

密閉容器を用いた化学物質放散量の静的測定法の開発

村江 行忠^{*1}本橋 健司^{*2}田辺 新一^{*3}池田 武史^{*4}古澤 友介^{*5}

概 要

化学物質による室内空気汚染問題に対応するために、より簡易で低コストな放散量の測定方法として、密閉容器内に建材と拡散サンプラーを封入して放散量を静的に測定する密閉型放散試験チャンバー DSAC (Diffusive Sampling Airtight Chamber) を新たに開発し、いくつかの基礎的な実験を行った。

その結果、DSAC の特性としては、十分な気密性があること、カルボニル化合物用と VOC 用のサンプラーが互いに影響する可能性があること、比較を行う場合には試料負荷率を一定にする必要があることがわかった。また小形チャンバーなどとの比較により、VOC については吸着速度や破過容量などの関係や、試験対象の初期減衰の程度によって差が生じる可能性があるが、定常的に発生しているホルムアルデヒドについては高い相関があることなどから、放散量の評価法として適用可能であることがわかった。

Development of Static Measuring Method of Emission Amount with Airtight Container

Yukitada MURAE^{*1}Kenji MOTOHASHI^{*2}Shin-ichi TANABE^{*3}Takeshi IKEDA^{*4}Yusuke FURUSAWA^{*5}

For measures against the indoor air pollution with volatile organic compounds measures, authors developed diffusive sampling airtight chamber "DSAC" as a simpler and static measuring method of emission amount, encloses the diffusion sampler and construction materials with the airtight container and measures the amount of the radiation statically.

The result of some basic experiments is as follows. As a characteristic of "DSAC", there is an enough airtight, for the sampler for the carbonyl compound and for VOC might mutually influence, and to have to make the product loading factor constant when comparing emission amount.

In the comparison such as small chamber method, there is a possibility that recovery, adsorption flux and bleed through volume of the sampler and change in emission amount influences the result. However, a high correlation about the formaldehyde has regularly generated is shows that "DSAC" is appropriate as the measuring method of emission amount.

*1 戸田建設 (株) 技術研究所 *2 独立行政法人 建築研究所 工博 *3 早稲田大学理工学部建築学科 教授 工博

*4 アキレス (株) 壁装 R & D センター *5 関東レザー (株) 研究開発部

*1 Technical Research Institute, Toda Corporation *2 Building Research Institute, Dr. Eng.

*3 Prof., Dept. of Architecture, Waseda University, Dr. Eng. *4 R&D Center Wall Covering Div., Achilles Corporation

*5 Technical Research Section, Kanto Leather Cloth Co.

密閉容器を用いた化学物質放散量の静的測定法の開発

村江 行忠^{*1}
 本橋 健司^{*2} 田辺 新一^{*3}
 池田 武史^{*4} 古澤 友介^{*5}

1. はじめに

化学物質による室内空気汚染問題に対応するため、小形チャンバーなどによる内装建材から化学物質の放散量の測定ニーズは非常に高くなっているが、実際の建築工事（設計も含む）における建材のチェックや、建材の開発・試作段階でのチェックにおいては、スクリーニング等を目的により簡易で低コストな測定方法が求められている。このような背景のもと、今回新たに密閉容器内に建材と拡散サンプラーを封入して放散量を静的に測定する密閉型拡散試験チャンバー DSAC (Diffusive Sampling Airtight Chamber)¹⁾を開発したので、その概要と基礎的な実験結果について報告する。

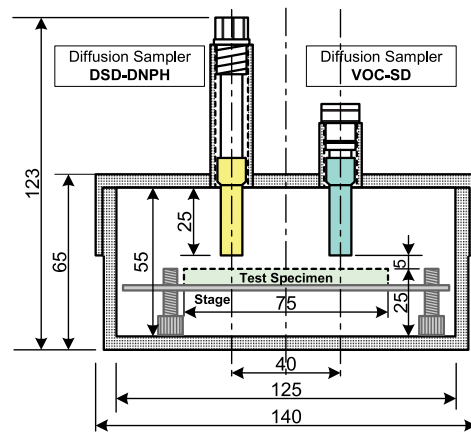


図 - 1 DSAC 概要

2. DSAC の概要

DSAC の概要および仕様を表 - 1、図 - 1、写真 - 1、2 に示す。DSAC はステンレス (SUS304) を高精度旋盤により削り出すことで気密性を確保した円筒容器で、試験片を完全に内部に封入して試験を行う。試験片は、85 × 85 × 25mm までを収納する事が可能で、ステージの高さを変えてサンプラーとの距離を調整することができる。使用する拡散サンプラーはカルボニル化合物に対しては DSD-DNPH、VOC に対しては VOC-SD (共に Supelco 製) であり、捕集量を試験片表面積と捕集時間で除して放散量 (以下、フラックス発生量) を得ることができる (式 1)。

$$J_a = (M_t - M_{tb}) / (A \cdot t) \dots\dots\dots (式 1)$$

J_a : 単位面積当たりのフラックス発生量 ($\mu\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$)

A : 試験片の表面積 (m^2)

M_t : 拡散サンプラーによる捕集量 (μg)

M_{tb} : トラベルブランク値 (μg)

t : 経過時間 (時間)

測定においては、測定毎にすべての部品の洗浄後、260°C で 20 分間の加熱処理を行い、常温に冷却した後、試験片とサンプラーを封入し原則として 24 時間のサンプリングを行う。

表 - 1 DSAC の仕様

項目	仕様等
材質	SUS304 旋盤加工電解研磨仕上げ
外形	φ 140mm × 123mm (h)
内形・容積	φ 125mm × 55mm (h) 容積 : 0.67L
試験片寸法	標準 : 75mm × 75mm 最大 : 85mm × 85mm × 25mm (t)
ステージ	φ 120mm, 高さ 2mm ~ 25mm (可変)
サンプラー	カルボニル化合物 : DSD-DNPH/Supelco 揮発性有機化合物 (VOC) : VOC-SD/Supelco



写真 - 1 DSAC 外観



写真 - 2 DSAC 開蓋状況

3. 気密性試験 (実験 A)

DSAC 外部から内部へのコンタミネーションを以下の方法で確認した。JIS A 1901 に準ずる小形チャンバー (ADPAC²⁾) 内に無シールのパーティクルボード (PB, 160 × 160 × 12mm × 2 枚) とサンプラーのみを封入した DSAC を設置して 72 時間サンプリングを行った。

実験結果は表 - 2 に示すように DSAC 内の濃度は ADPAC 内濃度の 2% 以下となり、十分な気密性があることが確認できた。

表 - 2 気密性試験結果 (実験 A)

	ホルムアルデヒド			アセトアルデヒド		
	1日	3日	平均	1日	3日	平均
ADPAC 内濃度 [μ / m^3]	250	238	244	168	93	131
DSAC 内濃度 [μ / m^3]	4			2		

4. 2種サンプラーの影響に関する実験 (実験 B)

4.1 実験概要

カルボニル化合物と VOC の同時測定の可能性について検討するため、相互の影響に関して実験を行った。試験対象はカルボニル化合物に対してはパーティクルボー

^{*1} 戸田建設 (株) 技術研究所 ^{*2} 独立行政法人 建築研究所 工博 ^{*3} 早稲田大学理工学部建築学科 教授 工博
^{*4} アキレス (株) 壁装 R & D センター ^{*5} 関東レザー (株) 研究開発部

ドと中質繊維板 (MDF) を、VOC に対しては原料中の希釈剤 (n-デカン) 100 に対しトルエンを 2、4、8 の割合で添加した壁紙とし、それぞれサンプラーが 1 種と 2 種の場合のフラックス発生量の比較を行った。

実験条件は表-3 に示す通りであり、前処理として DSAC を洗浄、260℃ 20 分間の加熱処理、常温への冷却を行った後、試験片とサンプラーを封入してから 24 時間サンプリングを行い 1 日目のデータとした。サンプリング後は試験片を取り出して約 23℃ に調温された室内で養生を行い、以降のサンプリングは再度前処理を行った後に実施した。また試験片のシールは行わず、試験片上面とサンプラー先端との距離が 5mm となるようにステージの高さを調整した。

表-3 実験条件

試験対象	試験片寸法 [mm]	表面積 [m ²]	負荷率 [m ² /m ²]	温度 [℃]	実験年月	捕集日 [日後]
PB	75x75x12	0.0149	22.0	28	2004/7	1, 3, 7
MDF	75x75x9	0.0140	20.7		2004/7	
壁紙	75x75	0.0113	16.7		2004/9	

※ 注: 捕集時間は 1 日: 0-24h, 3 日: 48-78h, 7 日: 144-168h

4.2 実験結果

実験結果を図-2~4 に示す。ホルムアルデヒド (図-2) では明確な差がみられなかったが、アセトアルデヒド (図-3) とトルエン (図-4) についてはサンプラーを 2 種設置した場合にフラックス発生量が小さくなった。これは他のサンプラーへの吸着があるものと思われる、対象物質や実験目的によっては、注意が必要であることがわかった。

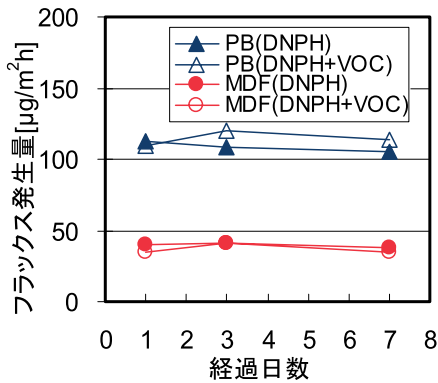


図-2 ホルムアルデヒド測定結果

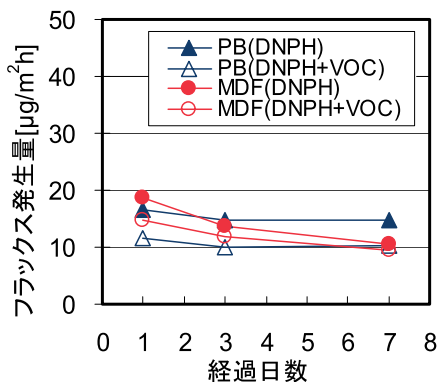


図-3 アセトアルデヒド測定結果

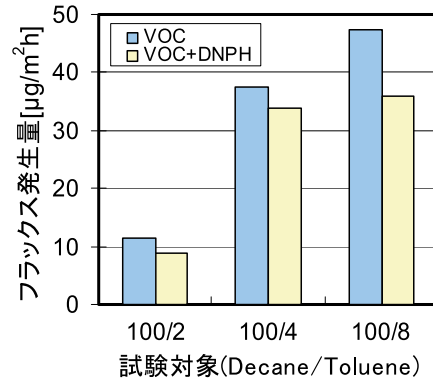


図-4 トルエン測定結果

5. 試料負荷率の影響および

小型チャンバーとの比較 (実験 C)

5.1 実験概要

MDF とビーズ法ポリスチレンフォーム (EPS) を対象に、フラックス発生量への試料負荷率の影響を検討するとともに、小形チャンバー法による放散速度との比較を行った。実験条件は表-4 に示す通りであり、前項と同様の手順にて MDF に対してはカルボニル化合物、EPS に対しては VOC のフラックス発生量を測定した。小形チャンバーには ADPAC を用いて、所定の方法³⁾により試料負荷率 2.2m²/m³、温湿度 28℃ 50%RH にて事前に測定した放散速度と比較した。

表-4 実験条件 (実験 C)

試験対象	チャンバー	試験片寸法 [mm]	表面積 [m ²]	負荷率 [m ² /m ³]	温度 [℃]	実験年月	捕集 [日後]
MDF (22)	DSAC	75x75x12	0.0149	22.0	28	2004/10	1, 3, 7
MDF (17)	DSAC	65x65x12	0.0116	17.2		2004/10	
MDF (A)	ADPAC	147x147x2 枚	0.0432	2.2		2004/ 2	
EPS (28)	DSAC	75x75x25	0.0188	27.8	2004/ 9	1	
EPS (28)	DSAC	75x75x25	0.0188	27.8	2004/12		
EPS (20)	DSAC	60x60x25	0.0132	19.6	2004/12	1, 3, 7	
EPS (A)	ADPAC	147x147x2 枚	0.0432	2.2	2004/ 7		

※ 注: DSAC の捕集時間は 1 日: 0-24h, 3 日: 48-78h, 7 日: 144-168h

5.2 実験結果

主な化学物質の測定結果を図-5~9 に示す。EPS における VOC の放散量は経時的な減衰が確認されたが、MDF からのホルムアルデヒドの放散量においては経時的な変化はほとんどなく安定していた。

DSAC における試料負荷率との関係では、実験時期が同じものを比較すると、すべての物質で試料負荷率が高い方がフラックス発生量が小さかった。これは既報⁴⁾による小形チャンバーの場合と同様に、チャンバー内濃度との関係で放散が抑制されているためと思われる。また前項の実験 B (図-4) においてトルエン添加量とフラックス発生量が一次的に比例していないことも同じ理由であると考えられ、フラックス発生量を比較する場合には試料負荷率について一定にするなどの措置が必要である。

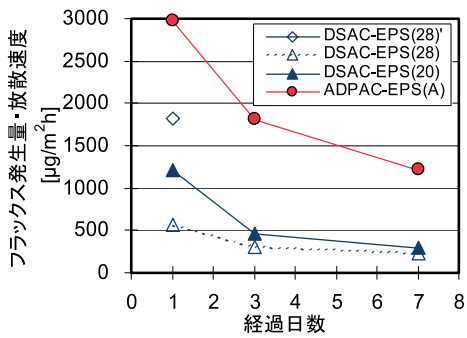


図-5 トルエン測定結果

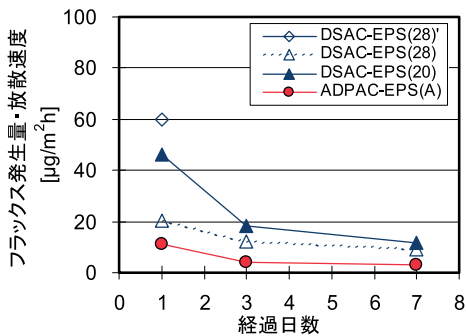


図-6 キシレン測定結果

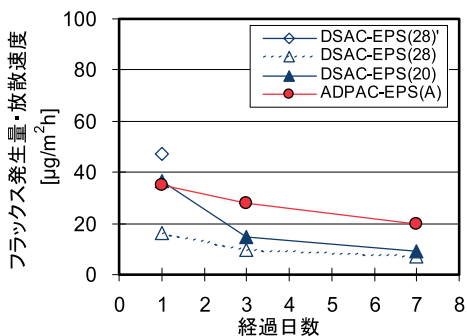


図-7 エチルベンゼン測定結果

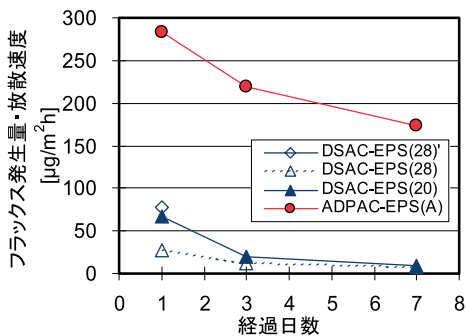


図-8 スチレン測定結果

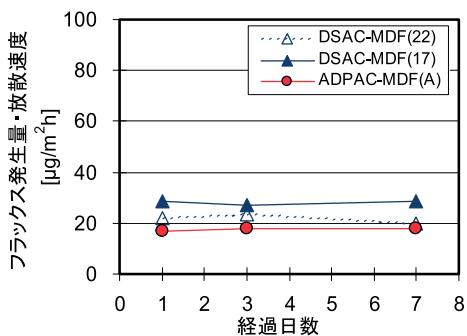


図-9 ホルムアルデヒド測定結果

DSACによるフラックス発生量と小形チャンバーによる放散速度を比較すると、VOCに関しては同様の減衰傾向は示しているものの、物質によっては絶対値に差がみられた。これは、実験時期の違いによる枯れ(トルエン)や捕集剤の違い(ADPACはTenaxTA/加熱脱着、DSACはCarboxen564/溶媒抽出)による捕集率や回収率の違い(スチレン⁵⁾)などによるものと思われる。ホルムアルデヒドについては比較的近い値となり、実験BによるPBおよびMDFとあわせて、放散速度とフラックス発生量を比較すると、図-10に示すような高い相関性がみられ、簡易的な放出量の評価手法として有効であると思われる。

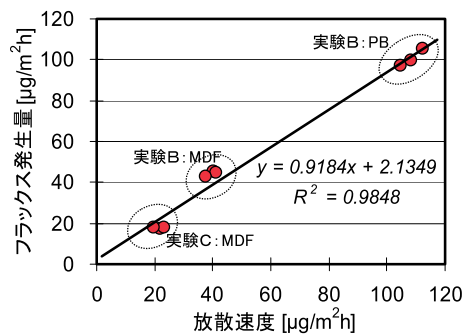


図-10 放散速度とフラックス発生量の関係 (ホルムアルデヒド)

6. 壁紙を対象とした既往測定法との比較(実験D)

6.1 実験概要

VOCに関するDSACによるフラックス発生量と小形チャンバーによる放散速度に関してさらに検討するため、VOC含有量が既知の試験用壁紙を作製して、放出量の測定を行った。

製作した試験用壁紙は、塩化ビニル壁紙原料中の希釈剤(n-デカン)の重量100に対して、エチルベンゼンおよびo-キシレンを、それぞれ2(以下100/2/2)、4(以下100/4/4)、8(以下100/8/8)の割合で添加したもので、VOCの揮発を防ぐために加熱による発泡工程は行っていない。

実験条件を表-5に表す。試験には小形チャンバー(ADPAC)、DSACおよび既往のフラックス発生量測定法としてDSACと同じサンプラー(VOC-SD)を使用するADSEC⁶⁾を用いた。ADPAC用のサンプラーには加熱脱着用のPEJ-02(Supelco製)を使用し、その他の測定条件は前項に準じた。

表-5 実験条件

チャンバ	容積 [L]	試験片寸法 [mm]	表面積 [m²]	負荷率 [mg/m²]	温度 [°C]	湿度 [%]	捕集時間 [h]
ADPAC	20	147×147×2枚	0.0432	2.2	28	50	0.5
DSAC	0.67	75×75×25	0.0113	0.67		-	24
ADSEC	0.28	75×75×25	0.0053	0.28			

6.2 実験結果

図-11、12に測定結果を示す。すべての測定方法において1日後の放散量が支配的であり、3、7日後はほとんど放散が認められなかった。

ADSECと比較してDSACのフラックス発生量が約1/2の値を示したが、これはADSECは片面放散であるのに対して、DSACでは両面放散で放散の少ないと思われる裏面も表面積としているためと考えられ、表裏の性状が異なる試験片の場合には必要に応じて裏面のシールを行うか、片面のみの面積でフラックス発生量を求めることで、安全側の結果を得ることができるとされる。

エチルベンゼン、*o*-キシレンの添加量との関係では、いずれの測定法でも添加量に応じて放散量が高くなる傾向はみられたが、小形チャンバーと比較して、DSACとADSECでは、添加量に比べてフラックス発生量が低めに評価される傾向があった。これは、放散量が多い場合にはサンプラーの吸着速度や破過容量などとの関係で内部の濃度が高くなることに起因しているものと思われる。

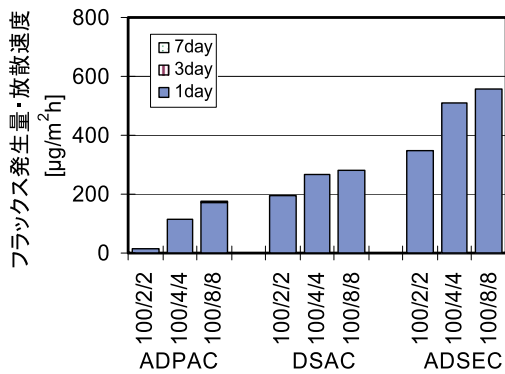


図-11 エチルベンゼン測定結果

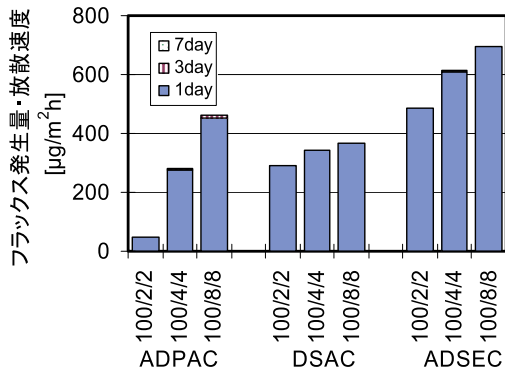


図-12 *o*-キシレン測定結果

1日後の小形チャンバーによる放散速度とDSAC、ADSECによるフラックス発生量の関係を図-13、14に示す。放散速度とフラックス発生量の相関には高い直線性が確認されたが、原点を通らないことがわかった。これは、小形チャンバーでは24時間後に30分間サンプリングしているのに対し、DSAC、ADSECでは試験開始直後から初期の高放散時も含む24時間後までをサンプリングしているためと思われる。定常的に放散されている建材の場合(図-10)と比べても、今回試験対象としたような初期減衰の大きい試験片に対しては捕集時間の違いが測定結果に影響すると考えられるが、より安全側での評価が可能であると言える。

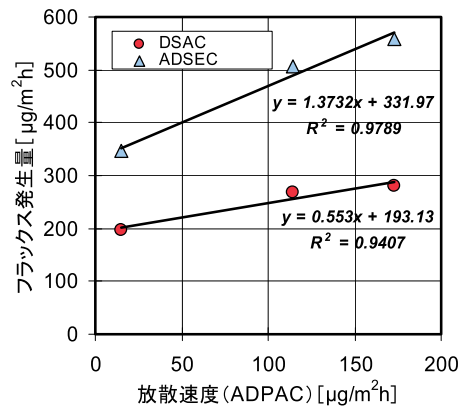


図-13 放散速度とフラックス発生量の関係 (エチルベンゼン)

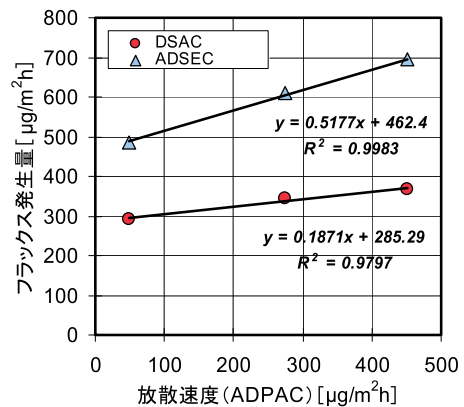


図-14 放散速度とフラックス発生量の関係 (*o*-キシレン)

7. おわりに

新たに密閉型放散試験チャンバー DSACを開発するとともにいくつかの基礎的な実験を行った。その結果、DSACの特性としては、十分な気密性があること、カルボニル化合物用とVOC用のサンプラーが互いに影響する可能性があること、比較を行う場合には試料負荷率を一定にする必要があることがわかった。また小形チャンバーなどとの比較により、VOCについては吸着速度や破過容量などとの関係や、試験対象の初期減衰の程度について差が生じる可能性があるが、定常的に発生しているホルムアルデヒドについては高い相関があることなどから、放散量の評価法として適用可能であると思われる。

今後はDSACを用いて塗料など蒸散支配型の建材などについても測定データを蓄積するとともに、拡散距離の影響などについても検討を加えたい。

【謝辞】

本研究は「汚染メカニズム研究会」(主査:本橋健司、事務局:有限責任中間法人 日本壁装協会)および経済産業省委託調査研究「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小部会」(主査:田辺新一、事務局:財団法人 建材試験センター)における成果である。ご協力頂いた関係各位に謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 村江、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
- 2) 田辺他、小型チャンバー ADPAC を用いた建材・施工材からの室内汚染化学物質放散速度の測定、日本建築学会技術報告集第 10 号、2000.6
- 3) 村上、田辺他、シックハウス対策に役立つ小形チャンバー法解説、日本規格協会、2003
- 4) 村江他、内装材料からの化学物質放散に関する研究 その 3、建築学会大会学術講演梗概集、2004
- 5) Sampling and Analytical Methods #09 STYRENE, Occupational Safety and Health Administration, <http://www.osha.gov/>
- 6) 田辺他、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～その 5、日本建築学会梗概集、2000-2002
- 7) 村江他、内装材料からの化学物質放散に関する研究 その 5、建築学会大会学術講演梗概集、2005
- 8) 古澤他、内装材料からの化学物質放散に関する研究 その 6、建築学会大会学術講演梗概集、2005