを対象とする。小形セルはほぼ直方体形状 (100mm×550mm×600mm<sup>h</sup>)であり、また内壁面はフリースリップが仮定できるため、数値解析は 1 次元で行う。

建材内部は(1)式で示す拡散方程式を解く。ここで、 $C$ は対象とする化学物質の気相換算濃度、 $D_c$ は建材中の対象化学物質の有効拡散係数を示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_c \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

建材表面と気相の境界面では(2)式で示すフラックス保存が成立する。ここで  $D_a$  は対象化学物質の気中での分子拡散係数、 $w_s$  は建材・空気境界面を示し、プラスが建材側、マイナスが気相側を示す。

$$-D_c \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{ws+} = -D_a \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{ws-} \quad (2)$$

セル内部の空気中における拡散現象は(3)式を解く。本報ではセル内の対流現象や乱流拡散は無視可能と仮定し、等温を仮定した分子拡散に起因する拡散現象のみを対象とする。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_a \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

上述した(1)から(3)式は有限体積法により解析する。数値解析対象領域を図2に示す。本報では建材厚を  $5.0 \times 10^{-3}$  [m]と仮定し、 $1.0 \times 10^{-6}$  [m]間隔の均等メッシュを用い、セル内の気相厚は  $6.0 \times 10^{-2}$  [m]と仮定し、 $1.0 \times 10^{-4}$  [m]間隔の均等メッシュを用いる。

本報では代表化学物質として Toluene を対象とする。建材内の Toluene 初期濃度は無次元値として一定値、さらに気中の Toluene 分子拡散係数は一定値を使用し、建材中の有効拡散係数を段階的に変化させることで、建材内ならびにセル内の濃度履歴を解析する。

数値解析の計算条件、境界条件をまとめて表1に示す。

### 3. 数値解析結果と $D_c$ 推定用チャート

建材中の有効拡散係数  $D_c$  を  $1.0 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/s]から  $1.0 \times 10^{-12}$  [m<sup>2</sup>/s]の範囲で段階的に変化させ、建材内部ならびにセル内部の Toluene 換算の TVOC 濃度履歴を解析した結果を図3に示す。図中の値はすべて建材内の初期濃度にて無次元化している。本報では解析開始から 3600 [sec] 経過後までの変化を図に示している。図3(1)は建材内平均濃度履歴と有効拡散係数の関係を、図3(2)はセル内平均濃度履歴と有効拡散係数の関係を、図3(3)は放散速度(放散フラックス)と有効拡散係数の関係を示す。本報での結果は対象とする建材厚が 5 [mm]であり、初期条件として建材内での均一な初期濃度分布を仮定している。

対象建材内の  $D_c$  を  $1.0 \times 10^{-7}$  [m<sup>2</sup>/s]とした場合、解析開始から 600 [sec]程度で建材内部とセル内の濃度が均一となり、見かけ上、濃度変化が観察されなくなる。 $D_c$  を  $1.0 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s]とした場合、解析開始から 3600 [sec]経過した時点で定常に近づく。 $D_c$  が順次小さくなるにつれセル内の単位時間当たりの濃度変化は小さくなる。

図3に示した平均濃度履歴と有効拡散係数  $D_c$  の関係より、実験対象とする建材内の有効拡散係数ならびに放散速度を推定するためには、セル内の化学物質濃度が定常状態に達するまで濃度履歴測定を実施し、セル内定常濃度で無次元化した濃度履歴を図3(2)に示したセル内平均濃度履歴と有効拡散係数の関係に重ね合わせることで有

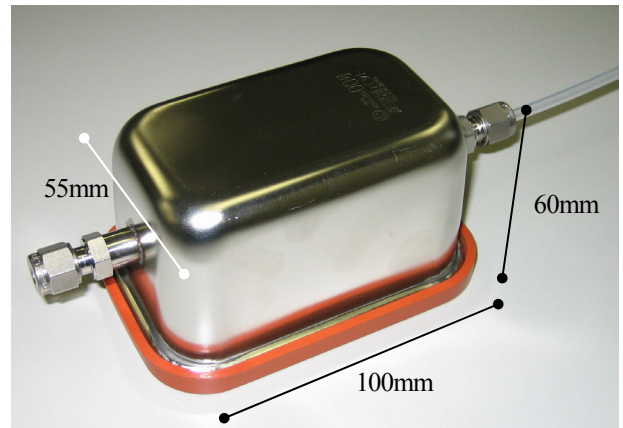


図1 小形セル外観

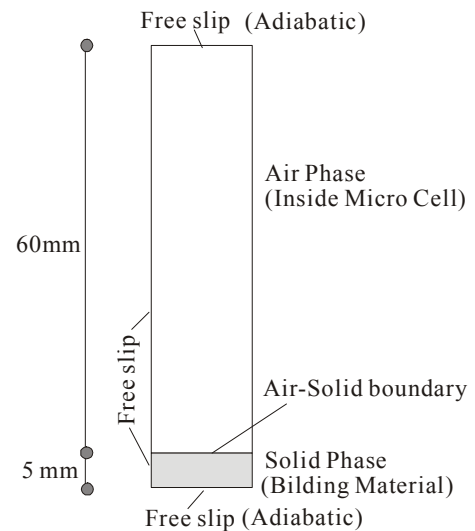


図2 数値解析対象

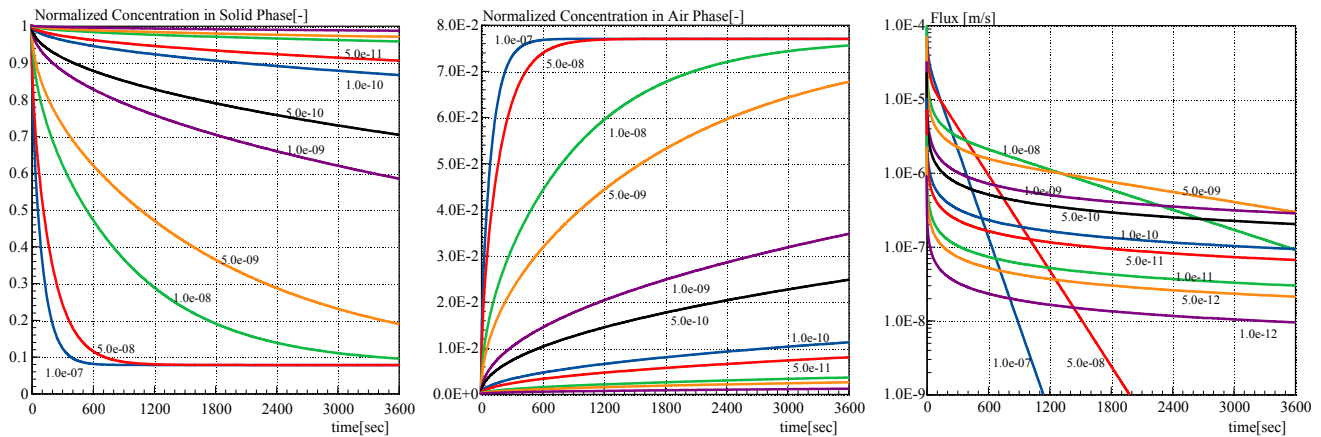
表1 計算条件・境界条件一覧

メッシュ分割	Air : $1.0 \times 10^{-4}$ [m]の等間隔 Solid : $1.0 \times 10^{-6}$ [m]の等間隔
初期濃度	Air : 0 [-] Solid : 1.0 [-] (無次元濃度)
対象化学物質 (Toluene)	Air : $D_a=7.8 \times 10^{-6}$ [m <sup>2</sup> /s] Solid : $D_c=1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ [m <sup>2</sup> /s]
Air-Solid 境界	(2)式で示すフラックス保存
Time	0~3600 [sec]の非定常解析

効拡散係数  $D_c$  を推定することとなる。有効拡散係数  $D_c$  が推定された後、図3(3)に示した放散速度(放散フラックス)と有効拡散係数の関係より、セル内が環境基準濃度に達した時点の放散速度を推定することとなる。

### 4. 小形セルを用いた実験概要

前節で示した数値解析結果を用いて、実験結果より有効拡散係数  $D_c$  ならびに放散速度の推定を試みる。本報で試験対象とする建材は、上述した解析と整合させるため、建材厚 5[mm]とする。また建材内の化学物質濃度勾配を均質化させるため、建材両面を SUS 板で挟み込



(1) 建材内平均濃度履歴と  $D_c$       (2) セル内平均濃度履歴と  $D_c$       (3) 放散フラックスと  $D_c$

図3 建材内部ならびにセル内部の Toluene 濃度履歴解析結果

み、3週間以上一定温度(28°C)で養生している。試験建材の下面には SUS 板を設置し、上面を解放することで片面放散の条件を作出する。

本報では、①合成ゴム、②天然ゴムの2種類の材料を対象とする。

小形セル内の濃度履歴はマルチガスモニタ(光音響法)にて連続測定する。小形セル内からサンプリングした空気はマルチガスモニタで濃度測定後、再度小形セル内に環流させることで、密閉系の実験系を作出する。小形セルを設置した試験建材は恒温室内に設置することで、実験時の雰囲気温度を 28[°C]一定に制御した。湿度は制御対象としていない。実験は小形セル内の化学物質濃度が定常状態になるまで継続して濃度測定を実施する。

小形セル内の濃度測定系概要を図4に、実験条件を表2にまとめて示す。

### 5. 実験結果と $D_c$ の推定

実験で測定された小形セル内の濃度履歴(図中の濃度は有次元[mg/m<sup>3</sup>])を図5(1)に示す。また、実験開始から3600秒までの無次元濃度履歴を図5(2)に示す。図5(2)中の濃度値は、測定結果から推定される対象建材の建材内部の初期濃度により無次元化している。また図5(2)には、図3(2)に示した数値解析によるセル内平均濃度履歴を重ね合わせて示している。また、表3に試験対象建材の有効拡散係数推定結果を示す。

実験対象とした天然ゴムならびに合成ゴムは、化学物質放散量は異なるものの(図5(1))、無次元化したセル内濃度履歴はほぼ同一であった(図5(2))。これらの結果より、本実験で対象とした天然ゴムならびに合成ゴムの有効拡散係数  $D_c$  (Toluene 換算 TVOC)は両者共に  $6.0 \times 10^{-9} \sim 9.0 \times 10^{-9}$  [m<sup>2</sup>/s]程度と推定される。

同様に小形セル内の平均濃度が環境基準濃度レベルに到達した時点での放散フラックスの値を図3(3)から読みとることで、小形チャンバー法による測定結果と対応する、

表2 小形セルを用いた実験条件

雰囲気温度	28°C (湿度は成り行き)
濃度測定	マルチガスモニタ(INNOVA) フィルタ: Total Organic Carbon ref. Toluene サンプリング間隔: 40 sec サンプリング流量: 140cc/sample
試験建材	①合成ゴム (厚 5mm) ②天然ゴム (厚 5mm)
建材養生条件	建材両面を SUS 板で挟み、28°Cの恒温室内にて3週間以上養生
再現性確認	同条件で2回測定を繰り返す

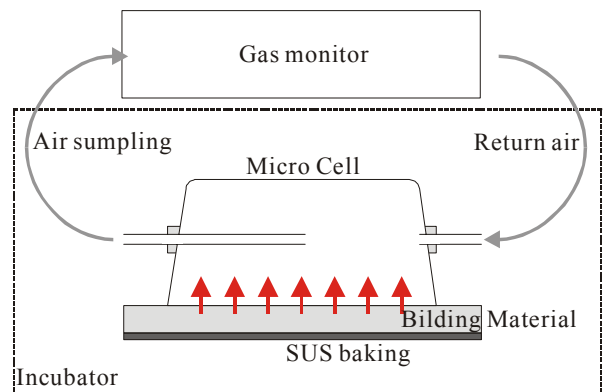


図4 小形セル内の濃度測定系概要

即ち気中濃度が環境基準濃度である場合の放散フラックスを推定することが可能となる。

表3に試験対象建材の放散速度推定結果を併せて示す。本実験で使用したマルチガスモニタの炭化水素用フィルタ(Total Organic Carbon ref. Toluene, INNOVA)は、そのダイナミックレンジが大きく、通常のTVOC値と比較して、濃度測定値を過大評価する。そのため、本報ではセル内の基準濃度をTVOC参考値の10倍(4 mg/m<sup>3</sup>)程度に達した時点での放散速度を推定する。図3(2)および図3(3)より、実験で対象とした建材の放散速度は、合成ゴムにおいて79~141 [mg/m<sup>2</sup>/h]程度、天然ゴムにおいて20~39 [mg/m<sup>2</sup>/h]程度と推定される。

## 6. 考察

本研究で示した建材内の有効拡散係数  $D_c$  ならびに放散フラックスの同時推定法の精度は、小形セル内の濃度履歴測定に依存する。本報では第一ステップとしてマルチガスモニタを使用した。現在、小形セル内に設置可能な小形・簡易な濃度測定装置を検討中であり、続報にて個別の化学物質成分に着目した  $D_c$  と放散速度の推定結果を報告する予定である。また、本報の結果は建材厚を 5mm に固定した条件のみであり、建材厚が変わった場合には、 $D_c$  が大きい条件の計算結果が大きく異なる。今後、解析解による検討を行うことで、より一般化した推定法を検討していく予定である。

## 7. 結論

本研究ではパッシブ型の放散フラックス測定用容器である小形セル(マイクロセル)を用いて、セル内の非定常濃度履歴を測定することで、建材からの化学物質放散速度ならびに建材内部の有効拡散係数を同時推定する方法に関して検討を行った。得られた知見は以下の通りである。

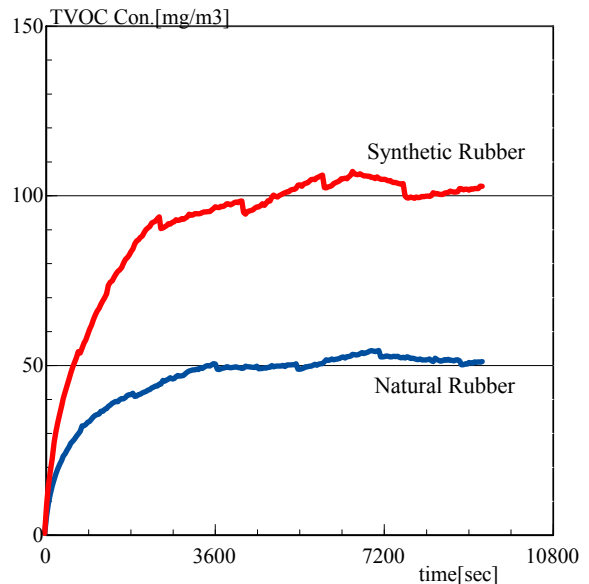
- [1] 建材厚を 5mm と仮定した場合のセル内平均濃度履歴と有効拡散係数の関係ならびに放散フラックスとの関係をチャート化した。
- [2] 合成ゴムならびに天然ゴムを対象として測定を実施した結果、有効拡散係数は  $6.0 \times 10^{-9} \sim 9.0 \times 10^{-9}$  [ $m^2/s$ ]程度と推定された。

## 注釈

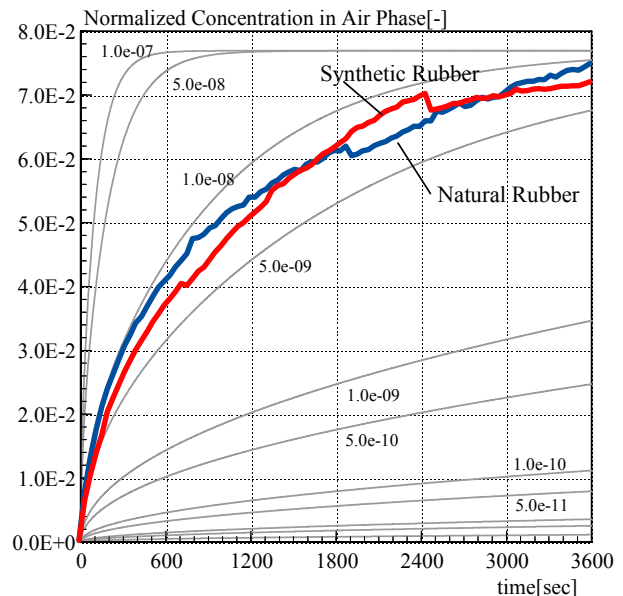
- [1] 例えば、厚生労働省のガイドライン値レベル
- [2] JIS A 1903 等に示されたパッシブ型の簡易測定容器を用いた放散速度測定では、建材表面濃度とパッシブ型捕集剤の表面濃度との間に一定の濃度勾配が形成される。特に吸着容量の大きなパッシブサンプラーを採用した場合には吸着剤表面濃度はほぼゼロに近づくため、建材表面濃度との間に実空間とは異なる大きな濃度勾配が形成されることになる。
- [3] 本研究では建材厚が 5mm の場合のみを対象としており、図 3 に示した結果は建材厚の変化に伴い大きく異なる事となる。解析解を用いたより汎用的な検討は別報にて行う予定である。

## 参考文献

- [1] JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小形チャンバー法
- [2] JIS A 1912 建築材料などからの揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒドを除く他のカルボニル化合物放散測定方法—大型チャンバー法
- [3] JIS A 1903, 建築材料からの揮発性有機化合物(VOC)のフラックス発生量測定法—パッシブ法
- [4] 田辺新一、松本仁、青木龍介、阿久津太一、熊谷一清：建材から発生するアルデヒド類のパッシブ測定法 (ADSEC) の開発 (その 1) ADSEC による測定方法の検討、空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集、



(1) 定常濃度に至る全測定時間の濃度履歴



(2) 初期 3600[sec]の濃度履歴

図 5 小形セル内の無次元濃度履歴 (実験)

表 3 試験対象建材の有効拡散係数、放散速度

	有効拡散係数 $D_c$ [ $m^2/s$ ]	放散速度 [ $mg/m^2/h$ ]
①合成ゴム	$6.0 \times 10^{-9} - 9.0 \times 10^{-9}$	79 - 141
②天然ゴム		20 - 39

pp677-680、2001

- [5] K. Kumagai, M. Fujii, N. Shinohara, Y. Murase, S. Gishi, J. Yoshinaga and Y. Yanagisawa : Development of a Passive type emission rate sampler, Proceedings of the 3rd European Conference on Energy Performance, pp. 23-26, 2002.
- [6] 伊藤一秀、田辺新一、熊谷一清：パッシブ型放散フラックス測定装置の拡散場解析と等価拡散距離予測：日本建築学会環境系論文集、No. 603、2006.5、pp 47-54