

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19500628
 研究課題名（和文） 室内VOC濃度低減を目的とした材料中のVOC透過・拡散機構の解明
 研究課題名（英文） The elucidation of VOC penetration / diffusion mechanism in a material aiming at indoor VOC concentration reduction

研究代表者
 渡邊 拓 (WATANABE HIROMU)
 静岡大学・農学部・准教授
 研究者番号：20293714

研究成果の概要：①建材(合板(厚さ 9mm,12mm)、MDF(12mm)、パーティクルボード(12mm,15mm)、ストランドボード(12mm))を透過・拡散するトルエン、キシレンの量を測定した結果、透過率の高い順に合板 12mm、MDF12mm、合板 9mm、ストランドボード 12mm、パーティクルボード 12mm、パーティクルボード 15mm となった。同じ種類の建材では、厚さが大きい方の透過率が低かった。ただ合板ではプライ数や接着層の数が異なるため、一概に比較することはできないと考えられる。②室内VOC濃度低減策の一つとして、木質、非木質炭化物のVOC吸着能測定を行った結果、ケナフのホルムアルデヒド吸着能は、一般的に気体の吸着剤として用いられている活性炭よりも、ホルムアルデヒドに対する吸着能力が優れていることが明らかになった。更に、酸素賦活による効果も見られ、表面積が増加した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：生物材料学

科研費の分科・細目：(分科)生活科学 (細目)生活科学一般

キーワード：住環境、健康、生活、環境分析、環境材料

1. 研究開始当初の背景

フローリングなどから発生する VOC 類がなかなか減衰しない例が見受けられる。これは施工後にフローリング内部から VOC が少しずつ発生しているため、材料中から抜けきらないためである。また、食器棚や洋服タンスの中における空間の空気汚染問題は、表面化していないものの、消費者からのクレームが多いことから隠れた問題である。ホルムアルデヒドなどが食器や衣服に付着すれば、人体への影響があると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、材料中を透過・拡散する VOC の量を測定し、どのようなメカニズムで表面に出てくるかということを一明らかにし、室内空气中の濃度予測、低減の可能性について検討した。これと並行して、室内VOC濃度低減策の一つとして、木質、非木質炭化物のVOC吸着能測定を行った。基礎指針を得る段階であるので、モデル実験としてデシケータ中でのVOC吸着能を測定する。これをもと

に室内VOC濃度低減の可能性について検討した。物性値として炭化物の比表面積、固体吸着能、気体吸着能、水蒸気吸着能が得られた。また実際の空間中におけるVOC濃度測定を行った。実測の結果を受けて、それら空間中の汚染物質の低減策をモデル実験から明らかにし、総合的に実際の空間中でこの低減策が有効であるか検討を行った。

3. 研究の方法

(1)非木質炭化物の吸着能測定を、事前に検討した炭化条件(炭化温度、炭化時間等)のもとに行った。炭化は窒素雰囲気下で、500~900°Cの炭化温度を用いて、温度条件による影響等を検討した。それら炭化物を、低温恒温器中のデシケータ中におけるホルムアルデヒドのバイオマスの吸着能による低減効果を、ポータブルガス測定器及び携帯型ガス採取器を用いた測定した。発生源のみを入れたデシケータ内濃度変化を測定しながら同時に、他のデシケータ中に発生源と炭化物を入れ濃度経時変化を測定することにより、吸着能を評価した。

(2)メチレンブルーを用いた簡易的な表面積測定も行った。メチレンブルーは単層吸着するため、メチレンブルー吸着重量から簡易に炭化物の表面積を評価できた。

(3)数通りに調湿されたデシケータ中でそれぞれ平衡含水率の測定を行い、水蒸気吸着能を比較し、物性的な数値を得た。

(4)木質材料中のホルムアルデヒド透過、拡散測定を行った。ホルムアルデヒド発生側チャンバーと透過側チャンバーそれぞれにポータブルガス測定器を設置した。2つのチャンバーの間に、透過方向以外をアルミニウムテープでシールした木質材料を設置した。アルミニウムテープ自体から放散するVOC量は少ない。それぞれのチャンバー内での濃度経時変化を測定し、木質材料のホルムアルデヒド透過率を測定した。さらに、木質材料の厚さも変え同様の測定を行い、木質材料中のホルムアルデヒド拡散係数の算出を行った。

4. 研究成果

(1)ケナフ炭

①水蒸気吸着実験では、チューブ炉で炭化したケナフのほうが、全体的に電気炉で炭化したケナフよりも高い平衡含水率を示した。チューブ炉の炭化物は、相対湿度が高くなるにつれて木材よりも良い調湿性能を示した。炭化温度900°Cのケナフに関しては、相対湿度100%RHで、活性炭よりも平衡含水率が高かった。理由として、ケナフはカリウム塩化

物の割合が他の草本植物よりも多く、炭化することで、潮解性を持つカリウム化合物が表面に露出し、吸着性能を高く持ち上げていると考えられる。また、炭化温度が低い場合、賦活化するための物質として水酸化カリウムなどのアルカリ物質が使われる。ケナフに含まれているカリウム成分が、炭化の際に水と何らかの反応を起こすことにより、一種の賦活化が施され、吸着面積が広がっている可能性がある。

チューブ炉炭化物の平衡含水率が高くなったのは、窒素雰囲気下で炭化することにより、疎水性を示す成分が窒素と一緒に流されていくことで、炭化物表面の親水性化を促進しているのかもしれない。

②実験に使用したメチレンブルー溶液の濃度が、電気炉で炭化したケナフとチューブ炉で炭化したケナフで異なるため、結果を単純に比較することができなかった。電気炉で炭化したケナフにはメチレンブルー吸着能があることは示唆できた。チューブ炉で炭化したケナフはメチレンブルー分子をあまり吸着しないという結果がでたが、比表面積測定では、吸着面積が存在することがわかったので、今後メチレンブルー吸着測定の方法を検討する必要がある。

液相吸着では、溶媒との親和性や溶質分子のサイズなども結果に影響してくることが考えられる。ケナフ炭化物の溶媒との親和性や、実験中の炭化物の細粒化なども考慮した実験方法を確立したい。そして、液相吸着と気相吸着との関連性を追究していきたい。

③水によく溶けるホルムアルデヒドと、疎水性のトルエンの気相吸着を行うことで、炭化物の水蒸気吸着能と気相吸着能には何らかの関係性があることがわかった。ホルムアルデヒドの吸着は、ホルムアルデヒド分子を炭化物が直接吸着しているのではなく、水蒸気を吸着した上で、吸着した水蒸気にホルムアルデヒドが溶け込んで除去している可能性を示唆することができた。そのため、ホルムアルデヒドの吸着能は、標準的な相対湿度での炭化物の平衡含水率が重要になってくる。ケナフ炭化物は気相吸着と相性が良いこともわかった。今後、様々な気体の吸着を調べて相性を確認していくとともに、炭化物表面の疎水性・親水性と気体吸着の関係も検討する必要がある。

④炭化方法については、炭化物により大きな孔を生成したい場合には電気炉で軽く空気と接触させながら炭化することが有効であることがSEM写真によりわかった。水蒸気吸着をさせるには、チューブ炉で窒素を流し

ながら炭化したケナフは水蒸気吸着と相性が良いことがわかった。吸着したい物質に応じて炭化方法を使い分けていくべきである。ただし、電気炉で炭化する場合には、炭を焼く日の気温や天気で炉内の温度が大きく影響されてしまうので、安定して炭化する方法を検討する必要がある。また、炭化温度が700℃以上になると、空気遮断の目的で原料を包んでいるアルミホイルが溶けてしまい、遮断効果がなくなってしまうので、空気遮断の方法も工夫する必要がある。

(2) タケ (モウソウチク) 炭

①水蒸気吸着実験では、全体的に炭化温度が高いものほど平衡含水率も高くなる傾向が見られた。900℃の試料では、他の試料と比較すると平衡含水率の増加が大きく、相対湿度が約 20%以上で木材の平衡含水率より高い値を示した。炭化温度が低い場合は、炭化物内に酸素や水素などの揮発分が多く存在するため疎水性を示す。しかし、炭化温度が高くなるとこれらの化合物が揮発して親水性表面に変わっていくため、炭化温度が高くなるほど調湿性能が上がったと考えられる。今後は試料のサイズや重量などの条件を変えて繰り返し実験を行い、その有効性について検討していく必要がある。

②メチレンブルー吸着実験では、各試料の吸着量の結果から炭化温度の上昇に伴い吸着量は増加し、700℃をピークに減少していくと考えられる。これは、炭化温度が高くなると熱収縮が起こり、表面積が低下することが関係すると考えられる。細孔径が小さくなるとメチレンブルー分子の大きさでは入りにくくなるため、700℃の試料で最も高い値になったと思われる。賦活処理を行った試料では、他の試料と比較して吸着量に大きな差は見られなかったが、比表面積の結果から吸着面積の増加は確認できた。吸着能は炭化物の細孔径の大きさや細孔容積に関係し、吸着物質のサイズが合わないものは十分に吸着されない。したがって、各試料の細孔径と吸着分子の大きさとの関係を、細孔径分布を測定して確認する必要がある。

③ホルムアルデヒド吸着実験では、全ての試料において活性炭よりも高い吸着能を示した。800℃、700℃ (賦活)、600℃の順で高い吸着能を示し、900℃の試料が最も低い結果となった。比表面積の結果と比較すると、比表面積が大きくなるほどホルムアルデヒド吸着能も高くなる傾向が見られた。竹炭はホルムアルデヒドの除去効果に期待ができるため、今後は、試料のサイズや重量などの

条件を変えて実験を行い、ホルムアルデヒドの吸着除去に最適な条件を探る必要がある。④700℃で酸素賦活を行った試料は、比表面積やホルムアルデヒド吸着実験より賦活処理による表面積の増加が確認でき、効果があることがわかった。今後は、さらに高温下で賦活処理を行った試料や酸素量を変えた試料についても同様に実験を行い、その効果について検討し最適な賦活条件を探っていく必要がある。

(3) 樹皮 (スギ) 炭

①水蒸気吸着実験では、全体的に炭化温度が高くなるにつれて平衡含水率も高くなったが、活性化時間による大きな違いはあまりみられなかった。これは、炭化温度が高くなると炭の表面が親水性に変わっていくため、水蒸気吸着能が上がったと考えられる。また、低湿度条件下では活性炭よりも高い水蒸気吸着能を示した。これより、スギ樹皮炭化物は低湿度条件下においては、活性炭と同等の吸着能を持つことが考えられる。今後は活性化時間の違いによって水蒸気吸着量に変化があるのか、また高湿度条件下で高い吸着能が発揮されるような炭化条件を模索していく必要がある。

②メチレンブルー吸着実験においては、24時間後からほぼ平衡を保ち安定した吸着能を示した。炭化温度が高くなるにつれて、メチレンブルー吸着量も大きくなった。また700℃を除いて活性化時間における吸着量の差はほとんどなかった。このため、700℃が活性化15分間と20分間におけるメチレンブルー吸着能の分岐点ではないかと推測された。これについて今後は繰り返し実験を行い、さらに検討していくことが課題である。未炭化の試料と比較すると、炭化温度の低いもので同等、高炭化条件においては3倍ほどのメチレンブルー吸着能を示し、炭化および活性化の効果を発揮した。また、高炭化条件においては活性炭よりも高いメチレンブルー吸着能を示しており、効果が十分に期待できる。

③比表面積測定においては、活性炭には及ばないものの高い比表面積を得た。炭化条件や賦活温度における表面積の差異は、それほど得られなかった。また、測定結果に差はあるが、メチレンブルー吸着実験により算出した表面積と比表面積測定の値において似た傾向を示した。これは、メチレンブルー分子の大きさより窒素分子の方が大きいため生じる差である。この結果より、より高温で炭化した方がより微細な孔を持つものと考えられる。今後は炭化条件の違いによって孔サ

サイズの分布がどのように変化するかを調べていく必要があると考える。

④ホルムアルデヒド吸着実験においては、すべての試料において活性炭よりも高いホルムアルデヒド吸着能を示した。これはすべての試料においてブランクの3分の1以下ほど、高い吸着能を示した。炭化温度による吸着量の違いはあまりみられなかったが、活性化時間がより長いほどホルムアルデヒドの吸着量が大きくなる傾向を示した。繰り返し測定を行い、炭化温度や活性化時間の違いによるホルムアルデヒド濃度の傾向を知ることが課題であると考え。

また、活性炭および未炭化試料と比較すると、以前の研究で未炭化試料は活性炭よりも吸着能が低かった。しかし、本研究において試料を炭化および活性化したことにより、すべての試料において活性炭よりも高い吸着能を示した。よって活性化の効果も得られたといえる。今後は試料のサイズや重量を変化させ炭化条件を探り、より安価で汚染物質を除去できる最適条件をみつけることが課題であると考え。また、トルエンやキシレンなどの他の揮発性有機化合物についても同様の効果が得られるか探っていく必要があると思う。

(4)木質材料を透過・拡散するVOC

建材(合板(厚さ9mm, 12mm)、MDF(12mm)、パーティクルボード(12mm, 15mm)、ストランドボード(12mm))を透過・拡散するトルエン、キシレンの量を測定した。

①キシレンの透過率は、合板12mm、MDF12mm、合板9mm、ストランドボード12mm、パーティクルボード12mm、パーティクルボード15mmの順に低くなった。同じ種類の木質材料である合板では、厚い方の透過率が高かった(12mm>9mm)。これはいずれの合板においても、単板を積層接着しているが、積層数(プライ数)が異なることと、内部に割れなどがあつた可能性や接着剤の塗布具合が異なっていた可能性が示唆された。パーティクルボードでは厚い方の透過率が低い結果となった(15mm<12mm)。パーティクルボードは木材チップと接着剤を混合、成形しているため、合板より均一な材料であるため、厚さによる影響が透過率にそのまま反映したと考えられる。また、キシレンの透過率と密度の間には、明確な傾向は出なかったものの、概ね、密度が高い程透過率が低くなっていた。拡散係数は $0.01-2.40(\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h})$ のオーダーであった。さらに、拡散係数は

$10^{-6}(\text{m}^2/\text{h})$ のオーダーとなり、他の気体の木材中の拡散係数と同じオーダーであった。

②トルエンの透過率は、MDF12mm、合板9mm、合板12mm、パーティクルボード15mm、ストランドボード12mm、パーティクルボード12mmの順に低くなった。合板では、厚い方の透過率が低く(12mm<9mm)、先程のキシレンの傾向と異なった。これは誤差によるものかどうか、さらなる検討が必要であると思われる。パーティクルボードでは厚い方の透過率が低い結果となり(15mm<12mm)、これは先程のキシレンの結果における傾向と同様であった。また、トルエンの透過率と密度の間には、明確な傾向は出なかったものの、概ね、密度が高い程透過率が低くなっていた。拡散係数は $0.10-1.70(\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h})$ のオーダーであり、キシレンの拡散係数より分布の範囲が狭いものとなった。さらに、拡散係数は $10^{-6}(\text{m}^2/\text{h})$ のオーダーとなり、他の気体の木材中の拡散係数と同じオーダーであった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

①渡邊 拓、木材工業のこれまでとこれから—将来への展望—、木材工業、63巻、571-572、2008、査読有

[学会発表](計5件)

①Duldulao, Maricel N., Yasushi Kamaya, Hiromu Watanabe, Kyoji Suzuki, Papermaking Potential of Okra Stalks, 第59回日本木材学会大会、2009年3月16日、長野県松本市

②渡邊 拓、木質材料から放散するホルムアルデヒドとその吸着、日本接着学会中部支部第7回産官学接着若手フォーラム講演会、2008年12月5日、名古屋市

③ Duldulao, Maricel N., Kamaya, Y., Watanabe, H., Suzuki, K., Kraft and Soda Anthraquinone Pulping of Okra Stalks, 2008年度日本木材学会中部支部大会、2008年11月13日、岐阜県大垣市

④渡邊 拓、昆万里子、佐々木康寿、平嶋義彦、榊原勝巳：木造実験棟における室内空気質測定、第57回日本木材学会大会、2007年8月9日、広島市

⑤佐々木康寿、古川和仁、平嶋義彦、渡邊 拓、榊原勝巳：木造住宅の気候調節機能に及ぼす建物仕様の影響、第57回日本木材学会大会、

2007年8月8日、広島市

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 拡(WATANABE HIROMU)

静岡大学・農学部・准教授

研究者番号：20293714

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山田 雅章(YAMADA MASA-AKI)

静岡大学・農学部・助教

研究者番号：20293615