

する。溶出液の 20 μl を分取し、HPLC に導入した。

3. 密閉空間の DSD サンプラーによる測定

Uchiyama ら^{9,11)}が開発した DSD サンプラーは分子拡散の原理に基づき化学物質を捕集する器具である。微量成分が x 方向に拡散する場合のフラックスは Fick の第一則により次式で表わされる。

$$N = -D \frac{dC}{dl} \quad (1)$$

ここで、 N は気体のフラックス ($\text{mol}/\text{cm}/\text{sec}$)、 D は気体の拡散係数 (cm^2/sec)、 dC/dl は DSD-DNPH のガス拡散浸透媒体 PSP-tube 内部の濃度勾配である。DSD サンプラーの捕捉剤 (吸着剤、反応試薬) が十分に強ければ、気液境膜における気体濃度は 0 である。したがって、濃度勾配 (dc/dl) は (C/L) で置き換えることができる。ここで、 C_v (ppb) は DSD サンプラー外側の濃度 (気中濃度)、 L (cm) は気体の濃度勾配が成立する PSP-tube (拡散フィルター) の厚さである。(1)式は(2)式で置き換えることができる。

$$N = \frac{DC}{L} \quad (2)$$

DSD サンプラーの捕集速度、 W/t (mol/s) は N に拡散面積 A (cm^2) を乗じることによって求めることができる。

$$\frac{W}{t} = NA = \frac{DAC}{L} \quad (3)$$

ここで、 W は捕集した化学物質の量 (μg)、 t は捕集時間 (h) である。したがって、化学物質の気中濃度 (ppb) は次式で計算することができる。

$$C = \frac{LW}{DA t} = a \frac{W}{t} \quad (4)$$

(4)式は化学物質の気中濃度は捕集速度に比例することを示している。 a は比例定

数であり、 a の逆数 $1/a = \alpha$ ($\text{mol}/\text{s}/\text{ppb}$) が uptake rate である。また、濃度を重量濃度 (mol/L) で表せば、uptake rate は sampling rate (L/s) で表すことができる。この uptake rate, sampling rate は定数であるが、DSD サンプラーの場合ホルムアルデヒドの sampling rate (71.9 ml/min) を基に、グレアムの法則から各種化学物質の sampling rate を算出することができる⁹⁾。グレアムの法則により、定温定圧の条件のもとで気体が薄い細孔を通過して圧力の低い側へ流出する速度は、その密度 Z (したがって分子量 M) の平方根に反比例する。

$$D_{gr} \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (5)$$

したがって、ホルムアルデヒドの拡散係数を M_f とした場合、目的物質の拡散係数 D_{gr} は次の式から算出できる。

$$D_{gr} = D_f \sqrt{\frac{M_f}{M_d}} \quad (6)$$

そして sampling rate は (R) 次式から算出できる。

$$R = \frac{D_d}{D_f} R_f \quad (7)$$

密閉空間に DSD サンプラーを置いた場合、空間内の化学物質が DSD サンプラーに捕集されるときに濃度変化は次式で示される。

$$V \frac{dC}{dt} = ES - \frac{W}{t} \quad (8)$$

ここで、 C は密閉空間内の化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 V は密閉空間の容積 (m^3)、 E は材料表面からの化学物質放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)、 S は材料の表面積 (m^2) である。

(4)式は、DSD サンプラーの捕集速度は気中濃度に比例することを示している。密閉空間内部が平衡状態になったとき、(5)式は 0 になるので、以下の関係が成立する。

$$ES = \frac{W}{t} \quad (9)$$

拡散サンプラーを密閉容器中で使用し、放散速度を測定するためには、拡散サンプラーの response time (捕集応答速度) を小さくする必要がある。response time T_R は、分子拡散により化学物質が拡散浸透媒体を移動し、捕集剤に到達するのに要する時間である。材料表面から放散した化学物質はサンプラー内に流入するとその距離に比例して直線的に濃度減衰する。この濃度減衰率が 1/2 になるまでの時間を、拡散サンプラーの response time と定義される。すなわち、拡散浸透媒体内の化学物質量の 1/2 を捕集速度で割ったものが response time であり、拡散長 L の二乗を拡散係数 D の 2 倍で割った式で示される。

$$T_R = \frac{C_2^{-1} LA}{DA CL^{-1}} = \frac{L^2}{2D} \quad (10)$$

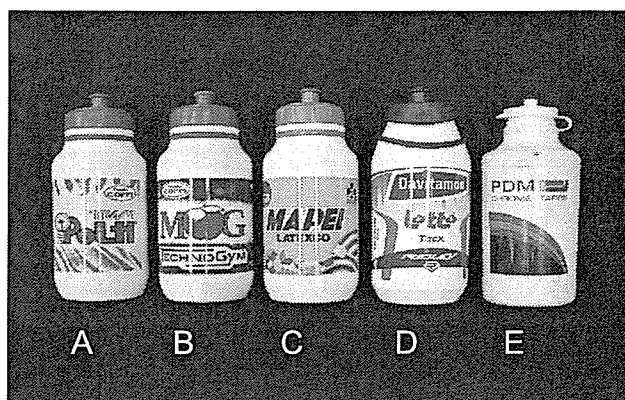
T_R 値の小さいサンプラーの方が、濃度変動のある場合に精度の高い捕集測定ができる。DSD サンプラーの場合、sampling rate が 71.9 ml/min (ホルムアルデヒド) と非常に速いので、密閉空間の測定に適していると思われる。

4. 閉鎖空間の測定方法

4. 1. 試験製品

実験で検討した合成樹脂製品は、下の写真で示した自転車競技に使われている給水ボトル 5 種類である。いずれのボトルも蓋を開けると、不快な臭いがした。

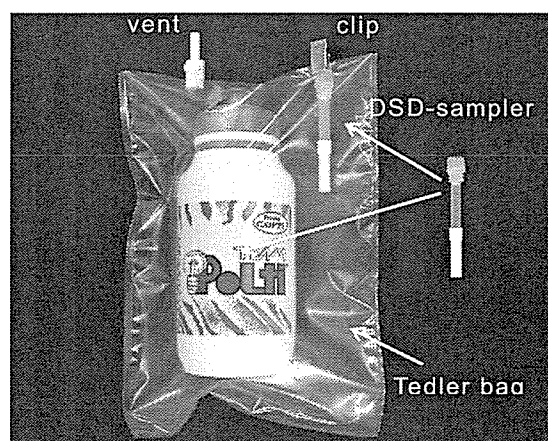
A, B, C はフランス製の同種製品 (未使用) であり図柄が異なる。D はオランダ製の製品 (未使用) 実験の 1 ヶ月前に購入したものである。E はイタリア製で 15 年前前に購入し、実際に使用していたものである。



4. 2. 樹脂製ボトルの内部と外部から発生する化学物質の測定

テドラーバッグ (2.5 L) の一端を切断し、樹脂製のボトル (500 ml) を入れる。DSD サンプラーをボトル内部およびテドラーバッグ内に設置した後、ヒートシーラーで切断面を溶封した。一旦、テドラーバッグ内の空気を吸引した後、ボトル内部の容積と同じになるように純空気を 500 ml 導入した。

測定の概要を Fig. 3 に示す。30°C に設定した恒温槽に入れ、DSD-VOC を用いた VOC の測定の場合は 2 時間、DSD-DNPH を用いたアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類の測定の場合は 24 時間曝露した。



Measurement of air inside and outside the water bottle using DSD samplers.

C. 研究結果および考察

ボトルの内部、外部から発生した化学物質を DSD サンプラーで捕集し、GC/MS、

HPLCで分析したときのクロマトグラムを Fig. 5～Fig. 10に示す。それぞれの図で、上のクロマトグラムはボトル内部、下の反転させたクロマトグラムはボトル外部（テドラーバッグ内）の分析結果を表示している。

1. ボトルから発生する VOC

全てのボトルにおいて外部の方が、内部のより発生した VOC の種類・量が多かった。また、A, B, C は同種製品であるが、内部から発生する VOC の量が異なり、A が最も発生量が多かった。E は購入後 15 年経っているが、いまだに多くの VOC を発生している。これらのボトルから発生した化学物質の中で特に注目されるのは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの低級脂肪酸である。しかし、これらの低級脂肪酸は GC/MS で直接分析することは非常に困難であり、Fig. 5～Fig. 10 のクロマトグラムにおいてもピークのリーディングが大きく分離が不完全であった。HPLC 分析でもギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸のピークが検出¹¹⁾されていた。この場合はピークが鋭く、GC/MS よりも定量性に優れていると思われる。低級脂肪酸の発生原因としては、2,6-ビス(1,1ジメチルエチル)-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン、*p-tert*-ブチルフェノール、2-メチル-5-(1-メチルエチル)フェノール、1-メチル-4-(1-メチルエチリデン)シクロヘキセン等からなる Irganox 1010, Irgafos 168, Irganox PS 802 等の酸化防止剤が分解して生成すること¹¹⁾、炭化水素が酸化されて生成したことなどが推測される。この他、プラスチックの可塑剤として使用されていたと思われるフタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フ

タル酸 *n*-オクチル (DnOP) などのフタル酸エステル類が検出された。これらのフタル酸エステルの中で 11:DEP, 12:DIBP はボトル内部、外部とも同程度の発生であったが、14:DBP, 17:DnOP はボトル外部より内部からの発生の方が多かった。

ボトル内部からの発生が少なく、外部からの発生が多かった物質は 15:*N,N*-ジメチルアセトアミド、16:フェノールである。また、ボトル C を除いて、9:酪酸ブチルは外側の方が発生量が多かった。

ボトルから発生するカルボニル化合物

全体として、DSD-DNPH で測定したカルボニル化合物の発生量は、VOC と比較するとボトル外部、内部における差が少ない。これは DSD-DNPH の暴露時間が 24 時間と VOC の 2 時間より非常に長かったためだと思われる。すなわち、長時間暴露したため、ボトル内部の化学物質が、蓋や吸口の隙間から外部に漏れだしたことが考えられる。6:アセトアルデヒド、7:アセトン、8:プロパナール、9:2-ブタノン、10:ブタナール、13:ペンタナールなどの直鎖アルデヒド、ケトン類が比較的高濃度で発生したが、これらのアルデヒドが酸化して生成したと考えられる 1:ギ酸、2:酢酸、3:プロピオン酸、4:酪酸などの低級脂肪酸も比較的高濃度で検出された。これらの脂肪酸は DSD-VOC の測定結果にも対応しているが、ボトルから発生する悪臭の原因物質であることが推測される。この他、未知物質（ピーク No.16, 19, 21, 22, 23）も多く検出された。特に 16 と 19 のピークは比較的大きく、ボトル E を除いて全てに検出された。これらの物質は、DNPH の誘導体でありカルボニル化合物の可能性が高い。LC/MS 等による同定が必要である。

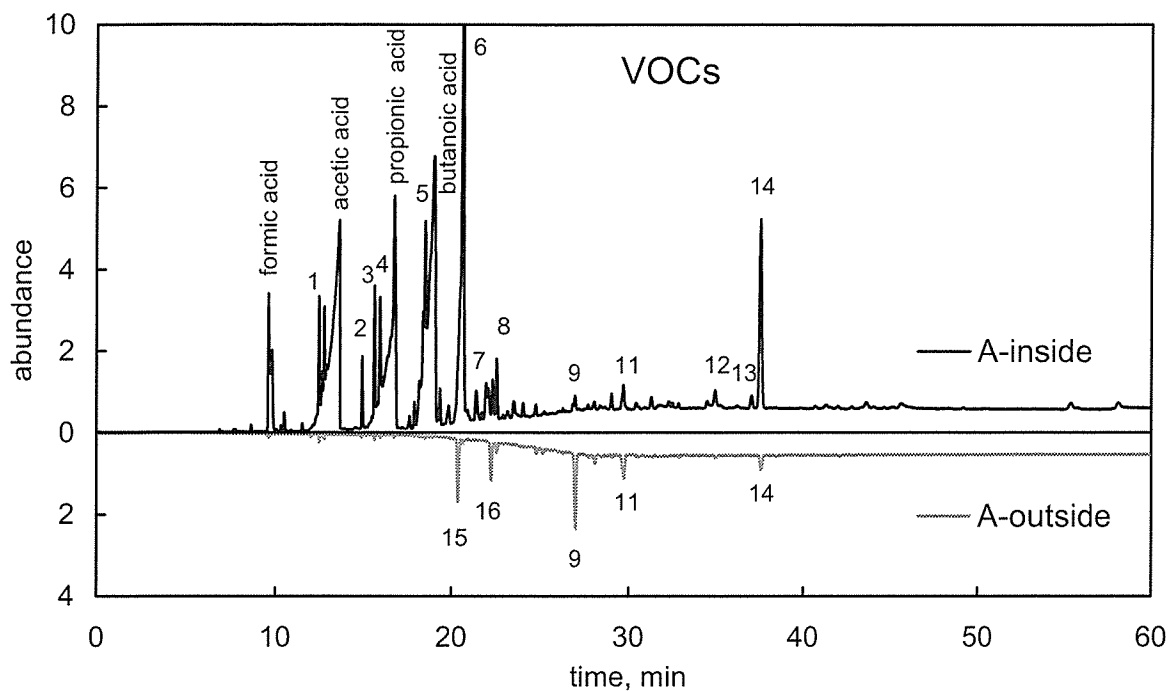


Fig. 5a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-A. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

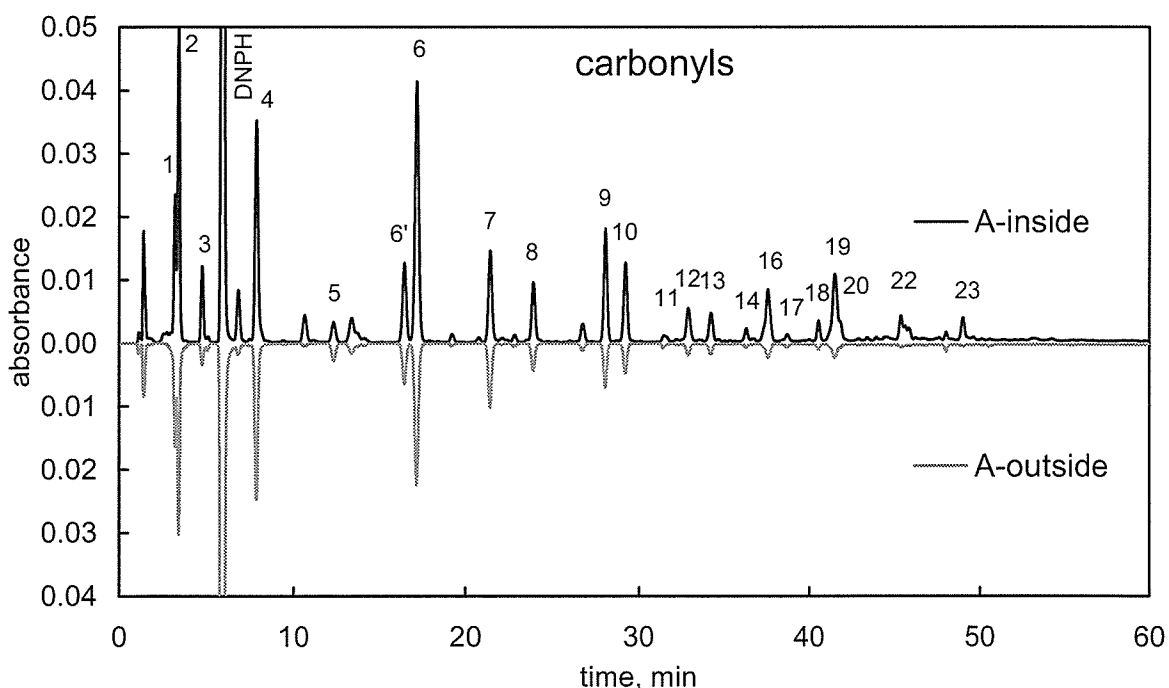


Fig. 5b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-A. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

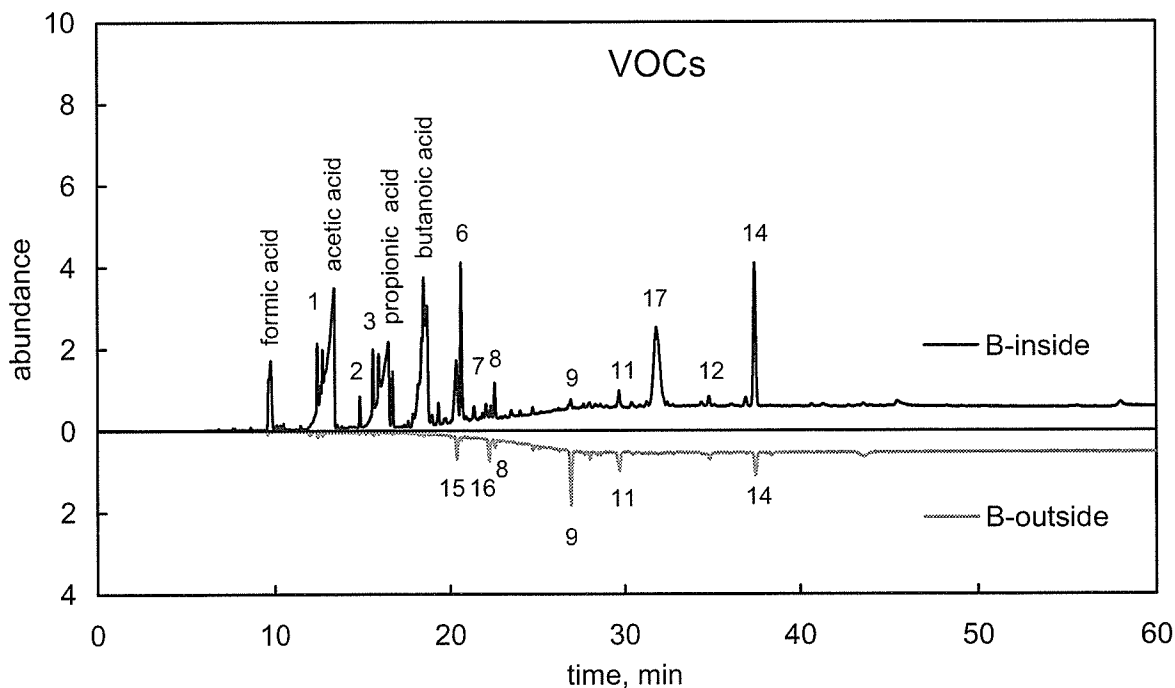


Fig. 6a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-B. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone, 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

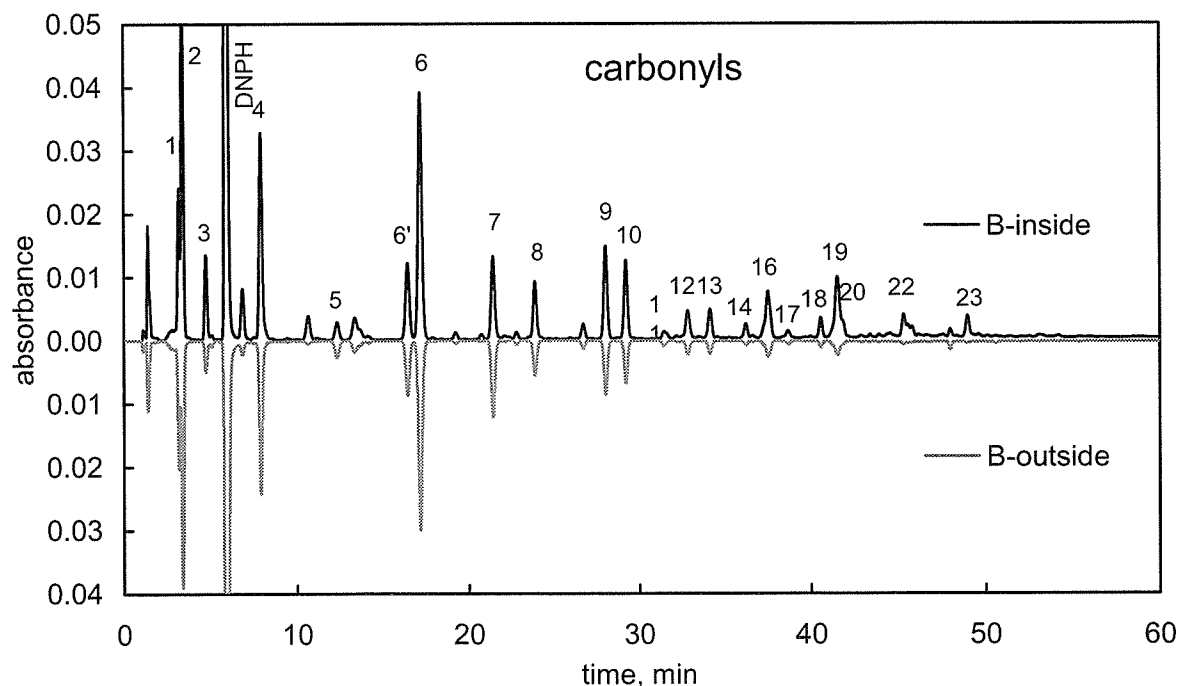


Fig. 6b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-B. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde, 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

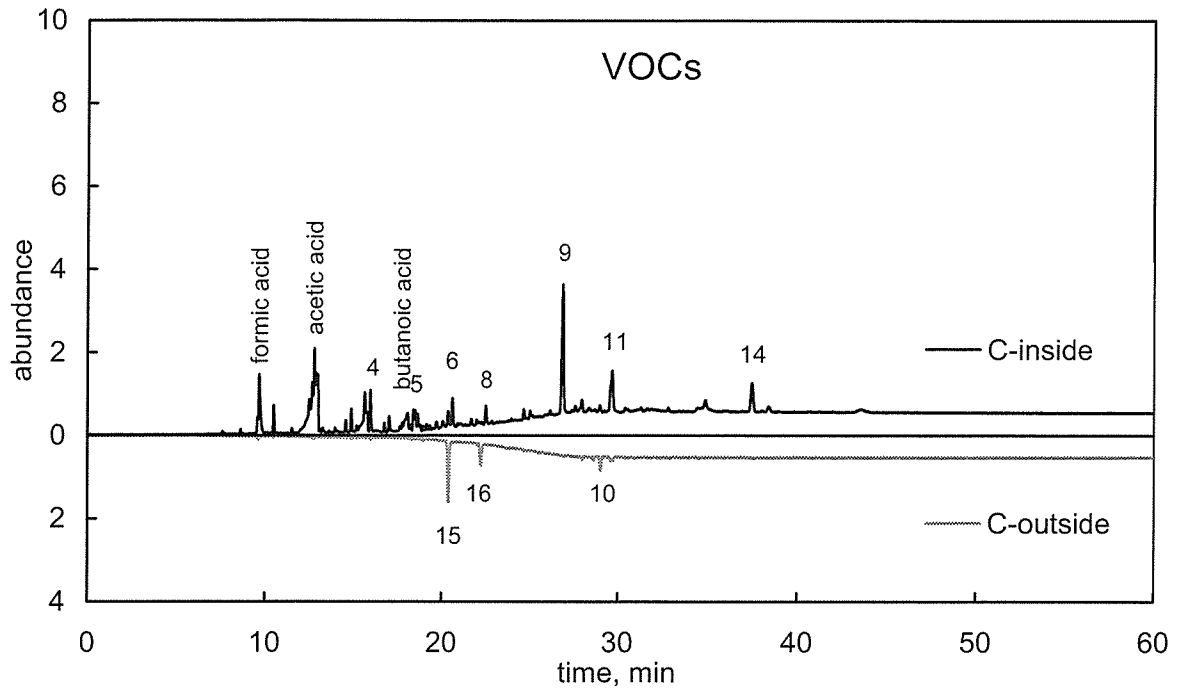


Fig. 7a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-C. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

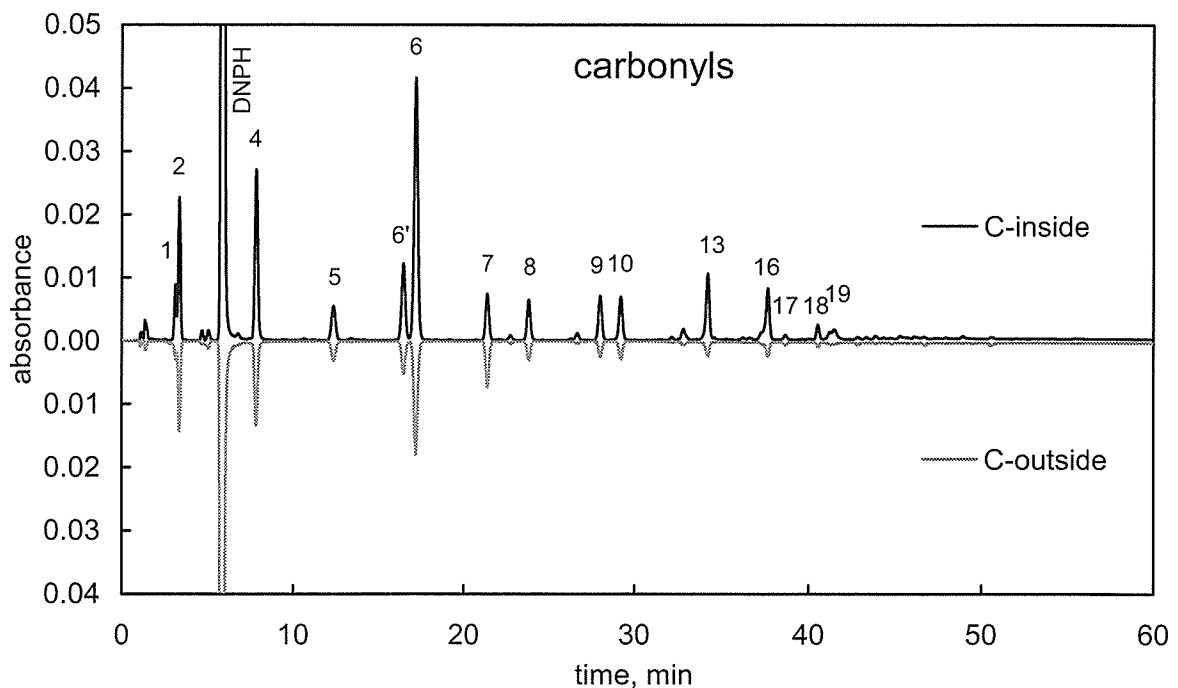


Fig. 7b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-C. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

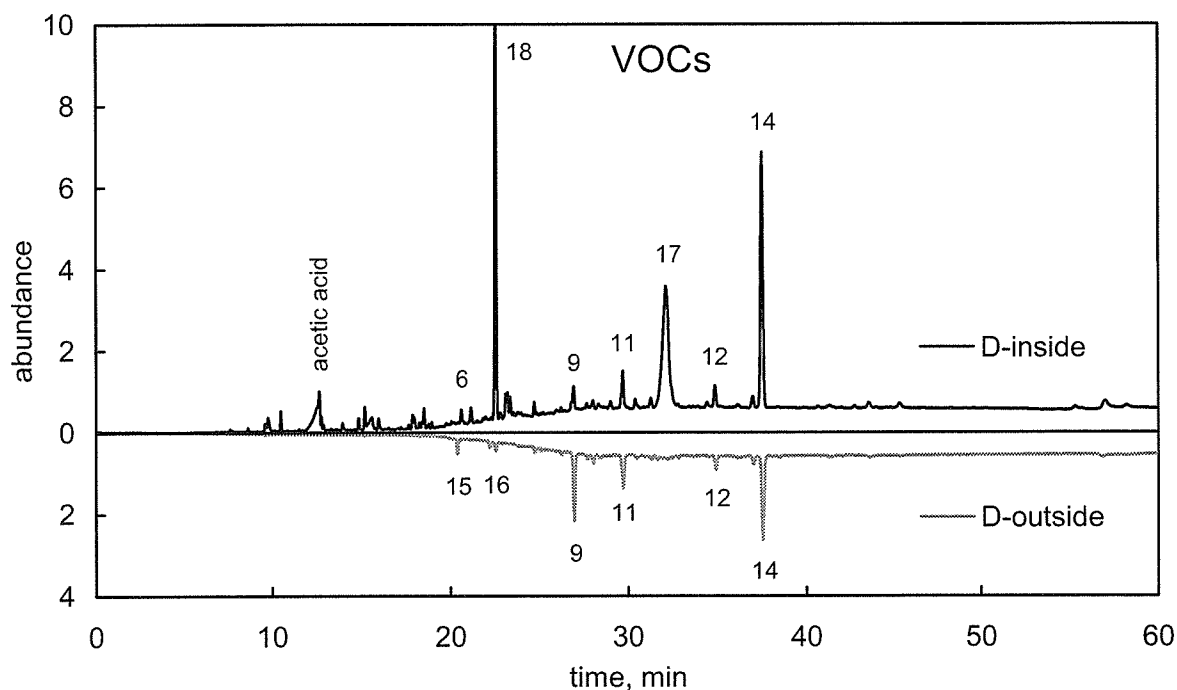


Fig. 8a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-D. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-butanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone, 6: 3-heptanone, 7: butyrolactone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

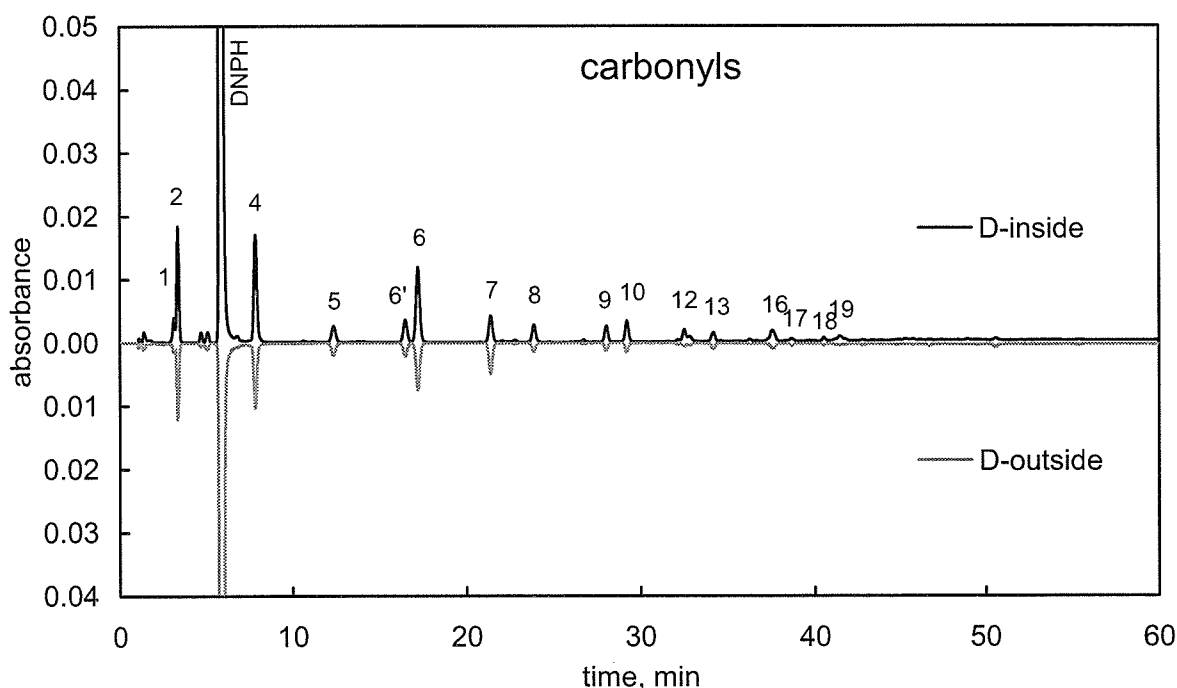


Fig. 8b HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-D. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde, 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

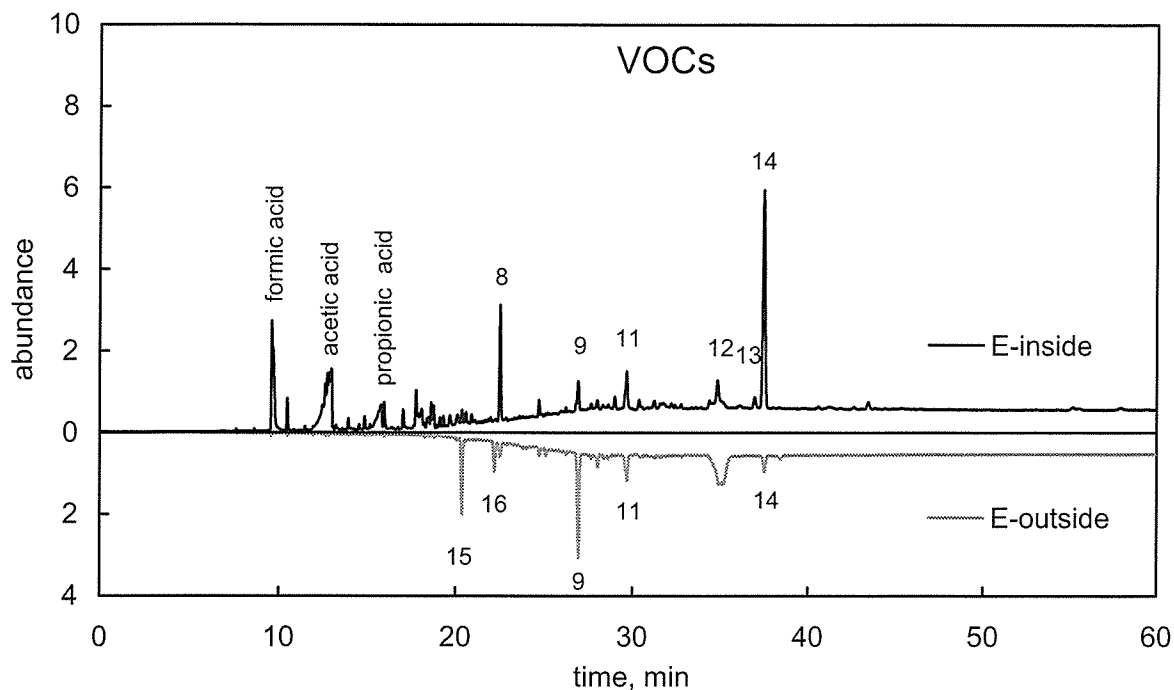


Fig. 9a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-E. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone, 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

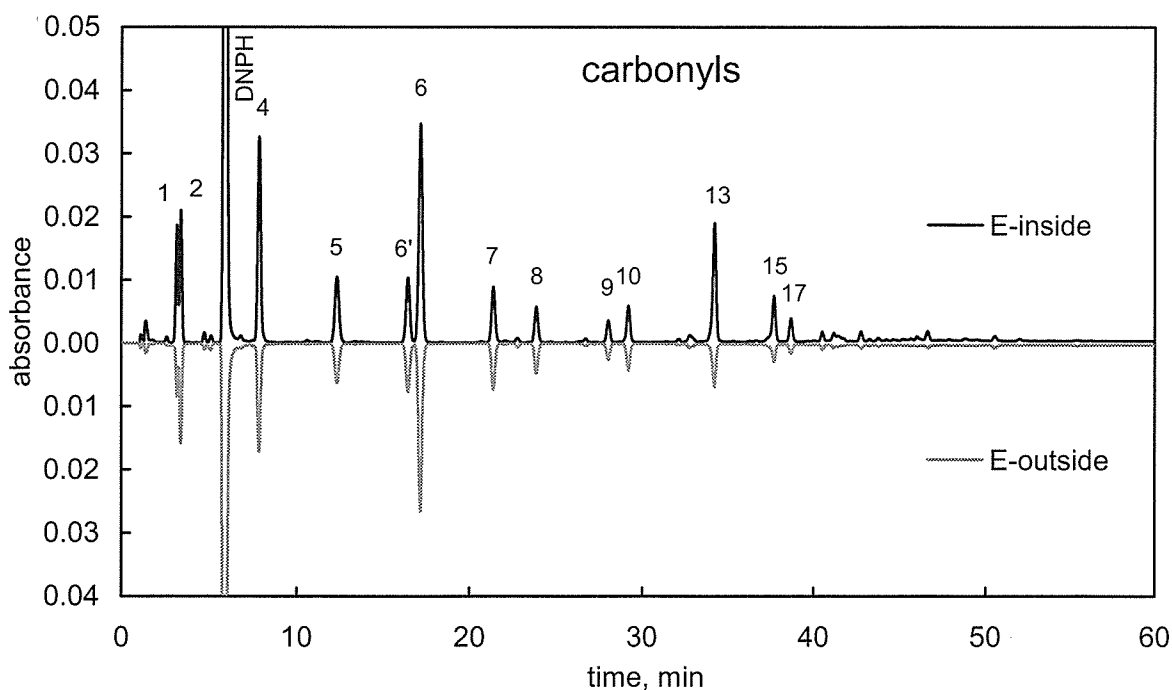


Fig. 9b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-E. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde, 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18, 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

D. 結 論

密閉空間は化学物質濃度が高くなりやすいため、化学反応が起きやすく、予期せぬ化学物質が発生する可能性がある。本研究で開発した測定方法は、密閉空間の内部、外部を同時に測定できるため、化学物質発生メカニズムを解明する上で極めて有効である。

E. 文 献

- 1) ASTM E1333-96, Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber, 1996.
- 2) ASTM D6007-96, Standard Test Methods for Determining Formaldehyde Concentration in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber, 1996.
- 3) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 2, Guide line for the Determination of Steady State Concentrations in Test Chambers, 1989.
- 4) ASTM D5116-90, Standard Guide for Small Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/Products, 1990.
- 5) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 8, Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers, 1991.
- 6) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 131 Determination of VOCs Emitted from Indoor Materials and Products, 1993. Interlaboratory Comparison of Small Chamber Measurements
- 7) European Concerted Action. Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No.16 Determination of VOCs Emitted from Indoor Materials and Products, 1995, Second Interlaboratory Comparison of Small Chamber Measurements
- 8) Uchiyama, S.; Asai, M.; Hasegawa, S., A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. *Atmospheric Environment*, 1999, *33* (12), 1913-1920.
- 9) Uchiyama, S.; Hasegawa, S., A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air, *Atmospheric Environment*, 1999, *33*, (13), 1999-2005.
- 10) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. Evaluation of a Diffusive Sampler for Measurement of Carbonyl Compounds in Air. *Atmospheric Environment* 2004, *38*, 6319-6326.
- 11) 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.
- 11) Espert, A.; A. de las Heras, L.; Karlsson, A. Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC/MS, Polymer Degradation and Stability 2005, 90, 555-562.

IV-2. 2. 微量化学物質測定用チェンバーの性能検証

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. 研究目的

家庭用品の化学物質発生量を測定する際、その発生量は微量であるため、実験チェンバーの性能向上が求められている。

本研究では、新型の微量化学物質測定用チェンバー（特定非営利活動法人 室内環境技術研究会所有）の性能検証を行った。

具体的には、1) 温湿度と換気量についての制御値と実測値の符合性を検証し、2) チェンバーブランク値の推移を測定し、3) チェンバーブランク値が高い場合の対処法を明らかにするものである。

度:20 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]以下)の制御が可能とされている。

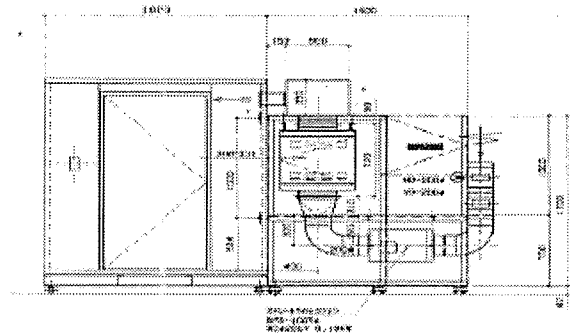


図-1 実験チェンバーの立面図

B. 研究概要

1. 実験チェンバーの概要

本実験チェンバーの概要を図-1、2 に示す。本チェンバーでは、導入外気をガス除去装置と粉塵除去装置により浄化し、清浄空気としてチェンバー内に供給する機構となっている。

相対湿度と温度の制御は、センサーと制御プログラム、制御器により行っている。例えば相対湿度が設定値よりも低い場合、純水を気化器にて水蒸気化し、この水蒸気と清浄空気を混合させチェンバーに供給する。逆に高い場合には、供給空気中水分を除湿し供給する仕組みとなっている。すなわち、相対湿度制御は湿度センサーの出力信号をデジタル処理し、専用プログラムを用いて、制御信号を制御器に送り機械的に制御するものである。

相対湿度と同様に、温度制御はチェンバー内と吹出し口等に設置された温度センサーの出力信号とプログラムにより機械的制御が成される機構となっている。

本チェンバーは気積5.54 [m^3]を有し、温度(10~40 \pm 1 [$^{\circ}\text{C}$])、相対湿度(10~70 \pm 1 [%])、換気回数(0.5~10 \pm 0.05 [1/h])、空気清浄度(ホルムアルデヒド濃度：定量下限値以下、VOC 濃

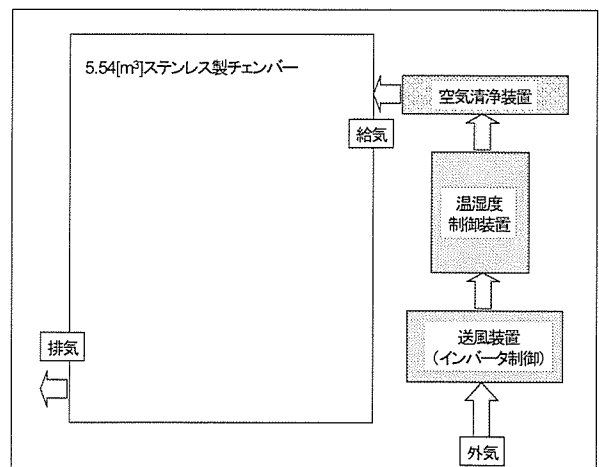


図-2 実験チェンバーの機構図

2. 実験概要

2. 1. 測定項目

測定項目は、温度、相対湿度、換気回数、ホルムアルデヒドおよび VOC 濃度である。

2. 2. 使用機器

- 光音響法測定機器 (INNOVA 社製、Air Tech Instruments 1312 Photo acoustic Multi-gas Monitor)
- 温湿度計 (SATO 社製、MODEL : SK-100THP)

- (1) HCHO(固相捕集-溶媒抽出-高速液体クロマトグラフ法)
- ・高速液体クロマトグラフ (日立社製、Model:L-7000)
- (2) VOC(固相捕集-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法)
- ・加熱脱離装置 (Perkin Elmer 社製、Turbo Matrix ATD)
 - ・ガスクロマトグラフ/質量分析計 (Perkin Elmer 社製、Turbo Mass Gold)

C. 結果及び考察

1. チェンバー性能の検証結果

1. 1. 温湿度

測定結果を図-3に示す。測定期間中の外気温度は低く、設定値と外気温度の差は10[°C]を超えており、相対湿度の差も30~40[%]に達していた。この様に、供給空気中の温度、湿度と目的値に大きな差がある状況ではあるが、設定値(目的値)と実測値とはよく符合しており、本チェンバーの温湿度制御機構は有効に機能していると判断された。

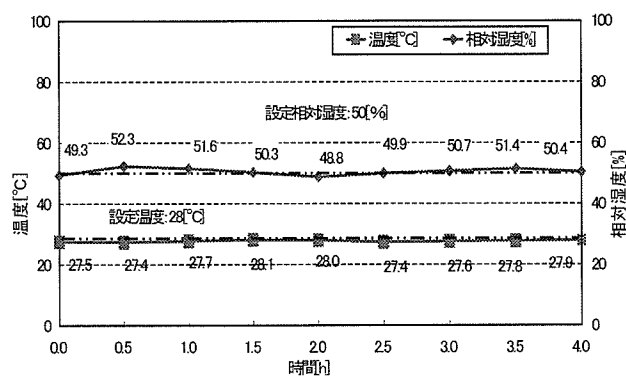


図-3 温湿度の設定値と実測値の比較

1. 2. 換気量

本チェンバーの換気量制御は、給排気装置の回転数をインバータ制御により行っている。

そこで、インバータ値と換気回数との関係をトレーサーガス濃度減衰法により検証した。

チェンバー内に六フッ化硫黄ガス(SF₆)を供給し、その室内濃度の減衰性から換気回数 N [1/h]を算出した(図-4参照)。

換気回数 N [1/h]の算出には次式(1)を用いた。その結果、インバータ値が給気側12.5[Hz]、排

気側4.0[Hz]の時にチェンバー内圧力は微正圧となり、目的換気回数の0.50[1/h]になった。

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

ここで、 N :換気回数[1/h] t :測定時間[h]
 C_1 :測定開始時におけるチェンバー内SF₆濃度 [ppm]
 C_2 :測定開始から t [h]後のチェンバー内SF₆濃度 [ppm]
 C_0 :供給空気中のSF₆濃度 [ppm] である。

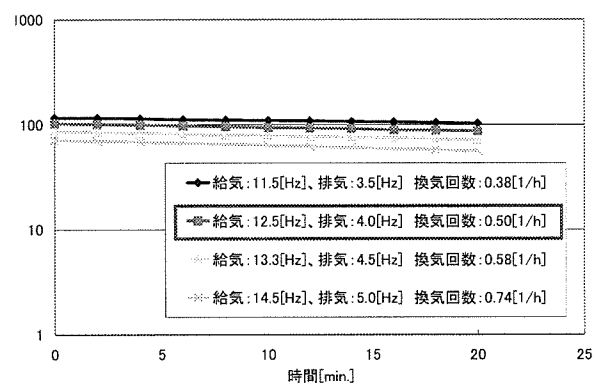


図-4 チェンバー内SF₆濃度の経時変化

1. 3. チェンバーブランク値

一般に、新しいチェンバーのブランク値は高く、微量化学分析に問題があると言われている。そこで、新しいチェンバーのホルムアルデヒドとVOCのチェンバーブランク値を実験的に検証した。結果を図-5,6に示す。

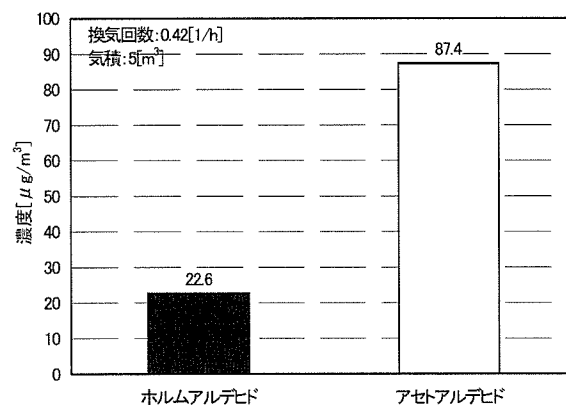


図-5 新チェンバーのアルデヒド類ブランク値

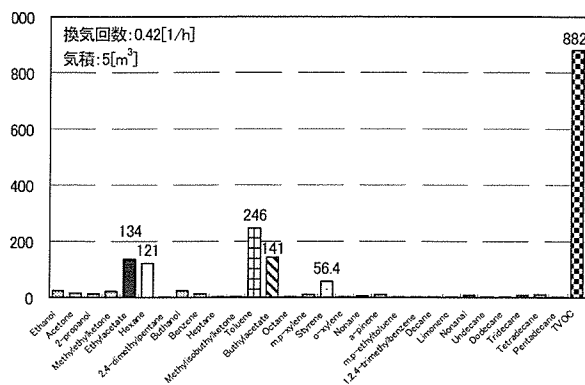


図-6 新チェンバーの VOCs ブランク値

チェンバーブランク値は、ホルムアルデヒドで $22.6 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 、TVOC 濃度で $882 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ と高く、本チェンバーで微小発生量の物品測定は行えないと判断された。この原因を調査したところ、1)表面材（ステンレス（SUS304）製）の接合部に微量使用されたシーリング材、2)外気と水蒸気の混合器内に使用されたと思われる溶剤系洗浄剤、3)ガス除去フィルタ装置のフィルタボックス内に施された焼付け塗料によるものと判断された。

そこで、各所発生源の 1)物理的除去、2)薬液洗浄、3)アルミテープ等を用いた封止、4)加熱燻蒸処理(Bake-out)を行い、約 90 日にわたってチェンバーブランク値の推移を観察した。結果を図-7~11 に示す。

チェンバーブランク値は、ホルムアルデヒドと VOC 共に指数関数的に減衰し、2006 年 9 月 29 日の時点で、数 $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 程度となり、微小発生量の物品測定に耐えうる性能を発揮した。

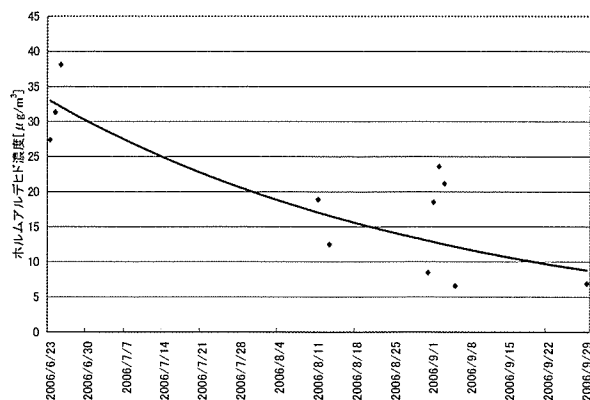


図-7 チェンバー内ホルムアルデヒド濃度の経時変化

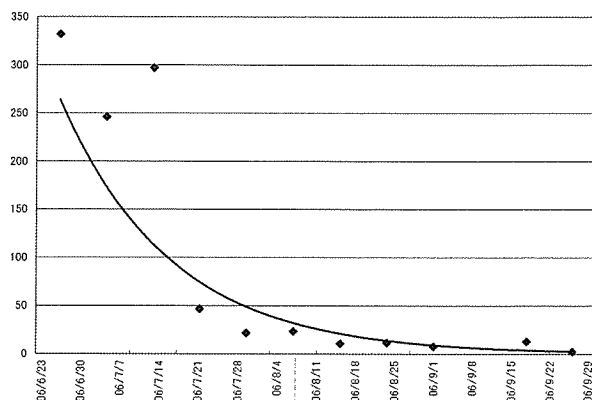


図-8 チェンバー内トルエン濃度の経時変化

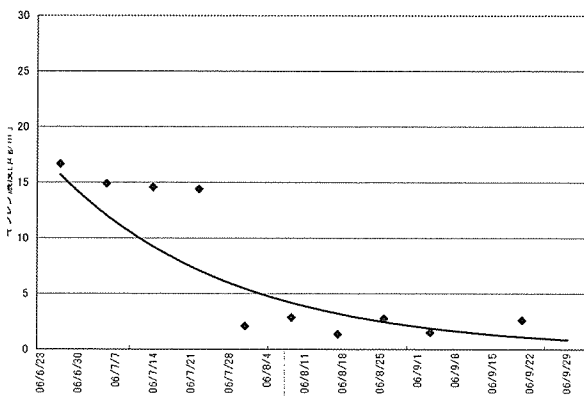


図-9 チェンバー内キシレン濃度の経時変化

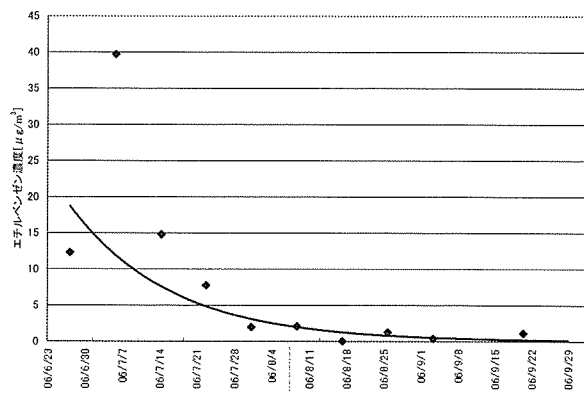


図-10 チェンバー内エチルベンゼン濃度の経時変化

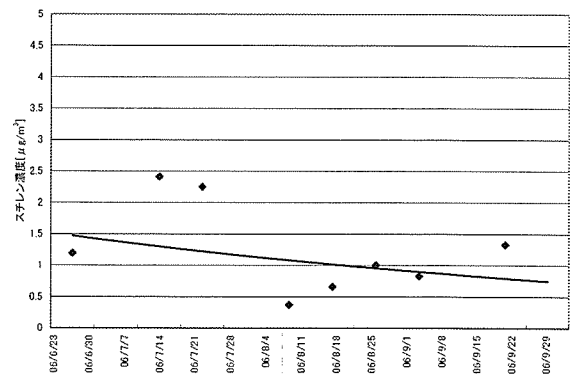


図-11 チェンバー内スチレン濃度の経時変化

D. 結論

- 1) 家庭用品等から発生する微量化学物質の測定用チェンバーの性能検証を行った。
- 2) 換気量は給排気装置のインバータ制御により、目的の換気回数 0.5 ± 0.05 [1/h] を精度良く再現した。
- 3) 温湿度は、温度と湿度の制御装置により、目的の温度： 28 ± 1 [°C]、相対湿度 50 ± 1 [%] を精度良く再現した。
- 4) 新チェンバーのブランク値は高く、各所発生源の特定を行い、発生源に対し 1) 物理的除去、2) 薬液洗浄、3) 封止、4) 加熱燻蒸処理 (Bake-out) を行ったところ、約 90 日後に問題の無い数 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] のレベルに到達した。これにより、本チェンバーで家庭用品から発生する化学物質の測定が行えるようになった。

E. 今後の課題

- 1) チェンバーの化学物質吸着率を算出。
- 2) チェンバーの冷却装置を作動させつつ、石油・ガストーブ等の開放型燃焼器具における化学物質発生量を正しく求めること。

F. 健康危機情報

特になし。

G. 知的財産権の出願・登録状況

特になし。

H. 謝辞

本研究は NPO 法人室内環境技術研究会の活動の一環として、また厚生科学研究「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（武蔵野大学教授）により行われた。関係各位に深甚なる謝意を表する。

IV-2. 3. ガス定常発生装置の検証

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

シックハウス問題の顕在化に伴い、室内空気汚染対策製品が数多く市販されており、これらの技術製品について多面的な試験評価法の検討が行われている。ただし、いずれの試験法に於いても、チェンバーや試験室にある一定量のガス状汚染物質を供給する装置（以下、ガス定常発生装置）が求められている。

このような背景から、野崎らは液面気化型のガス発生装置を開発し、実環境に近い定常法除去性能試験を用いて対策技術製品の試験を行ってきた¹⁾。

ところが、同装置は一定量の試薬を分注した拡散管を加熱し、ガスを定常的に発生させるもので、1)沸点や揮発性状の異なる混合溶液に使用できない、2)高濃度の汚染ガスが作れない等の問題があり、特に大型チェンバーでは使用できない欠点があった。そこで、上記問題点を解決するため、液状試薬を一定量ずつ加熱炉へ供給し、全量を瞬時気化させ、実験室に供給する全量気化型ガス発生装置の開発を行っている。

本研究では、本実験装置を用いたチェンバー内のホルムアルデヒド定常濃度構築実験を行い、本ガス定常発生装置の実用性の検討を行い、その結果を報告するものである。

B. 研究方法

1. 実験概要

1. 1. ガス定常発生装置

新開発のガス定常発生装置の概要を写真-1と図-1に示す。

本装置は次の(1)～(4)により構成されている。

(1)薬液タンク:発生対象ガスの薬液の貯留タンクで、薬液移送ラインにはステンレス、テフロンを採用している。

(2)薬液移送装置:インバータ制御のパルスモータを用いて、一定量の薬液を(1)から(3)まで移送する。

(3)薬液気化部:ステンレス製の円筒炉で、外部にヒーターを設置して断熱材にて保温し、炉内温度の制御を行う。炉内に移送された薬液は、ここで瞬時に気化される。

(4)キャリアー空気清浄装置:清浄管により、供給空気を清浄化し、キャリアー空気として用いる。

1. 2. 実験装置

本実験評価システムは、大型環境制御チェンバー(気積:23.3[m³]、SUS304製)と本発生装置により構成されている(図-2参照)。

また、チェンバー内の環境条件は温度:28±1[°C]、相対湿度:50±1[%]、換気回数:0.50±0.01[1/h]、気流速度:0.2~0.3[m/s]に制御する。

なお、実験チェンバー内には一様拡散を図る為に、ミキシングファンが設置されている。

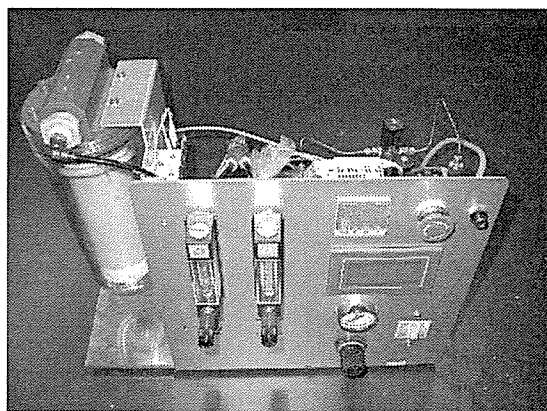


写真-1 ガス定常発生装置の外観

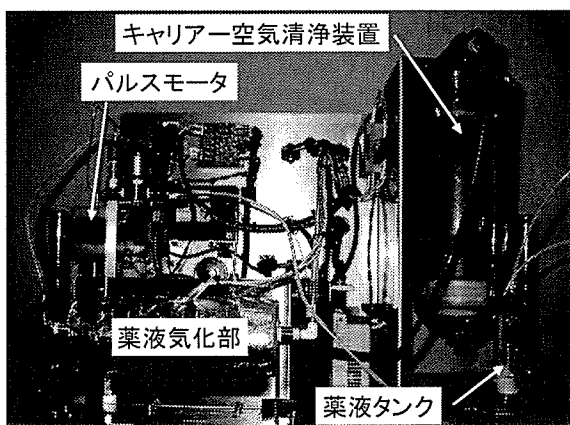


図-1 ガス定常発生装置の内部

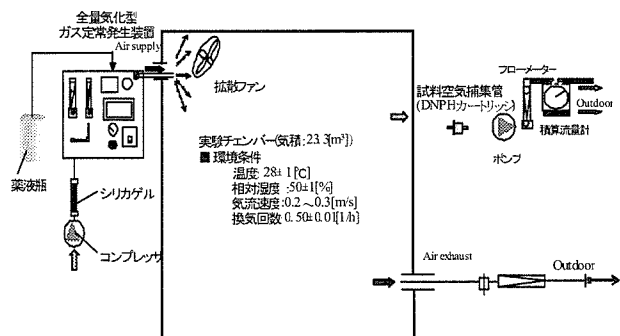


図-2 実験装置の概要

2. 発生装置運転に伴うガス発生量の算出

本発生装置運転に伴うガス発生量 M [$\mu\text{g}/\text{h}$] は、以下の2つの方法により求められる。

2. 1. チェンバー内定常濃度から求める発生量 (M_1)

チェンバー内定常濃度から算出するもので、次式 (1) により求められる。

$$M_1 = Q(C_{ss} - C_0) \quad (1)$$

ここで、 Q : チェンバー換気量 [m^3/h]、 C_{ss} : 汚染物質定常濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 C_0 : チェンバー供給空气中汚染物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]とする。

2. 2. 薬液消費重量から求める発生量 (M_2)

発生量を発生装置運転中の薬液消費重量から求める (図-3 参照)。

$$M_2 = W \cdot D / t \quad (2)$$

ここで、 W : 薬液消費重量 [μg]、 D : 薬液希釈率 [%]、 t : 機器運転時間 [h]とする。

C. 結果及び考察

1. ホルムアルデヒド定常状態

換気回数 $0.5[1/\text{h}]$ の 6 畳大チェンバー ($23.3[\text{m}^3]$) 内において、実験 I では約 $500[\text{ppb}]$ 、実験 II では約 $300[\text{ppb}]$ 、実験 III では約 $200[\text{ppb}]$ のホルムアルデヒド定常濃度を構築することに成功した (図-4 参照)。

2. 発生量算出法の比較

測定結果を (1) 式に代入し、定常濃度から求めた発生量 (M_1) は、実験 I ($5544[\mu\text{g}/\text{h}]$)、実験 II ($3003[\mu\text{g}/\text{h}]$)、実験 III ($1905[\mu\text{g}/\text{h}]$) となった。また、発生量 (M_1) と薬液消費重量から求めた発生量 (M_2) の比較を実験 III において行った。結果として、 M_1 は $1905[\mu\text{g}/\text{h}]$ 、 M_2 は $1997[\mu\text{g}/\text{h}]$ となり、 M_1 が M_2 と比較して、 $4.6[\%]$ 小さい値を示した (表-1 参照)。

この差はチェンバー表面への吸着、気中での化学変化又は、測定誤差によるものと考えられる。

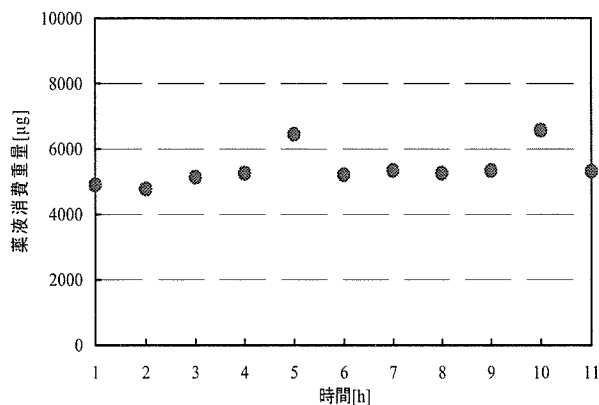


図-3 ガス定常発生装置運転に伴う薬液減少量の経時変化

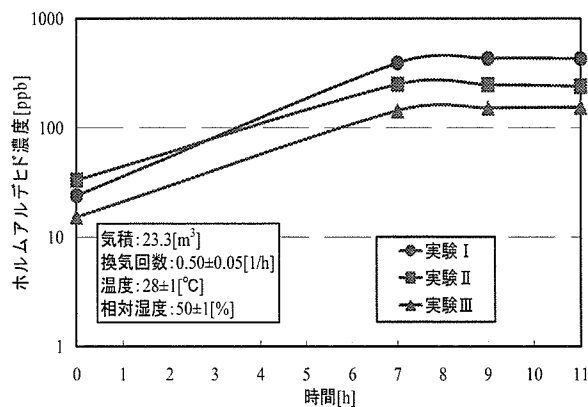


図-4 ガス定常発生装置運転に伴うチェンバー内ホルムアルデヒド濃度

表-1 ホルムアルデヒド発生量の比較

	$M_1[\mu\text{g/h}]$	$M_2[\mu\text{g/h}]$	誤差 $((1-M_1/M_2) \cdot 100)\%$
実験I	554	-	-
実験II	303	-	-
実験III	1905	1997	461

D. まとめ

本研究において得られた知見を以下に示す。

- 1) 本発生装置の基本性能・特性について確認した。
- 2) ガス定常発生装置を用いて、大型チェンバー内に任意のホルムアルデヒド定常濃度を構築することに成功した。
- 3) 定常濃度から求めた発生量は、薬液消費重量から求めた発生量より 4.6[%]小さかった。

E. 今後の課題

以下に示す項目を今後の課題とする。

- 1) 長時間にわたる定常濃度確認実験
- 2) 他の化学物質を用いた定常発生確認実験

F. 健康危機情報

特になし。

G. 知的財産権の出願・登録

特になし。

H. 引用文献

- 1) A. Nozaki, Y. Ichijo, S. Yosizawa : Studies on chemical substance removal rates of domestic air cleaners and development on the indoor pollutant concentration prediction method, INDOOR AIR 2005, pp. 2991-2995, Sept. 2005

IV-2. 4. 初期性能と室内濃度予測

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

健康的な室内空気環境を求める居住者が増え、身近な室内空気汚染対策製品が普及段階にある。特に家庭用空気清浄機は、粉塵などの粒子状物質の他、ガス状化学物質の除去性能が大幅に向上している。

しかし、家庭用空気清浄機の性能について、統一的な評価指標や評価方法が確立されていないため、相互比較が困難な状況にあった。

そこで、野崎らは空気清浄機の実用的性能評価法として定常発生法による相当換気量を用いた試験評価法を提案し、また空気清浄機使用室の室内化学物質濃度予測法を確立している¹⁾。

本研究では、家庭用空気清浄機ホルムアルデヒド除去性能を明らかにし、空気清浄機使用室のホルムアルデヒド濃度予測を行うものである。

B. 研究方法

1. 実験概要

1. 1. 測定対象機器

市販の空気清浄機(2006年製造)のカタログ中に化学物質除去を記載しているものの中から、除去方法やフィルタ構成を考慮して器具を選定した。測定対象の空気清浄機の概要を表-1に示す。

1. 2. 試験評価システム

本試験は環境制御型の大型チェンバー(気積:23.3[m³])とガス定常発生装置を用いて行った。チェンバー内の環境条件は、温度:28±1[°C]、相対湿度:50±1[%]、換気回数:0.50±0.05[1/h]に制御した。

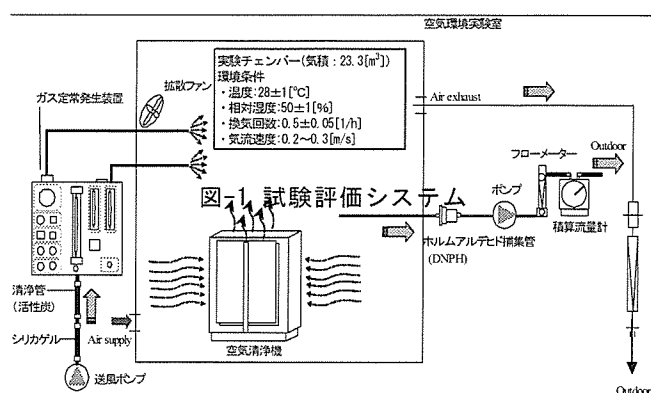


図-1 測定対象空気清浄機の概要

1. 3. ガス定常発生装置の概要

野崎らが開発したガス定常発生装置は、発生条件を制御することでガス状化学物質の任意発生量が得られるものである。

1. 4. 除去対象化学物質

除去対象化学物質は、厚生労働省により室内濃度指針値が定められている13物質のうち、ホルムアルデヒドとした。

表-1 測定対象空気清浄機の概要

機器	製造年	機器風量[m ³ /h]					適用床面積[m ²]	除去原理	フィルタ構成
		超急速	急速	強	標準	弱			
AC-1	2006	450	330	240	150	60	27	[分解再生方式] フィルタ濾過 + フラッシュストリーマ方式	①プレフィルタ ②バイオ抗体フィルタ ③静電集塵フィルタ ④光触媒フィルタ ⑤脱臭触媒フィルタ

2. 室内化学物質濃度予測式および定常法除去試験における相当換気量算出式

野崎らは、家庭用空気清浄機使用室における汚染物質濃度予測式を提案し、同式から定常発生法における相当換気量算出式を導出している²⁾。

家庭用空気清浄機使用室における化学物質濃度 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] は次式(1)にて示される。

$$C = C_1 e^{-\left(\frac{Q+aA+Q_{eq}}{R}\right)t} + \frac{M+QC_0}{Q+aA+Q_{eq}} \left(1 - e^{-\left(\frac{Q+aA+Q_{eq}}{R}\right)t}\right) \quad (1)$$

ここで、 M : 対象化学物質発生量 [$\mu\text{g}/\text{h}$]、 Q : 室換気量 [m^3/h]、 C_1 : 対象化学物質の初期室内濃度、 C_0 : 外気の対象化学物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 Q_{eq} : 相当換気量 [m^3/h]、 a : 対象化学物質の吸着速度 [m/h]、 A : 対象化学物質の吸着面積 [m^2]、 R : 室気積 [m^3] とする。

また相当換気量は次式(2)により求められる。

$$Q_{eq} = \frac{M}{C_{ss}} + Q \left(\frac{C_0}{C_{ss}} - 1 \right) - \alpha R \quad (2)$$

ここで、 C_{ss} : 対象化学物質の室内定常濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 α : 対象化学物質の吸着率 [$1/\text{h}$] とする。

C. 結果及び考察

1. チェンバー内ホルムアルデヒドの定常状態確認試験³⁾

気積 $23.3[\text{m}^3]$ のステンレス製チェンバー内を、ある一定の環境条件(温度: $28 \pm 1[^\circ\text{C}]$ 、相対湿度: $50 \pm 1[\%]$ 、換気回数: $0.50 \pm 0.05[1/\text{h}]$)に制御し、ガス定常発生装置を用いてガスを発生させると、チェンバー内に任意のホルムアルデヒド濃度(高濃度、中濃度、低濃度)が再現できる。(図-2 参照)

2. 空気清浄機のホルムアルデヒド除去性能

全ての機器風量において、機器運転に伴い、ホルムアルデヒド濃度は顕著に減衰した。(図-3 参照)

ホルムアルデヒド濃度の実測値を(2)式に

代入し、機器風量別の相当換気量 Q_{eq} [m^3/h] を算出した。(表-2 参照)

機器風量 $450[\text{m}^3/\text{h}]$ の場合の相当換気量は、平均で $123[\text{m}^3/\text{h}]$ 、機器風量 $240[\text{m}^3/\text{h}]$ で平均 $83.7[\text{m}^3/\text{h}]$ 、機器風量 $60[\text{m}^3/\text{h}]$ では平均 $74.9[\text{m}^3/\text{h}]$ となり、機器風量の増大に伴い相当換気量も増大する。

3. 室内ホルムアルデヒド濃度予測値と実測値の比較

(1)式を用いて空気清浄機使用室の濃度予測を行った(図-4~6 参照)。

濃度予測条件は、室気積 $R: 23.3[\text{m}^3]$ 、換気回数 $n: 0.5[1/\text{h}]$ 、ホルムアルデヒド発生量 $M: 13991[\mu\text{g}/\text{h}]$ 、チェンバー内ホルムアルデヒド初期濃度 $C_1: 11.8[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 、チェンバー供給空気中のホルムアルデヒド濃度 $C_0: 11.8[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ とした。

また、室内濃度予測値と実測値の符合率を算出した(表-3 参照)。

定常発生法除去試験におけるホルムアルデヒド濃度の符合率は $74.6 \sim 99.9[\%]$ であり、平均では $94.6[\%]$ となった。

表-2 機器風量別のホルムアルデヒド相当換気量

	$Q_{eq} [\text{m}^3/\text{h}]$		
	1回目	2回目	Ave.
機器風量450 $[\text{m}^3/\text{h}]$	117	128	123
機器風量240 $[\text{m}^3/\text{h}]$	93.2	74.2	83.7
機器風量60 $[\text{m}^3/\text{h}]$	79.9	69.8	74.9

表-3 室内ホルムアルデヒド濃度予測値の実測値との符合率

	符合率 [%]						
	9[h]	9.5[h]	10[h]	10.5[h]	11[h]	12[h]	13[h]
機器風量450 $[\text{m}^3/\text{h}]$	98.1	97.3	90.1	91.8	99.9	96.7	96.6
機器風量240 $[\text{m}^3/\text{h}]$	99.9	85.3	90.3	98.7	99.9	98.3	99.9
機器風量60 $[\text{m}^3/\text{h}]$	99.4	74.6	87.9	89.6	94.3	98.8	98.8

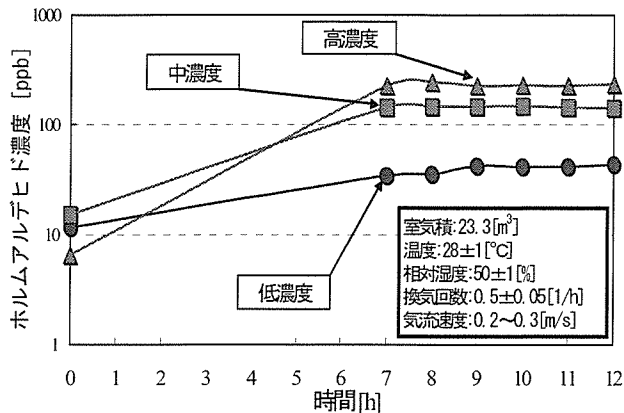


図-2 チェンバー内ホルムアルデヒド濃度の定常状態確認試験

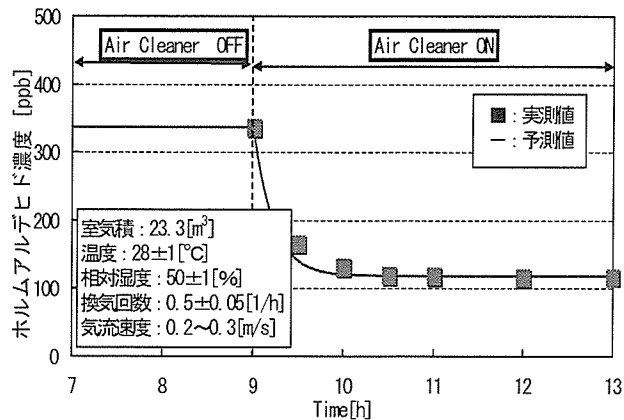


図-5 室内ホルムアルデヒド濃度予測値と実測値の比較 (機器風量: 240[m³/h] (1回目))

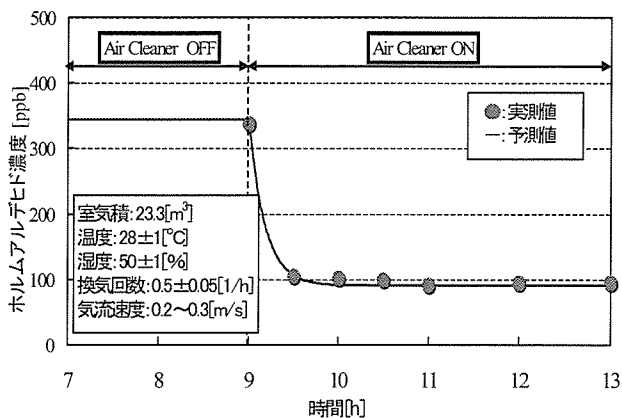


図-3 空気清浄機運転に伴う室内ホルムアルデヒド濃度の経時変化

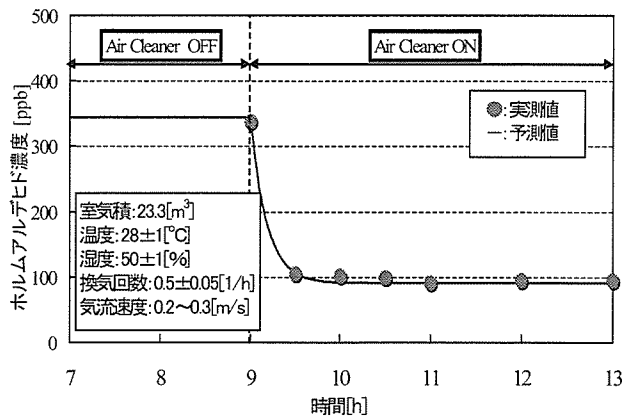


図-4 室内ホルムアルデヒド濃度予測値と実測値との比較 (機器風量: 450[m³/h] (1回目))

D. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 大型チェンバーと新開発のガス定常発生装置を用いてチェンバー内に任意の室内ホルムアルデヒド濃度定常状態を再現した。
- 2) 定常発生法除去試験による家庭用空気清浄機の機器風量別ホルムアルデヒド除去特性を明らかにした。
- 3) 室内ホルムアルデヒド濃度予測値と実測値の符合率は平均で94.6[%]となり、高い精度で符合する。

E. 健康危機情報

現時点では、特になし。

F. 研究発表

- 1) 野崎淳夫、一條祐介、工藤彰訓: 家庭用空気清浄機の化学物質除去性能と室内濃度予測手法の開発に関する研究 室内空気環境とその快適性に関する研究(その28)、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. 18-19、2004年11月
- 2) 野崎淳夫、工藤彰訓、吉澤晋: 家庭用空気清浄機使用室のホルムアルデヒド濃度予測に関する研究、第45回大気環境学会年会講演要旨集、p662、2004年10月
- 3) 野崎淳夫、工藤彰訓、吉澤晋: 家庭用空気