

- 3)珪藻土塗布によるトルエン濃度低減効果が確認された。
- 4)遮断技術導入による化学物質発生抑制効果は確認されなかった。今後、チェンバー実験により、環境を制御した中で効果を検証する必要がある。

E. 健康危機情報

今回の実測調査により、封止系塗料を塗布した部屋において、エタノール濃度が高濃度で検出された。今後は、エタノール汚染の実態調査とエタノールによる健康影響についての資料収集が求められると考えられる。

F. 知的財産権の出願・登録状況

現時点では、特になし。

G. 謝辞

本研究は、厚生科学研究「家庭用品中化学物質

のリスク評価に関する総合研究」研究代表者：安藤正典（武藏野大学教授）により行われた。

また、NPO 法人室内環境技術研究会の協力を得た。関係各位に深甚なる謝意を表する。

H. 参考文献

- 1)野崎淳夫、工藤彰訓、吉澤晋:家庭用空気清浄機 使用室におけるガス状汚染物質濃度予測に関する研究、空気調和・衛生工学会学術講演論文集、pp.1443-1446、2004年9月
- 2)野崎淳夫、折笠智昭:ムクフローリング建材、自然塗料からの VOC の発生に関する研究、空気調和・衛生工学会学術講演論文集、pp.1411-1414、2004年9月
- 3)野崎淳夫、山田慎子、成田泰章他:木質建材からの有害化学物質発生に関する研究 室内空気環境とその快適性に関する研究（その35）、第11回大気環境学会北海道東北支部学術集会講演要旨集、pp.32-33、2004年11月

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究
④吸着建材

分担研究者 野崎淳夫 東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 教授

環境条件を制御した小型チェンバーと標準ガス発生装置を用いて化学物質吸着系建材のホルムアルデヒドとトルエンの吸着性能を明らかにした。

その結果、ホルムアルデヒドの相当換気量は、塗り壁状漆喰内装材:0.30-0.94(m³/h)、粉末状漆喰:0.25-1.10(m³/h)、炭素系吸着建材:0.26-0.98(m³/h)であった。同様にトルエンの相当換気量は、炭素系吸着建材:0.38-0.50(m³/h)であった。これにより、吸着建材の化学物質除去性能の実態が明らかになり、室内化学物質濃度低減に関する基礎的資料が得られた。

A. 目的

(1) 背景

揮発性有機化合物（VOC）やホルムアルデヒドが、シックハウス症候群の原因物質として指摘されている。

室内化学物質の発生源は多岐にわたり、建材、施工剤の発生量は大きく、生活用品も軽視することができない現状にある。

シックハウスの対策としては、室内化学物質発生源からの発生量を減らすこと、室内で発生した有害化学物質を速やかに排出すること、さらには吸着や分解性能を有する機材により除去することが挙げられる。

そのうち、吸着や分解性能を有する機材は室内において広く用いられており、室内環境に与える影響も大きいと考えられる。そのため、低減建材の化学物質吸着性能の定量的把握が求められている現状にある。

(2) 既往の研究

①鈴木昭人、河合秀治、田辺新一：多孔質セラミック調湿建材に関する研究、小型チェンバーADPAC を用いたホルムアルデヒド吸着性能評価、日本建築学会大会学術梗概集、2002 年 8 月、pp.995~996

鈴木、河合らは、自然素材を利用した多孔質セラミック調湿建材のホルムアルデヒド低減効果を確認する為、小型チェンバーADPAC と標準ガス発生装置を利用して、既知濃度の対象化學物質を含む空気を定的に供給し、ほぼ定常

状態となった時点における排気濃度を測定することで、ホルムアルデヒド吸着性能評価を行っている。

同システムを活用し、多孔質セラミック調湿建材のホルムアルデヒド低減効果を確認したとこ、一日でほぼ定常状態になり、試験期間内は安定して低減していた事を報告している。

②安宅勇二、加瀬田郎、横山至、加藤信介、村上周三：定常法による HCHO 吸収分解せっこうボードの濃度低減効果の検討、日本建築学会大会学術梗概集、2001 年 9 月、pp.875~876

安宅、加藤らは、特別な設備の運転も必要としないパッシブ吸着材の中から壁、天井等の下地材として用いられるせっこうボードにホルムアルデヒド吸着性能を持たせた製品に関し、吸収分解性能試験を行った結果を報告している。

0.1m³ のチェンバーに所定濃度のホルムアルデヒドを供給し、定常状態となった時の排気濃度を測定し、その吸収分解性能を検討している。チェンバー供給濃度及び排気濃度は 115.0 μg/m³ に対し 14.5 μg/m³、486.8 μg/m³ に対し 51.2 μg/m³、52.4 μg/m³ に対し 6.6 μg/m³ となつた。

また、供給濃度が指針値の 5 倍の場合、20 日間実験を行ったが、ホルムアルデヒド吸収分解性能の低下は見られず、室内で発生するホルムアルデヒドに対する定的な吸収分解性能が確認された事を報告している。

③野崎淳夫、飯倉一雄、大和田雅樹：多孔質材

料の化学物質の吸着効果と再放散に関する研究、空気清浄機とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集、pp.128～130、2003年4月

野崎らは、多孔質材料と吸着建材の化学物質の除去性能について、珪藻土壁、ゼオライト壁、炭壁を検体として測定を行った。小型チャンバーと標準ガス発生装置を用いてホルムアルデヒド、トルエンを定常発生させチャンバー供給濃度と排出濃度の濃度差より評価を行った。

ホルムアルデヒド低減率については、珪藻土壁で93.7～96.0(%)、ゼオライト壁で81.4～89.8(%)、炭壁で80.1～89.3(%)であった。トルエン低減率については、珪藻土壁で11.1～37.1(%)、ゼオライト壁で10.3～17.4(%)、炭壁で30.4～37.7(%)であったと報告している。

また、ホルムアルデヒド相当換気量については、珪藻土壁で3.35～5.42(m³/h・m²)、ゼオライト壁で0.99～1.98(m³/h・m²)、炭壁で0.907～1.89(m³/h・m²)であった。トルエン相当換気量については、珪藻土壁で0.0281～0.133(m³/h・m²)、ゼオライト壁で0.0260～0.0477(m³/h・m²)、炭壁で0.0986～0.1366(m³/h・m²)であったと報告している。

④小竿真一郎：室内空気汚染質に対する漆喰壁の特性、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.975～976、2004年8月

小竿らは、社寺建築や茶室等で建築材として使用、また一部画材としても活用され、防火性・

耐熱性・耐アルカリ性に優れ、防水性・耐水性・耐酸性には劣る性質を持つ漆喰壁に着目し、そのガス状物質の吸着性能と欠点とも成りうる微生物汚染の特性について、3供試体で循環送風機付ステンレスチャンバーを用いて、HCHO・CO₂・NOの吸着性能を実験的に把握することを目的としている。

漆喰壁のHCHOの吸着性能については、初期のHCHOガス吸着性能が高く、耐水性の悪さが水和作用を持続し、ガス吸着性能を押し上げると考えられ、空気中の湿気制御にも効果を持つと言える事を報告している。

漆喰壁のNO吸着性能については、1時間後の吸着率が3試供体でそれぞれ、20%、0%、33%が390分後にはそれぞれ、60%、50%、66%と向上均一化している事を報告している。

(3) 目的

本研究では、総合技術プロジェクト「シックハウス対策技術の開発」による試験評価法「吸着・分解効果の標準試験法(案)」に準拠し、化学物質吸着建材の性能について定量的に明らかにすることを目的とする。また、炭素系吸着建材としての既製品も同条件下で試験を行った。

これにより、有効な化学物質汚染低減対策技術の開発及び確立に寄与するための基礎的資料の収集を行うものである。さらに、データが蓄積されていくことにより、ユーザーへの有用な情報提供が成されるものと期待できる。

(4) 本研究のフローチャート

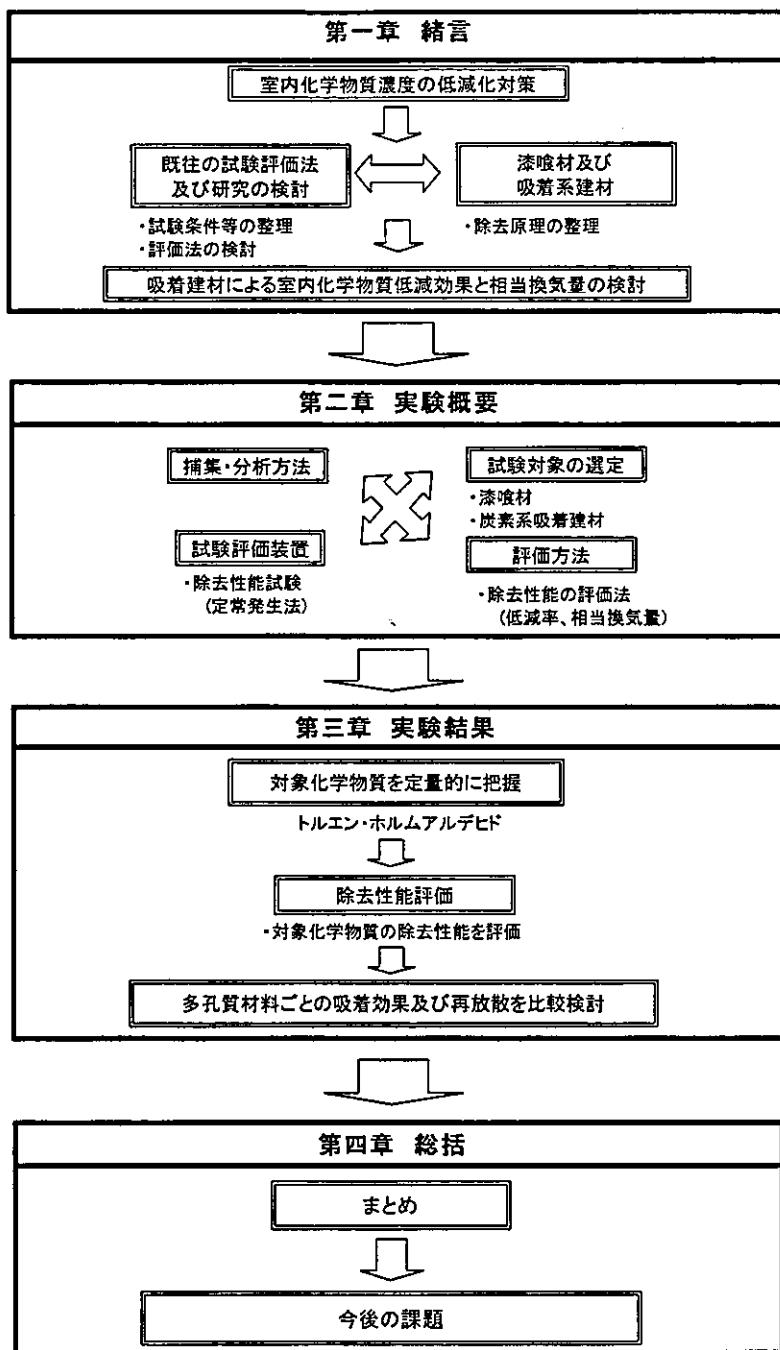


図-1 本研究のフローチャート

B. 研究方法

(1) 対象化学物質

試験評価対象の化学物質は、「吸着・分解効果の標準試験法(案)」の試験評価法と同様のものを選

定した。これらの化学物質による室内濃度指針値(厚生労働省)、主な発生源、毒性指標を表-1に示す。

表-1 試験評価対象物質

測定対象物質	厚生労働省 室内濃度指針値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	主な発生源	指針値の毒性指標
ホルムアルデヒド	100	接着剤、防腐剤	ヒト被爆における鼻咽頭粘膜への刺激
トルエン	260	塗料用溶剤 接着剤	ヒト被爆における神経行動機能及び生殖発生への影響

(2) 試験装置

① 試験チャンバー

本試験評価システムを図-2、写真-1に示す。空気環境実験室に気積が65[L]の環境制御小型チャンバーを設置した。定常ガス発生装置により、一定量の発生ガスを小型チャンバー内に供給できるシステムである。

尚、空気環境実験室の環境条件は、温度：28±1(°C)、相対湿度：50±5(%)とし、環境制御小型チャンバー内の環境条件については、温度：28±1(°C)、相対湿度：50±5(%)、対流熱伝達率：3(W/m²K)以下(ファンなし)、換気回数：0.5±0.05(回/h)とした。

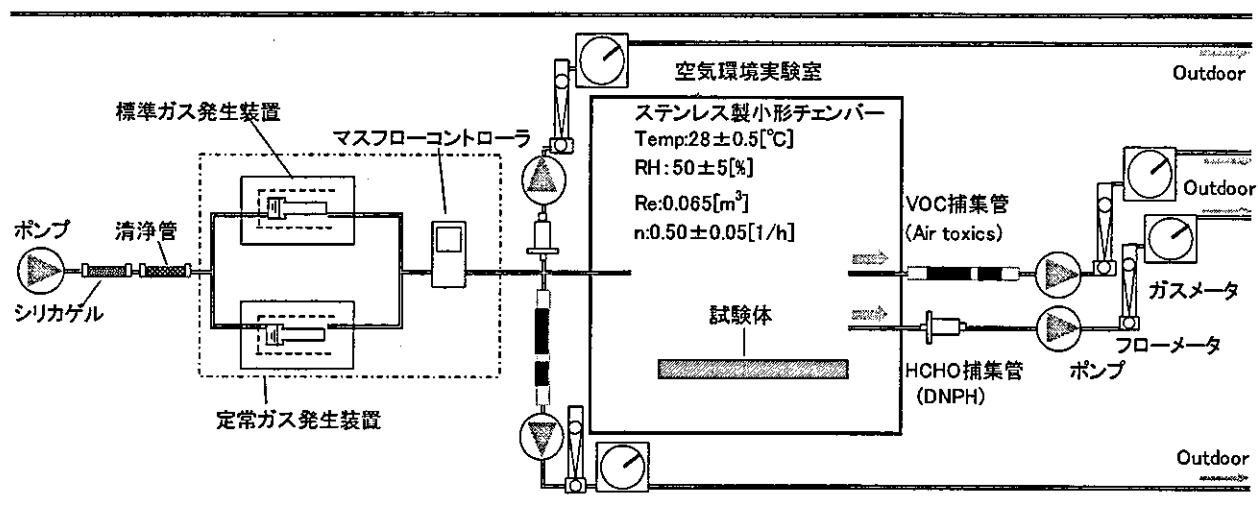


図-2 実験システムの概要図

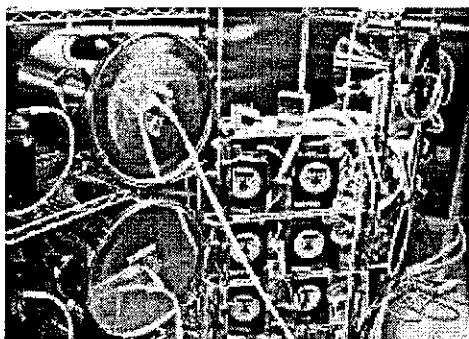


写真-1 実験システムの概要図

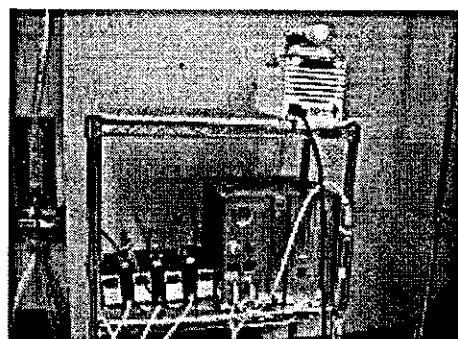


写真-2 標準ガス発生装置

② 定常ガス発生装置の概要

本発生装置は、標準ガス発生装置(ガステック社製、Model: PD-1型)(写真-2)、マスフローコントローラ(Estec社製、SEC-B40、PAC-D2)により構成されたものである。試験評価の対象物質の液体状試薬を拡散管に分注し、この拡散管を標準ガス発生装置に設置したものである。発生条件(表-2参照)を制御することで、対象化学物質の任意の発生量が得られるものである。

表-2 標準ガス発生装置運転条件

標準ガス発生装置	ガステック社製 パ-ミエータ PD-1B-2
設定温度	40(°C)
設定圧力	1(kgf/cm ²)
流量	2000(ml/min)
使用ディフュージョンチューブ	多成分用 ディフュージョンチューブ
チューブ形式 (()内はNo.)	トルエン D-01 ホルムアルデヒド D-02

③ 予備実験

本試験では、標準ガス発生装置からチャンバー内に供給される化学物質濃度が、0日後から3日後まで一定供給が可能であるかを確認した。

その結果、3日後までおよそ $500\text{ }\mu\text{g/m}^3$ で一定に供給でき、定常濃度の確立を行うことができた(図-3)。

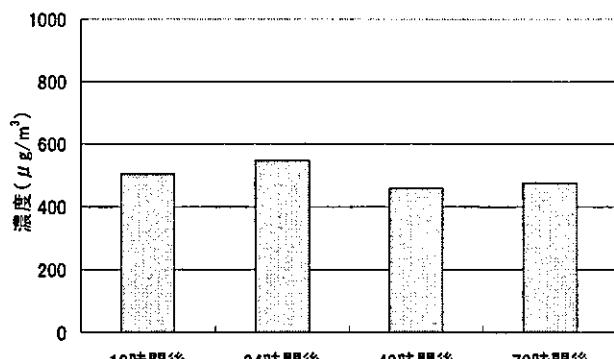


図-3 ホルムアルデヒドの定常濃度

(3) 捕集・分析法

①ホルムアルデヒド(固相捕集・HPLC法)

(a) 捕集装置

捕集には、以下の装置を用いた。

- ・アルデヒド類捕集管: Waters 社製、Model : Sep-Pak XPoSure (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)シリカゲル充填管)(写真-3)
- ・定流量ポンプ:Sibata 社製、Model:MP-103T
- ・積算流量計:Shinagawa 社製、Model:DC-1
- ・フローメーター:Stec 社製、Model : AM-VO80S

(b) 分析装置

分析には、以下の装置を用いた。

- ・高速液体クロマトグラフ(以下:HPLC): 日立社製、Model : L-7000

(c) 捕集、分析方法

アルデヒド類捕集管に、試料空気を $0.5\text{ }(l/min)$ の流量にて $60\text{ }(min)$ 通気させることで、アルデヒド類を捕集した。この DNPH カートリッジから、アセトニトリルにより、 HCHO-DNPH 誘導体を溶出($1\text{ }(ml/min) \times 5\text{ }(min)$)した。これを分析試料とし、HPLC に導入し定性・定量分析を行った。HPLC を写真-4に示す。

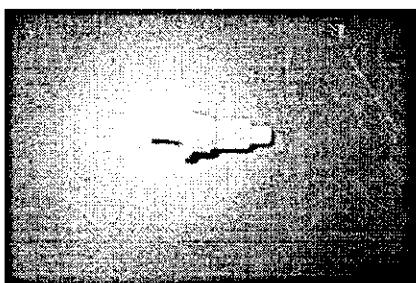


写真-3 アルデヒド類捕集管



写真-4 高速液体クロマトグラフ

②VOC

(a) 捕集装置

捕集には、以下の装置を用いた。

- ・定流量ポンプ:Sibata 社製、Model : MP- Σ -30
- ・積算流量計:Sibata 社製、Model : DC-1
- ・VOC 捕集管: Spelco 社製、炭素系捕集剤充填(上流: Air toxics、下流: Air monitoring)(写真-5)

(b) 分析装置

分析には、以下の装置を用いた。

- ・ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下: GC/MS): Perkin Elmer 社製、Turbo mass gold
- ・加熱導入装置(以下: ATD): Perkin Elmer 社製、Turbo matrix ATD

(c) 捕集、分析方法

VOC 捕集管に、試料空気を $0.05\text{ }(l/min)$ の流量にて $30\text{ }(min)$ 通気させることで VOC を捕集した。この捕集管から、ATD 加熱導入装置を用いて加熱脱離した VOC を GC/MS に導入し、内部標準法(内部標準物質: Toluene-d8)による定性・定量分析を行った。GC/MS を写真-6に示す。

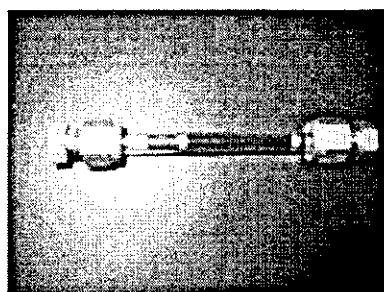


写真-5 VOC捕集管

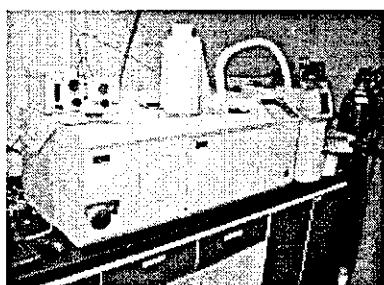


写真-6 ガスクロマトグラフ質量分析器

(4) 試験片の概要

①漆喰材

試験片は、粉末状漆喰とアルミ製の金属板に接着剤を用いて塗布した塗り壁状漆喰の2つである（表-3参照）。

粉末状の漆喰は、アルミ製の金属板（0.38m × 0.38m）に試料負荷率が2.2（m²/m³）になるように均一に敷詰め、試験片とした。

また、アルミ製の金属板に塗布した漆喰は、製品の施工方法に則り、試料負荷率が2.2（m²/m³）になるように作成した。両検体を写真-7、写真-8に示す。

表-3 塗り壁状漆喰の仕様

材名	主成分	験体面積	放散等級区分
塗壁材 漆喰	無機質粉体(水酸化カルシウム) (炭酸カルシウム)	0.38m × 0.38m = 0.144m ²	F★★★★
	有機質骨材(麻すさ) 有機質添加剤(カラギーナン)		

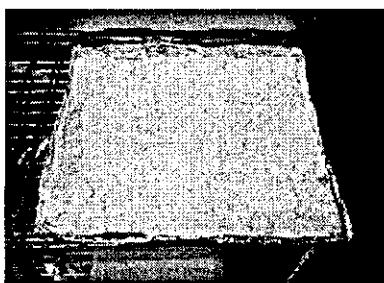


写真-7 粉末状漆喰

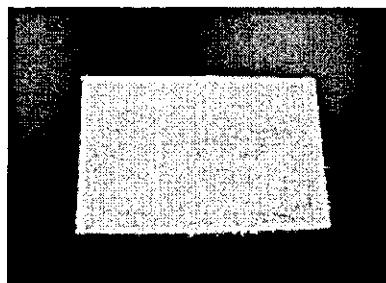


写真-8 塗り壁状漆喰

②炭素系吸着建材

炭素系吸着建材は、漆喰材同様に試料負荷率が2.2（m²/m³）になるように作成したものである。試験片を写真-9に示す（表-4参照）。

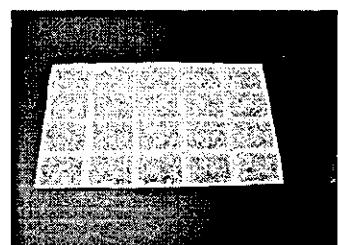


写真-9 炭素系吸着建材

表-4 炭素系吸着建材の仕様

製品名	構成材料	面積	等級	備考
炭素セラミック	木の筋 粘土カオリン 炭素 珪素 珪藻土	0.38m × 0.38m = 0.144m ²	記載なし	150～300ミクロンメートル

(5) 試験評価法

① 試験方法

(a) チェンバーの洗浄

小型チェンバーのパックグラウンド濃度を低減させるために、チェンバー内を蒸留水で洗浄した。洗浄後、残存している化学物質を揮発させるために加熱処理を行った。小型チェンバーの加熱処理は、室内環境試験室内の加熱空気により行った。

(b) 試験方法

本試験は、1)ホルムアルデヒド定常濃度の確認、2)吸着性能試験により行われた。

1) パックグラウンド濃度

チェンバーの洗浄、換気（1日）を行った後に、パックグラウンド濃度を測定した。

2) ホルムアルデヒド定常濃度の確認

小型チェンバーを用いて標準ガス発生装置からチェンバー内に供給される化学物質濃度が、0日後から3日後まで一定濃度で供給可能か確認を行った。

3) 吸着性能試験

予め、暖機運転を行った定常ガス発生装置をチェンバーに接続した。次に、チェンバー内に試験体を設置し、試験体設置から3日後における供給空気濃度と排出空気濃度を測定した。

② 評価方法

試験で得られたチェンバーの供給空気濃度（ C_{in} ）と排出空気濃度（ C_{out} ）の濃度差により、漆喰材と炭素系吸着建材の化学物質低減効果について確認した。- (1)

次に、漆喰材等の吸着材の低減効果が室換気量に相当させることができる。そこで、実験値から相当換気量（ Q_{eq} ）（ $m^3/h \cdot m^2$ ）を算出した。- (2)

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \right) \times 100 \quad -(1)$$

C_{in} ：供給空気濃度 ($\mu g/m^3$) C_{out} ：排出空気濃度 ($\mu g/m^3$)

$$Q_{eq} = \left(\frac{C_{in}}{C_{out}} - 1 \right) \times \frac{Q}{A} \quad -(2)$$

Q_{eq} ：相当換気量 ($m^3/h \cdot m^2$)、 C_{in} ：供給空気濃度 ($\mu g/m^3$)、 C_{out} ：排出空気濃度 ($\mu g/m^3$)、 Q ：チェンバー換気量 (m^3/h)、 A ：吸着面積 (m^2)

* 本研究における吸着系汚染低減建材の低減効果

は、国土交通省総合技術開発プロジェクト「シックハウス対策技術の開発」委員会により提案されている試験評価法「吸着・分解効果の標準試験法（案）」に準拠し、求めたものである。

C. 研究結果及び考察

1. 漆喰材

(1) 吸着性能

標準ガス発生装置を用いてチェンバー内へホルムアルデヒドを定常発生させ、漆喰の吸着性能についての評価を行った。評価はチェンバーへの供給空気濃度、並びに排出空気濃度の濃度差により、低減効果の評価を行った。結果、塗り壁状漆喰の24時間後から72時間後では、供給空気濃度が548～600 ($\mu g/m^3$) であり、排出空気濃度が62.8～146 ($\mu g/m^3$) であった。（図-3）また、粉末状漆喰では、供給空気濃度が511～554 ($\mu g/m^3$) であり、排出空気濃度が50.5～156 ($\mu g/m^3$) であった。（図-4）

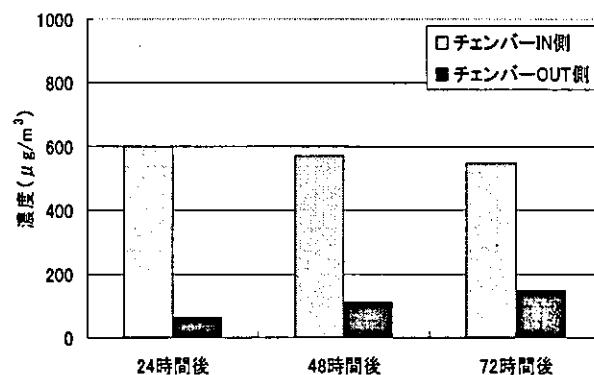


図-3 塗り壁状漆喰の吸着性能

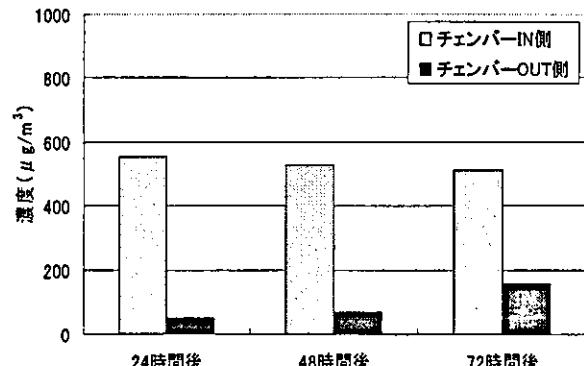


図-4 粉末状漆喰の吸着性能

(2) ホルムアルデヒド低減率

上記の実験値から実験概要の(1)式を用いて漆喰材による低減率(%)を求めた。

今回の実験では、漆喰材によるホルムアルデヒドの低減効果は良好なものであった。

塗り壁状漆喰の低減率(%)は73.0~90.0(%)であり、粉末状漆喰の低減率(%)は69.0~91.0(%)で、両検体に関しての低減率に大きな差は示されなかった。

(3) ホルムアルデヒド相当換気量

実験で得られた漆喰材の低減効果をもとに、実験概要の(2)式を用いて塗り壁状漆喰及び粉末状漆喰の相当換気量(Q_{eq})($m^3/h \cdot m^2$)を算出した。

塗り壁状漆喰の相当換気量(Q_{eq})は0.301~0.942($m^3/h \cdot m^2$)であり、粉末状漆喰の相当換気量(Q_{eq})は0.250~1.10($m^3/h \cdot m^2$)であり、両者に大きな差は認められなかった。それぞれ、図-5、6に示す。

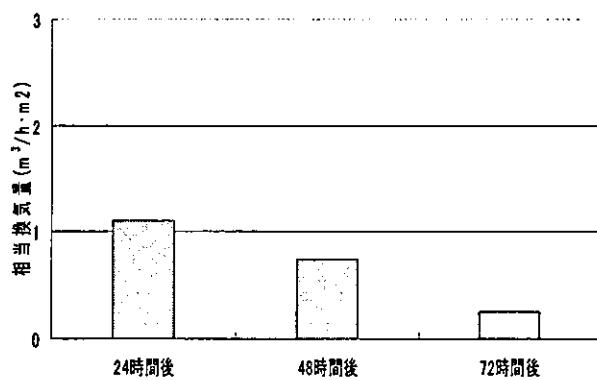


図-5 塗り壁状漆喰の相当換気量

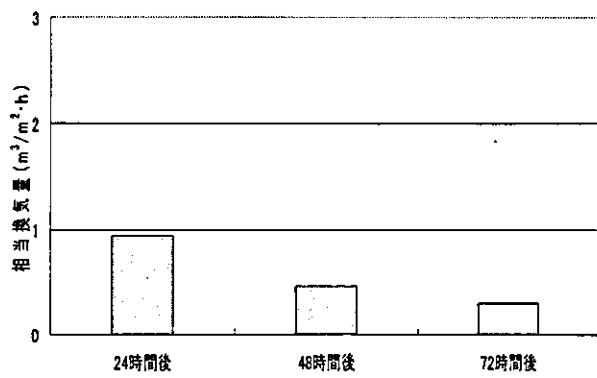


図-6 粉末状漆喰の相当換気量

2. 炭素系吸着建材

(1) 吸着性能

漆喰材同様、標準ガス発生装置を用いてチャンバー内へホルムアルデヒド及びトルエンを定常発生させ、炭素系吸着建材の吸着性能についての評

価を行った。評価は漆喰材同様の手順を踏み、チャンバーへの供給濃度、並びに排出空気濃度の濃度差により、低減効果の評価を行うものとした。結果、ホルムアルデヒドの24時間後におけるch1の供給空気濃度は、495($\mu g/m^3$)排出空気濃度は228($\mu g/m^3$)であり、72時間後の供給空気濃度は、658($\mu g/m^3$)排出空気濃度は121($\mu g/m^3$)であった。また、トルエンの24時間後におけるch1の供給空気濃度は639($\mu g/m^3$)排出空気濃度は228($\mu g/m^3$)であり、72時間後の供給空気濃度684($\mu g/m^3$)排出空気濃度は202($\mu g/m^3$)であった。

炭素系吸着建材のホルムアルデヒド及びトルエンの吸着性能結果を図-7~10に示す。

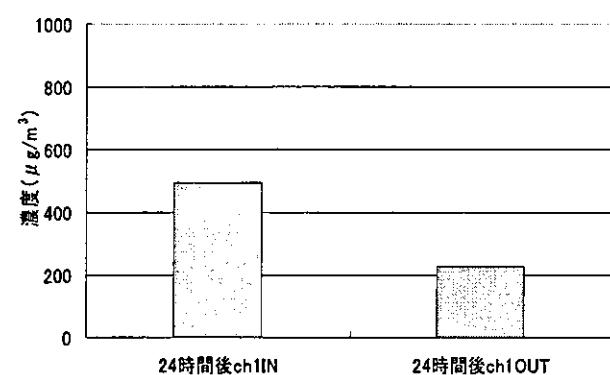


図-7 24時間後のホルムアルデヒド吸着性能

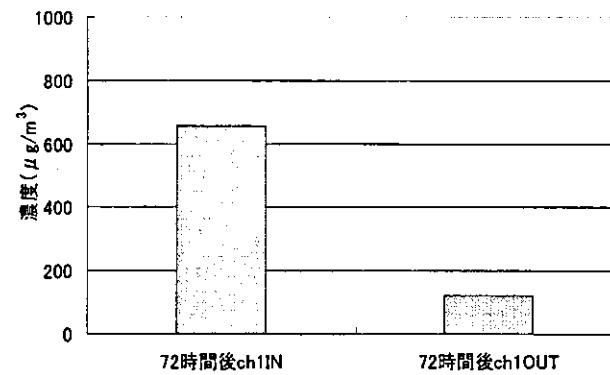


図-8 72時間後のホルムアルデヒド吸着性能

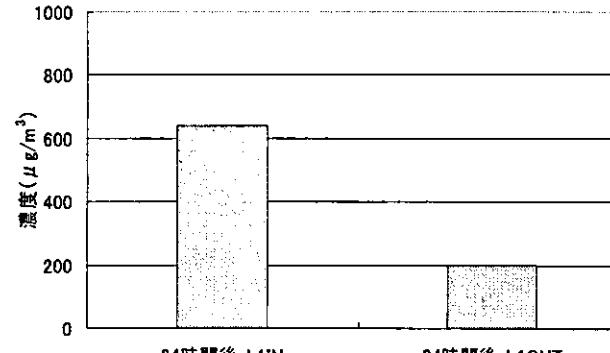


図-9 24時間後トルエン吸着性能

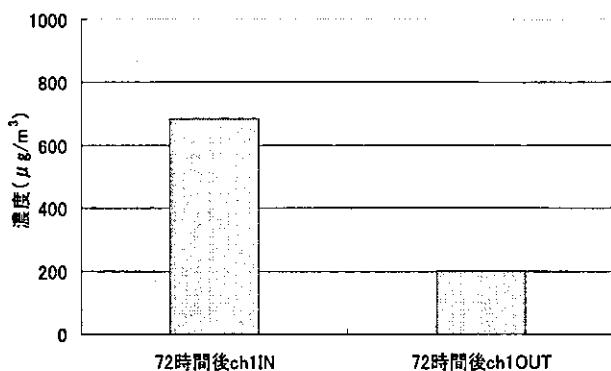


図-10 72時間後トルエン吸着性能

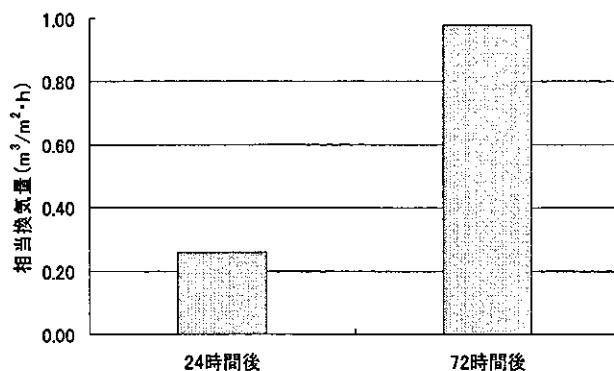


図-11 ホルムアルデヒド相当換気量

(2) 低減率

① ホルムアルデヒド

本実験で得られた測定結果からホルムアルデヒド低減率(%)を求めた。低減率算出式は塗喰同様の式を用いた。

今回の実験では、炭素系吸着建材によるホルムアルデヒド吸着性能は良好なものであった。低減率で示すと、24時間後から72時間後では54.0~81.6%であった。

② トルエン

①同様、測定結果からトルエン低減率(%)を求めた。

トルエン低減率は時間の経過と共に大きな低減率を示し、24時間後~72時間後における低減率は64.0~70.0%であった。

(3) 相当換気量

① ホルムアルデヒド

前項目で得られた低減効果から、塗喰同様実験概要(2)式を用いて相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)を算出した。結果、24時間後の相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)は0.26 ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)、72時間後の相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)は0.98 ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)であった。(図-11)

② トルエン

①同様、前項目で得られた低減効果から、実験概要(2)式を用いて相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)を算出した。結果、24時間後の相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)は0.38 ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)、72時間後の相当換気量 Q_{eq} ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)は0.50 ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$)であった。(図-12)

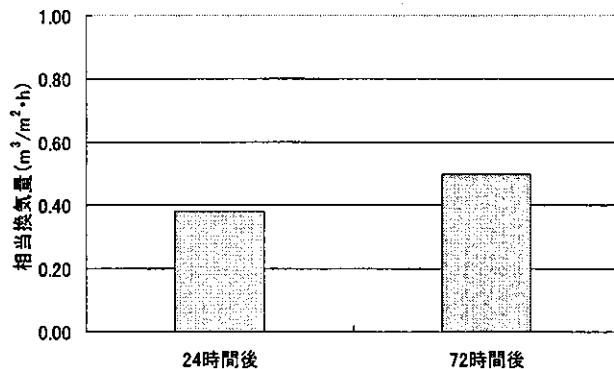


図-12 トルエン相当換気量

D. 結論

本研究においては、以下に示す知見が得られた。

① ホルムアルデヒドの定常発生法を確立した。
② 塗り壁材及び粉末状塗喰のホルムアルデヒド吸着効果について把握した。

③ 塗り壁材及び粉末状塗喰のホルムアルデヒド相当換気量について把握した。

④ 炭素系吸着建材のホルムアルデヒド及びトルエンの吸着効果について把握した。

⑤ 炭素系吸着建材のホルムアルデヒド及びトルエンの相当換気量について把握した。

今後の課題として、

① 塗喰材及び吸着建材の吸着効果の持続性に関する検討を行う必要がある。

② チェンバーに導入する汚染ガスの濃度及び除去対象化学物質の選定について検討する必要がある。

ことなどが示された。

E. 健康危機情報

現在、建材の多くには、ホルムアルデヒド放散抑制のために、ホルムアルデヒド処理剤(通称:キャッチャー剤)が使用されている。今回、実験対象とした吸着系建材にもキャッチャー剤が用い

られており、ホルムアルデヒド吸着性能はこの処理剤によるところが大きい。

しかしながら、同処理剤の物理・化学的組成は企業の保護情報にも当たり、全容は開示されていないことが多い。そのため、同処理剤の持続性を含めた効力と健康影響に関わる情報の整理検討が必要であろう。

F. 研究発表

- 1)野崎淳夫、折笠智昭、中村寛希:壁装材の室内化学物質吸着性能に関する研究 室内空気環境とその快適性に関する研究(その32)、第11回(社)大気環境学会北海道東北支部学術集会講演要旨集、pp.26-27、2004年11月
- 2)石崎功雄、福田克伸、高野亮、桑沢保夫、大澤元毅、野崎淳夫:屋外実験棟における吸着材料の性能に関する研究その1、実験方法設定、日本建築学会学術講演梗概集、DⅡ巻、pp.1065-1066、2004年8月
- 3)福田克伸、石崎功雄、高野亮、桑沢保夫、大澤元毅、野崎淳夫:屋外実験棟における吸着材料の性能に関する研究その2、実験結果、日本建築学会学術講演梗概集、DⅡ巻、pp.1067-1068、2004年8月
- 4)高野亮、福田克伸、石崎功雄、桑沢保夫、大澤元毅、野崎淳夫:屋外実験棟における吸着材料の性能に関する研究その3、発生量、低減量の考察、日本建築学会学術講演梗概集、DⅡ巻、pp.1069-1070、2004年8月
- 5)野崎淳夫、飯倉一雄、坊垣和明、大澤元毅:多孔質材料、塗り壁材のガス状物質吸着効果に関する研究、第22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、pp.128-130、2004年4月

G. 知的財産権の出願登録

現時点では、特になし。

H. 謝辞

本研究は、厚生科学研究「家庭用品中化学物質のリスク評価に関する総合研究」研究代表者:安藤正典(武藏野大学教授)により行われた。

また、NPO 法人室内環境技術研究会の協力を得た。関係各位に深甚なる謝意を表する。

I. 参考文献

- 1) 日本建築学会:「シックハウス辞典」、技報堂出版、2001年9月
- 2) 改正建築基準法に対応した「建築物シックハウス対策マニュアル」建築基準法・住宅性能表示制度の解説及び設計施工マニュアル、工学図書、2003年11月
- 3) 堀雅弘:「VOC (揮発性有機化合物)」、IAQ (Indoor Air Quality) 専門委員会報告(前半)、空気清浄、VOL.34、No.5、pp.58~59、1997年
- 4) 池田耕一:「シックハウスとは何か、シックハウスはなぜ起きたか」、空気清浄、第39巻、6号、pp.4~6、2002年3月
- 6) 野崎淳夫:「生活用品、対策品からの化学物質の発生と除去特性に関する研究」、平成13~15年度構成労働科学研究費補助金化学物質リスク研究事業総括報告書、2004年3月
- 7) 厚生省シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会:「空気汚染に係るガイドライン」、厚生省生活衛生局生活科学安全対策室、2000年
- 8) 厚生省シックハウス(室内空気汚染)問題検討会:「室内空気汚染に係るガイドライン・室内濃度に関する指針値」、厚生省生活衛生局生活科学安全対策室、2000年
- 9) シックハウス(室内空気汚染)問題検討会:「室内空気汚染に係るガイドライン案について・室内濃度に関する指針案」、2001年7月
- 10) 野崎淳夫他:「生活用品、対策品からの化学物質の発生と除去特性に関する研究」、平成13~15年度厚生労働科学研究費補助金化学物質リスク研究事業 総括報告書、2004年、3月
- 11) 田辺新一:「シックハウス対策に役立つ小型チェンバー法解説 JIS A 1901」、日本規格協会、2003年4月
- 13) 野崎淳夫、飯倉一雄、坊垣和明、大澤元毅:多孔質材料、塗り壁材のガス状汚染物質吸着効果に関する研究、第22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、pp.128~130、2004年4月
- 14) 鈴木昭人、河合秀治、田辺新一:多孔質セラミック調湿建材に関する研究、小型チェンバーADPAC を用いたホルムアルデヒド吸着性能評価、日本建築学会学術講演梗概集、pp.995~996、2002年8月

- 15) 安宅勇二、加瀬田郎、横山至、加藤信介、村上周三：定常法による HCHO 吸収分解せつこうボードの濃度低減効果の検討、日本建築学会大会学術梗概集、2001 年 9 月、pp.875~876
- 16) 小竿真一郎：室内空気汚染質に対する漆喰壁の特性、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.975~976、2004 年 8 月

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究
⑤光触媒

分担研究者 野崎淳夫 東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 教授

様々な対策技術・製品が開発される触媒技術の中でも、広範囲で実用化されている光触媒に着目し、光存在下、温度、湿度、気流、換気条件を制御して室内化学物質分解性能をそれぞれの実験によって明らかにすることを目的とする。

光源の紫外線量が足りないためか、明確な化学物質濃度の低減効果は見られなかった。また、光触媒粒子の接着面や光触媒塗料自体からの化学物質発生が示され、光触媒のアルデヒド類分解に伴う中間生成物(VOC)発生が示唆された。

A. 目的

(1) 背景

近年、室内化学物質濃度低減対策の一つとして紫外線(太陽や蛍光灯の光)によって、有害化学物質を分解、無害化することが出来る酸化チタン(以下、光触媒)が着目され、実用化が進められている。光触媒は、大気浄化、脱臭、浄水、抗菌、防汚の特性があるとされ、化学物質発生を抑制するクリーンかつ有効な対策技術の一つとして注目されている。

(2) 光触媒の原理と特徴

①概要

1972年に藤島らによって基本原理が発見され、酸化チタンを主な原料としている。光合成を行う葉緑素も光触媒の一種であり、現在产业化が進んでいる。

○光触媒分解反応

酸化チタンは太陽、または蛍光灯等から照射される紫外線エネルギーを吸収したときに光触媒反応が起こる。この反応は3万℃以上の燃焼反応に相当するといわれるが、通常の燃焼反応とは全く異なる。光触媒反応では温度が上昇せず、室温の状態で反応が進み、照射される光量に応じて反応が起き、汚れなどの有機化合物は二酸化炭素と水に分解される。

○光触媒親水化反応

酸化チタンをコーティングした材料に紫外線を照射した後、その材料表面では水は水滴にならずに、ほぼ完全に拡散し表面に水がよくなじ

む現象が生じる。この現象は光触媒のもう一つの反応で、光触媒親水化反応という。水がかかると汚れが簡単に洗い流されてしまったり、水滴が全くつかなくなる特徴を活かし、外壁面等の汚染防止(セルフクリーニング)に利用されている。

②原理(図-1参照)

まず、光触媒(二酸化チタン)に光(紫外線)が当たると、その表面から電子が飛び出す。このとき、電子が抜け出た穴は正孔(ホール)と呼ばれて、プラスの電荷を帯びている状態にある。正孔は、非常に強い酸化力をもち、水中にあるOH-(水酸化物イオン)などから電子を奪い、電子を奪われたOH-は非常に不安定な状態のOHラジカルになる。OHラジカルは強力な酸化力を持つために近くの有機化合物(汚れなど)から電子を奪い、自分自身が安定になろうとする。

この様にして電子を奪われた有機物は結合が解け、最終的には二酸化炭素と水に分解され無害化される。更に、酸化チタンに光と水が供給されると、OHラジカルは発生し続け、光触媒反応は長期にわたり持続することができる。

③利用製品

光触媒を利用した主な製品として、トンネル内の照明や、汚れにくいトイレやテント、手術室の抗菌タイル、光を当てると効果が回復する消臭剤、悪臭のつかない冷蔵庫、雨水できれいになる外壁、シックハウスの原因物質のひとつホルムアルデヒドを除去する空気清浄機などが

挙げられる。

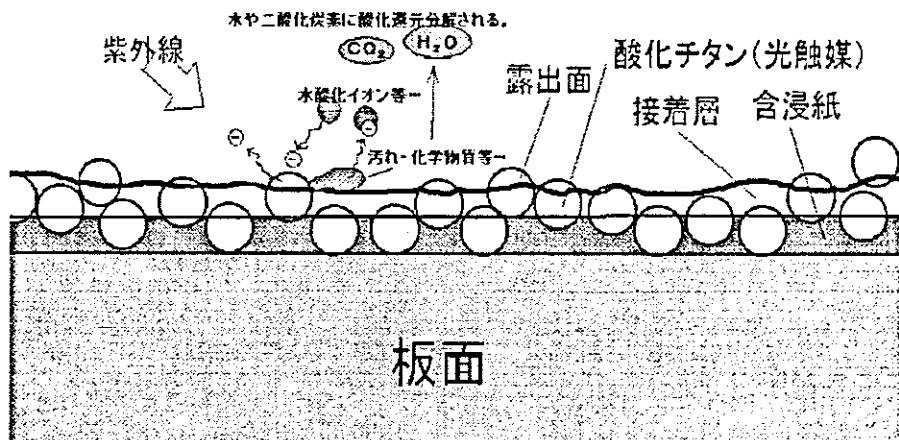


図-1 光触媒による酸化分解イメージ及び塗布面イメージ図

(3) 既往の研究

①光触媒による室内化学物質の除去 ーその 1 老人ホームにおける実測調査

朴、池田耕一：2000 年度日本建築学会大学術講演梗概集、pp.867～868、2000 年 9 月
はじめに：本研究では、実際の居住空間を対象に光触媒による脱臭や化学物質の除去特性把握することを目的とし、老人ホームを対象に実測調査を行った。塗料型光触媒によるホルムアルデヒドを含むカルボニル化合物と VOC の除去特性について検討を行い、その結果を報告する。
光触媒塗布後の室内化学物質濃度：光触媒塗布後、午前と午後に現れるホルムアルデヒドのピーク濃度は若干低くなった。

しかし、塗布後の大きな濃度差は見られず、光触媒によるホルムアルデヒド除去効果は比較的小さかった。これは VOC も同様であり、光触媒塗布後では午後になるにつれて室内 VOC 濃度が多少減衰したが、その濃度差も小さかった。

ホルムアルデヒドについては 1 日平均で約 3.5%、アセトアルデヒドについては 4.9%、TVOC は 4.8%など、塗料型光触媒による化学物質の除去率は 5%以下であった。これは今回の調査では光源として窓からの自然採光(UV 約 90%カット)と室内蛍光灯を使用したため、光触媒を活性化させるための十分な励起波長が確保出来なかったのが、その原因の一つであると考えられる。

まとめ：塗料型光触媒によって室内化学物質が約 5%除去された。今後、光触媒の化学物質除去効果を上げるためにには、光触媒を活性化させるための十分な光の取り入れ方法について検討する必要があると考えられる。

②光触媒担持シートによるホルムアルデヒドの除去性能

村上知之、朴、池田耕一：2001 年度空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集、pp.1201～1204、2001 年 9 月

はじめに：本研究では、光触媒を担持したメッシュ状シートを用いて、実環境濃度での実験計画法にて、汚染物質として最も有害といわれているホルムアルデヒドについて、空気清浄機最適設計のための基本データを取得し、実環境へのシミュレーション予測をしたので、ここに報告する。

結果と考察：実験は内容積 8.7L 内での 1 パス連続浄化の結果であるが、市販の空気清浄機は更に高速で複数パスである。8L/min の流量でも本実験の線速は 0.0047m/sec であるが空気清浄機は概略 0.6m/sec と大きい。そこで光触媒面積として 2.2cm² を 4 枚重ねに変更し、8L/min の流量で、線速 0.6m/sec、光量 1.5mW/cm² にて実験した。

まとめ：光触媒担持シートを用いてガラス容器内のホルムアルデヒドの除去性能を 300 μg/m³ の濃度で評価した結果、以下の事が明らかになった。

- 1) 必要最小限の光量は 0.5mW/cm^2 であった。
- 2) 光触媒は 4 枚重ねると効果的であった。
- 3) 実際の空気清浄機の運転条件である高線速での分解量を測定し、空気清浄機の設計予測データを取得した。
- ③ 光触媒機能を有する壁材の臭気低減効果に関する研究

今井広和、光田 恵：2004 年度日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.1081～1082、2004 年 8 月

はじめに：本研究では可視光応答型光触媒を応用した壁材の臭気低減効果を明らかにすることを目的とし、 2m^3 アクリルボックスを用いたモデル実験により光触媒付壁材の臭気低減効果と照明方法(蛍光ランプ及び照明の当て方)との関係を調べた。

実験結果及び考察：光触媒無しの壁面材及び試験体無しの試験にメチルメルカプタン濃度の低減がみられないのに対し、光触媒付壁面材を用いた場合の試験はいずれもメチルメルカプタン濃度の減少がみられ、光触媒付壁材のメチルメルカプタンの除去効果が確認された。また、直付け型照明よりもウォールウォッシャー型照明の方が速い分解性能を示した。さらに光触媒活性波長増強蛍光灯ランプを併用することにより、効率よくメチルメルカプタンを除去することができた。

最も効率の良かった照明方法(ウォールウォッシャー+光触媒活性波長増強蛍光灯ランプ)を用いてアンモニア及びホルムアルデヒドの除去試験を行った。その結果、メチルメルカプタン同様、アンモニア及びホルムアルデヒドについても除去効果が確認された。

効率よく臭気を除去する為には局所的に光を当てるよりも、ある程度の光(平均で $12\mu\text{W/cm}^2$ 以上)を光触媒付壁材に対して均一に当てる照明が有効であることがわかった。

まとめ：モデル実験により、光触媒付壁材に対して全面的に光を当てる照明方法が臭気低減に対して有効であるという結果が得られた。

※この研究では、モデル実験と高齢者に対する実証実験について報告しているが、実験室実験を対象としたためモデル実験のみ抽出して要約したものである。

④ 光触媒による室内空気汚染低減効果の評価

第 1 報 VOC と HCHO 濃度に対する低減効果

池田耕一、柳字：2004 年度日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.1083～1084、2004 年 8 月

はじめに

光触媒の酸化分解性能は、表面と光源の条件によって大きく異なるため、実環境におけるその効果が必ずしも明らかにされていない。

本報では光触媒 TiO_2 をコーティングしたタイルを用いた場合、それによる室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)とホルムアルデヒド(HCHO)濃度の低減効果について行った実験の結果を報告する。

結果：何れの化学物質においても実験 1 に比べて実験 2 の濃度減衰が比較的に速かった。実験 1 では物質によって多少異なるが、その減衰係数は換気回数の 0.1346 と同程度である。光触媒による室内空气中化学物質濃度の低減効果を、実験 1 と実験 2 の測定値から求めた減衰係数の差とした。

本研究の実験条件において、光触媒を加工したタイルを用いた場合、室内空気中の VOC、HCHO 濃度は 3hr 後 10～20%、8hr 後 20～35% の低減がはかられる。また、PAS 法による測定値は分析法のそれに比例することを明らかにした。

(4) 目的

本研究では、様々な対策技術・製品が開発される触媒技術において、主流とされる光触媒に着目し、その室内化学物質分解性能を実験室実験によって明らかにすることを目的とする。

B. 研究方法

(1) 測定対象物質

本研究ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類と揮発性有機化合物(VOC)を測定対象とした。

(2) 実験室概要

① チェンバー概要

本実験は、東北文化学園大学空気環境実験室内に設置された大型環境制御チェンバー(写真 - 1 参照)にて行った。環境制御チェンバー内の気積は 4.977m^3 を有し、内壁はステンレス製で

ある。また、温度、湿度、換気量、空気清浄度の制御が可能である。計測室からの監視用窓には無色透明の強化ガラスが使用されている。また、一様拡散状態及び一定の気流条件を構築するため、チャンバー内には小型拡散ファンを設置した。

②実験システム概要

本実験で使用した実験システムの概要を図-2に示す。チャンバー内の天井部には蛍光灯(18W、1灯)が設置しており、試料空気をサンプリングするための孔が設けられている。チャンバー内環境条件を温度: $28 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度: 50 ± 5(%)、換気回数: 0.01(回/h)に制御した。

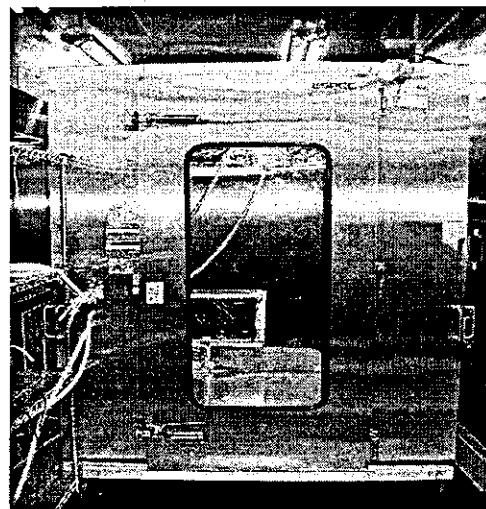


写真-1 大型環境制御チャンバー

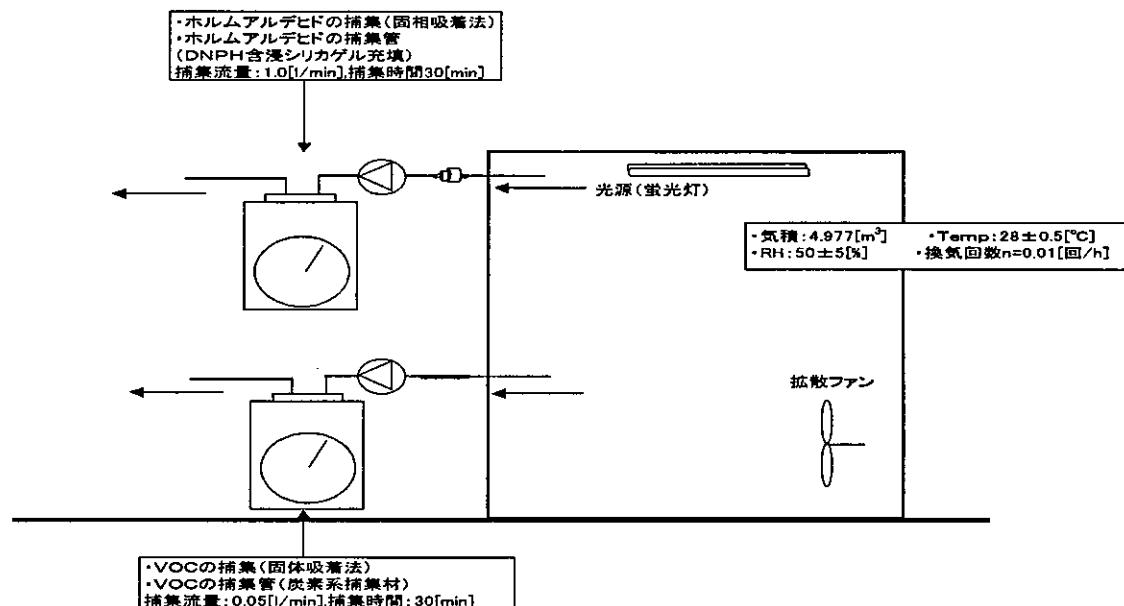


図-2 実験チャンバーの概要

(3) 測定・分析機器

①VOC

(a)捕集方法

VOC の捕集には、炭素系捕集管(SUPELCO 社製)(写真-2)を使用した。この炭素系捕集管は低沸点極性成分から高沸点成分まで対応可能であるという特徴がある。

本研究では、炭素系捕集管に試料空気を $0.05[\text{l}/\text{min}]$ の流量で 30 分間捕集し、これを分

析試料とした。試料空気の捕集するには、定流量ポンプ(柴田科学株式会社製、Model:MP-Σ 30H 型)(写真-3)、積算流量計(シナガワ社製、Model:DC-1A 型)(写真-4)を用いた。

(b)分析方法

捕集された試料空気は、加熱導入装置を用いて加熱脱着し、GC/MS(写真-5)にて定性・定量分析を行った。分析条件を表-1 に示す。

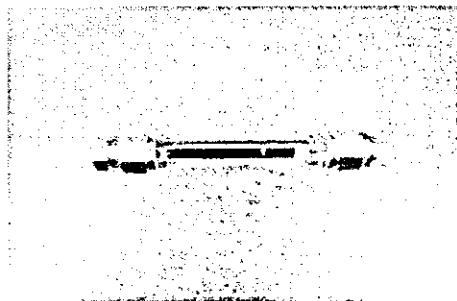


写真-2 炭素系捕集管

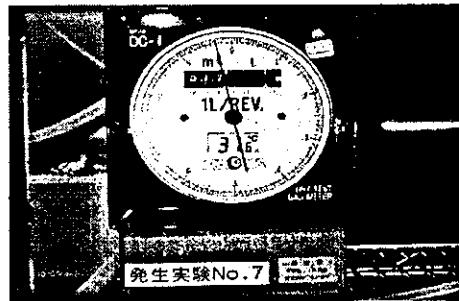


写真-4 積算流量計

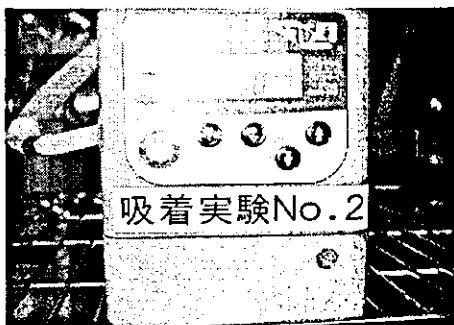


写真-3 定流量ポンプ

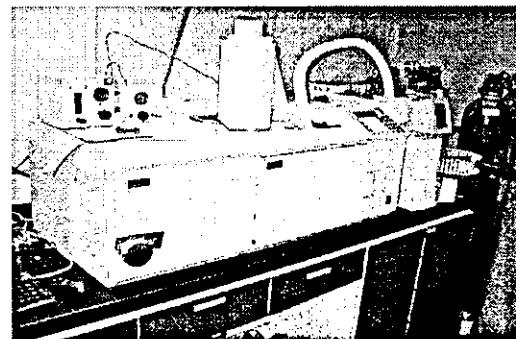


写真-5 GC/MS

表-1 GC/MS 分析条件

加熱導入装置	Turbo matrix ATD
GC/MS	Turbo mass gold
加熱前バージ時間	1(min)
チューブ	加熱温度: 300(°C)、加熱時間 10(min)
加熱バルブ温度	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	PSB-1、内径: 0.25(mm)、膜厚: 1(μm)、長さ: 60(m)
カラム昇度	50~300(°C)
インターフェース温度	270(°C)
イオン源温度	250(°C)
スキャンモード	m/z 40~250

②アルデヒド類

(a)捕集方法

アルデヒド類の捕集には、アルデヒド類捕集管として Waters 社の Sep-Pak DNPH-Silica(以下、DNPH カートリッジ)(写真-6)を使用した。このポリエチレンサンプラーには、DNPH をコーティングしたシリカゲルが充填してある。DNPH カートリッジの概要を表-2に示す。

アルデヒド類捕集管に試料空気を 1.0[l/min] の流量で 30 分間捕集する。この試料をアセト

ニトリル 5[ml]で抽出し、分析試料とした。試料空気の捕集には、定流量ポンプ(柴田科学株式会社製、Model:MP-Σ100H 型)(写真-7)、積算流量計(シナガワ社製、Model:DC-1A 型)(写真-8)を使用した。

(b)分析方法

捕集した分析試料をアセトニトリルで 5 分間(溶出速度: 1.0[ml/min])溶出した。溶出後、分析試料 10[μl]を高速液体クロマトグラフ(HPLC)(写真-9)へ導入し、定性・定量分析を行った。分析条件を表-3に示す。

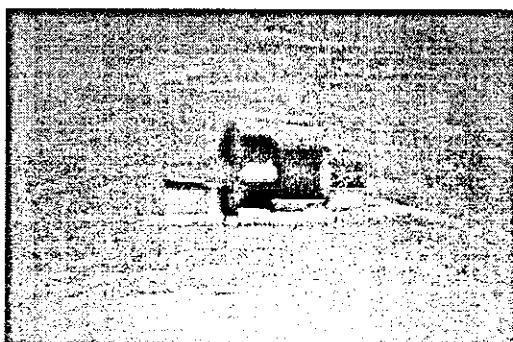


写真-6 DNPH カートリッジ



写真-9 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)

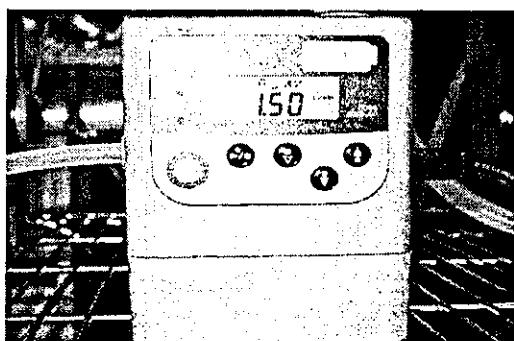


写真-7 定流量ポンプ

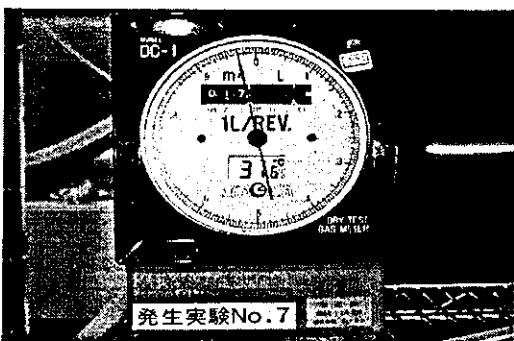


写真-8 積算流量計

表-2 Waters 社 ep-Pak DNPH-Silica の概要

保持要領	0.7ml
粒子サイズ	55~105 μm
捕集効率	>95%(サンプリング2L/minまで)
捕集容量	Formaldehyde 約75 μg
DNPH-Silica量	0.35g/カートリッジ
作用温度	10°C~100°C
形状	長さ 4.3cm
	外径 2.0cm
	内径 1.0cm
	層長さ 0.9cm

表-3 HPLC 分析条件

HPLC	日立社製 L-7000シリーズ
検出器	UV(波長:360[nm])
カラム	ODS-3 内径:4.6(mm)×150(mm)
カラム温度	50(°C)
移動相	アセトニトリル:水/70:30
流量	1.0(ml/min)

(4) 試験片

本実験では、異なる塗布条件で光触媒を塗布したメラミン系化粧合板(写真-10)(31×32×

2[cm]) 4 検体を測定対象とした。試験片の概要を表-4 に示す。

表-4 試験片の概要

塗布状況	検体A	検体B	検体C	検体D
	化粧板に塗布	化粧板に塗布	含浸紙に塗布	含浸紙に塗布
	接着層	接着層	—	接着層
	光触媒	光触媒	光触媒	光触媒
スプレー塗布	スプレー塗布	—	ローラー塗布	—
化粧板表面の性状	光触媒のみでは化粧版に接着せず、手で擦ると落ちる。	造膜はしているものの傷がつきやすい。光沢がある。	光触媒が、まだら模様となつた。表面性状は悪い。	きれいに仕上がりっている。表面性状は改良が必要なものの全サンプルの中で最もよい。

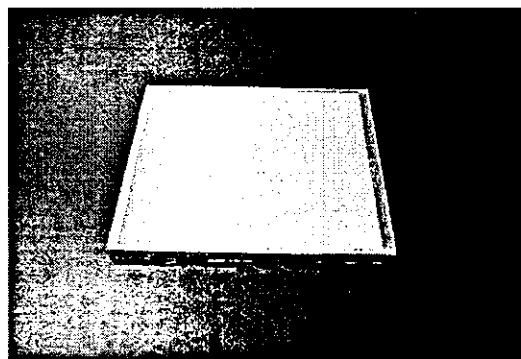


写真-10 試験片(酸化チタン塗布)

(5) 実験条件

試験片設置時のチャンバー概要を図-3に示す。

本実験では、一般的な室内環境を想定し、光源を白色蛍光灯とした。実験に用いた白色蛍光灯は、18(W)の1灯である。また、チャンバー内の換気回数は0.01(回/h)で、温度28°C、湿度50%に制御した。検体表面の照度は、約180(lx)であった。この照度はJISの照度基準(案)(表-5)の「団らん、テーブル等」の項目にあてはまる。

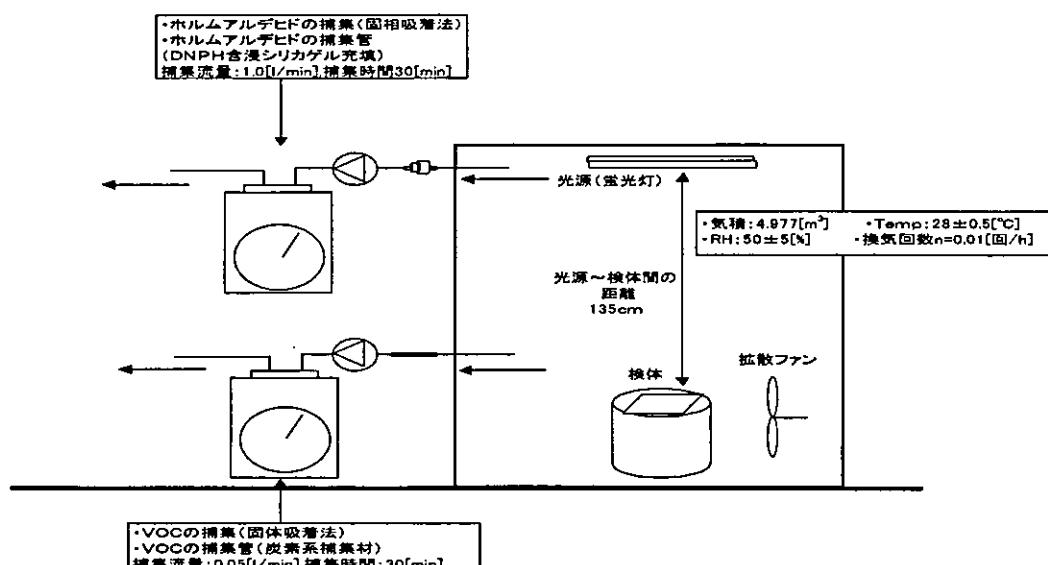


図-3 チェンバー概要図

(6) 実験方法

- 大型環境制御チャンバー(5[m³])のパックグラウンド濃度を把握するため、サンプリングを行う。
- 試験片をチャンバー内に設置する。
- 厚生労働省が定めた化学物質指針値の約2~3倍の濃度になる様、VOC混合ガス(3[L])、ホルムアルデヒドガス(10[L])を混合し、チャンバー内へ放出させる。
- 試験片に蛍光灯の光を照射し、VOCについては0分、30分、60分、90分後の試料空気を採取し、ホルムアルデヒドについては0分、90分後のチャンバー内試料空気のサンプリングを行なう。

C. 研究結果

(1) TVOC濃度の経時変化

各試験片(A、B、C、D)を設置したチャンバー内TVOC濃度の経時変化を図-4に示す。

図-4に示すように、検体Bは30~90分にか

けて約160~200(μg/m³)の濃度減衰が確認できた。検体A、検体C、検体Dについては、時間の経過に伴い濃度上昇が確認された。また検体A、検体Cでは、30~90分の濃度上昇が比較的緩やかである。検体Dでは90分時の急激な濃度上昇が示された。

(2) 試験片を設置したチャンバー内アルデヒド類濃度の経時変化

各試験片(A、B、C、D)を設置したチャンバー内アルデヒド類濃度の経時変化を図-5~8に示す。

図-5に示すように、検体Aのアルデヒド類の濃度変化は、0~90分間ではほとんど変化は見られなかった。

図-6~8に示すように、検体B、検体C、検体Dのアルデヒド類の濃度変化は、それぞれ30(ppb)程度の濃度減衰が確認できたが、明確な濃