

論文の内容の要旨

論文題目「二酸化マンガン系フィルターを用いた空気清浄装置による
室内空气中ホルムアルデヒドの分解除去に関する研究」

学位申請者 小座野 貴弘

キーワード：室内空気汚染，ホルムアルデヒド，燻蒸，空気清浄，二酸化マンガン

ホルムアルデヒド（以下、**HCHO**と略記する）は、接着剤、塗料、防腐剤等の工業材料の原料として広く利用されている揮発性の有機化合物である。しかしながら**HCHO**は粘膜への刺激性を有し、シックハウス症候群の原因物質と考えられ、またヒトに対する発がん性を有することから、生活環境、特に室内空气中の**HCHO**曝露に起因する健康リスクは重大な関心事となっている。

HCHOによる室内空気汚染は、①**HCHO**を放散する建築材料等を用いた住宅・ビル等の居室、②防腐剤としてホルマリンを使用する医療施設、③ホルマリン燻蒸により殺菌する実験動物飼育施設や医薬品製造施設等（以下、ホルマリン燻蒸施設）において発生する。②の医療施設については、近年Push-Pull換気装置の導入等により一定の管理方法が確立したが、ppbレベルの空気汚染が問題となる①の住宅・ビル等の居室や、数千ppmレベルの**HCHO**を2 ppmまで低減して排出することが要求される③のホルマリン燻蒸施設については課題がある。

室内空气中**HCHO**濃度の低減技術として、従前よりいくつかの方法が提案されているが、その中で二酸化マンガン（以下、**MnO₂**と略記する）を用いた**HCHO**の常温分解に着目した。**MnO₂**は常温で**HCHO**を二酸化炭素（以下、**CO₂**と略記する）と水（以下、**H₂O**と略記する）に分解し、熱や光など外部からのエネルギーを供給する必要がないため省エネルギー性に優れる。また広い濃度（ppbレベル～数千ppm）に対しても適用可能であることから、**MnO₂**をフィルター形状に加工し、空気清浄装置に組み込むことにより、上記①、および③の用途に共通して利用可能な室内空气中**HCHO**濃度低減技術を提供できると考えた。すなわち本研究の目的は、室内空气中**HCHO**濃度低減が期待される**MnO₂**を主成分とするハニカム構造のフィルター（**MnO₂**系フィルター）を組み込んだ新規の空気清浄装置を開発し、これを用いたときの室内空气中**HCHO**濃度低減効果を明らかにすることである。

まず住宅の居室を対象にした空気清浄装置の開発に取り組んだ。空気清浄装置の仕様を決定するため、北海道、関東、関西、および信州地域を中心に戸建て住宅、および集合住宅242ケースについて室内空气中**HCHO**濃度を実測し、厚生労働省が定める室内濃度指針値（0.1 mg m⁻³，25 °C換算 0.08 ppm）以下を目標として装置設計を行った。試作した空気清浄装置は、実物大の実験室で**HCHO**除去性能を検証した後、実際の新築集合住宅において**HCHO**濃度低減効果を確かめた。その結果、空気清浄装置の運転に伴い室内空气中**HCHO**濃度は有意に低減し、目標値以下を達成することはできたが、**HCHO**濃度低減効果の表れ方が住宅によって異なり、高気密の住宅では、従来の**HCHO**放散量を一定とした質量収支に基づく濃度予測式では室内**HCHO**濃度低減効果の予測が困難であることを見出した。これは建築材料からの**HCHO**放散量が室内空气中**HCHO**濃度に依存するためと考えられ、**HCHO**放散量が建材表面と室内空気間の濃度勾配に依存することを考慮し、空気清浄装置を使用した場合の室内空气中**HCHO**濃度低減効果に関する新たな

な濃度予測式（遷移状態モデル）を導いた。そこで、改めて高気密の新築集合住宅においてフィールド実験を行い、この遷移状態モデルの妥当性を確かめた。

次にホルマリン燻蒸施設を対象に空気清浄装置の開発に取り組んだ。ホルマリン燻蒸後の室内空气中HCHO濃度は数千ppmに及び、燻蒸した部屋に入室する前には十分な換気が必要となる。しかしながら換気に伴い大気に排出されるHCHOに対しては自治体によって排出基準が設けられ、最も厳しい京都府の排出基準（2 ppm, 25 °C換算2.5 mg m⁻³）を目標として装置設計を行った。試作した空気清浄装置を用い、実物大のチャンバーにおいて初期濃度500~3,000 ppm（25 °C換算613~3,681 mg m⁻³）のHCHOを対象に除去性能に関する実験を行った結果、空気清浄装置の運転に伴い室内空气中HCHO濃度は有意に低減し、目標値以下を達成することができた。さらに運転24時間後には、生成したCO₂の物質量が分解されたHCHOの物質量と同等になることを実物大のチャンバーではじめて確認した。一方、空気清浄装置運転中の室内空气中HCHO濃度は段階的に減衰する傾向を示した。これはMnO₂によるHCHO分解除去が、Langmuir-Hinshelwood機構に基づき、反応速度が吸着サイトにおける表面被覆率に依存するためと考えられた。

MnO₂系フィルターの実用上の課題としてHCHO除去性能の持続性が挙げられる。①の居室用途では顕著ではないが、数千ppmレベルのHCHOを処理する③ホルマリン燻蒸施設では、長時間の使用に伴いHCHO除去性能の低下が顕著であった。そこで自己酸化還元性を有するMnO₂と二酸化セリウムの混合粒子に着目し、これをハニカム構造のフィルターに成形してHCHO除去に関する実験を行ったところ、MnO₂単独に比べて著しくHCHO除去性能の持続性が向上することを確認した。さらに、空気清浄装置の用途拡大を想定し、湿度と硫黄系ガスの影響について検証した。高湿度時にはHCHO除去性能に差異が生じたが、HCHO除去性能の持続性には影響しないことを明らかにした。

以上のことから、本研究では住宅・ビル等の居室、およびホルマリン燻蒸施設における室内空气中HCHO濃度の低減に有効な空気清浄装置を開発し、かつ空気清浄装置運転時のHCHO濃度の挙動が、建築材料や除去材料自体の表面におけるHCHOの挙動に関連することを明らかにした。本研究の成果に基づく空気清浄装置は実用に供しており、HCHO曝露による健康リスクの低減や大気環境保全に寄与している。一方、世界的にはHCHOの発がん性を考慮したより厳しいガイドラインの設定がはじまっており、本研究の成果は今後の室内空气中HCHO濃度低減対策に広く応用されることが期待される。