

環境試験室における合板から放散するホルムアルデヒドの気中濃度について

松 本 育 夫⁽¹⁾

Tsuneo MATSUMOTO : Concentration of Formaldehyde
Released from Plywood in an Environmental Test Room

要旨：合板から放散するホルムアルデヒドの実験的な測定法の1つである、いわゆるデシケーター法での測定数値と、それらの合板が実際の住環境下で使用されたときの、気中濃度との関係を求める目的として本実験を行なった。面積4.9m²、内容積12.6m³の断熱性、気密性のある環境試験室を作成し、そこにアミノ系樹脂で接着した試料合板19.9m²を設置し、温度、湿度、換気量などを変化させて、試験室内のホルムアルデヒド気中濃度を測定した。それらの結果から、次のようなことが判明した。

(1) デシケーター法での数値が1mg/l以下の合板は、30°C, 80% RH, 密閉状態に近いきびしい条件下でも、気中濃度は1ppm以下であった。

(2) 30°C, 80%, 1時間あたりの自然換気が0.2回および1回という条件での気中濃度から、換気量がもっと多い場合の濃度を計算によって求めることを試みた。その結果、デシケーター法の数値が5mg/l程度の場合、1時間あたりの自然換気が2回程度以上であれば、気中濃度は約1ppmまたはそれ以下になるものと推定した。

(3) デシケーター法の数値が5mg/l程度の合板について、1時間あたりの自然換気が0.2回の場合、30°C, 80% RHにおける気中濃度から温・湿度条件が異なる場合の気中濃度を推定する実験式を得た。

1. 緒 言

合板から放散するホルムアルデヒド臭に関しては、すでに1957年に当場での研究結果が発表されており²⁾、その後ヨーロッパで、パーティクルボードからの放散について多くの報告がある。近年、合板・パーティクルボードなどの使用量が増大したことや、家屋の気密性が高くなつたため、ふたたびこの問題がクローズアップされてきた。そこで、一連のホルムアルデヒド対策の一環として、実験的にホルムアルデヒドの放散性を測定する方法を検討するとともに、先には実用面で問題になる気中濃度についてその測定法の検討や、合板を用いて内容積1m³の箱を作り、内部の温・湿度を変化させて気中のホルムアルデヒド濃度がどう変わるか、などの実験を行なつた³⁾。

一方、(社)日本木材加工技術協会では合板関係業界からの依頼に応じ、『合板より放出されるホルムアルデヒドの測定について』⁴⁾として、いわゆるデシケーター法を実験的なホルムアルデヒド放散性の測定法として公表した。

行政面では昭和47年5月8日、農林省経済局長および林野庁長官名により『住宅内において使用することを主たる目的として生産される合板について』⁵⁾の通達が出され、この目的に使用される合板の暫定的な目標として、前記の『デシケーター法による測定数値が出荷時において5ppm(注:水中濃度で1ppmは1mg/lに相当する。気中濃度との混乱を避けるため、以後mg/lで表わす。)を上まわらないこと、ま

た“無臭合板”と呼称し、もしくは表示し、またはこれと同様の性能があるとして販売する合板は、同法による測定数値が出荷時において 1 ppm (mg/l) 以下に限るものとする』との指導基準が示された。しかし、これらに類することが規格化されるような場合には、ホルムアルデヒドの放散が多くの因子に支配されることから考え、実験室的な方法での測定数値と、その合板が実際の環境下で使用された場合の、気中濃度との関係を明らかにしておく必要がある。

本報告は実験室的なホルムアルデヒド放散性の試験方法の 1 つである、前記のデシケーター法で測定された数値との関連で、実際の使用条件下でのホルムアルデヒド気中濃度を推定すること目的とし、合板（アミノ系樹脂で接着したもの）を住環境類似の条件下において時の気中濃度を測定した結果をもとに、換気量、温・湿度などが異なる場合の気中濃度を推定する方法を求めたものである。

本研究の費用の一部は昭和 47 年度国有林野事業特別会計より支弁したが、推進の衝にあたられた柳下正接着研究室長はじめ関係各位に感謝いたします。また実験遂行にあたり、環境試験室の設計・製作、試料合板の製造・サンプリングなどに協力していただいた唐沢仁志技官に感謝いたします。

2. 試験装置の概要

2.1 環境試験室の大きさと構造

大きさは 3 盆間程度で、内寸法 2.60m × 1.88m × 2.58m (高さ) (床面積 4.9m², 内容積 12.6m³) のものとした。この試験室に隣接して内寸法 2.60m × 1.52m × 2.58m (高さ) の測定室を設けた。試験室（環境試験室）および測定室の壁面および天井は、石綿スレート（厚さ 4 mm）の間に断熱材として厚さ 50 mm の発泡ポリスチレンを入れた。床は平板 (9 mm), 断熱材, (50 mm), フローリング (18 mm) とした。さらに試験室の内面には亜鉛びき鋼板 (0.3 mm) を張って気密性を保持するようにし、対角位置の上下に小さい開口部を設けて、上部開口部の換気扇により試料合板取替え時の強制換気を容易にするようにした。これらの開口部および出入口は、試験中は壁面とほぼ同じ構成とパッキンを有する扉で密閉した。上記の状況を Fig. 1, Table 1 に示す。

Table 1. ホルムアルデヒド環境試験室および測定室の仕上げ表
Materials used for the test room

種別	仕上 げ
天井	木構造；試験室：石綿スレート 4 mm 下張り、鋼板 0.3 mm 張り仕上げ、断熱材 50 mm 充てん。 測定室：石綿スレート 4 mm 張り、断熱材 50 mm 充てん。
壁	外壁：石綿スレート 4 mm 張り仕上げ、全壁断熱材 50 mm 充てん。 内部：試験室は石綿スレート 4 mm 下地、鋼板 0.3 mm 張り仕上げ。 測定室は石綿スレート 4 mm 張り。
床	在来のコンクリート床の上に大引 36×75 mm, 平板 9 mm を釘打ち、根太 55×55 mm, 根太の間に断熱材 50 mm 敷きつめ、さらに、 試験室：フローリング下地、ビニルシート 0.1 mm, 鋼板 0.3 mm 張り仕上げ。 測定室：フローリング張り仕上げ。
建具	両面石綿スレート 4 mm フラッシュ戸、内部断熱材 50 mm 充てん。 排気孔・換気扇用はめこみ戸は両面石綿スレート 4 mm フラッシュ、内部断熱材 50 mm 充てん。
備考	接着剤、縮合型樹脂を用いた材料は使用しない。

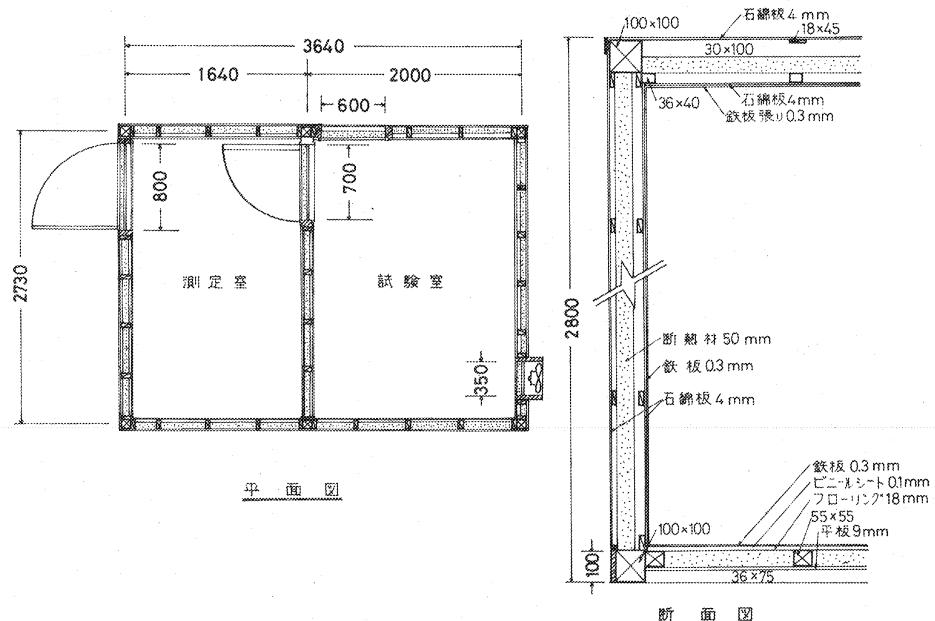


Fig. 1 ホルムアルデヒド環境試験室と測定室の平面、断面図
Plane figure and sectional diagram of the environmental test room and measuring room.

2.2 試験室の温・湿度制御

2.2.1 加温・加湿装置　試験室の温・湿度は、住環境類似条件のうちホルムアルデヒドの放散に対して、かなり厳しい条件として、 30°C 、80% RHを標準として設定した。この条件を保持するため、試験室のはば中央部に次の装置をおいた。

- (1) 100V, 1.2 kW ヒーター。気温により入力を 0~40V に変える。
- (2) 100V, 0.3 kW ヒーター。後述する温度調節器により断続させる。
- (3) 100V, 0.18 kW マントルヒーター。後述する加湿装置のベースヒーターとなるものであるが、(1)とともに室温制御のベースヒーターともなるので、外気温 20°C 以上の時は使用しない。
- (4) 100V, 0.6 kW 投込みヒーター。外気の温・湿度条件、(3) の使用の有無などにより入力を40~80Vに変化させ、後述する温度調節器により断続させる。

加湿装置は、5l容三口フラスコに水を入れ、(4)の投込みヒーターをセットし、(3)のマントルヒーター上に置く。1つの口にロートを取り付け、その脚の上部にとどまる大きさのガラス玉を入れる。そして中の水が沸騰する時のみそのガラス玉を押し上げて蒸気が噴出するようにした (Photo. 5 参照)。

これらの加温・加湿装置は、周囲をアルミニウム板で囲んだ $40\text{ cm} \times 130\text{ cm} \times 60\text{ cm}$ (高さ) の鉄製わく内、床上約 20 cm、中央部よりやや測定室との隔壁寄りの場所に置いた。

以上のほか、試験室の温・湿度分布を均一にするため、循環扇 2 個をとりつけ、試験中はそれぞれ風量 $1.4\text{ m}^3/\text{min}$ で連続運転した。これらの配置状況を Fig. 2 に示す。

2.2.2 制御装置　温度調節器：千野・ミニセブン、NS 221 ($0\sim 50^{\circ}\text{C}$)、センサー RN 05 を用い、電磁開閉器により上記 (2) のヒーターを断続させた。

湿度調節器：山武ハネウエル・電子式湿度調節器 R7293A のうち、調節器 H7000B1019、検出器 Q229A のセットを用い、電磁開閉器により上記(4)の投込みヒーターを断続させた。

2.2.3 溫・湿度記録 試験室内に自記温・湿度記録計(7日巻)を置くとともに、測定室との隔壁より約20cm、高さ125cmの位置の温・湿度を熱電対(C-C)と湿度計(エース銳感湿度計)により測定して、測定室内で連続記録させ、監視用とした。記録結果からみて、温度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度は $\pm 1\%$ (アスマン湿度計で較正した器差をふくめ、表示精度は $\pm 2\% \text{ RH}$ 程度)の制御能力であった。

2.3 試験室内の換気量測定

家屋は密閉した状態でもある程度の自然換気は避けられず、また居住室としては1名あたり $17\text{ m}^3/\text{h}$ 程度の換気が必要とされている³⁾。したがって、住環境類似条件としては換気量は大きな因子となる。そこで、の上下(2.1で述べた強制換気のための開口部)に直流量を測定した。

2.3.1 測定法 試験室内で少量(約0.6ml)のホルマリン(37%)を、あらかじめ加温してある蒸発皿に滴下して蒸発させ、約15分後から2時間(一部については1時間)ごとにホルムアルデヒドの気中濃度を、4.3で述べる方法で測定し、その減少速度から換気量を算出した。測定中の試験室外の条件は次のとおりである。

室内: 30°C, 2.2.1 で述べた循環扇 2 個運転

外気：密閉の場合

$d = 70\text{mm}$ の孔をあけた場合 $16\sim 20^\circ\text{C}$

空気の動きはいずれも静穏（鉄骨スレートぶき建物内）

2.3.2 測定結果と換気量の算出 試験室の容積を V (ここでは 12.6 m^3)、単位時間あたりの換気量を v 、ホルムアルデヒドの初期濃度を C_0 、時間 t 後のホルムアルデヒド濃度を C とすれば、次式が成立する。

試験結果から、 C/C_0 と t の関係を片対数目盛上にプロットするとほぼ直線となり (Fig. 3), 式(1)に従っている。この直線の傾斜より換気量を計算した。

密閉の場合

$t=2h$ における $C_2/C_1 = 0.68$

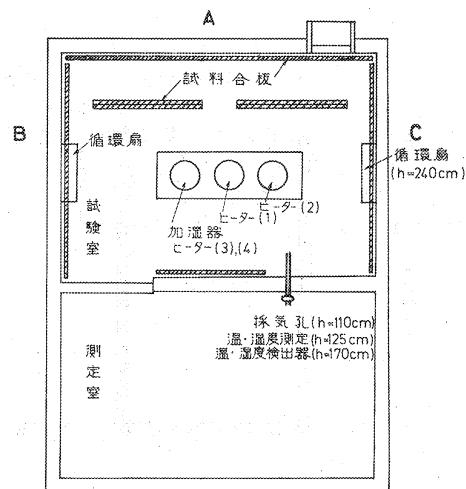


Fig. 2 試験室における試料合板、温・湿度制御装置などの配置

Layout of plywood (hatched part), temperature and humidity regulator in the test room.

- | | | |
|---|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. ヒーター heater | 2. 加湿器 humidifier | 3. 採気孔 glass tube for air sampling |
| 4. 記録用感温部 sensor for temperature recording at outside | | |
| 5. 記録用感湿部 sensor for humidity recording at outside | | |
| 6. 制御用感温部 sensor for temperature control | | |
| 7. 制御用感湿部 sensor for humidity control | | |
| 8. 自記温湿度計 temperature and humidity recorder | | |
| 9. 循環扇 circulator | 10. 換気扇用窓 window for ventilator | 11. 試料合板 plywood |

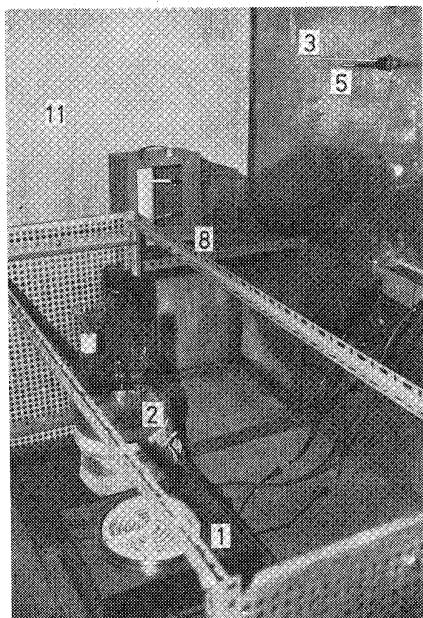


Photo. 1 試験室内部の状況 (1)
Inside view of the test room (1).

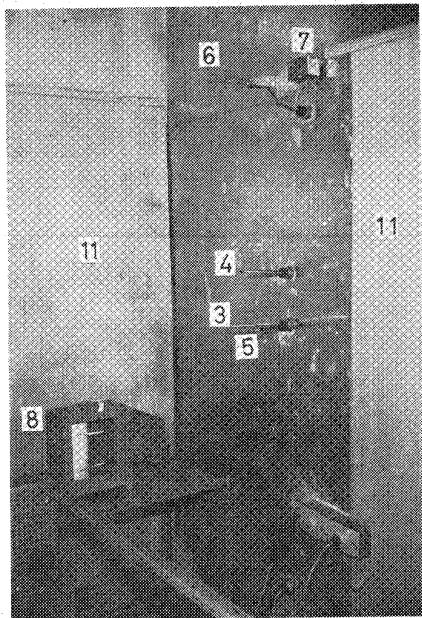


Photo. 2 試験室内部の状況 (2)
Inside view of the test room (2).

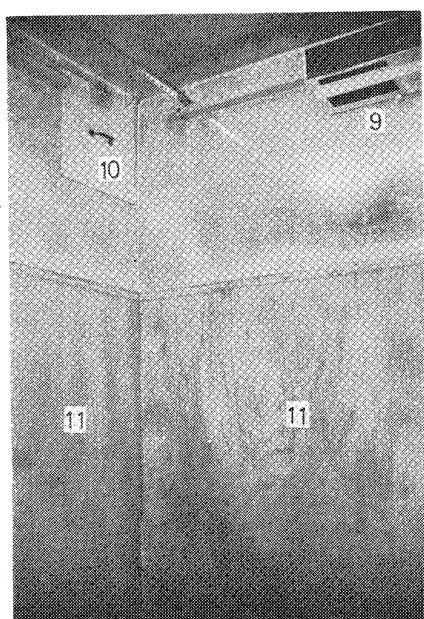


Photo. 3 試験室内部の状況 (3)
Inside view of the test room (3).

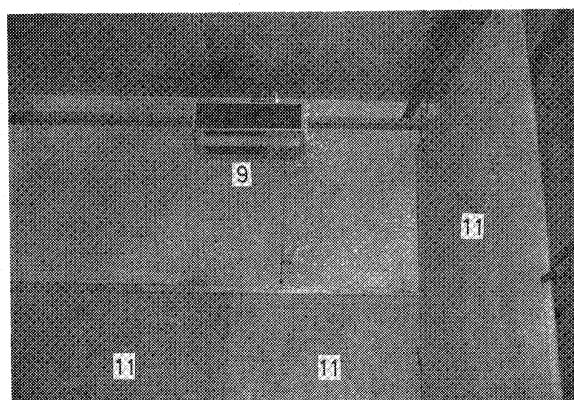


Photo. 4 試験室内部の状況 (4)
Inside view of the test room (4).

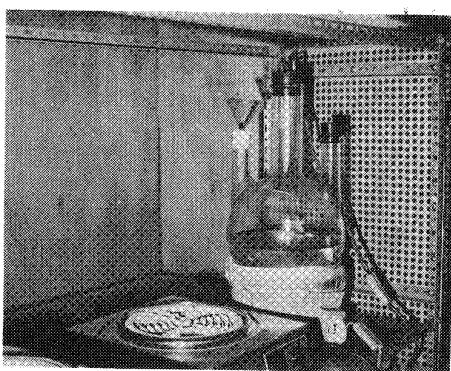


Photo. 5 加湿装置（蒸気はロート上のガラス玉を押し上げて噴出する）
Humidifier (Steam spouts by pushing up a glass ball on a funnel).

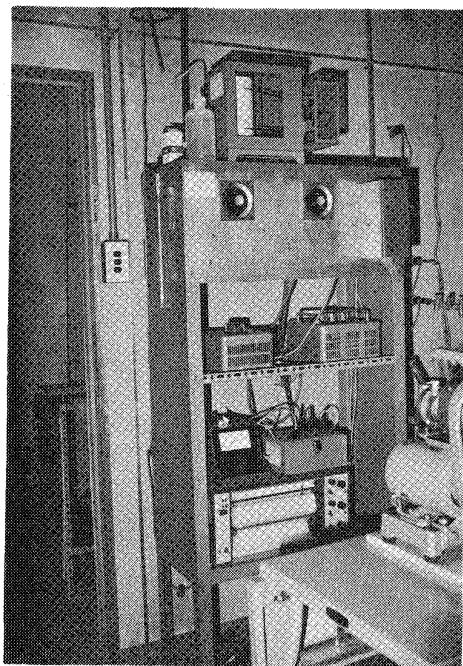


Photo. 6 隣接する測定室において制御盤
Control panel in the measuring room.

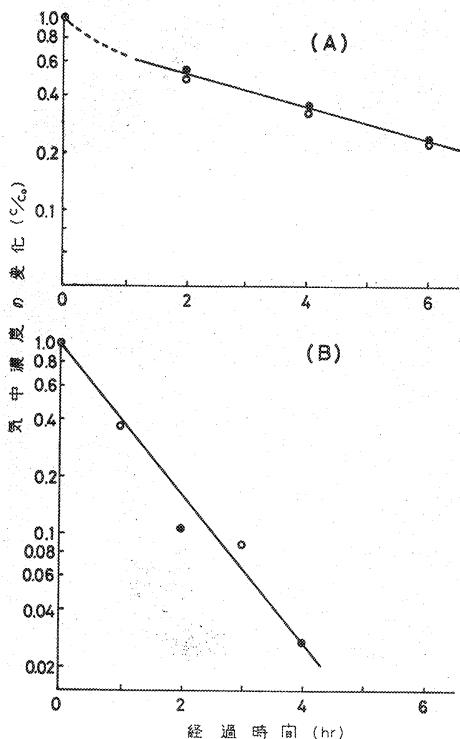


Fig. 3 換気量測定実験の結果 (A)：密閉した場合、(B)：直径約 70mm の孔 2 個を上下にあけた場合
Basic results to calculate the rate of ventilation. (A) : Closed, (B) : Two holes opened.

$$\text{式 (2) より } v = \frac{12.6}{2} \times 2.303 \times \log\left(\frac{1}{0.68}\right) \\ = 2.4 \text{ m}^3/\text{h} \approx 0.2V$$

孔を開けた場合：

$$t = 2 \text{ h} \text{ における } C_2/C_1 = 0.16$$

$$\text{式 (2) より } v = \frac{12.6}{2} \times 2.303 \times \log\left(\frac{1}{0.16}\right) \\ = 11.5 \text{ m}^3/\text{h} \approx 1V$$

すなわち、試験した条件のもとでは密閉した場合は 1 時間あたり試験室容積の約 1/5 の空気が、また孔を開けた場合には試験室容積とほぼ同量の空気が置換しており、1 時間あたりの自然換気回数は 0.2 回および 1 回ということになる。この量は、特に孔を開けた場合には外気の条件に左右される度合が大きいが、この試験を通じてほぼこの程度の換気量と考えて支障ないものと思われる。

3. 供試合板

供試合板は内装用に主として用いられる厚さ 2.5 mm または 3 mm の 91 cm × 182 cm の合板で、接着剤としてはユリア系、またはメラミン・ユリア共縮合系のものが用いられている。これらをデシケータ

一法によるホルムアルデヒド放散性の数値などとともに、Table 2 に示した。デシケーター法による数値が 1 mg/l (重量比で 1 ppm) 以下のもの 3 種、 5 mg/l 前後のもの 2 種、 10 mg/l 以上のもの 2 種の合計 7 種である。これらのうち、合板記号 A, C1, C2, D の 4 種は一般的な製造工程の中からランダムに抽出したものである。また B1, B2, B3 の 3 種は、特にこの試験のために、レッド ラワン単板のみを使用して合板工場の流れの中で製造したもので、製造条件を Table 2 に併記した。サンプリングした合板は、ビニルシートと粘着テープを用い供試単位ごとに密封し、試験直前に開封した。

デシケーター法^(注)の数値は供試合板 2 枚を抜きとり、それぞれ正方形に 2 等分したものの方の中央部 ($31 \text{ cm} \times 31 \text{ cm}$) から試験片を採取 ($15 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 10 枚) して測定し (デシケーターの放置条件は 20°C で 24 時間), 2 測定値の平均で示した。ただし、B2 は 3 試験値の平均である。

(注) “デシケーター法”と俗称されている合板などのホルムアルデヒド放散性を実験室的に測定する方法は次のとおりである。

1. 試験片の作成

試料合板から $5\text{cm} \times 15\text{cm}$ の試験片 10 個を作成する。

2. ホルムアルデヒドの捕集

JIS R 3503(化学分析用ガラス器具)に規定する、大きさ 240 mm のデシケーターの底部に 300 mL

Table 2. 供 試 合 板 一 覧 表
Detail of plywoods tested

合板の記号 ^{*1}	A	B1	B2	B3	C1	C2	D
メー カー 製 造 年 月 日	A '73. 2	B '72.12.8	B '73.1.17	B '73.1.17	C '73.5.16	C '73.5.17	D '73.5.17
樹 種	南洋材	レッド ラワン	レッド ラワン	レッド ラワン	南洋材	南洋材	南洋材
厚 さ (mm)	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
含 水 率 (%)	9.2~10.4	9~10	10.5~11	10.5~11	6.5~7.3	7.3~7.8	7.9~8.1
類 別	II	II	II	II	I	II	I
デシケーター法によ る水中濃度 (mg/l) ^{*2}	0.70 (0.56) (0.84)	0.05 (0.03) (0.06)	4.3 (3.8) (4.3) (4.9)	0.53 (0.54) (0.52)	6.0 (3.9) (8.1)	12.0 (13.6) (10.3)	16.6 (15.5) (17.8)
表・裏 単 板		0.68mm m.c. < 7% 1.24mm m.c. < 7%	同 左	同 左			
コア 单 板			同 左	同 左			
製 造 条 件	接着剤の配合 レジン (A) " (B) ホルムアルデヒ ド捕促剤 (C) " (D) 小 斐 粉 水 硬 化 剤		240 — 20 — 50 35 1.5	— 250 — — 50 45 40 1.5	— 250 — 15 50 40 1.5		
	塗 布 量 (g/(30cm) ²) コールドプレス (3kg/cm ²) ホットプレス (10kg/cm ²)	27 30min.	29.5 23min.	29 25min.			
		120°C 60sec.	120°C 65sec.	120°C 60sec.			

*1 Mark of plywood.

*2 Formaldehyde concentration in water by desiccator method (Desiccator value).

の蒸留水を入れた直径 12 cm, 高さ 6 cm の結晶皿を置き, その上に治具を用いて適当な間隔に固定した試験片 10 個をのせ, 20~25°C で 24 時間放置し, 放散したホルムアルデヒドを蒸留水に吸収させる。

3. 捕集液のホルムアルデヒド濃度の測定

(1) アセチルアセトン-酢酸アンモニウム溶液: 酢酸アンモニウム 150 g を 800 mL の蒸留水に溶かし, これに冰酢酸 3 mL およびアセチルアセトン 2 mL を加え, よく振り混ぜたのち蒸留水を加えて 1 L とする。この液は使用時に調製する。

(2) 操作: 2 で得たホルムアルデヒド捕集液 25 mL を 100 mL の共せんつき三角フラスコにとり, (1) のアセチルアセトン-酢酸アンモニウム溶液 25 mL を加えてよく振る。これに栓をして 60~65°C の温浴中で 10 分間加温する。これと並行して検液の代わりに蒸留水を用いて同様に操作し, 対照液を作る。冷却後, 生成した黄色の diacetyl-dihydro-lutidine をあらかじめ作成した検量線により比色定量する。

4. 表示

測定結果は捕集液中のホルムアルデヒド濃度で表わす。

なお, 上記のアセチルアセトン法によるホルムアルデヒドの定量は Nash⁹⁾ により始められたもので, 上記の条件で生成させた diacetyl-dihydro-lutidine は 412 m μ に最高吸収があり, そこで分子吸光係数は 8000⁹⁾~8020 (波長幅 2 m μ)¹⁰⁾ である。ここでは分光光度計で測定する場合の, 波長合わせの誤差を防ぐため, 415 m μ (波長幅 10 m μ) で測定した。この場合の分子吸光係数は 7800 であった¹¹⁾ (光電比色計による場合は, 備えつけの 420 m μ 付近に中心をもつフィルターを使用することになる)。この方法によれば, ホルムアルデヒド水中濃度 0.5~8 mg/l (ppm) を精度よく測定できる。また精度はおちるが, 0.05 mg/l 程度までの定量も可能である。

4. 試験室における標準条件 (30°C, 80% RH) 下におけるホルムアルデヒド気中濃度の測定方法

4.1 試料合板の設置

91 cm × 182 cm の試料合板を Fig. 2 のごとく A 壁面に 3 枚 (約 10 cm の重なりあり), B および C 壁面に各 2 枚, 測定室との隔壁面に 1 枚とりつけ, また 4 枚を 2 枚ずつ重ねてクリップでとめ, A 壁面より約 50 cm 離れたところに懸垂した。すなわち, 12 枚の合板 (合計 19.9 m²) が片面だけ空間に面するように設置した。この合板量は, 試験室の床面積に対する比が 19.9 m²/4.9 m²=4.06 m²/m², 容積に対する比が 19.9 m²/12.6 m³=1.58 m²/m³ となる。これらの値は, 6 屋間 (2.7 m × 3.6 m × 2.4 m (高さ)) に 1.8 m × 1.8 m の開口部 3 面をもとと仮定した場合に, 開口部を除く全壁面と天井および床のすべてに合板を使用した場合の値にほぼ一致し, 全壁面と天井 (または床) のみに使用した場合の対床面積比で 1.3 倍量, 対容積比で 1.2 倍量に (Table 6 参照。以下同様), 全壁面に使用した場合のそれぞれ 1.9 倍, 1.8 倍量に, 天井または床のみに使用した場合のそれぞれ 4.1 倍, 3.8 倍量に相当する。また 8 屋間 (3.6 m × 3.6 m × 2.4 m (高さ)) に 1.8 m × 1.8 m の開口部 2.5 面をもとと仮定した場合に, この部分を除く全壁面と, 天井と床のすべてに合板を使用した場合の値にほぼ一致し, 全壁面と天井 (または床) に使用した場合の対床面積比で 1.3 倍量, 対容積比で 1.2 倍量に, 全壁面に使用した場合のそれぞれ 2.0 倍, 1.9 倍量に, 天井または床のみに使用した場合のそれぞれ 4.1 倍, 3.8 倍量に相当する。このように, ここで使用した合板量は, 実際に使用が予想される量に比較してじゅう分すぎる, むしろ多すぎるほどの量である。

4.2 環境試験室の温・湿度調節と気中濃度測定時期

試料合板を試験室に設置したのち, 扉を閉じ, 加温, 加湿器のヒーターを入れる。同時に室内の循環扇 2 個を運転して室内の空気を搅拌した。温・湿度の上昇経過は外気条件により異なるが, 4 時間以内で,

30°C, 80% RH に達するようにし、それから 1 時間以上経過した時点(予備試験などの結果から、ある温・湿度条件で 1 時間以上経過すると、それ以後のホルムアルデヒド気中濃度の増加は少ないことが判明している), すなわち試料合板設置後 5 時間の時点で、最初のホルムアルデヒド気中濃度の測定を行ない、さらに 30°C, 80% RH を保持しつつ合板設置後 24 時間, 48 時間のごとく 24 時間経過ごとに気中濃度を測定した。温・湿度制御を中止してから、さらに 24 時間経過したときの気中濃度も測定し、後述の試験結果(Table 3)に測定時の温度・湿度とともに併記した。なお、温・湿度制御中は 24 時間ごとの採気後、加湿器の水を補充するため、短時間入室した。

4.3 試験室のホルムアルデヒド気中濃度の測定方法⁹⁾

あらかじめ排気(約 1 mm Hg)した内容積 4.0 l の空気採取容器を、測定室(ルームエヤコンにより 25±2°C に保持)との隔壁面より約 20 cm、高さ約 110 cm の位置に設けた採気孔に接続してコックを開き、試験室内の空気 4 l を採取する(Photo. 7 参照)。この容器を Fig. 4 の装置にセットし、清浄な空気を補給しながら容器中の空気を内径 16 mm の試験管に入れた 10 ml の水に通気(1 l/min の速度で 20 分間)し、被験空気中のホルムアルデヒドを捕集する。ついでこの捕集液中のホルムアルデヒド濃度を、アセチルアセトン法により比色定量し、その濃度 c (mg/l) から次式により気中濃度 C (ppm) を算出した。

$$\text{気中濃度}(C) = \frac{c \times V_1}{V_2} \times \frac{22.4}{30} \times \left(\frac{273+t}{273} \right) \quad (\text{ppm})$$

ただし、 V_1 : 捕集水の量 (ml), ここでは 10 ml

V_2 : 採取空気量 (l), ここでは

4 l

t : 空気温度 (°C), ここでは

主として 30°C

試験室温度が 30°C の場合には、ここで実験条件では気中濃度は次式で算出される。

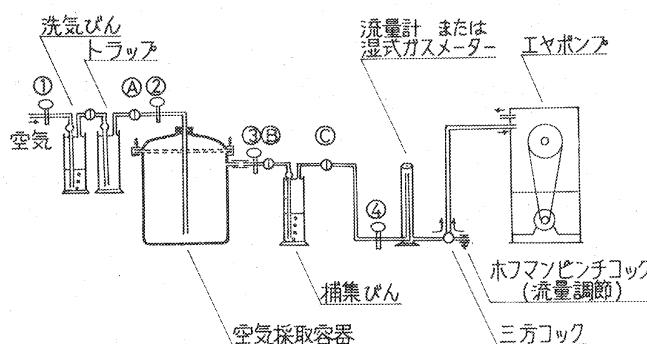
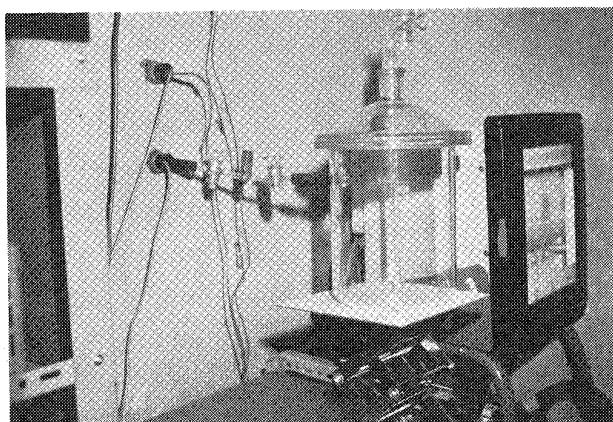


Fig. 4 ホルムアルデヒド捕集装置
Apparatus for collecting formaldehyde into water.

Photo. 7 採気孔に連結した空気採取容器
Air sampling vessel connected with air sampling tube.



$$\text{気中濃度}(C) = c \times 2.07 (\text{ppm})$$

測定に際しては同時に 2 個の容器に採氣し、平均値をとって測定値とした。

5. 溫・湿度が異なる場合の気中濃度を推定するための試験の方法

4. の実験では、 30°C , 80% RH の条件下での気中濃度を測定したが、この条件以外の温・湿度での気中濃度を 30°C , 80% RH での測定値から推定することを試みるため、次のような実験をした。

デシケーター法で 5 mg/l 前後と思われるメラミン・ユリア共縮合型接着剤を用いた I 類合板 12 枚を試験室に設置し、温・湿度を段階的に上げ、さらに段階的に下げ、それぞれの条件でホルムアルデヒド濃度が平衡に達したと思われる時点で、その気中濃度を測定した。試験室は密閉状態（換気量 $Q = 0.2V$ ）で行ない、変化させた温・湿度の範囲は $22.4\sim 30^{\circ}\text{C}$, 44~80% RH である。

6. 試験結果と考察

6.1 30°C , 80% RH における気中濃度

試験結果を Table 3 に示した。この結果から特徴的な事実を挙げると次のとおりである。

- (1) 一部の例外はあるが、時間の経過とともに気中濃度は低下する。
- (2) 換気量が多い場合には、気中濃度は確実に小さい。
- (3) デシケーター法による数値が、農林省の指導基準で無臭合板と呼称する 1 mg/l 以下の合板 (A, B1, B3) は、いずれもホルムアルデヒドの臭気を感じる最低濃度といわれている $0.8 \text{ ppm}^{10, 11}$ ~ $1.0 \text{ ppm}^{8, 12}$ を下回った数値を示している。

つきに Table 3 のうち、試料合板設置後 24 時間の時点の気中濃度を、デシケーター法の数値に対してプロットすると Fig. 5 の実線で示した傾向となり、このような条件においていたときの気中濃度の高低を、デシケーター法での数値の高低である程度推定できることを示している。しかし、両数値の傾向は必ずしも一致しなかった。これは(1) デシケーター法は 20°C での測定、気中濃度は 30°C での測定であるため、樹脂や配合剤などの種類により接着剤の温度変化に対する挙動に差があるため、(2) デシケーター法は 24 時間の間に放散した総量に近いものが測定されるのに対し、気中濃度は次項でも述べるように、測定時点における放散速度 (m) が関与する、などの理由によるものではないかと思われる。ちなみに、合板 D は I 類であるのでメラミン・ユリア共縮合系の接着剤と思われるが、II 類の合板 C₂ よりデシケーター法の数値は大きいが、計算により求めた m の値は小さくなっている例がみられる。

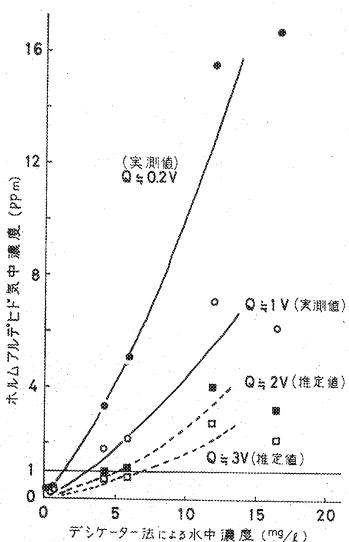


Fig. 5 デシケーター法による数値と気中濃度(30°C , 80% RH, 24 時間)の関係
Relations between desiccator value and formaldehyde concentration in air (passed 24 hours at 30°C , 80% RH). Solid line: measured, Dotted line: presumed.

Table 3. ホルムアルデヒド環境試験室における気中濃度測定結果

(試験室の容積 : 12.6 m³, 供試合板 : 19.9 m²)

Formaldehyde concentration in air in the environmental test room

合板の記号	A	B1	B2	B3	C1	C2	D	
類別	II	II	II	II	I	II	I	
デシケーター法による水中濃度 (mg/l)*1	0.70	0.05	4.3	0.53	6.0	12.0	16.6	
換気量 (Q)*2	セット後 の時間 (hr)*3	30°C, 80% RHにおける気中濃度*4 (ppm)						
$2.4 \text{m}^3/\text{h}$ $\approx 0.2V$	5	0.68	0.58	2.5 3.7	0.46	7.9 (35°C, 78%)	15.8	
	24	0.52	0.41	3.4 3.3	0.45	5.1	15.5	
	48	0.48	0.28	4.0 3.7	0.42	5.2	14.6	
	72	0.31		4.2 4.3		5.0	—	
	96			—		2.9 (23°C, 78%)	7.4 (22.5°C, 76%)	
	120			0.93 (28°C, 40%)			8.3 (25°C, 76%)	
$12 \text{m}^3/\text{h}$ $\approx 1V$	5	0.55		2.4	0.49	4.6 (34°C, 76%)	9.5	
	24	0.39		1.8	0.28	2.2	7.1	
	48					2.0	6.3	
	72					3.0	4.3	
	96					1.7 (21°C, 68%)	(24°C, 70%)	
						0.78 (21°C, 60%)		

*1 Desiccator value.

*2 Rate of ventilation.

*3 Time after setting of plywood.

*4 Formaldehyde concentration in air at 30°C, 80% RH.

6.2 換気量が異なる場合の気中濃度の推定について

藤井ら¹⁾はホルムアルデヒドを放散する試験体を密閉容器中に入れた場合や、容器の中にホルムアルデヒド吸収剤としての水が存在する場合、あるいは容器中の空気の一部が外気と置換する場合などについて、ホルムアルデヒド放散の理論式を示している。それによれば容器中の気中濃度は次のようになる。

試験体からのホルムアルデヒド発生量 M (Formaldehyde released from specimen) は

$$M = mS \quad (\text{mg}/\text{h}) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

m : 材料単位表面積からの発生量で、材料に特有な値

Formaldehyde release per unit area (mg/h·m²)

S : 試験体の表面積 Surface area of specimen (m²)

試験体へ吸収されるホルムアルデヒド量 M' (Formaldehyde absorbed by specimen) は

$$M' = a' C S \quad (\text{mg}/\text{h}) \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

C : 密閉容器中のホルムアルデヒド気中濃度

Formaldehyde concentration in vessel (ppm = mg/kg dry air)

a' : 比例係数 Proportional coefficient (mg/h·ppm·m²)

密閉容器中の気中濃度Cは

$$C = C'_\infty \left[1 - \exp \left(- \frac{a' S}{V} t \right) \right] \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

t : 時間 Time

V : 容器の容積 Volume of closed vessel

この式は、密閉容器中に合板を入れ、その気中濃度を測定して得たわれわれの知見、すなわち(1)数時間ないし8時間くらいで気中濃度はほぼ一定になる、(2)この時の気中濃度は試料の量にはあまり関係なく、少量の試料でも(1)で求めたような平衡濃度的なものになる、との現象をよく説明している。このように気中のホルムアルデヒドと材中のホルムアルデヒドは分配律的なものに従うので、計算上のとり扱い方として上記のように発生量と吸収量に分ける考え方をここでも採用した。

容器中の空気が一部置換する場合の気中濃度Cは

$$C = C_\infty \left[1 - \exp \left(- \frac{a' A + Q}{V} t \right) \right] \dots \dots \dots \quad (7)$$

V : 容器の容積 Volume of room (m³)

Q : 換気量 Rate of ventilation (m^3/h)

A : 試験体の面積 Area of specimen (m^2)

したがって、(8) 式より、 $Q = Q_1$ において時間がじゅう分経過したときの気中濃度 $Q_{\infty 1}$ と、 $Q = Q_2$ における $C_{\infty 2}$ を測定すれば、連立方程式を解くことにより m および a' を算出でき、さらにこの m , a' を用いて $Q = Q_3, Q_4$ などにおける平衡気中濃度 $C_{\infty 3}, C_{\infty 4}$ を算出することができる。そこで 6.1 の測定値のうち、 C_{∞} として合板設置後 24 時間の時点での気中濃度をとり、 $Q_1 = 2.4 \text{ m}^3/\text{h} \div 0.2 \text{ V}$ 、 $Q_2 = 12 \text{ m}^3/\text{h}$

Table 4. 藤井ら¹⁾の式により算出した m , a' および換気量と気中濃度との関係 (30°C, 80% RH, 24時間放置の場合)

Values of m and a' by Fujii's formula and presumed formaldehyde concentration by formula (8)

合板の記号	A	B1	B2	B3	C1	C2	D	備考
デシケーター法の数値 (mg/l) ^{*1}	0.70	0.05	4.3	0.53	6.0	12.0	16.6	
m (mg/h·m ²)			1.91		1.86	6.29	4.61	$\times 1.21^{*2}$
a' (mg/h·ppm·m ²)			0.460		0.244	0.286	0.156	
30°C, 80% RH, 24時間放置後の気中濃度 (ppm)								
換気量 (Q)	0 2.4m ³ /h=0.2V 12m ³ /h=1V 25m ³ /h=2V 38m ³ /h=3V	0.52 0.39	0.41 1.8	4.2 0.45 1.1 0.81	7.6 5.1 2.2 1.2 0.87	22.0 15.5 7.1 4.1 2.9	29.5 16.7 6.1 3.3 2.2	推定値 ^{*4} 実測値 ^{*3} 実測値 ^{*3} 推定値 ^{*4} 推定値 ^{*4}

*1 Desiccator value

*2 係数 Coefficient (30°C, 1ppm に相当する 1m³ 中の mg 数。Milligrams of formaldehyde per 1m³ air at 30°C, 1ppm)

*2 Measured

*3 Measured
*4 Measured

Table 5. 各種住宅の自然換気回数³⁾
Rate of natural ventilation³⁾

室の種類	風速 (m/s)	室内外温度差 (°C)	1時間あたりの 自然換気回数
コンクリートアパート	0~1.5	5以下	0.3~1.0
木造大壁造和室	"	"	0.5~1.5
木造真壁和室	"	"	0.5~3.0
同上	"	10内外	2.5~6.5
内外壁板張り(中空)室	"	5以下	1.5~4.5

$\frac{Q}{V}$ の値から、 m , a' を算出し、これらの値から、 $Q=2V$, $Q=3V$ における気中濃度を計算すると、Table 4 に示したような結果が得られた。これらの計算結果を、Fig. 5 に実測値にあわせてプロットした。このような結果から、デシケーター法による数値が、農林省の指導基準である 5 mg/l 程度の合板は、この実験の条件下で $Q=2V$ くらいであれば気中濃度は約 1 ppm であると推定される。

なお、室の自然換気量(換気回数)は、外気条件、とくに風の影響が大きく、正確な測定は困難といわれているが、室の構造別の 1 時間あたりの自然換気回数(換気量の室の容積に対する倍数)は Table 5 に示す程度であるとされている³⁾。

6.3 合板量が異なる場合の気中濃度の試算

この試験で用いた合板の量は、4.1 でのべたように使用の可能性がある最大量に相当する。そこで、大抵の試みではあるが 6.2 で得られた m , a' の値をもとに、合板使用量が実状に近いいくつかの場合についての気中濃度(30°C, 80% RH で 24 時間経過した時)を、式(8)により試算した。この場合、試料合板はデシケーター法で 5 mg/l 程度のものを想定し、Table 4 の結果から、 $m=1.9(\times 1.21 \text{ mg/h} \cdot \text{m}^2)$, $a'=0.3(\text{mg/h} \cdot \text{ppm} \cdot \text{m}^2)$ と仮定した。なお、デシケーター法で 1 mg/l 以下の合板は時間の経過とともに急速に気中濃度が低下しており、 $Q=0.2$ と $Q=1V$ での実験結果から、連立方程式を解くことによって m , a' を求めることは無理があると考え、試算しなかった。

Table 6. 合板量を変えた場合の気中濃度試算結果^{*1}
Trial calculation of formaldehyde concentration in air
differed in amount of plywood by formula (8)^{*1}

室の種類	大きさ (m)	床面積 (m ²)	容積 (V) (m ³)	想定した開口部 (m × m × 面)	合板使用部とその面積 (m ²)		合板使用量 (A) (m ²)	合板床面積に 対する合板量 (m ² /m ²)	室容積に 対する合板量 (A/V) (m ² /m ³)	式(8)から算 出した30°C, 80%, 24時間 経過後の気中 濃度 ^{*2} (ppm)	
					内壁	床				$Q=1V$	$Q=2V$
6畳和室	2.7 × 3.6 × 2.4(高さ)	9.72	23.3	1.8 × 1.8 × 3	20.5 20.5 —	— — 9.7	30.2 20.5 9.7	3.11 2.11 1.00	1.30 0.88 0.42	1.77 1.32 0.70	1.03 0.74 0.37
				1.8 × 1.8 × 2.5	26.5 26.5 —	13.0 — 13.0	39.5 26.5 —	3.04 2.04 1.00	1.27 0.85 0.42	1.75 1.29 0.71	1.01 0.72 0.37

*1 使用合板: デシケーター法で 5 mg/l 程度のものとし、その場合の m , a' を Table 4 の結果から $m=1.9(\times 1.21 \text{ mg/h} \cdot \text{m}^2)$, $a'=0.3(\text{mg/h} \cdot \text{ppm} \cdot \text{m}^2)$ と仮定して計算した。

Plywood: Desiccator value $\approx 5 \text{ mg/L}$. The value of m and a' are assumed from the results of Table 4 as $m=1.9(\times 1.21 \text{ mg/h} \cdot \text{m}^2)$, $a'=0.3(\text{mg/h} \cdot \text{ppm} \cdot \text{m}^2)$.

*2 Calculated formaldehyde concentration in air.

試算にあたり、室の種類として 6 層和室と 8 層洋間を想定し、開口部以外の内壁面全面と天井（和室の場合。洋間の場合は床）の双方、またはどちらか一方に合板を使用すると仮定した。また換気量は $Q = 1V$ と $Q = 2V$ について行なった。試算結果を Table 6 に示す。

6.4 溫・湿度が異なる場合の気中濃度の推定

温・湿度を段階的に変化させた時の気中濃度変化を、温・湿度の経過とともに Fig. 6 に示し、あわせて気中濃度とそれを測定した時の温・湿度を表示した。一般に温度・湿度とも、それらが高くなることによって気中濃度が高くなる、逆にいえば温度・湿度が低くなれば、気中濃度も低くなることが確か

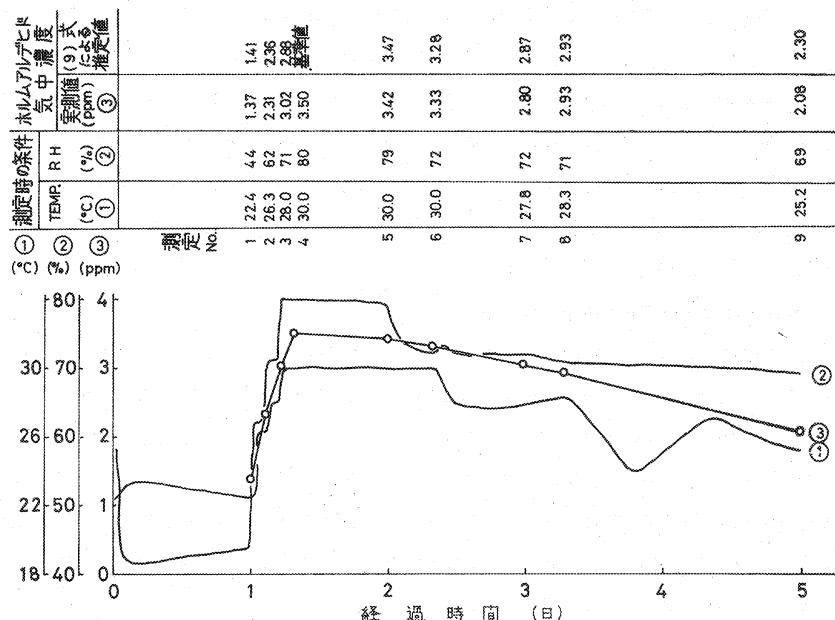


Fig. 6 溫・湿度を変化させたときの気中濃度変化 ($Q=0.2V$)
Changes of formaldehyde concentration in the test room according to temperature and humidity changes.

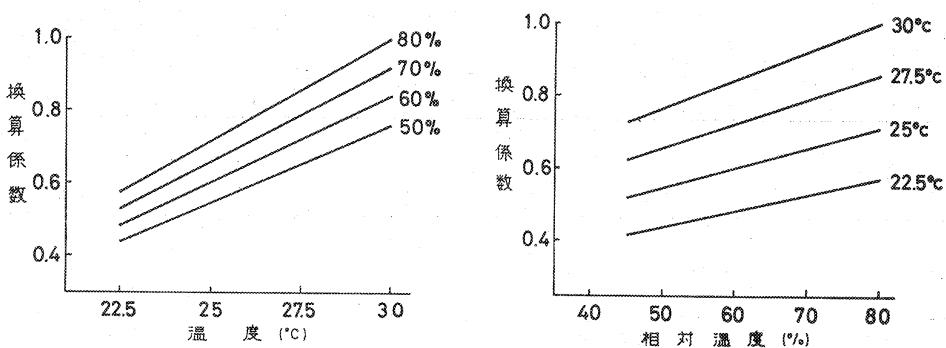


Fig. 7 溫・湿度が異なる場合の換算係数 ($Q=0.2V$)
Converting coefficient at different temperature and relative humidity.

められており⁵⁾、湿度については直線性のあることが示されている⁶⁾。そこで、30°C、80%RHにおける気中濃度をCとしたとき、温・湿度が、t°C、R%における気中濃度(C')は限られた温・湿度範囲で次の実験式によると仮定する。

ただし、 ρ ：温度 1°C あたりの気中濃度変化率

q : 相対湿度 1 %あたりの気中濃度変化率

そして、Fig. 6 の測定値 No. 4 (30°C, 80% RH) と No. 6 (30°C, 72% RH) から、 q を算出すると 0.006 となる。また文献⁵⁾のユリア樹脂で接着した合板（デシケーター法の数値：22.2 mg/l）について、 $S/V=1.11 \text{ m}^2/\text{m}^3$ で行なったデータから求めた 30°C における q は、0.010 となる。これらの q を用い、測定値 No. 4 と No. 1 (22.4°C, 44% RH) から q を求めると、

$q = 0.006$ とした場合 $p = 0.064$

$q = 0.010$ とした場合 $p = 0.050$

となる。そこで、これらの中間値をとり、

$$p = 0.057, \quad q = 0.008$$

として式(9)により $C = 3.50$ および測定時の t , R から計算した値を Fig. 6 に併記した。これらの数値を実測値と比較すると、非常によく一致しており、式(9)および ρ , q の値を用いて 30°C , 80% RH の測定値から、 $22.5\sim30^\circ\text{C}$, $45\sim80\%$ RH 程度の範囲で、温・湿度条件が異なる場合の気中濃度を推定できるものと思われる。

なお、この ρ 、 q の値は接着剤としての樹脂や配合剤の種類により、必ずしも同じ値が適用できるとは考えられないが、デシケーター法で 5 mg/l 前後の数値を示すアミノ系樹脂による合板を、 $Q \neq 0.2V$ で使用した場合の値と考えれば、30°C、80% RH における気中濃度を基準にした時、式(9)、 $\rho = 0.057$ 、 $q = 0.008$ から計算した換算係数は Fig. 7 のごとくなる。

7. 摘要

ホルムアルデヒド臭が問題になるのは、主として居住または作業環境下における気中濃度である。しかし、合板などのホルムアルデヒド放散性は実験室的な方法で測定することになるので、実験室的な方法での測定数値と、その合板が実際の住環境下で使用されたときの気中濃度との関係を、明らかにしておく必要がある。そこで面積 4.9 m²、内容積 (V) 12.6 m³ の断熱性、気密性のある環境試験室を作り、そこにユリア系樹脂、メラミン・ユリア共縮合系樹脂で接着した合板 19.9 m² を、片面のみが空間に面するよう設置し、温度、湿度、換気量などを変化させて試験室内のホルムアルデヒド気中濃度を測定した。それらの結果から、次のようなことが判明した。

(1) 実験室的なホルムアルデヒド放散性の試験法の1つである、いわゆるデシケーター法での数値が1 mg/l 以下の合板は、非常にきびしい条件である 30°C, 80% RH, 1 時間あたりの換気量 (Q) が 0.2 V という密閉状態に近い条件下でも、24 時間経過後の気中濃度は、いずれもホルムアルデヒド臭を感知する最低濃度といわれている 0.8 ppm~1.0 ppm を下回った数値を示した (Table 3, Fig. 5 参照)。

(2) 30°C , 80% RH, $Q \neq 0.2V$ および $Q \neq 1V$ での気中濃度から、換気量がもっと多い場合（住環境により近い）の、24時間経過後の気中濃度を計算により求めることを試みた。その結果、デシケーター

法の数値が 5mg/l 程度の場合, $Q \neq 2V$ 以上では気中濃度は約 1ppm またはそれ以下になるものと推定した (Table 4, Fig. 5 参照)。

(3) デシケーター法の数値が 5mg/l 程度の合板について, $Q \neq 0.2V$ の場合, この実験で標準条件として設定した 30°C , 80% RH における気中濃度 (C) から他の温・湿度 ($t^\circ\text{C}$, $R\%$) における気中濃度 (C') を推定する実験式として次式を得た。

$$C' = C \times \left\{ 1 - (30-t) p \right\} \cdot \left\{ 1 - (80-R) q \right\}$$

$$p = 0.057, q = 0.008$$

$$(t = 22.5 \sim 30^\circ\text{C}, R = 45 \sim 80\%)$$

文 献

- 1) 藤井正一・鈴木庸夫・小八ヶ代貞雄: パーティクルボード JIS 改正にともなうホルムアルデヒド放出量に関する研究, 建材試験情報, 9, 3, 10~14, (1973)
- 2) 堀岡邦典・野口美保子: 尿素樹脂接着剤を用いた合板のフォルマリン臭について, 林試研報, 98, 117~126, (1957)
- 3) 石堂正三郎・榎崎正也: 住居環境学, 化学同人, p. 137, (1969)
- 4) 久保田重孝: 石油化学と工業中毒 (その 5) ホルムアルデヒド, 石油と石油化学, 5, 3, 105~109, (1961)
- 5) 松本庸夫・野口美保子・唐沢仁志: ホルムアルデヒド気中濃度の測定について, 木材工業, 27, 11, 547~550, (1972)
- 6) (社)日本木材加工技術協会: 合板より放出されるホルムアルデヒドの測定法について, 木材工業, 27, 10, 517~518, (1972)
- 7) 農林省農林經濟局長・林野庁長官: 住宅内において使用することを主たる目的として生産される合板について, 47 林野産第 73 号, (昭 47.5.8)
- 8) LEONARDOS G., D. KENDALL and N. BARNARD: Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. J. Air Pollution Control Assoc., 19, 2, 91~95, (1969)
- 9) NASH T.: The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. Biochem. J., 55, 3, 416~421, (1953)
- 10) U. S. Dept. of Labor, Div. of Labor Standards: Formaldehyde-Controlling chemical hazards, Series No. 3. U. S. Gov't Printing Office, Washington D. C. (1945) (文献 11) から引用)
- 11) WALKER J. F.: Formaldehyde. Reinhold Publishing Corp., p. 81, (1953)

Concentration of Formaldehyde Released from
Plywood in an Environmental Test Room

Tsuneo MATSUMOTO⁽¹⁾

Summary

Formaldehyde released from bonded wooden materials, especially from urea-formaldehyde bonded plywood, has given rise to odor problems in newly built houses. In this paper, formaldehyde concentration in air in an environmental test room with setting of plywood was measured under different conditions of temperature, relative humidity and rate of ventilation. Then the values were analyzed with relation to temperature, humidity and ventilation, and were also compared with the degree of formaldehyde release measured by a laboratory method called *desiccator method**.

**Desiccator method:*

Ten pieces of 5 cm × 15 cm specimen are held in a desiccator (diameter of trunk part: about 24 cm, capacity: about 10 liters) with a crystallizing dish (diameter: about 12 cm, height: about 6 cm) keeping 300 ml distilled water. The desiccator is kept at 20°C for 24 hours. After that, concentration of formaldehyde in the water is determined optically by acetylacetone method originated by T. NASH⁽²⁾.

The test room is 2.60 m × 1.88 m × 2.58 m (height) (Volume : 12.6 m³) inside, thermally insulated and covered with zinc plated steel sheet. The air is agitated by two circulators (capacity: 1.4 m³/min each). Temperature and relative humidity are controlled by heaters and humidifier in the room at 30 ± 0.5°C, 80 ± 2% as the standard condition (Fig. 1 and Fig. 2).

Rate of ventilation of the room is calculated by decreasing speed of formaldehyde concentration after heat evaporation of 0.6 ml formalin (37%) (Fig. 3). Results are as in the following table.

	Inside condition		Outside condition		Rate of ventilation (Q)
	Temp.	Movement of air	Temp.	Movement of air	
Closed	30°C		9~14°C	calm	2.4 m ³ /h ≈ 0.2V
Two holes (d=70 mm) opened at opposite upside and downside corner	30°C	1.4 m ³ /min × 2 circulators	16~20°C	calm	12 m ³ /h ≈ 1V

*V: Volume of the test room

Measuring method of formaldehyde concentration in air is as follows:

Witt's filtration apparatus (capacity: 4.0 liters, attached ball joint, cock and glass tube) as an air sampling vessel is vacuumized and connected to the joint of air sampling glass tube of the test room, and the cocks opened to sample the air in the test room. The vessel is set in the formaldehyde collecting apparatus shown in Fig. 4. Fresh air is passed through the vessel and the air is introduced into 10 ml water in a test tube at the speed of one liter

Received November 19, 1973

(1) Wood Technology Division

per minute for 20 minutes. Formaldehyde concentration in collecting water (c) is determined optically by acetylacetone method. Formaldehyde concentration in air (C) is approximately calculated by the following formula.

$$C = (c \cdot V_1 / V_2) \cdot (22.4 / 30) \cdot ((273 + t) / 273) \quad (\text{ppm})$$

c : Formaldehyde concentration in collecting water (mg/liter)

V_1 : Volume of collecting water (ml)

V_2 : Volume of sampled air (liter)

t : Temperature of air (°C)

Plywood tested are shown in Table 2. They are bonded by urea-formaldehyde or melamine-urea-formaldehyde adhesives, and distributed from 0.05 mg/liter (B1) to 16.6 mg/liter (D) in the desiccator value. Twelve sheets of plywood ($0.91 \text{ m} \times 1.82 \text{ m} \times 12 = 19.9 \text{ m}^2$) are set in the test room so as to expose one side to air (cf. Fig. 2). Then the temperature and relative humidity of the room are risen to 30°C, 80% within 4 hours. After 5 hours (one hour at least passed at 30°C, 80%), 24 hours, 48 hours and so on from the setting of plywoods, formaldehyde concentration in air is measured. Results are shown in Table 3. From the results, the plywood having the desiccator value of one mg/liter or less, formaldehyde concentration in air is surely less than one ppm (parts per million) at $Q = 0.2 V$ (Q : Rate of ventilation, V : Volume of room).

According to the theory of S. Fujii *et al.*¹⁾, formaldehyde concentration in air is expressed as formulas (7) and (8). From two formulas substituted the obtained concentration (time: 24 hours, $Q = 0.2 V$ and $1 V$) into formula (8), m and a' are calculated by solving the simultaneous equations, and from the value of m and a' , formaldehyde concentration at $Q = 0, 2V, 3V$ etc. can be calculated. The results of the calculation are shown in Table 4 and also plotted in Fig. 5.

From these, if the Q is $2V$ or more, formaldehyde concentration will be about one ppm or less, when the plywood, having the desiccator value 5 mg/liter or less, is used for the test.

To examine the effect of temperature and humidity on the formaldehyde concentration, air condition is changed stepwise (22.4~30°C, 44~80% RH), and the concentration is measured at each step. Results are shown in Fig. 6.

When formula (9)

$$C' = C \cdot \left\{ 1 - (30 - t)p \right\} \cdot \left\{ 1 - (80 - R)q \right\}$$

C : formaldehyde concentration at 30°C, 80% RH

C' : formaldehyde concentration at $t^\circ\text{C}$, $R\%$ RH

p and q : changing rate of formaldehyde concentration per one degree C and one per cent RH

is assumed, q is calculated as 0.006 from the result in Fig. 6, test No. 4 and No. 6, and also calculated as 0.010 from the result of previous paper²⁾. When $q=0.008$ (Average of 0.006 and 0.010) is taken, p is calculated as 0.057 from the results in Fig. 6, test No. 4 and No. 1.

By substitution $p=0.057$, $q=0.008$, and temperature and humidity at measuring point in Fig. 6 into formula (9), presumption values are calculated, and the values are shown in the last column of Fig. 6. The values show very good agreement with the measured values.

From these analyses, empirical formula (9) and value of p and q seem to be very acceptable at similar conditions to the test. According to them, converting coefficients are calculated as shown in Fig. 7.