

図-60 レーザープリンタの使用に伴う浮遊粒子状物質の経時変化  
(LP-1)

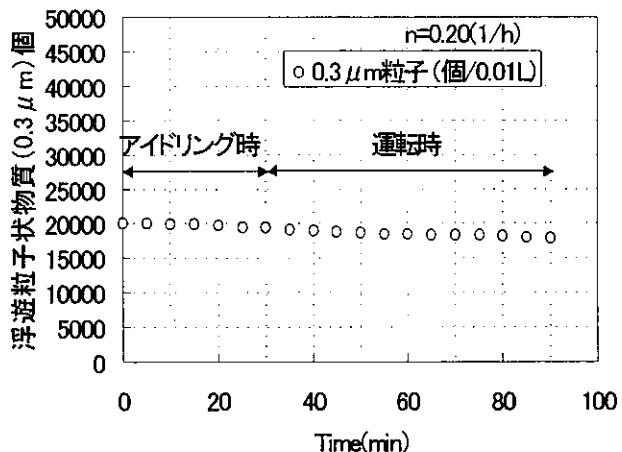


図-63 インクジェットプリンタの使用に伴う浮遊粒子状物質の経時変化  
(IJP-1)

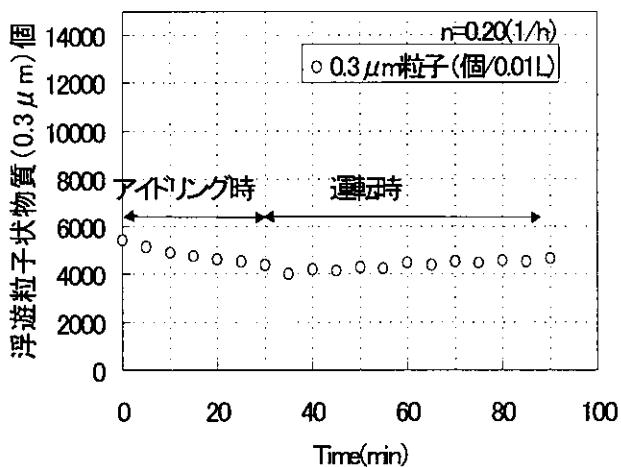


図-61 レーザープリンタの使用に伴う浮遊粒子状物質の経時変化  
(LP-2)

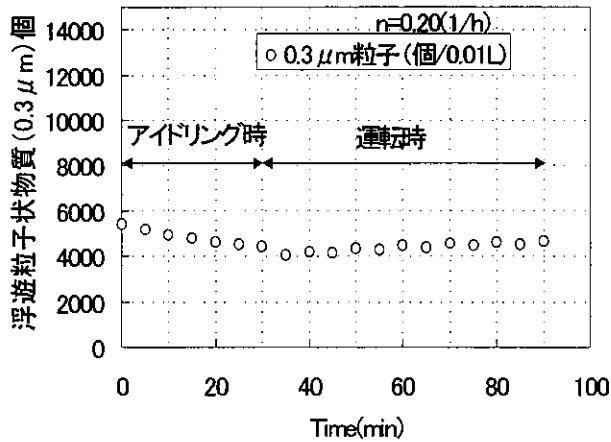


図-62 レーザープリンタの使用に伴う浮遊粒子状物質の経時変化  
(LP-3)

コピー機、レーザープリンタ使用に伴い、浮遊粒子状物質の増加と減少がみられた。全ての機種のアイドリング時においては、浮遊粒子状物質の減少がみられた。このことから、空気清浄機、レーザープリンタ内部のフィルタにより、空気清浄機のような機能を示した。

また、運転時に増加・減少する理由として、フィルターからの浮遊粒子状物質の再放出が原因であり、フィルターの性能に作用されたのだと思う。

(3) コピー機・レーザープリンタ使用に伴う室内温度の経時変化

室内温度の経時変化はクリモマスターで5分ごとに測定した。結果を図-64～71に示す。

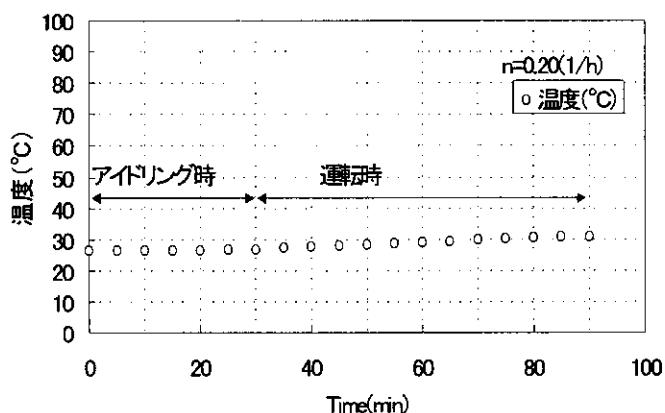


図-64 コピー機の使用に伴う室内温度の経時変化  
(PCM-1)

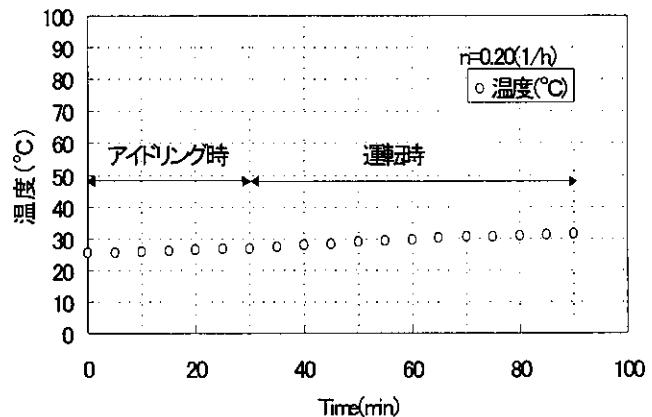


図-67 コピー機の使用に伴う室内温度の経時変化  
(PCM-4)

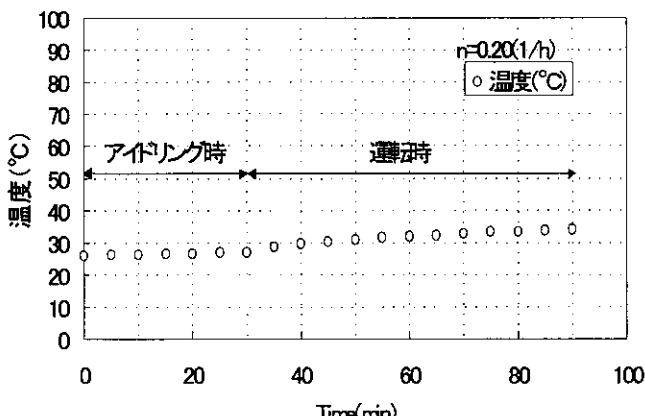


図-65 コピー機の使用に伴う室内温度の経時変化  
(PCM-2)

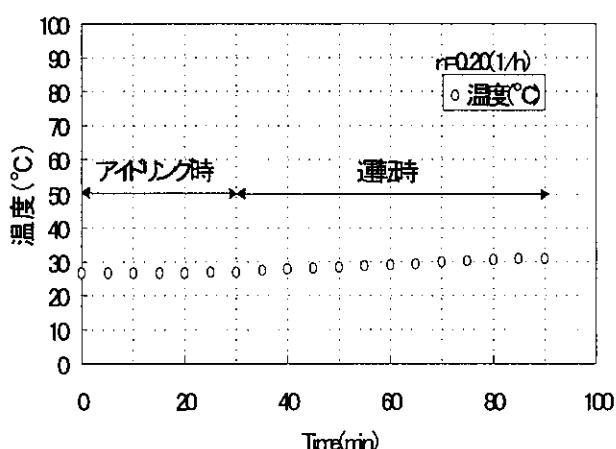


図-66 コピー機の使用に伴う室内温度の経時変化  
(PCM-3)

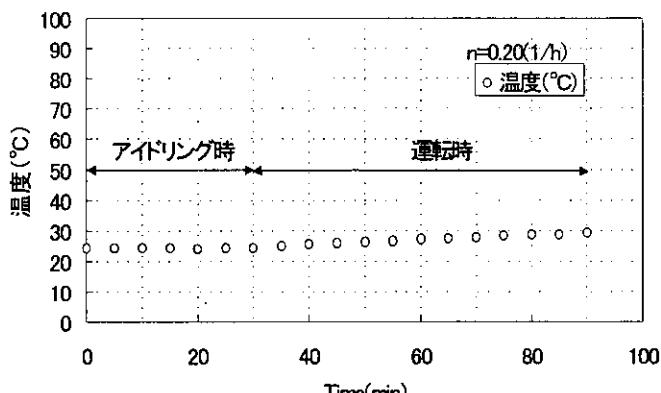


図-68 レーザープリンタの使用に伴う室内温度の経時変化  
(LP-1)

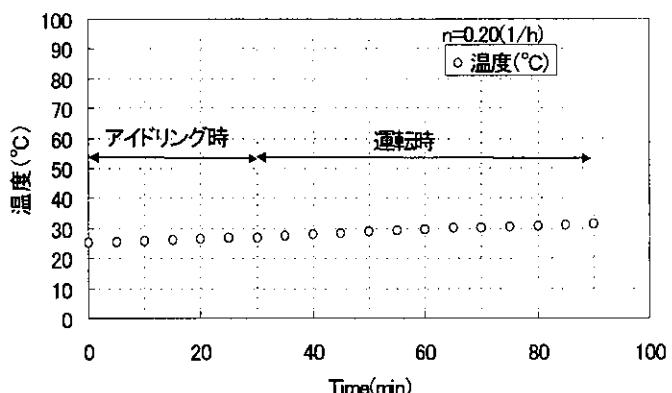


図-71 インクジェットプリンタの使用に伴う室内温度の経時変化  
(IJP-1)

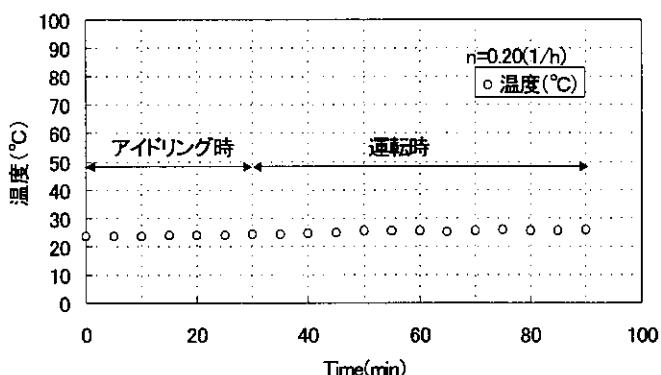


図-69 レーザープリンタの使用に伴う室内温度の経時変化  
(LP-2)

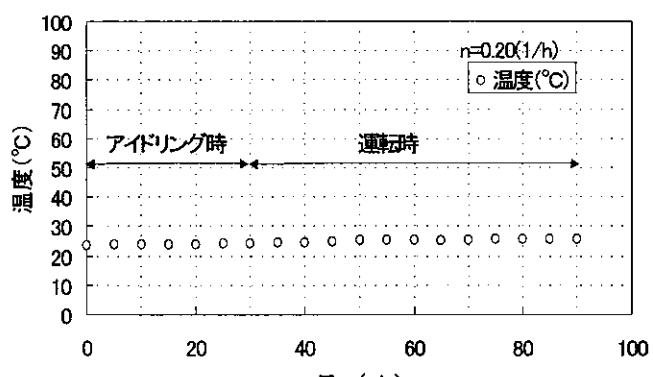


図-70 レーザープリンタの使用に伴う室内温度の経時変化  
(LP-3)

コピー機、レーザープリンタ使用に伴い、室内温度の上昇が確認された。機器運転に伴う熱放射であると思われる。温度が室内オゾン濃度や機器発生特性に影響を与えると思われる。

(4) コピー機・レーザープリンタ使用に伴う室内相対湿度の経時変化

室内温度の経時変化はクリモマスターで5分ごとに測定した。

結果を図-72～79に示す。

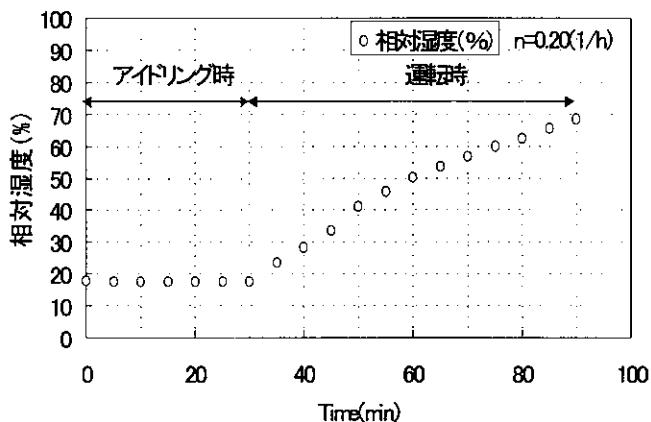


図-72 コピー機の使用に伴う室内相対湿度の経時変化  
(PCM-1)

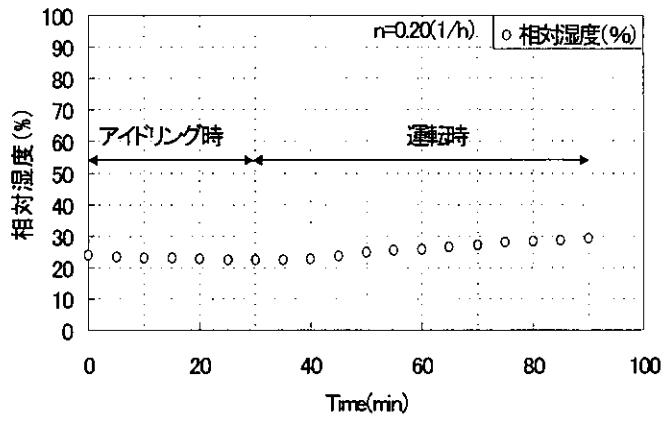


図-75 コピー機の使用に伴う室内相対湿度の変化  
(PCM-4)

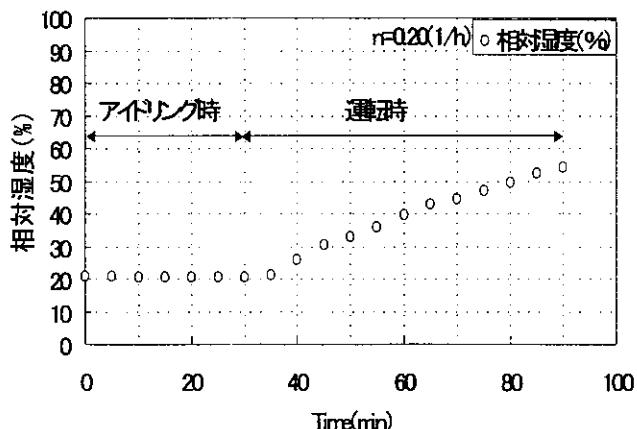


図-73 コピー機の使用に伴う室内相対湿度の経時変化  
(PCM-2)

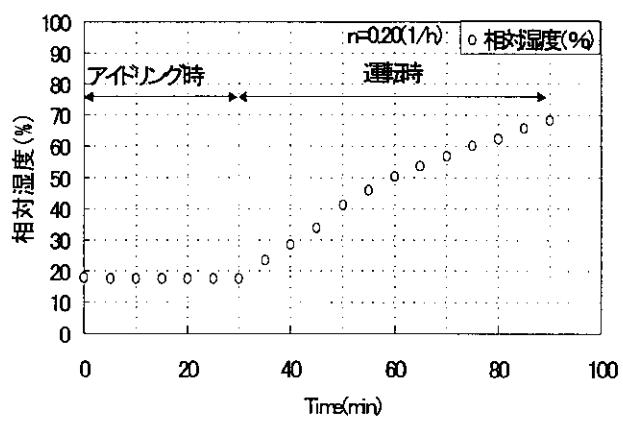


図-74 コピー機の使用に伴う室内相対湿度の変化  
(PCM-3)

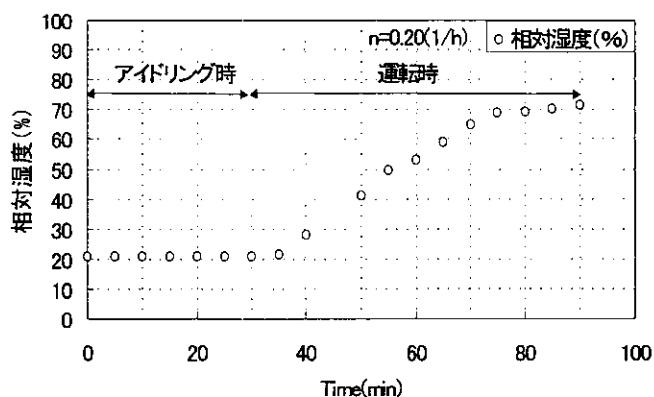


図-76 レーザープリントの使用に伴う室内相対湿度の変化  
(LP-1)

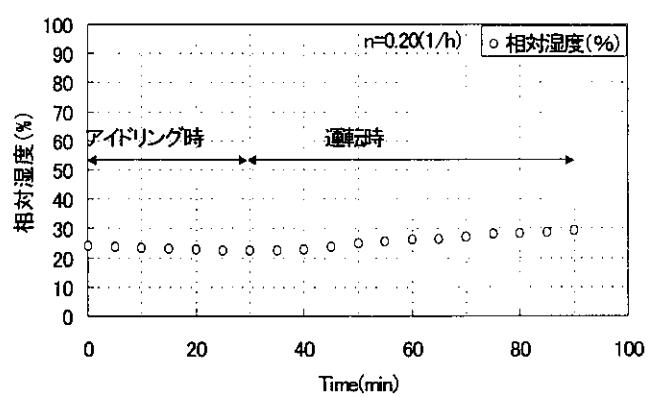


図-79 インクジェットプリンタの使用に伴う室内相対湿度の変化  
(IJP-1)

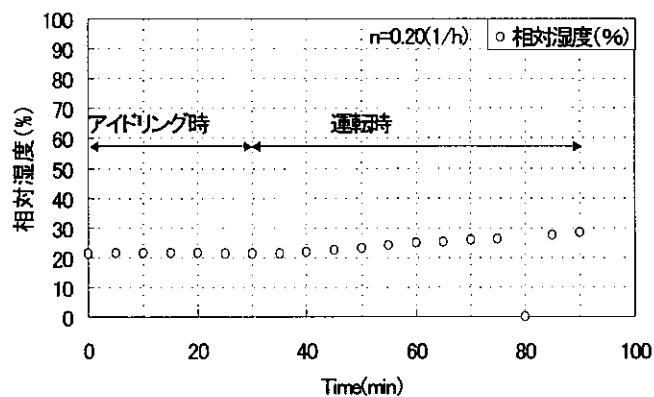


図-77 レーザープリントの使用に伴う室内相対湿度の変化  
(LP-2)

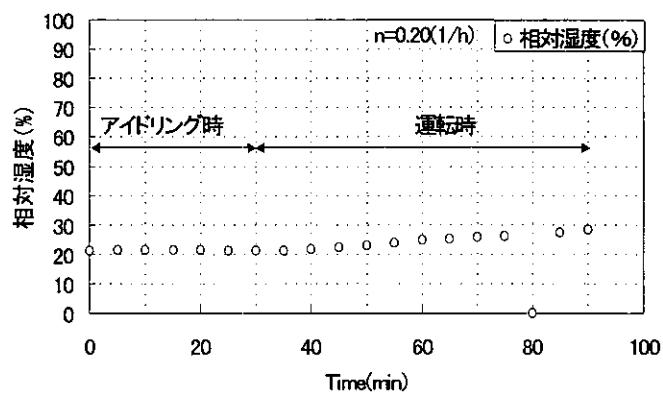


図-78 レーザープリントの使用に伴う相対湿度の変化  
(LP-3)

コピー機、レーザープリント使用に伴い、室内相対湿度の上昇が確認された。温度が室内オゾン濃度や機器発生特性に影響を与えると思われる。

## 5. まとめ

### 5-1 即往の研究例との比較

Allen<sup>1)</sup> Selway<sup>3)</sup>らは、コピー機からオゾンの発生があると指摘しており、機器のオゾン発生量は、1枚印刷時当たり  $0.4 \sim 31.6 \mu\text{g}$ 、Wolkoff<sup>4)</sup>は  $2.0 \sim 6.5 \mu\text{g}$  と報告している。また、Sanchez<sup>4)</sup>らはレーザープリンタからのオゾンの発生を指摘しており、機器のオゾン発生量は1枚印刷時当たり  $1 \sim 1.2 \mu\text{g}$  と報告している。また、Sanchez<sup>4)</sup>は、インクジェットプリンタからオゾンの発生があると指摘しており、機器のオゾン発生量は  $0.1 \mu\text{g}$  と報告している。房家<sup>5)</sup>らはファン式の空気清浄機からのオゾンの発生は認められず、電気集塵式やイオン式の空気清浄機からのオゾンの発生に関して指摘している。機器のオゾン発生量は1時間当たり  $574 \sim 10914 \mu\text{g}$  と報告している。

本研究では、コピー機に関して、1枚印刷時当たり  $4 \sim 16 \mu\text{g}$  であった。また、レーザープリンタに関しては、1枚印刷時当たり  $0.2 \sim 0.9 \mu\text{g}$  である。この結果は即往の報告値に比較して、コピー機では Allen-Selway<sup>1)</sup> らの値に近く、Wolkoff<sup>4)</sup> の値よりも大きかった。また、レーザープリンタでは Sanchez<sup>4)</sup> らの値とごく近似していた。また、Sanchez<sup>4)</sup> らはインクジェットプリンタから発生があると指摘しているが、インクジェットプリンタからのオゾンの発生は確認できなかった。また、空気清浄機に関しては、房家<sup>5)</sup>らと同様にファン式の空気清浄機からの発生は無く、静電型の空気清浄機からのみ発生が認められた。静電型空気清浄機のオゾン発生量は1時間当たりの発生量は  $16980 \mu\text{g}$  であり、この値は房家<sup>5)</sup>らの報告の  $574 \sim 10914 \mu\text{g}$  と近い値となった。

また、ファン式空気清浄機とインクジェットプリンタからオゾンの発生が無かったが、前者ではオゾン除去機構が有効に機能しており、後者ではオゾン発生機構が存在しないからであると思われる。

### 5-2 本研究の成果

#### (1) 実験的目的

本研究では、オゾン発生量を求める理論的検討を行い、チェンバー実験により各種オゾン発生源からのオゾン発生特性及び発生量を定量的に明らかにする。また、室内濃度構成の理論的検討をもとに室内濃度予測式を提案し、チェンバー実験から得られた器具固有のオゾン発生量を予測式に代入し、実測値と予測値との比較検討を行うものである。

#### (2) 実験内容

ステンレスチェンバー内にオゾン発生源となる各種機器を設置し、機器使用に伴う室内オゾン濃度の経時変化を測定した。次に、測定された室内オゾン濃度の実測値と室内オゾン濃度予測法から求められる予測値との比較検討を行った。

#### (3) 実験結果

オゾンの吸着特性とコピー機、レーザープリンタのアイドリングに伴う機器のオゾン除去フィルターより現れる室内オゾン除去効果を定量的に明らかにすることにより、正確な室内オゾン発生量に関する理論的検討を行うことができた。また、各種オゾン発生装置からの発生特性を定量的に明らかにすることにより、理論的に室内濃度構成メカニズムについて解明し、高精度の室内オゾン濃度予測法を確立した。これにより、高精度の室内濃度予測が実現し、工学的な室内汚染防止対策を講ずる道を開いた。

また、一部のコピー機、レーザープリンタについて、機器使用に伴う VOC 濃度、浮遊粒子状物質、温度、相対湿度の経時変化を測定した。

#### (4) 今後の課題

次年度は、発生する VOC を GC/MS により定性・定量分析を行い、VOC 発生量を求めたい。また、温度、湿度が機器のオゾン発生に及ぼす影響についても明らかにしたい。

## 6. 引用文献

- 1) Allen, R. J., Wadden, R. A. and Ross, E.D. :Characterization of Potential Indoor Source of Ozone, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol.39, pp.466-471, 1978
- 2) Sutton, D.J., Nodolf, K.M., and Mariko, K.K. :Predicting Ozone Concentrations in Residential Structures, ASHRAE Journal, pp.21-26, Sept., 1976
- 3) Selway, M.D. Allen, R.J., and Wadden, R.A. :Ozone Emission from Photocopying Machines, Am., Ind., Assoc., Journal 41, pp.455-459, 1980
- 4) Sanches Lam and S.C Lee:Characterization of VOCs, Ozone, and PM<sub>10</sub> Emissions From Office Printers In An Environmental Chamber, Materials, design and Construction Proceeding of Healthy Buildings 2000, Vol.4
- 5) 房家正博、雨宮敬史、松下秀鶴他:空気清浄機から発生するオゾンとその空気濃度に与える影響、環境科学、Vol. 8、No. 4、pp. 823-830、1998
- 6) 野崎淳夫他:オゾン発生源による室内空気汚染に関する研究(第2報)
- 7) 第19回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集、p. 273～274、2001年4月

## 7. 資料

参考文献の翻訳(全訳)を行う。

掲載論文: Materials, design and Construction Proceeding of Healthy Buildings 2000, Vol. 4

原文題目: CHARACTERIZATION OF VOCs, AND PM<sub>10</sub> EMISSIONS FROM OFFICE PRINTERS IN AN ENVIRONMENTAL CHAMBER

著者: Sanches Lam & S. C. Lee

和文題目: 環境チャンバーを用いたプリンターからのVOC、オゾン、PM<sub>10</sub>の発生特性に関する研究

### 概要

ステンレス製の環境チャンバーが、事務機器からの汚染物質発生特性を明らかにするために用いられた。レーザージェットプリンターとインクジェットプリンターの2タイプのオフィスプリンターが実験的に調査された。揮発性有機化合物(VOC)、総揮発性有機化合物(TVOC)、オゾン(O<sub>3</sub>)、火肺胞沈着性粒子(PM<sub>10</sub>)が測定された。最も高いVOC発生率は、トルエン、エチルベンゼン、m p -キシレン、スチレンだった。レーザープリンターからのオゾンとVOCの発生は、インクジェットプリンターからの発生より、有意に高かった。TVOCの発生は、インクジェットプリンターの0.2 μg /copyからレーザープリンターの7.02 μg /copyに分布していた。

### キーワード

VOC、TVOC、オゾン、室内空気質、オフィスワーク、チャンバー実験、実験室、PM<sub>10</sub>

### 序論

レーザージェットプリンターやインクジェットプリンターが日常的になるような電子技術の出現により、オフィス環境は急速に変化した。プリンターのような事務機器の広範囲な使用による空気環境の変化により、執務者に頭痛、粘膜の炎症、目、鼻、喉の乾燥といった健康被害を生じさせる結果となった。Kreiss [4] も、また1970年代中期に室内空気質に起因した自覚健康被害について報告している。レーザープリンターとコピー機の使用者は、オゾンガスとその潜在的な有害性に気づくべきである。なぜなら、このような事務機器からの汚染物質の発生はある種の人々(労働者)に刺激を与えるからである。そこで、多用な規制機関や法令制定機関(OSHA、ACGIH、英国保健安全省、カナダ連邦政府など)が、人体に曝露する汚染物質の許容量を制定している。

本研究は事務機器からの汚染防止対策を特定し、特徴づけ、そして評価することを目的としている。すなわち、以下の項目を目的としている。

- ①動的環境チャンバーを用いて、各種プリンターからの汚染物質の発生特性を得ること
- ②異なるタイプのプリンターからの個々のVOCはもちろん、TVOC、オゾン、粒状物質の発生量を特定すること。
- ③事務機器からの汚染物質発生の防止対策の確立すること。

### 実験方法

レーザープリンター(A、B)、インクジェットプリンター(C、D)、そしてファックス、コピー、スキャナーのすべてを兼ね備えたカラープリンター(E)を検討して選定した。個々のメーカーが推奨するトナーが使用され、そしてそれぞれの実験毎に新しいものを装着した。また、実験のためにプリントする印字パターンを準備した。

全ての実験はステンレスチャンバーによって行われた。チャンバーの大きさは十分なオフィスの空気流動と混合特性を再現できる形状とし、サイズはH 1200 × W 1100 × I 1800とした。ある種の化学反応を最小限に抑制する為に、資料空気はテフロンチューブによって導入した。そして電子部品、計測部材は不活性な材料によってシールした。チャンバーの中の相対湿度は55% ± 0.5%に、温度は23°C ± 0.5%維持された。実験の精度よいものとし、他の報告と比較できるようにするために、実験はASTM法に基づいて行われた。チャンバーの中のバックグラウンドレベルはそれぞれ実験前に測定された。

テストされる事務機器は床中央に設置された。測定は装置のアイドリングと共に開始された。拡散ファンを用いている為、チャンバー内濃度は15分間で定常濃度に達し、評価された。チャンバー内のオゾン、TVOC濃

度と温度の定常値は、60枚/minのスピードで連続運転する間に連続測定された。すべての計測器を用いて、運転開始から30分間捕集され、24時間以内に低温凝固法を用いたガスクロマトグラフィー質量分析器(HP 5973 model)に導入され、USEPA、T0-14Methodにより分析された。ターゲットのVOCの濃度を測定するために、VOC標準サンプルが他点較正法として使われた。オゾンは、Thermo Environmental Instruments社のオゾン濃度計(model49)によって連続測定された。

PM<sub>10</sub>は、100mm cellulose ester filterを持つDUST TRAK(model8520)にて測定された。TVOCはMiniRAE社の光イオン検出法測定器により測定された。(ppbレベル)

## 結果と考察

各タイプの事務機器からのTVOC、オゾン及びPM<sub>10</sub>の平均発生量は、表-1に示される。レーザープリンターには、紙表面に画像を定着させるための過熱、加圧の過程がある。過熱時に拡散した熱は、VOCの発生を助長し、その現象は温度に大きな影響を受ける。インクジェットプリンターにおいては、トナーを運搬するフォンコンダクティブドラムは必要でない。レーザープリンターがインクジェットプリンターより多量のVOCを発生するという傾向がある。Wolkoff(1993)らは、実験的に明らかにしている。

表-2に示すように、アイドリング時と運転時に発生するいくつかのVOCが、定性・定量された。アイドリング時のVOC発生は運転時と比較して小さい。VOCの発生に関しては、本体の材料(プラスチックなど)および内部部品(基盤など)のいずれか一方が発生源となり得る。停止時と作動時の間のトルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン、及びスチレン以外の違いのとても大きな関係は、エチルベンゼンが47%検出された事である。エチルベンゼンは、炭素によって、自然に発生する。メーカーによって示されたトナーの組成を示すデータシートにとると、レーザープリンターに使用する15%が、カーボンブラック、補助顔料、及び添加剤から作られている。レーザープリンターで使用されるトナーは、カーボンブラックの発色をよくする為に添加される広範囲の化学物質を含有している。現状のVOCの発生レンジは、トナーが含有する化学物質によるものと考えられる。(8) 運転時のレーザープリンターの平均温度は、インクジェットプリンターより一般的に高い。レーザープリンターの“Fusion”的使用による温度上昇により、トナーからのVOC発生量の増大が予測される。

オゾンの実験結果は表-3にしめされている。オゾンの発生量は、温度と消費電力に影響を受けた。レーザープリンターA、Bの温度と電力消費の平均値は、インクジェットプリンターC、Dよりも高かった。レーザープリンターについて、電荷を与えられたコロナ線は、感光性ドラムの表面を横断し、電荷を一様に加える。コロナ膜は紙表面のカーボンブラックの電荷をクリアする為に用いられる。それゆえにオゾンの発生は、コロナ線上の電圧によって決定される。オゾンについて、ここで示された実験結果は、他の研究者によって報告された値と比較する事ができる。運転時(プリント時)の電気力は、オゾン生成過程のフリーラジカル連鎖反応に重要な役割を担っている。プリント時に酸素分子は、2つの原子(O)に分解される。このような高エネルギーは、フリーラジカル連鎖反応とそれに従うオゾンの形成を助長する。それゆえ、オゾンの発生量は、トナードラムの帯電量に大きく依存する。インクジェットプリンターが有する機械的メカニズムと明らかに異なるからである。インクジェットプリンターは、true-photo-Imaging過程を使用していない。理由は、感光性のドラムが、プリント画像(イメージ)を伝えるのに使用されていないからである。変わりに、そのイメージは、文字情報として紙にノズルでスプレーする形をとっている。

浮遊粒子汚染問題は、トナーの低い伝達輸送効率によって引き起こされる。一般的に、トナーの僅か75%が、感光性のドラムに伝達される。ドラムに付着しない残りの25%のトナー粒子が室内空気汚染上の汚染物質発生源となってしまう。カーボンブラック自身の粒子径は、直径10μm以下である。(3) 粒子濃度は、図1に示される。プリンターA、Bの平均粒子濃度は、65 μg/min<sup>3</sup>であった。そして、それはふりんたーCの20 μg/min<sup>3</sup>、Dの38 μg/min<sup>3</sup>、Eの41 μg/min<sup>3</sup>、よりはるかに高かった。Eggertら(2)は、20機種のレーザープリンターからの浮遊粒子の発生を測定し、61 μg/min<sup>3</sup>になる平均発生量を求めている。しかしながら、プリンターA、Bの最大濃度は、NAAQSの規制値(75 μg/min<sup>3</sup>)より高かった。

## 汚染防止対策

事務機器にかかる汚染防止対策は、機器デザインと上述したトナーの材料の変革により講ずる事ができる。熱転写過程の技術変革は、更にいくつかの汚染防止対策を生み出す可能性を持っている。融合温度の低減(加圧力を変えることによる)は、より小さなVOCの発生に結びつくかもしれない。インクジェットプリンターからのVOCの発生は、トナーやトナー溶媒の揮発化やエアロゾル化によって生ずる。低揮発性溶媒を使用したトナーへの転換は、発生量削減に結びつく可能性を持っている。トナー転写能力の改善は、トナー粒子の大きさと正規の整備サイクルに重大な影響を与える。コロナ線に代わって、接触型携帯ローラーを使用するキャノンの最近の技術的変革は、電気的な問題とオゾンの生成を低減する効果を見せた。このような新しい機器改良の試みは、オゾン発生の低減化をもたらした。(Palmeri, 1994)

## 結論

VOCの発生に関して、レーザープリンターのA、BはインクジェットタイプのC、D、Eより大きかった。これは転写過程で生ずる高温とこの熱によりさらなるVOCの発生が助長される事によるものである。遅揮発性溶媒の使用やブラックカーボンを用いたトナーの改良により、VOCの発生が低減できる結果となった。また、トナーの粒子形を変えることは、熱転写の過程に影響をもたらすかもしれない。

オゾンはレーザープリンターの機種A、Bのみ発生が確認できた。オゾンは電子的画像転写の過程で発生され、コロナ線の写真伝達材料への荷電過程で放出される。いくつかのメーカーにより提供されている新しい直接接触型の荷電ローラーを適用した機器では、明らかに測定オゾン濃度が低下している。

浮遊粒子状物質の問題は、トナードラムと紙表面へのトナー伝達効率の低さに起因している。正規のメンテナンスチェックが、機器のトナー伝達能力を回復させ、また粒子状物質汚染の増加傾向に歯止めをかける意味で必要である。

発生抑制の評価は、1つの手段のみに集中すべきではない。つまり、発生源の抑制、換気、空気清浄、またこれらの総合的な実施が重要である。

問題にはせいした相互関係要素を特定することは、原材料の変革(レーザープリンターの場合は、トナーや写真伝達表面)に結びつき、又は機器の動作過程の改善を促す。そしてこれらにより、オフィス機器からの汚染発生の低減化が図られる事になる。

## 8. 謝辞

本研究を遂行するにあた

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）  
分担研究報告書

## 第二編

### オゾン脱臭方式による室内空気汚染物質の 除去特性に関する基礎的実験

分担研究者 吉野 博 東北大学大学院工学研究科

研究要旨：

室内空気浄化対策の一環として種々の空気清浄機が市販されており、その中にオゾン発生機構が組み込まれた空気清浄機がある。このタイプの空気清浄機は、オゾンの強い酸化力をを利用して、空気中の有害化学物質を除去しようとするものである。そこで、一般室内にみられる代表的な VOCs 成分に対するオゾンを発生する空気清浄機による除去性能を、小型のチェンバー実験により調査した。その結果、対象機器の運転によるオゾンの発生を確認したが、一部の物質を除いて明確な低減化は認められなかった。オゾン脱臭方式は除去対象物質を選択するものと考えられるため、使用用途を十分に検討する必要がある。

## 目 次

- |  |            |
|--|------------|
| <b>1. 序論</b>                               | <b>…51</b> |
| 1-1 研究の背景                                  | …51        |
| 1-2 既往の研究                                  | …51        |
| 1-3 研究の目的                                  | …52        |
| <b>2. オゾン脱臭方式による室内空気汚染物質の除去特性に関する基礎的実験</b> | <b>…52</b> |
| 2-1 実験概要                                   | …52        |
| 2-2 実験方法                                   | …52        |
| 2-2-1 実験システムの概要                            | …52        |
| 2-2-2 実験対象機器                               | …53        |
| 2-2-3 室内空気汚染物質の発生方法                        | …53        |
| 2-2-4 測定機器・分析機器                            | …53        |
| 2-2-5 実験手順                                 | …54        |
| 2-3 除去特性の評価方法                              | …54        |
| 2-4 実験結果                                   | …54        |
| 2-4-1 オゾン脱臭式空気清浄機の運転に伴うオゾン濃度の経時変化          | …54        |
| 2-4-2 オゾン脱臭式空気清浄機による VOCs ガスの除去特性          | …55        |
| 2-5 考察                                     | …55        |
| <b>3. まとめ</b>                              | <b>…56</b> |

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）  
分担研究報告書

**オゾン脱臭方式による室内空気汚染物質の除去特性に関する基礎的実験**

分担研究者 吉野 博 東北大学大学院工学研究科 都市・建築学専攻 教授

### 研究要旨

室内空气净化対策の一環として種々の空気清浄機が市販されており、その中にオゾン発生機構が組み込まれた空気清浄機がある。このタイプの空気清浄機は、オゾンの強い酸化力を利用して、空気中の有害化学物質を除去しようとするものである。そこで、一般室内にみられる代表的な VOCs 成分に対するオゾンを発生する空気清浄機による除去性能を、小型のチャンバー実験により調査した。その結果、対象機器の運転によるオゾンの発生を確認したが、一部の物質を除いて明確な低減化は認められなかった。オゾン脱臭方式は除去対象物質を選択するものと考えられるため、使用用途を十分に検討する必要がある。

## 1. 序論

### 1-1 研究の背景

オゾンは酸化力の強い化学物質で、高濃度のオゾンに曝露すると、ヒトの粘膜組織、肺細胞、および呼吸器機能に影響を及ぼす。そのため、WHOでは、1時間平均値としては、76～100ppbを、長期曝露（8時間平均値）に関しては50～60ppbのガイドラインを推奨している<sup>1)</sup>。我が国においては、公害対策基本法により大気汚染にかかる環境基準として1時間平均値で0.06ppmが、労働環境基準としては、日本産業衛生学会により100ppbがそれぞれ規定されている。一方、オゾンの強い酸化作用は、殺菌、脱臭、脱色などに利用できることから、オゾン水（液相オゾン）は上下水道の排水処理などの水処理分野、養魚・畜産および食品加工分野、医療分野等に幅広く用いられている。

また近年、建材や接着剤、室内に持ち込まれた日用品や生活用品（家具、開放型燃焼器具など）、および生理現象（排泄、呼気など）から室内に放出されるホルムアルデヒド、揮発性有機化合物（以下、VOCs）、アンモニアなどのガス状化学

物質による室内空気汚染が社会的に注目されており、それらの除去を目的とした空気清浄機などの設備機器が普及しつつある。その中に、オゾン発生機構が組み込まれた空気清浄機（以下、オゾン脱臭式空気清浄機）があるが、このタイプの空気清浄機は、オゾンの強い酸化力を用いて、空気中の有害化学物質や細菌などを分解・除去しようとするものである。しかしながら、現状では、オゾンの室内空気汚染に対する効果については科学的に十分に実証されているとはいはず、特に室内での使用に際して、ヒトの健康への安全性への問題と絡めて検討の必要がある。

### 1-2 既往の研究

現在、除去原理を異にする種々の空気清浄機が市販されており、これらの中には汚染化学物質（悪臭等）の除去を謳っている商品もあるが、標準的な性能確認試験方法は規定されていないため、その効果について十分な検討がなされていないものが多い。さらに、性能が表記されているものに対しても、その具体的な効果とその限界については不明である。

また、オゾン脱臭式空気清浄機に関する研究報告は非常に少ない。我が国では、野崎らがトルエンなど、一般の室内で高い頻度で検出される6種類のVOCsを対象に、オゾン脱臭式空気清浄機の効果についてチェンバー実験を行ったが、低減化は認められなかつたと報告している<sup>2)</sup>。海外では、R. J. Shaughnessyらがタバコ煙中にみられるVOCsに対するオゾンの効果について調査し、低濃度ではVOCsに対する効果がみられず、高濃度では不飽和結合を持つ化学物質の低下がみられたが、反応生成物として、より刺激性が強いアルデヒド類の上昇がみられたと報告している<sup>3)</sup>。また、アメリカ環境保護庁(USEPA)がメーカーからの情報とこれまで報告された化学文献をもとに評価したところ、健康基準値を超えないオゾン濃度では室内空気汚染物質をほとんど除去できない可能性があるとまとめている<sup>4)</sup>。いずれにしても、除去可能な化学物質の種類、オゾン濃度と反応量の関係、温度、湿度、気流などの室内環境条件がオゾン発生量・除去特性に与える影響といった様々な要因が未だ不明である。

### 1-3 研究の目的

本研究は、オゾン脱臭式空気清浄機における室内化学物質の濃度低減効果とその限界を実験的に明らかにすることを目的とする。本年度は小型チャンバーでの基礎的実験（一般的の室内で検出される36種類のVOCsを対象とした除去効果試験）を行い、空気汚染化学物質の種類と除去効果について検証する。

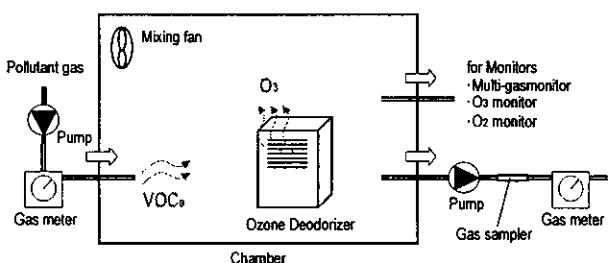


図1 実験システムの概要

## 2. オゾン脱臭方式による室内空気汚染物質の除去特性に関する基礎的実験

### 2-1 実験概要

オゾン脱臭方式は、オゾンによる汚染化学物質（悪臭物質）の酸化分解反応に基づくものである。オゾンと汚染化学物質（悪臭物質）を反応させ、反応生成物が無害（無臭）の物質であれば、汚染化学物質が除去されたということになる。また、オゾン脱臭装置には、①対象空間にオゾンを吹き出して汚染発生源や空気中の汚染化学物質と反応させる方法、②対象空間の空気を装置内に導入し、装置内で反応させ、無害化した空気を戻す方法の2通りがあるが、一般室内用として市販されているものは前者が多い。本研究では①のタイプのオゾン脱臭式空気清浄機（オゾン発生機）について、その有効性を検討するため、小型チャンバー内において各種のVOCsの除去（分解）特性に関する実験を行った。

### 2-2 実験方法

#### 2-2-1 実験システムの概要

実験システムの概要を図1に示す。実験チャンバーは、ガラス及びステンレス製で気積約0.53m<sup>3</sup>(1.1m×0.8m×0.6m)を有す（写真1参照）。チャンバーには、試料ガス採取用のサンプリング孔と汚染ガス注入用のドージング孔が設けられている。また、チャンバー内部に空気攪拌用の小型ファンを設置し、実験中は常時運転した。

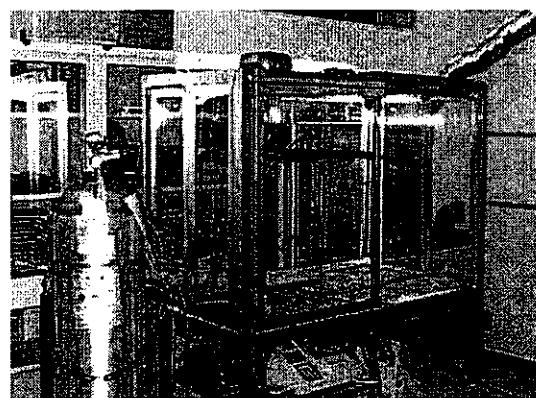


写真1 実験チャンバー外観

## 2-2-2 実験対象機器

本実験では、一般室内用として市販されているオゾン脱臭式空気清浄機2機種を対象とした。対象機器の仕様を表1に、外観を写真2に示す。

## 2-2-3 室内空気汚染物質の発生方法

実験は濃度減衰法にて行った。汚染ガスの発生は、ポリエチレンテレフタレート製サンプリングバッグを用い、濃度既知の VOCs 混合ガス 5L を吸引ポンプによりチェンバー内に注入した。実験に使用した VOCs 混合ガスの詳細を表2に示す。なお、VOCs の各成分はそれぞれ約 100 ppm となっている。

表 1 実験対象機器の仕様（カタログ記載値）

機種	空気清浄方式	対象空間	オゾン濃度 (ppm)	オゾン発生量 (mg/h)	風量 (m³/min)	有効面積 (m²)
OD1	オゾン脱臭	一般室内	記載なし	最大30	0.3	60
OD2	オゾン脱臭	一般室内	50以下	記載なし	記載なし	80以下

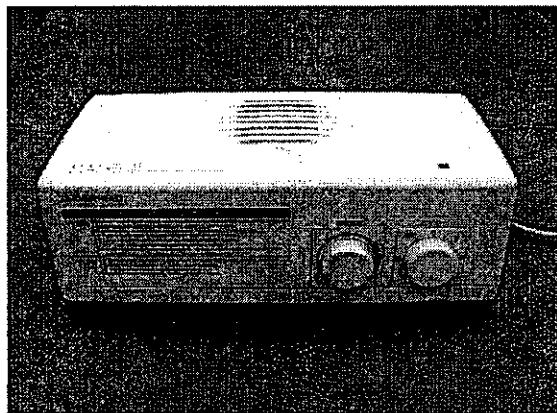


写真 2 実験対象機器の外観（機種：OD1）

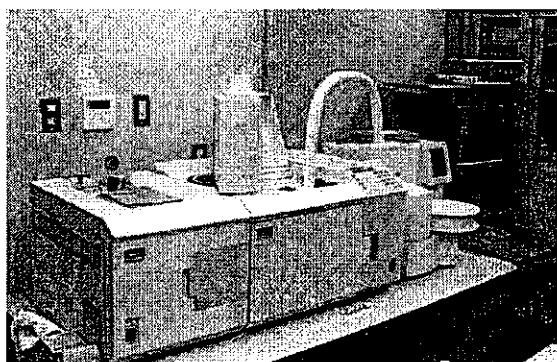


写真 3 加熱導入装置及び GC/MS

## 2-2-4 測定機器・分析機器

本実験における測定項目と使用した測定機器・分析機器を以下に示す。なお、VOCs の分析は加熱脱着 GC/MS にて行った。VOCs は、ATD サンプラー（スペルコ社製）を捕集管とし、吸引ポンプで 0.2 (L/min) の流量にて 2 分間採取して、試料空気とした。捕集された VOC は、加熱導入装置にて GC/MS に導入し定性定量分析を行った。

- (1) 温度及び湿度：温度湿度センサ付き小型データロガー (T&R 社製、TR32)
- (2) オゾン濃度：オゾン濃度計（ダイレック社製、Model 11200）
- (3) 酸素濃度：酸素濃度計 (CHINO 社製)
- (4) 揮発性有機化合物 (VOC)：マルチガスモニタ (B&K 社製、Model 1302)、及び GC-MS (Perkin Elmer 社製、Turbo mass gold)

表 2 汚染発生用 VOCs ガスの成分表

成分名	化学式	濃度 (ppm)
ジクロロメタン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96
アセトン	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	96
クロロホルム	CHCl <sub>3</sub>	96
n-ヘキサン	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	97
エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	97
1,1,1,-トリクロロエタン	1,1,1-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	97
テトラクロロメタン	CCl <sub>4</sub>	96
酢酸エチル	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96
メチルエチルケトン	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97
2,4-ジメチルベンタン	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	98
ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	98
1,2-ジクロロエタン	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	98
トリクロロエチレン	C <sub>2</sub> HC <sub>3</sub>	97
1,2-ジクロロプロパン	1,2-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	97
n-ヘブタン	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99
i-ブタノール	2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	98
トルエン	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	97
メチルイソブチルケトン	CH <sub>3</sub> CO(I-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	96
n-ブタノール	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	98
クロロジプロモメタン	CHClBr <sub>2</sub>	96
テトラクロロエチレン	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> 4	97
酢酸ブチル	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	97
n-オクタン	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	98
エチルベンゼン	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98
p-キシレン	p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98
m-キシレン	m-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98
o-キシレン	o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98
スチレン	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100
n-ノナン	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	97
α-ピネン	α-C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	98
1,3,5-トリメチルベンゼン	1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	98
1,2,4-トリメチルベンゼン	1,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	98
p-ジクロロベンゼン	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	91
n-デカン	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	98
1,2,3-トリメチルベンゼン	1,2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	98
リモネン	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	98

## 2-2-5 実験手順

本実験における一連の手順を以下に示す。

- ① チェンバー内を十分に換気した後、チェンバー内にオゾン脱臭式空気清浄機を設置する。
- ② ガスボンベよりサンプラー袋にVOCs混合ガスを移し、汚染ガス注入の準備行う。
- ③ バックグラウンド濃度として汚染ガス注入前のチェンバー内の空気を捕集管へ採取する。
- ④ 吸引ポンプと積算流量計を用い、汚染ガスをサンプラー袋からチャンバー内に注入する。また、室内をミキシングファンで拡散しつつ、チェンバー内の温度・湿度、オゾン等の各汚染物質濃度の測定を行う。
- ⑤ 30分間自然減衰の様子を測定した後、オゾン脱臭式空気清浄機を運転し、室内濃度の推移を測定する。汚染ガス注入後は自然減衰時の5分、25分、オゾン脱臭式空気清浄機運転時の35分、45分、60分、90分の各経過時刻において、チェンバー内の空気を捕集管へ採取する。
- 以上の行程を各機種について行う。

## 2-3 除去特性の評価方法

オゾン脱臭式空気清浄機の除去特性の評価に、野崎らが提案している相当換気回数の概念<sup>5)</sup>を用いる。これは、空气净化設備の浄化力を換気量に相当させたものであり、実験により一義的に得られる機器の浄化指標である。相当換気回数N(1/h)は、実験チェンバー内で機器を用いないとき(自然減衰時)の換気回数(N<sub>1</sub>(1/h))と機器運転時の換気回数(N<sub>2</sub>(1/h))から、次式(式1)により表される。

$$N = N_2 - N_1 \quad (\text{式 } 1)$$

換気回数N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>は、トレーサーガス濃度減衰法を用いて、次式(式2)より求める。相当換気回数Nの大小により各種汚染物質の除去性能が明らかなものとなる。

$$n = 2.303 \times \frac{1}{t} \times \log \left\{ \frac{C_1 - C_0}{(C_2 - C_0)} \right\} \quad (\text{式 } 2)$$

ここで、n: 換気回数 (1/h)

t: 減衰を測定した時間 (h)

C<sub>1</sub>: 測定を開始時のトレーサーガス濃度 (ppm)

C<sub>2</sub>: t時間後のトレーサーガス濃度 (ppm)

C<sub>0</sub>: 外気中のトレーサーガス濃度 (ppm) とする。

## 2-4 実験結果

### 2-4-1 オゾン脱臭式空気清浄機の運転に伴うオゾン濃度の経時変化

まず、汚染ガスの発生がない場合のオゾン脱臭式空気清浄機の運転に伴うオゾン濃度と酸素濃度、ならびにマルチガスマニタによるTVOC値の指示値の経時変化を図3、図4に示す。機器の使用に伴いオゾン濃度の明らかな上昇が認められるが、酸素濃度、TVOC値には変動がみられない。なお、機種によりオゾン濃度に大きな差があり、チェンバーの気積が0.53m<sup>3</sup>と小さいため、2時間の運転で機種OD1は約20ppm、機種OD4は約0.55ppmまで上昇した。ただし、いずれの機種も実験期間に定常状態には達しなかった。

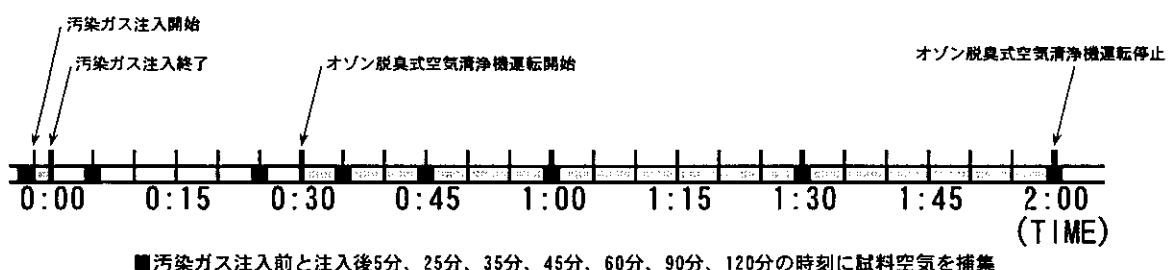


図2 実験手順

## 2-4-2 オゾン脱臭式空気清浄機によるVOCsガスの除去特性

### (1) TVOC値の経時変化

本実験で対象とした2機種のオゾン脱臭式空気清浄機の運転に伴うオゾン濃度と酸素濃度、ならびにマルチガスモニタによるTVOC濃度の指示値の経時変化を図5、図6に示す。TVOC値でみると、汚染ガスを導入してから30分間における自然減衰の値とオゾンを発生させてからの減衰値には大きな差はみられなかった。なお、酸素濃度はほぼ一定で推移した。

### (2) VOCsの種類と除去特性

固相吸着-加熱脱着法より分析検出した24成分について、相当換気回数で求めたVOCs除去特性を表3に示す。自然換気回数N1と機器運転時の換気回数N2を比較するとほとんどの成分で機器運転時のN2の値が幾分大きいため、相当換気回数Nは正の値をとるケースが多かったが、いずれも小さく高い効果とは言い難い結果となった。チェンバー内のオゾンがより高濃度となった機種OD1では、メチルイソブチルケトン、n-ブタノール、2,4-ジメチルペンタンといった物質で相当換気回数が2(1/h)を上回り、これらは比較的除去(分解)されやすい物質であるとわかった。

## 2-5 考察

本実験で対象としたVOCs群では、オゾン発生に伴う低減化が確認された物質は少なく、その結果、化学物質の総量であるTVOC値では明確な効果を認めなかっただ。ただし、一部のメチルイソブチルケトン、n-ブタノールといった悪臭物質では、除去効果が確認され、オゾン脱臭方式は除去対象物質を選択するものと考えられる。オゾンは一般に、-SH、=S、-NH<sub>2</sub>、=NH、-OH、-CHO基を有する化合物との反応性が大きいとされるため、今後はこれらの官能基を含む化学物質での除去特性もあわせて検討していく必要がある。

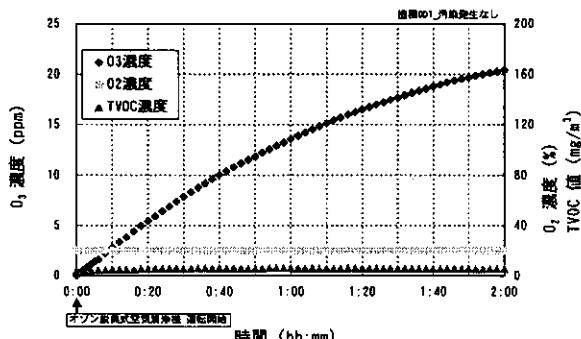


図3 オゾン脱臭式空気清浄機（機種OD1）からのオゾン発生量

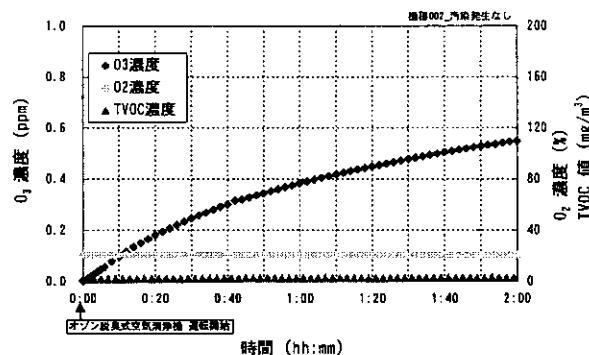


図4 オゾン脱臭式空気清浄機（機種OD2）からのオゾン発生量

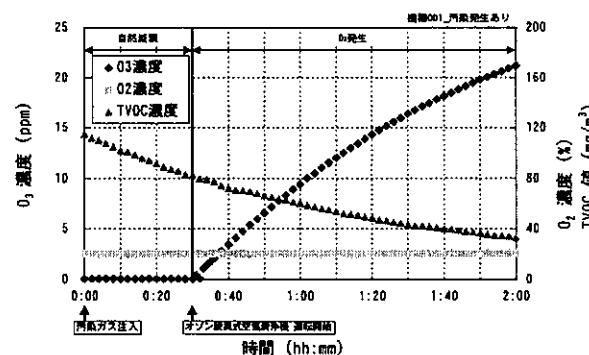


図5 オゾン脱臭式空気清浄機（機種OD1）のVOC除去特性

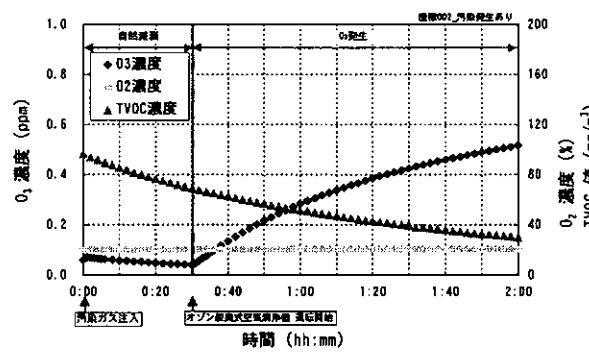


図6 オゾン脱臭式空気清浄機（機種OD2）のVOC除去特性

表3 オゾン脱臭式空気清浄機の各 VOCs の除去特性

物質名	OD1			OD2		
	N <sub>1</sub> 1/h	N <sub>2</sub> 1/h	N 1/h	N <sub>1</sub> 1/h	N <sub>2</sub> 1/h	N 1/h
アセトン	1.32	1.33	0.01	1.55	2.97	1.41
n-ヘキサン	1.14	1.85	0.71	1.36	2.01	0.65
ベンゼン	1.19	1.56	0.37	2.12	5.86	3.74
トリクロロエチレン	0.74	1.14	0.40	1.23	2.77	1.55
n-ヘプタン	1.12	1.72	0.60	1.54	2.29	0.75
メチルイソブチルケトン	0.95	6.17	5.22	1.21	1.52	0.32
トルエン	1.06	1.68	0.62	2.67	算出不可	—
n-オクタン	0.87	1.45	0.58	1.40	2.36	0.96
エチルベンゼン	0.27	0.99	0.72	1.32	算出不可	—
m,p-キシレン	0.27	0.99	0.72	1.32	算出不可	—
α-ピネン	0.23	算出不可	—	0.69	2.64	1.96
メチルエチルケトン	0.75	1.65	0.90	0.92	1.96	1.04
酢酸エチル	0.76	1.53	0.77	0.73	1.25	0.52
n-ブタノール	0.85	3.77	2.92	1.69	2.83	1.14
酢酸ブチル	0.85	1.43	0.58	1.26	2.03	0.76
テトラクロロメタン	1.00	1.23	0.23	1.04	1.77	0.73
クロロホルム	1.00	1.35	0.35	1.13	1.45	0.32
クロロジプロモメタン	0.96	2.64	1.68	1.56	1.70	0.14
ジクロロメタン	1.12	1.23	0.11	1.09	1.19	0.10
テトラクロロエチレン	1.00	0.86	—	1.11	2.96	1.84
1,1,1-トリクロロエタン	0.97	1.36	0.39	0.81	1.74	0.93
1,2-ジクロロエタン	0.77	1.14	0.36	0.61	0.84	0.23
1,2-ジクロロブロパン	0.98	1.77	0.79	1.52	2.17	0.66
2,4-ジメチルベンタン	0.88	4.48	3.60	1.19	1.29	0.10

### 3.まとめ

本研究ではオゾン脱臭式空気清浄機について、その有効性を検討するため、小型チェンバー内において VOCs ガスを発生させ、その除去特性に関する基礎的実験を行った。その結果、対象機器の運転によるオゾンの発生を確認したが、一部の物質を除いて明確な低減化は認められなかった。なお、今後の検討課題として、①臭気物質の種類と反応性、②健康基準値以下の低いオゾン濃度での除去効果、③周囲環境条件（特に湿度）が及ぼす影響、④副生成物の確認等が挙げられる。

### 参考文献

- 1) World Health Organization (WHO) , Geneva : Air quality guidelines, December 10, 1999
- 2) 野崎淳夫, 飯倉一雄ら : 事務機器、脱臭機からのオゾン発生に関する研究 (1), 日本建築学会学術講演梗概集 D-2, pp997-998, 2001年9月
- 3) R. J. Shaughnessy et al. : INDOOR CHEMISTRY: OZONE & TOBACCO SMOKE, HEALTHY BUILDINGS 2000, August, 2000
- 4) United States Environmental Protection Agency (USEPA) : OZONE GENERATORS THAT ARE SOLD AS AIR CLEANERS : An Assessment of Effectiveness and Health Consequences", April 4, 2001
- 5) 野崎淳夫, 飯倉一雄ら : 家庭用空気清浄機によるホルムアルデヒドの除去特性に関する研究, 日本建築学会学術講演梗概集 D-2, pp881-882, 2001年9月