

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、明確な濃度減衰とは言えない結果となった。また検体B、検体Dに関してアセトアルデヒド濃度の微小な上昇が示された。

表-5 所要照度*15の基準

照度基準(1x)	
3000	2000 1500 1000 750 500 300 200 150 100 75 50 30 20 10 5 2 1
住宅・共同住宅	勉強・読書(書斎・子供室・勉強室) 食卓・調理台・流し台・ひげそり・化粧(浴室・脱衣)・洗面・掃除・点検
	全般(書斎・食堂・台所・便所) 全般(納戸・物置)
	手芸・裁縫・ミシン 読書(居間・寝室)・電話・化粧(居間・寝室)・鏡・工作 団らん・娯楽・遊び・テーブル・ソファー・飾りだな・座卓・床の間・洗濯・靴脱ぎ 全般(子供室・勉強室・家事室・作業室・浴室・脱衣室)・玄関・パーティー・食事(庭) 全般(居間・応接室・座敷・廊下・階段・車庫・テラス)・表札・郵便受・押しボタン 全般(寝室) 通路 深夜防犯

(JIS Z-9110-1978, 照度基準(案)より作成)

[注] この照度は主として視作業面における水面照度。廊下等は床面照度。

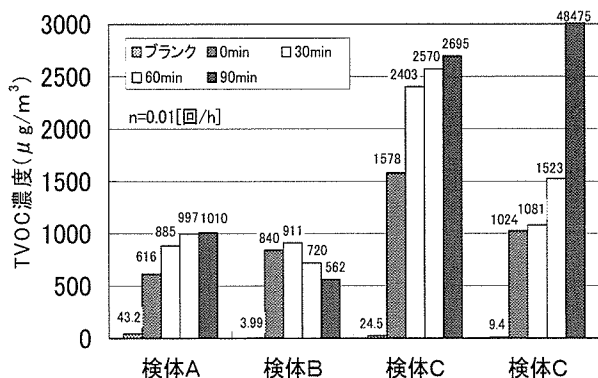


図-4 光触媒検体(A~D)設置に伴うチェンバー内VOC濃度経時変化

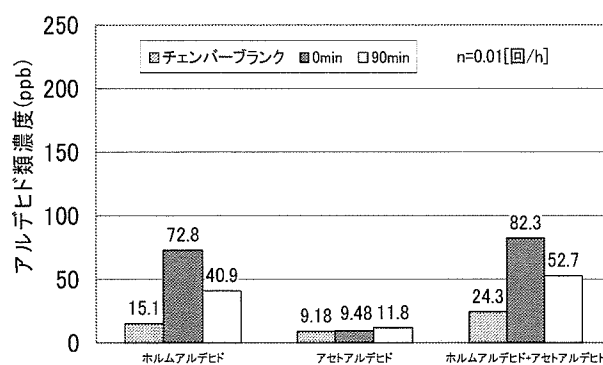


図-6 検体Bの設置に伴うチェンバー内アルデヒド類濃度経時変化

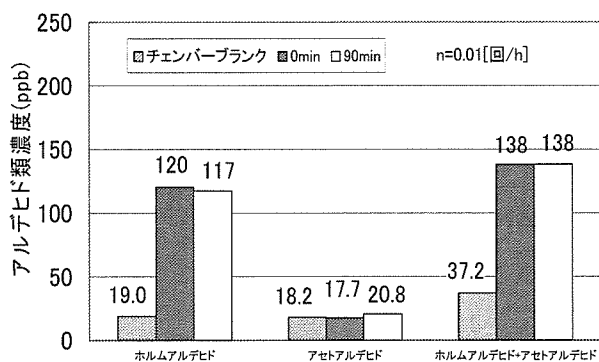


図-5 検体Aの設置に伴うチェンバー内アルデヒド類濃度経時変化

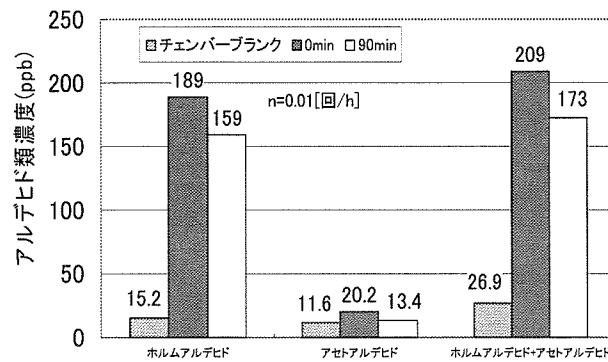


図-7 検体Cの設置に伴うチェンバー内アルデヒド類濃度経時変化

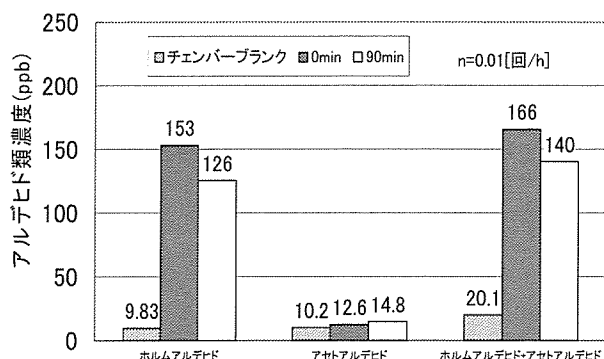


図-8 検体Dの設置に伴う
チェンバー内アルデヒド類濃度経時変化

D. 考察

全ての検体において明確な化学物質濃度の低減効果は見られず、本研究で測定対象とした光触媒による化学物質分解性能は確認できなかった。検体自体からの VOC、アルデヒド類の発生が少ないのに対し、検体 B 以外では、VOC 濃度の上昇が確認された。またアルデヒド類に関しては、若干の濃度減衰が見られるものの、大きな減衰は示されなかった。

以上の結果から、粒子状の光触媒塗料を合板に接着させるために用いる含浸紙などの接着面や光触媒塗料自体から化学物質が発生したと考えられる。また、アルデヒド類の分解に伴う中間生成物(VOC)発生の可能性も推察できる。

また、酸化チタンを用いた光触媒塗料は粒子状の粉末であるため、含浸紙や接着層などのバインダーによって塗布面に接着される。これらのバインダーにより、酸化チタン粒子は覆われてしまい、その触媒性能を十分に発揮できないことが考えられる。

本実験で測定対象とした 4 検体のうち、化学物質除去性能や化粧板表面の仕上がりの面から、検体 B の塗布状況が一般的な室内環境に適していると考えられた。

E. 結論

既往の研究では、ある限られた環境条件の実験及び実測調査や光触媒による空気清浄評価にとどまっており、実際の室内環境を想定した化学物質分解性能は明らかにされていない。

本実験の結果、全ての検体において明確な化

学物質濃度低減効果は見られず、本実験で測定対象とした光触媒による化学物質分解性能は確認できなかった。

検体 B は TVOC 濃度の減衰が確認されたが、初期濃度と比較してそれほど大きな濃度減衰とは言えない。検体 B 以外は時間の経過に伴い、濃度上昇が確認された。またアルデヒド類に関しては、若干の濃度減衰が見られるものの、大きな減衰は示されなかった。

今後の課題として、

- ① 一般的室内環境を考慮した触媒技術における化学物質分解性能試験法の再検討及び確立
 - ② 紫外線量の少ない一般的室内環境においても性能を発揮する光触媒塗布法の開発
 - ③ 化学物質分解によって生じる中間生成物発生についての検討
 - ④ 触媒技術応用製品による化学物質分解性能の検討
- 以上のことが挙げられた。

F. 健康危機情報

光触媒がホルムアルデヒドや VOC 等の化学物質と反応することにより、より毒性の強い中間生成物を発生させる可能性がある。本実験結果でもホルムアルデヒドの分解に伴い、アセトアルデヒドの発生が示されたケースもある。

光触媒利用の家庭用品が手軽に購入できる現状ではあるが、分解生成物についての特性や健康影響に関わる情報の収集整理が求められる。

G. 研究発表

- 1) 野崎淳夫、鈴木学、橋本康弘:光触媒の室内化学物質分解性能に関する研究 室内空気環境とその快適性に関する研究(その 30)、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.22-23、2004 年 11 月

H. 知的財産権の出願・登録

現時点では、特になし。

I. 参考・引用文献

- 1) 吉川文恵、並木則和、大谷吉生、江見 準 :

- 酸化チタン光触媒反応によるガス状汚染物質の除去 1998年度日本建築学会大学術講演梗概集、pp. 831～832、1998年9月
- 2) 山田由紀子：建築環境工学 培風館、pp. 151～152、1999年10月
- 3) 吉田 隆：最新光触媒技術 株式会社エヌ・ティー・エス、2000年1月
- 4) 朴、池田耕一：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 2000年度日本建築学会大学術講演梗概集、pp. 867～868、2000年9月
- 5) 村上知之、朴、池田耕一：光触媒担持シートによるホルムアルデヒドの除去性能 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
- 6) 岩本正和：環境触媒ハンドブック 株式会社エヌ・ティー・エス、2001年11月
- 7) 藤島 昭、橋本和仁、渡部俊也：光触媒のしくみ 株式会社日本実業出版、2002年3月、第6刷
- 8) 環境調和型触媒技術研究開発 周辺動向調査 株式会社ダイヤリサーチマーテック、2002年10月
- 9) 光触媒の性能評価技術 茨城環境技術センター、2003年1月
- 10) 野崎淳夫：脱臭気、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 第2編オゾン利用におけるオゾンの発生とVOC除去に関する研究 2002年度厚生労働科学研究費補助金 健康科学総合研究事業研究成果報告書、pp. 22～82、2003年3月
- 11) セルフィール ケアフィール 株式会社ニチリンケミカル、2003年10月
- 12) 今井広和、光田 恵：光触媒機能を有する壁材の臭気低減効果に関する研究 2004年度2日本建築学会大会学術講演梗概集、pp. 1081～1082、2004年8月
- 13) 池田耕一、柳 宇：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 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
- 14) 特集・光触媒 社団法人 日本空気清浄協会、空気清浄コンタミネーションコントロール 第42巻第3号、pp. 2～23、2004年9月
- 15) 長谷博子、野浪 享、大野秀夫：二酸化チタン光触媒利用による室内環境保全に関する考察 2004年度空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集、pp. 1439～1442、2004年9月

I-2. 1. 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究
 vi) 実環境における濃度低減技術

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

研究要旨 実環境に適用した光触媒製品、吸着系内装材、放散面遮断技術について、チェンバー実験によりその性能を明らかにすることを目的とした。

当該光触媒製品はホルムアルデヒドに対して効果が見られなかったが、VOCに対しては、ある一定の分解除去性能が確認され、相当換気量で $0.78[m^3/m^2 \cdot h]$ となった。吸着系内装材では、ホルムアルデヒドに対して吸着効果が示され、約78%の濃度低減率を示した。一方で、トルエンに対しての吸着効果は確認されなかった。放散面遮断技術は、ビニールシート及び水性アクリルエマルジョンと水性ウレタン塗料の重ね塗りにおいて発生抑制効果が確認された。

A. 目的

前章において、各濃度低減対策の実環境への適用による効果を検証した。しかし、実測調査においては、温湿度の影響や複数の発生源の存在等、複合的な要因が干渉し、対象低減技術の効果を正しく検証することができない。

そこで、本研究では前章において実環境に適用した光触媒製品、吸着系内装材、放散面遮断技術について、チェンバー実験によりその性能を明らかにすることを目的とする。

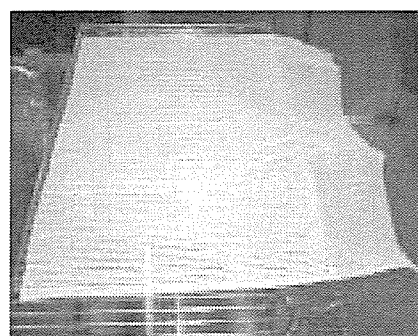


写真-2 光触媒カーテン(レース)

B. 研究方法、

1. 光触媒製品

(1) 試験片概要

実験対象となる光触媒カーテン(写真-1～2)の仕様を表-1に示す。

表-1 光触媒カーテンの仕様

	遮光カーテン	レースカーテン
組成	ポリエステル100%	ポリエステル93%、綿4%、ナイロン3%
寸法	74[cm]×60[cm]	74[cm]×60[cm]
機能	遮光(3級)、防炎、光触媒	抗菌、光触媒

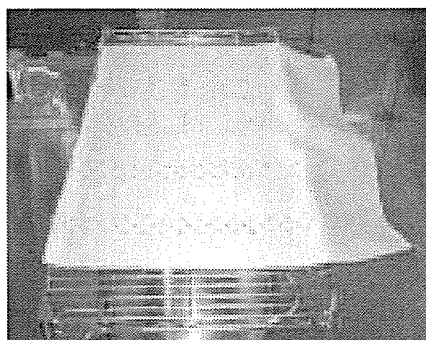


写真-1 光触媒カーテン(遮光)

(2) 実験システム概要

温湿度、換気回数、空気清浄度が制御できる空気環境実験室に、気積が $4.977[m^3]$ のステンレスチェンバーを設置した。チェンバー内には、一様拡散状態を構築するため小型ファンを設置した。チェンバー内の環境条件は、温度: $28 \pm 1[^\circ C]$ 、相対湿度: $50 \pm 5[\%]$ 、換気回数: $0.1 \pm 0.01[1/h]$ とした。また、チェンバー内監視窓は外部から光が照射されるのを防ぐため、ダンボールを用いて被覆した。(写真-3)

このチェンバー内に、光触媒カーテンを設置し(写真-4)、ボンベ充填のHCHOとVOC混合ガスを基準値の約3倍となる様充填させた。チェンバー内空気の捕集・分析を行うことで光触媒カーテンの性能評価を行った。なお、検体上での紫外線強度は光照射時で0.9[μ W/cm²]、非照射時で0.0[μ W/cm²](測定限界以下)だった。

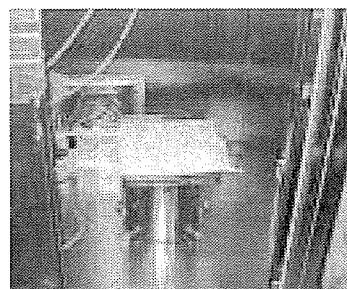


写真-4 光触媒カーテンチェンバー内設置の様子

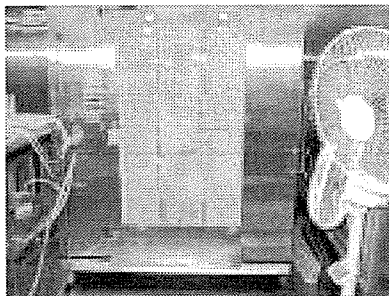


写真-3 チェンバー内監視窓被覆の様子

(3) 捕集装置及び分析装置

捕集・分析装置を表-2に示す。

表-2 捕集装置及び分析装置

	装置	メーカー	モデル
捕集装置	定流量ポンプ	柴田科学	HCHO:MP Σ -100H、VOC:MP Σ -30
	積算流量計	Shinagawa	DC-1A
	VOC捕集管	SUPELCO	Air-toxics
	アルデヒド類捕集管	Waters	Sep-Pak Xposure
分析装置	加熱導入装置	PERKIN ELMER	Turbo Matrix ATD
	ガスクロマトグラフ質量分析器	PERKIN ELMER	Turbo Mass Gold
	高速液体クロマトグラフ	日立	L-7000

(4) 捕集・分析方法

捕集・分析方法については前編で示された方法と同方法で行った。

- ・VOC(固体吸着-加熱脱着-GCMS法)
- ・アルデヒド類(固相捕集-溶媒抽出-HPLC法)

(5) 実験手順

実験は以下に示す手順で行った。

- 1)チェンバーブランクを捕集後、照明を off にし、チェンバー内に検体(光触媒カーテン)を設置する。8[h]後チェンバー内空気を捕集する。
- 2)チェンバー内にボンベを用いてホルムアルデヒド、VOC混合ガスをそれぞれ20L、3L 充填させる。一様拡散状態確立のため、1[h]待機する。その後、2[h]にわたって照明は off とし、1[h]ごとにチェンバー内空気を捕集する。
- 3)照明を on にし、その後3[h]にわたって1[h]

ごとにチェンバー内空気を捕集する。

- 4)照明 on にしてから3[h]経過後、照明を off にし、その後2[h]にわたって1[h]ごとにチェンバー内空気を捕集する。
- 5)捕集空気を各分析装置にて定性・定量を行う。

2. 吸着系内装材

(1) 試験片概要

実験対象となる吸着カーペット(写真-5)の仕様を表-4に示す。

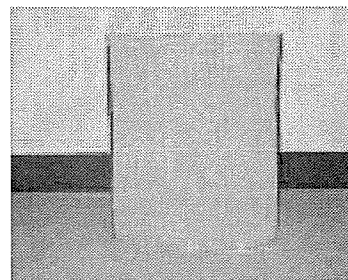


写真-5 吸着カーペット

表-4 吸着カーペットの仕様

吸着カーペット	
組成	アクリル系40%、アクリル60%
寸法	45[cm]×36[cm]
機能	防炎、遮音、防ダニ、抗菌防臭、ホルムアルデヒド吸着

(2) 実験システム概要

温湿度、換気回数、空気清浄度が制御できる空気環境実験室に、気積が 65[L]の小型チェンバーを設置した。チェンバー内の環境条件は、温度:28±1[°C]、相対湿度:50±5[%]、換気回数 0.5±0.01[回/h]とした。

このチェンバー内に、吸着カーペットを設置し、定常ガス発生装置を用いて HCHO とトルエンを定常発生させた。このチェンバー内空気

の捕集・分析を行うことで吸着カーペットの性能評価を行った。

・捕集・分析装置及び捕集・分析方法

光触媒カーテンと同装置、同方法にて捕集・分析を行った。なお、捕集は検体設置後 1 日目と 3 日目に行い、チェンバーの供給空気と排出空気を捕集した。

3. 放散面遮断技術

(1) 試験片概要

杉無垢材(16.5[cm]×16.5[cm])に封止系塗料(セラック)を塗布し、乾燥後、ビニールシートや塗料により被覆・コーティングを行ったものを試験片とした。(表-5、写真-6)

表-5 試験片の概要

試験片	木材	表面	裏面	被覆・コーティング方法
S1	杉	封止系塗料(セラック)	アルミ箔で被覆	被覆なし(ブランク検体)
S2				ビニールテープで被覆
S3				ビニールシートで被覆
S4				水性アクリルエマルジョン+水性ウレタン塗料
S5				油性ウレタン塗料

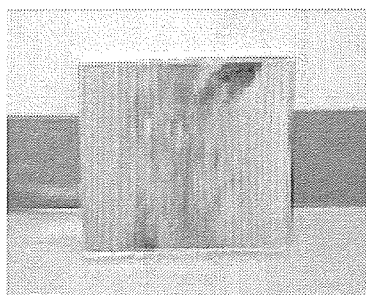


写真-6 試験片

(2) 実験システム概要

温湿度、換気回数、空気清浄度が制御できる気積 20[L]の小型チェンバーを用いて行った。チェンバー内の環境条件は温度:28±1[°C]、湿度:50±5[%]、換気回数 0.5±0.01[回/h]に設定した。このチェンバー内に各試験片を設置し、チェンバー内空気の捕集・分析を行うことで遮断効果の検証を行った。

①捕集装置及び分析装置

捕集・分析装置を表-6に示す。

表-6 捕集装置及び分析装置

	装置	メーカー	モデル
捕集装置	定流量ポンプ	GLサイエンス	SP208 1000 Dual
	VOC捕集管	SUPELCO	Air-toxics
分析装置	加熱導入装置	PERKIN ELMER	Turbo Matrix ATD
	ガスクロマトグラフ質量分析器	PERKIN ELMER	Turbo Mass Gold

②捕集・分析方法

捕集・分析方法は光触媒カーテンと同方法によって行った。

捕集量は 100[ml/min]の流量で 30[min]とした。尚、捕集は被覆・コーティング前と被

覆・コーティング後 1 日目と 3 日目に行った。

C. 実験結果及び考察

1. 光触媒製品

実験結果を図-1～4に示す。

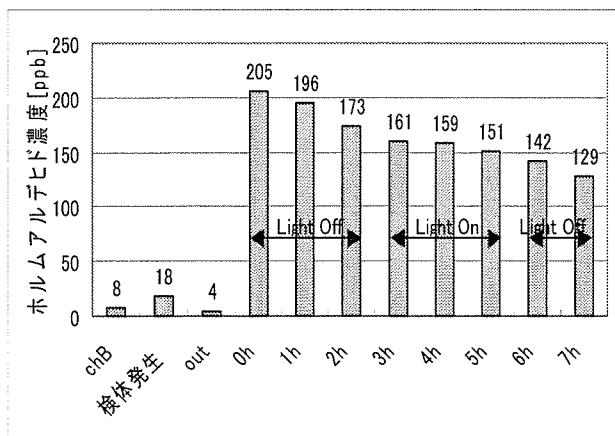


図-1 光触媒カーテン(遮光)設置チェンバー内のホルムアルデヒド濃度経時変化

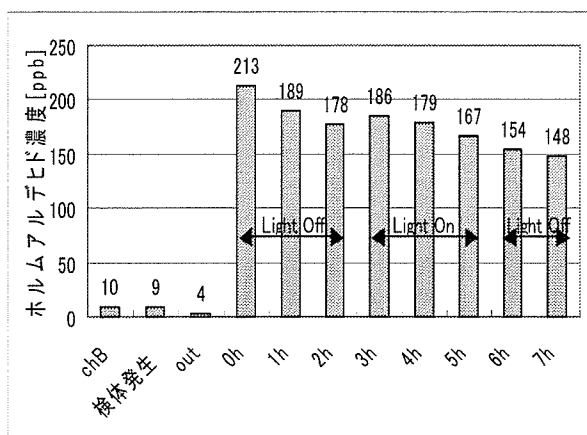


図-2 光触媒カーテン(レース)設置チェンバー内のホルムアルデヒド濃度経時変化

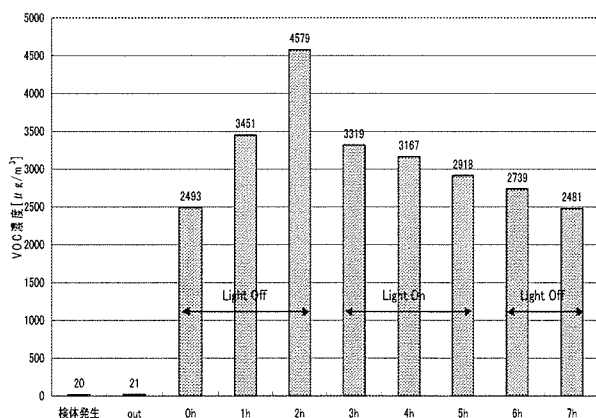


図-3 光触媒カーテン(遮光)設置チェンバー内の VOC 濃度経時変化

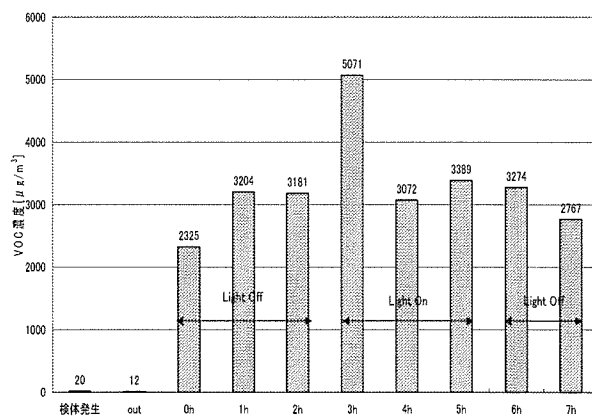


図-4 光触媒カーテン(レース)設置チェンバー内の VOC 濃度経時変化

光触媒カーテンの化学物質分解除去性能を相当換気量 $Q_{eq} [m^3/m^2 \cdot h]$ を用いて求めた。相当換気量 Q_{eq} は相当換気回数 $N [1/h]$ 、チェンバール気積 $R [m^3]$ 及び検体表面積 $A [m^2]$ を用いて、次式(1)で表される。また、相当換気回数 N は照明 ON 時の換気回数 N_2 から照明 OFF 時の換気回数 N_1 を差し引くことで求まる。(式(2)~(4))

$$Q_{eq} = NR / A \quad (1)$$

$$N_2 = N_1 + N \quad (2)$$

$$N_1 = 2.303 \times \frac{1}{t_1} \times \log \left\{ \frac{(C_1 - C_0)}{(C_2 - C_0)} \right\} \quad (3)$$

$$N_2 = 2.303 \times \frac{1}{t_2} \times \log \left\{ \frac{(C_3 - C_0)}{(C_4 - C_0)} \right\} \quad (4)$$

ここで、

t1: 光非照期間の測定時間[h]

t2: 光照射期間の測定時間[h]

C1: 光非照射期間の測定開始時における対象汚染物質濃度 [$\mu g/m^3$]

C2: 光非照射期間の測定開始から t1 時間後の対象汚染物質濃度 [$\mu g/m^3$]

C3: 光照射期間の測定開始時における対象汚染物質濃度 [$\mu g/m^3$]

C4: 光照射期間の測定開始から t2 時間後の対象汚染物質濃度 [$\mu g/m^3$]

C0, C0': チェンバー供給空気の対象汚染物

質濃度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]とする。

各検体のホルムアルデヒド、VOC 相当換気量を表-3に示す。

表-3 各光触媒カーテンのホルムアルデヒド及びVOC相当換気量

相当換気量 $Q_{eq}[\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$	遮光カーテン	レースカーテン
ホルムアルデヒド	-0.15	0.03
VOC	0.16	0.07

ホルムアルデヒド濃度は、光の照射・非照射に関わらず、換気と吸着により一定の減衰性を示した。相当換気量も遮光カーテンは $-0.15[\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、レースカーテンは $0.03[\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ となり、ホルムアルデヒドに対する光触媒の分解除去効果は確認されなかった。

VOC濃度は、光照射後1[h]で大きな減衰が見られ、当該光触媒製品のVOC分解除去効果が確認された。相当換気量でも、遮光カーテンは $0.16[\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ となりある程度の除去効果が示された。しかし、光照射後2[h]以降は減衰性が緩やかになり、非照射に切換後も一定の減衰性を示した。

VOCに対しては、ある程度のVOC分解除去効果が見られたものの、試験法や中間生成物発生の検討等、課題は多く残されており、引き続き実験を行う必要がある。

2. 吸着系内装材

実験結果を図-5、6に示す。

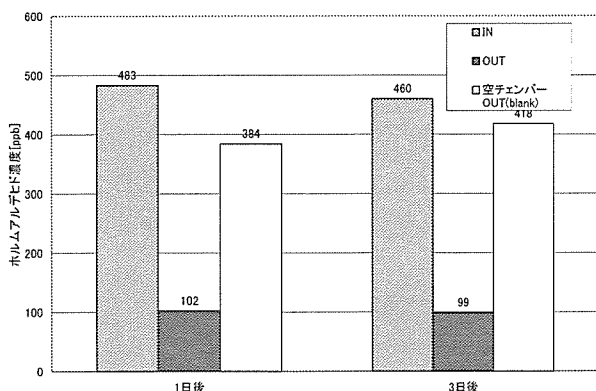


図-5 吸着カーペット設置チェンバー内のホルムアルデヒド濃度

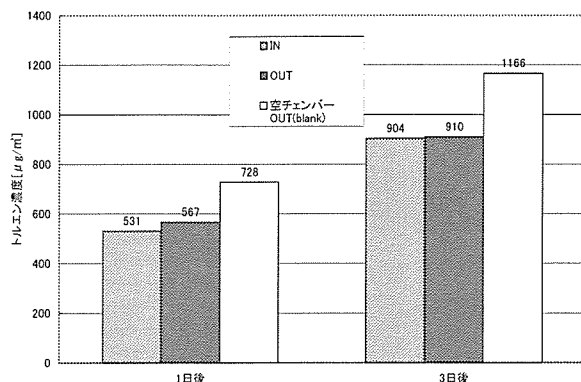


図-6 吸着カーペット設置チェンバー内のトルエン濃度

ホルムアルデヒド濃度は1日目、3日目共に減衰し、約78%の除去率を示した。ホルムアルデヒドに対して吸着性能があることが確認された。一方で、トルエン濃度は1日目、3日目共に微増した。トルエンに対しては、吸着性能は全く無いことが明らかになった。

3. 放散面遮断技術

実験結果を図-7、表-7に示す。

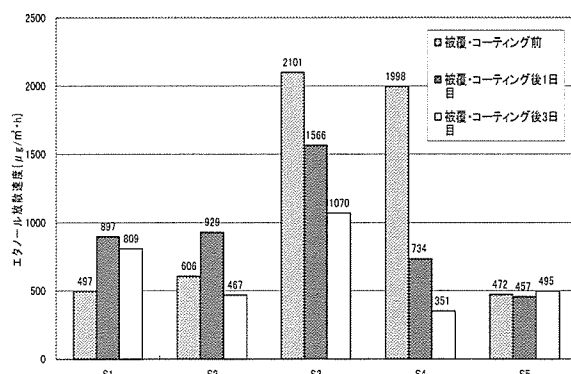


図-7 被覆・コーティング前後のエタノール放散速度

表-7 S2,S5におけるVOC成分別放散速度

放散速度[$\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$]	S2(ビニールテープ)			S5(油性ウレタン塗料)		
	被覆前	被覆後1日目	被覆後3日目	コーティング前	コーティング後1日	コーティング後3日
ethanol	606	929	467	472	457	495
acetone	5			1	618	860
2-propanol	26		1	25	64	17
methylethylketone					345	50
ethylacetate	24	58	24	17	31	25
hexane					163	61
2,4-dimethylpentane					642	44
buthanol				5		
benzene		2			2	
bromodichloromethane					1	
2,2,4-trimethylpentane					13	7
heptane					467	298
methylisobutylketone					3	
toluene		9	4	21	21	9
buthylacetate					2	
octane					1	74
ethylbenzene					47	6
m,p-xylene	0	0	0		63	8
o-xylene					58	5
nonane					19	9
a-pinene	5	2	1			
m,p-ethyltoluene					156	374
1,3,5-trimethylbenzene					78	133
o-ethyltoluene					75	125
b-pinene					2	
1,2,4-trimethylbenzene					11	103
decane					156	214
p-dichlorobenzene					2	
1,2,3-trimethylbenzene					154	117
limonene					24	
nonanal					3172	57
Undecane						143
1,2,4,5-tetramethylbenzene					73	382
decanal		3			3823	9
dodecane		2	1		351	181
tridecane					457	274
tetradecane				4	43	19
pentadecane				2	4	2
hexadecane						
TVOC	666	1005	499	547	11597	4104

S3 (ビニールシート) と S4 (水性アクリルエマルジョン+水性ウレタン塗料) においては、被覆・コーティング後に濃度が減衰する結果となった。ただ、この2検体の被覆・コーティング前の濃度は他検体と比べて高く、今後追試験を行い確認する必要がある。

S2 (ビニールテープ) ,S5 (油性ウレタン塗料) において、VOC 成分別の放散速度を見ると、S2 においては被覆後にトルエン濃度の上昇が見られた。これは、ビニールテープの接着層から発生したものと考えられる。S5 においては、油性ウレタン塗料塗布後1日目に溶剤系化学物質の大幅な濃度上昇が確認された。しかし、3日目には急激に減衰しており、表面蒸散型の発生特性が確認された。

D. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

1) 当該光触媒カーテンはホルムアルデヒドに

対しては効果が見られなかったが、VOC に対して、ある程度の効果が確認された。

2) 吸着カーペットはホルムアルデヒドに対して、約78%の低減率を示した。一方で、トルエンに対しては全く濃度減衰が確認されなかった。

3) 遮断技術では、ビニールシート及び水性アクリルエマルジョンと水性ウレタン塗料の重ね塗りにおいてある程度の遮断効果が確認された。ただ、データの信頼性を得るために、更なる追試験が必要とされる。

E. 健康危機情報

光触媒製品は、④でも述べている通り、中間生成物を発生させる可能性があり、分解生成物についての特性や健康影響に関わる情報の収集整理が求められる。

また、吸着系内装材は、キャッチャー剤が用いられているが、同処理剤の組成は不明な点が

多く、持続性や健康影響など同処理剤の情報収集が必要とされる。

放散面遮断技術では、主にエタノールの封止に重点を置いたが、エタノールは反応性が高く、反応過程でアセトアルデヒドを生成する。よって、エタノール自体だけでなく、被覆する素材との反応による2次生成物に対しても注意が必要である。

F. 知的財産権の出願・登録状況

現時点では、特になし。

G. 参考文献

1)野崎淳夫、鈴木学、橋本康弘:光触媒の室内

化学物質分解性能に関する研究 室内空気環境とその快適性に関する研究(その 30)、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.22-23、2004 年 11 月
2)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
3)野崎淳夫、山田禎子、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 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

ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究
vii) ホルムアルデヒドの直接低減化手法の開発

分担研究者 大坪泰文 千葉大学 工学部 教授
内山茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師
協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 協力研究員
北尾奈穂子 千葉大学大学院 自然科学研究科

研究要旨 家具からホルムアルデヒドが放散し、室内汚染の原因となっていることは知られているが、その対策は十分に講じられていない。本研究では、家具内部から発生する化学物質の放散速度を抑制するために、その効果が期待される物質を塗布し、塗布前後の濃度を測定することにより低減効果を評価した。ホルムアルデヒドの放散速度は小型チャンバーFLEC、濃度測定は拡散サンプラーDSD-DNPH-Lを使用し、合板表面からの放散速度、家具内部濃度等を測定した。ホルムアルデヒドの低減化剤には天然の物質である尿素、カテキン、バニリンを検討し、各5gを100mLエタノールに溶かした溶液を放散抑制剤とした。この放散抑制剤を各所に塗布し、塗布前後の放散速度を測定することにより効果を評価した。その結果、無処理のF☆☆合板は $4.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (30 °C)のホルムアルデヒド放散速度が観測されが、この合板に各種の低減化剤を塗布すると放散速度は減少した。特に尿素の効果が高く、 $0.16 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ までに減少した。次に、高濃度のホルムアルデヒドが測定された家具内部に尿素溶液をスプレーで塗布し、低減効果を検討したところ、1ヶ月の平均濃度が $1600 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ を示していた空間が、翌日には $140 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ まで減少した。明らかな低減効果が観測されたが、この効果は9ヶ月を経た現在でも持続し、9ヶ月間の平均濃度は $170 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ 、最小濃度 $99 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ を示している。尿素がホルムアルデヒドと反応して、メチロール尿素等を生成し固定されたことが推測されるが、尿素は人体に対する毒性が極めて低く、また、非常に安価な物質なので今後有効な利用が期待される。

A. 研究目的

居住空間に存在するホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物は、主として建材・施工材から放散する¹⁾ため、室内濃度が極めて高くなることが予測される。これらの物質は、ヒトに対して刺激を与えるばかりでなく、喘息などのアレルギー症状²⁾や発がん³⁾を引き起こす疑いのある有害物質であり、変異原性を有する⁴⁾。特に、ホルムアルデヒドは2004年6月にIARC(国際がん研究機関)が、発がんの評価をGroup 2AからGroup 1(人に対して発がん性を示す)に引き上げる⁵⁾など、関心の高い物質である。また、昨今、シックビルディングシンドロームや化学物質過敏性といった、様々な建物に関

連した健康被害の問題が浮上しているが、これらの原因物質としても取りざたされている。

室内空間におけるカルボニル化合物の発生源は大きく分けて、建材や施工材などの建物と家具や家庭用品など居住者が持ち込んだものに大別できる。シックハウス対策のため国土交通省は2003年7月1日から改正建築基準法を施行した。この規制により、内装仕上げの制限(木質建材、壁紙、断熱材、接着剤、塗料、仕上げ塗料など)、換気設備設置の義務付け、天井裏などの制限が実施されている。しかし、この規制により、建物から放散する化学物質の低減化は期待できるが、家具類等の居住者が持ち込んだ発生源の対策には至らない。

合板等の木質材料から作られる家具類は、カルボニル化合物の発生源の一つである。また、家具の内部は閉鎖されている場合が多いので、内部の化学物質濃度が高濃度になり易く、長期間にわたり汚染物質を放散することも危惧される。さらに、居室の種類・使用目的によって置かれる家具や構造が異なるため、室内濃度に格差が生じることが予想される。

室内環境の化学物質濃度を低減化させるためには、その発生源を特定し、発生・拡散メカニズムを検討することが必要である。最近、建材や家具からの化学物質の放散について、多くの研究が行われている^{6),7),8),9)}が、合板から発生する化学物質の放散について検討した報告は少ない。合板は、住宅や家具の材料として最も多く使用されているため、室内濃度に与える影響が大きく重要な建材である。本研究では合板に焦点を当て、ここから発生するホルムアルデヒドの放散速度の測定を行い、発生メカニズムを検討した。また、ホルムアルデヒドと反応する可能性があり、放散抑制効果が期待される天然の化学物質を合板や家具に塗布することにより、放散を抑制する方法も検討した。

B. 研究方法

放散速度の測定：合板や家具表面から発生するホルムアルデヒドの放散速度は、Figure 1 に示す捕集装置を使用して測定した。FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)^{10),11)}を材料表面上に置くと材料自身がチャンバーの底のようになり、材料から放散する化学物質を捕捉することが出来る。セルは直径 15 cm の円形で、試料最大表面積 177 cm²、最大容積 35 ml、最大部材負荷率 (セル容積に対する試験材料面積) 506 m²/m³ である。放散速度は次式により算出した。

$$E = \frac{W \cdot V_a}{A \cdot V_s \cdot t}$$

ここで、W (μg) は FLEC で捕集したホルムアルデヒドの重量、A (m²) は FLEC の材料表面積、V_a (ml min⁻¹) は純空気の流速、V_s (ml min⁻¹) は DNPH-cartridge の捕集速度、t (h) は DNPH-cartridge の捕集時間である。

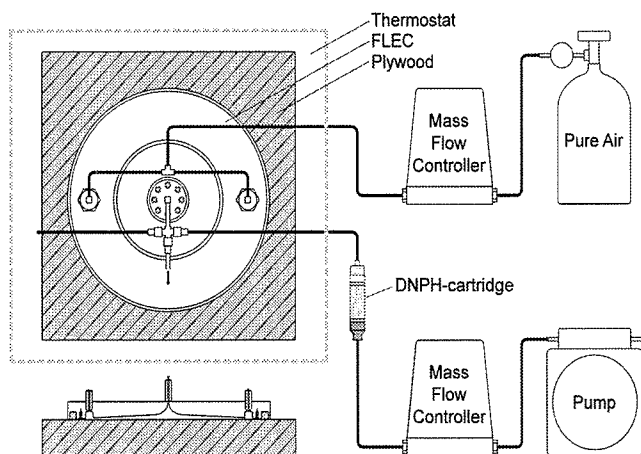


Figure 1. Schematic drawing of the apparatus for identification and measurement of chemical compounds emitted from the surface of plywood. The thermostat kept the air temperature at 30, 40, 50 or 60 ° C.

合板を 22×22 cm に切断し、所定の温度に設定した恒温槽に入れる。FLEC を試料の中央部に置き、マスフローコントローラー (STEC 社製, model SEC-400 MARK3) で 50 ml min⁻¹ に制御した純空気 S を流す。30 分間純空気 S を流した後、FLEC の二つある試料採取口の一つに DNPH-Cartridge を接続し、マスフローコントローラーを 20 ml min⁻¹ に設定する。吸引ポンプを稼働し、試料ガスを 60 分間、1200 ml 採取した。採取を終えた捕集管はアセトニトリル 5 ml で抽出し HPLC で分析した。HPLC の分析条件を Table 1 に示す。

空气中ホルムアルデヒドの測定：高濃度カルボニル化合物捕集用拡散サンプラー DSD-DNPH_L を使用した。測定開始時に DSD-DNPH_L の拡散フィルター側の栓を取り外し、測定場所 (家具内部や室内) に 48 時間暴露した (Figure 2)。捕集を終えた DSD-DNPH_L はアセトニトリル 5 ml で抽出し HPLC で分析した。分析条件を Table 1 に示す。

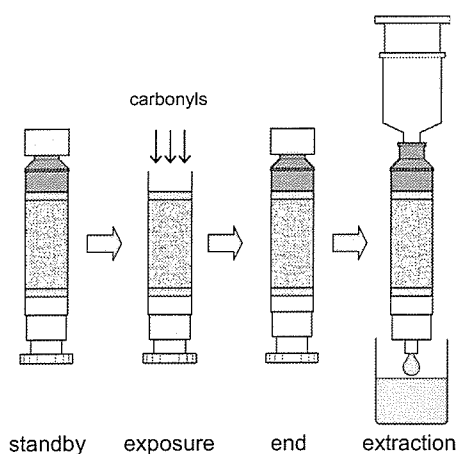


Figure 2. Measuring carbonyls at high concentration or long-term using the diffusive sampler DSD- DNP_H_L.

Table 1. Operating conditions in HPLC analysis

Instrument	Shimadzu LC-10A
Column	Agilent ZORBAX Bonus-RP, 4.6mm 250 mm. 5μm
Oven Temp.	40 °C
Mobile Phase a:	Water/Acetonitrile 60/40 v/v
	b: Water/Acetonitrile 40/60 v/v
Gradient	100 % A for 8 min then a liner gradient from 100 % A to 100% B in 22 min
Flow Rate	1.5 ml min ⁻¹
Injection Volume	20 μl
Detection	absorbance at 360 nm

放散抑制剤の作製と塗布: 尿素(試薬特級, 和光純薬工業製), カテキン(緑茶由来, 和光純薬工業製), バニリン(試薬特級, 和光純薬工業製)各 5 g をそれぞれエタノール(99.5%, 和光純薬工業製) 100 ml に溶かし, 放散抑制剤とした。この放散抑制剤をスプレー瓶に入れ, 合板や家具に概ね 20 ml/m² の分量で塗布した後, よく乾燥させてから, FLEC を用い放散速度を測定した。

C. 研究結果および考察

合板から発生するホルムアルデヒドの放散抑制: JAS による放散区分が F☆☆の合板を, 各種放散抑制剤で処理したときの放散速度の変化を Figure 2 に示す。無処理の F☆☆合板

(control)は 40°Cの時 6.3 mg m⁻² h⁻¹, 60°Cの時 15 mg m⁻² h⁻¹ と非常に速い放散速度が観測された。この合板にカテキンと尿素で処理を行うと放散速度は激減し, 40°Cの時 0.16 mg m⁻² h⁻¹, 60°Cの時 0.65 mg m⁻² h⁻¹を示した。カテキンは尿素ほどの効果は得られなかったが, 明らかな放散量の減少が確認され 40°Cの時 1.0 mg m⁻² h⁻¹, 60°Cの時 3.3 mg m⁻² h⁻¹を示した。

未処理の合板からは非常に速い速度でホルムアルデヒドが放散するが, 加熱処理を行っても放散速度は減少せず, 長期にわたり放散を続けた。この合板に使用されている接着剤は尿素-ホルムアルデヒド樹脂であり Scheme 1 の反応により生成する。

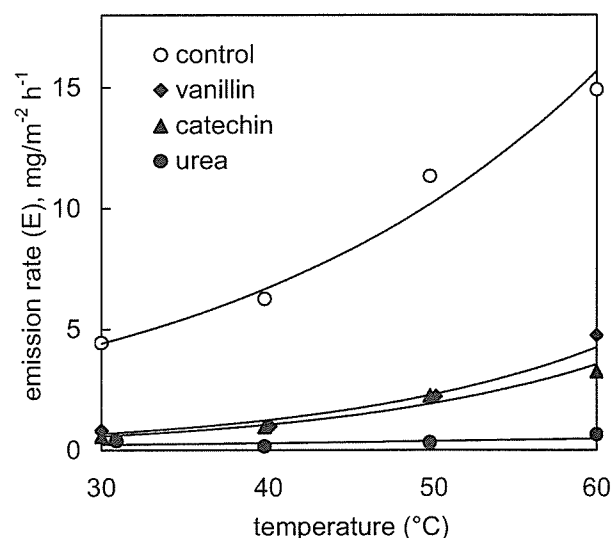
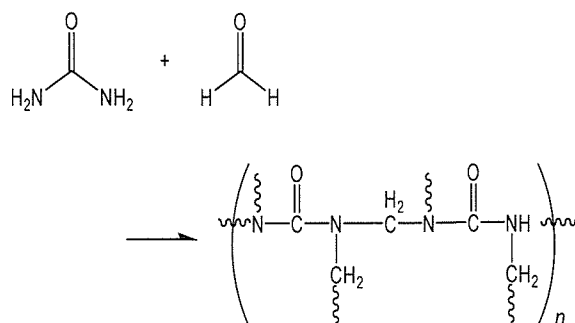
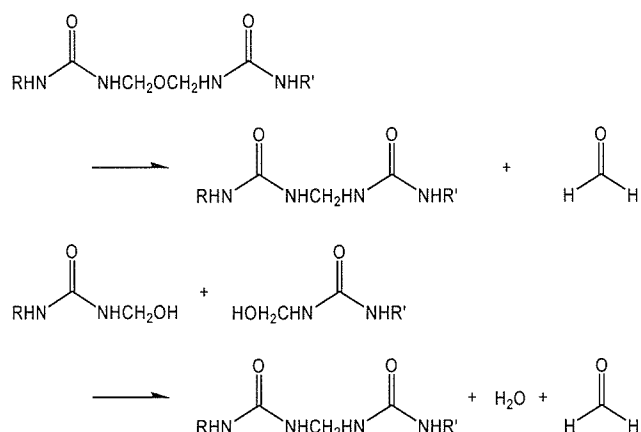


Figure 2. Emission rates of formaldehyde emitted from the surface of plywood (F☆☆) with the application of reagents at various temperatures.



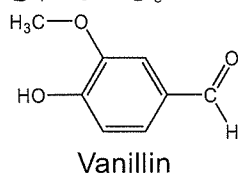
Scheme 1. Formation of urea-formaldehyde resin.

しかし、硬化した樹脂中にもジメチレンエーテル結合やメチロール基を持つ化合物が存在し、それらが環境条件によって Scheme 2 の反応によりホルムアルデヒドを発生する可能性がある¹²⁾。

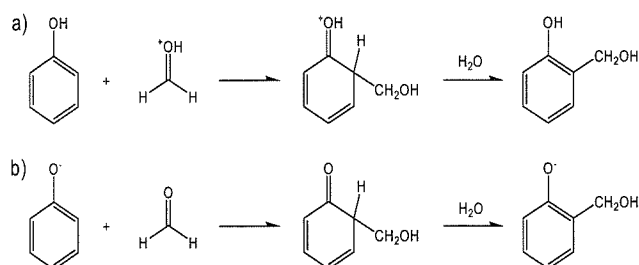


Scheme 2. Evolution of formaldehyde from urea-formaldehyde resin.

放散抑制剤として使用したバニリン（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド）は芳香のある無色の針状晶で天然香料として広く利用されている。



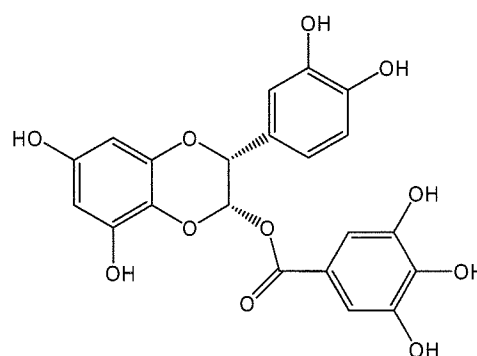
ホルムアルデヒドとフェノール類の反応は、Scheme 3 に示すように求電子置換反応であることが知られている。本反応は酸性条件でもアルカリ条件でも進行する¹³⁾。



Scheme 3. Reaction of Phenol with formaldehyde a) in acidic conditions, b) in alkaline conditions.

バニリンは樹脂中のジメチレンエーテル結合やメチロール基を持つ化合物から遊離したホルムアルデヒドと反応し、放散を抑制することが推測される。

カテキンもバニリンと同様に水酸基を持つためホルムアルデヒドと反応することが考えられるが、特に緑茶由来のカテキン類のなかには、C-3 位にガレート基をもつ(-)-エピカテキンガレートおよび(-)-エピガロカテキンガレートは、ガレート基を持たない茶カテキン類と比べホルムアルデヒドの C-6 位または C-8 位における求電子置換反応の反応性が高いことが知られている¹⁴⁾。



(-)-epicatechin gallate

しかし、Fig. 2 の放散速度の温度変化を見る限りでは、カテキンとバニリンとでホルムアルデヒドの放散抑制効果は、ほとんど変わらない。

一方、尿素はバニリンやカテキンと異なり、尿素のアミノ基とホルムアルデヒドの反応が推測される(Scheme 4)。尿素はホルムアルデヒドと反応しメチロール尿素を生成する。基本的に全ての N が反応可能であるため、このメチロール尿素はさらに反応を繰り返し、さらに複雑な架橋が形成される。

合板から発生するホルムアルデヒドに対して、放散抑制効果が一番高かったのは尿素溶液であるが、この尿素溶液を食器棚に塗布した。塗布した量は、1 m²当たり20 mlで、食器棚全体を処理するのに約500 mlの尿素溶液を要した。塗布後24時間自然乾燥させ、内部濃度を測定した。比較のため、C3の空間には尿素溶液の塗布を行わず、コントロールとして残しておいた。低減化対策1ヵ月前の2004年6月30日から10月8日までの食器棚内部のホルムアルデヒド濃度をFigure 7示す。

尿素塗布前には1ヶ月の平均濃度が1600 µg m⁻³を示していた空間(C2)が140 µg m⁻³まで減少し、明らかな低減効果が観測された。この効果は観測期間中持続し、2005年2月28日現在、平均濃度は170 µg m⁻³、最小濃度が99 µg m⁻³を示し、ホルムアルデヒド濃度の上昇は確認されなかった。2004年6月30日から2005年2月26日までの家具内部濃度と温度の関係をFigure 8に示す。尿素処理をしていない空間C3の濃度は、温度により指数級数的に増加した。尿素処理をした空間C2の濃度は温度による増加がそれほどではなく、明らかな放散抑制効果が確認された。ホルムアルデヒドの放散速度の温度依存性(Figure 8)をArrhenius plotで表すと、Figure 3の直線関係が得られた。これらの結果から、家具から発生するホルムアルデヒドは、化学反応によることが推測される。

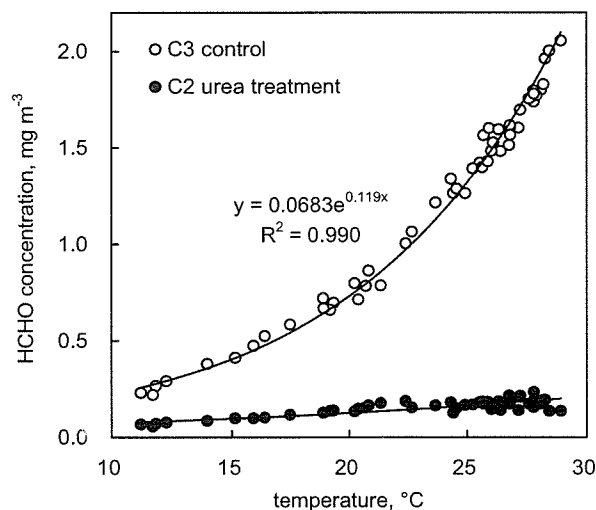


Figure 8. The relation between the formaldehyde concentration and temperature in a cupboard. Data were obtained from Jul. 30, 2004 to Feb. 26, 2005.

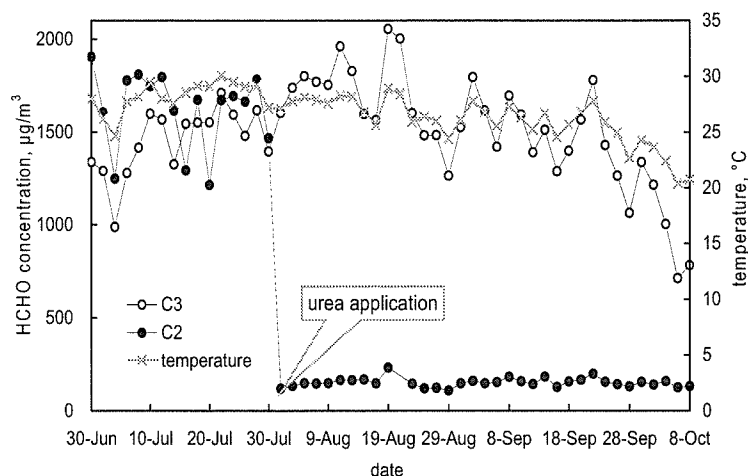


Figure 7. Concentration changes with 48h in formaldehyde from Jun 30 to Oct 8, 2004. Each closed red circle and closed blue circle indicates data obtained in C3 and C2 cell in a cupboard. The urea application was carried out at Jul 30, 2004.

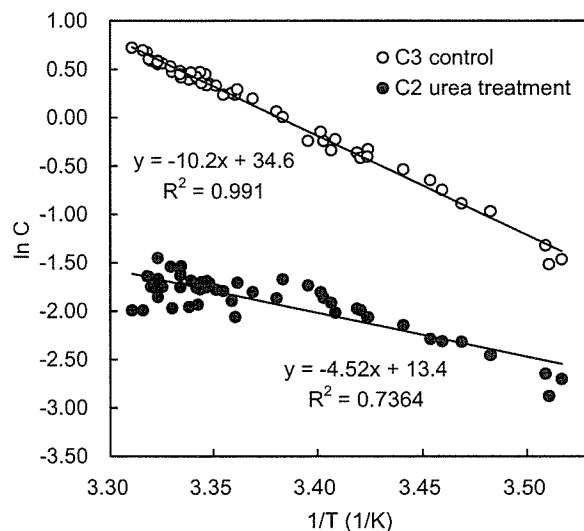


Fig. 9. Arrhenius plots for the concentration of formaldehyde in a cupboard.

D. 結論

ホルムアルデヒドは発がん性が高く、シックハウス症候群の原因物質でもある重要な物質である。そして建材や施工剤に使用されているため室内濃度が高くなりやすい。現在、ホルムアルデヒド捕捉剤として、活性炭等の物理吸着を利用した方法が行われているが、一旦室内に放散したホルムアルデヒドを吸着しても本質的な対策にはならない。また、温度が上昇したときの再放散も問題である。その点、化学反応による捕捉は発生を抑制することが出来、再放

散の可能性も低い。

本研究で、合板から発生するホルムアルデヒドは、尿素、カテキン、バニリン等のホルムアルデヒドと反応する天然素材を用いた低減化剤で処理することで、発生を抑制できることが明らかになった。特に尿素は低減効果が高く、合板に尿素を用いた低減化剤を塗布すると、放散速度が1/30程度に減少した。また、実際に高濃度のホルムアルデヒドを放散する食器棚に塗布したところ、濃度は1/12程度に減少した。この効果は9ヶ月後の現在でも継続している。

ホルムアルデヒドの室内濃度を低減させるためには、発生源に対策を施す方が効果的である。尿素は低減効果が大きく、人体に対する毒性が極めて低い。また、非常に安価な物質なので、今後有効な利用が期待される。

E. 文 献

- 1) 花井義道, 陳永紅, 中西順子, 建材による室内空気汚染, 横浜国大環境研紀要 1996, 22, 1-10.
- 2) Kiec, Swierczynska, M.; Krecisz, B.; Krysiak, B.; Kuchowicz, E.; Rydzynski, K. Occupational allergy to aldehydes in health care workers. Clinical observations. Experiments. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health 1998, 11, 349-358.
- 3) Kerns, W. D.; Pavkov, K. L.; Donofrio, D. J.; Gralla, E. J.; Swenberg, J. A., Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure, Cancer Research, 1983, 43, 4382-4392.
- 4) M. Te-Hsui, et al: Review of the Genotoxicity of Formaldehyde, Muta. Res., 196, 37 (1988).
- 5) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde, 2-Butoxy-ethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol (Vol. 88, 2-9 June 2004)
- 6) 中川雅至; 本田純司; 土橋芳郎; 于穎; 小林康彦 建材や家具からのホルムアルデヒド放散速度の測定に関する研究 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1999, 713-720.
- 7) 舟木理香; 島田菜穂美; 田辺新一 小型チャンバーを用いた壁紙用接着剤からのアルデヒド類放散速度の測定 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1999, 721-722.
- 8) Brown, S.K. Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood based panels. Indoor Air, 1999, 3, 209-215.
- 9) Guo, H.; Murray, F.; Wilkinson, S. Evaluation of total volatile organic compound emissions from adhesives based on chamber tests. Journal of the Air & Waste Management Association 2000, 50, 199-206.
- 10) Wolkoff, P.; Clausen, P. A.; Nielsen, P. A.; Gustafsson, H.; Jonsson, B.; Rasmusen, E. Field and laboratory emission cell: FLEC IAQ91 Healthy Buildings 1991, 160-165.
- 11) Wolkoff, P.; Clausen, P. A.; Nielsen, P. A. Application of the field and laboratory emission cell "FLEC"-performance study, intercomparison study, and case study of damaged linoleum in an office. Indoor Air 1995, 5, 196-203.
- 12) Pizzi, A. In Wood Adhesives: Chemistry and Technology; Pizzi, A., ED.; Marcel Dekker: New York, 1983.
- 13) Morrison, R.T.; Boyd, R.N. Organic Chemistry, Sixth Edition
- 14) Takagaki, A., Fukai, K., Nanjo, F., Hara, Y. (2000) Reactivity of green tea catechins with formaldehyde Journal of Wood Science Volume 46, 334-337, 2000.

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Aoyagi, S.; Ando, M. Simultaneous determination of C₁-C₄ carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 2004, 76, 5849-5854.
- 2) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives by high-performance liquid chromatography analysis. *Analytica Chimica Acta* 2004, 523, 157-163.
- 3) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. Evaluation of a Diffusive Sampler for Measurement of Carbonyl Compounds in Air. *Atmospheric Environment* 2004, 38, 6319-6326.
- 4) Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Tanaka-Kagawa, T.; Jinno, H.; Tokunaga, H.; Akimoto, T.; Tanabe, S.; Ando, M.; Otsubo, Y. Emission Rate Measurement of Chemical Compounds Emitted from the Surface of Thermal Insulating Materials. *Environmental Science and Technology* 2005, submitted for publication
- 3) 内山茂久; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 大坪泰文; 安藤正典; 徳永裕司 室内環境化学物質の全国調査: カルボニル・カルボン酸化合物 日本薬学会第 125 年会講演要旨集 30-0943, 2005. 3.
- 4) 香川(田中)聡子; 内山茂久; 松島江里香; 神野透人; 大坪泰文; 安藤正典; 徳永裕司 室内環境化学物質の全国調査: 二酸化窒素 日本薬学会第 125 年会講演要旨集 30-0944, 2005. 3.
- 5) 松島江里香; 内山茂久; 香川(田中)聡子; 神野透人; 大坪泰文; 安藤正典; 徳永裕司 家具から発生するホルムアルデヒドの天然素材を利用した放散抑制 日本薬学会第 125 年会講演要旨集 30-0942, 2005. 3.
- 6) 内山茂久; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 安藤正典 アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集 p687, 2004. 10.
- 7) 内山茂久; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 安藤正典 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いた大気中カルボン酸とアルデヒドの同時分析 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集 p688, 2004. 10.
- 8) 松島江里香; 内山茂久; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 安藤正典 空気中アルデヒド類の長期モニタリング 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集 p689, 2004. 10.

2. 学会発表

- 1) 内山茂久; 浅井佳祐; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 大坪泰文; 安藤正典; 徳永裕司 GC/MSによる炭素系吸着剤の常温吸着・熱脱離特性の測定 日本化学会第 85 春季年会 2005. 3.
- 2) 松島江里香; 北尾奈穂子; 内山茂久; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 大坪泰文; 安藤正典; 徳永裕司 天然の化学物質を利用したホルムアルデヒドの放散抑制 日本化学会第 85 春季年会 2005. 3.
- 9) 北尾奈穂子; 内山茂久; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 合板から発生するホルムアルデヒドの分析と放散速度の抑制 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集 p690, 2004. 10.
- 10) 浅井佳祐; 内山茂久; 松島江里香; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 ガス状物質のカーボンモレキュラーシープとグラフアイトカーボンに対する吸脱着特性 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集 p691, 2004. 10.

- 11) 奥平純子; 内山茂久; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 固体捕集管による大気中窒素酸化物の測定 第45回大気環境学会年会講演要旨集 p692, 2004. 10.
- 12) 内山茂久; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 安藤正典; 青柳象平 低級脂肪酸の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンによる誘導体化とHPLC分析 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p302, 2004. 9
- 13) 内山茂久; 松島江里香; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 安藤正典 アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化反応とHPLC分析 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p302, 2004. 9
- 14) 松島江里香; 内山茂久; 香川(田中)聡子; 神野透人; 青柳象平; 安藤正典 拡散サンプラーによるホルムアルデヒドの長期モニタリング 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p303, 2004. 9
- 15) 浅井佳祐; 内山茂久; 松島江里香; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 GC/MSを用いた炭素系吸着剤の破過容量測定とガス状物質の吸着特性 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p303, 2004. 9
- 16) 北尾奈穂子; 内山茂久; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 合板から発生するホルムアルデヒドの放散速度測定 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p304, 2004. 9
- 17) 奥平純子; 内山茂久; 安藤正典; 青柳象平; 大坪泰文 トリエタノールアミン含浸シリカゲルと酸化剤充填カートリッジによる窒素酸化物の測定 日本分析化学会第53年会講演要旨集 p304, 2004. 9

I-2. 2. 漆喰材、炭素系建材、吸着カーペット

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

A. はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) やホルムアルデヒドは、シックハウス症候群の誘因物質であると指摘されている。その発生源は多岐にわたり、特に建材、施工剤の発生量は大きく、また生活用品も軽視することが出来ない。

そのため、化学物質発生量が小さな材料や吸着性能を有する製品開発が進められている。

本研究では吸着建材・製品に着目し、室内化学物質の吸着性能について、定量的に明らかにすることを目的とする。

B. 実験概要

1. 実験装置

図-1 に示すように、実験装置は環境制御小型チェンバー (気積 0.065[m³]、写真-1 参照) とガス定常発生装置 (写真-2 参照) により構成されている。ガス定常発生装置の運転により、ある一定量のガスがチェンバーに常時供給できる。なお、チェンバー内の環境条件は、温度: 28±1[°C]、湿度: 50±1[%]、気流速度: 0.2~0.3[m/s]、換気回数: 0.5±0.05[1/h] に制御した。

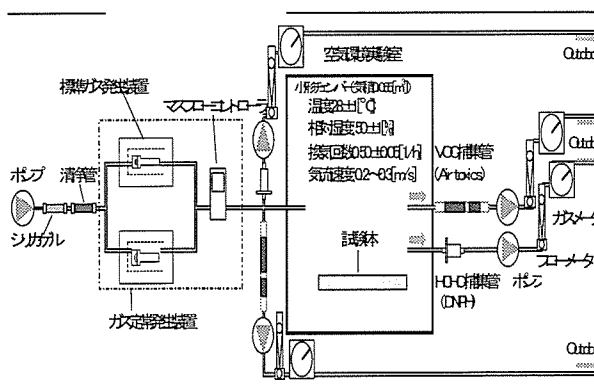


図-1 実験装置の概要



写真-1 実験チェンバー



写真-2 ガス定常発生装置

2. ガス定常発生装置

本装置は新たに開発したものであり、標準ガス発生装置、マスフローコントローラ、清浄管、ポンプ等により構成されている。

ガス定常発生装置の発生条件 (表-1 参照) と供給空気量を制御することで、対象化学物質の任意発生量が得られるものである。

表-1 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 パーミータ 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	トルエン D-01
()内はNo.	ホルムアルデヒド D-02