

ホルムアルデヒド吸着資材の性能評価に関する基礎的研究

山口健二¹ 粕谷宜央² 赤津麻衣³ 吉本国春⁴

¹ 阿部興業(株) (〒160-0022 東京都新宿区新宿1-7-10 AK-0Fビル)

² (株) かこうクリーン・フローラ (〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西1-32-12)

³ チムニー(株) (〒130-0014 東京都墨田区亀沢1-5-8)

⁴ 正会員 工博 東洋大学教授 工学部環境建設学科 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100)

新築・改築後の住宅などで発生しているシックハウス症候群は、建築材料や内装材からの化学物質の放散によるもので、健康への影響が大きな社会問題になっている。ホルムアルデヒドやトルエン・キシレンなどのVOCを吸着・低減させるためのボードやシート類については、同一の試験法による吸着性能の評価データは大変に少ない。このため、これらの吸着材の評価や使用の際に一部混乱が認められる。そこで簡単な実験装置とホルムアルデヒド測定用の検知管を使用して吸着材の性能評価を行った。対象化学物質としてホルムアルデヒドを選定し、初期濃度を18ppmという高い値に設定して実験を行った結果、吸着材の種類によって異なる吸着性能や特長が認められた。

Key Words : sick building syndrome, formaldehyde, toluene, VOC, adsorption material

1. はじめに

近年、住宅の高気密化や化学物質を放散する建材や内装材の使用などにより、新築・改築後の住宅やビルにおいて、化学物質による室内空気汚染などにより、居住者の様々な体調不良が生じている状態が数多く報告されている^{1), 2)}。それらの症状は多様で症状発生の仕組みをはじめ未解明の部分が多く、また様々な複合要因が考えられることから、シックハウス症候群と呼ばれている。代表的な化学物質としては、ホルムアルデヒド、トルエンやキシレンなどのVOC（揮発性有機化合物）などが挙げられる。

こうした化学物質の中でも優先的取り組みの対象として最初に取り上げられた物質がホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒドは、無色で鼻にツンとくる刺激臭のある気体であり、ごく微量でも感知される。高濃度では人体に様々な急性の障害を引き起こすが、低濃度でも人によってシックハウス症候群を引き起こす。

ホルムアルデヒドは安価なこともあり、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などの樹脂、接着剤、塗料、さらにはホルマリン漬標本などに代表

される防腐・殺菌剤など広範囲に使用されている。

建材メーカー各社では、各種化学物質(ホルムアルデヒド等)を吸着して室内濃度を低減させるボードやシート類、および塗料類を発売している。しかし、吸着性能に関しては各社の試験法が異なり、同一の試験法で比較したデータは一般的に公表されていないのが実情である。

本報告では、各種シックハウス対策用の建材類を入手し、吸着性能の比較検討を統一的に行うことを目的として基礎的な実験を行ったものである。気相中の対象物質の分析は、簡単かつスピーディで比較的正確な測定が出来る検知管を用いて行った。その結果、いくつかの知見が得られたことから、ここに報告するものである。なお、対象物質としてホルムアルデヒドを選定した。

2. 実験方法

(1) 実験容器^{3), 4)}

一定条件を保つことの出来る実験容器として、容器内のホルムアルデヒドの漏れを防止でき、かつホ

ホルムアルデヒドを吸着しない材質でなければならない。このために図-1に示す10ℓ容のポリエチレン製タンクを選定した。

この容器の蓋に、次のポリエチレン製の3本のパイプを通した。

- ・容器内のホルムアルデヒド濃度を測定する検知管吸引用の管
(両端にゴム管を接続)
- ・容器内の気体を攪拌するファン軸を通す管
(攪拌時に隙間からの気体の出入りがないようモータ側にサランラップを巻き付けた。)
- ・圧力調整管
(容器内の先端に容量2ℓ程度のビニール袋を接続)

なお、容器本体と蓋との隙間(ねじ切り部)を通して気体が入り出さないよう、蓋を取り付けた後、周囲にサランラップを巻き付けて十分にシールした。

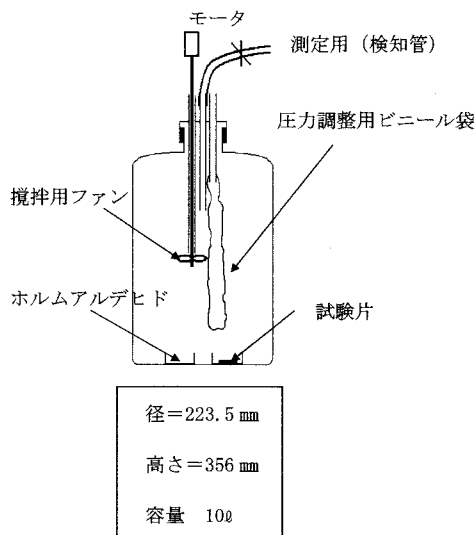


図-1 実験装置図

(2) 実験法

実験法は次の通りである。

- ① 蒸留水でホルムアルデヒド試薬を希釈した設定濃度のホルムアルデヒド水溶液を事前に準備する。
- ② 気相中のホルムアルデヒド濃度が設定値となるように、この水溶液から必要量を分取しシャーレに垂らす。
- ③ シャーレを実験容器に素早く入れる。
- ④ 同時にシャーレに入れた試験片を実験容器に素早く入れて蓋をする。
- ⑤ 実験容器を25℃の恒温室に入れる。
- ⑥ 設定時間ごとに検知管でホルムアルデヒド濃度を測定する。
- ⑦ なお、測定の1時間前から容器内を攪拌して、容器内の濃度を均一化しておく。

(3) 分析法

実験容器内の気相中ホルムアルデヒド濃度の分析は、(株)ガステックの検知管⁵⁾を用いて行った。使用した検知管は次の3種類である。

- ・No.91 : 2~20PPM
1回の測定につき200mlの気体を吸引
- ・No.91L : 0.1~5.0PPM
1回の測定につき500mlの気体を吸引
- ・No.91LL : 0.05~1.0PPM
1回の測定につき500mlの気体を吸引

3. 実験

(1) 吸着材の選定、実験容器の確認およびホルムアルデヒドの設定濃度

a) 吸着材の選定

吸着材としては、市販の吸着分解ボードと2種類の浄化シートを実験の対象とした。それぞれの製品の特長は次の通りである⁶⁾。

- ・吸着分解ボード(以下「製品SB」と略)⁷⁾

従来のせっこうボードの中にホルムアルデヒド分解剤を混入した製品である。吸着・吸収されたホルムアルデヒドは、吸着後に別の安定な物質に変化するために、再放出しない製品である。

- ・浄化シート(以下「製品HP」と略)

本製品は、再生紙をベースとしたホルムアルデヒド吸収紙である。ホルムアルデヒド吸着材のアルデノンによって、ホルムアルデヒドを無害の安定したガス化しない物質に変化させて捕捉するものである。再放散しない製品である。

- ・浄化シート(以下「製品HR」と略)

原料は、シート材(パルプとセピオライト(天然粘土鉱物))と促進剤(グリシン(アミノ酸とソーダ灰ライト(炭酸ナトリウムのことでグリシンの活性剤)))である。ホルムアルデヒドの吸着・分解のメカニズムは、セピオライト中のマグネシウムにイオン結合されているアミノ酸とホルムアルデヒドが化学反応を起こし、安定した物質(イミン化合

物)となることによる。

なお、製品SBは厚さ9.5mm、製品HPと製品HRはシート状であることから、同一の実験条件とするために、製品SBの試験片の側面の周囲をシリコン樹脂のシートで覆い、ホルムアルデヒドの吸着を防止した。

b) 実験容器の確認

ポリエチレン製の実験容器はもちろんのこと、付属品である攪拌用のファンと金属製の回転軸、圧力調整用のビニール袋、さらには両端に接続したゴム管が、ホルムアルデヒドを吸着しないかどうかの確認を行った。容器内のホルムアルデヒド濃度を18PPMに設定して、24時間後に同濃度の測定を行った。その結果、ホルムアルデヒド濃度の変化はほとんど認められなかったことから、本容器を使用して実験を行うこととした。

c) ホルムアルデヒドの設定濃度

ホルムアルデヒドの室内濃度指針値が0.08PPMであることから、実験容器内のホルムアルデヒド濃度を10倍、100倍の0.8PPMと8PPMに設定した予備実験を行った。試験片（吸着材）の形状はそれぞれ1cm×1cmとした。

24時間後のホルムアルデヒド濃度は、すべての試験片において0.1PPM以下のゼロに近い濃度が測定された。これより小さい試験片では試験片作成上の誤差、試験片のホルムアルデヒド吸着・分解能力のバラツキ、またホルムアルデヒド濃度が0.1PPM以下では、吸着材の優劣や特徴などを比較検討することは困難であること、以上のような観点を考慮して、ホルムアルデヒドの初期設定濃度として、濃度設定が比較的容易な18PPMとした。

この場合の試験容器内のホルムアルデヒドの濃度設定の手順は次のとおりである。なお、No.91検知管の上限の測定値は20PPMである。

- ① 蒸留水46mlを50ml容のビーカにとり40℃に加熱する。
- ② 特級試薬ホルムアルデヒド液（36%）から4mlを分取、温めた蒸留水に加えて攪拌する。
- ③ 上記の溶液から8μlを分取しシャーレに垂らす。

なお、ホルムアルデヒドの気相中濃度は次の式で表される。

$$\text{PPM} = (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times 22.4/\text{M} \times (273+\text{T}) / \text{T} \times 1013/\text{P} \times 1/1000$$

ここで、M：ホルムアルデヒドの分子量
(=30.0)

T：測定時の絶対温度（K）

P：測定箇所の気圧（HPa）

(2) 実験の種類

選定した3種類の吸着材について、次の3種類の実験を行った。

a) 吸着実験

吸着能などを把握するために、実験開始1時間後の気相中のホルムアルデヒド濃度の測定値を基準値として、3、6、12、18、24時間後の濃度を測定する。容器内のホルムアルデヒド濃度の偏りを是正し均一な濃度にするために、それぞれの測定1時間前からファンを稼働させ容器内を攪拌した。

なお、実験開始1時間後における測定値を基準値としたのは、蒸留水中のホルムアルデヒド（シャーレに垂らした8μl）が実験容器内に気化するのに1時間は必要と判断したためである。

つぎに検知管によるホルムアルデヒド濃度の測定に際して、容器内の気体を1回につき200mlもしくは500ml吸引する必要がある。したがって容器内のホルムアルデヒド濃度を経時的に測定する場合は、容器の有効体積が減少していくことになるので（容器内の圧力調整用のビニール袋が測定毎に膨張）、得られる測定値はその分だけ小さな値を示すことになるが、最大でも10%未満であることから、有効体積の減少分に係る補正は行わないこととした。

b) 再放散実験

一度吸着したホルムアルデヒドが再放散されないかどうかの実験を行った。実験法としては、24時間の吸着実験が終了すると、ホルムアルデヒド濃度がゼロの別の実験容器に試験片の入ったシャーレごと直ちに移す。1時間後と24時間後のホルムアルデヒド濃度を測定し、再放散の有無と濃度を測定する。

c) 繰り返し実験

初期設定条件が同一のホルムアルデヒド濃度と温度下で、ホルムアルデヒドの吸着・分解能力が認められなくなるまで何回繰り返して使用出来るかの実験を行った。具体的には、24時間の吸着実験が終了すると、同じ条件の実験容器に試験片の入ったシャーレごと直ちに移す。1時間後と24時間後のホルムアルデヒド濃度を測定し、繰り返し実験に伴う濃度変化を測定する。以上の操作を必要回数繰り返して行う。

(3) 実験結果と考察

a) 吸着実験

1cm×1cmの試験片を使用した吸着実験の結果を

図-2に示す。図-2によると、実験開始から18時間後には製品SBも製品HRもホルムアルデヒドの測定値が上昇しているが、実験終了時の24時間後には3試験片とも測定値は低下している。しかし、3製品ともに24時間後の測定濃度が高いのは、試験片が小さすぎることが理由の一つとしてあげられる。

つぎに2cm×2cmの試験片を使用した吸着実験の結果を図-3に示す。図-3によると、製品SBの3時間後のホルムアルデヒドの測定値だけが低い値を示している。

しかし、これを除けば製品SB、製品HP、製品HRのいずれの試験片も吸着効果は良好で、実験終了時には製品SBの測定値は2.3ppm、製品HPと製品HRでは0.4ppmと0.3ppmにまで低下している。24時間後の測定値に差違があるのは、製品SBの初期濃度が高かったために、これが図-3から明らかに分かるように実験終了24時間まで継続して影響したものと考えられる。

以上の実験結果から、試験片は2cm×2cmの形状のものを使用するのが適切と判断される。

b) 再放散実験

再放散実験の結果を図-4に示す。図-4によると、製品HPは24時間後のホルムアルデヒド濃度がゼロであることから、再放散（吐き出し）が全く認められない。また製品HRは24時間のホルムアルデヒド濃度は0.1ppmと、わずかな再放散が認められるだけである。

一方、製品SBの測定値は0.3ppmであり、製品HRの測定値と比較すると吐き出し効果は大きいように見えるが、この程度の濃度差では両者に有意な差異があるとは認められない。

c) 繰り返し実験

24時間後のホルムアルデヒドの残存濃度によって繰り返し実験の結果を示すこととし、実験結果を図-5に示す。図-5によると、1回目から3回目まではホルムアルデヒドの残存濃度にやや大きいバラツキは認められるものの、各試験片ともホルムアルデヒド吸着している。

4回目になると、ホルムアルデヒドの残存濃度が初期設定濃度の18ppmを超えている事例が製品HRに認められる。すなわち製品HRでは、ホルムアルデヒドを再放散していることになる。製品SBと製品HPもホルムアルデヒドの残存濃度は同じく図-5から分かるように18ppmに近いことから、4回目の吸着効果はほとんど認められないと判断される。

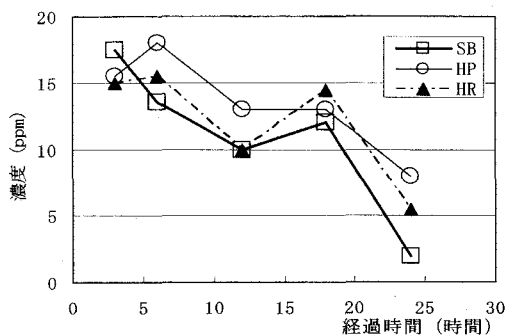


図-2 吸着効果 (試験片 1cm×1cm)

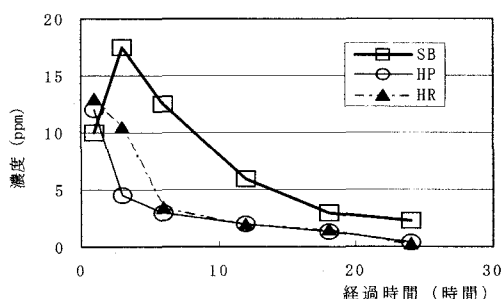


図-3 吸着効果 (試験片 2cm×2cm)

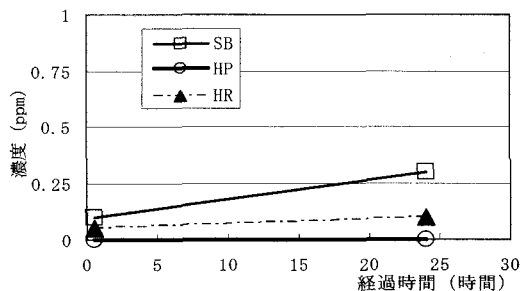


図-4 再放散

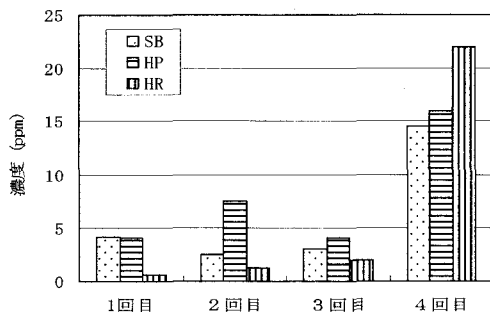


図-5 繰り返し吸着 (実験終了後の濃度)

4. まとめと今後の課題

(1) まとめ

簡単な実験装置とホルムアルデヒドの濃度測定に検知管を用いることによって、各吸着材の特徴の把握と比較検討を短時間で容易に行うことができ、次のことが分かった。

- ① 吸着実験においては、製品HPと製品HRの有効性が確認された。
- ② 再放散実験では、製品HPのみが再放散が認められなかった。なお製品HRは、再放散は認められたが、ごくわずかであった。
- ③ 繰り返し実験においては、4回目の吸着効果はほとんど認められなかった。

(2) 今後の課題

今後は、ホルムアルデヒドが1 ppm以下の低濃度下で、工業製品以外の例えば樹木周辺の腐食土壌、日本古来の漆喰壁、ホタテや蛎の貝殻、都市の廃木材や間伐材などから製造される炭などを対象として、次のような点を考慮した実験を行う予定である。

- ・ホルムアルデヒドの初期設定濃度に若干のバラツキが認められたが、蒸留水でホルムアルデヒド試薬を希釈し、その水溶液から微量の8 µlを分取しシャーレに垂らす（移す）までの正確さ

の追求

- ・攪拌時間の短縮のための攪拌ファンの改良
- ・再放散実験で24時間を超える長時間のデータの収集
- ・試験片の形状、容器内の設置法の検討

参考文献

- 1) 東京都食品環境指導センター：くらしの衛生，東京都，Vol. 47，pp. 1-27，2002. 3
- 2) 日本建築学会編：シックハウス対策のバイブル，彰国社，2003.
- 3) JIS使い方シリーズ：シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法（解説）（JIS A1901），日本規格協会，2003. 4
- 4) JIS A1901：建築材料の揮発性有機化合物（VOC），ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定法—小型チャンバー法—解説，日本規格協会
- 5) ガステックHandbook Vol. 4，（株）ガステック，2002.
- 6) 製品SB，製品HP，製品HRの各社の技術資料
- 7) 例えば安宅勇二，加瀬田郎，横山至，加藤信介，村上周二：定常法によるHCHO吸収分解せこうボードの濃度低減効果の検討，日本建築学会学術講演概要集（関東），pp. 875-876，2001. 9

BASIC RESEARCH ON PERFORMANCE EVALUATION OF FORMALDEHYDE ADSORPTION MATERIALS

Kenji YAMAGUCHI, Norio KASUYA, Mai AKATSU
and Kuniharu YOSHIMOTO

The sick building syndrome has been generated by the radiation of a chemical material from an architectural material and an interior material. As its influence on health is large, it comes to be a public concern. With respect to seats to adsorb and to decrease VOC such as formaldehyde and toluene, the evaluation data of the adsorption performance by the same examination method are scarce. Therefore, when these adsorption materials are used, confusion is partially arisen. Therefore, the performance of the adsorption material was evaluated using a handy experiment device and a detection tube. Formaldehyde was selected as an object chemical material. An initial density of formaldehyde was set to a high value of 18ppm in the experiment. As a result of the experiment, the difference of the adsorption performance was admitted according to the kind of the adsorption material.