

図-2.99 decanalの経時変化

TVOC濃度は機器運転後も明確な変化は確認できないものの、若干ではあるが濃度減衰が確認された。各成分毎の濃度変化を見ると、機器運転期間に濃度上昇が確認された物質もあるが、ほとんどの物質で機器運転後30分後から若干の濃度減少が確認でき、機器運転開始前と比較すると濃度減少が確認できる。しかし、明確な減少は確認できないため、フィルターを持たないオゾン脱臭機を用いたVOC除去には、大きな効果は期待できないのではないかと考えられる。

また、成分によっては一箇所のタイミングだけに発生しているものがあるが、これは実験チェンバーや機器に吸着していた成分が脱着したために、一箇所のタイミングでだけ確認されたものと思われる。

(2) オゾンのアルデヒド類に対する低減効果

機器Sのアルデヒド類の実験結果を以下の図2.100～2.102に示す

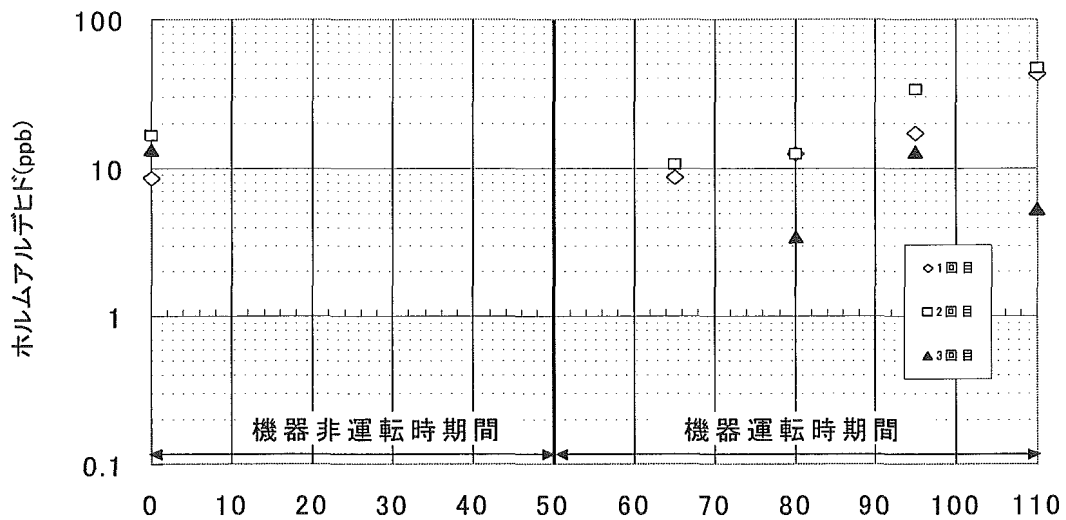


図-2.100 ホルムアルデヒドの経時変化

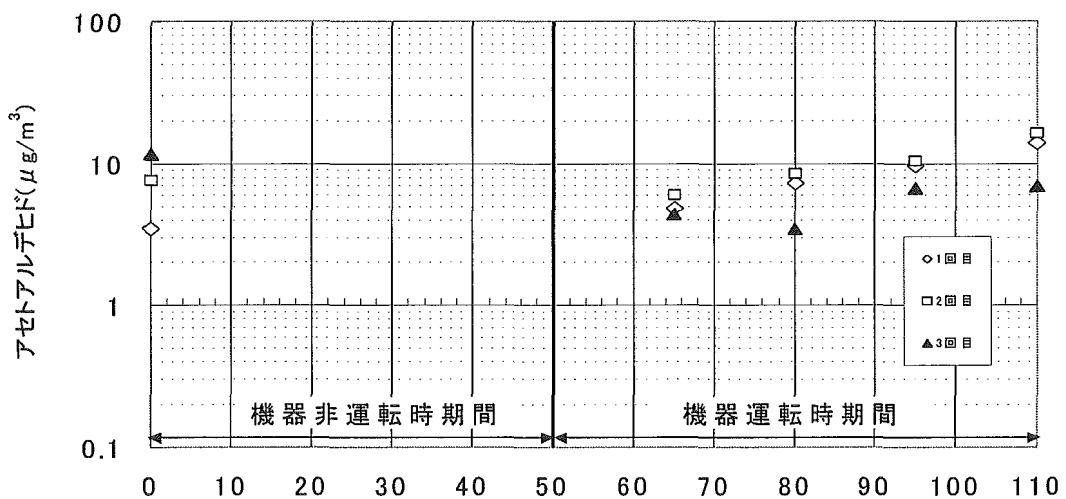


図-2.101 アセトアルデヒドの経時変化

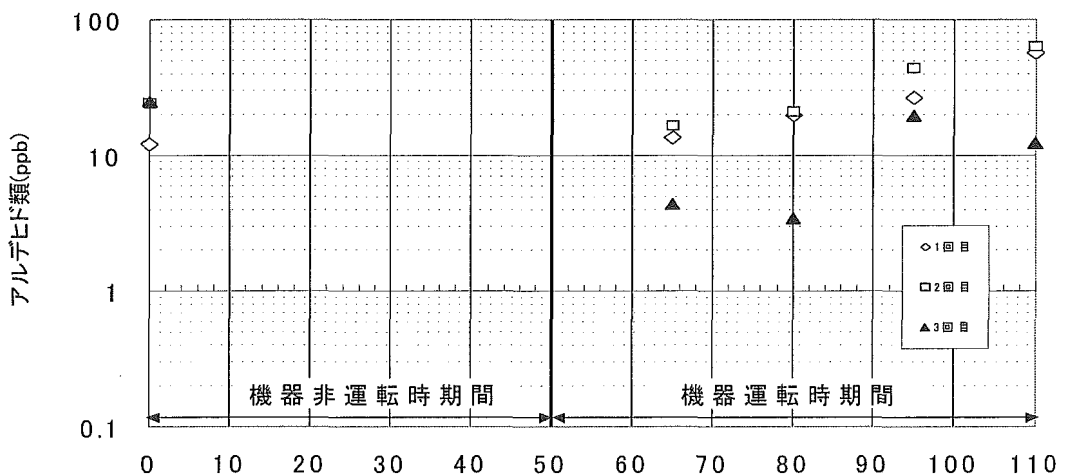


図-2.102 アルデヒド類(ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド)の経時変化

ホルムアルデヒドは、機器非運転期間中に若干の減衰が確認できる。その後、機器運転期間では明確な濃度上昇が確認できた。

アセトアルデヒドもホルムアルデヒドと同様の傾向を示しており、機器非運転期間で減少し、機器運転期間で明確な濃度上昇が確認できた。

これは、オゾンとVOCが反応し、二次生成物としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類が生成されたためではないかと考えられる。機器Mでは、濃度上昇後、濃度減衰が確認されたが、機器Sはフィルター等の主に吸着するものがないため、濃度減衰せず運転期間終了まで、オゾン濃度が上昇したと考えられる。

2.4.3 オゾンとVOCの反応による二次生成物の検証

今回の実験では、オゾン濃度計を低濃度レベルに設定し測定した。低濃度レベルは0.000ppm～の測定が可能である。今回の測定では、対象機器Mに関してはオゾン濃度の上昇が全く見られず、全ての測定タイミングで0.000ppmであった。しかし、これはオゾンの発生がなかったわけではなく、機器M内のオゾンセンサーにより排出オゾン濃度が0.05ppm以下になるように設定されているため、オゾン発生量が多くないこと及び発生したオゾンがVOCと反応し別の物質に変化したために濃度の上昇が見られなかったと考えられる。

機器Sでは、オゾン発生量が大きいため運転直後からオゾン濃度の上昇が明確に確認できた。機器運転60分間で毎回1ppmを越えるオゾン濃度になった。

二次生成物の検証としては、機器Mは機器運転後から濃度上昇及び濃度減衰の繰り返しが見られるが、アセトアルデヒドに関しては明確に濃度上昇しているものもある。アルデヒド類の経時変化を見ても、機器運転15分後から濃度上昇が見られる。TVOC濃度の経時変化と見比べると、TVOC濃度が時間の経過と共に濃度が減衰していくのに対し、アルデヒド濃度は時間の経過と共に濃度の上昇が見られTVOC濃度とは反比例の関係にある。

機器Sでは、機器Mと比べホルムアルデヒド、アセトアルデヒド共に濃度上昇が大きいが、これはオゾン濃度が高くなったために、反応効率が良かった為ではないかと考えられる。

すなわち、オゾンとVOCが反応したことでTVOC濃度が減少し、アルデヒド類の発生が確認されたとと言える。

2.5 まとめ

2.5.1 既往の研究との比較

国内におけるオゾン触媒式空気清浄機を対象とした実験結果と本研究の実験結果を比較する。

野崎らは、2001 年にオゾン脱臭式空気清浄機の VOC ガス除去特性に関する研究を行っている。その結果、TVOC 値の明確な低減効果が認められなかった事を報告している。

また、アルデヒド類に関してはホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのうち、ホルムアルデヒドのみを対象としていることや測定機器がマルチガスモニターのみを使用しており、本研究との厳密な比較はできないが、ホルムアルデヒドの発生が確認されたことを報告している。^{1)・6)} 海外においても R. J. Shaughnessey らがアルデヒド類の発生を確認したと報告している。

本研究で得られた結果は、機器 M においては各成分毎では濃度上昇している成分、濃度減衰が確認できる成分と二通りに分かれるが、TVOC 値としては機器運転後 30 分間は明確に減衰しており、機器運転後 15 分で平均して約 5000 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の濃度減衰が見られた。その後、勾配が緩やかになり明確な変化は見られない。この結果からオゾン触媒式空気清浄機の低減効果が示された。

アルデヒド類は、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの両方を測定対象物質としており、DNPH カートリッジで捕集し、HPLC で分析を行ったので詳細なデータが求められた。結果としては、ほぼ毎回の実験で機器運転後にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度の上昇が確認できた。この事から、既往の研究での報告と同様の傾向が確認された。

2.5.2 本研究の成果と今後の課題

本研究で、オゾン利用における VOC 除去特性と二次生成物としてアルデヒド類の発生に関する基礎的データが得られた。

VOC 除去特性については、機器非運転時と機器運転時の TVOC 濃度の減衰勾配の比較から VOC 除去にオゾン触媒式空気清浄機の有効性が確認された。

二次生成物についても、機器運転後に濃度上昇が確認されており、アルデヒド類の発生が認められた。今後は二次生成物について、より詳細な検討が必要である。今回の対象機器 M は、フィルターを有しておりアルデヒド類がフィルターに吸着してしまい、実際の発生量が把握できていない可能性も考えられる。

今後の課題として、以下の 2 点が挙げられる。

- ① TVOC 値が上昇したものと減少したものを分類し、その共通点を検討する。
- ② 機器運転後 30 分までとその後の反応係数を求める。

2.6 引用文献

- 1) 野崎淳夫:平成13年度厚生科学研究費補助金 生活安全総合研究事業 研究成果報告書「脱臭機, 空気清浄機, コピー機からのオゾン発生機構に関する研究」, pp. 51 ~ 56, 2002年3月
- 2) 堀雅宏、入江建久、野崎淳夫他:オゾン利用空気浄化システム検討専門委員会報告書, 4, 5, 6-1, 6-2, 7-1, 7-2, 9, 10-1, 11, 12, 13-1, 14, 2002年10月
- 3) 杉光英俊:オゾンの基礎と応用, 株式会社光琳, pp. 138 ~ 139, 173 ~ 180, 205 ~ 206, 213 ~ 215, 222 ~ 227, 231 ~ 236, 1996年2月
- 4) <http://www.hesc.co.jp/ozone/ozone5.htm>
- 5) R. J. Shaughnessy, C. J. Weschler, T. McDaniels, INDOOR CHEMISTRY, OZONE&TOBACCO SMOKE, August, 2000
- 6) 野崎淳夫、工藤彰訓、山川拓:「事務機器からのオゾン発生と室内濃度予測」、「オゾンによる室内化学物質の除去に関する研究」第9回大気環境学会北海道東北支部総会講演集, pp64 ~ 67 2002年11月
- 7) (社) 臭気対策研究会 [最新] においの用語と解説 [改訂版] 1998年

2.7 謝辞

本研究を遂行するにあたり、協力を頂いた橋本康弘君（東北文化学園大学）及び関係各位に深謝致します。

第3編 事務機器からの化学物質の発生に関する研究

野崎淳夫（東北文化学園大学）

1. 研究の背景と目的

コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタからの、オゾンの発生が明らかにされている。¹⁾ また、住宅、医療、社会福祉施設内では、オゾンを利用して消臭、殺菌装置が使用されている。このうち、高電圧、紫外線を利用したものは、有害なオゾンガスを発生する。オゾンによる人体への影響が明らかにされており、オゾンの人体曝露により、呼吸器系の機能低下、めまい、頭痛、倦怠感等の諸症状の発生が報告されている。

そこで、本研究では、オゾンのみならずVOCの機器発生量に関する理論的検討を行い、コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタ等からの当該物質発生特性及び発生量を明らかにするものである。これにより適確な化学物質の室内濃度予測が可能となり、室内化学物質汚染防止対策が講ぜられることになる。

2. 実験概要

2-1 実験方法

実験チェンバー内に事務機器（コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタ）を設置し、機器使用に伴うチェンバー内のオゾンとVOCについての測定を行うものである。（印刷条件として、文字：「あ」、文字サイズ：「8pt」、用紙サイズ：「A4」、フォント：「明朝体」、合計文字数：「4896字」。）

2-2 実験装置

図-1に示す実験システムを作製した。実験チェンバーは、機械換気装置により任意の換気量が得られ、4.977m³（1.8m×1.6m×1.7m）の気積を有するものである。

チェンバーには試料ガスを採取するためのサンプリング孔が設けられている。尚、チェンバー内に一様拡散ファンを設置し、汚染物質濃度が均一になるようにする。

2-3 測定機器・分析機器

①オゾン

- ・紫外線吸収式オゾン濃度計（ダイレック社製、Model：1200型）
- ・除湿装置（ダイレック社製、Model：A-718EC-95P型）

②VOC

- ・光音響法測定器（マルチガスモニタ、B&K社製 Model：1302型）
- ・GC/MS（ガスクロマトグラフ、Perkin Elmer社製、Model：Turbo Mass Gold）
- ・VOC捕集管、ATDチューブ（Spelco社製、ATD用）
- ・定流量ポンプ（GLサイエンス社製、Model：1312型）
- ・積算流量計（シナガワ社製、Model：SP-206AC型）

2-4 実験対象機器

汎用の印刷系事務機器を実験対象とした。実験対象機器仕様は、表-1に示される。

2-5 実験手順

実験手順を以下のように提案する。

①実験チェンバー内を十分に換気・清浄した後、表-2に示

される環境条件が制御されたチェンバー内に事務機器を設置する。

②事務機器を運転させ、室内空気を一様拡散ファンで拡散しつつ、チェンバー内の化学物質濃度のモニタリングを行う。

③事務機器運転開始から対象汚染物質が定常濃度に達するまで、マルチガスモニタで確認しつつ、30分毎にチェンバー内の空気を捕集し分析する。

2-6 VOCの捕集・分析方法

VOCの捕集は、ATDチューブを用いて行い、捕集流量は50（ml/min）で採取時間は15（min）とし、これを分析試料とした。ATDチューブに捕集されたVOCは、加熱導入装置を用いてGC/MSに導入し、表-3に示される分析条件にて定性・定量分析を行った。

表-1 実験対象機器の仕様

記号	機器	印刷	形式	感光体種類	複写方式	現像方式	定着方式	ウォームアップタイム	電源
PC-1	コピー機	白黒	床上型	OPC有機感光体	間接静電複写方式	乾式現象	ヒートローラー	130秒以下（20℃）	DC24V±5%
PC-2	コピー機	白黒	床上型	OPC有機感光体	レーザービームグラビア方式	乾式二成分現像	ヒートローラー	標準：35秒（20℃）	100V-15A（50/60Hz）
LP-1	レーザープリンタ	白黒	デスクトップ型	感光なし	電子写真方式	乾式	オンデマンド	標準：19秒以下（20℃、記憶RAM未装着時）	100V（50/60Hz）
LP-2	レーザープリンタ	白黒	デスクトップ型	感光なし	電子写真方式	乾式	オンデマンド	標準：19秒以下（21℃、記憶RAM未装着時）	100V（50/60Hz）
LJP-1		カラー							

表-2 測定時のチェンバー内環境条件

気積	4.977 m ³
気流	0.3 ~ 0.4 (m / s)
換気回数	0.2 (1 / h)
温度	28 ± 1 (°C)
湿度	50 ± 1 (%)

表-3 GC/MSの分析条件

加熱導入装置	Perkin Elmer社製、Model：Turbo Matrix ATD
GC/MS	Perkin Elmer社製、Model：Turbo Mass Gold
加熱前バース時間	1 [min]
チューブ加熱温度	加熱温度：300 [°C]、加熱時間：10 [min]
加熱バルブ時間	温度：230 [°C]
トランスファー	温度：290 [°C]
トラップ	捕集温度：10 [°C]、加熱温度：350 [°C]、加熱保持時間：30 [min]
キャリアガス流量	1 [lps]
脱着流量	30 [ml/min]
スプリット流量	Inlet：15 [ml/min]、Outlet：10 [ml/min]
カラム	SPB-1、内径：0.25 [mm]、膜厚：1 [μm]、長さ：60 [m]
カラム昇温	50 ~ 300 [°C]
インターフェイス温度	270 [°C]
スキャンモード	scan：40 ~ 250

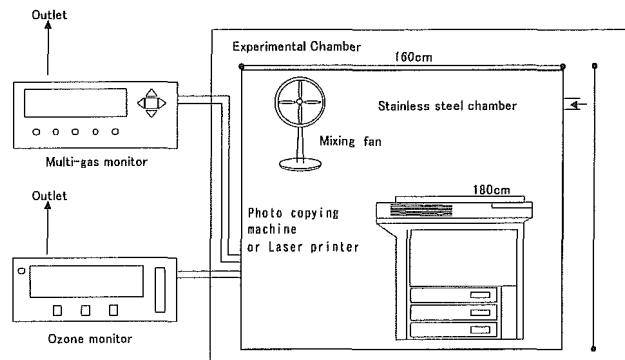


図-1 実験チェンバー

2-7 VOC 発生量と室内濃度予測¹⁾

コピー機、レーザープリンタ1枚印刷時におけるVOC発生量の算出には、以下の理論式を用いて行った。

図-2に示す様に、ある短時間(Δt)におけるチャンパー内の濃度変位(ΔC)を測定する事により、発生源発生量 M を(5)式を求める事が出来る。

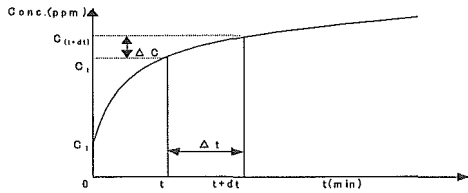


図-2 事務機器を有する室内のVOC濃度上昇パターン

室内濃度構成を検討した。ある限られた短時間における室内VOCのマスバランスは、次式(1)で表される。

$$dt(M + QC_0 - QC - \alpha SC - Q_c C + M') = R\Delta C \quad (1)$$

ここで、

C_0 : 外気VOC濃度(ppm)、 Q : 室換気回数(1/h)、 M : 機器VOC発生量(ml/h)、 M' : 再放出量(ml/h)、 R : 室の気積(m^3)、 t : 時間(h)、 a : 吸着速度(m/h)、 Q_c : 発生源機器VOC除去率(m^3/h)、 C : 室VOC濃度(ppm)、 S : 室内における全吸着面積(m^2)とする。

$M' = 0$ とし、 $t=0$ 時の室内濃度を C_1 として、(1)式を解くと、次の室内オゾン濃度予測式(2)が得られる。

$$C = C_1 e^{-\frac{Q+aS+Q_c}{R}t} + \frac{M+QC_0}{(Q+aS+Q_c)} \left(1 - e^{-\frac{Q+aS+Q_c}{R}t}\right) \quad (2)$$

ここで、 $m = \left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_c}{R}\right)$ とすると、

$$C = C_1 e^{-mt} + \frac{M+QC_0}{mR} (1 - e^{-mt}) \quad (3)$$

また、 Δt 後の室内濃度は次式(4)で表される。

$$\Delta C + C = C_1 e^{-m(t+\Delta t)} + \frac{M+QC_0}{mR} (1 - e^{-m(t+\Delta t)}) \quad (4)$$

(2)式と(4)式から次式(5)が得られ、機器発生量 M が求められる。

$$M = \frac{\Delta C m R}{e^{-m\Delta t} (1 - e^{-m\Delta t})} + m R C_1 - Q C_0 \quad (5)$$

3. 実験結果

事務機器における室内化学物質濃度上昇特性を図-3～7に示す。

1) インクジェットプリンタ

図-3からVOC濃度が定常状態に達するまで、5時間程度の機器運転時間を要した。この時、印刷枚数は116枚である。

既報¹⁾によるとインクジェットプリンタからはオゾン発生が認められなかったことが指摘されている。本実験ではこの報告と同様に、オゾン発生は認められなかったがVOCの濃度上昇は確認できた。

2) レーザプリンタ

図-4.5から、VOCが定常濃度に達することが確認できた

が、オゾンは定常濃度に達することができなかった。図-8～10からも確認できる。オゾン濃度が著しく低下したのは、コピー用紙の補給が原因である。

3) コピー機

コピー機では、換気回数を0.5(1/h)に設定したことでVOC・オゾンが定常濃度に達した時間は早かった。

ホルムアルデヒドは、図-3～7から、濃度変化は確認できなかった。

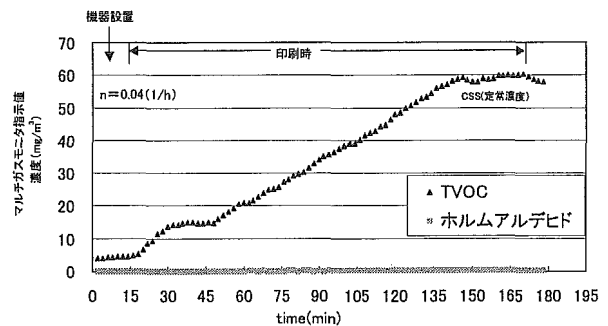


図-3 インクジェットプリンタの運転に伴うホルムアルデヒドとTVOCの経時変化(1JP-1)

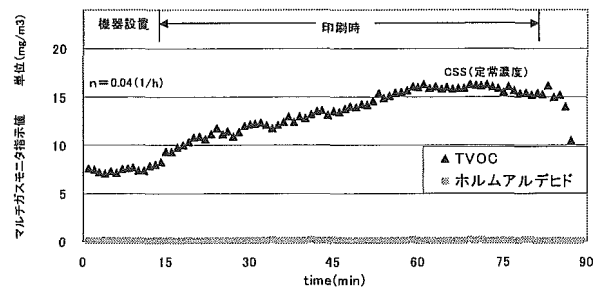


図-4 レーザプリンタの運転に伴うTVOCとホルムアルデヒドの経時変化(LP-2)

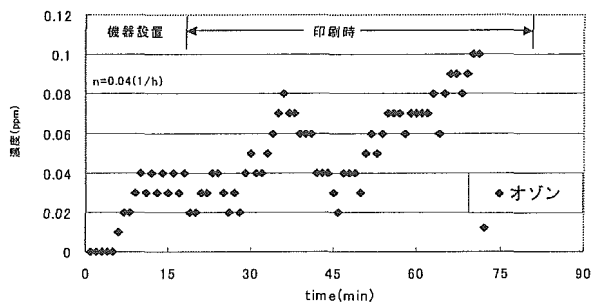


図-5 レーザプリンタの運転に伴うオゾンの経時変化(LP-2)

図-8～10は精密測定法（GC/MS）によるVOC濃度の測定結果を示したものである。

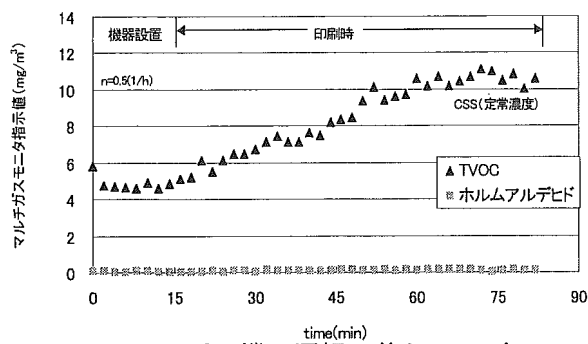


図-6 コピー機の運転に伴うTVOCとホルムアルデヒドの経時変化 (PC-1)

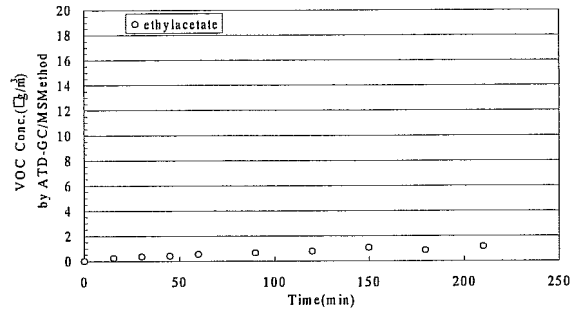


図-10 レーザプリンタの運転に伴う酢酸エチルの経時変化 (LP-2)

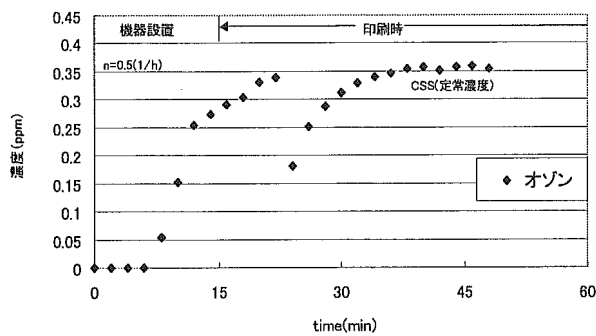


図-7 コピー機の運転に伴うオゾンの経時変化 (PC-1)

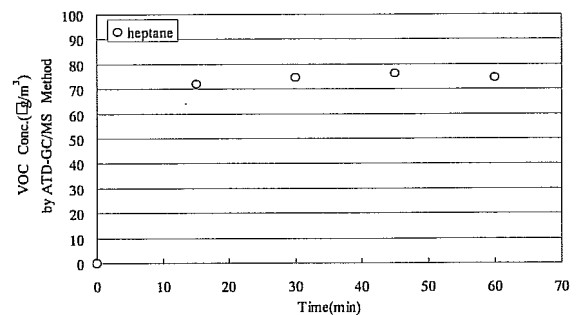


図-11 コピー機の運転に伴うヘプタンの経時変化 (PC-1)

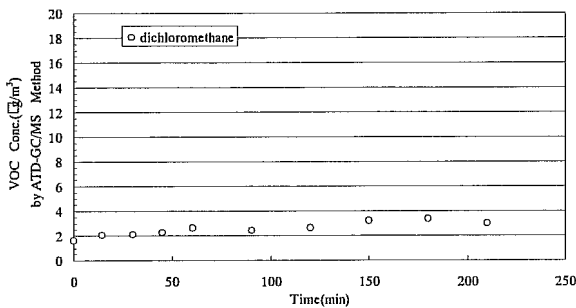


図-8 レーザプリンタの運転に伴うジクロロメタンの経時変化 (LP-2)

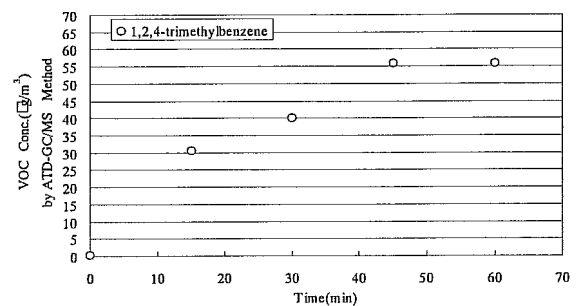


図-12 コピー機の運転に伴う1,2,4-トリメチルベンゼンの経時変化 (PC-1)

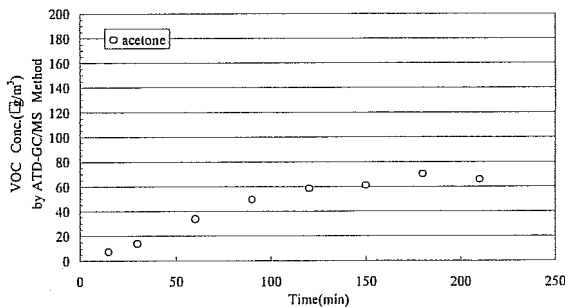


図-9 レーザプリンタの運転に伴うアセトンの経時変化 (LP-2)

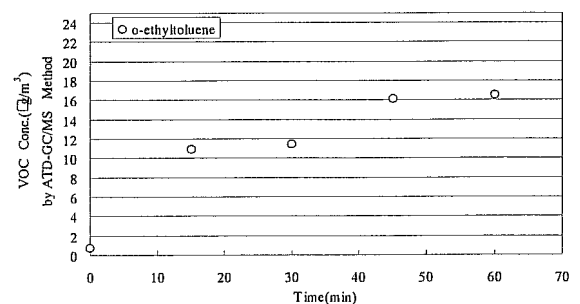


図-13 コピー機の運転に伴うo-エチルトルエンの経時変化 (PC-1)

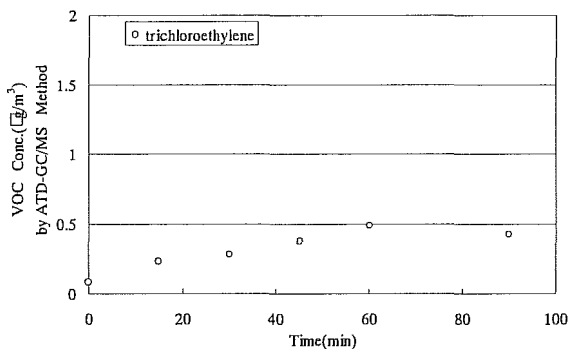


図-14 インクジェットプリンタの運転に伴うトリクロロエチレンの経時変化 (IJP-1)

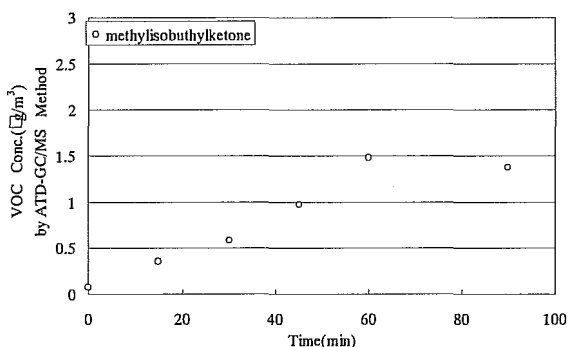


図-15 インクジェットプリンタの運転に伴うメチルイソブチルケトンの経時変化 (IJP-1)

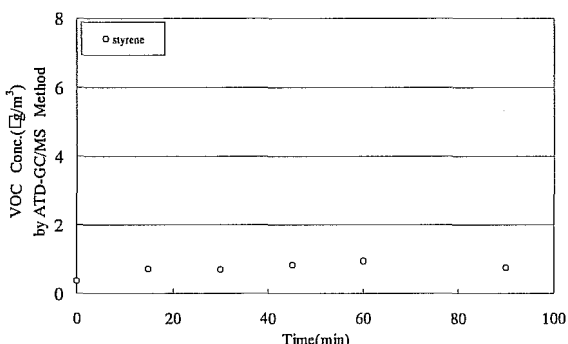


図-16 インクジェットプリンタの運転に伴うスチレンの経時変化 (IJP-1)

表-4 機器使用に伴うVOCの発生量

IJP-1	
n(1/h)	0.04
V(m ³)	4.98
C _{SS} (µg/m ³)	1556
C ₀ (µg/m ³)	185
M(µg/h)	274
M(µg/h・1枚)	0.277

表-5 機器使用に伴うVOCの発生量

PC-1	
n(1/h)	0.5
V(m ³)	4.98
C _{SS} (µg/m ³)	31085
C ₀ (µg/m ³)	2776
M(µg/h)	70772
M(µg/h・1枚)	48.4

4. 考察

コピー機、レーザープリンタ、からのオゾン発生が確認されている。発生したオゾンがVOCと化学反応を起こすことが考えられるので、機器のVOC発生量を求めるためには、この問題についても十分な検討が必要である。図-7からオゾンが定常濃度に達したのを確認したのは、印刷開始から40分後だったが、オゾンの定常濃度からみると、20分後には定常濃度に達したと予測できる。コピー用紙の補給方法を改善することでより正確な実験結果を得られると考えられる。

表-4.5から、IJP-1とPC-1では発生量の明瞭な差が確認できた。これは、コピー時、PC-1の印刷速度がIJP-1より速く、印刷枚数に差ができるのが原因だと予測できる。

5. まとめ

本研究では、事務機器からの化学物質発生量を求めるため、チェンバー内に事務機器を設置し、印刷時の化学物質濃度の測定を行った。実験結果から、VOC発生状況を確認できた。

今後の課題としては、より多くの事務機器のVOC濃度上昇特性を確認し、これらの機器VOC発生量について求めること、コピー用紙補給時によるオゾン濃度の著しい低下をを改善していくこと等が挙げられる。

6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、直接御指導頂いた野崎淳夫助教(東北文化学園大学)、並びに関係者各位に深謝致します。

7. 参考文献

- 野崎淳夫他：室内オゾン汚染に関する研究(2)、各種オゾン発生源とオゾン発生量、日本建築学会講演梗概集、pp975～pp976、2002年
- 野崎淳夫他：室内オゾン汚染に関する研究(3)、各種オゾン発生源とオゾン濃度予測、日本建築学会講演梗概集、pp977～pp978、2002年

第3編
事務機器からの化学物質の
発生に関する研究

平成15年3月

主任研究者
東北文化学園大学

野崎 淳夫

3.1 はじめに

3.1.1 研究の背景

近年、事務機器（コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタ）からの、オゾンの発生が明らかにされている。このうち、高電圧、紫外線を利用したものは、有害なオゾンガスを発生する。オゾンによる人体への影響が明らかにされており、オゾンの人体曝露により、呼吸器系の機能低下、めまい、頭痛、倦怠感等の諸症状の発生が報告されている。同様に、事務機器からのVOC発生も明らかにされている。

3.1.2 既往の研究

室内では、光化学反応を生じさせるほどの紫外線量は無く、オゾンが発生することは、稀である。オゾンが発生しうる室内発生源は、事務機器（コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタ）、脱臭装置などである。事務機器からはVOCの発生も明らかにされている。20年程前に、Allen¹⁾、Sutton²⁾、Selway³⁾らは、空気清浄機とコピー機の発生量を求めている。国内においては、野崎²⁾らが社会福祉施設におけるオゾン濃度の実測を行っている。対象施設には、オゾン脱臭機やオゾン脱臭設備が導入されており、室内濃度は外気濃度を上回っていたことを報告している。

しかしながら、これらの報告を用いて、室内濃度を正しく予測し、効果的な室内汚染防止対策を講ずることはきわめて困難な状況にある。特に、コピー機に関しては、近年の機種におけるオゾン・VOC発生量に関する報告は見当たらない現状にある。また、温度、湿度、気流などの室内環境条件が器具のオゾン発生量・特性に与える影響も不明である。

3.1.3 本研究事業による前年度までの経過

前年度においては、温度、湿度、換気量の制御できるステンレスチェンバーを使用し、各種オゾン発生源から換気条件毎のオゾン発生濃度及び発生量・特性を明らかにした。また、ある条件下における各種オゾン利用装置の汚染物質除去率を求める基礎的実験を行った。

3.1.4 研究の目的

本研究では、オゾンのみならずVOCの機器発生量に関する理論的検討を行い、コピー機、レーザープリンタ、インクジェットプリンタ等からの当該物質発生特性及び発生量を明らかにするものである。またこれらの機器を有する室内におけるVOC濃度予測に関する理論的除去を行い、室内濃度予測法の提案を行うものである。これにより適確な化学物質の室内濃度予測法が可能となり、室内化学物質汚染防止対策が講ぜられることになる。

3.1.5 研究の構成と今後の展開

本年度においては、前年度に得られた知見を基に、更なる実験的研究を展開し、各種VOC発生装置からのVOC発生特性を定常的に得るものである。また、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VOC濃度予測法を確立する。

3.1.6 VOCの基礎知識と健康被害

VOCは、WHO（世界保健機関）によると50℃～260℃までの蒸気圧のある有機化合物としている。また、TVOC（Total Volatile Organic Compounds）とは、個々のVOC濃度の合計値とされており、室内空気汚染を評価する上での1つの指標である。接着剤、断熱材、油性ペイント、水性ニス、ビニールクロス、カーペット、ワックス、木材防腐剤、家庭用品や防虫剤等に使われている。最近の研究報告から事務機器

人体に対する影響として、疲労、頭痛、めまい、眠気、視界のぼやけ、弱視化、皮膚刺激、目・気道刺激等があげられ、特に過敏に反応する人もいる。からも発生することが明らかにされている。

3.1.7 オゾンについて

オゾンは漂白・殺菌・脱臭の作用がある。オゾン発生装置は、水産会社、食肉センター、給食センター、食品加工会社、スーパーマーケット、ゴミ焼却場、し尿処理場、下水処理場等で臭気制御や水の浄化、室内殺菌に使用されている。

オゾンは細菌の細胞壁を破壊することから、殺菌効果がある。

空気中にもオゾンは存在し、その濃度は0.005ppm（ 5×10^{-9} g/mL）と極微量ですが、伝染病が蔓延した後、一時的に終息するのはオゾンの効果とも言われる。オゾンを発生させる方法は、無声放電法、紫外線法、

化学生成法、電解法などがあるが、工業的に大量のオゾンを得る経済的な方法としては、無声放電法が主流で、広く普及している。オゾンは、反応性が高いことから、ゴム製品等を劣化させ、亀裂を生じさせる原因ともなっている。常温で厚い層を成す場合は、やや青みを帯び、特異な臭いがある。その「臭い (smell)」をギリシャ語にちなんで「ozone」と名付けられた。オゾンの臭いは、落雷時やコピー機の使用時に、かすかに体験できる。

人体に対する影響として、高濃度のオゾンが存在する場合、それは人体に有害で、人間の目、鼻、喉の粘膜を刺激し、細気管支や肺胞などに影響が顕れ、肺気腫を引き起こす。

日本の労働環境の作業環境基準としては、0.1ppm (1×10^{-7} g/mL) の濃度が与えられている。

表-3.1 オゾンによる人体に対しての影響

濃度 (ppm)	症状
0.02~0.05	数秒で特有のにおいがわかる。
0.1~0.8	数十分で鼻、喉の刺激臭がある。
0.6~0.8	2時間で、咳、呼吸困難などの症状がでる。
1.0~2.0	2時間で、疲労感、頭痛を感じる。
10	数十分で呼吸困難、昏睡状態になることがある。
20	2時間で肺水腫で死亡することがある。
1000~	数分で死亡する。

3.2 実験概要

3.2.1 実験室概要及び環境条件

図-3.1 に示す実験システムを作製した。実験チェンバーは、機械換気装置により任意の換気量が得られ、4.98m³ (1.8m × 1.6m × 1.7m) の気積を有するものである (写真-3.1 参照)。

チェンバーには試料ガスを採取するためのサンプリング孔が設けられている。チェンバー内は一様拡散ファンを設置し、汚染物質濃度が均一になるようにする。尚、実験チェンバーは人工気象室内に設置し人工的に環境条件を設定する。環境条件は表-3.2 に示す。

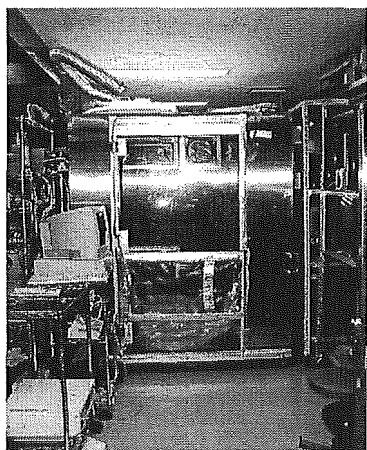


写真-3.1 実験チェンバー

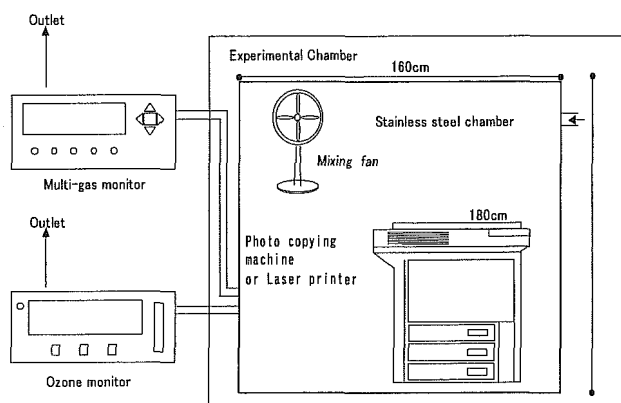


図-3.1 実験チェンバー

表-3.2 測定時のチェンバー内環境条件

気積	4.98 m ³
気流	0.3 ~ 0.4 (m/s)
換気回数	0.04 (1/h)
温度	28 ± 1 (°C)
湿度	50 ± 1 (%)

3.2.2 実験方法

実験チェンバー内に事務機器を設置し、機器使用に伴うチェンバー内のオゾンとVOCについての測定を行うものである。(印刷条件は、文字:「あ」、文字サイズ:「8pt」、用紙サイズ:「A4」、フォント:「明朝体」、合計文字数:「4896字」である。)

3.2.3 実験対象機器

汎用の印刷系事務機器を実験対象とした。実験対象機器の仕様は、表-3.3 に示される（写真-3.2～3.6 参照）。

表-3.3 実験対象機器の仕様

記号	機器	印刷	形式	感光体種類	複写方式	現像方式	定着方式	ウォームアップタイム	電源
PC-1	コピー機	白黒	床上型	OPC有機感光体	間接静電複写方式	乾式現象	ヒートローラー	130秒以下 (20℃)	DC24V±5%
PC-2	コピー機	白黒	床上型	OPC有機感光体	レーザーゼログラヒー方式	乾式二成分現像	ヒートローラー	標準:35秒(20℃)	100V・15A (50/60Hz)
LP-1	レーザープリンタ	白黒	デスクトップ型 ページプリンタ	記載なし	電子写真方式	記載なし	オンデマンド	標準:9秒以下 (20℃、拡張RAM未装着時)	100V (50/60Hz)
LP-2	レーザープリンタ	白黒	デスクトップ型 ページプリンタ	記載なし	電子写真方式	記載なし	オンデマンド	標準:9秒以下 (21℃、拡張RAM未装着時)	100V (50/61Hz)
IJP-1		カラー							

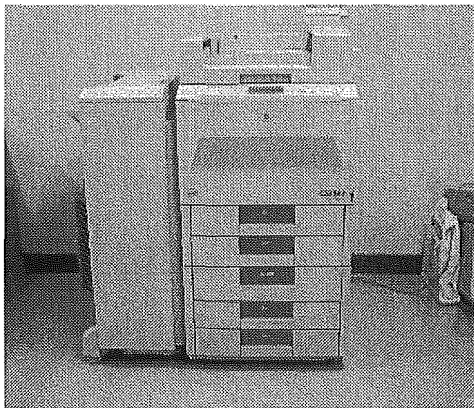


写真-3.2 PC1

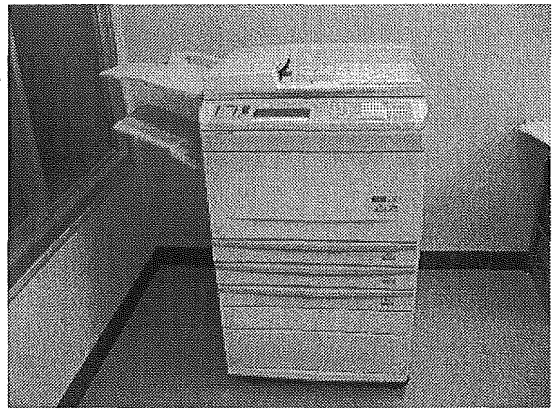


写真-3.3 PC2

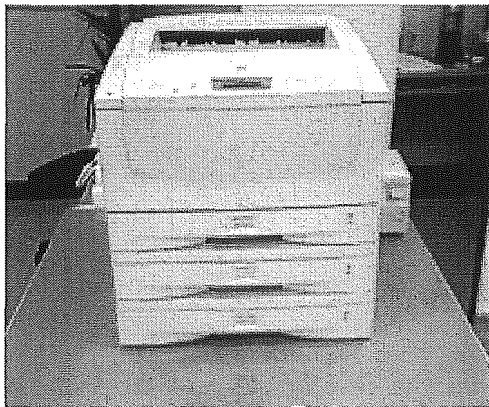


写真-3.4 LP-1

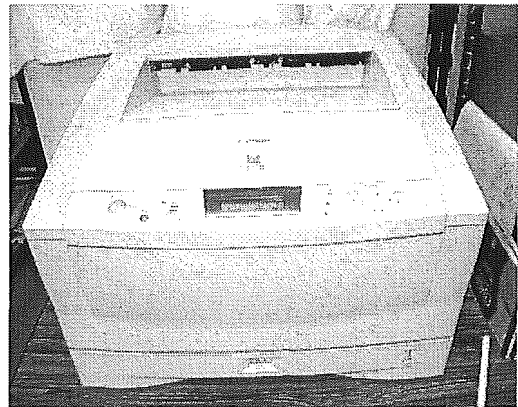


写真-3.5 LP-2

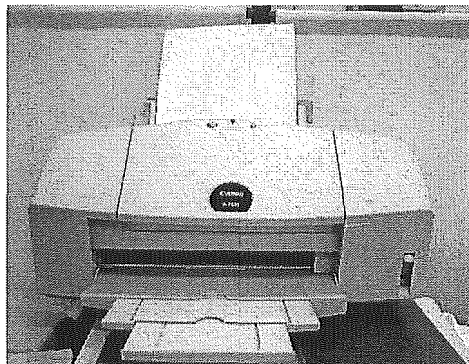


写真-3.6 IJP-1

3.2.4 測定機器及び分析機器

(1) オゾン

- ・紫外線吸収式オゾン濃度計 (ダイレック社製、Model:1200 型)
- ・除湿装置 (ダイレック社製、Model:A-718 EC-95P 型)
- ・温湿度計 (SATO 社製、Model:SK-100THP 型)

(2) VOC

- ・光音響法測定器 (マルチガスモニタ、B&K 社製、Model:1302 型)
- ・GC/MS(ガスクロマトグラフ、Perkin Elmer 社製、Model:Turbo Mass Gold)
- ・VOC 捕集管、ATD チューブ (Spelco 社製、ATD 用)
- ・定流量ポンプ (GL サイエンス社製、Model:1312 型)
- ・積算流量計 (シナガワ社製、Model:SP-206AC 型)

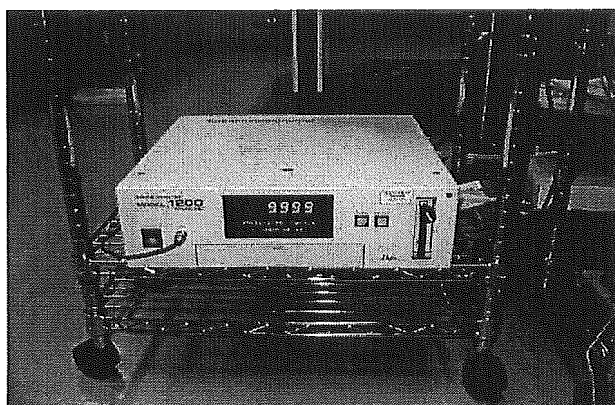


写真-3.7 紫外線吸収式オゾン濃度計

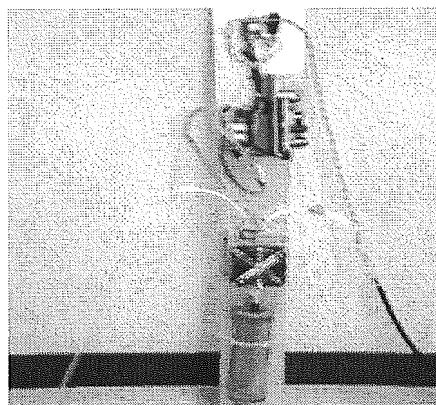


写真-3.8 除湿装置

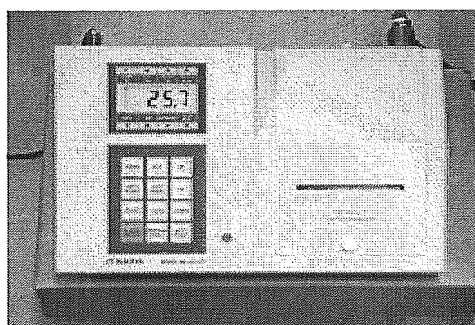


写真-3.9 温湿度計

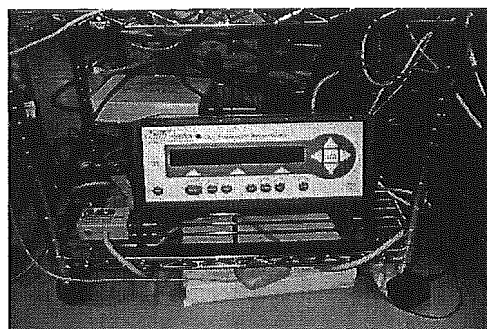


写真-3.10 マルチガスモニタ

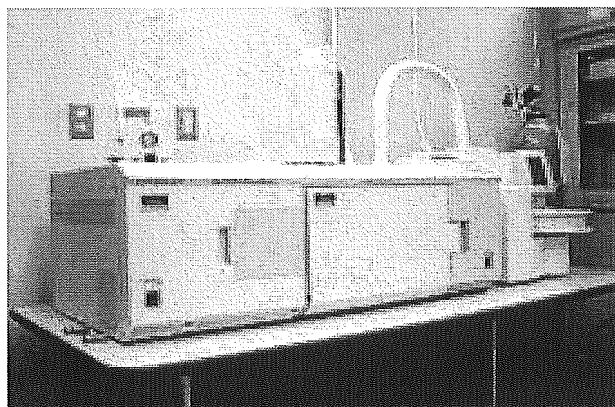


写真-3.11 GC/MS

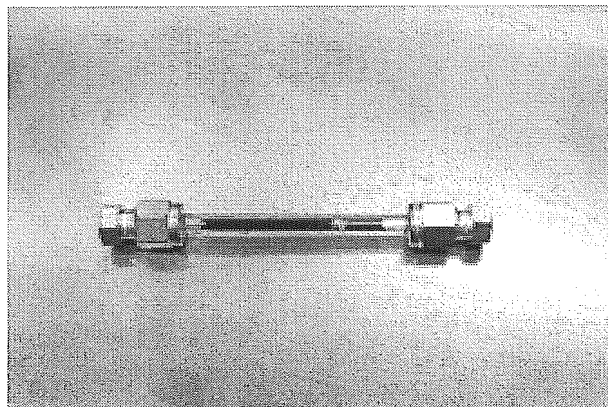


写真-3.12 ATD チューブ

3.2.5 VOCの捕集・分析方法

VOCの捕集は、ATDチューブを用いて行い、捕集流量は50 (ml/min) で採取時間は15 (min) とし、これを分析試料としたATDチューブに捕集されたVOCは、加熱導入装置を用いてGC/MSに導入し、表-3.4に示される分析条件にて定性・定量分析を行った。

表-3.4 GC/MSの分析条件

加熱導入装置	Perkin Elmer社製、Model: Turbo Matrix ATD
GC/MS	Perkin Elmer社製、Model: Turbo Mass Gold
加熱前バージ時間	1 [min]
チューブ加熱温度	加熱温度: 300[°C]、加熱時間: 10[min]
加熱バルブ時間	温度: 280[°C]
トランスファー	温度: 290[°C]
トラップ	捕集温度: 10[°C]、加熱温度: 350 [°C]、加熱保持時間: 30[min]
キャリアガス流量	17[psi]
脱着流量	30[ml/min]
スプリット流量	Inlet: 15[ml/min]、Outlet: 10[ml/min]
カラム	SPB-1、内径:0.25 [mm]、膜厚:1[μm]、長さ: 60[m]
カラム昇度	50~300 [°C]
インターフェイス温度	270 [°C]
スキャンモード	m/z: 40~250

3.2.6 実験手順

実験手順を以下のように提案する。

- ①実験チェンバー内を十分に換気・清浄した後、チェンバー内に事務機器を設置する。
- ②事務機器を運転させ、室内空気を一様拡散ファンで拡散しつつ、チェンバー内の化学物質濃度のモニタリングを行う。
- ③事務機器運転開始から対象汚染物質が定常濃度に達するまで、マルチガスモニタで確認しつつ、各経過時刻にチェンバー内の空気を捕集し分析する。(VOCのサンプリング間隔は、図-3.2の①~⑦に示される。

簡単な実験タイムスケジュールを図-3.2に示す。

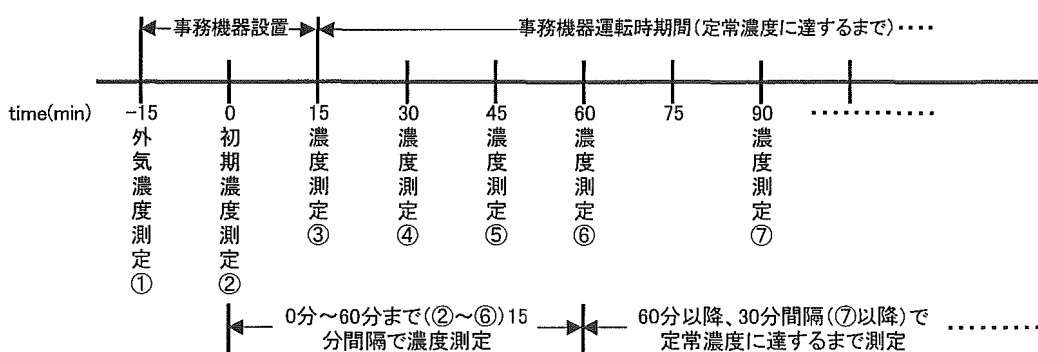


図-3.2 実験のタイムスケジュール

3.2.7 VOC発生量と室内濃度予測

コピー機、レーザプリンタの1枚印刷時におけるVOC発生量の算出には、以下の理論式を用いて行った。図-3.3に示すように、ある短時間(dt)におけるチェンバー内の濃度変位(ΔC)を測定することにより、発生源発生量Mを(6)式を求めることができる。

室内濃度構成を検討した。ある限られた短時間における室内VOCのマスバランスは、次式(2)で表される。

$$dt(M + QC_0 - QC - \alpha SC - Q_c C + M') = R\Delta C \quad (2)$$

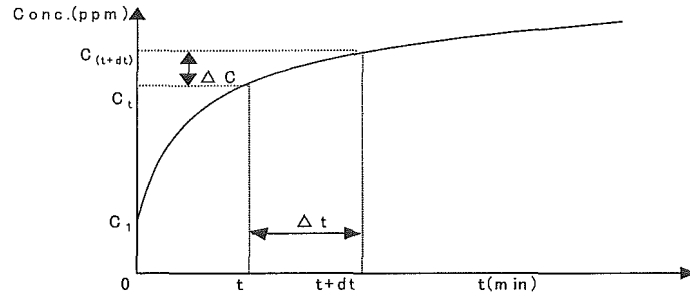


図-3.3 事務機器を有する室内のVOC濃度上昇パターン

ここで、

C_0 : 外気VOC濃度(ppm)、 Q : 室内の換気回数(1/h)、 M : 機器VOC発生量(ml/h)、 M' : 再放出量(ml/h)、 R : 室内の気積(m^3)、 t : 時間(h)、 a : 吸着速度(m/h)、 Q_e : 発生源機器VOC除去率(m^3/h)、 C : 室内のVOC濃度(ppm)、 S : 室内における全吸着面積(m^2)とする。

$M' = 0$ とし、 $t=0$ 時の室内濃度を C_1 として、(2)式を解くと、次の室内オゾン濃度予測式(3)が得られる。

$$C = C_1 e^{-\left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_e}{R}\right)t} + \frac{M + QC_0}{(Q + aS + Q_e)} (1 - e^{-\left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_e}{R}\right)t}) \quad (3)$$

ここで、 $m = \left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_e}{R}\right)$ とすると、

$$C = C_1 e^{-mt} + \frac{M + QC_0}{mR} (1 - e^{-mt}) \quad (4)$$

また、 Δt 後の室内濃度は次式(5)で表される。

$$\Delta C + C = C_1 e^{-m(t+\Delta t)} + \frac{M + QC_0}{mR} (1 - e^{-m(t+\Delta t)}) \quad (5)$$

(3)式と(5)式から次式(6)が得られ、機器発生量 M が求められる。

$$M = \frac{\Delta C m R}{e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t})} + m R C_1 - Q C_0 \quad (6)$$

3.2.8 室内VOC濃度予測法の理論的検討と予測式の提案

室内にVOC発生源がある場合の室内濃度予測式を理論的に検討した。

ある時の室内VOC濃度を C とすると、ある限られた短時間 dt における室内VOC濃度の上昇 ΔC は、次式(7)で表される。

$$dt (M + Q C_0 - Q C - \alpha R C - Q_e C) = R \Delta C \quad (7)$$

ここで、

C_0 : 外気のVOC濃度(ppm)

C_1 : 室の初期濃度(ppm)

Q : 室内の換気回数(m^3/h)

M : 対象器具の汚染質発生量(ml/h)

R : 室内の気積 (m^3)

t : 時間 (h)

α : 吸着率 (1/h)

Q_e : 発生源のオゾン除去率 (m^3/h) とする。

(7)式を以下のように展開していく。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{M}{R} - \frac{Q}{R}(C - C_0) - \alpha C - \frac{Q_e C}{R} \quad - (8)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{M}{R} - \frac{Q}{R}C + \frac{Q}{R}C_0 - \alpha C - \frac{Q_e C}{R} \quad - (9)$$

$$\frac{dt}{dc} = \frac{R}{M} + \left(-\frac{Q}{R} - \alpha - \frac{Q_e}{R}\right)C + \frac{Q}{R}C_0 \quad - (10)$$

$$\frac{dt}{dc} = \frac{1}{R}(M + QC_0) - C\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right) \quad - (11)$$

$$\frac{dc}{dt} + \left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)C = \frac{1}{R}(M + QC_0) \quad - (12)$$

ここで、上式(7)は

$$\frac{dc}{dt} + f(t)C = g(t) \quad \text{の形となり、} \quad - (13)$$

$$f(t) = \frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R} \quad \text{とし、} \quad - (14)$$

$$g(t) = \frac{1}{R}(M + QC_0) \quad \text{とすると、} \quad - (15)$$

$$C = e^{-\int f(t)dt} \left\{ \int g(t)e^{\int f(t)dt} dt + C \right\} \quad - (16)$$

の一般解が得られ、これらを解いて次式を得る。

$$C = e^{-\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t} \times \int \left\{ \frac{1}{R}(M + QC_0) \times e^{\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t} \right\} dt + C \quad - (17)$$

$$C = e^{-\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t} \times \left[\frac{1}{R}(M + QC_0) \frac{1}{\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)} e^{\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t} + C_3 \right] \quad - (18)$$

$$\text{ここで、} \quad \left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right) = m \quad \text{とおいて、} \quad - (19)$$

(19)式を(18)式に代入すると、次式が得られる。

$$C = e^{-mt} \left\{ \frac{1}{R} (M + QC_0) \frac{1}{m} - e^{mt} + C_3 \right\} \quad - (20)$$

(20)式を展開して、(21)式を得る。

$$C = \frac{1}{Rm} (M + QC_0) + C_3 e^{-mt} \quad - (21)$$

ここで、初期条件として $C = C_1$ と仮定すると、

$$C_1 = \frac{1}{Rm} (M + QC_0) + C_3 \quad \text{となり、} \quad - (22)$$

$$\therefore C_3 = C_1 - \frac{1}{Rm} (M + QC_0) \quad \text{得られる。} \quad - (23)$$

C_3 を(21)式に代入して、次式が得られる。

$$C = \frac{1}{Rm} (M + QC_0) + \left\{ C_1 - \frac{1}{Rm} (M + QC_0) \right\} e^{-mt} \quad - (24)$$

(24)式を以下のように展開していく。

$$C = \frac{1}{Rm} (M + QC_0) + C_1 e^{-mt} - \frac{1}{Rm} (M + QC_0) e^{-mt} \quad - (25)$$

$$C = \frac{1}{Rm} (M + QC_0) (1 - e^{-mt}) + C_1 e^{-mt} \quad - (26)$$

$$C = \frac{1}{Rm} (M - M e^{-mt} + QC_0 - QC_0 e^{-mt}) + C_1 e^{-mt} \quad - (27)$$

$$C = \frac{1}{Rm} \{ M (1 - e^{-mt}) + QC_0 (1 - e^{-mt}) \} + C_1 e^{-mt} \quad - (28)$$

$$C = \frac{1}{Rm} (1 - e^{-mt}) (M + QC_0) + C_1 e^{-mt} \quad - (29)$$

$$C = C_1 e^{-mt} + \frac{1}{Rm} (M + QC_0) (1 - e^{-mt}) \quad - (30)$$

(30)式に $m = \frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}$ を代入して、次式を得る。

$$C = C_1 e^{-\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t} + \frac{1}{R(Q + R_\alpha + Q_e)} (M + QC_0) (1 - e^{-\left(\frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R}\right)t}) \quad - (31)$$

ここで、吸着速度 a (m/h)、室内の全吸着面積 S (m²)とすると、 $\alpha = \frac{aS}{R}$ の関係が成立するから、(31)式は、次の(32)式になる。

$$C = C_1 e^{-\left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_e}{R}\right)t} + \frac{M + QC_0}{(Q + aS + Q_e)} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{Q}{R} + \frac{aS}{R} + \frac{Q_e}{R}\right)t} \right\} \quad (32)$$

以上から室内に VOC 発生源がある場合の室内 VOC 濃度予測が、(32)式を用いて行うことができる。

3.2.9 VOC 発生量の理論検討と発生量算定式の提案

本実験条件のもとに、機器発生量を求める理論的検討を行った。室内濃度が定常に達する場合の発生量は、次式(33)にて求まる。

$$M = Q(C_{ss} - C_0) \quad (33)$$

ここで、 M :対象機器の汚染質発生量 (ml/h)

Q :室内の換気量 (m³/h)

C_{ss} :定常濃度 (ppm)

C_0 :外気濃度 (ppm) とする。

しかし、定常に達しない場合には、図-3.4 または図-3.5 に示すチャンバー内濃度変位を得ることにより、以下に示す理論式(41)式、(48)式の2式から発生量が算出できる。

(1) VOC 発生量の理論的検討(1)

ある限られた時間における室内 VOC 濃度の増加から、発生源発生量を求めるものである。すなわち、室内 VOC 濃度予測式(34)を用いる。

$$C = C_1 e^{-mt} + \frac{1}{Rm} (M + QC_0)(1 - e^{-mt}) \quad (34)$$

ここで、 $\therefore (m = \frac{Q}{R} + \alpha + \frac{Q_e}{R})$ とする。

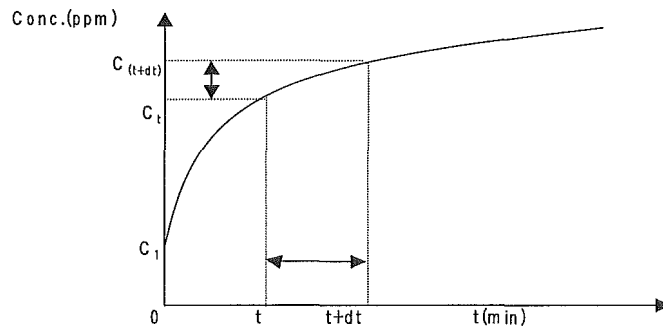


図-3.4 VOC 発生源を有する室内の VOC 濃度上昇特性(1)

図-3.4 を参考に次式を得る。

$$\Delta C + C = C_1 e^{-m(t+\Delta t)} + \frac{M + QC_0}{mR} (1 - e^{-m(t+\Delta t)}) \quad (35)$$

(35)式を以下のように展開していき、次式を得る。

$$\Delta C = C_1 e^{-mt} e^{-m\Delta t} - C_1 e^{-mt} + \frac{M + QC_0}{mR} (1 - e^{-mt} e^{-m\Delta t} - 1 + e^{-mt}) \quad (36)$$

$$\Delta C = C_1 e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t}) + \frac{M + QC_0}{mR} \{ e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t}) \} \quad - (37)$$

$$\Delta C = -C_1 e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t}) + \frac{(M + QC_0)}{mR} e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t}) \quad - (38)$$

$$\Delta C = e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t}) \left(\frac{M + QC_0}{mR} - C_1 \right) \quad - (39)$$

$$\frac{M + QC_0}{mR} = \frac{\Delta C}{e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t})} + C_1$$

$$M + QC_0 = \frac{\Delta C m R}{e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t})} + m R C_1 \quad - (40)$$

よって、 $\therefore M = \frac{\Delta C m R}{e^{-mt} (1 - e^{-m\Delta t})} + m R C_1 - Q C_0$ が得られる。 - (41)

ここで、 C_0 : 外気の VOC 濃度 (ppm)
 C_1 : 室内の初期濃度 (ppm)
 Q : 室内の換気回数 (1/h)
 M : 対象機器の汚染質発生量 (ml/h)
 R : 室内の気積 (m³)
 t : 時間 (h)
 α : 吸着率 (1/h)
 Q_e : 発生源の VOC 除去率 (m³/h) とする。