

# 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

## NUMERICAL ANALYSIS OF DIFFUSION FIELDS IN PASSIVE TYPE FLUX SAMPLER AND ESTIMATION OF EFFECTIVE DIFFUSION LENGTH

伊藤一秀\*, 田辺新一\*\*, 熊谷一清\*\*\*

Kazuhide ITO, Shin-ichi TANABE, Kazukiyo KUMAGAI

Recently, indoor air pollution caused by volatile organic compounds (VOCs) from building materials is known as sick building syndrome or multiple chemical sensitivity. As the countermeasure for this indoor air chemical pollution problems, building code was amended in 2002 and it was enforced in 2003. Labeling system of building material corresponding to formaldehyde emission rate is also started in Japan. Although the emission rate measurement with small test chamber based on JIS A 1901 has already been conducted, the existing methods for emission rate measurement require large-scale instruments and they are not always suitable for measuring a large number of building materials. This paper reports the results of numerical analysis of VOCs emission rate from building materials in various passive type flux measurement cell and the performance of these cells are to be clear. Furthermore, in order to supplement the emission rate data from various passive type flux measurement cell, we propose the index of effective diffusion length scale, ' $L_d$ ' and report on the analytical results.

**Keywords :** *Passive Type Flux Measurement Cell, Emission Rate, Diffusion, Numerical Analysis, VOCs*

パッシブ型放散フラックス測定装置, 放散速度, 拡散, 数値解析, 揮発性有機化合物

### 1. 序

室内化学物質空気汚染問題が顕在化し、その対策として化学物質放散速度の測定法標準化が進められており、すでにホルムアルデヒドに関しては放散速度に応じた建材ラベリングが開始されている。JIS A 1901<sup>1)</sup>では20Lから1000Lの容積を有する小形チャンバーを用いた放散速度の測定法が示されており、各種建材や複数の化学物質を対象とした多くの測定例が報告されている<sup>2)</sup>。しかし、建材のスクリーニングや現場での簡易測定等を意図した場合には、小形チャンバーを用いたアクティブ型の測定法に対して、相対的に簡易なパッシブ型の放散フラックス測定法の適用が求められている。パッシブ型の放散フラックス測定装置に関しては、すでに各種の研究機関で開発・性能評価が行われ、現場測定等に適用された事例の報告がある<sup>3-6)</sup>。しかしながら、パッシブ型の放散フラックス測定装置内部における化学物質の放散・拡散現象に関して詳細な予測・解析を行った例は無く、またその適用範囲・予測精度に関しても十分な知見が蓄積されているとは言い難い。特に小形チャンバー法による放散速度測定結果との整合性に関して、十分な理論的検討が行われているとは言い難いのが現状である。このような背景のもと、本研究では代表的なパッシブ型の放散フラックス測定装置内部の化学物質放散・拡散現象を数値解析により予測する。更に、パッシブ型の放散フラックス測定装置を用いて、各種建材を対象とした放散フラックス測定を行う際の問題点・測定値の補正方法等に関して検討を行った結果を報告する。

### 2. 代表的なパッシブ型の放散フラックス測定装置

本報では、代表的なパッシブ型の放散フラックス測定装置であるADSEC (Advanced Diffusive Sampling Emission Cell)、DSAC(Diffusive Sampling Airtight Chamber)ならびにPFS (Passive Flux Sampler)の3種類を解析対象とする。

ADSECは、図1に示すように、SUS304ステンレス製の台形容器(66 mm(x)×103 mm(y)×57 mm(z)、内容積0.282 L)を用いた簡易測定装置である。容器内外の空気移動を遮断した状態で、台形容器上面に設置されたサンプラー挿入口からDSD-DNPH等のパッシブ捕集剤を挿入することで、容器下面から放散される対象化学物質を捕集する構造となっている<sup>3,4)</sup>。

DSACは、対象建材内包型の試験容器であり、本体はSUS304を高精度旋盤により削出することで、パッキン等を使用することなく気密性を保持する構造となっている。概要を図2に示す。容器は円柱形容器(125 mm(d)×33 mm(z)、内容積0.67 L)であり、円筒形容器上面(上蓋)に設置されたサンプラー挿入口からDSD-DNPH等のパッシブ捕集剤を挿入することで、容器内部に設置した建材表面から放散される対象化学物質を捕集する構造となっている<sup>5)</sup>。

PFSは、図3に示すように内径41mm、高さ15mm程度のガラス製シャーレを用いた簡易測定装置である<sup>6)</sup>。シャーレ内部の上面には吸着剤(Carbotrap 20/40 mesh等)がステンレスメッシュにより設置されており、シャーレ下面に設置された建材から放散される化学物質を上面で吸着捕集する構造となっている。シャーレ周壁の境界条件として化学物質のFree Slipを仮定すれば、シャーレ内では下面(放散面)から

\* 東京工芸大学 工学部 助教授・工博

\*\* 早稲田大学 理工学部 教授・工博

\*\*\* 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 助手・工修, 公衆衛生修

Associate Prof., Tokyo Polytechnic Univ., Dr. Eng.

Professor, Waseda Univ., Dr. Eng.

Research Associate, Univ. of Tokyo, M.Sc, M.PH

上面(吸着面)に向かう一方拡散のみが形成されるシンプルな構造である。また建材表面からの拡散距離を調節することを意図し、建材表面から吸着剤までの距離は可変(5mm~20mm程度)となっている。

### 3. 放散フラックス算出法

本報では、解析対象とする化学物質を特定せず、一般性を有する仮想的な化学物質が存在すると仮定し、その仮想化学物質を対象として議論を進める。

上述したパッシブ型の放散フラックス測定装置(ADSEC、DSAC ならびに PFS)は、容器内外の空気移動を遮断した完全密閉系を前提とする。即ち容器内部において、化学物質放散面である建材表面から吸着剤(捕集剤)表面に向かって分子拡散のみにより形成される濃度勾配が、その輸送現象を支配することとなる。言い換えれば、容器内での移流は存在せず、分子拡散のみで化学物質輸送が行われることが前提となっている。

パッシブ型の放散フラックス測定装置内部の拡散現象に関して、建材からの放散フラックスを  $flux_m$  [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ ]、吸着剤(捕集剤)に対する吸着フラックスを  $flux_s$  [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ ] と仮定し、建材の放散表面積を  $S_m$  [ $\text{m}^2$ ]、吸着剤の吸着面積を  $S_s$  [ $\text{m}^2$ ]、捕集時間を  $t$  [h] とした場合、装置内部の質量バランスより以下の(1)式が成立する。

$$|flux_m \times S_m \times t| = |flux_s \times S_s \times t| = M \quad (1)$$

ここで、 $M$  [ $\mu\text{g}$ ] は吸着剤による化学物質捕集量を示す。また、一般に建材の放散表面積  $S_m$  と吸着剤の吸着面積  $S_s$  は異なることが多く、それ故、放散フラックス  $flux_m$  と吸着フラックス  $flux_s$  は異なる値を取ることになる。

パッシブ型の放散フラックス測定装置を用いた測定では、建材表面からの放散フラックス  $flux_m$  の測定に主眼があり、(1)式を変形した(2)式より放散フラックス  $flux_m$  が算出されることとなる。

$$flux_m = \frac{M}{S_m \times t} \quad (2)$$

### 4. 等価拡散距離の定義と算出法

ADSEC、DSAC は図1および図2に示した通り、化学物質放散面となる建材表面ならびに吸着剤表面積が異なり、更に放散面から吸着面に至る拡散距離も異なる。

測定対象とする建材の化学物質放散性状が、建材内部での拡散速度が気中への放散現象を律速する内部拡散支配型放散の場合、パッシブ型の放散フラックス測定装置内部での濃度レベル、濃度勾配に依存することなく、放散フラックス  $flux_m$  はほぼ一定と見なすことが可能である。即ち、建材内の有効拡散係数のオーダーが気中での分子拡散係数と比較して非常に小さいとの仮定が成立する内部拡散支配型放散の場合、(2)式より算出される  $flux_m$  は、ADSEC、DSAC ならびに PFS の各パッシブ型の放散フラックス測定装置において同一の測定値となることが予想される。

建材内部での拡散抵抗が非常に小さく、常に建材表面濃度が一定に保たれているとの仮定が成立する蒸散支配型放散の建材を対象とした場合は、装置内部での濃度レベル、濃度分布性状が放散フラックス  $flux_m$  に影響を与えるため、異なるパッシブ型の放散フラックス測定装置を使用した場合には、測定値である  $flux_m$  が異なる結果となることが予想される。さらに現実には、塗料の硬化時のように蒸散支配型

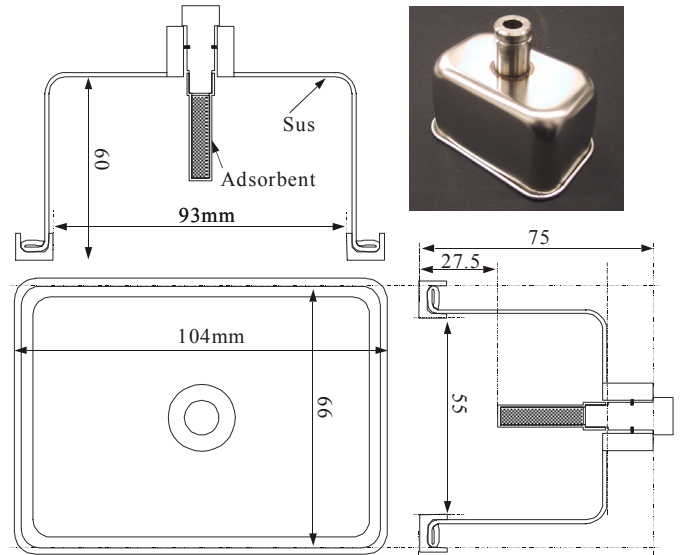


図1 ADSEC 概要

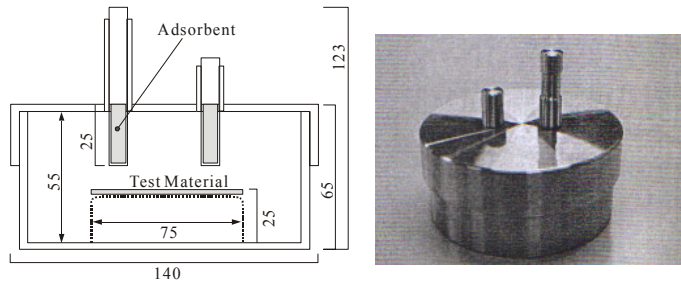


図2 DSAC 概要

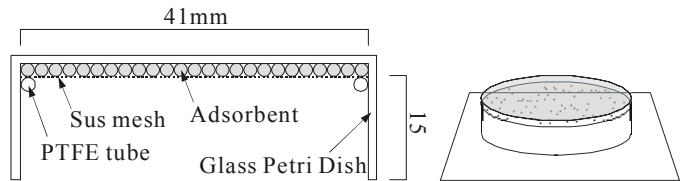


図3 PFS 概要

放散から内部拡散支配型放散に放散性状が時間変化するようなケースも多く存在している。

建材表面から気中に至る放散現象は、分子拡散律速の場合、(3)式に示す Fick の第一法則により表現される。

$$flux_m = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

$D$  [ $\text{m}^2/\text{h}$ ] は対象化学物質の気中での分子拡散係数、 $C$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] は対象化学物質の気相濃度、 $x$  [ $\text{m}$ ] は放散(拡散)方向距離を示す。また(3)式は簡便化の為、1次元拡散を仮定している。対象建材として蒸散支配型を仮定した場合、即ち建材表面での気相濃度  $C_s$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] が気中濃度レベルに依存せずほぼ一定値を取ると仮定し、更に吸着剤表面濃度をゼロと仮定した場合、(3)式は(4)式で表現することが出来る。

$$flux_m = -D \frac{0 - C_s}{L_d} = D \frac{C_s}{L_d} \quad (4)$$

ここで、 $L_d$  [ $\text{m}$ ] は放散面から吸着面までの平均的な拡散距離を示す。(4)式より、蒸散支配型放散の建材を対象とした測定では、各測定装置における放散フラックス  $flux_m$  測定結果は、 $L_d$  に直接依存する。そ

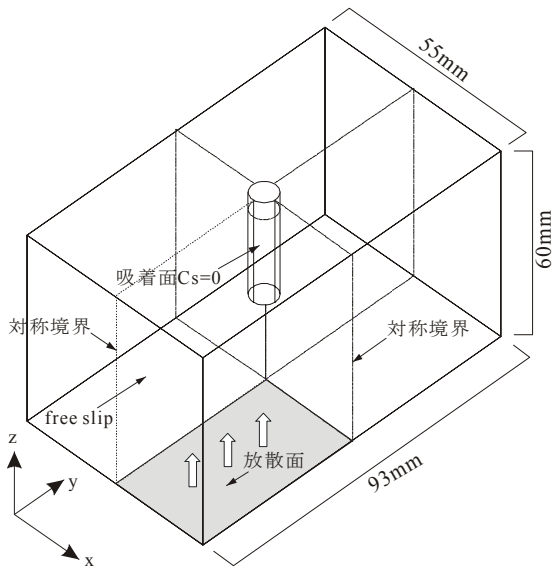


図4 ADSEC 解析対象空間

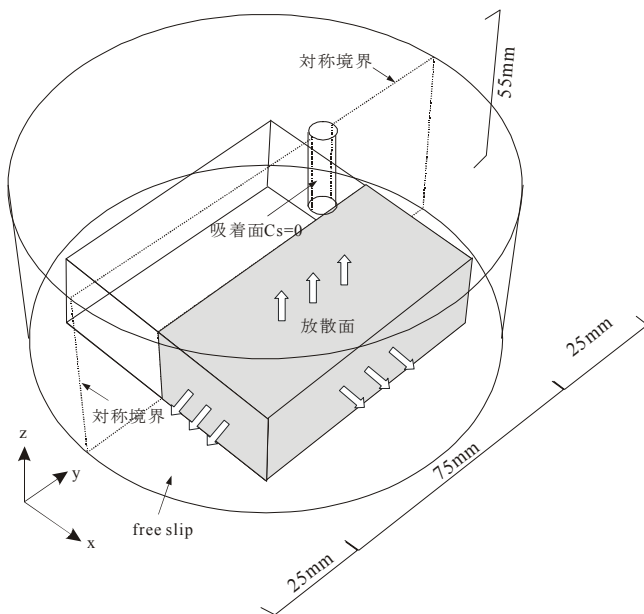


図5 DSAC 解析対象空間

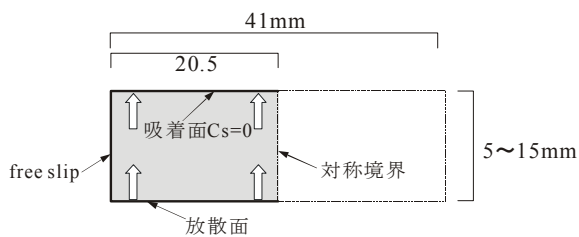


図6 PFS 解析対象空間

のため、異なる拡散距離を有するパッシブ型の放散フラックス測定装置を用いた場合の放散フラックス  $flux_m$  測定結果を比較する際には、事前に予測した  $L_d$  を用いて、(2)式を用いて算出される放散フラックス  $flux_m$  を補正する必要がある。本研究では、(4)式で示した1次元拡散を仮定した場合の放散面から吸着面に至る拡散距離である  $L_d$  を等価拡散距離と定義し、数値解析により ADSEC、DSAC ならびに PFS の  $L_d$  を予測する。

### 5. 数値解析概要

本研究では、上述した ADSEC、DSAC ならびに PFS の内部空間を

表1 ADSEC 計算条件および境界条件

メッシュ	1,278,998 mesh (非構造格子系)
スキーム	拡散項：2次精度中心差分
放散面条件	Case 1-1 : $flux$ (放散フラックス)=const. Case 1-2 : $C_s$ (表面濃度)=const.
吸着面条件	$C_s=0$
その他壁面	Free Slip
温度条件	等温
対象化学物質	Passive Contaminant ( $D=v$ )

表2 DSAC 計算条件および境界条件

メッシュ	1,249,964 mesh (非構造格子系)
スキーム	拡散項：2次精度中心差分
放散面条件	Case 2-1 : $flux$ =const. Case 2-2 : $C_s$ =const.
吸着面条件	$C_s=0$
その他壁面	Free Slip
温度条件	等温
対象化学物質	Passive Contaminant ( $D=v$ )

表3 PFS 計算条件および境界条件

メッシュ	5L : 205 (r) × 50 (x) mesh 10L : 205 (r) × 100 (x) mesh 15L : 205 (r) × 150 (x) mesh
スキーム	拡散項：2次精度中心差分
放散面条件	Case 3-1 : $flux$ =const. Case 3-2 : $C_s$ =const.
吸着面条件	$C_s=0$
その他壁面	Free Slip
温度条件	等温
対象化学物質	Passive Contaminant ( $D=v$ )

表4 ADSEC 解析ケース

解析ケース	
Case 1-1	物質放散面 : $flux$ (放散フラックス)=const.
Case 1-2	物質放散面 : $C_s$ (表面濃度)=const.

表5 DSAC 解析ケース

解析ケース	
Case 2-1	物質放散面 : $flux$ =const.
Case 2-2	物質放散面 : $C_s$ =const.

表6 PFS 解析ケース

解析ケース		拡散長 $L$
Case 3-1 (L5)	物質放散面 : $flux$ =const.	$L=5$ mm
Case 3-1 (L10)		$L=10$ mm
Case 3-1 (L15)		$L=15$ mm
Case 3-2 (L5)	物質放散面 : $C_s$ =const.	$L=5$ mm
Case 3-2 (L10)		$L=10$ mm
Case 3-2 (L15)		$L=15$ mm

対象として、建材から気中放散される化学物質の拡散現象を数値解析により検討し、等価拡散距離  $L_d$  を推定する。

#### 5.1 対象化学物質

本研究では、理想的(仮想的)な化学物質として Passive Contaminant を仮定する。即ちホルムアルデヒド等の特定の化学物質ではなく、気中での分子拡散係数  $D$  が空気分子の拡散係数  $v$  と同一と仮定される仮想的な化学物質を解析対象とする。

#### 5.2 ADSEC を対象とした拡散場解析

図1に示す ADSEC の内部空間の幾何形状を簡易にモデル化し、非

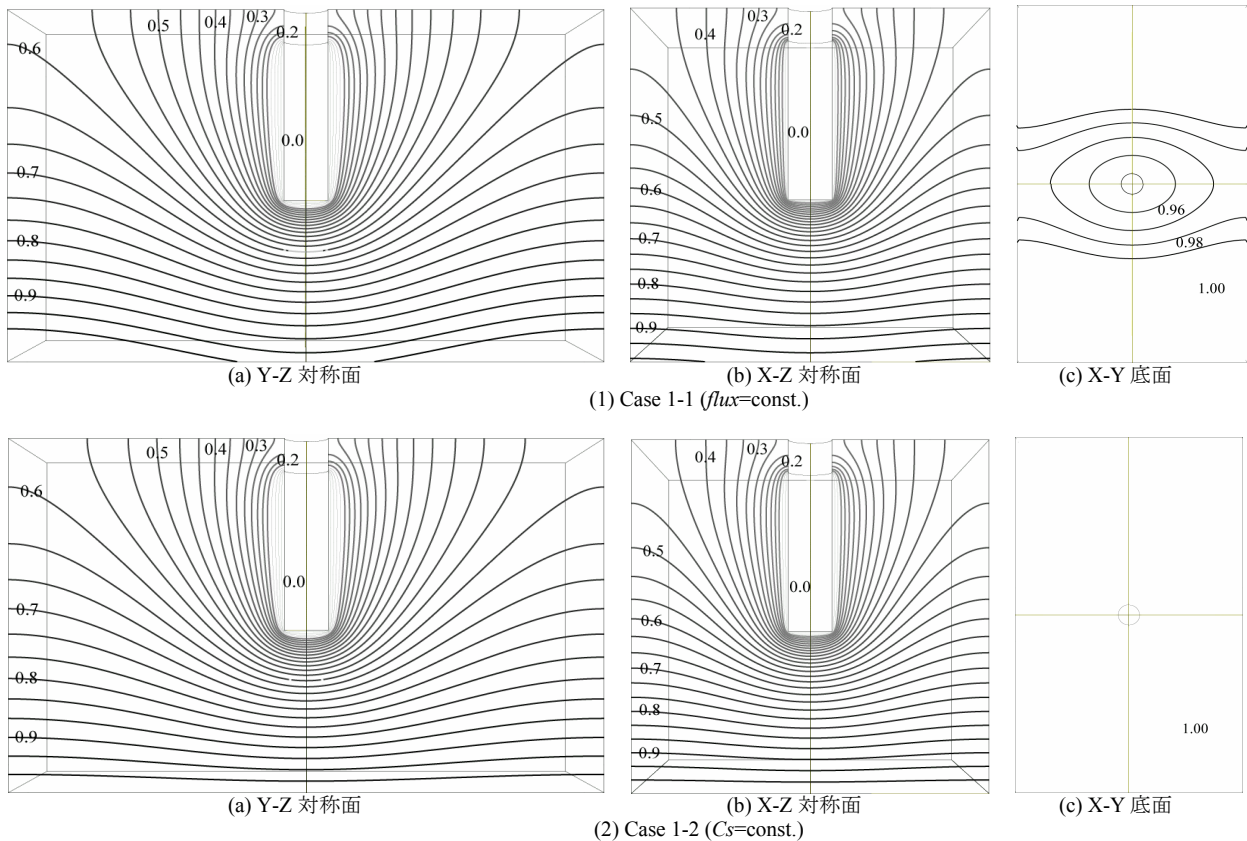


図7 ADSEC拡散場解析結果

構造格子系(テトラメッシュ)の拡散場解析を行う。図4ならびに表1に解析対象とする幾何形状と境界条件の概要を示す。解析は対称性を考慮し、図4に示す空間の1/4領域のみ行う。ADSEC下面に化学物質放散面を仮定し、上面中央部から挿入された円筒部表面に吸着部位を設定する。吸着面は理想的(仮想的)な吸着剤を仮定し、吸着面における表面濃度  $C_s=0$  を仮定する。すなわち Henry 型の吸着等温式を仮定した場合の Henry 定数  $k_a=\infty$  との仮定に一致する。

気中での化学物質拡散は(5)式に示す拡散方程式を対象とした3次元解析を行う。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad (5)$$

### 5.3 DSACを対象とした拡散場解析

図2に示すDSACの内部空間をモデル化し、図5に示す幾何形状を対称として非構造格子系の拡散場解析を行う。境界条件を表2に示す。DSACは捕集剤挿入口が2カ所設定されているが、本解析では捕集剤を1本のみ設置したケースを対象とする。更にEPS等の一定厚さを有する建材をモデル化し、厚さ25[mm]の建材がDSAC底面に設置された条件を仮定する。本解析では建材小口面も放散面と仮定する。解析は対称性を考慮し、図5に示す空間の1/2領域のみ行う。吸着面条件ならびに拡散現象の支配方程式はADSECの解析条件と同様である。

### 5.4 PFSを対象とした拡散場解析

図3に示すPFSの内部空間をモデル化し、拡散場解析を行う。図6ならびに表3に解析対象とする幾何形状と境界条件の概要を示す。解析は対称性を考慮し、円筒形座標を用いて行う。ADSECの解析と同様に、PFS下面に化学物質放散面を仮定し、PFS上面は一樣な吸着面とする。吸着面は、表面濃度  $C_s=0$  を仮定する。気中での拡散場解析

に関しては(6)式に示す円筒座標系を用いた場合の拡散方程式を解く。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (6)$$

本解析では、全ての解析ケースにおいて、雰囲気条件は等温を仮定し、ADSEC、DSACならびにPFS内部での対流現象等は無視する。

### 5.5 数値解析ケース

ADSECを対象とした数値解析ケースを表4に、DSACを対象とした数値解析ケースを表5に、PFSを対象とした数値解析ケースを表6に示す。ADSECならびにDSACを対象とした解析では、幾何形状は1種類で、建材から放散される化学物質の放散性状を2種類モデル化する。すなわち内部拡散支配型放散をモデル化した  $flux_m = \text{const.}$  (発生フラックス一定)の条件と、蒸散支配型放散をモデル化した  $C_s = \text{const.}$  (建材表面の気相濃度一定)の条件の2種類を設定する。

PFSを対象とした解析では、ADSEC、DSACの解析と同様に2種類の放散性状をモデル化した境界条件の他、化学物質放散面から吸着面までの拡散距離を3段階( $L=5\text{mm}, 10\text{mm}, 15\text{mm}$ )に変化させ、計6ケースの解析を行う。

## 6. 数値解析結果

### 6.1 ADSECを対象とした拡散場解析結果

ADSEC内部を対象とした拡散場解析結果を図7に示す。図中の値は放散面(下面)表面の平均濃度  $C_s$  が1となるよう無次元化して示している(吸着面の表面濃度  $C_s=0$ )。空間内部に形成される濃度場はCase 1-1 ( $flux_m = \text{const.}$ )およびCase 1-2 ( $C_s = \text{const.}$ )でほぼ同一の分布が形成されている。放散フラックスを一定として与えたCase 1-1では放散面表面において不均一な表面濃度分布が形成されており、とくに吸着剤

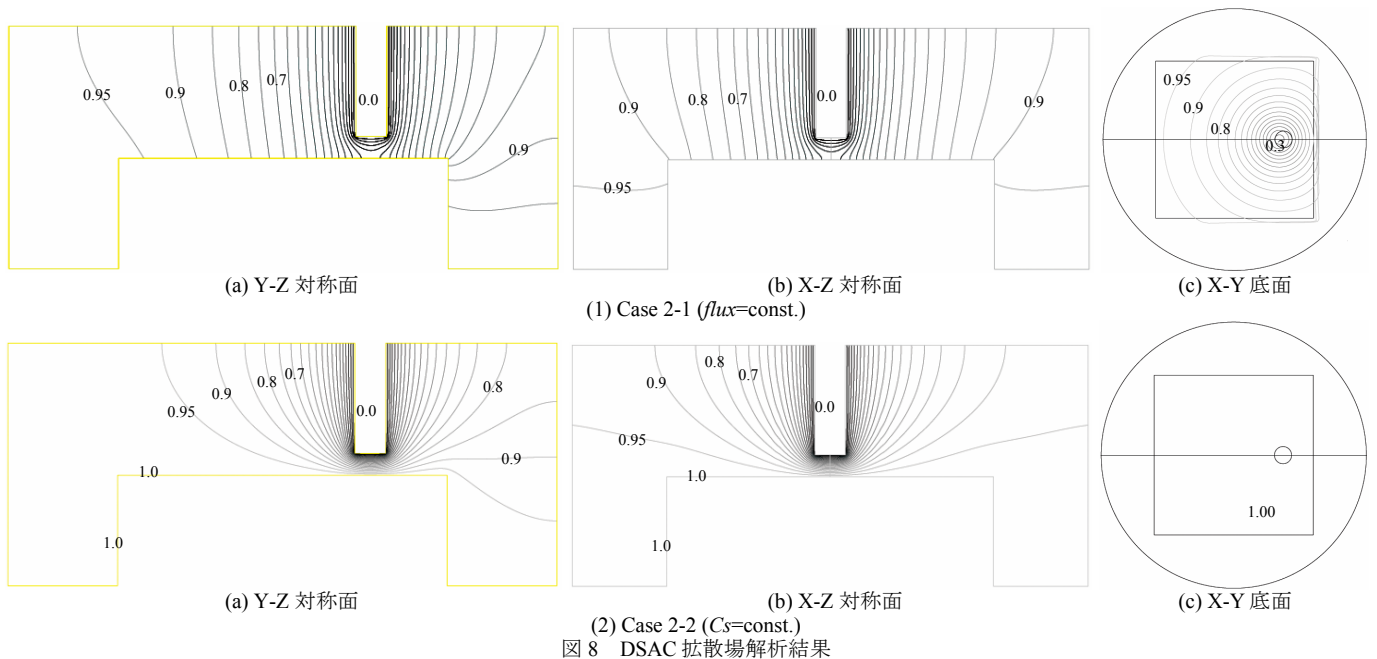


図8 DSAC 拡散場解析結果

に近い中央部で表面濃度が小さくなる分布を形成している(図7(1)(c))。

## 6.2 DSACを対象とした拡散場解析結果

DSAC内部を対象とした拡散場解析結果を図8に示す。図中の値は放散面表面の平均濃度 $C_s$ が1となるよう無次元化して示している(吸着面の表面濃度 $C_s=0$ )。空間内部に形成される濃度分布はCase 2-2( $C_s=\text{const.}$ )において、DSAC底面ならびに建材表面近傍において高濃度領域が相対的に広く分布する結果となっている(図8(2)(a)および(b))。放散フラックスを一定として与えたCase 2-1ではDSAC底面に設置された建材表面において不均一な濃度分布が形成されており、吸着剤直下で建材表面濃度が低く、同心円状に高濃度領域が広がる表面濃度分布となっている(図8(2)(c))。

## 6.3 PFSを対象とした拡散場解析結果

PFS内部を対象とした拡散場解析結果を図9に示す。また、PFSを対象とした拡散場解析結果を表面濃度および放散フラックスの観点より整理した表を表7に示す。放散面に関して $\text{flux}_m=\text{const.}$ との境界条件を与えたCase 3-1(L5)、Case 3-1(L10)およびCase 3-1(L15)は、Case 3-1(L5)の場合の放散面表面の平均濃度 $C_s$ が1となるよう無次元化して示している。また、放散面に関して $C_s=\text{const.}$ との境界条件を与えたCase 3-2(L5)、Case 3-2(L10)およびCase 3-2(L15)は、Case 3-2(L5)の場合の放散面表面の平均フラックスが1となるよう無次元化して示している。

PFSは放散面から吸着面に向かって一方方向の拡散場が形成される構造となっており、そのため各ケースでは放散面(下面)から吸着面(上面)に向かい等勾配の濃度分布が形成されている。

放散面に関して $\text{flux}_m=\text{const.}$ との境界条件を与えたCase 3-1(L5)、Case 3-1(L10)およびCase 3-1(L15)では、定常状態において放散面である下面から上面に向かい線形な濃度勾配を形成する。当然のことながら、境界条件として放散フラックス一定値を与えているため、各ケースにおいてPFS内部での濃度勾配は同一となり、そのため各ケースで放散面の表面濃度 $C_s$ が異なる結果となる。Case 3-1(L5)の放散面表面濃度が1となるように無次元化した場合、Case 3-1(L10)の表

面濃度は2、Case 3-1(L15)は3となる。これは拡散距離であるPFSの厚さ $L$ がCase 3-1(L5)に対して、Case 3-1(L10)では2倍、Case 3-1(L15)では3倍になっていることに対応している。

放散面に関して $C_s=\text{const.}$ との境界条件を与えたCase 3-2(L5)、Case 3-2(L10)およびCase 3-2(L15)では、放散面における表面濃度 $C_s=1$ (これらのケースでは放散面表面濃度で無次元化している)と吸着面での表面濃度 $C_s=0$ が決定(固定)されており、この濃度差に従ってPFS内部で濃度勾配が形成される。Case 3-2(L5)、Case 3-2(L10)およびCase 3-2(L15)では、拡散距離であるPFSの厚さ $L$ が異なるが、濃度差は0から1で固定されることになるため、各ケースで放散フラックスが異なる結果となる。

## 7. 等価拡散距離 $L_d$ と拡散の時間スケール・速度スケール

### 7.1 等価拡散距離 $L_d$ の予測結果

ADSEC、DSACならびにPFSを対象とした数値解析において、放散面に $\text{flux}_m=\text{const.}$ の境界条件を与えた場合には、容器形状や拡散距離の設定値に依存せず、予測される放散フラックスは一定(同一)となる。すなわち、建材内部の有効拡散係数が小さく、放散速度が気中濃度に依存しない内部拡散支配型の建材を対象とした測定を対象とした場合、ADSEC、DSACならびにPFSの全てにおいて放散フラックスの測定値に差が生じないことを意味する。

化学物質放散面の境界条件として $C_s=\text{const.}$ を仮定した場合は、PFSにおいて放散面-吸着面の距離を変化させた場合に、放散フラックスの測定結果も変化する結果となった。これは、蒸散支配型の建材を測定対象とする場合、拡散距離の異なるパッシブ型のサンプラー(例えばADSEC、DSACとPFS)を用いた場合の測定結果も異なることを意味する。 $C_s=\text{const.}$ の条件が成立する蒸散支配型の建材を測定対象とする場合に、異なるパッシブ型のサンプラーの性能を比較するためには、(4)式に示した通り、放散面から吸着面に至る仮想的な一方方向拡散(1次元拡散)のみが生じると仮定し、放散面から吸着面に対する直線の拡散距離に換算した等価拡散距離 $L_d$ の概念を適用して整理することが有効であると考えられる。

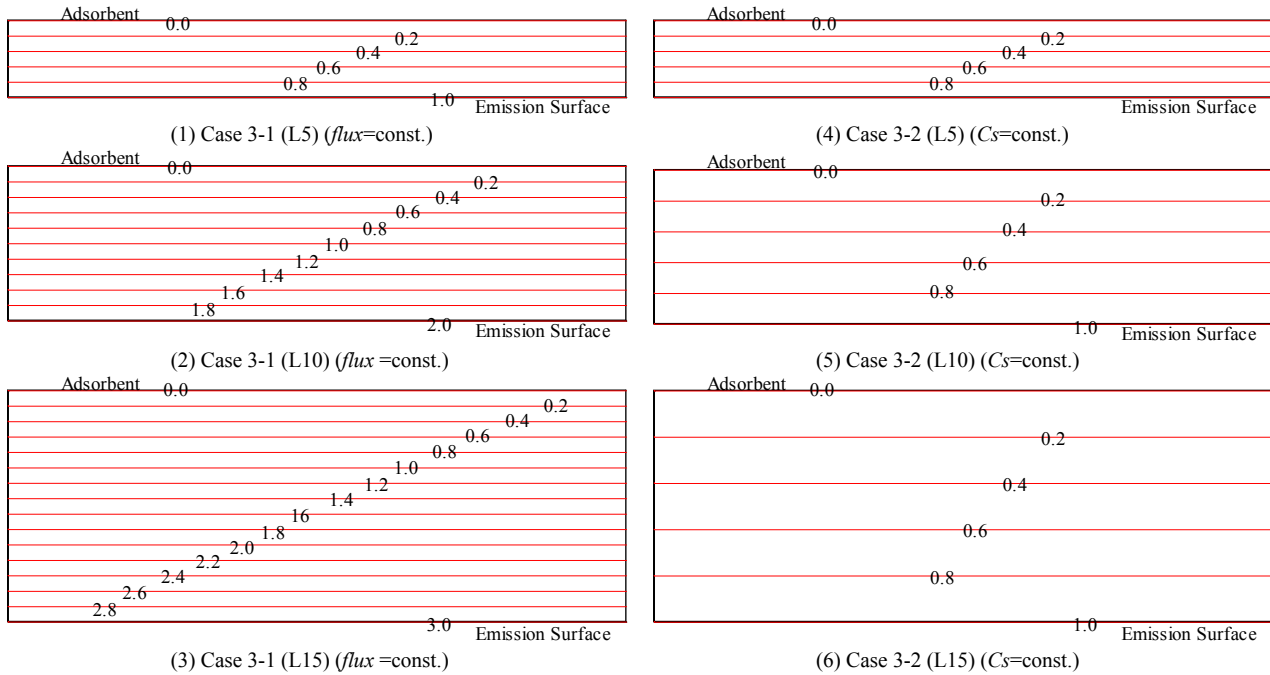


図9 PFS 拡散場解析結果

化学物質放散面の境界条件として  $C_s=const.$  を仮定した場合の ADSEC ならびに DSAC の解析結果を基に、PFS と同様に 1 次元拡散のみが生じると仮定した場合、すなわち ADSEC ならびに DSAC 内部の拡散を放散面から吸着面に対する直線の拡散長に換算した場合、等価拡散距離  $L_d$  は ADSEC において 78.8 [mm]、DSAC では 129.8 [mm] となる(表 8)。すなわち  $C_s=const.$  の条件が成立する蒸散支配型の建材を測定対象とする場合、ADSEC を用いた放散速度測定結果と同一の値が得られる PFS のシャール厚さ(等価拡散距離)は 78.8 [mm]、DSAC の場合は PFS のシャール厚は 129.8 [mm] となる。

内部拡散支配型放散( $flux_m=const.$ )ならびに蒸散支配型放散( $C_s=const.$ )の両者の放散性状において、本研究で解析対象とした ADSEC、DSAC ならびに PFS の各々に関し、放散フラックスならびに等価拡散距離  $L_d$  の関係を図 10 にまとめて示す。図 10(1)および(2)共に縦軸の  $flux$  値は PFS(5L)の値で無次元化している。図 10(1)に示すとおり、 $flux=const.$  の条件を仮定した内部拡散支配型放散の場合、境界条件として与えた放散フラックスが一定のため、ADSEC、DSAC ならびに PFS の全てにおいて測定される放散フラックスも同一値(一定値)となる。また、 $C_s=const.$  の条件を仮定した蒸散支配型放散の場合、図 10(2)に示すとおり  $[flux] \times [L_d]=const.$  の関係が成立しており、例えば PFS(5L)の放散フラックス測定値と比較して DSAC の場合は放散フラックス測定値が約 1/26 となる<sup>注1)</sup>。

## 7.2 拡散の時間スケール $T_d$

蒸散支配型放散( $C_s=const.$ )の解析結果を用い、対象化学物質の気中での分子拡散係数  $D$  [m<sup>2</sup>/h] と等価拡散距離  $L_d$  より、各パッシブ型放散フラックス測定装置内における拡散の時間スケール  $T_d$  [h] を推定することが可能である。

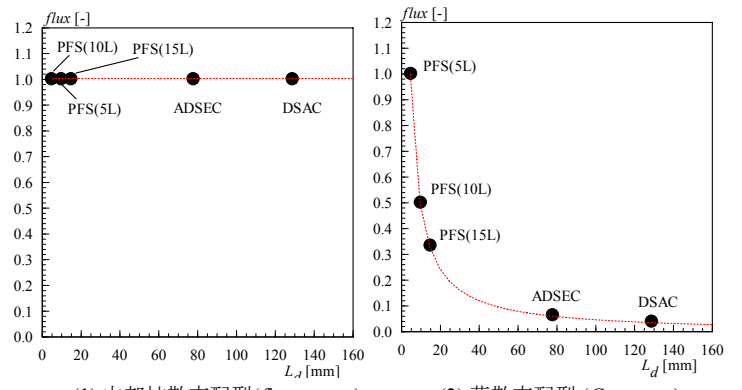
$$T_d \approx \frac{(L_d)^2}{D} \quad (7)$$

たとえば、水蒸気を対象とした場合の ADSEC 内部の拡散の時間スケール  $T_d$  は  $7.6 \times 10^{-2}$  [h]、DSAC の場合  $T_d=2.1 \times 10^{-1}$  [h]、PFS(L5) の場合は  $T_d=3.1 \times 10^{-4}$  [h] となる。

表 7 PFS 内表面濃度ならびに放散フラックス

解析ケース	放散面表面濃度	放散面 $flux$
Case 2-1 (L5)	1.0	1.0
Case 2-1 (L10)	2.0	
Case 2-1 (L15)	3.0	
Case 2-2 (L5)	1.0	1.0
Case 2-2 (L10)		0.5 (=1/2)
Case 2-2 (L15)		0.333 (=1/3)

(L5 の値を代表値としてすべて無次元値)



(1) 内部拡散支配型( $flux=const.$ ) (2) 蒸散支配型( $C_s=const.$ )

((1)および(2)共に  $flux$  値は PFS(5L)の値で無次元化している)

図 10 放散フラックスと等価拡散距離  $L_d$  の相関

各パッシブ型放散フラックス測定装置を用いて実際に測定を行う際には、3 節で示した(2)式を用いて放散フラックス  $flux_m$  を算出することとなるが、その際の測定時間  $t$  は 24 [h]程度<sup>7)</sup>が目安となっている。本解析条件のもとでは、DSAC の拡散の時間スケール  $T_d$  が最も大きい結果となったが、その時間スケールは測定時間  $t$  の 24 [h]と比較して 1%以下であり、十分に小さい。

## 7.3 拡散の速度スケール $\alpha_m$

蒸散支配型放散( $C_s=const.$ )の解析結果を用い、対象化学物質の気中

表8 等価拡散距離  $L_d$ 、拡散の時間スケール  $T_d$ 、拡散の速度スケール  $\alpha_m$  解析結果

パッシブ型放散フラックス測定装置	等価拡散距離 $L_d$ [mm]	拡散の時間スケール $T_d$ [h]	拡散の速度スケール $\alpha_m$ [m/h]
ADSEC	78.8	$7.6 \times 10^{-2}$	1.04
DSAC	129.8	$2.1 \times 10^{-1}$	0.63
PFS (L5)	5.0	$3.1 \times 10^{-4}$	16.34
PFS (L10)	10.0	$1.2 \times 10^{-3}$	8.17
PFS (L15)	15.0	$2.8 \times 10^{-3}$	5.45

での分子拡散係数  $D$  [m<sup>2</sup>/h]と等価拡散距離  $L_d$ より、各パッシブ型放散フラックス測定装置内における拡散の速度スケール  $\alpha_m$  [m/h]を推定することも可能である。

$$\alpha_m \approx \frac{D}{L_d} \quad (8)$$

水蒸気を対象とした場合の PFS、ADSEC ならびに DSAC 内部の拡散の速度スケール  $\alpha_m$  を表 8 にまとめて示す<sup>注2)</sup>。表 9 中の拡散の速度スケールの大小は、蒸散支配型放散の場合において測定される放散フラックスの大小に一致する。

### 8. 小形チャンバーによる放散フラックス測定値との比較

本節では、パッシブ型の放散フラックス測定装置による放散フラックス測定値と小形チャンバーによる放散フラックス測定値との整合性を検討する。ここでは最も汎用的に使用されている 20L の小形チャンバーである ADPAC<sup>2)</sup>を対象として検討する。

村上ら<sup>文8)</sup>は ADPAC 内部空間を対象とした CFD 解析を行うことで、ADPAC 内の物質伝達性状を明らかとしており、水蒸気を対象とした場合の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 2.61 [m/h](換気回数 0.5 [回/h]、建材負荷率 2.2 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、攪拌無し)であると報告している<sup>注3)</sup>。また舟木ら<sup>9)</sup>は水蒸気を対象とした測定により ADPAC 内の物質伝達率  $\alpha'_m$  測定結果を 3.9 [m/h]と報告している。一方、(4)式で示したとおり、パッシブ型の放散フラックス測定装置内部の拡散の速度スケール  $\alpha_m$  (次元[m/h]は物質伝達率と同一)は、蒸散支配型放散を対象とした場合に、放散面表面濃度  $C_s$  と吸着面濃度ゼロ(=0)との固定された濃度差により定義されている点を踏まえ、ADPAC 内部の物質伝達率  $\alpha'_m$  に関しても同様の濃度差(放散面表面濃度  $C_s$  と代表濃度  $C_{ref}=0$ )が維持されるとの条件で表現することで、両者の比較が可能となる。

ADPAC 等の空気の流入・流出が存在する場合の小形チャンバーを対象とした場合、内部空間の物質バランスに関して、(9)式ならびに(10)式が成立する。

$$C_{ext} = \frac{A \times flux_m}{Q} \quad (9)$$

$$flux_m = \alpha'_m (C_s - C_{ext}) \quad (10)$$

また、(9)式を(10)式に代入して整理することで(11)式が導出される。

$$flux_m = \frac{\alpha'_m}{1 + \alpha'_m \left( \frac{A}{Q} \right)} (C_s - 0) \quad (11)$$

ここで、 $C_{ext}$ はチャンバーの排気口位置での濃度( $C_{ext}=C_{ref}$ )、 $A$  [m<sup>2</sup>]は試験建材表面積、 $Q$  [m<sup>3</sup>/h]は小形チャンバーの換気量を示す。

また、ADSEC 等のパッシブ型フラックス測定装置内部の物質バランスに関して吸着剤表面における化学物質濃度をゼロと仮定した場合、(12)式が成立する。

$$flux_m = \alpha_m (C_s - 0) \quad (12)$$

ここで、パッシブ型フラックス測定装置内部では分子拡散のみが生じると仮定できるため、(12)式における拡散の速度スケール  $\alpha_m$  は対象化学物質の分子拡散係数  $D$  と有効拡散長(等価拡散距離) $L_d$ により表現される。

$$flux_m = \frac{D}{L_d} (C_s - 0) \quad (13)$$

小形チャンバーADPACならびにパッシブ型フラックス測定装置で測定される  $flux_m$  が同一値をとるためには、(11)式と(12)式、もしくは(11)式と(13)式がバランスする必要があり、それ故、(14)~(16)式が成立する。

$$flux_m = \frac{\alpha'_m}{1 + \alpha'_m \left( \frac{A}{Q} \right)} (C_s - 0) = \alpha_m (C_s - 0) \quad (14)$$

$$\frac{\alpha'_m}{1 + \alpha'_m \left( \frac{A}{Q} \right)} = \alpha_m = \frac{D}{L_d} \quad (15)$$

$$L_d = \frac{1 + \alpha'_m \left( \frac{A}{Q} \right)}{\alpha'_m} \cdot D \quad (16)$$

(15)式を用いてパッシブ型の放散フラックス測定装置内部の拡散の速度スケール  $\alpha_m$  に相当する ADPAC の拡散の速度スケール((15)式左辺)を算出すると、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 2.61 [m/h]の場合、拡散の速度スケール  $\alpha_m=0.209$  [m/h]、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 3.9 [m/h]の場合、拡散の速度スケール  $\alpha_m=0.215$  [m/h]、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 18 [m/h]の場合、拡散の速度スケール  $\alpha_m=0.224$  [m/h]となる<sup>注4)</sup>。

表 8 に示したパッシブ型の放散フラックス測定装置内部の拡散の速度スケール  $\alpha_m$  の値と(15)式を用いて算出した小形チャンバーADPACにおける拡散の速度スケール  $\alpha_m$  を比較すると、パッシブ型の放散フラックス測定装置 ADSEC は ADPAC の約 5 倍、DSAC は ADPAC の約 3 倍、PFS(L5)では ADPAC の約 78 倍となる。この拡散の速度スケールの比率が測定される放散フラックスの比に相当することになる。

また、パッシブ型放散フラックス測定装置との比較を容易にするため、小形チャンバーADPACを対象として換気回数 0.5 [回/h]、建材負荷率 2.2 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、攪拌無しの条件において(16)式より等価拡散距離  $L_d$  を算出すると、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 2.61 [m/h]の場合、 $L_d=390$  [mm]、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 3.9 [m/h]の場合、 $L_d=380$  [mm]、ADPAC の物質伝達率  $\alpha'_m$  が 18 [m/h]の場合、 $L_d=364$  [mm]となる<sup>注5)</sup>。

上述の議論は蒸散支配型放散( $C_s=const.$ )の場合で、かつ吸着剤表面濃度がゼロと仮定できる理想的な条件をもとにしている。現実には、

ADSEC ならびに DSAC 等のパッシブ型放散フラックス測定装置に用いるパッシブサンプラーは吸着剤表面に一定の拡散抵抗を有する構造となっている。例えば ADSEC の場合、本解析条件では等価拡散距離  $L_d$  が 78.8 [mm] となったが、サンプラー表面での拡散抵抗を考慮した場合には等価拡散距離  $L_d$  は相対的に大きくなることに注意が必要である<sup>注6)</sup>。

内部拡散支配型放散の建材、すなわち気中濃度レベルに依存せず放散フラックスが一定と見なせる建材の場合、理論上、パッシブ型の放散フラックス測定装置と小形チャンバーによる測定において差異は生じない。この現象に関しては、窪田、田辺ら<sup>7)</sup>による大型・小形チャンバーおよびパッシブ型の放散フラックス測定装置 ADSEC を用いて、EPS を対象とした場合の Toluene、Ethylbenzene、Xylene および Styrene の放散フラックス測定結果により、その整合性が確認されている。

## 9. 結論

本報では、3 種の代表的なパッシブ型放散フラックス測定装置を対象として、内部拡散支配型放散を模擬した放散フラックス一定条件、ならびに蒸散支配型放散を模擬した表面濃度一定条件の境界条件の下で装置内部の拡散場解析を行い、装置形状・放散面の境界条件が放散フラックス測定値に与える影響を検討した。その結果、得られた知見を以下に示す。

- (1) ADSEC、DSAC ならびに PFS を対象として、放散面に対して 2 種類の境界条件を与えた場合の化学物質拡散場解析を行った結果、ADSEC、DSAC 共に放散面条件として一定フラックスを与えた場合に、放散面表面において、吸着剤直下で建材表面濃度が小さくなる不均一濃度分布が形成された。
- (2) 内部拡散支配型放散の建材、すなわち気中濃度レベルに依存せず放散フラックスが一定と見なせる建材の場合、ADSEC、DSAC ならびに PFS の全てのパッシブ型放散フラックス測定装置において同じ測定結果となる。
- (3) 異なる形状のパッシブ型放散フラックス測定装置による放散フラックス測定結果を比較するため、放散面から吸着面に至る仮想的な一方向拡散のみが生じると仮定し、放散面から吸着面に対する直線の拡散長に換算した等価拡散距離  $L_d$  の概念を提示し、ADSEC ならびに DSAC を対象として  $L_d$  を推定した。その結果、ADSEC の場合 78.8 [mm]、DSAC の場合 129.8 [mm] と推定された。また、PFS の場合、等価拡散距離はシャーレ深さと同じになる。
- (4) 測定対象建材として蒸散支配型放散を対象とする場合、建材表面積、吸着量と測定時間から算出される放散フラックスは、装置毎に異なる値となる。測定された放散フラックスの相互比較の為に、等価拡散距離  $L_d$  による補正が必要となる。
- (5) 水蒸気を対象とした拡散の速度スケール  $\alpha_m$  予測ならびに等価拡散距離  $L_d$  解析結果より、蒸散支配型放散を対象とする場合には、小形チャンバー ADPAC による放散フラックス測定値と比較して、ADSEC を用いた場合の放散フラックス測定値は約 5 倍、DSAC では約 3 倍程度となることが推定された。

## 謝辞

本研究を推進するに当たり、建材試験センター「建材からの VOC 等放散量の評価方法に関する標準化」委員会 簡易測定法部会(部会長 田辺新一 早稲田大学教授)のメンバーから貴重なご助言を頂いた。記して深甚なる謝意を表する次第である。

## 注

- 注 1 本解析では、放散面・吸着面共に極端に単純化した境界条件を用いている。例えば ADSEC、DSAC の場合において、吸着剤として拡散サンプラーを用いる場合にはサンプラーの表面濃度が 0 というのではなく、内部の活性炭を覆っている素材の中にも濃度勾配が存在することが予想される。さらに吸着面濃度 0 との仮定は、十分な吸着剤容量の仮定に加え、吸着量の時間変化に伴う吸着フラックス変化は考慮していない点に注意が必要である。現実的な予測のためには、実現象に適合した境界条件とした解析を行う必要があることは言うまでもない。
- 注 2 水蒸気の空気中での物質拡散係数は  $D=2.27 \times 10^{-5}$  [m<sup>2</sup>/s; 23°C] を使用。 $\alpha_m$  は [m/s] の次元を有しており、本来ならば「物質伝達率」と表現することが適切であると思われるが、小形チャンバー等の移流拡散が存在する流れ場を対象とした場合の物質伝達率  $\alpha_m$  と区別するため、本報では  $\alpha_m$  を「拡散の速度スケール」と表現する。
- 注 3 村上ら<sup>8)</sup>による解析では、ADPAC に対する換気回数 0.5 [回/h]、建材負荷率 2.2 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、攪拌無しの場合の物質伝達率  $\alpha_m$  が 2.61 [m/h]、換気回数 0.5 [回/h]、建材負荷率 2.2 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、攪拌有りの場合は  $\alpha_m$  が 3.33 [m/h] であると報告している。
- 注 4 パッシブ型の放散フラックス測定装置内部では分子拡散のみが存在し、物質輸送が行われるのに対し、小形チャンバー法では換気による移流の他、乱流拡散成分も存在するため、気中での拡散性状は大きく異なる。すなわち本報で定義している物質伝達率  $\alpha_m$  と拡散の速度スケール  $\alpha_m$  は同じ次元 [m/h] を有しているが、本質的な意味が異なることに注意が必要である。
- 注 5 ホルムアルデヒドのように放散フラックスの値が気中濃度レベルの影響を受ける場合、(A/Q) すなわち (L/n) の条件と小形チャンバー内の物質伝達率  $\alpha_m$  の関係を実験的(もしくは数値解析等)に明らかにした後、(14)式よりパッシブ型放散フラックス測定装置の拡散の速度スケール  $\alpha_m$  と一致する (A/Q) と  $\alpha_m$  の条件で測定を行うことで、パッシブ法による放散フラックス測定結果と整合性を有する小形チャンバー法による測定が可能となる。
- 注 6 実現象に対応した等価拡散距離  $L_d$  を算出するためには、各パッシブサンプラー表面の物質拡散抵抗を測定したデータが必要となる。注 1 でも述べたが、この点に関しては今後の課題である。

## 参考文献

- 1) JIS A 1901: 小形チャンバー法—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、2003
- 2) Rika Funaki and Shin-ichi Tanabe: Chemical Emission Rates from Building Materials Measured by a Small Chamber, Journal of Asian Architecture and Building Engineering, Vol.1 No.2, pp.93-100, 2002.09
- 3) 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、pp677-680、2001
- 4) 田辺新一、青木龍介、松本仁、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 2) 住宅の室内空気質実態調査、空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集、pp681-684、2001
- 5) 村江行忠: 内装建材からの化学物質放散量の測定方法と簡易測定法の提案: 建築仕上技術、2004.5
- 6) 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.
- 7) 窪田圭佑、田辺誠一、石川祐子、長谷川あゆみ、田辺新一: パッシブ測定法を用いた室内空気質評価 その 17 パッシブフラックス法による測定とチャンバー法との比較: 日本建築学会年次大会、2005.9、D-2
- 8) 村上周三、加藤信介、朱清宇、田辺新一、伊藤一秀: 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 27) 小型チャンバー ADPAC 内の物質放散性状に関する CFD 解析: 日本建築学会年次大会、2001.9、D-2、pp811-812
- 9) 舟木理香: 小形チャンバー法による建築材料からの化学物質放散測定に関する研究: 博士学位論文、pp58-60、2004.3