

吸着剤による室内空気汚染物質ホルムアルデヒドの除去効果を測定するための新しいデシケータ装置の開発

堤 啓,^a 三原祐一,^b 小川慎大,^a 星野 徹,^a 熊谷 健,^a 横田勝司^{*,a}

Development of the New Desiccator System for Measuring the Removal Effect of the Formaldehyde as an Indoor Air Pollutant by the Adsorbent

Hiromu TSUTSUMI,^a Yuichi MIHARA,^b Norihiro OGAWA,^a Toru HOSHINO,^a
Takeshi KUMAGAI,^a and Katsushi YOKOTA^{*,a}

First Department of Hygienic Chemistry^a and Wastewater Treatment Center,^b Tohoku
Pharmaceutical University, 4-4-1 Komatsushima, Aoba-ku, Sendai 981-8558, Japan

(Received November 8, 2004; Accepted March 16, 2005)

The new desiccator system with measures for the prevention of dew drops and the processing of the formaldehyde (FA) gas discharged from the final desiccator was produced, and the FA removal rate for various adsorbents was examined. For the prevention of dew drops in the desiccator, a hygroscopic bottle containing silica gel was used next to the FA gas generator, and humidity was adjusted by adjusting the interval between the FA gas outlet (a) and the desiccant (b). The removal of the harmful FA gas discharged from the final desiccator (n=5) is an important in the environmental preservation. To solve this problem, the FA gas was passed through an oxidation bottle containing $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution, and it was possible to confirm the complete decomposition of the FA by increase of the CO_2 and elimination of the FA. For the determination of the FA concentration in the desiccator, 100 ml air was beforehand collected using a gas collector into a 100 ml vial bottle containing 2 ml distilled water, and 50 ml of air from each desiccator was injected using a glass syringe. This was left under a slightly reduced pressure for 20 min, and the FA concentration was determined by the AHMT method. The FA removal rate after 1 h for each adsorbent (0.5 g) was 50% or more for chitin, KIMCO and silica gel. The removal efficacy for activated carbon was higher for fine particles than for coarse particles, and a dose-response relationship was established.

Key words—formaldehyde; new desiccator system; adsorbent; FA removal rate; 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT)

はじめに

欧米では1980年代に省エネを目的としたビルの高気密化と高断熱化並びに新建材の開発に伴ってシックビル症候群(SBS)が多発した。近年、わが国でも新建材から放散されているホルムアルデヒド(FA)や揮発性有機化合物(VOC)による室内空気汚染が原因と考えられるシックハウス症候群(SHS)¹⁾やシックスクール症候群²⁾が社会問題となっている。2003年7月1日に施行された改正建築基準法はSHS対策として建材からのFA放散規制と換気設備の義務付けを主体とするもので、室内空

気の質を問う画期的な法改正であった。また、この法改正に合わせて日本工業規格(JIS)では建材等から放散するFA量の測定法として従来のデシケータ(De)法³⁾のほかに、新たに小型チャンバー(Ch)法⁴⁾を2003年1月20日に追加、導入した。De法は9—10l内容積のDe底部に300mlの精製水を加え、定められたサイズの試験体を入れて蓋をすることによって密閉し、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ で24時間後の精製水中に溶解したFA量を測定するものである。一方、Ch法はCh内に試験体を入れ、温度、相对湿度、換気量を設定し、建材等からのFAのほか、脂溶性のトルエンやキシレンなどのVOC放散量を自動分析装置によって測定するものである。

筆者らは、このDe法を建材からのFA放散量測定の目的に用いるのではなく、Deを戸建ての住宅

^a東北薬科大学第一衛生化学教室, ^b東北薬科大学廃水処理施設
e-mail: k-yokota@tohoku-pharm.ac.jp

あるいは1個の部屋とし、De内で発生した一定濃度のFAを様々な吸着剤によるFAの除去効果を知る目的に用いた。前報⁵⁾ではDeの蓋を開けることなくDe内試料空気を分取し、各吸着剤によるFA除去率の算出可能な改良De装置を製作した。しかし、この装置は室温が20°C以下となる冬季においてDe内に結露を生じ、この結露中にFAが溶け込むことで測定誤差の原因となることが判明した。さらに、連結した最終De (n=5) よりDe内のFAが目的の濃度に達するまで実験室外に排出するため、環境安全あるいは環境保全の観点から、有害なFAの低減化対策が必要となった。

そこで、本報では、De内の結露防止法と最終Deから排出するFAの分解除去法を完備したDe装置を新たに開発するとともに、このDe装置を用いて代表的な吸着剤によるFA除去率を検討したので、その結果を報告する。

実験材料と方法

1. 新型デシケータ装置の製作 Figure 1には前報⁵⁾で用いたFAガス発生装置と初期型(I型)

De装置及び新たに製作した新型(II型)De装置の形態的な特徴を示した。FAガス発生装置は流量計、FA溶液、水浴からなる。ポンプはDAP-15(日本真空機工製)、流量計はローフローメーターRK-1150PV(KOFLOC製)、水浴はUA-100(東京理化学器工製)をそれぞれ用いた。II型は従来のI型に吸湿瓶、温度計と湿度計及び酸化瓶を追加し、改良を加えたものである。吸湿瓶によるDe内湿度の調整はFA排出管の先端部(a)と乾燥剤ブルーシリカゲル粒子の上端部(b)の間隔幅を乾燥剤の量を変えることによって普通室内の快適な湿度とされる50—60%を目安とした。De内の温度並びに湿度は連結した5個の最初のDe (n=1)内に設置したThermo recorder(T and D社製)で連続的に測定した。最終De (n=5)から排出する有害なFAガスの除去は、ザルツマン法⁶⁾でNOからNO₂への酸化に用いたKMnO₄-H₂SO₄からなる酸化瓶を適用することで行った。

2. 試料空気を採取するための減圧バイアル瓶の調製法 試料分取用の減圧バイアル瓶の調製はFig. 2(A),(B)に示す2つの部分からなる装置を用

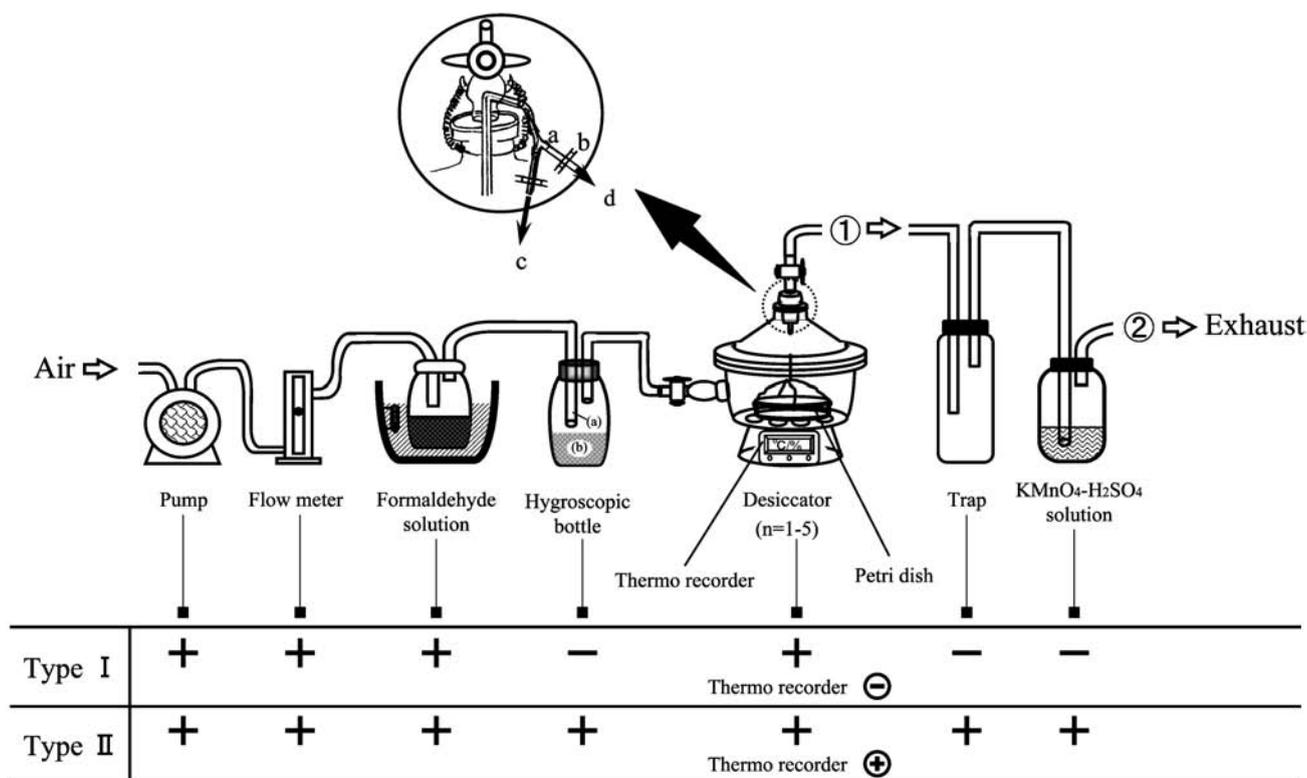


Fig. 1. Characteristics of the New Improved Desiccator System

The new type of desiccator system was produced by adding a hygrosopic bottle, a trap, and an oxidation bottle containing KMnO₄-H₂SO₄ solution to the initial type of desiccator system.

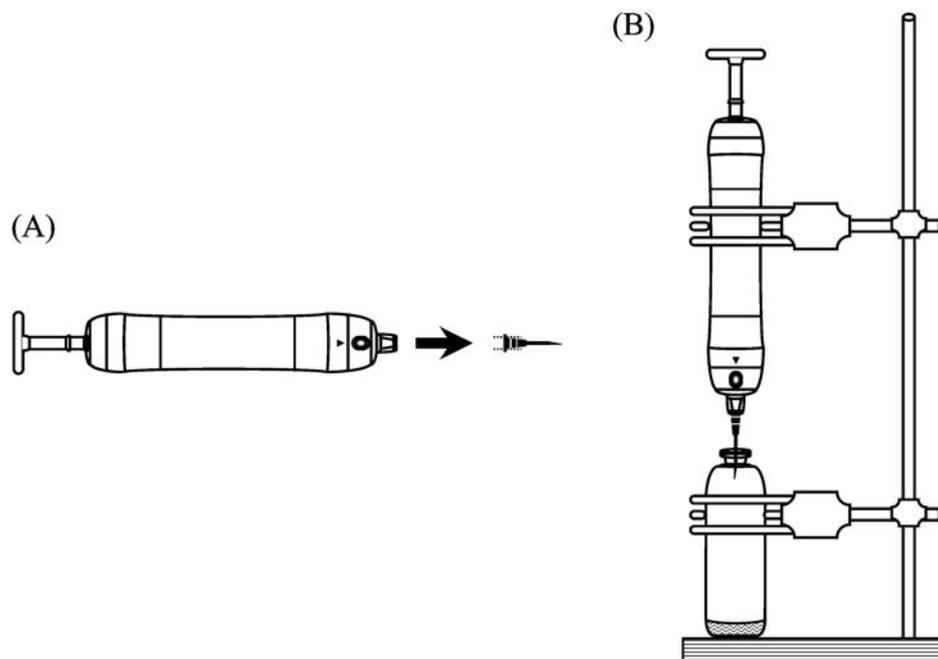


Fig. 2. Apparatus for Collecting the Air of the Certain Quantify from the 100 ml Vial Bottle

(A): The needle is fixed in the inlet rubber for the detector tube. (B): 50—300 ml air is strongly drawn using a collector for the detector tube into a 100 ml vial bottle containing 2 ml distilled water.

いることによって実施した。Figure 2(A)は検知管用ガス採取器（JIS K0804，ガステック社製）の検知管装着部のインレットゴム部分に注射針（27G×3/4，テルモ社製）の根元ツバ部分をカッターナイフで切り落とし，サンドペーパーで丸くしたものを組み込んだもので，これは試料分取用バイアル瓶を減圧にするための装置である。次に，この減圧装置を用いて，あらかじめ2 mlの精製水を加えた100 mlのアルミ栓付きバイアル瓶（ヒルマン社製）をスタンドに固定する（Fig. 2(B)）。個々のバイアル瓶から一定量の空気（50, 100, 150, 200, 250, 300 ml）をガス採取器（50/100 ml）のハンドルを上方に強く引くことによって採取後，別に注射針を装着したガラス製注射筒（100 ml，トップ社製）で減圧程度の異なるバイアル瓶に抵抗なく注入可能な試料空気に相当する空気量を算出した。

3. 各種ガス成分の測定 最終 De (n=5) から排出した Fig. 1 の①部分と，次に酸化瓶を通して排出した Fig. 1 の②部分のガス分析は，いずれも排出口から直接分取することによって測定した。CO₂はCO/CO₂メーター（UM-280，光明理化学工業社製）と検知管 No. 2LL（測定範囲 300—5000 ppm；ガステック社製）によってそれぞれ測定した。FAの測定は4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メル

カプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）法⁷⁾による比色定量法，2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（DNPH）誘導体のHPLCによる定量法（Sep-Pak Cartridges DNPH Silica；Waters社製），検知管 No. 91L（測定範囲 0.1—5.0 ppm；ガステック社製）及びFAテストストリップ（検出感度 0.05 ppm；関東化学社製⁸⁾）をそれぞれ用いて行った。HPLCの装置はCCPM-II型ポンプ（東ソー社製），UV-8020型検出器（島津製作所社製）にInertsil ODS-3V 5 μm（ジーエルサイエンス社製）のカラム（4.6×150 mm）を装備したものをを用いた。測定条件は移動相にアセトニトリル：精製水（45：55），流速 1.3 ml/min，検出波長 360 nm，カラム温度 40 °Cで行った。データ解析にはマルチステーション LC-8020（東ソー社製）を用いた。

4. FAの除去率（FARR%）の算出法 各種吸着剤によるFAの除去率（FARR%）は，吸着剤と一定時間（1時間）接触後の残存FA濃度（Y）と吸着剤に接触する前の初発FA濃度（X）から次式によって算出した。

$$\text{FARR}(\%) = (X - Y) / X \times 100$$

Xの測定はあらかじめ0.5 gの各種吸着剤を蓋付きペトリ皿に封じ込めたものをDeの中央部に置き，FAガス発生装置によってDe内にFAガスを通

し、検知管で目的の濃度約 20 ppm に達した時、De (n=5) の排出口より 50 ml を分取、これを前述に示した 2 ml の精製水の入った 100 ml 減圧バイアル瓶に注入し、20 分後にアルミ栓を取り除き、AHMT 法で FA 濃度 (X) を求めた。ついで Y の測定は、この De のコックを締めたのち、ペトリ皿の蓋を c のタコ糸を下方に引っ張り、蓋を開くことによって吸着剤と FA を接触させ、1 時間放置後に 50 ml のガラス注射筒 (トップ社製) の先端部を d に接続、ピンチコック b を開いて De 内の試料空気 50 ml を分取し、X の測定と同様に FA 濃度 Y を求めた。

5. 試薬 FA はメタノール 8% 含有した 37% FA 溶液、活性炭素は各メッシュのヤシガラ製、シリカゲルは青色大粒粒状で、いずれもナカライテスク社製の特級を使用した。AHMT は東京化成工業社製 (特級)、アセトニトリルは和光純薬社製 (特級)、その他の試薬はいずれも市販特級試薬を用いた。

結果と考察

1. デシケータ内部の結露防止法 冬季の早朝

などで De 外部の温度が低く、内部の湿度が高い場合、乾燥剤なしでは Fig. 3 [a] に示すように湿度が 70% あるいはそれ以上に高くなることもあり、結露を生じる結果となった。この結露に濾紙を接着させ、この濾紙に一定量の精製水を加えたものを攪拌後、濾過し、その濾液中の FA を AHMT 法で定性的に測定したところ赤色を呈したことから、FA が気相以外の結露にも含有することが判明した (データ示さず)。各種吸着剤による FA 除去の影響を検討する場合、気相中の初期濃度と、その減少濃度から算出するため、結露の発生は誤差を招く原因となる。そこで前述した新型の II 型装置に乾燥剤を充填した吸湿瓶に FA を通すことによって結露の発生が解消された (Fig. 3 [b])。室内湿度を理想的な 50—60% に維持するための De 内湿度の調整は FA ガス排出口 (a) と乾燥剤 (b) との間隔を調整することによって結露の発生を未然に防止することが可能となった。

なお、上記の室内実験に対し、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽に入れた 1 個の De に FA を通した場合には結露の発生が全く起こらなかった。しかし、このような装置の活用は数個の De を直列に繋いで各 De 内の

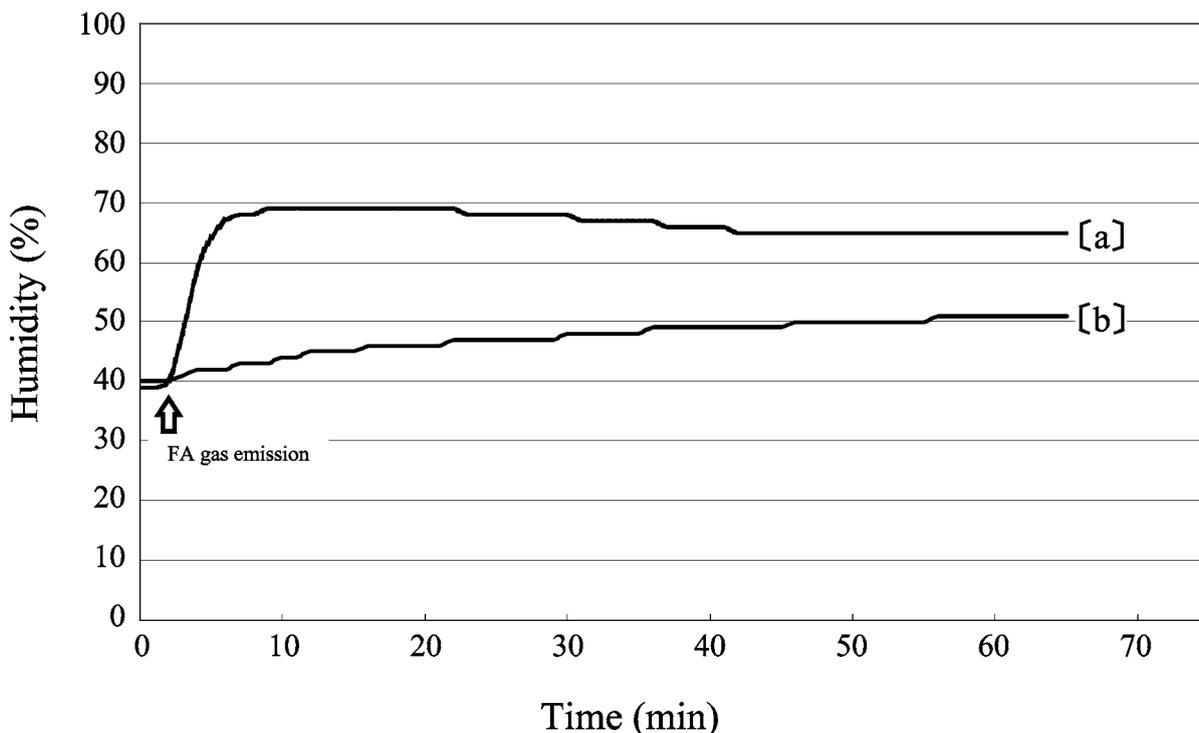


Fig. 3. Humidity Control by the Desiccant for Preventing of Dew Drops in the Desiccator

Humidity in the desiccator was adjusted by adjusting the interval between the FA gas outlet (a) and the desiccant (b) indicated in Fig. 1. [a]: Desiccant (+), [b]: Desiccant (-).

FA 濃度を均一にするためには大型の恒温槽が必要となり、経費や操作上の観点から決して実用的な方法ではなかった。

2. 最終デシケータ (n=5) から排出されるホルムアルデヒドの処理法 FA ガス発生装置から連結した各 De に通気し、目的の FA 濃度が約 20 ppm に到達するまで最終 De (n=5) から排出した FA は有害物質のため分解する必要性があった。FA の分解にはザルツマン法⁶⁾で用いられている $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液よりなる酸化瓶の適用を試みた。Figure 4 から明らかなように最終 De から排出した Fig. 1①のガス成分を直接 CO_2/CO メーターに接続し、 CO_2 を測定したところ約 400 ppm、FA は検知管法で約 20 ppm であった。次に、これを酸化瓶に通し排出した Fig. 1②のガス成分を上記と同様に CO_2 メーターで分析したところ、 CO_2 は最初約 460 ppm を最大に一過性のピークが、その後は安定して約 420 ppm の増大したピークが観察された。また、FA は検知管法並びに AHMT 法のいずれにおいても陰性を示すことから、次式に示すように過蟻酸を中間産物として、最終的には無毒な CO_2 と H_2O に分解することが推察された。



なお、 CO_2 メーターでみられる一過性の増大は検知管法では全く観察されないことから、酸化瓶の

気相部分に滞留した CO_2 ガスの影響、あるいは排出口と CO_2 メーター流入口間の流速の相違などに起因することが示唆された。

3. デシケータ内ホルムアルデヒドの AHMT 法による定量法 これまでの SBS あるいは SHS 対策で建材から放散される FA 量は JIS 規格として De 法³⁾を用い、その基準値が規定されていた。その De 法は内容積 9—11 l の De 底部ペトリ皿に 300 ml の蒸留水を入れ、中間の磁製底板部分に定められた規格の合板や壁紙などの試験体を置き、蓋をし、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ で 24 時間放置後の精製水中の FA を測定する。この方法は De 気相中の FA 濃度を無視したもので、極めて単純な装置によるものであった。

筆者らが製作した改良 De 法の最大の特徴は、De の蓋を開けずに直接 De 内の試料空気を分取する点にある。すなわち一定濃度の De 内 FA に対し、吸着剤と一定時間接触後に内容量約 5 l の De の c 部分にガラス製注射筒を接続し、内容量の 1/100 容に当たる 50 ml を分取した。これをあらかじめ 2 ml の精製水が入った減圧程度の異なる 100 ml のバイアル瓶に注入し、AHMT 法で FA を比色定量するための最適減圧条件を検討した。Figure 5 には、バイアル瓶から検知管用ガス採取器で一定量 (50, 100, 150, 200, 300 ml) の空気を分取 (対数グラフ)、減圧し、ついでガラス製注射筒による注入可能な気

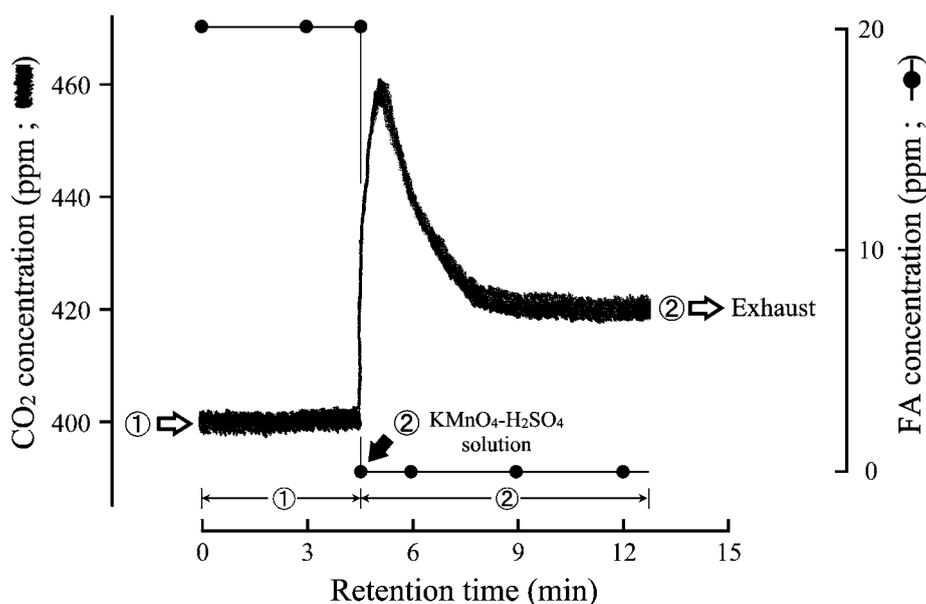


Fig. 4. Decomposition of Discharged FA Gas by $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ Solution

The harmful FA gas discharged from the final desiccator was decomposed by passage through the $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ oxidation bottle used in Saltzman's method.

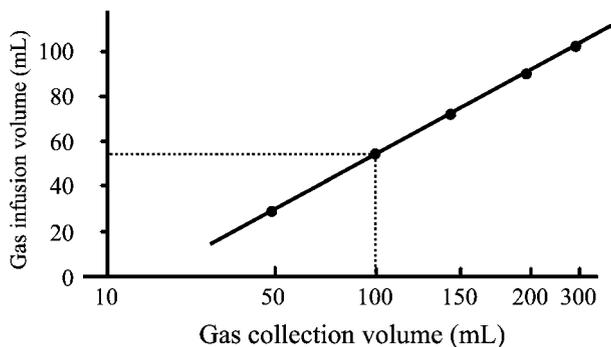


Fig. 5. Relationship between the Gas Collection Volume and the Gas Infusion Volume for the 100 ml Vial Bottle

When 100 ml is collected from the 100 ml vial bottle containing 2 ml distilled water using a gas collector, about 55 ml of the air sample (broken line) using a glass syringe can be infused.

体量を算出 (算数グラフ) し, 片対数グラフ上にプロットした. 破線で示したバイアル瓶からガス採取器で 100 ml (100 ml×1 回) 採取した場合には約 55 ml±1 ml (n=5) の試料空気の注入が可能で, 採取量が多くなるに従って注入可能な気体量は減る傾向を示した. これは強い減圧による採取器のガス漏れに起因することが示唆された. このようにわずかな減圧条件のほかに, 平圧あるいは加圧の条件下に AHMT 法による FA の比色定量を 2—60 分間の様々な接触時間で行ったが, いずれも発色に大差 (データ示さず) ないことから, 以下の実験では破線で示した弱い減圧下で試料空気 50 ml を 2 ml の精製水の入ったバイアル瓶に注入し, 20 分間反応させた精製水部分を比色定量に供した. この操作法の利点は試料空気を適宜濃縮し, 感度を上げることにある. なお, このバイアル瓶の気相中に残存する FA ガスの存在を確認するために試験紙法の一つである FA テストストリップを改変したものを用了. FA 検出可能な状態にしたテストストリップはバイアル瓶内の気相中で 5—10 時間曝したが, 白色から黄色に変化しなかったことから, FA 検出限界の 0.05 ppm 以下であることが示唆された. この残存量は吸着剤による FA 除去率を算出する際に最大値の 0.05 ppm と仮定した場合, 初発 FA 濃度 20 ppm に対して, 1/400 (0.25%) に相当することから, 無視できる残存量であると判断した. また, HPLC の DNPH 法でも確認したが, 気相中には 0.01 ppm 前後の残留 FA 量を測定した (データ示さず). この濃度はテストストリップと同様に FA 除去率の算出には, 何ら影響のない濃度 (1/2000 (0.05%))

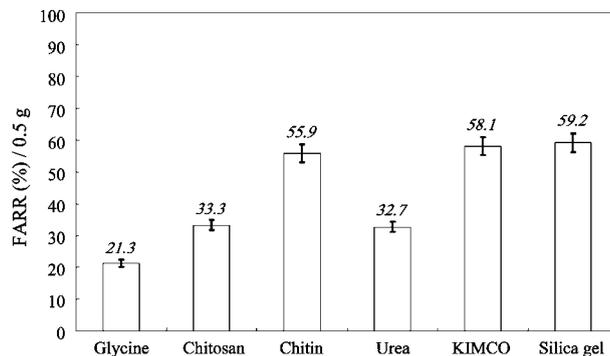


Fig. 6. Comparison of the FA Removal Rate by Various Adsorbents

Each adsorbent (0.5 g) was placed in a Petri dish with a lid in the desiccator, and the cocks of 5 desiccators were turned off at a FA gas concentration of about 20 ppm (X). The lid of the Petri dish was opened, and the gas was brought into contact with the adsorbent. The FA concentration (Y) after 1 h was measured. The FARR (%) was calculated according to the following equation:

$$\text{FARR}(\%) = (X - Y) / X \times 100$$

であることが分かった.

4. デシケーター内ホルムアルデヒドの除去に及ぼす吸着剤の影響 改良 De 装置の De 部分は, 戸建ての家あるいは 1 個の部屋を想定して製作したもので, 発生した高濃度 FA を様々な吸着剤を用いて, その FA 除去率を算出し, 効率の良い FA 除去剤を調べた. 市販製品及び化学薬品の各 0.5 g による 1 時間後の FA 除去率は, Fig. 6 からも明らかにようにキチン (55.9%), キムコ (58.1%) 及びシリカゲル (59.2%) によって比較的短時間で効率良く FA を除去することが示された. 一方, グリシン (21.3%), キトサン (33.3%), 尿素 (32.7%) などでは FA の除去効果が低い傾向にあった. また, 活性炭素粒子の大きさによる 0.5 g 当たりの FA 除去率は Fig. 7 に示すように 4—10 メッシュの粗い活性炭素で 45.5%, ついで 10—32 メッシュの中等度で 63.9%, 最も細かい 32—60 メッシュで 75.8% と比較的高い FA 除去率が得られた. これはメッシュの異なる同じ重量 (0.5 g) の活性炭素を用いた場合, メッシュの小さい方はメッシュの大きいものと比べて活性炭素の個体数が多く, 表面積が大きいために FA の吸着による除去効果が高いことが示唆された. ついで FA 除去の効果が最も高かった 32—60 メッシュの活性炭素を用いて量—反応関係を調べたところ FA 除去率 (1 時間値) は, 0.5 g の場合で 75.8%, 1.0 g (78.9%), 2.0 g (82.8%) となり, 量—反応関係が成立した. なお, 吸着剤からの FA

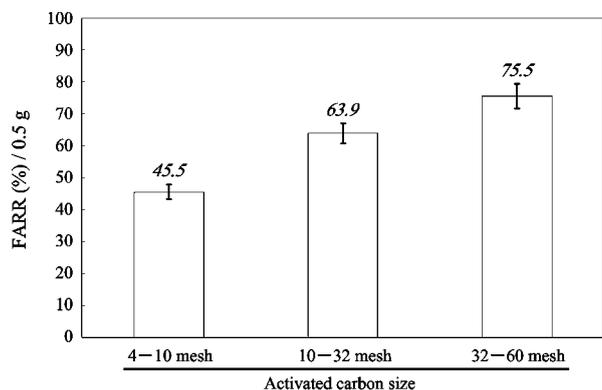


Fig. 7. Comparison of the FA Removal Rate by the Sizes of Activated Carbon Particles

Each adsorbent (0.5 g) was placed in a Petri dish with a lid in the desiccator, and the cocks of 5 desiccators were turned off at a FA gas concentration of about 20 ppm (X). The lid of the Petri dish was opened, and the gas was brought into contact with the adsorbent. The FA concentration (Y) after 1 h was measured. The FARR (%) was calculated according to the following equation:

$$\text{FARR}(\%) = (X - Y) / X \times 100$$

の再放散に関する問題では、30°C以上では吸着剤の種類によって差異がみられたことから、今後は効率の良いFA吸着剤の検索とFAの再放散について詳細な検討が必要と考え、近く続報する予定である。

REFERENCES

- 1) Torii S., *Jpn. J. Clin. Med.*, **31**, 609-612 (2000).
- 2) Yokota K., *J. Pract. Pharm.*, **53**, 1281-1284 (2002).
- 3) Japanese Industrial Standard (JIS) A 1460 (2001).
- 4) Japanese Industrial Standard (JIS) A 1901 (2003).
- 5) Yata M., Ishii Y., Sato S., Sato R., Tsutsumi H., Mihara Y., Yokota K., *J. Tohoku Pharmaceutical University*, **50**, 145-148 (2003).
- 6) Saltzman B. E., *Anal. Chem.*, **26**, 1949-1955 (1945).
- 7) "Methods of Analysis in Health Science 2000," ed. by the Pharmaceutical Society of Japan, Kanehara & Co., Ltd., Tokyo, 2000, pp. 414-415.
- 8) Fujikawa T., *Environment and Building Services*, **102**, 39-45 (2003).