

原著論文

パッシブフラックスサンプラー (PFS) を用いた 化学物質放散特性の解析方法

藤井 実¹, 甲斐雄也², 村瀬陽子³, 篠原直秀⁴
熊谷一清⁴, 落合聖史², 常名美貴⁴, 義之信司⁵, 柳沢幸雄⁴

[受付 2003. 11. 1] [受理 2004. 3. 18]

An Analytical Method to Characterize the Emission of Chemical Substances from Building Materials using a Passive Flux Sampler (PFS)

Minoru FUJII¹, Yuya KAI², Yoko MURASE³, Naohide SHINOHARA⁴
Kazukiyo KUMAGAI⁴, Seiji OCHIAI², Miki JONA⁴, Shinji GISHI⁵ and Yukio YANAGISAWA⁴

[Received Nov 11, 2003] [Accepted Mar 18, 2004]

要 旨

建材や家具からの化学物質の放散フラックスを簡易にサンプリングするツールとして、我々はパッシブフラックスサンプラー (Passive Flux Sampler: PFS) の開発を行ってきた。本論文では、PFSを用いて、室内に多数存在する汚染源の候補の中から主要な汚染源を特定する際の方法論について述べている。また、化学物質の放散フラックスは、建材の置かれた流体力学的な環境の違いによって変化する場合があるが、PFSの気相拡散距離を変化させることによって、その変化を予測することができる。建材試験片を用いた測定により、「最大放散フラックス」、「平衡濃度」、「減衰速度定数」、「みかけの活性化エネルギー」、「建材厚さ比例係数」、「限界内部拡散フラックス」の各パラメータを求めることで、建材の化学物質放散特性を必要な範囲である程度捉えることができると考えられる。

Abstract

We developed a passive flux sampler (PFS) used to identify sources of indoor chemical emissions from building materials and furniture. In this paper, we explain the methodology used to identify the primary source of the emissions. In addition, we also discuss several analytical methods used to understand the emission characteristics of a test piece of building material. The emission characteristics may be understood by measuring the following six parameters: maximum emission rate, apparent equilibrium concentration, decay rate constant, apparent activation energy, proportionality constant with material thickness, and maximum internal diffusion flux.

Key words: passive sampler, flux, rate determining step, film thickness

1. 緒 言

住宅の高気密化に伴い、室内における化学物質汚染の問題が顕在化している^{1,2)}。換気を頻繁に行うこと

で被害を軽減することができるが、抜本的な対策は、室内から汚染物質を取り除くことである。各一般家庭にある建築材料や家具などに由来する汚染源を特定す

-
- 1 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2
National Institute for Environmental Studies (NIES), 16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan
 - 2 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部 5 号館化学システム工学科気付
Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
 - 3 東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
 - 5 株式会社一条住宅研究所 〒432-8064 静岡県浜松市倉松町 4040
Ichijo Housing Research and Development, 4040 Kuramatsu-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432-8064, Japan

るには、広く普及を図る為に、安価で簡易な方法でサンプリングを行える装置が必要である。このような要求に対して、我々はパッシブ型フラックスサンプラー (Passive Flux Sampler: PFS) の開発を進めてきた³⁻⁵⁾。PFSはシャーレ状の容器の底面に、対象化学物質とその測定方法に合わせた吸着剤、あるいは吸着シート等を設置したもので、サンプラーを直接建材の被測定部位に覆い被せて使用する。建材表面から放出された化学物質は、容器内部の空気層を分子拡散によって吸着剤表面まで移動し、捕集される。空気層は拡散抵抗の役割を果たしており、この抵抗の大きさを調節することで、室内の建材表面の状態を再現することを想定している。この詳細については後述する。

本論文では、このようなPFSを用いたサンプリングにおける注意点、解析方法、応用と限界について論じることを目的とする。

2. パッシブ型フラックスサンプラーの概要

PFSの一例をFig. 1に示す。図に示したものは揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds: VOCs) を捕集し、加熱脱着法を用いてガスクロマトグラフィーに導入して分析することを前提とした構造のものである。内径41 mm、深さ16 mmのステンレス製シャーレの底部に、加熱脱着に用いることのできる吸着剤粒子を敷き、こぼれ落ちないようにステンレス製メッシュ (100メッシュ/インチ) で固定している。分析対象に合わせて、例えばアルデヒド類にはDNPHシート、フタル酸エステルには活性炭シートを用いる。

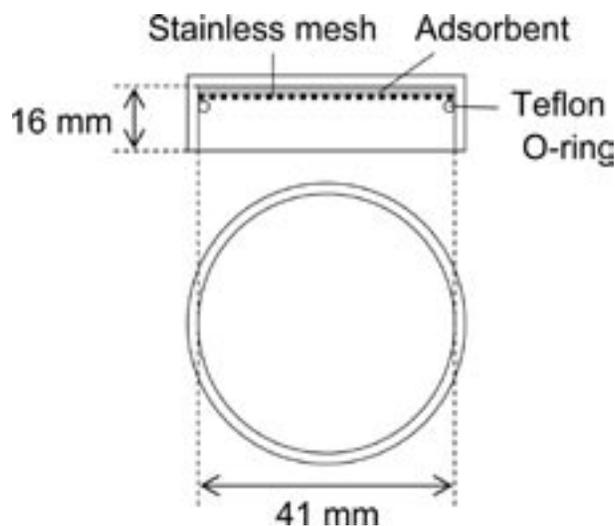


Fig. 1 Cross-sectional view and top view of a passive flux sampler (PFS)

これらの場合にはステンレスメッシュは使用しない。メッシュのサンプリング速度に与える影響については村瀬⁴⁾が述べているように、ほとんど無視できる程度である。サンプラーのサイズについては、必要に応じて断面積・深さの異なるシャーレを用いてもよいが、加熱脱着法を用いる場合、吸着剤の使用量に制限があるので、あまり断面積の大きなものは使用しがたい。シャーレの内側を占める空気は拡散抵抗となっており、シャーレ底面をテフロン板等で底上げすることで拡散距離、即ち拡散抵抗の大きさを変化させることができる。拡散抵抗を変化させることによる解析方法については後段で検討する。

3. 室内の主要な化学物質発生源の特定方法

3.1 概要

本PFSには二つの主な役割が考えられる。第一の役割は室内において化学物質の主要な発生源を簡単な方法で特定することであり、第二の役割は試験片等を使用して拡散特性を理解する為の試験装置としての役割である。前者の場合、小型のサンプラーを使って、大面積の室内を測定することになる為、サンプリングの均質性が問題となる。室内の濃度に影響するのは、フラックス [g/m²/h] に面積 [m²] を掛けた放散速度 [g/h] である。従って、面積の広い壁紙や床材などはフラックスが小さくても全体への寄与が大きくなるため、注意深い調査が必要であると考えられる。多数点をサンプリングすることが理想ではあるが、それでは簡便さを損なってしまう。そこで一例として以下のような方法を提案する。

3.2 室内濃度の把握

まず、自然換気状態 (部屋を閉め切り、換気扇等を稼働させていない状態) におけるその部屋の化学物質濃度を測定する。もし、不在時も含めて常時換気扇を稼働している部屋であれば、換気扇稼働状態の測定でよい。方法はやはりパッシブサンプラーを用いた既存の方法⁶⁾が簡便であると思われる。日周期の温度変化があることや、室内濃度が定常的になるまでの時間を考慮して、サンプリングには24時間、あるいはそれ以上の時間をかけることが望ましい。各化学物質濃度が厚生労働省の指針値⁷⁾よりも十分低ければその部屋でフラックスの測定を行う必要はない。いずれかの濃度が指針値と同程度、あるいは指針値を超えており、かつ主要な発生源が特定できない場合には、PFSを

用いた測定が有効であると考えられる。

3.3 PFS による主要な発生源の抽出

まず、材質の異なる発生源毎に各1点ずつサンプリングする。このとき、比表面積(建材や家具の面積/部屋の体積 = S/V)が小さいもの ($S/V < 0.03$) や、明らかに主要な発生源ではないと思われるものは除外する。反対に、購入したばかりの家具やリフォームを行った直後の箇所などは、面積の大小に関わらず測定対象とする。測定を行って得られる各建材からのフラックスに、各々の面積を掛けて放散速度に換算する。それらの合計値を算出し、各放散速度を合計値で除して、それぞれの相対寄与率を求め、大きさを比較して主要な発生源を特定する。

3.4 検証

寄与率の大きなものが室内から簡単に取り除けるものである場合には、室外へ除去した後、自然換気状態において室内濃度が十分低下したかどうかを確認すればよい。一方、対象物の除去が困難である場合には、主要な発生源として他に見落としているものが無いかを確かめる必要がある。そのために初めに測定した室内濃度が、測定により得られた合計放散速度でどの程度説明できるかを確認する作業を行う。定常状態における室内濃度は、室内空気の完全混合を仮定すると、放散速度を使って下記の式で表される。

$$C = \frac{M}{nV} \quad (1)$$

C : ある化学種の室内濃度 [g/m^3], M : ある化学種の放散速度の合計値 [g/h], n : 部屋の換気回数 [$1/\text{h}$], V : 部屋の体積 [m^3]

濃度を求めるには換気回数を知る必要がある。換気回数については奥泉ら⁸⁾によってトレーサーガスのパッシブドザー・パッシブサンプラーを用い、同時に VOCs 濃度も測定する方法が提案されており、簡便に測定することができるが、換気回数を知ることができない場合には、一般的な自然換気回数である 0.5 回/h を代用する。室内濃度の実測値が指針値に近いか、あるいはそれを超える場合で、かつ測定したフラックスから見積もられた室内濃度が実測値と大きく隔たる場合には、換気量測定を行って換気回数を正確に求め、それでも改善されない場合には、測

定対象を増やしたフラックスの再測定が必要である。推定値と実測値が比較的よく一致する場合(例えば相対誤差 50% 以内が目安)には、先の手順に進む。寄与率が上位の発生源から順に選択して、放散速度の合計値から選択された発生源の放散速度を引いていく。引き算した後の放散速度の合計値から推定される室内濃度が、指針値の半分程度を下回るところまでこの操作を続ける。このとき選択された上位の発生源を精査対象とする。また、室内濃度が上手く再現されない場合でも、単独で室内濃度への寄与の半分以上を占める建材・家具が存在する場合には、まずこれを精査対象とする。

3.5 対策

選択された発生源が床材や天井のように工事が必要であるものや、高価な家具などの場合には、1つの対象に対して、サンプラー数を3つ以上に増やして再測定し、測定部位の違いによるフラックスのばらつきを調べる。精度と簡易さの両立を考えて誤差の許容量をやや大きくして、部位間のフラックスの相対標準偏差(Relative Standard Deviation: RSD)が30%以内に収まるようであれば、測定値は概ね信頼できると判断する。RSDが30%を越える場合には、更に測定点を増やすなどして、信頼できる平均放散速度を得られるようにする。このようにして、確からしい放散速度が求められたら、室内濃度が指針値をどの程度上回っているか、測定対象物の室内濃度への寄与率はどの程度か、対象物を除去・交換するための費用はどの程度であるかなどを考慮して、対応策を考える。この際具体的なリスク評価方法については、本論文では扱わないものとする。対策後の室内濃度を、やはり自然換気状態で測定し、指針値を下回っていることを確認する。

4. 律速過程の推定

4.1 気相境膜

室内には空気の対流や外部からの風の流入によって気流が生じている。しかしこの気流は、建材や家具のごく表面までは到達しない。その結果、建材の表面近傍の物質移動は分子拡散が支配的である。PFSではサンプラー内の空間に、この分子拡散領域を再現することを意図している。固体(あるいは液体)表面の気相で、分子拡散が支配的であり、固体(あるいは液体)表面からのフラックスが以下のような式で近似で

きる領域を気相境膜と呼んでいる。

$$F = D \frac{C_s - C_a}{\delta} \quad (2)$$

F : フラックス [g/m²/h], D : 分子拡散係数 [m²/h], C_s : 固体 (液体) 表面濃度 [g/m³], C_a : 室内濃度 [g/m³], δ : 境膜厚さ [m]

(2) 式から明らかなように、フラックスの大きさを決める要因の1つが、気相境膜厚さである。境膜厚さは気流の状態によって変化し、風速が速いほど、境膜厚さは薄くなる。数値流体力学 (Computational Fluid Dynamics: CFD) が使用できる環境では、計算によって境膜厚さを推定すると、著しく精度が向上する場合もあると考えられる。実測・計算のいずれの情報も得られない場合には Tichenor et al. の研究例⁹⁾ から、自然換気状態にある室内の壁表面では δ = 1.5 × 10⁻² m を代用する。一方、PFS 内部の化学物質の濃度プロファイルが、室内環境中における建材表面の状態に近いことは、サンプラーのリークによる測定値の変動を軽減する方向に働くと考えられる。

4.2 境膜内気相拡散律速と建材側の律速

建材から室内への化学物質の放散速度には、建材内部の物質移動と、境膜部分の物質移動の両方の過程が影響し得る。これらの過程は逐次的に起こるので、2つの過程のうちの、遅い方が全体の速度を決めることになる。既往の研究によると、例えばペンキを塗布した直後の濡れた表面からの VOCs の放散は境膜内気相拡散律速である⁹⁾。一方、ドライマテリアルからの VOCs の放散は、建材側が律速している¹⁰⁾。可塑剤として用いられているフタル酸エステル類のプラスチックからの放散は、境膜内気相拡散律速である³⁾。しかし、(2) 式から明らかなように、境膜部分の拡散抵抗の大きさは、境膜厚さによって変化する。結果的に律速過程が変化する可能性もある。従って、これらの結果は本来、境膜厚さを揃えて比較すべきである。PFS では概ね δ = 1.5 × 10⁻² m に設定されており、自然換気状態における室内での放散フラックスが測定されると考えられる。

4.3 気相境膜厚さの変化による律速過程の推定

室内の気流が大きくなると、境膜厚さは容易に変化する。Tichenor et al.⁹⁾ では、天井のファンを回すこ

とによって、δ = 3 × 10⁻³ m へと、境膜厚さが5分の1に減少している。このように、気流が増加して境膜厚さが減少する場合を想定して、PFS の拡散距離を短くしてサンプリングを行うこともできる。理想的には拡散距離を多数変化させてサンプリングすることが望ましいが、理論的には異なる2つの拡散長でサンプリングすれば、測定した拡散距離以外でのフラックスを補間することが可能であり、一部は補外することもできる。PFS の気相拡散距離を変えることによって、建材側と境膜側の相対的な抵抗の大きさを変化させる。PFS 内の気相拡散距離を極限まで短くしていくと気相側の拡散抵抗はゼロに近づき、建材からの放散速度は建材側の物質移動のみに依存するようになる。このとき建材からの放散速度は最大になる (最大放散速度)。反対に、気相拡散距離を長くしていくと、気相の拡散抵抗が増大し、やがて気相側の拡散律速で放散速度が決まるようになる。このとき建材からの化学物質の供給速度は相対的に十分速いので、化学物質は建材内部や表面の気相に溜まることになる。このため建材表面と、表面ごく近傍の気相の間では、化学物質と建材との相互作用で決まる平衡状態になっていると考えられる (平衡濃度)。PFS 内部の濃度変化の様子を定性的に Fig. 2 に示す。PFS の吸着剤表面の気相濃度が建材表面の濃度に比べて相対的にゼロとみなせる場合には、拡散距離が変わることにより律速段階が移行し、放散フラックスが変化する過程は、気相拡散距離の逆数の関数として、近似的に以下のように表すことができると考えられる。

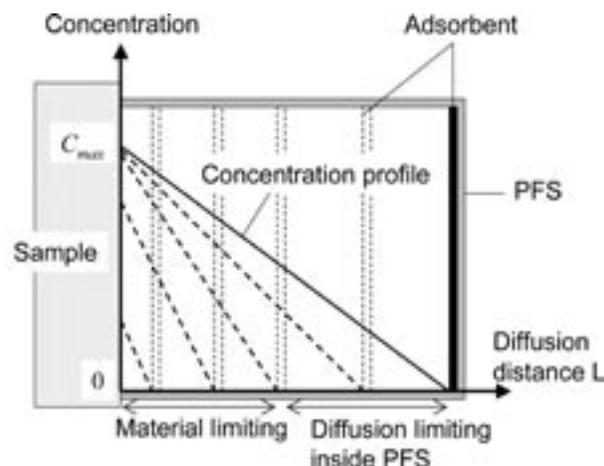


Fig. 2 Schematic diagram inside a PFS

$$F = \frac{F_{\max} \cdot D \cdot C_{eq} \cdot \left(\frac{1}{\delta}\right)}{F_{\max} + D \cdot C_{eq} \cdot \left(\frac{1}{\delta}\right)} \quad (3)$$

F : 建材からのある化学物質の放散フラックス [g/m²/h], F_{max} : ある化学物質の最大放散速度 [g/m²/h], D : ある化学物質の空気中における分子拡散係数 [m²/h], C_{eq} : 建材表面近傍の建材-気相間平衡濃度 [g/m³], δ : PFS 内気相拡散距離 [m]

放散フラックスが最大放散フラックスの 1/2 になるとき、即ち、

$$\frac{1}{\delta} = \frac{F_{\max}}{D \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

を満たす気相拡散距離が、建材側律速と気相拡散律速とのおおよその分岐点になると考えられる。(3) 式においては、各化学種の空気中での分子拡散係数は便覧¹¹⁾や Chapman-Enskog 理論の第一近似式などから知ることができるので、未知のパラメータは最大放散フラックス (F_{max}) と、平衡濃度 (C_{eq}) の 2 つである。従って、PFS を用いて気相拡散距離を 2 点とって、それに対応する放散フラックスを求めれば、(3) 式で表される曲線は一意に定まることになる。これにより、理屈上は測定した気相拡散距離以外の境膜厚さに対しても、放散フラックスを推定することが可能になる。

このように、PFS では境膜内気相拡散律速、建材側律速のいずれの場合もフラックスを測定することが可能であり、また室内環境中において、そのどちらの状態にあるかを推定することができるという利点がある。一方、気相拡散律速である場合に多いと考えられる放散量の大きなサンプルでは、短時間で吸着剤の容量を超える可能性がある為、サンプリング時間を変えて測定を行い、時間に比例した捕集量が得られることを確認する必要がある。

4.4 実測例

実際には、データのばらつき等を考慮すると、選んだ PFS の気相拡散距離が律速段階の分岐点を間に挟む 2 点でなければ、曲線全体を正確に予測することは難しいが、測定してみるまでそれは分からない。しかし、室内の通常的环境であり得る境膜厚さの範囲

(数 mm ~ 10 数 mm) で予測ができればよいので、この範囲で 2 点を選び、2 点ともどちらかの律速過程に含まれてしまう場合でも、実用上は大きな問題はないと思われる。また、このような場合でも、選んだ 2 点がどちらの律速段階にあるかの判断をすることは可能である。Fig. 3 には Fujii et al.³⁾ に示された、プラスチックからの di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) の放散フラックスと、気相拡散距離との関係を示すデータと、(3) 式とを比較したものを示す。実験データは気相拡散距離が短い (0.5 mm と 2 mm) 領域のものであるが、フラックスは概ね気相拡散距離に比例している。従って、より気相拡散距離の長い (すなわち拡散距離の逆数が小さい) 室内環境中でも、気相拡散律速であると予測される。

こうして、任意の境膜厚さに対して放散フラックスが求められると、様々な使用状態における放散フラックスの予測が可能になるので、室内の濃度予測シミュレーションに結果を応用することが期待できる。このように PFS では、非常に汎用性の高い放散フラックスデータセットを得ることもできる。

5. 建材内部の化学物質放散メカニズム

5.1 概要

これまでの議論は、基本的に建材の内部はブラックボックスにして、外部に現れる放散フラックスを測定・予測することに焦点を当ててきた。室内の建材からの放散フラックスをその場でサンプリングする

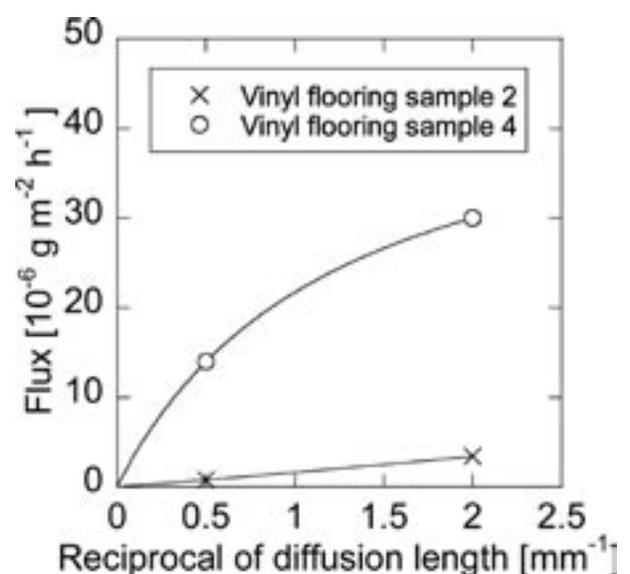


Fig. 3 The relationship between reciprocal of diffusion length and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) flux measured by using a PFS³⁾

る PFS では、そのような用途が中心であるし、内部の放散メカニズムについて詳細を知ることが得意としないからである。しかし、建材のコントロールが可能な試験片を用いる場合には、建材内部の放散メカニズムに関連した、幾つかの重要な情報を得ることもできる。ここでは、研究例が比較的豊富である建材内部の化学物質の移動に関するモデル化¹²⁻¹⁴⁾については省略し、PFS を用いた解析方法に特化してその方法を検討する。

5.2 建材の厚さと放散フラックスの関係

関心の大きな事柄の1つは、建材の厚みに対する放散フラックスの依存性であろう。小口を塞いだ厚さの異なる建材を PFS でサンプリングすると、同じ材質で厚さの異なる建材を使用する際、放散フラックスが厚さに比例して増大するのか、あるいは、フラックスは一定で発生する期間が増加するのか、といった判断をすることができると考えられる。また、放散フラックスの経時変化が分かっている建材であれば、厚さに応じた経時変化予測をすることも可能である。サンプリング時間・気相拡散距離を揃えて測定した、同じ材質（内部が均一なもの）の厚さ L_1 、 L_2 [m] の建材試験片からの放散フラックスがそれぞれ F_1 、 F_2 [g/m²/h] であるとき、任意の厚さ L [m] の試験片から放散フラックス $F(L)$ [g/m²/h] は近似的に、

$$F(L) = \frac{F_1 \cdot F_2 \cdot (L_1 - L_2) \cdot L}{L_1 \cdot L_2 \cdot (F_1 - F_2) + (F_2 \cdot L_1 - F_1 \cdot L_2) \cdot L} \quad (5)$$

と求められる。ただし、データを外挿して予測する場合には予測精度が著しく低下する場合があるので注意が必要である。Fig. 4 には、甲斐¹⁵⁾によって、厚さの異なる MDF ボードからの化学物質の放散フラックスが、PFS を用いて測定された実験結果と、(5) 式との比較を示す。ベンゼン、トルエンについて、フラックスに若干の建材厚さ依存性があることが分かる。

5.3 経時変化

建材からの化学物質放散の経時変化がみかけ上1次とみなせる場合には、簡単な物質収支式からその後の経時変化を予測することができると考えられる。上記2種類の試験片のうち、厚さ L_1 [m] の建材のある温度における放散フラックスの経時変化が既知で、以下

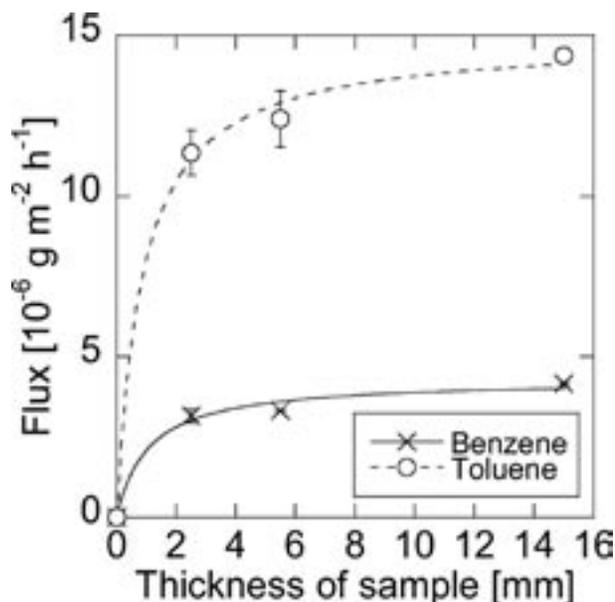


Fig. 4 The relationship between sample thickness and flux measured by using a PFS¹⁴⁾

の式で表されるとする。

$$F_1(t) = F_1(0) \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (6)$$

$F_1(t)$: 基準となる厚さが L_1 [m] の建材からの時刻 t における放散フラックス [g/m²/h], $F_1(0)$: 基準となる厚さが L_1 [m] の建材からの時刻 0 における放散フラックス [g/m²/h], k_1 : 基準となる建材からの放散フラックスの減少速度定数 [1/h], t : 時刻 [h]

これと同じ材質で厚さが L_2 [m] の建材からの同じ温度における放散フラックスの経時変化は、時刻無限大まで積分した際の総放散量が、放散し得る化学物質の初期存在量に比例する、即ち建材の厚さに比例するとして、

$$F_2(t) = F_2(0) \cdot \exp\left(-\frac{F_2(0) \cdot L_1}{F_1(0) \cdot L_2} \cdot k_1 \cdot t\right) \quad (7)$$

$F_2(t)$: 厚さが L_2 [m] の建材からの時刻 t における放散フラックス, $F_2(0)$: 厚さが L_2 [m] の建材からの時刻 0 における放散フラックス

と表すことができる。この関係は現象が同じ1次の過程で近似的に表現できる期間成立する。時間の経過とともに放散フラックスが減少し、律速過程が変化する

ると速度式も変化し得るが、放散フラックスが十分小さくなった後であれば、その後の経時変化予測には必ずしも高い精度は必要ないと思われる。

5.4 温度依存性

次に、建材からの放散フラックスの温度依存性について検討する。理想気体の分子拡散係数は絶対温度の1.5乗に比例して大きくなる。このことは、例えば温度が20℃から30℃に上昇すると、分子拡散係数の大きさはたかだか1.05倍になることを意味している。実在気体であっても、大気圧程度では概ねこの関係が成り立つ。従って、境膜内の分子拡散係数の増加による放散速度の増加率は比較的小さいと言える。一方、放散速度の温度依存性は、境膜内気相拡散律速である場合でも、これよりもずっと大きい場合がある。プラスチックからのフタル酸エステル類の放散は多くの場合境膜内気相拡散律速であるが、そのフラックスの温度依存性は、みかけの活性化エネルギーで20～150 kJ/mol程度あり³⁾、これを20℃と30℃のフラックスの比に直すと、1.3～7.6倍になり、分子拡散係数の増加率に比べてずっと大きい。このように多くの場合、温度の上昇に伴う放散フラックスの増大は、気相側の拡散係数の変化とはほぼ無関係で、建材表面の平衡濃度の増加に起因していると考えられる。建材内部の気相濃度の増大は、建材を通過する気体分子の、建材内部での吸脱着過程も含めた建材内部の拡散係数の増大と捉えることもできる。試験片を2点以上の温度の恒温槽にそれぞれ入れて各温度における放散フラックスを測定すると、律速過程が変化しない温度範囲内であれば、以下の式で他の温度におけるフラックスを予測することができる。温度 T_L [K]における放散フラックスが F_L [g/m²/h]、温度 T_H [K]における放散フラックスが F_H [g/m²/h]であるとき、任意の温度 T [K]における放散フラックス F_T [g/m²/h]は、アレニウスの式を基にした、以下の式から推算することができる。

$$F_T = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

ただし、

$$\ln F_0 = -\frac{T_L}{T_H - T_L} \ln F_L + \frac{T_H}{T_H - T_L} \ln F_H \quad (9)$$

$$E_a = \frac{R \cdot T_L \cdot T_H \cdot (\ln F_H - \ln F_L)}{T_H - T_L} \quad (10)$$

であり、 E_a は放散フラックスのみかけの活性化エネルギー [J/mol]、 R は気体定数 [J/K/mol]である。

前述した放散速度の減衰速度定数は、温度によるフラックスの変動によっても変化する。この減衰速度定数の温度依存性を示す、みかけの活性化エネルギーも E_a に等しい。

6. まとめ—PFSによる建材からの放散速度の標準的な表示方法と今後の課題

これまで議論してきたように、建材からの化学物質放散フラックスは、建材表面の境膜厚さによって変化する場合がある。従って、異なる方法でサンプリングして得られた放散フラックスは、同一の建材であっても違う値を示すこともあり得るし、実際の居住空間に存在するときのフラックスを表していない可能性もある。PFSによるフラックス測定によって得られる「最大放散フラックス」と「平衡濃度」は、測定の影響されない普遍性の高い表示方法であると言えるだろう。また、(5)式は、

$$\alpha = \frac{F_1 \cdot F_2 \cdot (L_1 - L_2)}{L_1 \cdot L_2 \cdot (F_1 - F_2)} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{F_2 \cdot L_1 - F_1 \cdot L_2}{L_1 \cdot L_2 \cdot (F_1 - F_2)} \quad (12)$$

と置き換えると、

$$F(L) = \frac{\alpha \cdot L}{1 + \beta \cdot L} \quad (13)$$

と表記され、このうち α [g/m³/h]を建材厚さ比例係数、 α/β [g/m²/h]を限界内部拡散フラックスとしてまとめると、放散フラックスの建材厚さに対する依存性を整理することができる。

製造したある建材から放散される、フラックスの大きさが顕著な化学物質に対して、「最大放散フラックス」、「平衡濃度」、ある温度(例えば20℃)におけるフラックスの「減衰速度定数」(期間を併記)を示し、「みかけの活性化エネルギー」によって温度による補

正,「建材厚さ比例係数」と「限界内部拡散フラックス」を用いて建材厚さによる補正を行えば,その建材を室内で使用する際の拡散フラックス予測,あるいはその先の室内濃度予測に必要な情報がかなりの部分揃うと考えられる。またこれらの応用として,表面平衡濃度とその建材が使用される環境中の濃度を比較することで,例えば表面平衡濃度が環境中濃度を下回る場合には,その化学物質に対してはむしろシンクになる,といった判断をすることもできる。

一方, PFS には幾つかの問題点も存在する。ホルムアルデヒドのように, 拡散フラックスが湿度に依存して変化する¹⁶⁾ 化学物質に対しては, 湿度のコントロールができない PFS では十分な測定結果が得られない可能性がある。また, 室内のサンプリング箇所に直射日光が当たるような場合には, サンプラーで覆いをすることで建材表面の温度が低下し, フラックスを過小評価する場合もあり得る。このような問題点に対しては, PFS の改良や, データの蓄積による測定値の補正が必要であり, 今後検討すべき課題である。

文 献

- 1) 厚生労働省: 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について, (1999) .
- 2) S. K. Brown, M. R. Sim, M. J. Abramson, C. N. Gray: Concentration of Volatile Organic Compounds in Indoor Air - A Review, *Indoor Air*, 4, 123-134 (1999) .
- 3) M. Fujii, N. Shinohara, A. Lim, T. Otake, K. Kumagai, Y. Yanagisawa: A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler, *Atmospheric Environment*, 37, 5495-5504 (2003) .
- 4) 村瀬陽子: 東京大学卒業論文 (2002) .
- 5) N. Shinohara, M. Fujii, A. Yamasaki, K. Kumagai, S. Gishi, Y. Yanagisawa: Development of passive flux sampler (PFS) for measurement of formaldehyde emission rates, *Proceedings of Healthy Building 2003*, 763-769 (2003) .
- 6) 柴田科学株式会社: パッシブガスタチューブ使用マニュアル, (2000) .
- 7) 厚生労働省: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書-第8回~第9回のもつめについて, (2002) .
- 8) 奥泉裕美子, 熊谷一清, 藤井実, 吉野博, 篠原直秀, 柳沢幸雄: 換気量および室内 VOC 濃度同時測定法, 日本建築学会 2003 年度大会 (愛知) 学術講演梗概集 D-2 分冊, pp. 711-712 (2003) .
- 9) B. A. Tichenor, Z. Guo, L. E. Sparks: Fundamental mass transfer for indoor air emissions from surface coatings, *Indoor Air*, 3, 263-268 (1993) .
- 10) X. Tang, Q. Chen, J. S. Zhang, R. Magee, J. Zeng, C. Y. Shaw: Numerical simulation of VOC emissions from dry materials, *Building and Environment*, 36, 1099-1107 (2001) .
- 11) 化学工学協会: 化学工学便覧改訂五版, 丸善, pp. 99-100 (1988) .
- 12) 村上周三, 加藤信介, 近藤靖史, 藤村淳一, 伊藤一秀, 山本明: 揮発性有機化合物の拡散・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1) 多孔質材料内部における温度依存性のある吸脱着を考慮した拡散現象のモデル化, 日本建築学会大会 (広島) 1999 年度学術講演梗概集 D-2 分冊, pp. 691-692 (1999) .
- 13) Y. Xu, Y. Zhang: An improved mass transfer based model for analyzing VOC emission from building materials, *Atmospheric Environment*, 37, 2497-2505 (2003) .
- 14) R. Meininghaus, E. Uhde: Diffusion studies of VOC mixtures in a building material, *Indoor Air*, 12, 215-222 (2002) .
- 15) 甲斐雄也, 藤井実, 熊谷一清, 篠原直秀, 柳沢幸雄: パッシブフラックスサンプラーによる建材からの VOCs 拡散フラックス測定, 平成 15 年度室内環境学会総会講演集, pp.228-229 (2003) .
- 16) 国土交通省: 建築基準法関係シックハウス対策技術的基準の試案の作成根拠, (2002) .