

東海大学大学院平成 25 年度博士論文

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

小座野 貴弘

目 次

博士論文要旨	7
第1章 序論	9
1.1 研究背景	10
1.2 研究目的	12
1.3 本論文の構成	14
第2章 室内空气中ホルムアルデヒド濃度低減に関する既往の研究	17
2.1 はじめに	18
2.2 住宅室内空气中ホルムアルデヒド濃度低減化に関する取り組み	18
2.2.1 ホルムアルデヒドの発生源	18
2.2.2 ホルムアルデヒドに関するガイドライン制定	19
2.2.3 住宅室内におけるホルムアルデヒド濃度低減化に関する既往の研究	21
2.2.4 空気清浄装置の概要と脱臭（ガス）性能試験方法	25
2.3 ホルマリン燻蒸殺菌と残留ホルムアルデヒドの処理	27
2.3.1 ホルマリン燻蒸殺菌	27
2.3.2 ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドの排出基準	28
2.3.3 ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒド除去に関する既往の技術	29
2.4 二酸化マンガンによるホルムアルデヒドの酸化分解に関する既往の研究	32
2.5 ホルムアルデヒドに対する新たな規制の可能性	35
2.6 まとめ	37
第3章 住宅における室内空气中ホルムアルデヒドの分解除去	39
3.1 はじめに	40
3.2 空気清浄装置の設計、試作	40
3.2.1 住宅室内のホルムアルデヒド濃度調査	41

3.2.2	室内空気中のホルムアルデヒド濃度予測式	45
3.2.3	空気清浄装置の運転風量、フィルターサイズの設定	45
3.2.4	空気清浄装置試験機の試作	47
3.3	実物大の実験室における空気清浄装置のホルムアルデヒド除去性能の検証	47
3.3.1	実験目的	47
3.3.2	実験概要	48
3.3.3	実験方法	48
3.3.4	実験結果、および考察	48
3.4	実住宅における空気清浄装置運転による室内空気中ホルムアルデヒド濃度低減効果	50
3.4.1	実験目的	50
3.4.2	実験概要	50
3.4.3	実験方法	50
3.4.4	実験結果	53
3.4.5	考察	57
3.5	まとめ	58
第4章 高気密の住宅における室内空気中ホルムアルデヒド濃度予測式の確立		59
4.1	はじめに	60
4.2	高気密の住宅における室内空気中ホルムアルデヒド濃度挙動に関する実験	60
4.2.1	実験目的	60
4.2.2	実験概要	60
4.2.3	実験方法	60
4.2.4	実験結果	60
4.2.5	考察	61
4.3	高気密の住宅の室内空気中ホルムアルデヒド濃度予測式（遷移状態モデル）の開発	62
4.3.1	概念	62
4.3.2	概念のモデル化	63
4.4	遷移状態モデルの妥当性の検証	66
4.4.1	実験目的	66
4.4.2	実験概要	66
4.4.3	実験方法	66
4.4.4	実験結果	69
4.5	考察	75

4.6	まとめ	76
第5章	ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドの分解除去	77
5.1	はじめに	78
5.2	空気清浄装置試験機の試作	78
5.3	ホルムアルデヒド除去性能実験	79
5.3.1	実験目的	79
5.3.2	実験概要	79
5.4	実験結果、および考察	82
5.4.1	ブランク実験、および活性炭フィルター装着空気清浄装置運転実験 における室内ホルムアルデヒド濃度挙動	82
5.4.2	二酸化マンガン担持フィルターを組み込んだ空気清浄装置運転有無に よる比較	83
5.4.3	初期ホルムアルデヒド濃度による比較	83
5.4.4	空気清浄装置のホルムアルデヒド除去性能の再現性	87
5.4.5	減衰速度定数	87
5.4.6	二酸化炭素転化率	90
5.5	二酸化マンガン系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす活性炭 フィルター装着効果	90
5.5.1	実験目的	90
5.5.2	実験概要	90
5.5.3	実験結果、および考察	91
5.6	まとめ	93
第6章	二酸化マンガン系フィルターのホルムアルデヒド除去性能の劣化と その対策	95
6.1	はじめに	96
6.2	二酸化マンガン系フィルターのホルムアルデヒド除去性能の持続性	96
6.2.1	実験目的	96
6.2.2	実験概要	96
6.2.3	実験結果	98
6.2.4	考察	98
6.2.5	二酸化マンガンのホルムアルデヒド分解性能の長寿命化に関する既往 の研究	101

6.3	MnO ₂ -CeO ₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能の持続性	105
6.3.1	実験目的	105
6.3.2	実験概要	105
6.3.3	実験結果、および考察	106
6.4	MnO ₂ -CeO ₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす湿度の影響	107
6.4.1	実験目的	107
6.4.2	実験概要	107
6.4.3	実験結果、および考察	107
6.5	MnO ₂ -CeO ₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす硫黄系ガスの影響	108
6.5.1	実験目的	108
6.5.2	実験概要	109
6.5.3	実験結果、および考察	111
6.6	まとめ	114
第7章 総論		117
7.1	本研究で明らかになったこと	118
7.2	今後の展望	120
参考文献		121
研究業績		132
謝辞		138

論文要旨

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、特に室内空気中の 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、①HCHO 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。

室内空気中 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、 MnO_2 と略記する）を用いた HCHO の常温分解に着目した。 MnO_2 は常温で HCHO を二酸化炭素（以下、 CO_2 と略記する）と水（以下、 H_2O 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、 MnO_2 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気中 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、室内空気中 HCHO 濃度低減が期待される MnO_2 を主成分とするハニカム構造のフィルター（ MnO_2 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気中 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気中 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 濃度低減効果を確認した。その結果、空気清浄装置の運転に伴い室内空気中 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、高气密の住宅では、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。

第 1 章

序論

1.1 研究背景

ホルムアルデヒド（以下、HCHO と略記する）は、分子量 30.03、沸点-19.2 °Cの揮発性有機化合物である。HCHO は重合しやすく、無水のものでは常温で重合してトリオキサン（メタホルムアルデヒド）、水溶液からはポリオキシメチレンやパラホルムアルデヒドを生じる。また尿素、フェノール、メラミンとも縮合重合し、架橋構造を有する樹脂（合成樹脂）となる。またタンパク質とも重合し、HCHO の 35～38%水溶液であるホルマリンは、医学の分野では病理検体の防腐剤として利用されている。また実験動物飼育施設や医薬品製造施設等では室内の微生物制御を目的としてホルマリン燻蒸が行われている¹⁾。

HCHO は極めて重要な工業原料であり、工業的にはメタノールを触媒下で酸化することで得られ、国内の生産高は年間 40 万 t 以上にのぼる²⁾。用途には接着剤、塗料、防腐剤等があり、このうち接着剤の原料に使用される割合が高く、多くの製品の製造加工に用いられる。

一方、HCHO のガスは刺激臭を有し、ヒトが HCHO に曝露した時の主な症状として、目、鼻、咽への刺激、濃度依存性の不快感、流涙、くしゃみ、咳、吐き気、呼吸困難、また高濃度の場合は死に至ることが知られている³⁾。またわが国では、HCHO は 1996 年以降大きな社会問題となっているシックハウス症候群の原因物質の 1 つと考えられている。さらに、2006 年に国際がん研究機構（International Agency for Research on Cancer）は、HCHO をグループ A：ヒトに対して発がん性を有していることの証拠が十分であると評価している⁴⁾。

したがって、我々は HCHO の利便性を享受している一方、生活環境、特に 1 日の 90%を費やす室内環境⁵⁾の空气中 HCHO の曝露に起因する健康リスクに対して重大な関心を寄せねばならない。現在 HCHO による室内空気汚染は、次の場面で発生している。

- ①HCHO を放散する建材（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
（以下、ホルマリン燻蒸施設）

①は、建材から放散される HCHO による室内空気汚染であり、シックハウス症候群、シックビルディング症候群、シックスクール症候群と称される事象である。HCHO を原料とする合成樹脂は、建築物を建てるために使用される建材の構成材料に利用され、HCHO を放散する建材は HCHO 発散建材と呼ばれている。厚生労働省では、1997 年にシックハウス対策の先駆けとして、WHO のガイドライン値と同様、30 分平均値で 0.1 mg m^{-3} （25 °C 換算 0.08 ppm）を設けた⁶⁾。この根拠は、HCHO のヒト吸入曝露における鼻咽頭粘膜への刺激性を考慮したもので、短時間曝露による影響をエンドポイントにしたものである。

②は、病理検体を扱う医療施設におけるホルマリン使用に伴う室内空気汚染である。作業員に対する健康配慮の観点から、2008 年に特定化学物質障害予防規則等が改正され、管

理濃度が 0.1 mg m^{-3} に設定された⁷⁾。

③は、ホルマリン燻蒸した際に発生する数千 ppm の HCHO を用いて内装表面や機器類を殺菌する施設に関するものであり、実験動物飼育施設や医薬品製造施設などが対象である。ホルマリン燻蒸後の室内 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ている。最も厳しい排出基準は、京都府の 2 ppm ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 換算 2.5 mg m^{-3}) である⁸⁾。

①～③の中で、②の施設に関しては、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。しかしながら 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 に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を残していた。一般的に、室内の空気汚染に対する低減対策としては、(ア) 発生源抑制、(イ) 排出、(ウ) 除去が考えられる。現在、建築基準法により建築物側において(ア) 発生源である HCHO 発散建材の使用制限、(イ) 換気設備の設置義務化がなされている⁹⁾。しかし、HCHO を含む製品は多様化しており、建材以外の什器等からの放散も考えられる¹⁰⁾。また、ホルマリンによる燻蒸殺菌や HCHO 使用工場における HCHO の排出に対しては、排出基準を満たした上での換気が必要となる。

したがって、(ア) 発生源抑制、(イ) 排出の対策だけでは、目標レベルに達することが困難な場合には、(ウ) 除去による対策が必要になる。しかしながら、①の住宅・ビル等の居室、③のホルマリン燻蒸施設に対して適用できる有効な HCHO の除去技術はこれまでなかった。特に、①の用途に関しては、1996 年当時緊急の課題となり、当時の通産省研究プロジェクト「生活価値創造住宅開発プロジェクト(ハウスジャパン・プロジェクト)」¹¹⁾の中に「室内環境汚染調査」プロジェクトが組織され、HCHO 除去技術の早期確立が求められた。Sekine and Nishimura は、種々の金属酸化物と HCHO の反応性を検討した結果、二酸化マンガン(以下、 MnO_2 と略記する)が常温で HCHO を二酸化炭素(以下、 CO_2 と略記する)と水(以下、 H_2O と略記する)に分解できることを見いだした¹²⁾⁻¹³⁾。この MnO_2 を用いることの利点として、

- (i) HCHO を完全分解できる (HCHO の無毒化)
- (ii) 常温分解ができる (省エネルギー性に優れる)
- (iii) 広い濃度範囲に対しても共通して適用可能

が考えられ、 MnO_2 をハニカム構造のフィルター形状に加工し室内空気を強制的に通風する空気清浄装置を開発することにより、新規の HCHO 除去技術を提供できると考えた。

1.2 研究目的

本研究の目的は、室内空气中 HCHO 濃度低減が期待される MnO_2 を主成分とするハニカム構造のフィルター (MnO_2 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。

この目的を達成するため、住宅・ビル等の居室、およびホルマリン燻蒸施設に適用可能な空気清浄装置を試作し、実物大の実験室、および実際の新築住宅において室内空气中 HCHO 濃度の低減効果を検証する。この検証の過程で、空気清浄装置運転に伴う 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する。すなわち本研究は、HCHO 除去用の空気清浄装置の開発にとどまらず、 MnO_2 系フィルターを組み込んだ空気清浄装置を実環境において運転した際の HCHO の挙動を建築学的・化学的観点から考察し、本技術分野の学術的基礎の構築に寄与するものである。

図 1.1 は、本研究の背景と本研究がめざす HCHO 濃度低減目標レベルを示すものである。

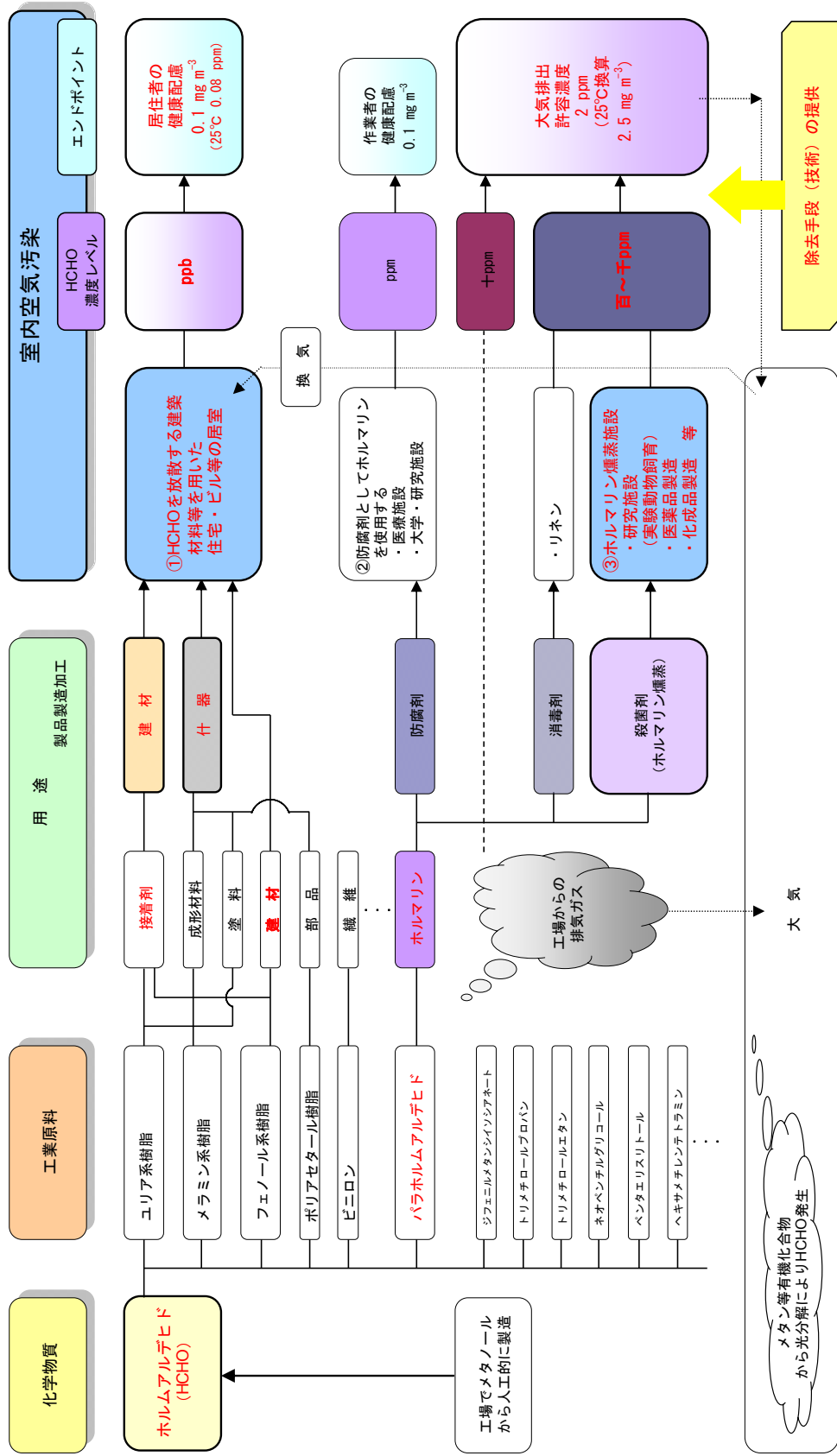


図 1.1 HCHO による室内空気汚染と HCHO 濃度低減目標レベル

1.3 本論文の構成

図 1.2 に本論文の構成を示す。

第 1 章は、序論であり研究の背景、目的を示した。

第 2 章では、本研究の背景 (1.1) をより詳細に記述し、HCHO による室内空気汚染の経緯、除去技術に関する既往の研究について整理し、本研究の位置づけを明らかにした。

第 3 章では、住宅室内空気中の HCHO 濃度低減を目的に、 MnO_2 を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を設計・製作し、実物大の実験室、および実際の住宅で空気清浄装置を運転し、室内 HCHO 濃度の経時変化を測定した。その結果、実物大の実験室、および実際の住宅において、室内濃度指針値 0.1 mg m^{-3} 以下に HCHO 濃度の低減できることを示した。また、高気密の住宅を対象とした実験結果から、高気密の住宅では、従来の HCHO 放散量を一定とするモデルでは、空気清浄装置運転時の HCHO 濃度低減予測が困難であり、新たな HCHO 濃度予測モデルの必要性を明らかにした。

第 4 章では、高気密の住宅における空気清浄装置運転時の室内 HCHO 濃度の挙動を説明するため、建材からの HCHO 放散量が建材表面と室内空気間の濃度勾配に依存して変化することに着目し、室内空気中 HCHO 濃度低減効果に関する新たな濃度予測式 (遷移状態モデル) を導いた。そして、この濃度予測式を検証するために、新たに高気密の新築集合住宅において空気清浄装置を運転し、室内 HCHO 濃度の経時変化を測定した結果、濃度予測値は実測値とよく一致した。そして、住宅用の室内空気中 HCHO 濃度の低減に有効な空気清浄装置を製品化した。

第 5 章では、ホルマリン燻蒸を行う施設において、室内 HCHO 濃度が $500 \sim 3,000 \text{ ppm}$ となる燻蒸後の部屋に対して、新たに MnO_2 を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を設計・製作し、実物大のチャンバーにおいてその効果を検証した。また、その検証過程において室内空気中 HCHO 濃度が MnO_2 表面における HCHO の挙動に関連することを明らかにした。また、実験室での試験管を用いた実験でのみ確認されていた MnO_2 による HCHO の CO_2 への転化について実物大のチャンバーではじめて確認した。第 5 章の結果に基づき、ホルマリン燻蒸施設用の空気清浄装置を製品化した。

第 6 章では、 MnO_2 系フィルターの HCHO 除去性能の持続性について実験で検証した。住宅用途では顕著でないが、ホルマリン燻蒸施設では長時間の使用に伴う HCHO 除去性能の低下がみられた。そこで、自己酸化還元性を有する MnO_2 と二酸化セリウムの混合粒子に着目し、この混合粒子をハニカム構造のフィルターに担持し、HCHO 除去試験を行った。その結果、 MnO_2 と二酸化セリウムの混合粒子を担持したフィルターは、 MnO_2 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。

第 7 章では、以上の内容を総論としてまとめ、今後の展望を記した。

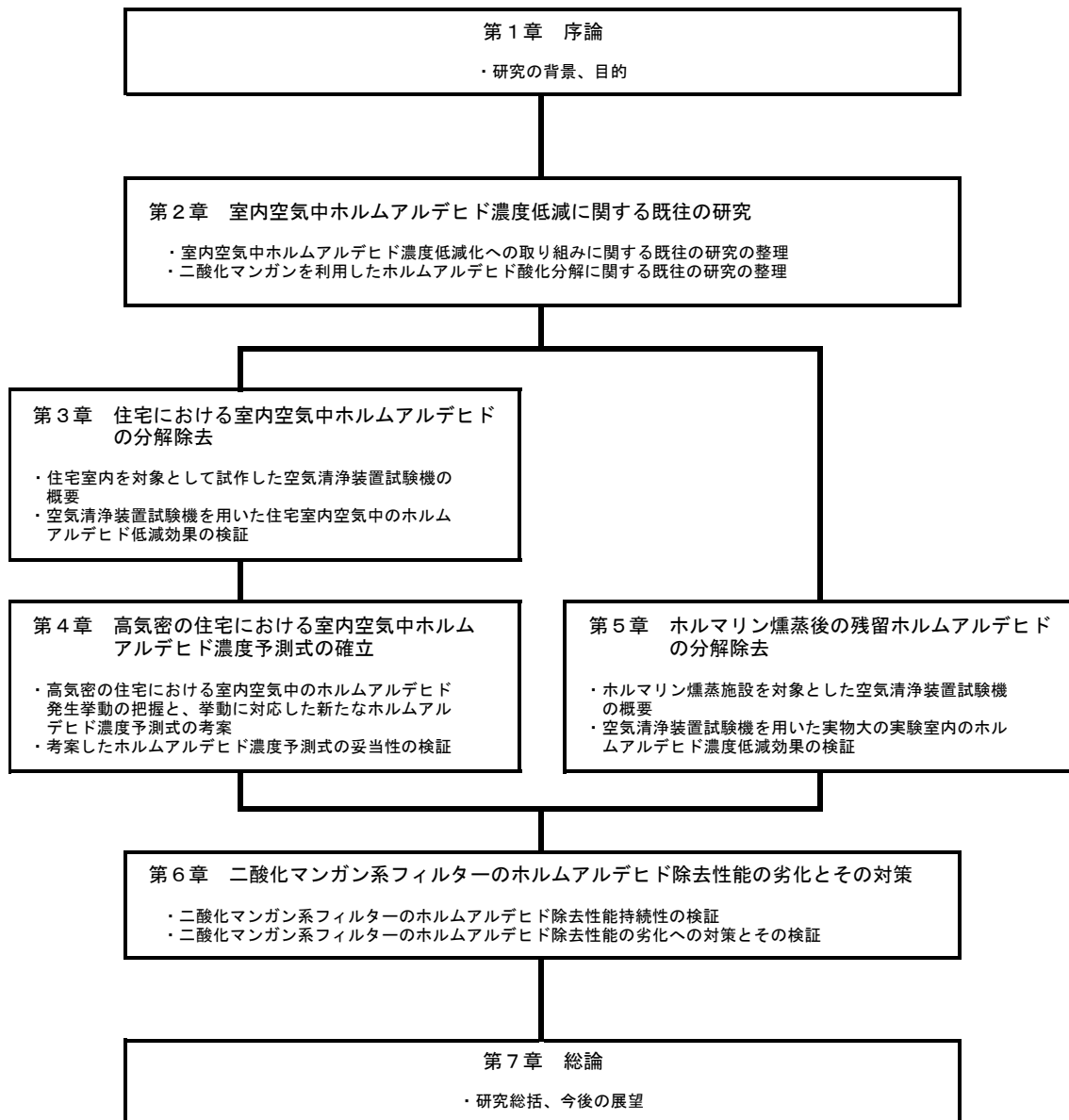


図 1.2 本論文の構成

第2章

室内空气中ホルムアルデヒド濃度低減
に関する既往の研究

2.1 はじめに

本章では、本研究で対象とする住宅室内の空气中 HCHO 濃度低減、および動物実験施設等で行われているホルマリンを用いたガス燻蒸殺菌（ホルマリン燻蒸）、ホルマリン燻蒸後の室内 HCHO 濃度低減化に関する既往の研究、MnO₂ を利用した HCHO の酸化分解に関する既往の研究について述べ、本研究の位置づけを明確にする。

2.2 住宅室内空气中ホルムアルデヒド濃度低減化に関する取り組み

2.2.1 ホルムアルデヒドの発生源

1800 年代に、ドイツで HCHO の反応物であるフェノール樹脂やユリア樹脂が発見されて以降、接着剤を中心に製造が開始され、住宅の工業化が進む中で HCHO を原料としたこれら合成樹脂を含む建材が大量に使用されるようになった。特にユリア樹脂は、接着性が木材に対して優れており、また、比較的安価であったため、合板や木材の小片を熱圧成形したボード（パーティクルボード）などの木質建材の接着剤として欧米や日本で多く利用されてきた。一方、室内空气中の HCHO 曝露による人体影響については、曝露濃度により表 2.1 に示す影響が指摘されており、1970 年代より、木質建材から放散される HCHO による健康被害が報告されるようになった。

表 2.1 空气中的 HCHO 曝露による人体影響³⁾

影 響	ホルムアルデヒド濃度 (mg m ⁻³)	
	推定中央値	報告値
におい検知閾値	0.1	0.06 ~ 1.2
目への刺激閾値	0.5	0.01 ~ 1.9
喉の炎症閾値	0.6	0.1 ~ 3.1
鼻・目への刺激	3.1	2.5 ~ 3.7
30分間なら耐えられる（流涙）	5.6	5 ~ 6.2
強度の流涙 （1時間しか耐えられない）	17.8	12 ~ 25
生命の危険、浮腫、炎症、肺炎	37.5	37 ~ 60
死 亡	125	60 ~ 125

欧州では、頻繁に目や鼻への刺激や頭痛、吐き気等、健康影響に関する訴えが増え、ドイツ等で実態調査が行われ¹⁴⁾⁻¹⁷⁾、原因とされる木質建材の HCHO 放散量に関するガイドラインが示された¹⁸⁾⁻²¹⁾。アメリカやカナダでは、1970 年代、ユリア樹脂系発砲断熱材を使用した住宅の居住者から目や鼻への刺激を訴える症例が報告されている²²⁾⁻²³⁾。日本では、1970 年代、住宅内の食器戸棚の合板から放散される HCHO によるとされる臭いを原因とした苦情が報告され、これを受けて行政指導が行われている²⁴⁾⁻²⁵⁾。また、1980 年代には、

合板やパーティクルボード等の木質建材の規格の中に HCHO 放散量に関する規格を定めている²⁶⁾。HCHO を放散する可能性のある建材（HCHO 発散建材）としては、表 2.2 に示すようなものがあげられ、現在、国内ではこれらの建材に対して表 2.3 に示す HCHO 発散建材の等級分類と使用制限が定められている²⁷⁾。しかし住宅室内には、建材以外にも HCHO を含む製品が数多く存在し¹⁰⁾、健康被害に関する調査報告もある²⁸⁾。

表 2.2 HCHO 発散建材の例

工 種	建材・施工材	
木工事	構造用パネル	施工用接着剤
	集成材	
	単板積層材	
木工事（壁）	合板	
	パーティクルボード	
断熱・防音工事	グラスウール	
	ロックウール	
塗装工事	塗料	
内装工事（床）	化粧合板	
	パーティクルボード	
	木質系フローリング	
内装工事 （装飾、造作、間仕切り）	中密度繊維板	
	仕上塗材	
	壁紙	

表 2.3 内装に使用する HCHO 発散建材の等級分類と使用制限

建築材料の区分	JIS・JASなどの表示記号	HCHOの発散速度	内装仕上げの制限
建築基準法規制対象外	F☆☆☆☆	5 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) 以下	制限なし
第三種HCHO発散建築材料	F☆☆☆	5~ 20 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	使用面積を制限
第二種HCHO発散建築材料	F☆☆	20~120 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	使用面積を制限
第一種HCHO発散建築材料	表示なし	120 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) 超	使用禁止

2.2.2 ホルムアルデヒドに関するガイドライン制定

接着剤を用いた木質建材製造過程で生じる遊離 HCHO 等による建材外への HCHO 放散に関しては、以前から日本や欧州で研究がされていた²⁹⁾⁻³²⁾。しかし、HCHO に対する規制が強まったのは、健康被害の報告をもとに実態調査が行われてからである。欧州各国では、調査結果を受けて HCHO に関するガイドラインが設定された。ドイツでは 1971 年に制定され、その後、欧州を中心に制定されていった³³⁾⁻³⁵⁾。こうした動きから世界保健機関 (World

Health Organization, WHO) は、1987年に欧州事務局、1999年に本部が空気質ガイドラインとして 0.1 mg m^{-3} を公表した³⁶⁾⁻³⁷⁾。アメリカでは、カリフォルニア州環境保護庁が1991年に HCHO に関する室内空気質ガイドラインを設定した³⁸⁾。

アジア諸国においても、同様にガイドラインが制定され始めており、2003年中国で設定されている³⁹⁾⁻⁴²⁾。しかし、実態は多くの建物内においてその基準を超過しているとの報告がなされている⁴³⁾⁻⁴⁴⁾。表 2.4 に HCHO を対象にした諸外国の室内空気質ガイドラインを示す。

表 2.4 諸外国の HCHO に関するガイドライン (文献⁴⁵⁾ をもとに筆者作成)

国名	機関	指針値		
		RW I ⁽¹⁾		RW II ⁽¹⁾
ドイツ	連邦環境庁 ⁴⁶⁾	120 $\mu\text{g m}^{-3}$		120 $\mu\text{g m}^{-3}$
		S1 ⁽²⁾	S2 ⁽²⁾	S3 ⁽²⁾
フィンランド	室内空気質気候学会 ⁴⁷⁾	30 $\mu\text{g m}^{-3}$	50 $\mu\text{g m}^{-3}$	100 $\mu\text{g m}^{-3}$
ノルウェー	厚生省 ⁴⁸⁾	100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 min平均)		
ポーランド	保健省 ⁴⁹⁾	50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (24 h平均)		
		100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (8~10 h平均)		
イギリス	保健省 ⁵⁰⁾	100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 min平均)		
(アメリカ) カリフォルニア州	大気資源局 ³⁸⁾	27 ppb (8 h平均)		
カナダ	カナダ保健省 ⁵¹⁾	120 $\mu\text{g m}^{-3}$ 『行動』		
		60 $\mu\text{g m}^{-3}$ 『目標』		
スイス	連邦公衆衛生局	120 $\mu\text{g m}^{-3}$		
オーストラリア	国立保健医療研究審議会 ³⁵⁾	学校・住居 120 $\mu\text{g m}^{-3}$ 『天井値』		
シンガポール	環境省 ³⁹⁾	120 $\mu\text{g m}^{-3}$ (8 h平均)		
中国	環境保護総局 ⁴⁰⁾	120 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 h平均)		
中国	香港特別行政区 ⁴¹⁾	最良質		良質
		30 $\mu\text{g m}^{-3}$		100 $\mu\text{g m}^{-3}$
韓国	環境部 ⁴²⁾	120 $\mu\text{g m}^{-3}$		
WHO Europe ³⁶⁾		100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 min平均)		
WHO Headquarters ³⁷⁾		100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 min平均)		

【注釈】

(1) RW I : 長時間曝露でも健康影響を引き起こす十分な科学的根拠はないが健康上望ましくない。平均曝露濃度よりも高いため、予防のために行動する必要がある濃度。

RW II : 既存の毒性・疫学的知見をベースとした健康影響に関連した濃度。

(2) S1 : 最良質な室内空気質 (アレルギーや呼吸系疾患等を有する居住者の要求を満たす濃度)。

S2 : 良質な室内空気質。

S3 : 満足できる室内気候。

日本では、WHO 指針値の公表もあり、住宅室内の HCHO 濃度に関する実態調査⁵²⁾⁻⁵³⁾が進められていたが、ガイドラインの設定にはいたらなかった。その後、一般紙に紹介さ

れた記事⁵⁴⁾等をきっかけにして、住宅内空気中の化学物質に起因するとした室内空気汚染、いわゆるシックハウス症候群が社会的に大きく取り上げられた。国会での質疑等もあり、これらを契機に国をあげての調査研究が本格的に行われるようになった。

1996年4省合同の「健康住宅研究会」⁵⁵⁾が発足し、実態調査を中心に行われる一方、設計・施工ガイドライン、ユーザーズマニュアルが作成され緊急避難的に対策指針が示された。そして、厚生省(のちの厚生労働省)は、1997年にHCHOの室内濃度指針値(0.1 mg m⁻³、25℃換算 0.08 ppm)を策定した⁶⁾。その後の実態調査では、室内濃度指針値を超過する住宅が多くあることが報告されている⁵⁶⁾⁻⁶⁰⁾。

2.2.3 住宅室内におけるホルムアルデヒド濃度低減化に関する既往の研究

2.2.3.1 概要

一般に、室内の空気汚染に対する低減対策としては、(ア)発生源抑制、(イ)排出、(ウ)除去が考えられる。

欧米諸国では、ガイドラインを設定し濃度指針値を明確にした上で、対策手段として室内で使用される多くの建材について規制し、「発生源」側を抑制することで、室内空気中のHCHO濃度低減化をはかってきた。

国内では、国や大学等の研究機関や民間企業で研究がなされ、研究成果に基づいた建築物に対する規制がなされてきた(表2.5)。

2002年に改正され2003年に施行された建築基準法⁹⁾は、対策の基本である①建材規制、②換気設置義務化に加えて、③濃度低減技術採用による緩和措置が盛り込まれている。

表 2.5 シックハウス対策に関する主な行政(国土交通省関連)・研究の取り組み

期 間	実施主体	概 要
1996~97年	健康住宅研究会	関連4省(建設、通産、厚生、林野)共同による研究会 ⁵⁵⁾ :設計・施工ガイドライン、ユーザーマニュアル作成.
1997年6月	厚生省(厚生労働省)	HCHOの室内濃度指針値(30分平均0.1 mg m ⁻³)を設定 ⁶⁾ .
1997~98年	民間 (通産省(経済産業省) 委託)	生活価値創造住宅開発プロジェクト ¹¹⁾ . 「室内環境汚染対策調査」プロジェクト.
1997~99年	建築研究所	官民連帯共同研究「健康的な住環境形成技術の開発」 ⁶¹⁾ .
1998~00年	日本建築学会	「室内化学物質汚染の解明と健康・衛生居住環境の開発」研究
2000年4月	建設省 (国土交通省)	「住宅の品質確保の促進に関する法律」施行 ⁶²⁾ . :住宅性能項目に「6.空気環境に関すること、6-1 HCHO、6-2 全般換気対策」を設定.
2000年5月	厚生省(厚生労働省)	「空気汚染に関わるガイドライン(案)について」公表 ⁶³⁾ . :1)室内濃度指針値、2)室内空気中化学物質の採取と測定方法を示す.
2001年8月	国土交通省	住宅性能項目に「室内空気中の化学物質濃度等」を追加.
2002年1月	厚生労働省	化学物質の室内濃度指針値13物質策定.
2003年7月	国土交通省	シックハウス対策の為に改正建築基準法施行 ⁹⁾ .

その中で、表 2.6 に示すように、設置する換気設備の区分により建材の仕様や使用量に差を設けている。これは、これまでの研究による知見から対象となる建築物の換気量、建材からの HCHO 放散量に関する規格（表 2.3）に基づいた設定となっている。

一方、③濃度低減技術採用に関する緩和措置に関連して、シート状等の HCHO 除去材や空気清浄装置の HCHO 除去性能を評価する試験方法⁶⁴⁾⁷⁰⁾が提案され、後に規格化されている。

表 2.6 建築基準法に規定される HCHO 発散建材の使用制限、機械換気設備の設置の関係

建築物の構造	居室の種類	換気設備の区分		建築材料の等級と使用できる量 (床面積に対する割合)			
		設置有無	換気回数 (h ⁻¹)	F☆☆☆☆	F☆☆☆	F☆☆	表示なし
高気密	住宅の居室など	有	0.7以上	制限なし	5倍以下	0.8倍以下	使用禁止
			0.7~0.5		2倍以下	0.3倍以下	
	上記以外		0.7以上		7倍以下	1.1倍以下	
			0.7~0.5		4倍以下	0.7倍以下	
			0.5~0.3		2倍以下	0.3倍以下	
上記以外	住宅の居室など	有	0.7以上	5倍以下	0.8倍以下		
			0.7~0.5	2倍以下	0.3倍以下		
	上記以外	無	0.5以上想定	2倍以下	0.3倍以下		
			有	0.7以上	7倍以下	1.1倍以下	
		0.7~0.5		4倍以下	0.7倍以下		
		無	0.5以上想定	4倍以下	0.7倍以下		

※建築材料の等級については、表2.3を参照。

2.2.3.2 室内空气中 HCHO 濃度低減対策技術に関する既往の研究

3 つの低減対策である（ア）発生源抑制、（イ）排出、（ウ）除去に関する既往の研究について概説する。

（ア）発生源抑制

発生源抑制に関しては、建材メーカーの製造段階における HCHO 放散量低減化への取り組みや、HCHO 放散量測定に関する研究報告等⁷¹⁾⁷⁴⁾がなされる中、建材中から放散する HCHO 放散量の規格が改定され（表 2.3）、以前よりも HCHO 放散量の低減が求められるようになった。

その一方、HCHO を放散する建材からの脱ガスによる室内放散を抑制するベイクアウトという手法が研究されている。

（1）ベイクアウトによる濃度低減化

ベイクアウトは、発生源抑制に関する方法として発生源の性質を変える手法の 1 つであ

る。ベイクアウトは、「室温を一定期間一時的に上昇させることにより、発生源からの単位時間あたりの汚染物質放散量を増加させ、平常時の汚染物質放散量の低減を図る方法である。」とされている⁷⁵⁾。

欧米では、1980～1990年代に事務所ビルを対象の中心として、ベイクアウトによる揮発性有機化合物の濃度低減に関する研究報告がある⁷⁶⁾⁻⁸⁰⁾。

日本では、Ozaoら⁸¹⁾や野崎ら⁸²⁾⁻⁸⁴⁾、野田ら⁸⁵⁾が実際の住宅でベイクアウトを実施し、HCHO濃度低減効果について報告している。野崎らは、実際の住宅で33℃、24時間ベイクアウトを行い、HCHO濃度が30%低減する一方、揮発性有機化合物の濃度は増大するケースがあったこと、ベイクアウト中の相対湿度制御がHCHO濃度低減効果に大きく影響する可能性について示唆している⁸²⁾。野田らは、小型チャンバーの中に建材片を入れてベイクアウトを行ったところ、24時間以上のベイクアウトは、HCHO濃度低減に有効であるが、ベイクアウト後、放散したHCHOが建材へ再吸着・脱着することによるHCHO放散量増大が懸念されるとしている⁸⁵⁾。

ベイクアウトに関しては、室内に用いられる建材によって向き不向きがあり、例えば、複合フローリング等の合板に関しては、建材表面の化学物質除去には適しているものの、建材内部に存在する化学物質の除去には有効な対策とはなり得ないことが報告されている。またベイクアウト実施にあたっては、室温や湿度変化による建材の反り等が生じないように十分な配慮が必要とされている。

(イ) 換気による濃度低減化

換気は、室内で発生した汚染を排出することで濃度を低減する方法である。汚染物質の種類によらず、室外へ排出できる優位性はある。ただし、取り入れる外気に汚染が無い状態が前提になる。建築物の気密化により建築物の隙間からの自然換気が行われにくくなったこともシックハウス症候群の要因であり、換気を適切に行うことで濃度低減が期待できる。高気密の住宅においては、安定した換気量を確保するために換気装置設置が不可欠になる。

木村らは、実際の住宅において換気装置を運転した場合の室内空気中のHCHO濃度を計測し、一定の効果が見られたことを報告している⁸⁶⁾⁻⁸⁸⁾。大澤は、木造の実物大の実験住宅を用いて、換気方式の違いによる室内空気中HCHO濃度の差異について検証している。それによると、排気主体の第3種換気方式の場合には、住宅を構成する建材から室内空気中へのHCHO流出の可能性を示唆している⁸⁹⁾。

換気は、室内を希釈することでHCHO濃度を低減する手段として有効であるが、換気方式を含めた換気計画については検討を要する。

(ウ) 除去による濃度低減化

侵入した汚染物質を除去する手段としては、吸着剤を利用したもの、植物を利用したもの

の、そして、空気清浄装置を利用したものが報告されている。

(1) 吸着材による濃度低減化

空気中の HCHO を固体の吸着材で捕集し、濃度低減を図る方法であり、吸着原理には物理吸着と化学吸着がある⁹⁰⁾⁻⁹⁵⁾。

例えば、奥本⁹²⁾は、粘土鉱物を用いた吸着材を作製し、デシケータを用いた実験でその吸着材が HCHO を吸着することで空間内の HCHO 濃度を低減する効果があることを報告している。また、Hori らは、高分子化学吸着剤を用いて室内空気中の HCHO 濃度が低減することを報告している⁹³⁾。

吸着材による除去効果は、空間容積に対する吸着材の設置量の比（試料負荷率という）に依存し、除去効果の持続性は吸着容量によって決まることから、濃度低減効果に課題がある。

(2) 植物を用いた濃度低減化

観葉植物などの植栽が、HCHO を吸収することを期待した研究報告が行われている⁹⁶⁾⁻⁹⁹⁾。ただし、研究報告の多くは、小空間内に設置された植木鉢単体における効果を示したもので、実環境に適用するレベルには至っていない。実際、汚染物質の発生量に対して必要とする植物の量は相当量に及ぶ。また、適正な管理を怠ると植物鉢の土壌から発生する微生物やダストによる汚染も懸念されるため、除去手段としては使用が限定される。

(3) 空気清浄装置による濃度低減化

野崎らは、市販の家庭用空気清浄機を対象に HCHO 除去効果に関する報告を行っている^{65),100)-102)}。除去対象の汚染物質が特定され、その物理・化学的性質が充分に分かっている場合に、比較的実用性が高い方法である。汚染物質の種類にあわせた処理フィルターを選択し、室内の汚染度合いに応じた除去性能を有する空気清浄装置を設置することで所定の濃度低減効果を得やすい。HCHO については、吸着材を用いたフィルター方式、オゾンによる酸化分解方式、光触媒フィルター方式、貴金属系触媒フィルター方式、および本研究で新たに提案する MnO₂ 系フィルター方式がある。吸着材をフィルターに用いた場合は、吸着容量が限られており、除去能力が不十分であり、飽和した場合に吸着した HCHO を再放散する懸念がある。また、オゾンを用いた場合は、HCHO を分解するために十分なオゾン発生が必要である。しかし、発生するオゾン自体が危険な物質であるため、安全面で懸念がある。したがって、空気清浄装置の性能を充分に把握し維持管理を適切に行わないと空気清浄装置自体が二次汚染を引き起こす可能性がある。貴金属触媒は、高価であるため、HCHO 分解に必要な量をフィルターに担持することが難しい。

そこで、本研究ではこれらの課題を解決する方法として MnO₂ 系フィルター方式を提案する。

表 2.7 に住宅室内における除去手段を用いた HCHO 濃度低減化方法についてまとめた。HCHO 除去能力、運転時のエネルギー消費、安全性、およびコストの観点から各技術の優位性を比較した。

表 2.7 住宅室内における除去手段を用いた HCHO 濃度低減化方法

		除去能力	エネルギー	安全性	コスト	
(ウ) 侵入汚染物質の除去	(1) 吸着材	△	○	△	△	
	(2) 植物	?	○	○	?	
	(3) 空気清浄装置	吸着	△	○	△	△
		オゾン	?	○	×	△
		光触媒	△	△	△	△
		貴金属系触媒	△	△	○	×
MnO ₂ 系	○	○	○	△		

2.2.4 空気清浄装置の概要と脱臭（ガス）性能試験方法

本研究で取り上げる空気清浄装置について次に概説する。

2.2.4.1 空気清浄装置の概要

空気清浄装置は、一般にビルや工場などの空気調和設備の一部として、取り入れ外気や循環空気中の粉塵や有害ガスを除去するために用いられているほか、近年、主に家庭、事務所などに設置する装置を小型化した可搬型の小型空気清浄機（空気清浄器）が市販されるようになってきている。

空気清浄装置には多くの種類があり、日本工業規格（JIS）¹⁰³⁾や日本電機工業会規格¹⁰⁴⁾では、電気式と機械式の 2 通りが規定されているが、浄化の原理により分類すると表 2.8 に示すような種類がある。この中で「電子式」は、プレフィルターの後部にイオン荷電部を設置し、そこを通過した粒子を荷電させ、電荷を持った粒子が荷電部後方にある集塵部に捕集させるしくみである。この方式を除けば、基本的に空気清浄装置の構造は、浄化部と搬送部（ファン）から構成される。なお、多くの空気清浄装置の空気流通前部に設置されるプレフィルターは、比較的大きな塵埃を捕捉し、後段の浄化部への塵埃の付着を抑制する目的で使われる。

これまで、業務用を含め空気清浄装置の目的が粉塵等の粒子を取り除くために用いられるものが多かったが、現在は HCHO やタバコの臭気物質等ガス状汚染物質も対象としたものが多くなってきている。ガス状物質を浄化する方式のうち、「物理吸着式」は、プレフィルターの後方に活性炭や多孔質無機物質から構成するフィルターを設置し、そこを通過したガス状物質を分子間力（ファンデルワールス力）によりフィルター表面に吸着させて除去する。「化学吸着式」は、共有結合やイオン結合による化学吸着を利用したもので、活性炭表面にガス状物質と反応する薬剤を添着し、中和反応や酸化還元反応を利用して臭気

成分を化学変化によって除去する。「分解式」は、対象のガス状物質を分解し別の物質に変化させることで無害化する方式である。代表的な例としては光触媒を利用したものがある。これは、フィルターに担持した酸化チタンに紫外線を当てると、反応性の高い物質（ラジカル）が生成し、そのラジカルがガス状物質を酸化分解する。化学吸着式は、添着した薬剤が消費されることで分解の機能が働かなくなるが、光触媒では、基本的に分解は持続する。ただし、持続させるために紫外線を当て続ける必要が生じる。

また、「電子式」は、本来、高電圧の放電によって埃に静電気を帯びさせ粉塵を吸着させ除去する方法であるが、放電極近傍に存在する空气中酸素等が分解してラジカルを発生させることも可能である。このラジカルを用いた方法は「プラズマ」式と呼ばれているが、その効果については必ずしも明確になっていない。分解式の中には、フィルター等の媒体を用いず、酸化力の強いオゾン（O₃）を放出しガス状物質と反応させようとするものもあるが、放出するオゾン量が相対的に少なく、その効果についても明確になっていない¹⁰⁵⁾。

表 2.8 空気清浄装置の分類¹⁰⁶⁾

原理	方式	送風機有無	対象物質	浄化機構
物理	機械式	有	粒子状物質	繊維やスポンジ状物質を通った粒子をろ過作用（衝突・さえぎり・拡散）により捕集する。
	電気式	有	粒子状物質	イオン荷電部を通った空气中的粒子を荷電させ、その後方にある電気集塵部により粒子を捕集する。
	電子式	無	粒子状物質	イオン荷電部を通った空气中的粒子を荷電させた後、クーロン力によって集塵極板に粒子を付着させて捕集する。
	物理吸着式	有	ガス状物質	活性炭あるいは多孔質無機物質など表面積の広い吸着剤を使用し、吸着機構によりガス分子を表面に吸着し捕集する。
化学	化学吸着式	有	ガス状物質	吸着剤に酸化還元反応剤や酸・アルカリを添着した化学吸着剤を使用し、吸着したガス分子を酸化還元、中和反応により無害な物質に変える、または吸着剤や繊維に電磁波重合によりイオン交換機能を持たせ、吸着したガス分子を無害化する。
	分解式	有	ガス状物質	吸着剤や不織布ろ材などに触媒や酸化剤を添着または付着させて触媒の酸化などの作用によってガス分子を無害化する、または、オゾンを発生させその酸化作用を利用してガス分子を無害化する。
物理・化学	複合式	有	粒子、ガス状物質	上記の物理原理と化学原理を併用する。

2.2.4.2 空気清浄機の脱臭（ガス）性能試験法

小型空気清浄機によるガス状汚染物質除去性能に関する試験方法は、日本電気工業会の規格「家庭用空気清浄機」¹⁰⁴⁾に示されており、「脱臭性能試験」が該当する。性能評価対象は、タバコ臭としており、その代表的な成分として塩基性ガスのアンモニア、アセトア

ルデヒド、酸性ガスである酢酸の3種類のガスを測定対象としている。試験は、1 m 角の1 m³の密閉容器内でタバコを燃焼させ、空気清浄機の運転前後の各ガス濃度を測定し、それを除去率として表し評価する。

近年、空気清浄機に求められる要求水準が変化し、タバコ以外の発生源についても考慮した試験方法が求められており、HCHO等の揮発性有機化合物もその1つである。本研究着手時、適切な試験方法がなかったため、筆者は第3章で空気清浄装置のHCHO除去性能に関する実験では、新たに試験方法を考えた。さらに、小峯や野崎らがHCHOを対象とした空気清浄機の評価試験方法を提案している^{(64-65), (69-70)}。これらを参考にして、建築学会では、HCHOを対象とした空気清浄機の性能評価に関する規準を作成している⁽¹⁰⁷⁾。

それによれば、10 m³以上の気積を持つチャンバー内の温度、相対湿度をそれぞれ23±3 °C、50±20%RHに制御し、HCHO発生装置によりHCHOをチャンバー内に発生させ、空気清浄機運転後のチャンバー内のHCHO濃度を測定する。そして、空気清浄機のHCHO除去性能を「相当換気量」を用いて表すことが示されており、本研究で実施したHCHO除去性能に関する実験方法と同様の内容となっている。

2.3 ホルマリン燻蒸殺菌と残留ホルムアルデヒドの処理

2.3.1 ホルマリン燻蒸殺菌

ホルマリンの殺菌力は高く、古くは、家畜伝染病予防法⁽¹⁰⁸⁾の中で殺菌剤として指定され、蓄鶏舎、器材、および種卵の殺菌・消毒に使用されてきた(表2.9)。また、ホルマリンまたはパラホルムアルデヒドを加熱してHCHOを発生させ、高濃度のHCHOにより室内を燻蒸して殺菌する方法(ホルマリン燻蒸)は、研究所の動物飼育施設、実験施設、医薬品の研究所、製造施設等で現在も広く行われている⁽¹⁾。

ホルマリンは、鼻をつく刺激臭を有する無色のHCHOの水溶液である。日本薬局方に定められたホルマリンとして市販されているのは、濃度35~38%の水溶液で、安定化剤(重

表 2.9 各消毒薬の効果(文献⁽¹⁰⁹⁾をもとに筆者作成)

化学分類	消毒薬	対象微生物					
		栄養型細菌	結核菌	芽胞	真菌	ウイルス	
						有脂質	無脂質
ホルムアルデヒド	ホルマリン	○	○	△	○	○	○
ハロゲン化合物	次亜塩素酸ナトリウム	○	×	×	○	○	○
フェノール類	クレゾール石けん	○	○			○	
アルコール類	エタノール	○	○	×		○	
界面活性剤	アルキルジアミノエチル	○	△	×	○	×	×
第4級アンモニウム塩	塩化ベンザルコニウム	○	×	×	○	×	×
クロルヘキシジン	5%ヒピテン液	○	×	×		×	×
過酸化物	マーキョロクロム	○					
過酸化水素	オキシドール	○					

凡例 ○: 有効 △: 効力やや劣る ×: 無効

合防止)として10%以下のメタノールが加えられている。生物の組織標本作製のための固定や防腐処理に広く用いられるほか、室内衛生環境維持のため、微生物制御として行われる消毒・殺菌作業の方法の1つであり、研究所の実験動物飼育施設や医薬品製造施設等で行われている¹⁾(図2.1)。

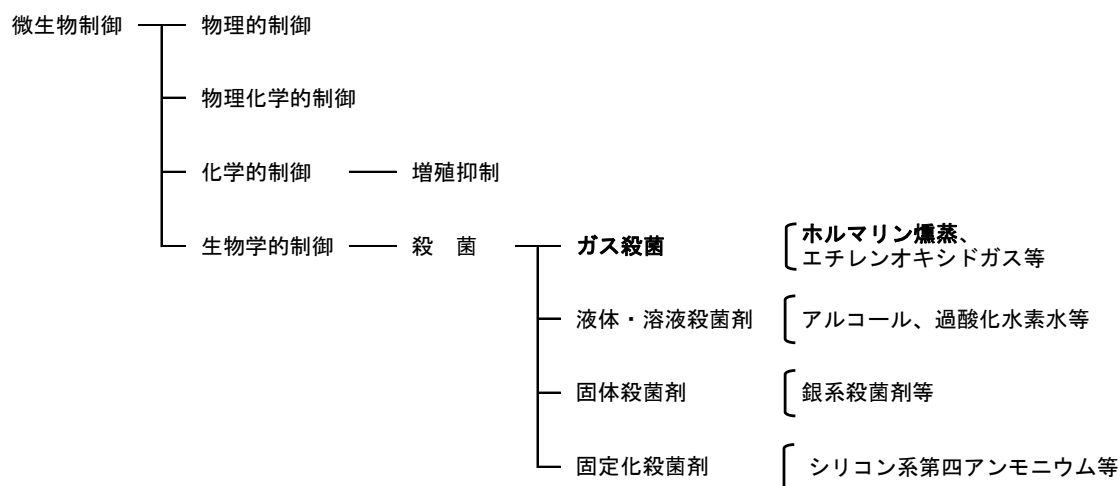


図 2.1 微生物制御の方法 (文献¹¹⁰⁾ をもとに筆者作成)

燻蒸方法は、一般に3つの方法が用いられている。1つめは、ホルマリン、または固形のパラホルムアルデヒドを加熱し対象空間内にガス化させる方法、2つめは、メタノールを触媒上で酸化させて発生させる方法、3つめは、過マンガン酸カリウム水とホルマリンを混合し反応によりHCHOを発生させる方法である。発生したHCHOが、室内空気中、および壁等の建材表面、製造機械、器具等に付着している微生物の細胞膜に浸透する。細胞膜を構成するタンパク質は、HCHOによって架橋され構造が変化し、タンパク質の変性、細胞の死滅が生じ、最終的に微生物が死滅する¹¹¹⁾。一般に、燻蒸に必要なHCHO濃度は、数百～数千ppmとされている。

2.3.2 ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドの排出基準

ホルマリン燻蒸後も室内は高いHCHO濃度を維持している。従来は、室内のHCHOを含む空気は大気へ排気されていた。HCHOは、大気汚染防止法¹¹²⁾の中で人の健康、または生活環境に係る被害が生ずる恐れがある物質として特定物質の1つに指定されているが、大気中の濃度については、現在のところ排出基準がない。

しかし、工場をはじめとして施設内でHCHOを発生させ、施設から大気へ放出する場合には、排出基準を設ける自治体が増えてきた。排出基準は一律ではなく、排出の基準とする濃度やその濃度測定的位置等については、自治体がそれぞれ定めている。表2.10に、主な自治体で定めている排出基準を示す^{8),113)-120)}。この中では、京都府が設けている排出基

準の濃度が最も低いので、施設内における HCHO 濃度の低減化の目標となる。

また、排出基準を持たない地域においても、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」に基づいた化学物質排出移動量届出制度（いわゆる PRTR 法）¹²¹⁾の施行もあり、社会的な責任から以前のようにそのまま大気へ排出することが難しくなりつつある。したがって、現時点においては、ホルマリン燻蒸後の残 HCHO を室内から排出する場合には、この排出基準の濃度である 2 ppm 未満になるように、室内空气中の HCHO 濃度を低減させる必要がある。

表 2.10 自治体による事業場からの HCHO（ガス）排出基準

	排出口		敷地境界濃度		地上到達濃度	
	(ppm)	(mg m ⁻³)	(ppm)	(mg m ⁻³)	(ppm)	(mg m ⁻³)
東京都 ¹¹³⁾	50					
神奈川県 ¹¹⁴⁾	5					
川崎市 ¹¹⁵⁾	5					
埼玉県 ¹¹⁶⁾				0.021		
愛知県 ¹¹⁷⁾		7				
京都府 ⁸⁾	2		0.02			
岐阜県 ¹¹⁸⁾				0.3		
兵庫県 ¹¹⁹⁾			0.1		0.03	
大阪府 ¹²⁰⁾	※					

※排ガス量・排出口高さ・排出口と敷地境界との距離等に基づいて算出する。

2.3.3 ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒド除去に関する既往の技術

ホルマリン燻蒸後の残留 HCHO の除去に関しては、研究事例も少なく技術的な知見が十分ではない。その中で代表的な 6 つの手法について既往の研究を踏まえて概説する。

(1) 活性炭、ゼオライトを用いた吸着処理方式

HCHO を活性炭等の多孔質系の吸着材と接触することにより HCHO 分子が活性炭表面に物理吸着する現象を利用し、室内空气中の HCHO を除去する方式である。一般に吸着量は、多孔質の表面積の広さに依存し、吸着量が多くなればいずれ吸着ができなくなる（飽和する）。処理する HCHO 濃度が高く、また吸着材を通過する流量が多くなれば、飽和の時期が早くなるため交換頻度が多くなる。飽和した吸着材には、多くの HCHO が含まれており、吸着材から放出する懸念があるので交換には注意を有する。

(2) アンモニア (NH₃) 縮合による化学処理方式

HCHO と NH₃ との中和反応を利用した室内空气中の HCHO を減らす方式である ((2.1)式)。



一般に、HCHO が発生している空間に NH₃ (ガス) を拡散させることでこの反応を生じさせる。特許資料の中で従来の除去技術として紹介されている。この資料によれば、完全中和が難しく NH₃、HCHO とともに室内に残留する可能性が高いとしている。また、中和生成物であるヘキサメチレンテトラミンが粉状になって室内に残留することもあり、その処理も必要になる。したがって、HCHO を完全に除去するためには、加熱処理や触媒の使用を組み合わせ複合的に行う必要性について述べられている¹²²⁾。

(3) 水の濡れ壁による吸収処理方式

HCHO が水溶性であることを利用し、たとえば容器内にフィルター状のものを設けそこに水を滴下して湿らす、または直接、水を霧状に噴霧しその容器内に HCHO を流通させ、水との接触により室内空気中の HCHO を吸収させることにより HCHO を除去する方式である。海老根らは、下記の方法で実験を行い、本方式の効果について検証している¹²³⁾。

- ・気化式加湿器に用いられている素材に水道水を供給する濡れ壁を作製し、濡れ壁に濃度を調整した HCHO を通過させた。
- ・その結果、入口濃度 50 ppm に対し除去率が 50~70%程度であった。

この結果から高濃度 HCHO 処理には除去能力が不足であり、除去能力向上には、供給水量の増加、薬液投入等が必要であることを述べている。本方式を行う場合には、設備の大型化や使用後の廃水の薬液処理が必要になると考えられる。

(4) オゾン (O₃) による酸化分解処理方式

O₃ の酸化力に着目したもので、気中の HCHO と O₃ (ガス) を混合し、理論的には、HCHO を酸化分解してギ酸とし、さらにギ酸を酸化分解し最終的に CO₂ に分解するという方式である。これに対し、海老根らは実験を行っている¹²³⁾。それによれば、

- ・実験は、小型チャンバー内の HCHO 濃度を 1,500 ppm とし、チャンバー内で O₃ を発生させた。
- ・その結果、チャンバー内の HCHO 濃度は 100 ppm 以下に下がらず、O₃ による酸化分解生成物である CO₂ のチャンバー内濃度が上昇しなかった。

とあり、O₃ による完全分解はできないという結論を出している。O₃ そのものも人体に危険な物質であり、また、O₃ と HCHO の不完全な反応により生ずる副生成物による二次汚染も懸念される。

(5) 光半導体 (光触媒)¹²⁴⁾ による酸化分解処理方式

光触媒は、光を照射することにより触媒作用を示す物質の総称であり、代表として、酸化チタンがある。光触媒である物質表面に光 (紫外線) が照射すると、その表面において

電子 (e^-) と正孔 (h^+) が生成する。ここで生じた電子は空気中の酸素を還元し、スーパーオキシドアニオンが生成する。一方、正孔は空気中の水、あるいはヒドロキシイオン (OH^-) を酸化し、ヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) を生成する。ここで生成された化学種は、非常に酸化力が強く触媒表面上の有機汚染物質を CO_2 と H_2O に分解する。この機構によって、室内空気中の $HCHO$ は、光触媒と接触することにより分解されるというものである。しかし、酸化チタンを用いて $HCHO$ などの揮発性有機化合物を分解する際、反応に必要な紫外線の光量低下等による不完全分解が原因で生成したきわめて寿命が短い中間体同士が反応し、さらなる有害物質が生成するという報告がある¹²⁵⁾⁻¹²⁷⁾。そのため、分解途中の有害な中間体や副生成物の存在に留意が必要である¹²⁵⁾。また、除去効果を発揮させるためには、光触媒物質表面への $HCHO$ の接触とともに、酸化分解に必要な光量が必要なため、大きな表面積と光量が必要になり、高濃度の $HCHO$ を処理するには大きな設備が必要になる。

(6) 貴金属触媒による酸化分解処理方式

白金等の貴金属触媒を利用し、 $HCHO$ を酸化分解させる方法である。ただし、白金触媒の機能を有効に働かせるためには、一般に加熱が必要とされている。

海老根らは、 1.68 m^3 の小型チャンバーを用いて、白金触媒を含有したフィルターを組み込んだ装置を設置し実験を行っている。その結果としてチャンバー内の $HCHO$ 濃度が低減し、酸化分解生成物である CO_2 の生成を確認したとしている¹²³⁾。フィルターに含まれる白金量が不明であるが、白金は高価な貴金属であるため、酸化分解に必要な白金量により高コストになると考えられる。また温度が低いと分解効率が低下するともされている。

これらの $HCHO$ 除去技術に対し、後述する MnO_2 を用いた処理方式は、常温で $HCHO$ を完全分解できることから安全性が高く、また外部からのエネルギー供給が不要なことから省エネルギー性に優れており、ホルマリン燻蒸後の残留 $HCHO$ 除去に有効であると考えた。

表 2.11 にホルマリン燻蒸後の残留 $HCHO$ の除去方法についてまとめた。

表 2.11 ホルマリン燻蒸後の残留 $HCHO$ の除去方法の比較

	除去能力	エネルギー	安全性	コスト
(1) 吸着	△	○	△	△
(2) アンモニア (NH_3) 縮合	△	○	△	△
(3) 水の濡れ壁による吸収	△	○	△	△
(4) オゾン (O_3) による酸化分解	△	○	×	△
(5) 光触媒による酸化分解	△	△	△	△
(6) 貴金属触媒を用いた酸化分解	○	△	○	×
MnO_2 による酸化分解	○	○	○	△

2.4 二酸化マンガンによるホルムアルデヒドの酸化分解に関する既往の研究

マンガン酸化物には、酸化数が-3 から 7 まで 0 を含めて 11 種類の化合物がある。MnO₂ は、マンガン酸化物の 1 つであり、結晶構造として α 、 β 、 γ 、および ϵ 型が知られている。工業的な用途として、乾電池、リチウムイオン電池、酸化剤（有機溶剤製造）、フェライト、ガラス工業（着色、および脱色）等に使用されている¹²⁸⁾。また、有機合成化学において、MnO₂ は、ベンジルアルコールやアリルアルコールに対する穏やかな酸化剤として利用されている。

また MnO₂ は、環境汚染物質の分解に関して幅広く研究されている。揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) の分解に関しては、MnO₂ 活性の利用に関する研究¹²⁹⁾ や 2000 年以降、MnO₂ と他の既存の方法との組み合わせ、たとえば、低温プラズマ法との組み合わせによる酸化分解¹³⁰⁾⁻¹³¹⁾、電子照射との組み合わせによる酸化分解¹³²⁾に関する研究報告がされている。さらに、発がん性が指摘されており除去対策が必要なベンゼン¹³³⁾ や、またトリクロロエチレン¹³⁴⁾⁻¹³⁵⁾、四塩化炭素¹³⁶⁾、高温ガスからの脱硫¹³⁷⁾、水銀蒸気の除去¹³⁸⁾、一酸化炭素の酸化¹³⁹⁾、窒素酸化物の除去¹⁴⁰⁾など、さまざまな空気中の汚染物質の除去に MnO₂ を用いた酸化分解に関する取り組みについて報告がある。

Sekine¹²⁾は、MnO₂ が HCHO を室温で H₂O と CO₂ に分解することをはじめて見出した。研究報告¹²⁾では、まず、MnO₂ を含む複数の金属酸化物の HCHO 除去性能、および酸化分解による生成物である CO₂ の生成量について実験で調べている。それによると、各金属酸化物粉体各 0.5 g を 1.16 L の反応容器内に入れ、反応容器内にホルマリン 20 μ L を滴下した後密閉し、25 $^{\circ}$ C の恒温器内の暗所下で 2 時間静置し、HCHO 濃度、および CO₂ 濃度を測定した。金属酸化物粉体を入れないブランク試験値と比較して HCHO 除去率 $R(\%)$ 、用いた金属酸化物の比表面積あたりの HCHO 除去率 $R'(\% \text{ m}^{-2})$ 、および生成した CO₂ 濃度 $\angle\text{CO}_2(\%)$ を求めた。その結果、表 2.12 に示すように MnO₂ は、他の多くの金属酸化物に比べて HCHO 除去率が高く、同等の除去率を示す酸化銀 (Ag₂O) が CO₂ を吸収するのに対して、生成物の CO₂ を気相に放出する割合が高い。また同報告によれば、HCHO 除去率は MnO₂ の比表面積が大きいほど高い値を示し、比表面積 100 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の活性化 MnO₂ (Activated Manganese dioxide:AMD) の使用を推奨している。

さらに、MnO₂ により HCHO が完全に CO₂ へ転化していること確認するための実験を行っている。それによると MnO₂ 粉体 10 g をポリテトラフルオロエチレン製の試料採取バッグ (100 L) に入れ、バッグの一方の口から一定量の HCHO を導入した後、24 時間にわたり、定期的にバッグのもう一方の口からガスを採取して HCHO 濃度、CO₂ 濃度を測定した。図 2.2 にその結果を示す。この結果から、導入した HCHO と同量の CO₂ が生成していることを確認している。

MnO₂ は HCHO 除去率が高く、無害である CO₂ への転化が高く、さらに、熱や光など他のエネルギー源を必要としないことから、HCHO の除去に非常に有望な物質であることを示した。

表 2.12 MnO₂ を含む各種金属酸化物の HCHO 除去率、および CO₂ 転化率

(Sekine の研究報告¹²)より引用)

Table 1
Results of screening of the reactivity between metal oxides and HCHO

Metal oxides	HCHO(ppm)	R (%)	R' (% m ⁻²)	CO ₂ (%)	ΔCO ₂ (%)
Ag ₂ O	50	93	52	0.05	-0.020
MnO₂*	70	91	3	0.1	0.030
TiO ₂	160	79	19	0.07	0.000
CeO ₂	300	60	8	0.075	0.005
CoO	300	60	5	0.075	0.005
Mn ₃ O ₄	350	53	6	0.08	0.010
PdO	350	53	7	0.07	0.000
WO ₃	450	40	14	0.07	0.000
Fe ₂ O ₃	600	20	6	0.08	0.010
CuO	600	20	11	0.07	0.000
V ₂ O ₅	700	7	2	0.07	0.000
ZnO	700	7	3	0.07	0.000
La ₂ O ₃	750	0	0	0.06	-0.010
Blank	750	—	—	0.07	—

*Coarse sample was used

R (%) : HCHO除去率

[HCHO] : 各金属酸化物の試験におけるHCHO濃度(ppm),

[HCHO]_b : ブランク試験におけるHCHO濃度 (ppm)

$$R(\%) = \frac{[HCHO]_b - [HCHO]}{[HCHO]_b} \times 100$$

R' (% m⁻²) : 金属酸化物の比表面積に対するHCHO除去率

BET : 金属酸化物の比表面積 (m² g⁻¹), W : 金属酸化物の重量 (g)

$$R'(\%) = \frac{R}{BET \times W} \times 100$$

ΔCO₂(%) : 生成CO₂濃度(%)

[CO₂] : 各金属酸化物の試験における試験におけるCO₂濃度(%)

[CO₂]_b : ブランク試験におけるCO₂濃度 (%)

$$\Delta[CO_2] = [CO_2] - [CO_2]_b$$

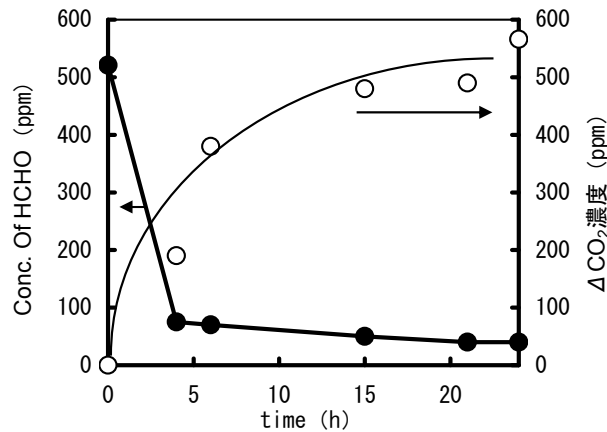


Fig. 3. Time courses of concentrations of HCHO (●) and produced CO₂ (○) through the reaction between fine MnO₂ and HCHO at 21 °C

図 2.2 MnO₂ と HCHO の反応に伴う空气中 HCHO 濃度、および生成した CO₂ 濃度の経時変化 (Sekine の研究報告¹²)より引用)

Sekine の報告に基づき MnO_2 による HCHO 分解のメカニズムについて次に述べる。

MnO_2 による HCHO 分解反応は、不均一系触媒反応である。一般に不均一系触媒反応には、以下に示す 5 つの連続した過程がある¹⁴¹⁾。

(i) 反応分子の触媒表面への拡散 (拡散過程)

(ii) 拡散した反応分子の触媒への吸着 (吸着過程)

(iii) 吸着した反応分子の反応

(表面反応過程: 吸着同士、あるいは吸着分子と表面付近の分子との反応)

(iv) 生成物に変換した吸着分子の触媒表面からの脱離 (脱離過程)

(v) 脱離した生成物の流体内 (ここでは気相) への拡散 (拡散過程)

これらの過程において、(i)と(v)は物理的な過程であり、他は化学的な過程である。図 2.3 に、 HCHO と MnO_2 固体表面上での反応を模式的に示した。図 2.3 を用いて、現在推定されている MnO_2 による HCHO 分解のメカニズムを説明する。

HCHO (ガス) は、(i) MnO_2 触媒表面へ拡散し、ついで(ii)触媒表面の活性点 σ に吸着し、(iii)表面反応により、中間体である HCOO を経て CO_2 、および H_2O へ分解される。この表面反応のメカニズムは、以下の(2.2)~(2.5)式のように推測されており、これらをまとめると CO_2 の MnO_2 触媒表面からの(iv)脱離、および (v)拡散過程を含む(2.6)式が得られる。なお、(2.2)~(2.6)式中の(g)はガス状、(σ)は触媒表面上への活性点へ吸着している状態を表す。

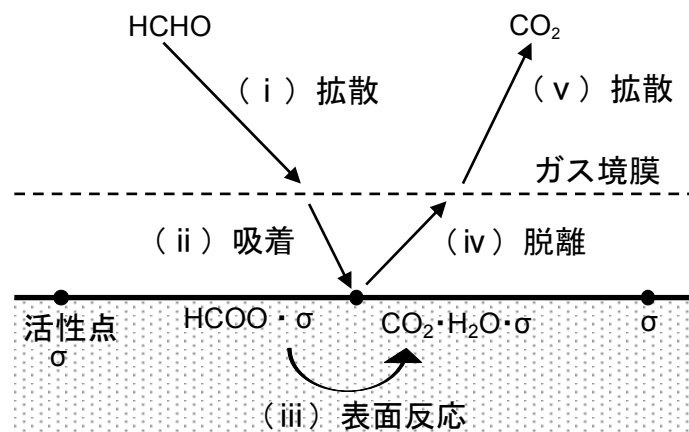
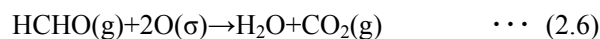
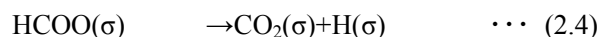


図 2.3 MnO_2 固体表面上での HCHO 分解に関する模式図



Sekine and Nishimura は、MnO₂と活性炭を主成分とするパッシブ型の HCHO 分解除去ボードを開発し、実住宅においてその効果を検証している¹³⁾。しかしながら、パッシブ型のボードの場合、HCHO の除去速度が室内空気中における拡散速度に依存し、効果の発現に時間がかかるという問題点があった。そこで、本研究では、室内空気を MnO₂に能動的に接触させる空気清浄装置の開発を着想した。

2.5 ホルムアルデヒドに関する新たな規制の可能性

国内では、建築基準法改正施行以後、住宅室内における HCHO 濃度は相対的に低くなっており、厚生労働省 HCHO 濃度指針値を上回る住宅は少なくなってきた¹⁴²⁾。

一方その後、HCHO の有害性を強く印象つける動きがあった。WHO 内の機関である国際がん研究機関 (IARC) は、2006 年に出版したモノグラフの中で HCHO をグループ 2A 「ヒトに対する発がん性がおそらくある」からアスベスト、カドミウムと同レベルであるグループ 1 の「ヒトに対する発がん性が認められる」化学物質に分類した⁴⁾ (表 2.13)。

これを受け日本では 2008 年、特定化学物質障害予防規則等を改正し、HCHO は特定化学物質の第 3 類から第 2 類に変更され、HCHO を取扱う作業場に対し、①発散抑制措置、②漏えいの防止措置、③作業主任者の選任、④作業環境測定の実施、⑤健康診断の実施が義務付けられた。作業環境測定は、6 ヶ月毎に作業環境測定士による測定と評価が必要とされ、管理濃度が 0.1 ppm に設定された^{4),143)-144)}。この結果、一般室内以外の空間において

表 2.13 国際がん研究機関 (IARC) が定めるがんリスクのランク

分類	評価	対象例
1	ヒトに対する発がん性が認められる carcinogenic to humans	コールタール, カドミウム, ダイオキシン類, タバコ, アルコール飲料, エックス線, 太陽光, アスベスト, ホルムアルデヒド など (107因子が該当)
2A	ヒトに対する発がん性がおそらくある probably carcinogenic to humans	PCB, アクリルアミド, ペンツピレン, クレオソート, ディーゼルエンジンの排ガス, 紫外線など (59因子が該当)
2B	ヒトに対する発がん性が疑われる possibly carcinogenic to humans	クロロホルム, 鉛, DDT, コーヒー, ガソリン, 漬物, わらび, ガソリンエンジン排ガスなど (267因子が該当)
3	ヒトに対する発がん性が分類できない not classifiable as to its carcinogenicity to humans	カフェイン, 原油, 水銀, サッカリン, お茶, コレステロールなど (508因子が該当)
4	ヒトに対する発がん性がおそらくない probably not carcinogenic to humans	カプロラクタム (ナイロン6の原料) (1因子が該当)

も HCHO 濃度低減に努める方向になった。②漏えいの防止措置の手段としては、Push-Pull 換気装置が示されている。また、Push-Pull 換気装置を実際に導入した施設の効果検証例についても研究報告がなされている¹⁴⁵⁾。HCHO 発生源が局所的に限定されている場合にはこのような対策は有効であるが、室内に HCHO が拡散している場合は、対策が難しくなる。

アメリカ環境保護庁 (U.S. Environmental Protection Agency) では、新たな知見をもとに経気道曝露によるユニット・リスクを見直し、上咽頭がん、ホジキンリンパ腫、および白血病をエンドポイントとするユニット・リスクの総和と年齢による感受性の違いを考慮し $1.1 \times 10^{-4} \mu\text{g m}^{-3}$ を新たに提案した¹⁴⁶⁾。新たに提案されたユニット・リスクをもとに、ベンゼンの大気環境基準と同様、許容できる発がんリスクの濃度のオーダーを $10^{-5} \mu\text{g m}^{-3}$ とすると、これを満たす濃度レベルは $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ となる。これは、現在の室内濃度指針値の 1/1000 に相当する。発がん性の場合、長期曝露が問題になるため、単純に現在の室内濃度指針値を 1/1000 にすべきという意味ではないが、より高いレベルのリスク管理が求められる可能性がある。

さらに McGwin らは、HCHO 曝露と小児喘息の関係についてメタアナリシス (システマティック・レビュー) を行った結果、非曝露群に比べて曝露群の方が、優位に発症率が高いことを明らかにした¹⁴⁷⁾。

フランスでは、現在 HCHO の室内濃度指針値を WHO と同様 0.1 mg m^{-3} としているが、長期曝露影響を考慮して 2015 年には 0.03 mg m^{-3} 、その後 0.01 mg m^{-3} へと段階的に指針値を下げていくことを宣言している¹⁴⁸⁾。

2.6 まとめ

住宅における HCHO による室内空気汚染を概観し、健康影響を回避するための濃度指針値を確認した。一方で、国によっては、ガイドラインが存在せず、またガイドラインが設定されている国においてもガイドラインを超過する事例がみられるため、HCHO 除去手段としての空気清浄装置の開発が望まれる。

住宅用に適した HCHO 除去用の空気清浄装置は存在せず、また、その除去性能を評価する試験方法も確立していなかった。そこで、HCHO を確実に除去できる住宅用の空気清浄装置の開発が必要であり、HCHO 除去性能を評価するために、実環境での性能検証が必要である。

ホルマリン燻蒸施設では、数千 ppm とされる高い HCHO 濃度になる HCHO を使用し、燻蒸後、残留する HCHO を外部へ排出するためには排出基準に基づいて HCHO 濃度を低減させなければならなくなってきたが、十分な HCHO 濃度低減技術が確立されているとは言い難く、対応する除去手段が必要である。

一方、MnO₂ による HCHO 酸化分解の方法は、多くの HCHO 除去手段の中で優位性を持ち(表 2.14)、新たに空気清浄装置へ展開することで HCHO 除去速度を速めることができ、住宅用、ホルマリン燻蒸施設等の HCHO 濃度低減対策へ応用範囲が広がる。

そこで、MnO₂ をフィルターとした空気清浄装置の開発を行った。

表 2.14 室内空気中 HCHO の除去手段

	(ア) 発生源抑制			(イ) 排出	(ウ) 除去								
	発生源			換気	燃焼 (分解)	吸着		空気清浄機					
	代替	封止 ⁽¹⁾	ベイクアウト			吸収 ⁽²⁾	吸着剤 ⁽³⁾	吸着 ⁽⁴⁾	(酸化) 分解				
									オゾン 噴霧	光触媒	触媒		
											金属触媒		
白金系											二酸化 マンガ ン MnO ₂		
住宅・ビル室内 (建材・什器にHCHO含有)	○ ⁽⁵⁾	△ ⁽⁷⁾	△ ⁽⁷⁾	○	—		△ ⁽¹¹⁾					△ ⁽¹⁶⁾	○
病理検体作業 (ホルマリン取扱い)				○		△ ⁽¹⁰⁾							○
製造・加工に伴う排ガス (HCHO含有)	×	—	—		△ ⁽⁹⁾		×	△ ⁽¹³⁾	×	△ ⁽¹⁵⁾		△ ^{(16), (17)}	?
ホルマリン燻蒸後 の残HCHO				△ ⁽⁸⁾								△ ⁽¹⁶⁾	○

【注釈】

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| (1) 製造時、建材内部に含浸、もしくは製造後表面に塗布。 | (10) △：除去（効率）量に制限。吸収（廃）液の処理要。 |
| (2) 水や薬液へHCHO（ガス）を接触させ吸収。 | (11) △：除去量に制限（設置スペース要）。 |
| (3) 吸着剤をそのまま使用、もしくは含有させた建材を室内に設置。 | (12) ×：除去量に制限（設置スペース大）。 |
| (4) 吸着剤をフィルターに担持、もしくはフィルター状に加工。 | (13) △：交換頻度大。破過・交換時の再放出（二次汚染）懸念有。 |
| (5) ○：建材に関しては国内では現時点で切り替えが進んでいる。 | (14) ×：効果が不明確。それ自体が危険（濃度コントロールが重要）。 |
| (6) ×：HCHOそのものを使用している。 | (15) △：除去量小、二次汚染（副生成物発生）懸念有。 |
| (7) △：定量的な効果が出にくい。 | (16) △：高価。常温での性能低。 |
| (8) △：排出量に制限有。周辺環境への配慮から好ましくない。 | (17) △：被毒による劣化の可能性有。 |
| (9) △：設備投資要。エネルギー消費大。 | |

第3章

住宅における 室内空气中ホルムアルデヒドの分解除去

*本章の研究内容より以下の文献を執筆した。本章の文章、および図表等は以下の文献の内容の一部もしくは全部に準ずる。

- ・小座野貴弘，関根嘉香，末永義明，小峯裕己：化学物質に起因する室内空気汚染の対策技術に関する研究 ―空気清浄機による室内ホルムアルデヒドの除去―，日本建築学会計画系論文集，536，55-62(2000)

3.1 はじめに

本章では、新築住宅を対象に住宅室内空気中の HCHO 濃度低減を目的に、MnO₂ を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を提案し、フィールドにおける使用を想定して試験機を製作し、実物大の実験室、および実際の住宅において HCHO 濃度低減効果を検証した。

3.2 空気清浄装置の設計、試作

空気清浄装置は HCHO を除去するフィルターと送風を行う送風機で構成される。空気清浄装置の仕様を決める主要な要素は、フィルターサイズと運転風量であり、所要の除去能力を満たすよう決定する必要がある。ここで HCHO 除去能力は、建築物の換気量に相当させた相当換気量で表し、この値が大きいくほど除去性能が高いことを意味する。そこで、図 3.1 に示すフローにしたがってこれら要素を設定した。室内 HCHO 濃度低減目標は、厚生労働省の HCHO 濃度指針値である 0.1 mg m⁻³ とした。

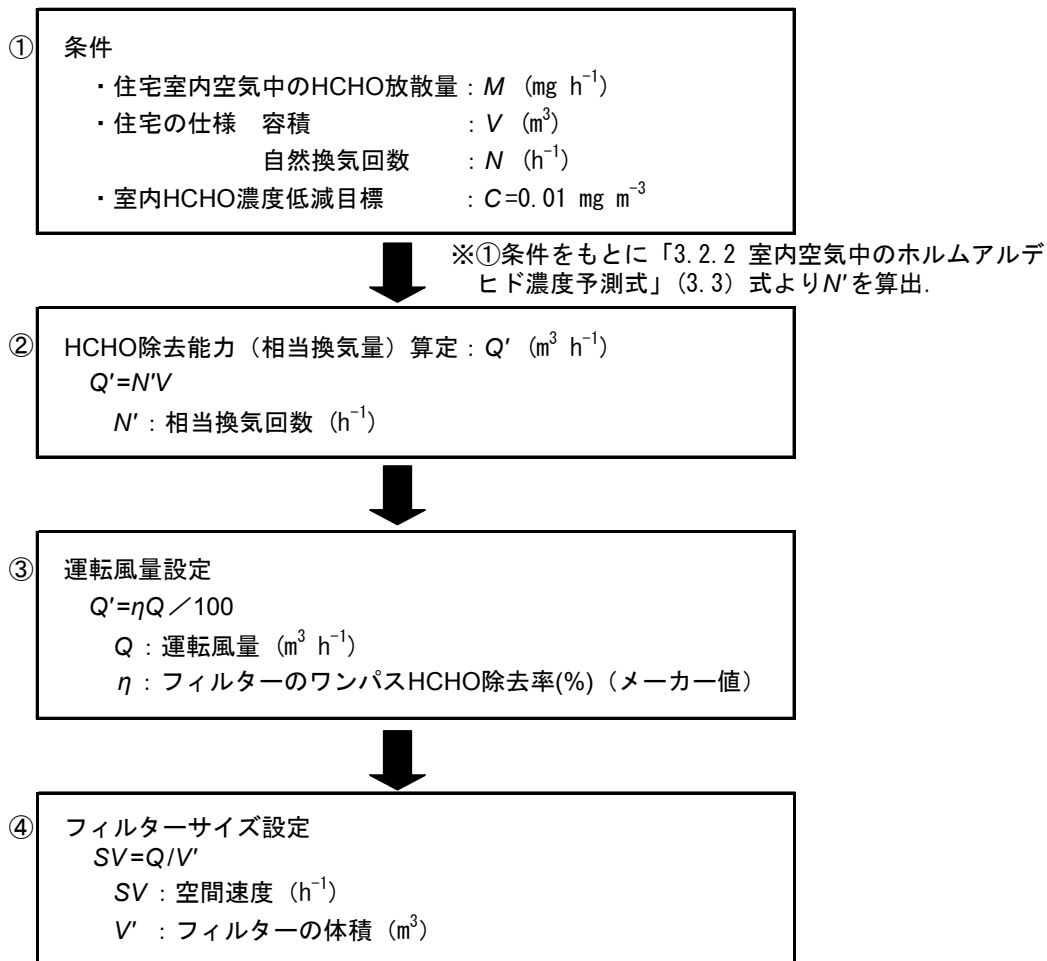


図 3.1 空気清浄装置仕様設定のためのフロー

3.2.1 住宅室内のホルムアルデヒド濃度調査

3.2.1.1 調査目的

空気清浄装置仕様設定のためのフロー（図 3.1）に基づき、まず、空気清浄装置の仕様を設定に必要な住宅室内の HCHO 放散量を把握するため、実際の住宅を対象に居室の空气中 HCHO 濃度を調査した。

3.2.1.2 調査概要

(1) 調査対象住宅、および調査時期

札幌とその近郊、関東、関西、信州地域を中心に戸建て住宅 92 ケース、集合住宅 150 ケース、合わせて 242 ケースについて室内空气中 HCHO 濃度を測定した。表 3.1 に調査対象とした住宅の概要を示す。調査時期は 1997～1998 年で他研究機関が本格的な室内 HCHO 濃度調査を行った時期に重なる。一部で従来よりも HCHO 放散量を抑制した建材が市場に出回り始めていた。ただし、2003 年に建築基準法が改正される前の時期で、HCHO 発散建材使用規制、換気義務化が特に施されていない時期であり、空気清浄装置を単一手段として室内 HCHO 濃度を低減とした場合の濃度設定のための調査対象としては適していると判断した。調査対象とした住宅は、住宅の規模や築年数、使用建材、測定時期等がさまざまである。また、住宅によっては、測定時期を変えて複数回測定を行ったケースもある。

表 3.1 調査対象住宅の概要

■ 戸建て住宅		測定戸数	築年数	床面積	換気システム設置
測定地域	測定時期				
北海道	1997. 11～1998. 1	29戸	1ヶ月～30年 (築2年以上8件)	94～289 m ²	18戸
北海道	1998. 7～1998. 9	9戸	1ヶ月～ 8年 (築1年以上1件)	91～198 m ²	8戸
信 州	1998. 3～1998. 11	10戸	1ヶ月～ 2年	114～239 m ²	8戸
■ 集合住宅					
北海道	1997. 11～1998. 1	11戸	1ヶ月～ 1年6ヶ月	67～ 91 m ²	11戸
北海道	1998. 7～1998. 9	3戸	9ヶ月～ 1年1ヶ月	85～ 91 m ²	3戸
東 京	1997. 8～1998. 11	32戸	0ヶ月～ 6ヶ月	63～106 m ²	0戸
千 葉	1997. 1	4戸	0ヶ月	84～ 85 m ²	0戸
栃 木	1998. 2～1998. 9	4戸	1ヶ月～ 6ヶ月 (改装した独身寮舎)	15～ 59 m ²	0戸
埼 玉	1998. 7	3戸	0ヶ月	78 m ²	0戸
神奈川	1998. 8	5戸	1ヶ月～ 1年	80～ 85 m ²	0戸
大 阪	1998. 2	7戸	1ヶ月	79 m ²	0戸

(2) 測定方法、測定内容

測定は、住宅内の測定対象場所は居間とし、測定高さは床面から 110 cm とした。測定は、住宅を訪問して 30 分後に開口部等を閉鎖した状態で行った。測定内容は、室内空气中 HCHO 濃度と室内温度である。HCHO 濃度の測定は島津製作所製 SILSET 法を基本とし、2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)誘導体化捕集 - 高速液体クロマトグラフ (HPLC:High Performance Liquid Chromatography 法(DNPH-HPLC 法)¹⁴⁹⁾を一部併用した。SILSET 法は、空気3.2 Lを 2 mol L^{-1} の水酸化カリウム溶液に通じ、HCHOを4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT)¹⁵⁰⁾法によって発色させ、HCHO 濃度を現場で測定する方法である。

なお、調査過程において調査対象とした同一住宅室内で SILSET 法と DNPH - HPLC 法についてクロスチェックを行い、濃度測定値の整合性を確認した。図 3.2 に SILSET、図 3.3



試験管内の精製水に水溶させる。

図 3.2 SILSET の外観



図 3.3 HPLC 装置の外観

に HPLC 装置の外観を示す。図 3.4 に新築集合住宅で行った室内空气中 HCHO 濃度測定
の状況を示す。



図 3.4 新築集合住宅における室内空气中 HCHO 濃度測定例

3.2.1.3 調査結果、および考察

図 3.5 に調査結果として、室内温度と室内空气中の HCHO 濃度の分布図を示す。調査した戸建て住宅の 38%、集合住宅の 68% で室内濃度指針値 0.1 mg m^{-3} を超過していた。室内空气中 HCHO 濃度は、使用されている建材の種類や畳敷設の有無、住宅の容積、換気量、また温度や湿度などの気象条件の影響を受けると考えられる。図 3.5 から、その中で室内温度が高いと室内空气中 HCHO 濃度が高い傾向にあると考えられる。調査データから室内の HCHO 濃度の平均値は、戸建て住宅では 0.1 mg m^{-3} 、集合住宅では 0.16 mg m^{-3} 、調査住宅全体では、 0.14 mg m^{-3} であった。室内の HCHO 濃度の最大値は、戸建て住宅では 0.39 mg m^{-3} 、集合住宅では 0.76 mg m^{-3} 、調査住宅全体では、 0.76 mg m^{-3} であった。

調査結果から、空気清浄装置の運転風量、フィルターサイズの設定に用いる住宅室内の HCHO 濃度を 0.8 mg m^{-3} とした。

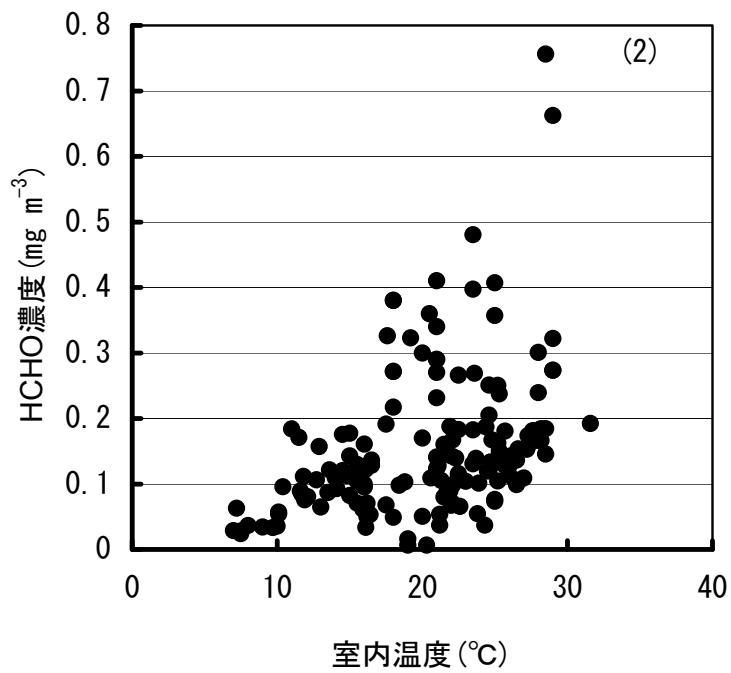
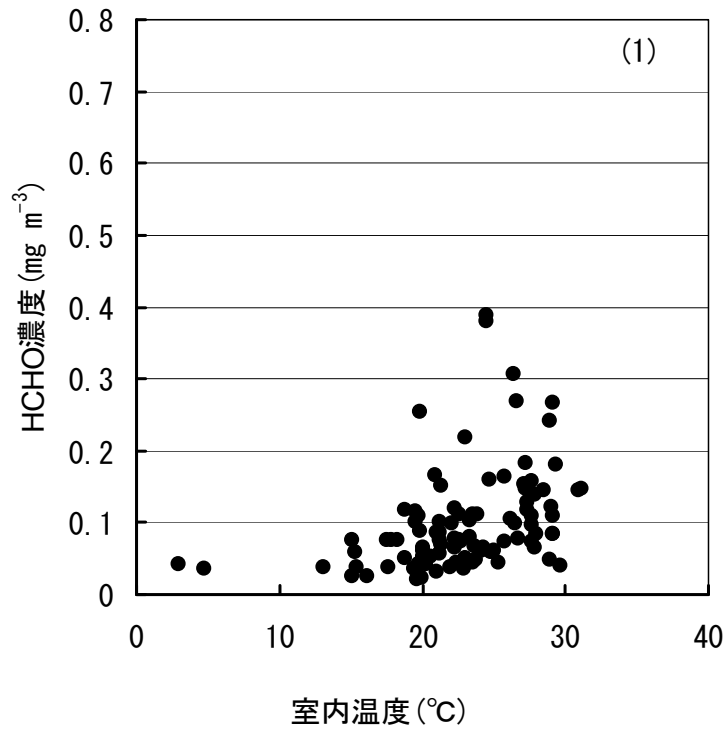


図 3.5 住宅内の室内温度と室内 HCHO 濃度の分布図

(1) 戸建て住宅

(2) 集合住宅

3.2.2 室内空気中のホルムアルデヒド濃度予測式

室内空気中の HCHO 濃度 $C(\text{mg m}^{-3})$ は、外気からの影響を無視できるとすると、(3.1)式の物質収支モデルで表すことができる¹⁵¹⁾。

$$\frac{dC}{dt}V = M - CNV - CN'V \quad \dots (3.1)$$

ここで、 M :HCHO の発生量(mg h^{-1})、 V :室内容積(m^3)、 N :自然換気回数(h^{-1})、 t :時間(h)、 N' :相当換気回数(h^{-1})である。例えば、室内の開口部を閉鎖した状態の HCHO 濃度を初期濃度として $t=0$ のとき、 $C=C_0$ の初期条件で(3.1)式を解くと、(3.2)式が導かれる。

$$C = C_0 e^{-(N+N')t} + \frac{M}{(N+N')V} (1 - e^{-(N+N')t}) \quad \dots (3.2)$$

(3.2)式の第1項は減衰項、第2項は増加項である。仮に部屋の開口部をすべて開放し、室内の HCHO 濃度を外気と同様に無視できるまで低減させた後、開口部を閉鎖したとすると、 $t=0$ のとき、 $C_0=0$ となり、室内の HCHO 濃度の経時変化は第2項だけで表される。また、時間が経過するとともに、HCHO 濃度 C は定常状態の濃度 C_s に到達する。このように建材からの HCHO 放散量と換気量がバランスして室内 HCHO 濃度が決まる場合、温度、湿度、気流などの環境因子が同一であれば、定常状態の室内 HCHO 濃度 C_s は、初期濃度と等しい値となる。

このモデルでは、HCHO 放散量 M は室内 HCHO 濃度 C に独立で、同一条件であれば一定であると仮定している。これは、建材からの HCHO 放散が、建材内部における HCHO の拡散が律速するためと考えられるからであり、HCHO 放散量 M は定常状態($dC/dt=0$)の室内 HCHO 濃度 C_s より便宜的に(3.3)式で求められる。

$$M = C_s (N + N')V \quad \dots (3.3)$$

なお、換気前の室内 HCHO 濃度 C_s 、および対象住戸の換気回数 N を求めれば、窓開け換気をして密閉した後の室内 HCHO 濃度の経時変化は(3.4)式で表すことができる。

$$C = C_s (1 - e^{-(N+N')t}) \quad \dots (3.4)$$

3.2.3 空気清浄装置の運転風量、フィルターサイズの設定

前述の空気清浄装置仕様設定のためのフロー(図 3.1)に基づき、空気清浄装置の運転風量、フィルターサイズを設定する。

- ①住宅室内の HCHO 濃度調査結果に基づき住宅室内の HCHO 濃度を $C=0.8 \text{ mg m}^{-3}$ 、調査対象住宅の床面積をもとに、住宅の容積を $V=200 \text{ m}^3$ 、また住宅の気密性能を示す自然換気回数を $N=0.1 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0 \text{ h}^{-1}$ （空気清浄装置未設置）として、(3.3)式から住宅室内の HCHO 放散量 $M=16 \text{ mg h}^{-1}$ が得られる。
- ②次に、空気清浄装置の相当換気量 Q' ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$) を求める。なお、相当換気量 Q' は、(3.5) 式で表すことができる。

$$Q' = N'V \quad \dots (3.5)$$

目標低減濃度 $C=0.1 \text{ mg m}^{-3}$ であることから、この C の値と上記の各数値を再度、(3.3)式に入力し N' を算出して相当換気量 Q' を求めると、 $Q'=140 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ になる。

- ③空気清浄装置に用いる MnO_2 担持フィルターは、H 社に依頼して作製した。フィルターは、送風機のサイズをコンパクトにするため、圧力損失が小さく、空気との接触面積が大きいハニカム構造とし、アルミ製ハニカム担体表面に活性化 MnO_2 (Activated Manganese dioxide:AMD) 粉体を担持した。なお、試作した MnO_2 担持フィルターの MnO_2 担持量は、 0.23 g cm^{-3} であった。

相当換気量 Q' は、 MnO_2 担持フィルターの HCHO 除去率 $\eta(\%)$ と運転風量 $Q(\text{m}^3 \text{ h}^{-1})$ の積である(3.6)式で表すことができる。

$$Q' = \frac{\eta}{100} Q \quad \dots (3.6)$$

HCHO除去率 η は、メーカーでの MnO_2 担持フィルターの SV （空間速度）(h^{-1})とHCHO除去率に関する試験結果（表3.2）に拠った。なお、 SV は通気流量($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)をフィルター体積(m^3)で除した値であり、通過速度の指標の1つである。表3.2から SV が $8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ より大きくなると、HCHO除去率が低下することから、 η が70%と設定すると、(3.6)式より運転風量 Q は $200 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ となった。

表 3.2 MnO_2 担持フィルターの空間速度と HCHO 除去率の関係

SV (h^{-1})	5×10^4	8×10^4	8×10^5
HCHO除去率(%)	80	70	40

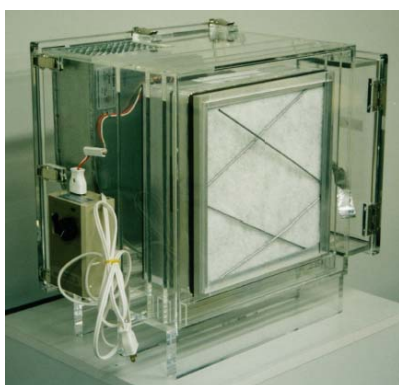
- ④その上で、 $SV=8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、運転風量 $200 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ に見合うフィルター容積に対し、フィルターサイズは、市販の空気清浄機のフィルターサイズを参考に、 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ とした。

3.2.4 空気清浄装置試験機の試作

運転風量とフィルターサイズをもとに空気清浄装置の試験機を試作した。表 3.3 に空気清浄機装置試験機の仕様、図 3.6 に外観を示す。なお、I 型機試作後、フィールド実験での利便性を考え、市販の空気清浄装置に、MnO₂ 担持フィルターを組み込んだ試験機 II 型を試作した。

表 3.3 2 種類の空気清浄装置試験機の仕様

	試験機 I 型	試験機 II 型
除去方式	フィルター方式	
粒子除去 フィルター	HEPAフィルター	不織布フィルター
HCHO除去 フィルター	MnO ₂ 担持ハニカム構造 フィルター	
風 量	150~358 m ³ h ⁻¹ (50 Hz)	60・90・120 m ³ h ⁻¹ (50 Hz)
寸 法	H452×W391×D320 mm	H376×W425×D139 mm
重 量	18.9 kg	4.6 kg



試験機 I 型



試験機 II 型

図 3.6 試作した 2 種類の空気清浄装置 (I 型、II 型) の外観

3.3 実物大の実験室における空気清浄装置のホルムアルデヒド除去性能の検証

3.3.1 実験目的

試作した空気清浄装置の HCHO 除去性能の検証を目的に、実物大の実験室において住環境を想定した濃度で実験を行った。

3.3.2 実験概要

実験室は、4.49 m×2.1 m×2.14 m（気積 20 m³）のステンレス張り内装で、実験時の実験室の気密性能は、屋内換気量測定方法¹⁵²⁾に基づき測定した結果、自然換気回数は 0.2 h⁻¹であった。図 3.7 に実験室の平面図を示す。

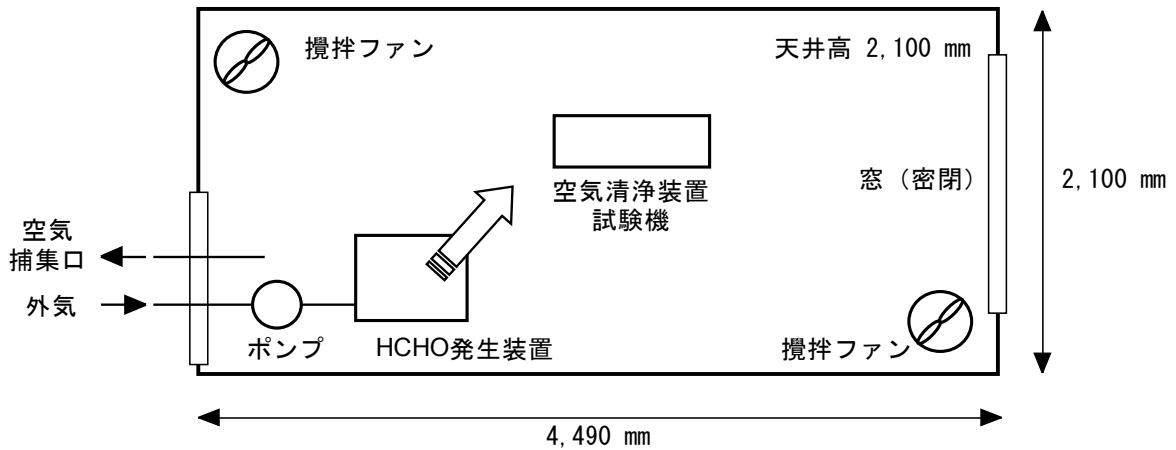


図 3.7 実物大の実験室の平面図

3.3.3 実験方法

実験室内設置の空調機で室内温度を 23 °C に調整し、図 3.8 に示す HCHO 発生装置を実験室内に設置し、室内に 6 mg h⁻¹ の放散量で HCHO を定常発生させ、その時点を起点に 1 時間間隔で濃度測定を行った。実験は、①空気清浄装置を運転しない場合と、②空気清浄装置試験機 I 型を運転させた場合の 2 ケース行った。HCHO 濃度の測定は、DNPH-HPLC 法によった。

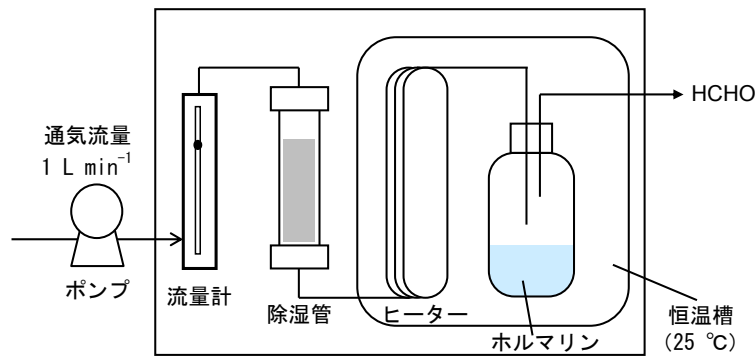


図 3.8 HCHO 発生装置の模式図

3.3.4 実験結果、および考察

3.3.4.1 実験室内の HCHO 濃度の経時変化

図 3.9 に実験室内の HCHO 濃度の経時変化を示す。①空気清浄装置を運転しない実験(ブ

ランク) では、実験開始 4 時間後に室内 HCHO 濃度は 0.8 mg m^{-3} を超え、さらに上昇傾向であった。一方、②空気清浄装置試験機 I 型を運転した場合は、実験室内の HCHO 濃度は 0.05 mg m^{-3} 前後を維持していた。

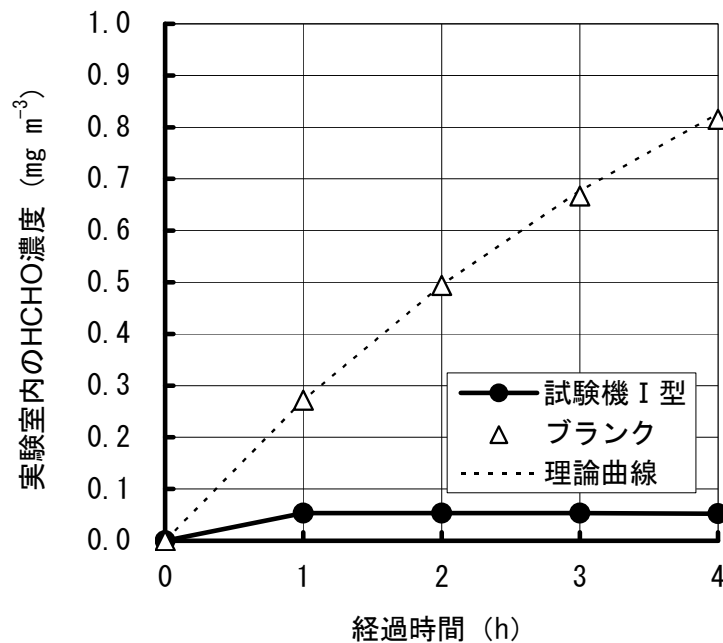


図 3.9 実験室内の HCHO 濃度の経時変化

3.3.4.2 相当換気回数の算定

室内で HCHO 放散がない状態から一定量で HCHO 放散させた場合、HCHO 濃度の経時変化は、(3.2)式の第 2 項として、(3.7)式で表される。

$$C = \frac{M}{(N + N')V} (1 - e^{-(N+N')t}) \quad \dots (3.7)$$

ここで、 C :室内の HCHO 濃度(mg m^{-3})、 M :HCHO 放散量(mg h^{-1})、 N :自然換気回数(h^{-1})、 N' :相当換気回数(h^{-1})、 V :容積(m^3)、 t :経過時間(h)である。

図 3.9 中の Δ は、①実験 ($N'=0 \text{ h}^{-1}$) における実測値を示す。点線で示した曲線は、(3.7)式に実験時の条件 ($M=6 \text{ mg h}^{-1}$ 、 $N=0.2 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0 \text{ h}^{-1}$ 、 $V=20 \text{ m}^3$) を入力して得られる理論曲線で実測値とよく一致を示した。このことから、HCHO 放散量 M 、および室内の HCHO 濃度 C を測定すれば、(3.7)式より空気清浄装置の相当換気回数 N' を求めることが可能である。なお、相当換気量は、この相当換気回数 N' と室の容積 V の積である。

そこで、試験機Ⅰ型運転時の濃度変化（図 3.9 中の●）に合うように、(3.7)式の N' に数値を代入して、試験機Ⅰ型の相当換気回数 N' を求めた。その結果、相当換気回数 $N'=5.4 \text{ h}^{-1}$ が得られ、相当換気量は $Q'=108 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ となった。

同様に試験機Ⅱ型についても実験を行った結果、相当換気回数 $N'=3.0 \text{ h}^{-1}$ が得られ、相当換気量は $Q'=60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ であった。

3.4 実住宅における空気清浄装置運転による室内空气中ホルムアルデヒド濃度低減効果

3.4.1 実験目的

実験室における結果を踏まえて、実際の住宅における空気清浄装置運転による室内空气中 HCHO 濃度低減効果を検証した。

3.4.2 実験概要

実験対象とした住宅は、2 地域の新築集合住宅である。実験対象住宅①、②と称する。図 3.10、図 3.11 に、実験対象とした各住宅の平面図を、表 3.4、表 3.5 に、住宅の概要を示す。

実験対象住宅①は、千葉県内の竣工間近の新築集合住宅で、実験中も住戸外で外構工事、補修工事が行われていた。住宅の換気回数は、屋内換気量測定方法による測定の結果 0.6 h^{-1} であり、気密性能はあまり高くないと考えられる。実験対象住宅②は、神奈川県内の竣工間近のこちらも新築集合住宅である。この住宅も実験中、住戸外で補修工事が行われていた。住宅の換気回数は、測定の結果 0.1 h^{-1} であり、気密性能は高いと考えられる。

3.4.3 実験方法

実験は、間取りが同じ、隣り合った 2 住戸で行い、片方の住戸の居間に空気清浄装置試験機を設置し、運転に伴う両住戸における室内空气中 HCHO 濃度の経時変化をみる一対比較の方法を用いた。

実験対象住宅①（低気密の住宅）における実験では、住戸の窓やドア等の開口部を 15 分間一斉開放した後、5 時間締め切ってから測定を行い、初期濃度測定後、空気清浄装置の運転を行い、1 時間経過ごとに室内空气中 HCHO 濃度を測定した。室内 HCHO 濃度の測定点は、居間の中央 1 点とし、高さは呼吸域となるよう床上 110 cm とした。HCHO 濃度測定には、SILSET を用いた。ここでは、空気清浄機試験機Ⅰ型 1 台を使用した。

実験対象住宅②（高気密の住宅）では、前日から開口部を締め切った状態で当日、初期濃度を測定した後、窓、ドア等の開口部を 15 分間一斉開放し、再び開口部を閉鎖した直後に空気清浄装置の運転を開始し、閉鎖直後から 1 時間経過ごとに HCHO 濃度を測定した。

実験の初期条件を変えた事由として、気密性能が高く換気量が少ない場合、室内濃度の初期化のために行う換気時間が非常に長くなることが予想され、安定した条件での実験期間の確保が難しいと判断したためである。ここでは、空気清浄機試験機Ⅱ型 2 台を使用した。

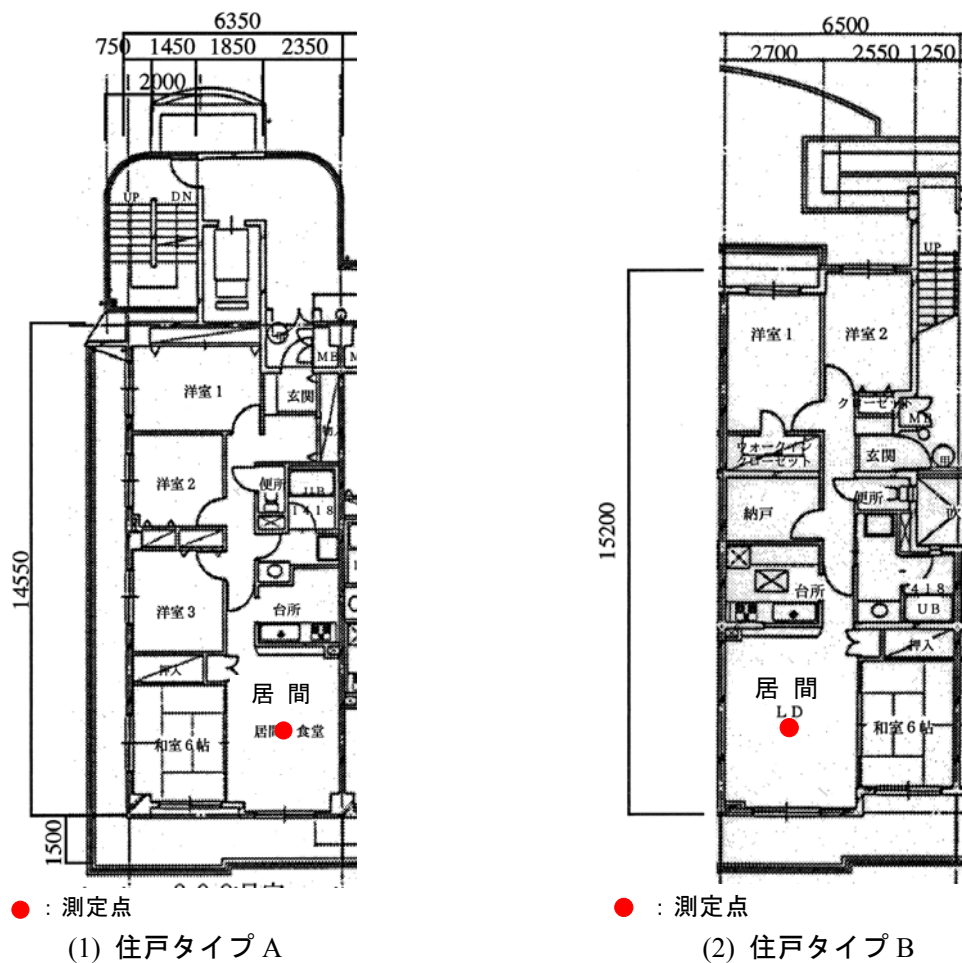
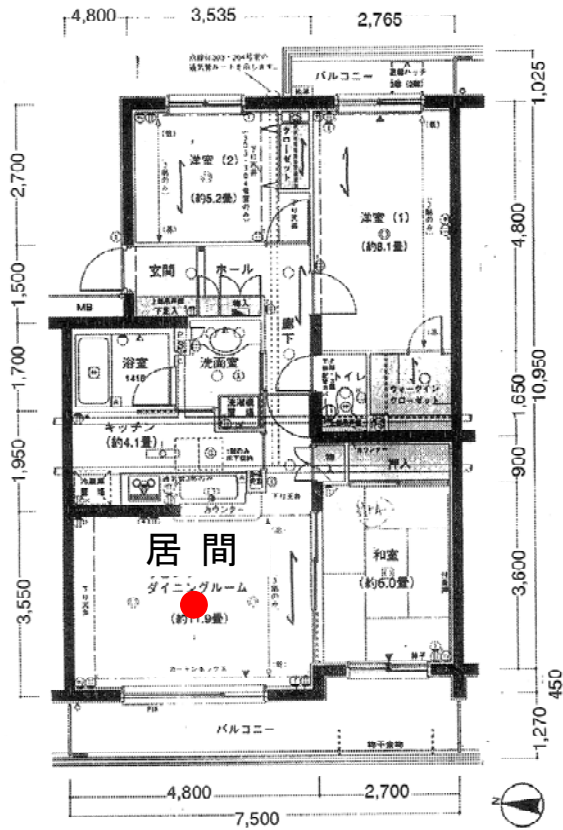


図 3.10 実験対象住宅①の平面図

表 3.4 実験対象住宅①の仕様

所在地	千葉県市原市			
用途	共同住宅			
構造	鉄筋コンクリート造 (5階建)			
測定				
	住戸タイプA		住戸タイプB	
住戸名	A-1住戸	A-2住戸	B-1住戸	B-2住戸
階数	2階	2階	1階	1階
床面積	84 m ²	84 m ²	85 m ²	85 m ²
容積	187 m ³	187 m ³	193 m ³	192 m ³
測定室	居間	居間	居間	居間
居間の容積	42 m ³	42 m ³	47 m ³	47 m ³
内装	床	カーペット	カーペット	カーペット
	壁	ビニルクロス	ビニルクロス	ビニルクロス
	天井	ビニルクロス	ビニルクロス	ビニルクロス



● : 測定点

図 3.11 実験対象住宅②の平面図

表 3.5 実験対象住宅②の仕様

所在地	神奈川県鎌倉市	
用途	共同住宅	
構造	鉄筋コンクリート造 (3階建)	
測定		
住戸名	C-1住戸	C-2住戸
階数	2階	
床面積	80 m ²	
容積	197 m ³	
測定室	居間	
居間の容積	41 m ³	
内装	床	フローリング
	壁	ビニルクロス
	天井	ビニルクロス

3.4.4 実験結果

3.4.4.1 実験対象住宅①（低気密の住宅）の結果

図 3.12 に、住戸タイプ A における実験の様子を示す。表 3.6 に、実験中の住戸タイプ A、B の室内の温度、および相対湿度（以下、湿度と略記する。）を示す。実験中の室内の温度と湿度に、大きな変動はみられなかった。また、図 3.13、図 3.14 に、住戸タイプ A、B における各室内空気中の HCHO 濃度の経時変化を示す。

住戸タイプ A における空気清浄装置運転開始前の HCHO 濃度は、A-1 住戸では 0.1 mg m^{-3} 、A-2 住戸では 0.12 mg m^{-3} となり、A-2 住戸の HCHO 濃度が少し高めであったが、一対比較の対象として、初期の HCHO 濃度は同レベルであった。空気清浄装置運転開始 1 時間後、A-2 住戸では、HCHO 濃度は 0.06 mg m^{-3} に低減した。空気清浄装置を設置していなかった A-1 住戸では、HCHO 濃度の低減がみられなかった。その後、空気清浄装置を運転していた A-2 住戸では徐々に HCHO 濃度が低減した。

一方、空気清浄装置を設置していなかった住戸でも HCHO 濃度の低減がみられた。これは、実験中に外の風が徐々に強まり、自然換気量が増加したためと考えられる。ただし、



図 3.12 実験対象住宅①住戸タイプ A における実験の様子

表 3.6 実験対象住宅①における実験中の室内の温度、および湿度

			経過時間 (h)			
			0	1	2	3
住戸 タイプ A	A-1住戸	温度 (°C)	23.0	23.0	22.5	22.5
		湿度 (%RH)	57	58	60	61
	A-2住戸	温度 (°C)	22.5	22.5	22.5	22.5
		湿度 (%RH)	59	59	60	60
住戸 タイプ B	B-1住戸	温度 (°C)	21.5	21.5	21.0	21.0
		湿度 (%RH)	66	67	69	70
	B-2住戸	温度 (°C)	21.0	21.0	21.0	21.0
		湿度 (%RH)	66	67	69	70

※湿度（相対湿度） (%RH)

両住戸の HCHO 濃度を比較すると、空気清浄装置を運転していた住戸内の HCHO 濃度は、設置していなかった住戸内の HCHO 濃度の 35%まで低下した。

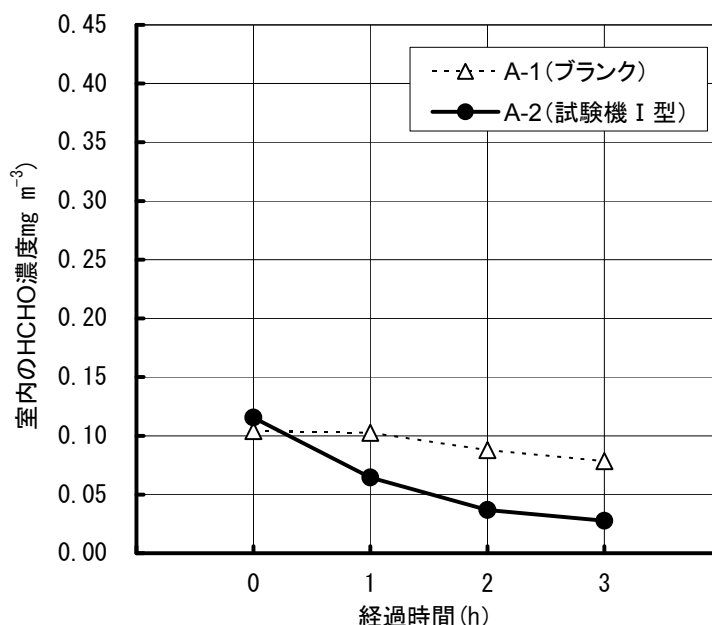


図 3.13 実験対象住宅①（低気密の住宅）住戸タイプ A の各室内の HCHO 濃度の経時変化

空気清浄装置運転に伴う室内の HCHO 濃度の予測値は、(3.7)式に A-2 住戸における実験時の条件 ($t=0 \text{ h}$, $C=0.12 \text{ mg m}^{-3}$, $N=0.6 \text{ h}^{-1}$, $N'=0 \text{ h}^{-1}$, $V=187 \text{ m}^3$) を代入し、得られる $M(\text{mg h}^{-1})$ と $t=4 \text{ h}$, $N=0.6 \text{ h}^{-1}$, $N'=0.58 \text{ h}^{-1}$, $V=187 \text{ m}^3$ を再び(3.7)式に代入して得られた 0.06 mg m^{-3} であったが、実測値は予測値よりも低くなった。これは、実験中の外気風速の変化により自然換気回数 N が 0.6 h^{-1} よりも大きくなったことが要因と考えられる。

住戸 B における空気清浄装置運転開始前の室内の HCHO 濃度は、B-1 住戸では 0.16 mg m^{-3} 、B-2 住戸では 0.14 mg m^{-3} となり、B-1 住戸の HCHO 濃度が少し高めであったが、一対比較の対象として、初期の HCHO 濃度は同レベルであった。空気清浄装置運転開始 1 時間後、B-1 住戸の HCHO 濃度は、 0.1 mg m^{-3} であった。一方、空気清浄装置を設置していなかった B-2 住戸では HCHO 濃度の低減はみられなかった。その後、空気清浄装置を運転していた B-1 住戸では HCHO 濃度が低減したが、運転開始 3 時間後では、HCHO 濃度が上昇した。HCHO 濃度上昇の原因として空気清浄装置を設置していなかった B-2 住戸でも同様に HCHO 濃度が上昇していることから、この原因として、住戸ベランダにおいて塗装の補修工事が行われていた影響と考えられる。

両住戸室内の HCHO 濃度を比較すると、空気清浄装置を運転していた住戸の HCHO 濃度は、空気清浄装置を設置していなかった住戸の HCHO 濃度の 50%まで低減し、住戸タイ

プ B においても住戸タイプ A 同様、空気清浄装置運転による室内空气中的 HCHO 濃度低減の効果がみられた。

B-1 住戸と同様に、空気清浄装置運転に伴う室内の HCHO 濃度の予測値は、(3.7)式に B-2 住戸の実験時の条件 ($t=0$ h、 $C=0.16$ mg m⁻³、 $N=0.6$ h⁻¹、 $N'=0$ h⁻¹、 $V=192$ m³) を代入して得られる HCHO 発生量 M (mg h⁻¹)と $t=4$ h、 $N=0.6$ h⁻¹、 $N'=0.56$ h⁻¹、 $V=192$ m³ を再び(3.7)式に代入して得られた 0.08 mg m⁻³ と予測されたが、実測値はこの値と一致した。一致した要因は、実験中の外気の風速の変化により、自然換気回数 N が 0.6 h⁻¹ よりも大きくなったことによる HCHO 濃度低減と補修工事に伴う HCHO 濃度上昇の影響が相殺された結果と考えられる。

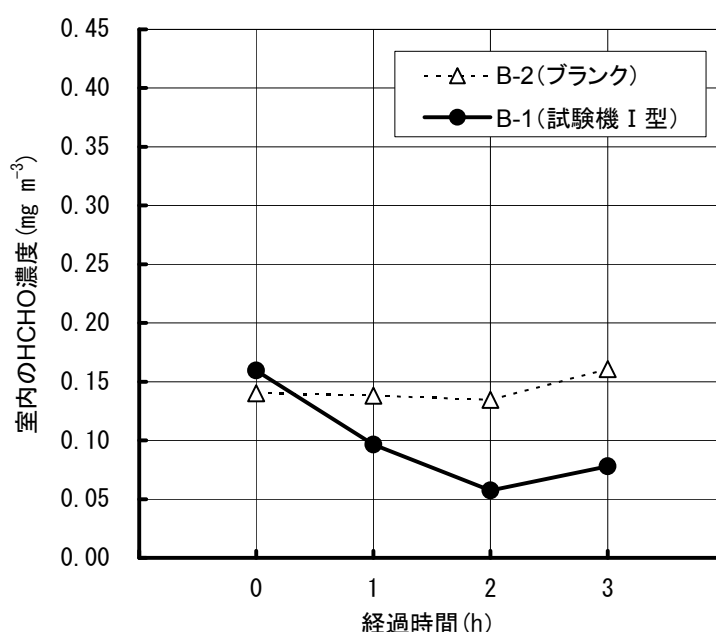


図 3.14 実験対象住宅① (低気密の住宅) 住戸タイプ B の各室内の HCHO 濃度の経時変化

3.4.4.2 実験対象住宅② (高气密の住宅) の結果

表 3.7 に、実験中の室内の温度、および湿度を示す。また、図 3.15 に実験 1 日目の各室内の HCHO 濃度の経時変化を示す。開口部閉鎖時(初期)の HCHO 濃度は、C-1 住戸で 0.27 mg m⁻³、C-2 住戸で 0.32 mg m⁻³ であった。開口部閉鎖 1 時間後は、C-1 住戸内の HCHO 濃度は 0.13 mg m⁻³、C-2 住戸内の HCHO 濃度は 0.15 mg m⁻³ となり、HCHO 濃度に大きな差はみられなかった。その後、空気清浄装置を設置していなかった C-2 住戸では時間経過とともに HCHO 濃度が上昇した。空気清浄装置を運転していた C-1 住戸では、HCHO 濃度は上昇せず、5 時間後の HCHO 濃度は、空気清浄装置を設置していなかった C-2 住戸内の HCHO 濃度の 50% に低減した。

空気清浄装置運転に伴う室内の HCHO 濃度の予測値は、(3.7)式に C-1 住戸における実験時

の条件 ($t=0$ h, $C=0.27$ mg m⁻³, $N=0.1$ h⁻¹, $N'=0$ h⁻¹, $V=197$ m³) を代入して得られる M (mg h⁻¹) と $t=5$ h, $N=0.1$ h⁻¹, $N'=0.61$ h⁻¹, $V=197$ m³ を再び(3.7)式に代入して得られた 0.04 mg m⁻³ と予測されたが、実測値は 0.2 mg m⁻³ で予測値よりも高くなった。

表 3.7 実験対象住宅②における実験中の室内の温度、および湿度

			経過時間 (h)					
			0	1	2	3	4	5
1日目	C-1住戸	温度 (°C)	28.0	30.0	30.5	30.0	31.0	30.0
		湿度 (%RH)	74	74	75	68	77	83
	C-2住戸	温度 (°C)	28.0	30.5	30.5	30.5	30.0	30.0
		湿度 (%RH)	74	71	75	75	78	78
2日目	C-1住戸	温度 (°C)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
		湿度 (%RH)	74	84	84	84	86	84
	C-2住戸	温度 (°C)	30.5	30.0	30.0	30.0	30.0	30.5
		湿度 (%RH)	81	84	84	84	84	86

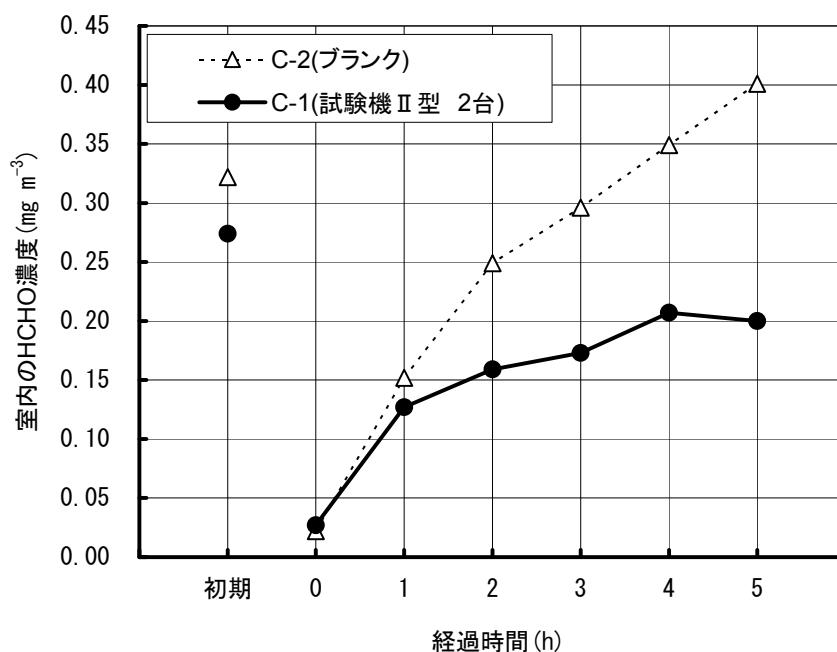


図 3.15 実験対象住宅② (高気密の住宅) の実験 1 日目の各室内の HCHO 濃度の経時変化

1 日目の実験終了後、窓開け換気を行い、その後部屋を閉め切った状態で 1 日あいだを空けて 2 日目の実験を行った。図 3.16 に、実験 2 日目の各室内の HCHO 濃度の経時変化を示す。開口部閉鎖時の HCHO 濃度は、C-1 住戸で 0.29 mg m⁻³、C-2 住戸で 0.27 mg m⁻³ であった。空気清浄装置を設置していなかった C-1 住戸では、窓開け換気して開口部閉鎖後、

時間経過とともに HCHO 濃度は上昇したが、しかし、上昇率は時間経過とともに小さくなり 4 時間後には一定になった。空気清浄装置を運転していた C-2 住戸では、閉鎖後 1 時間目の HCHO 濃度は 0.17 mg m^{-3} であったが、その後の HCHO 濃度はあまり上昇せず、一定状態を保った。5 時間目の HCHO 濃度は 0.19 mg m^{-3} となり、空気清浄装置を設置していなかった C-1 住戸内の HCHO 濃度の 65% に低減した。

空気清浄装置運転に伴う室内の HCHO 濃度の予測値は、(3.7)式に C-2 住戸における実験時の条件 ($t=0 \text{ h}$, $C=0.27 \text{ mg h}^{-1}$, $N=0.1 \text{ h}^{-1}$, $N'=0 \text{ h}^{-1}$, $V=197 \text{ m}^3$) を代入して得られる $M(\text{mg h}^{-1})$ と $t=5 \text{ h}$, $N=0.1 \text{ h}^{-1}$, $N'=0.61 \text{ h}^{-1}$, $V=197 \text{ m}^3$ を(3.7)式に再び代入して得られた 0.04 mg m^{-3} と予測されたが、実測値は 0.19 mg m^{-3} で予測値よりも高くなった。

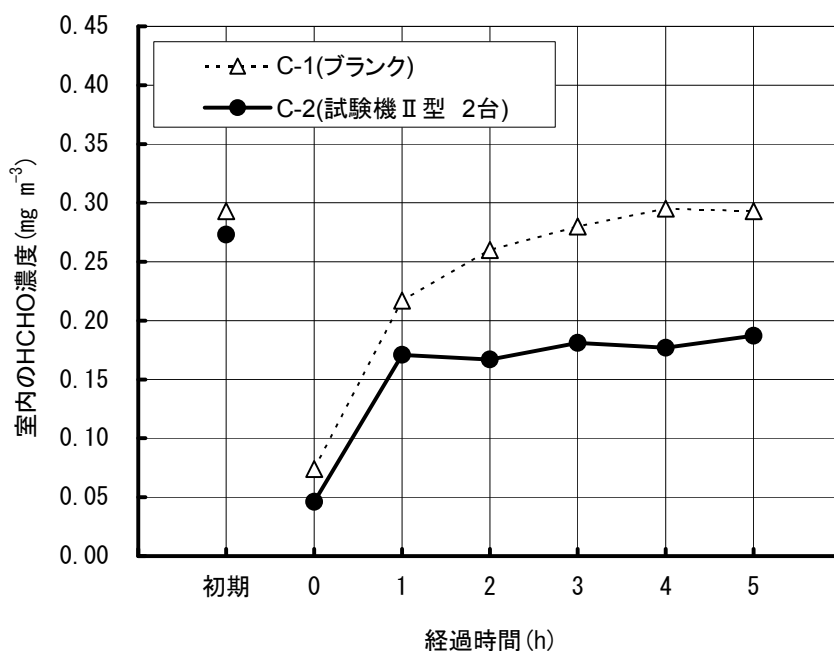


図 3.16 実験対象住宅② (高気密の住宅) 実験 2 日目の各室内の HCHO 濃度の経時変化

3.4.5 考察

上述の実験結果から、試作した空気清浄装置は室内の HCHO 濃度を低減でき、実験対象住宅① (低気密の住宅) では、空気清浄装置運転前の室内 HCHO 濃度 0.16 mg m^{-3} に対し、運転後、室内 HCHO 濃度は 0.1 mg m^{-3} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 換算 0.08 ppm) 未満になった。また、低気密の住宅では、室内 HCHO 濃度に対し、濃度予測式 ((3.7)式) に基づいて行った予測値と実測値が近い値を示した。このことから、空気清浄装置設置前の室内 HCHO 濃度を把握できれば、予め室内 HCHO 濃度を 0.1 mg m^{-3} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 換算 0.08 ppm) 未満にするために必要な空気清浄装置の設置台数を設定できる可能性を示した。

しかし、実験対象住宅② (高気密の住宅) の実験では、実験対象住宅① (低気密の住宅)

の実験結果と比較し、空気清浄装置運転による室内空气中 HCHO 濃度の低減効果に差異がみられた。低気密の住宅の実験では、空気清浄装置運転後の HCHO 濃度は、運転前の HCHO 濃度に対して 30～50%に低減していた。一方、高気密の住宅の実験では、空気清浄装置運転後の HCHO 濃度は、運転前の HCHO 濃度に対して 60～65%であった。(3.7)式に基づけば、気密性能が高いほど、空気清浄装置の運転による HCHO 濃度低減効果が出るはずである。

しかし、実験結果は逆に、低気密の住宅の方が、高気密の住宅よりも HCHO 濃度低減効果が高くなった。この結果から、高気密の住宅では、空気清浄装置による室内空气中 HCHO 濃度の低減効果を予測する際に、(3.7)式のような建材からの HCHO 放散量を一定とする濃度予測式の適用は、困難であると考えられる。

3.5 まとめ

本章では、住宅室内の空气中 HCHO 濃度低減を目的に、MnO₂を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を考案し、フィールドにおける使用を想定して試験機を製作し、実物大の実験室、実際の住宅で空気清浄装置を運転し、室内 HCHO 濃度の測定を行った。その結果、まず実物大の実験室において、室内濃度指針値 0.1 mg m⁻³以下に HCHO 濃度が低減した。

次に、2つの新築集合住宅において実験を行った結果、実験対象とした低気密の住宅では、従来の濃度予測式を用いて予測したとおり、室内濃度指針値 0.1 mg m⁻³以下に HCHO 濃度が低減した。一方、高気密の住宅では、従来の濃度予測式を用いて予測したとおりには HCHO 濃度が低減しなかった。高気密の住宅を対象とした実験結果から、高気密の住宅では、従来の HCHO 放散量を一定とするモデルを適用しても、空気清浄装置設置による HCHO 濃度低減予測が困難であり、新たな HCHO 濃度予測モデルの必要性を明らかにした。

なお、本研究成果をもとに、空気清浄装置が製品化され、現在、実用に寄与している。図 3.17 に製品化された住宅用の空気清浄装置を示す。



図 3.17 製品化された住宅用の空気清浄装置

第4章

高気密の住宅における

室内空気中ホルムアルデヒド濃度予測式の確立

*本章の研究内容より以下の文献を執筆した。本章の文章、および図表等は以下の文献の内容の一部もしくは全部に準ずる。

- ・小座野貴弘，関根嘉香，末永義明，西村厚司，小峯裕己：高気密住宅における室内ホルムアルデヒド濃度の挙動に関する考察，日本建築学会計画系論文集，541，43-48(2001)

4.1 はじめに

第3章における実際の住宅における空気清浄装置による室内 HCHO 濃度低減に関する実験の結果、高气密の住宅の場合、従来の HCHO 放散量を一定とするモデルでは、空気清浄装置設置による HCHO 濃度低減予測が困難であることが示唆された。

そこで、本章では、高气密の住宅における HCHO 挙動について明らかにした上で、空気清浄装置を運転した場合の室内空気中の HCHO 濃度低減効果の予測式を考案し、実際の住宅における実験により予測式の妥当性を検証した。

4.2 高气密の住宅における室内空気中ホルムアルデヒド濃度挙動に関する実験

4.2.1 実験目的

高气密の住宅における室内空気中 HCHO 濃度の挙動が HCHO 放散量を一定としたモデルとは異なることを確認するため、第3章において空気清浄装置による HCHO 濃度低減効果に関する実験を実施した住戸とは別の住戸において、窓開け換気を行い、窓等の開口部密閉後の室内 HCHO 濃度の経時変化を検証した。

4.2.2 実験概要

測定対象とした住宅は、第3章において述べた神奈川県内の新築集合住宅の別の住戸である。ただし、部屋の広さ、内装は同様であった。測定時は未入居であった。住宅の換気回数は、屋内換気量測定方法による測定の結果、 0.1 h^{-1} であった。室内 HCHO 濃度の測定点は、居間の中央1点とし、高さは呼吸域となるよう床上 110 cm とした。また、前日より窓等の開口部は閉鎖した。HCHO 濃度の測定には、SILSET を使用した。

4.2.3 実験方法

まず、室内を閉め切った状態で初期濃度を測定し、次に、窓、玄関のドアなどの開口部を全開放して15分間換気を施した後、再び開口部を閉め切り、15分後、1時間後、以降1時間おきに HCHO 濃度測定を行った。

4.2.4 実験結果

表 4.1 に、実験中の室内の温度、および湿度の結果を示す。温度、湿度いずれも安定していたため、環境因子による HCHO 放散量の変化は少ないと判断した。

図 4.1 に、室内の HCHO 濃度の経時変化を示す。開口部閉鎖後1時間で室内 HCHO 濃度は急激に上昇したが、図中のプロット (▲) に示すように、室内 HCHO 濃度は閉鎖5時間でほぼ一定になった(平衡に達した)。室内 HCHO 濃度の実測値 (▲) は、第3章において HCHO 放散量を一定とした(3.4)式(ここでは、改めて(4.1)式とする)に、閉鎖5時間後の室内 HCHO 濃度を平衡濃度としてその数値と住宅の自然換気回数を代入し、経過時間ごとの HCHO 濃度を計算した室内 HCHO 濃度の予測曲線(図 4.1 中の破線)よりも早く一定

濃度に達した。なお、破線で示す室内 HCHO 濃度の予測曲線は、経過時間 5 h 以降も上昇し、概ね 24 h を経過したところでほぼ一定に達する。

$$C = C_s (1 - e^{-(N+N')t}) \quad \dots (4.1)$$

ここで、 C_s : 平衡濃度(mg m^{-3})、 N :自然換気回数(h^{-1})、 N' :相当換気回数(h^{-1})、 t :時間(h)。

表 4.1 高気密の住宅における実験中の室内の温度、および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	29.5	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
湿度 (%RH)	86	74	84	84	84	86	84

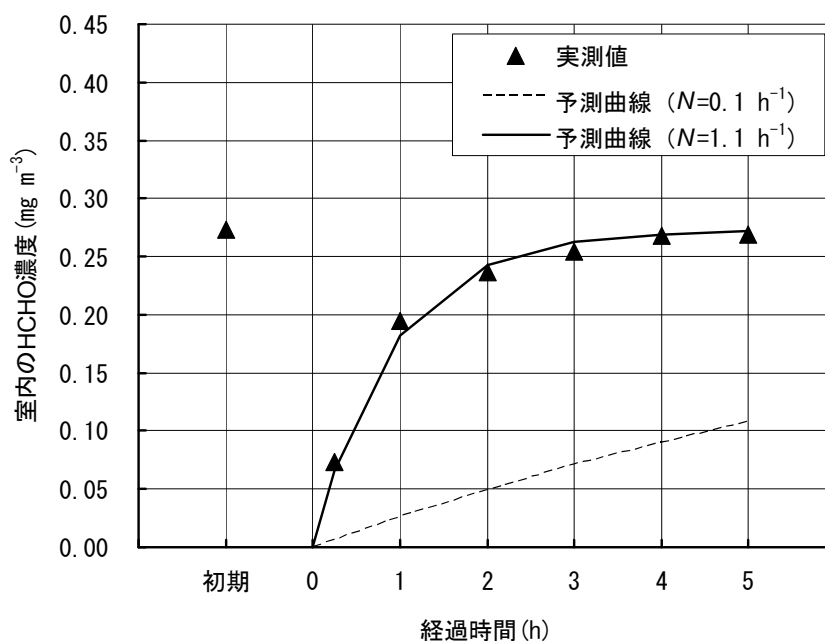


図 4.1 高気密の住宅室内の HCHO 濃度の経時変化 (実測値と(4.1)式に基づく予測曲線)

4.2.5 考察

室内 HCHO 濃度の実測値と(4.1)式に基づく予測曲線が乖離している要因を検討するため、まず、室内 HCHO 濃度の実測値に合うように、(4.1)式中の自然換気回数 N に数値を代入した。その結果、図 4.1 中の実線に示すように時定数 1.1 h^{-1} のときにほぼ一致した。測定時の外部環境は晴天、無風であり、漏気量が換気回数にして 0.1 から 1.1 h^{-1} に大幅に変化する

ることは考えにくい。そのため、従来の濃度予測モデルでは、室内 HCHO 濃度の実測値と乖離する要因を説明できない。

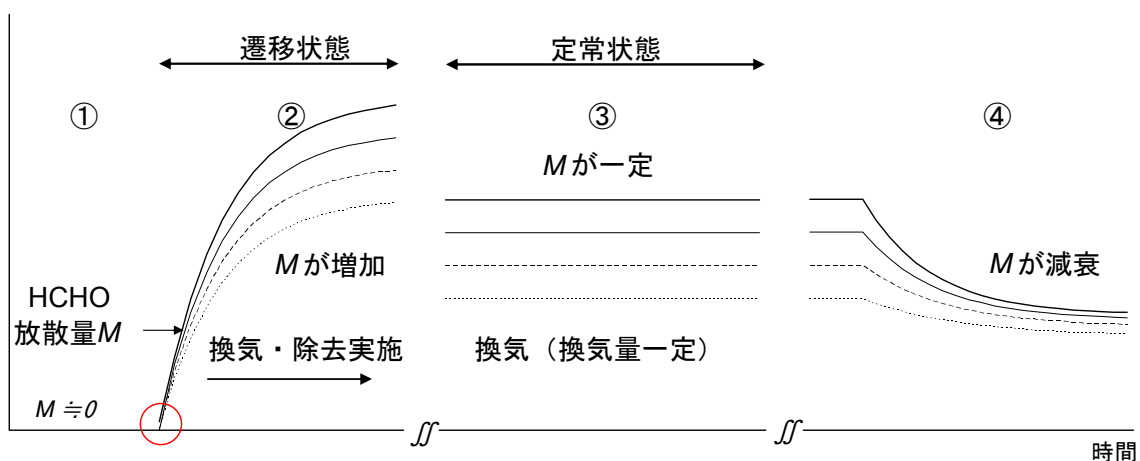
この室内 HCHO 濃度の実測値が、従来の濃度予測モデルと乖離する要因を説明する仮説として2つ挙げられる。1つは、壁装材料などに対する HCHO の吸着現象であり、吸着速度の時定数が換気回数に加味されたとする説である。もう1つは、建材からの HCHO 放散量が環境因子以外の影響で変化すると考える説である。

HCHO が壁紙に対して吸脱着する現象は知られている¹⁵³⁾。しかし、実環境において使用されている各建材の吸着速度を1つ1つとらえることは困難である。また、Sekine and Nishimura は、新築集合住宅において HCHO 分解除去材の設置効果に関する実験において建材からの HCHO 放散量が室内濃度に依存する可能性を指摘している¹³⁾。そこで、本研究では後者の仮説に基づいて検証することにした。すなわち、住宅全体を1つの系ととらえ、各建材からの HCHO 放散量と吸脱着量の収支として得られる住宅全体の見かけ上の HCHO 放散量が室内空气中 HCHO 濃度との関連で変動すると仮定し、次に示すモデルを提案する。

4.3 高気密の住宅の室内空气中ホルムアルデヒド濃度予測式（遷移状態モデル）の開発

4.3.1 概念

高気密の住宅における室内 HCHO 濃度の挙動を説明するため、建材からの HCHO 放散量 M が図 4.2 のような経時変化を示すと仮定した。実際に人が居住している高気密の住宅では開口部、給気口や排気口からの漏気、ダクト接合部からの漏気、人の生活活動などにより完全密閉とならず、先の実験対象住宅においても自然換気回数 0.1 h^{-1} 程度の漏気があるが、強制的な換気や空気清浄装置の運転を行わない状態では、実質的に密閉状態とみなされ、HCHO 放散量は見かけ上ゼロに近い値になると想定した（図 4.2 ①）。ここで、空



高気密の住宅 ≡ 密閉状態

図 4.2 住宅室内における HCHO 発生量の変化（模式図）

気清浄装置の運転や強制的な換気を行うことによって室内 HCHO 濃度が減衰すると建材表面と室内空気との間に濃度勾配が発生し、HCHO 放散量が一時的に増加する(図 4.2 ②)。そして、一定の有効換気量があれば、HCHO 放散量は定常状態となり、室内 HCHO 濃度は、HCHO 放散量と換気量にバランスすると考えられる(図 4.2 ③)。その後、長期にわたって HCHO 放散が続くと建材中の HCHO 量が減少するので、HCHO 放散量もやがて減衰していくと考えられる(図 4.2 ④)。

なお、実際に人が居住している高气密の住宅では、機械的な強制換気を行わないとしても、窓の開閉等の生活行為等により室内の気密状態が変化することで室内の HCHO 濃度に変化が生じ、①、②、③の状態を繰り返し辿りながら、最終的に④の状態になることが考えられる。ただし、④の状態に至るまでに時間を要すると考えられる。

密閉状態の室内 HCHO 濃度は、建材中の HCHO 含有量と、建材と室内空気間の分配係数によって決まる。例えば、図 4.1 において窓開け後密閉したときに到達した HCHO 濃度は密閉平衡濃度であり、建物に流入する空気量ではなく、建材中の HCHO 含有量とバランスする。したがって、平衡に達するまでの時定数は自然換気回数 N ではなく、HCHO 固有の揮発速度定数 β にしたがう。遷移状態では、濃度勾配が推進力となって HCHO 放散量が増加するが、このときの放散速度の時定数は、揮発速度定数に等しくなると考えられる。

4.3.2 概念のモデル化

この考え方を数式に表すことにする。室内空気中の HCHO 濃度 $C(\text{mg m}^{-3})$ は、物質収支モデルで表すことができる。

$$\frac{dC}{dt}V = M - CNV \quad \dots (4.2)$$

ここで、 M : 建材からの HCHO 放散量 (mg h^{-1})、 V : 室内容積(m^3)、 N : 自然換気回数(h^{-1})、 t : 時間(h)である。

建材からの HCHO 放散量 $M(\text{mg h}^{-1})$ は、建材表面の HCHO 濃度 $C_b(\text{mg m}^{-3})$ 、室内 HCHO 濃度 $C(\text{mg m}^{-3})$ 、および物質移動係数 $h(\text{m}^3 \text{h}^{-1})$ により、(4.3)式のように表される¹⁵⁴⁾。

$$M = h(C_b - C) \quad \dots (4.3)$$

一般に物質移動係数は(長さ/時間)の次元で記述され、これと建材面積、および $(C_b - C)$ の積から HCHO 放散量が求められる。個別の建材については、建材片を小さなチャンバーにセットして HCHO 放散量を測定する実験により、物質移動係数を求めている例がみられる。しかし、実際の住戸では HCHO の放散源となる建材の面積を特定しにくいいため、従来

の定義は適用しにくい。

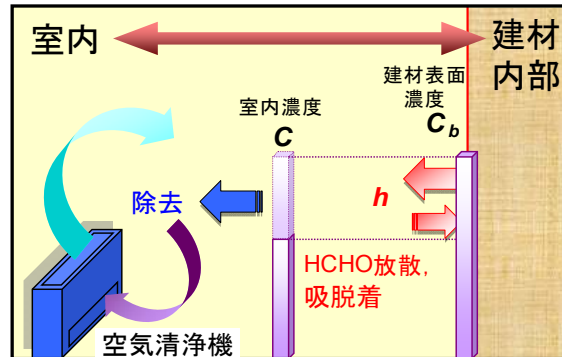


図 4.3 HCHO 放散に関する模式図

そこで、住戸全体を1つのボックスとみなし、住戸の容積 $V(\text{m}^3)$ と HCHO の揮発速度定数 $\beta(\text{h}^{-1})$ の積 βV を物質移動係数 h とすることを新たに考えた (図 4.3)。ここで、 β は HCHO が密閉平衡に到達するまでの時定数を表す。この(4.3)式を(4.2)式に代入して $t=0$ のとき、 $C=C_e$ の初期条件で解くと、

$$C = C_e e^{-(N+\beta)t} + \frac{C_e \beta}{N + \beta} (1 - e^{-(N+\beta)t}) \quad \dots (4.4)$$

が得られる。このときの密閉平衡 HCHO 濃度 C_e は、建材表面 HCHO 濃度 C_b と等しくなる。また、 $t=0$ のとき、 $C=0$ として解くと、

$$C = \frac{C_e \beta}{N + \beta} (1 - e^{-(N+\beta)t}) \quad \dots (4.5)$$

となる。

さらに、室内の HCHO に対して空気清浄装置による除去効果と機械換気による濃度低減効果が期待される場合、これらの効果を合わせて評価するために、その効果を相当換気回数 N' で表すとすると、(4.4)、(4.5)式はそれぞれ、

$$C = C_e e^{-(N+N'+\beta)t} + \frac{C_e \beta}{N + N' + \beta} (1 - e^{-(N+N'+\beta)t}) \quad \dots (4.4')$$

$$C = \frac{C_e \beta}{N + N' + \beta} (1 - e^{-(N+N'+\beta)t}) \quad \dots (4.5')$$

となる。(4.5')式において、 $t=\infty$ とすると、

$$C = \frac{C_e \beta}{N + N' + \beta} \quad \dots (4.6)$$

が得られる。

一方、図 4.1 に示した HCHO 濃度の経時変化を(4.5)式で表現した場合、指数のべき数がほぼ 1.1 になることは既に述べた。ところで自然換気回数 N は 0.1 h^{-1} であったので、べき数の項に含まれる揮発速度定数 β は、 $\beta=1.1-0.1=1 \text{ h}^{-1}$ が導かれる。これを(4.4')、(4.5')式に代入すると、

$$C = C_e e^{-(N+N'+I)t} + \frac{C_e}{N + N' + I} (1 - e^{-(N+N'+I)t}) \quad \dots (4.7)$$

$$C = \frac{C_e}{N + N' + I} (1 - e^{-(N+N'+I)t}) \quad \dots (4.8)$$

となる。なお、実際の住宅で開口部を全開放して室内 HCHO 濃度を測定する場合、室内濃度が不均一になることがあり、測定器を設置する位置によっては外気濃度と等しくならないことがある。モデル式を用いて実測値を説明する場合、このようなバックグラウンド濃度の取り扱いを考慮しなければならない。今回実験に用いた住戸では、開口部全開放時に 0.02 mg m^{-3} のバックグラウンド濃度が観測された。そこで、この測定位置による影響を補正するため、バックグラウンド濃度 C_{bg} を(4.7)、(4.8)式に加えると、

$$C = C_e e^{-(N+N'+I)t} + \frac{C_e}{N + N' + I} (1 - e^{-(N+N'+I)t}) + C_{bg} \quad \dots (4.9)$$

$$C = \frac{C_e}{N + N' + I} (1 - e^{-(N+N'+I)t}) + C_{bg} \quad \dots (4.10)$$

となり、これらの式において $t=\infty$ とすると、

$$C = \frac{C_e}{N + N' + I} + C_{bg} \quad \dots (4.11)$$

が導かれ、この式によって得られる値が、空気清浄装置の運転や機械換気を行ったときの室内の到達 HCHO 濃度となる。

4.4 遷移状態モデルの妥当性の検証

4.4.1 実験目的

室内空气中 HCHO 濃度予測式（遷移状態モデル）の妥当性を検証するため、高気密の新築集合住宅において試作した空気清浄装置を運転した場合の室内 HCHO 到達濃度を 4.3 節で示した(4.10)式を用いて予測し、実測値との比較を行うことにした。

4.4.2 実験概要

実験対象住宅は、①東京都区内の新築集合住宅、第 3 章において述べた②神奈川県内の新築集合住宅の別の住戸、③埼玉県内の新築集合住宅である。実験対象住宅①の平面図、概要をそれぞれ図 4.4、表 4.2 に示す。実験対象住宅③の平面図、概要をそれぞれ図 4.5、表 4.3 に示す。実験対象住宅①の換気回数は、屋内換気量測定方法による測定の結果、空気清浄装置を設置しなかった実験時は、 0.1 h^{-1} 、空気清浄装置を設置した実験時は 0.2 h^{-1} であった。実験対象住宅②の換気回数は、測定の結果 0.1 h^{-1} であった。実験対象住宅③の換気回数は、測定の結果 0.1 h^{-1} であった。室内 HCHO 濃度の測定点は、居間の中央 1 点とし、高さは呼吸域となるよう床上 110 cm とした。また、前日より窓等の開口部は閉鎖した。HCHO 濃度測定には、SILSET を使用した。

4.4.3 実験方法

まず、室内を閉め切った状態で初期濃度を測定し、次に、窓、玄関のドアなどの開口部を全開放して 15 分間換気を施した後、再び開口部を閉め切り後、1 時間後、以降 1 時間おきに HCHO 濃度測定を行った。実験は、実験対象住宅①、③ではまず、空気清浄装置を設置せずに行った。次に別の住戸で空気清浄装置を運転する実験を行った。実験対象住宅①では、空気清浄装置試験機Ⅱ型を 1 台、および 2 台運転の場合について行った。実験対象住宅②では空気清浄装置試験機Ⅰ型を 1 台の場合、実験対象住宅③では、空気清浄装置試験機Ⅱ型を 2 台運転の場合について行った。なお、空気清浄装置は、開口部閉め切り直後、運転を開始した。

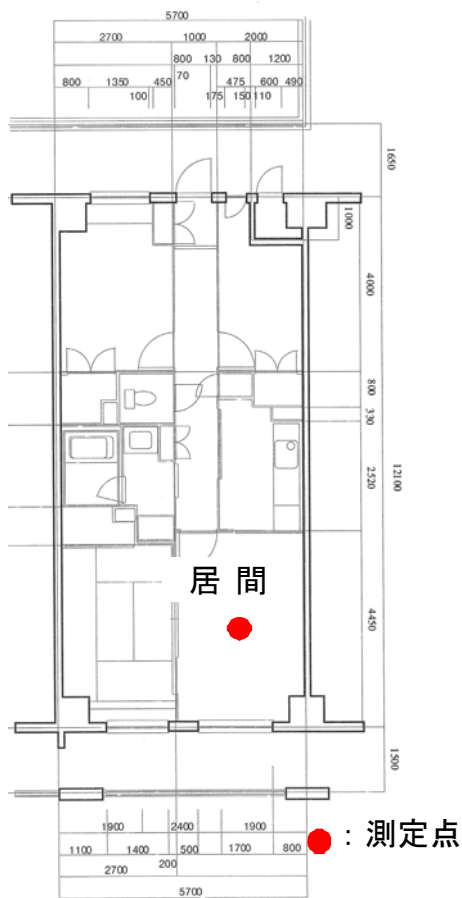


図 4.4 実験対象住宅①の平面図

表 4.2 実験対象住宅①の仕様

所在地	東京都	
用途	共同住宅	
構造	鉄筋コンクリート造 (11階建)	
測定		
階数	7, 8, 9階	
床面積	71 m ²	
容積	173 m ³	
測定室	居間	
居間の容積	38 m ³	
内装	床	フローリング
	壁	ビニルクロス
	天井	ビニルクロス

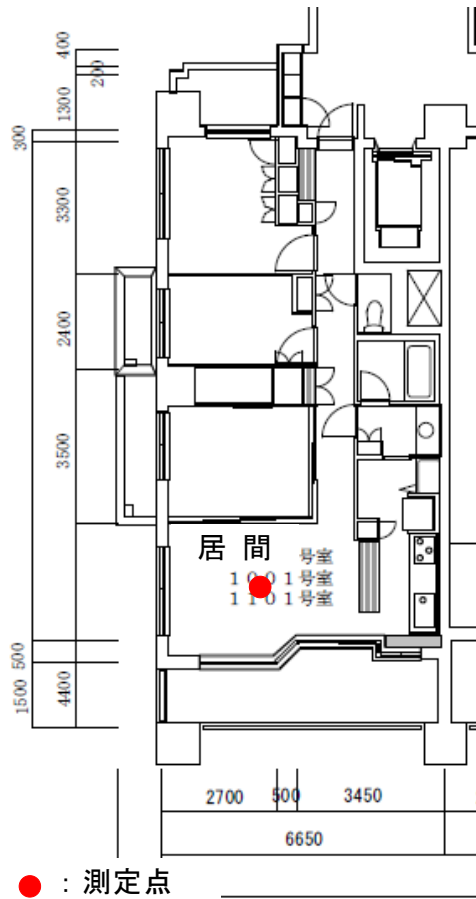


図 4.5 実験対象住宅③の平面図

表 4.3 実験対象住宅③の仕様

所在地	埼玉県	
用途	共同住宅	
構造	鉄筋コンクリート造 (14階建)	
測定		
階数	9, 10階	
床面積	77.5 m ²	
容積	193 m ³	
測定室	居間	
居間の容積	33 m ³	
内装	床	フローリング
	壁	ビニルクロス
	天井	ビニルクロス

4.4.4 実験結果

4.4.4.1 実験対象住宅①の結果

(1) 空気清浄装置を設置しない場合

表 4.4 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中、室内の温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.6 に、室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は 0.26 mg m^{-3} であった。窓換気中室内の HCHO 濃度は 0.02 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇し、閉鎖後 5 時間で初期濃度と同じ 0.26 mg m^{-3} となった。

次に、(4.10)式に、 $C_e=0.26 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.1 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.02 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.6 に、同算出結果を実線（以下、HCHO 濃度予測曲線と略記する）で示す。HCHO 濃度予測曲線は、開口部閉鎖後の室

表 4.4 実験対象住宅①（空気清浄装置設置なし）における実験中の室内の温度、および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	22.5	20.7	22.5	22.5	22.5	22.0	22.0
湿度 (%RH)	63	55	51	57	57	61	62

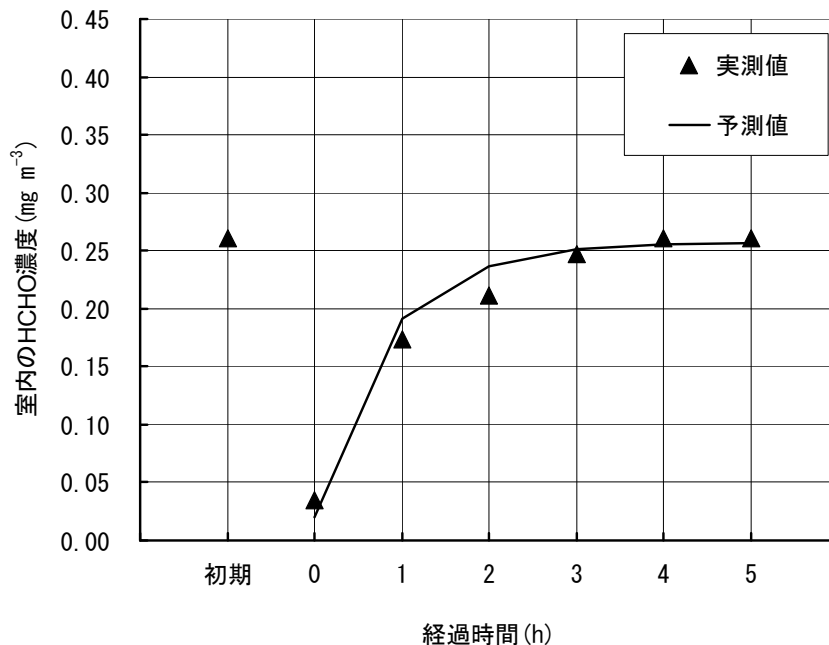


図 4.6 実験対象住宅①における空気清浄装置を運転しない場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

内 HCHO 濃度の経時変化を捉えており、HCHO 濃度測定結果とよく一致していた。

(2) 空気清浄装置を 1 台運転した場合

表 4.5 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中、室内の温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.7 に、空気清浄装置試験機Ⅱ型 1 台を設置した場合の室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は、 0.18 mg m^{-3} であった。窓換気中の室内 HCHO 濃度は 0.02 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇したが、閉鎖後 5 時間後の室内 HCHO 濃度は初期濃度よりも低い 0.16 mg m^{-3} となった。空気清浄装置運転による室内 HCHO 濃度低減効果が出ていると考えられる。なお、図中の経過時間 0 h において予測値に対し実測値が大きな値を示しているが、予測値では、窓換気中の室内 HCHO 濃度としているのに対し、実

表 4.5 実験対象住宅①（空気清浄装置 1 台運転時）における実験中の室内の温度および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	22.5	20.5	23.0	23.5	23.0	23.0	22.5
湿度 (%RH)	65	55	55	59	60	61	65

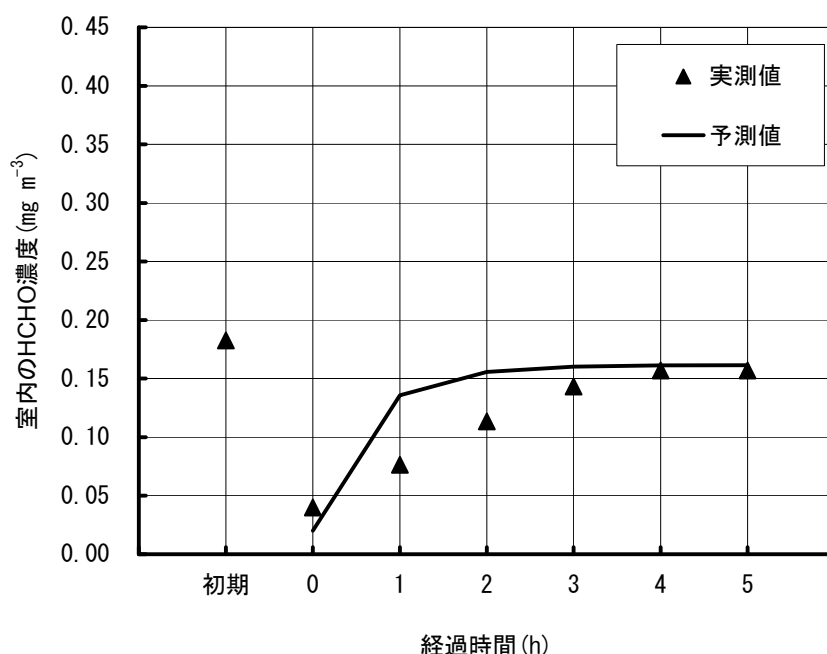


図 4.7 実験対象住宅①における空気清浄装置試験機Ⅱ型 1 台運転した場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

測値は、HCHO 濃度測定のために 15 分程度室内空気を採取している間に生じた室内への HCHO 放散による影響と考えられる。

次に、(4.10)式に、 $C_e=0.18 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.2 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0.34 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.02 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.7 に、HCHO 濃度予測曲線を実線で示す。空気清浄装置運転開始当初は、HCHO 濃度の測定値と予測値に乖離が見られるが、時間経過とともに予測値に対し測定値が近づき、5 時間後の両者の HCHO 濃度は、 0.16 mg m^{-3} で同値になった。この原因として、空気清浄装置に組み込んでいる MnO_2 担持フィルターの HCHO 除去率の変化が考えられる。 MnO_2 担持フィルターへの流通当初は、HCHO がフィルター表面に吸着するため、みかけの HCHO 除去率は高いが、流通を継続すると、フィルター表面に吸着できる HCHO 量が少なくなる。一方、吸着した HCHO は MnO_2 が、酸化分解を行うため、また、HCHO への吸着が可能になる。この吸着速度と吸着後の MnO_2 による酸化分解の反応速度のバランスにより、流通量が一定であれば HCHO 除去率は時間とともに安定すると考えられる。 MnO_2 担持フィルターの HCHO 除去性能を表す相当換気回数は、フィルターの HCHO 除去率の時間的な変化を平均化したものであると考えられる。実際の住戸で空気清浄装置の運転を開始した初期には、平均化された HCHO 除去性能に比べて大きな除去性能であるため、測定される室内 HCHO 濃度は予測濃度よりも低い値になる。そして、空気清浄装置を長時間運転すると、HCHO 除去性能が安定するため、測定される室内 HCHO 濃度と室内 HCHO 予測濃度が近い値になると考えられる。

(3) 空気清浄装置を 2 台運転した場合

表 4.6 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中の室内の温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.8 に、空気清浄装置試験機 II 型 2 台を設置した場合の室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は、 0.18 mg m^{-3} であった。窓換気中の室内 HCHO 濃度は 0.02 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇したが、閉鎖後 5 時間後の室内 HCHO 濃度は初期濃度を下回る 0.12 mg m^{-3} となった。空気清浄装置運転による室内 HCHO 濃度低減効果が出ていると考えられる。

次に、(4.10)式に、 $C_e=0.18 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.2 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0.69 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.02 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.8 に、HCHO 濃度予測曲線を実線で示す。空気清浄装置 1 台の場合と同様に、空気清浄装置運転開始当初は、HCHO 濃

表 4.6 実験対象住宅①（空気清浄装置 2 台運転）における実験中の室内の温度、および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	22.3	20.6	22.0	22.5	22.5	22.5	20.0
湿度 (%RH)	70	55	47	64	64	57	64

度の測定値と予測値に乖離が見られたが、時間経過とともに予測値に対して測定値が近づき、5 時間後の両者の HCHO 濃度は、 0.12 mg m^{-3} で同値になった。

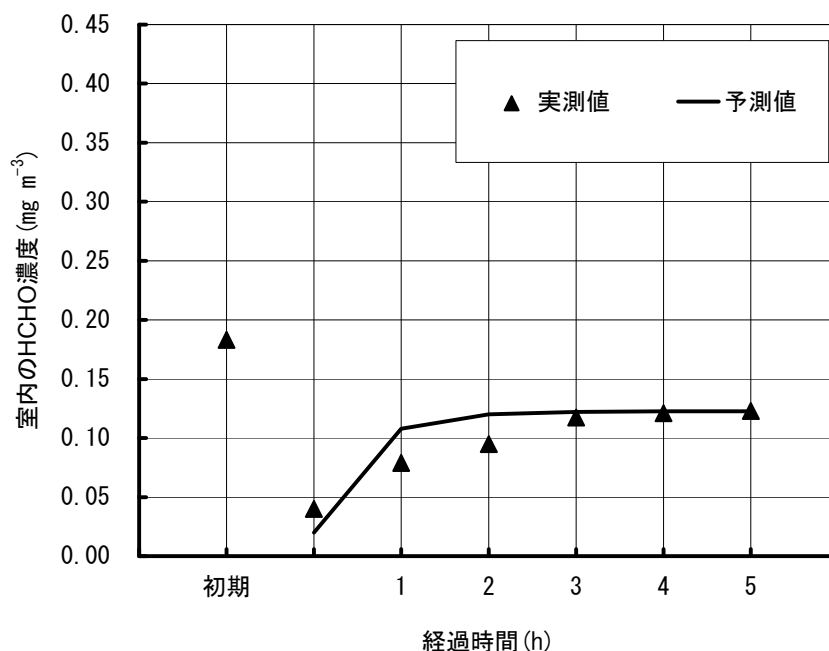


図 4.8 実験対象住宅①における空気清浄装置試験機Ⅱ型 2 台運転した場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

4.4.4.2 実験対象住宅②の結果（空気清浄装置を 1 台運転）

表 4.7 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中の室内の温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.9 に、空気清浄装置試験機Ⅰ型 1 台を設置した場合の室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は、 0.27 mg m^{-3} であった。窓換気中の室内 HCHO 濃度は 0.02 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇した。閉鎖 4 時間後に HCHO 濃度が急に高くなっているが、住戸外の補修工事による影響が考えられる。閉鎖 5 時間後には、4 時間後より HCHO 濃度は少し下がった。このときの HCHO 濃度は初期濃度を下回る 0.2 mg m^{-3} となり、空気清浄装置運転による室内 HCHO 濃度低減効果が出ていると考えられる。

表 4.7 実験対象住宅②（空気清浄装置 1 台運転）における実験中の室内の温度、および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	30.0	28.0	30.0	30.5	30.0	31.0	30.0
湿度 (%RH)	76	74	74	75	68	77	83

次に、(4.10)式に、 $C_e=0.27 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.1 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0.3 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.02 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.9 に、HCHO 濃度予測曲線を実線で示す。空気清浄装置運転開始当初は、HCHO 濃度の測定値と予測値に乖離が見られ、時間経過とともに予測値に対し測定値が近づいた。閉鎖後 4、5 時間後の実測値と予測値に少し乖離が見られるが前述のとおり住戸外での補修工事の影響が考えられる。

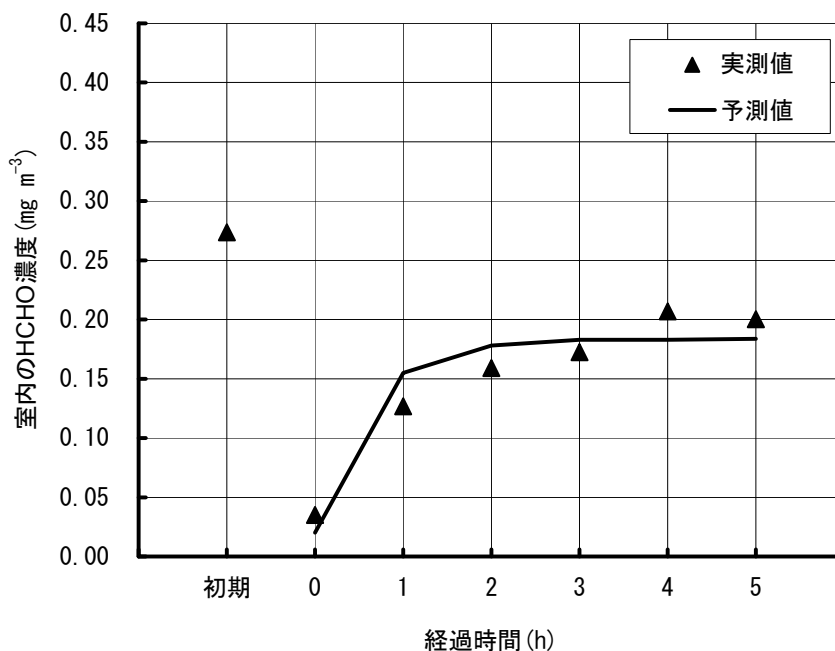


図 4.9 実験対象住宅②における空気清浄装置試験機 I 型 1 台運転した場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

4.4.4.3 実験対象住宅③の結果

(1) 空気清浄装置を設置しない場合

表 4.8 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中、温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.10 に、室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は 0.25 mg m^{-3} であった。窓換気中室内の HCHO 濃度は 0.02 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇し、

表 4.8 実験対象住宅③（空気清浄装置設置なし）における実験中の室内の温度、および湿度

			閉鎖後の経過時間 (h)				
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	25.2	25.4	26.1	26.0	26.5	26.5	26.5
湿度 (%RH)	64	61	61	63	63	59	64

閉鎖後 5 時間で 0.23 mg m^{-3} となった。

次に(4.10)式に、 $C_e=0.23 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.1 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.02 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.10 に、HCHO 濃度予測曲線を実線で示す。HCHO 濃度予測曲線は、開口部閉鎖後の室内 HCHO 濃度の経時変化を捉えており、HCHO 濃度測定結果とよく一致した。

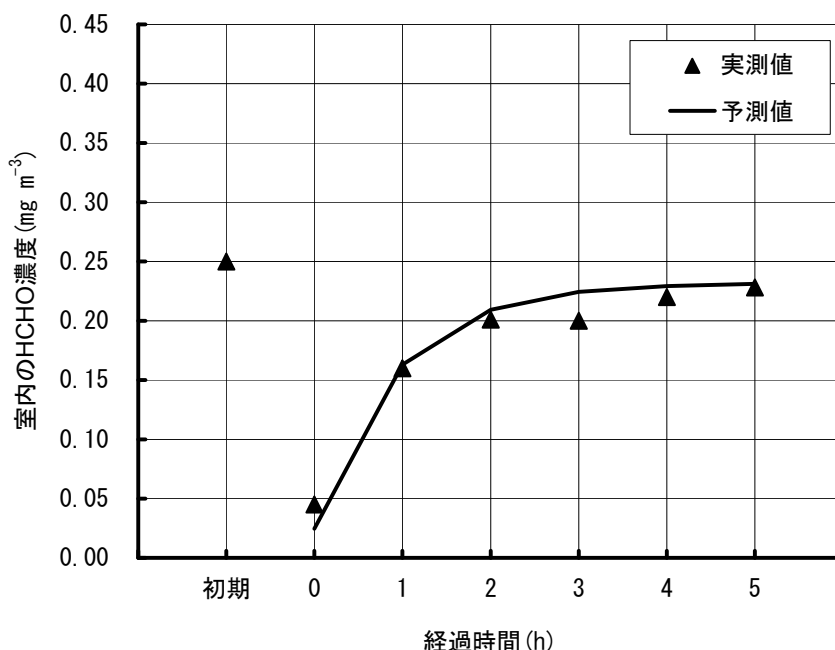


図 4.10 実験対象住宅③における空気清浄装置を運転しない場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

(2) 空気清浄装置を 2 台運転した場合

表 4.9 に、実験中の室内の温度、湿度の測定結果を示す。実験中の室内の温度、および湿度に大きな変動はみられなかった。

図 4.11 に、空気清浄装置試験機 II 型 2 台を設置した場合の室内 HCHO 濃度の測定結果を▲で示す。初期濃度は、 0.13 mg m^{-3} であった。窓換気中、室内の HCHO 濃度は 0.01 mg m^{-3} であった。開口部閉鎖後、室内 HCHO 濃度は上昇したが、閉鎖後 5 時間後の室内 HCHO 濃

表 4.9 実験対象住宅③（空気清浄装置 2 台運転）における実験中の室内の温度および湿度

	閉鎖後の経過時間 (h)						
	換気前	換気中	1	2	3	4	5
温度 (°C)	26.0	24.9	25.9	26.1	26.5	26.6	26.6
湿度 (%RH)	64	60	61	64	59	59	67

度は初期濃度を下回る 0.08 mg m^{-3} となった。したがって、空気清浄装置運転による室内 HCHO 濃度低減効果が出ていると考えられる。

次に、(4.10)式に、 $C_e=0.13 \text{ mg m}^{-3}$ 、 $N=0.1 \text{ h}^{-1}$ 、 $N'=0.63 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_{bg}=0.01 \text{ mg m}^{-3}$ を入力し、経過時間 1 時間ごとの室内 HCHO 予測濃度を算出した。図 4.11 に、HCHO 濃度予測曲線を実線で示す。経過 1 時間ごとの予測濃度は、実測値に近い値を示し、5 時間後の HCHO 濃度は、 0.09 mg m^{-3} で、実測値とほぼ同じ値になった。

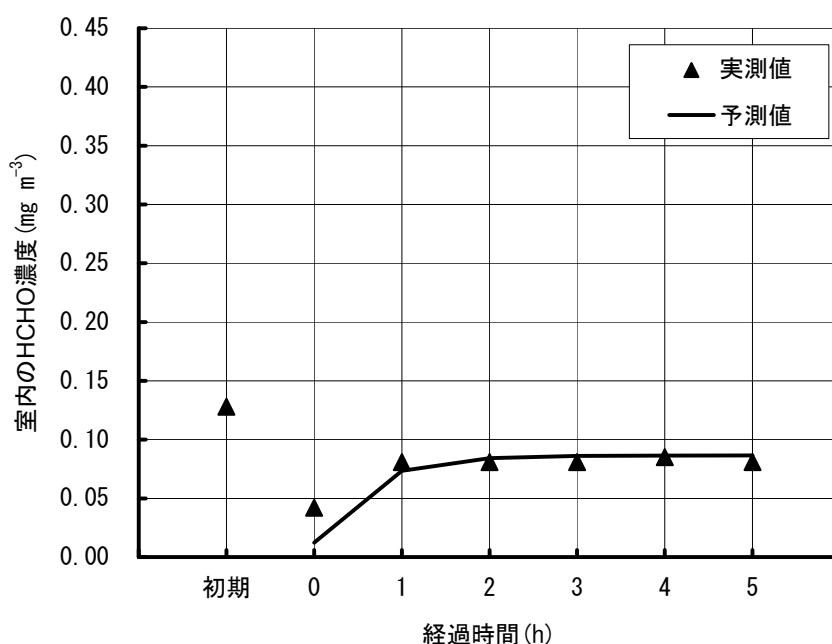


図 4.11 実験対象住宅③における空気清浄装置試験機Ⅱ型 2 台運転した場合の室内 HCHO 濃度の測定値と HCHO 濃度予測式に基づく HCHO 濃度予測曲線

4.5 考察

上述のように、室内濃度予測モデルの妥当性は確認できた。提案した室内濃度予測モデルでは、住宅空間を 1 つの発生源と捉え、この住宅における揮発速度定数 β を実測の結果から 1 h^{-1} としたが、この揮発速度定数の値について考察する。

建材片からの HCHO 放散速度については、デシケータ法や小型チャンバー法を用いて測定されている。Hoetjer らは、パーティクルボードからの HCHO 放散速度の測定法を研究する中で、デシケータ内の物質移動則に基づき、HCHO 放散速度は換気量 $Q=0$ における平衡気中濃度 C_e (mg m^{-3})、建材に固有の物質移動係数 k (m h^{-1})、試料負荷率 L ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)、および換気回数 N (h^{-1}) によって決定されるとし、(4.12)式を提案した。(4.12)式は提案者らの頭文字をとって、HBF (Hoetjer-Berge-Fujii)式と呼ばれ¹⁵⁵⁾⁻¹⁵⁷⁾、近年小型チャンバーを用いた建材片からの HCHO 放散速度の測定に利用されている。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{kC_e} \times \frac{N}{L} \quad \dots (4.12)$$

この式から、式の右辺の換気回数 N が小さくなるにしたがって、空間内の HCHO 濃度が高くなることが読み取れることから、建材内部からの HCHO 放散性状を説明できる因子が内在している可能性があり、本研究で提案した予測モデルにおいて新たに提案した揮発速度定数を説明できる可能性があると考えた。

そこで、遷移状態モデルにおける(4.6)式で $N'=0$ として両辺の逆数をとると、

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{N}{C_e \beta} \quad \dots(4.13)$$

(4.13)式となり、(4.12)式と比較すると、本研究で提案した揮発速度定数 β は、HBF 式における kL 、すなわち内装に用いられた個々の建築材料の物質移動係数の総和と等価であることがわかる。したがって、本研究で新たに提案した遷移状態モデルは、個々の建材の放散性状から導出された HBF 式と矛盾せず、高気密の住宅における室内で生じる建材からの HCHO 放散挙動を表すモデルであることが示された。

4.6 まとめ

本章では、第3章における実際の住宅における空気清浄装置による室内 HCHO 濃度低減に関する実験の結果、高気密の住宅の場合、従来の HCHO 放散量を一定とするモデルでは、空気清浄装置設置による HCHO 濃度低減予測が困難であることが示唆されたことを受け、まず、高気密の住宅における HCHO 挙動について明らかにした。

その上で、建材からの 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、空気清浄装置を運転した場合の室内空気中の HCHO 濃度低減効果に関する新たな濃度予測式（遷移状態モデル）を導いた。

そして、高気密の新築集合住宅において空気清浄装置を設置して室内 HCHO 濃度測定を行い、この遷移状態モデルの妥当性を検証した。

Sekine and Nishimura は、高気密住宅において HCHO 分解除去ボードの性能検証試験を長期的に行い、本研究と同様に設置後 2 週間までは遷移状態により有意な低減効果が得られなかったが、1 ヶ月後以後は、室内 HCHO 濃度を目標レベルにまで低減出来たと報告している¹³⁾。高気密住宅において生じる遷移状態は過渡的なものであり、空気清浄装置の運転により建材からの HCHO 放散量が減少し、最終的には目標レベルに到達できる。ただし、運転初期において従来の予測式を用いた場合は、HCHO 除去性能を過大評価することになるため、遷移状態モデルを用いることによって、適切な HCHO 除去性能を設定し、居住者の HCHO 曝露リスクの低減に寄与することが重要である。

第5章

ホルマリン燻蒸後の 残留ホルムアルデヒドの分解除去

*本章の研究内容より以下の文献を執筆した。本章の文章、および図表等は以下の文献の内容の一部もしくは全部に準ずる。

- ・小座野貴弘，関根嘉香：二酸化マンガンを用いたホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドガスの酸化分解に関する研究，室内環境，16(2)，69-77(2013)

5.1 はじめに

ホルマリン燻蒸施設におけるホルマリン燻蒸後の室内 HCHO 濃度低減対策として、対象に合わせた仕様で新たに MnO_2 を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を試作し、実物大のチャンバーにおいて、目標値である 2 ppm 未満に HCHO 濃度を低減できることを確認した。

5.2 空気清浄装置試験機の試作

空気清浄装置は、実際の使用状況を考慮しながら、用意した実物大の実験室で実験が可能な仕様とした。基本構造は、第 3 章において、住宅用で用いた方式と同様、送風機で室内の HCHO 含有空気を吸い込み MnO_2 担持フィルターで除去する方式である。

ホルマリン燻蒸を行う施設では、対象となる室が比較的小規模の部屋に区切られていることが多く、その部屋の出入りの開口部も片開きドア 1 枚であるケースが多く見られる。さらに、その室内に製造用の装置や実験に使用する装置等が多く設置されているため、仮に空気清浄装置を設置する場合も、定置式では設置が難しく移動を要することになる。そこで空気清浄装置の筐体は、ドア幅を考慮したサイズが望ましいと考え $620 \text{ mm} \times 570 \text{ mm} \times 1,200 \text{ mm}$ とした。なお、高さ方向は、空気清浄装置内に設置するフィルターや送風機のサイズ、空気の流れを整流するスペースを勘案して決めたサイズである。図 5.1 に空気清浄装置の試作機を示す。

対象とする部屋は、清浄度が高いため、空気清浄装置自体からの発塵を極力避けなけれ

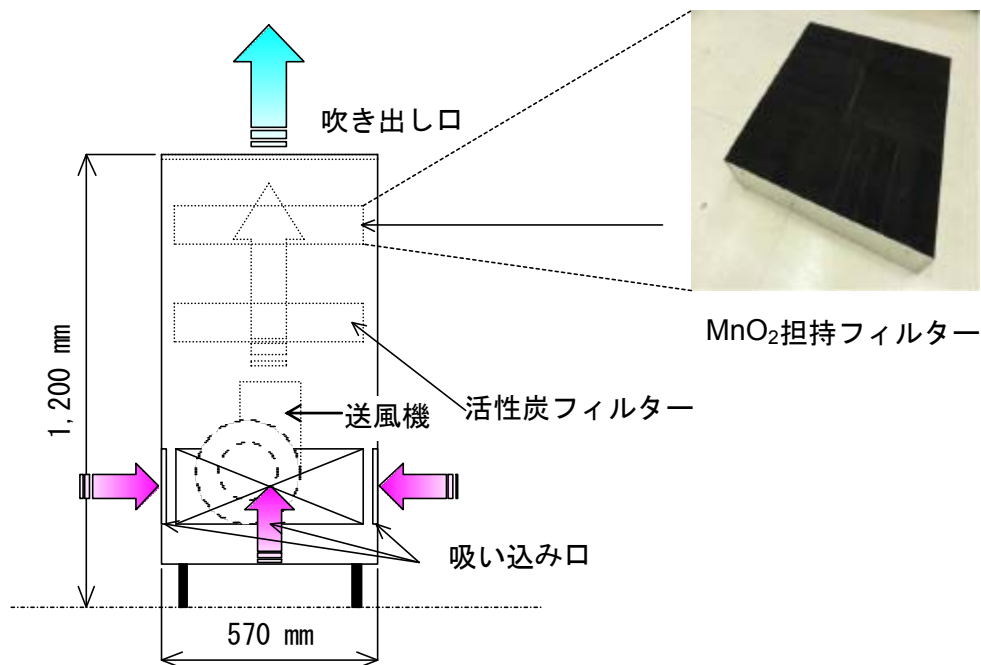


図 5.1 空気清浄装置の試験機

ばならない。そこで、機外への吹き出し口に、HEPA (High Efficiency Particulate Air Filter) フィルターと呼ばれる微小塵埃を取り除くフィルターを装着した。本フィルターは、市販品で一般にサイズが規格で決まっており、筐体サイズから、500 mm×500 mm×100 mm のものとした。この HEPA フィルターサイズに基づき、MnO₂ 担持フィルターも同サイズとして、第3章の実験で使用したフィルター仕様をもとに、住宅用とは別のフィルターメーカーに依頼して試作した。同フィルターは、セラミック基材に、活性化 MnO₂(Activated Manganese dioxide: AMD)を担持した(表 5.1)。送風機は、HEPA フィルターの所定の通過風速 0.5 ms⁻¹以内をもとに、300 m³ h⁻¹を確保できるものを選定した。

ホルマリン燻蒸が始まると、燻蒸を行っている室内は完全に閉鎖され中に設置する空気清浄装置の操作ができなくなる。そこで、燻蒸を行う部屋に設置後、自動的に空気清浄装置の運転が開始できるように、空気清浄装置にはタイマースイッチを組み込み、運転開始までの待機時間、運転継続時間を予め設定できるようにした。

表 5.1 使用した MnO₂ 担持フィルターの仕様

基 材	セラミックコルゲート：200 セル
添着物	MnO ₂ , バインダー, 粘土鉱物
	MnO ₂ : AMD (BET 200 m ² g ⁻¹)
	MnO ₂ 添着量 : 0.23 g cm ⁻³
フィルターサイズ	500 mm × 500 mm × 100 mm

5.3 ホルムアルデヒド除去性能実験

5.3.1 実験目的

実験室内にある実物大のチャンバー(以下、チャンバーと略記する)内に上述の空気清浄装置試験機を設置し、チャンバー内で HCHO を発生させ、チャンバー内の HCHO 濃度が大气排出基準レベル 2 ppm (25 °C換算 2.5 mg m⁻³)に低減できるか否かについて検証した。

5.3.2 実験概要

5.3.2.1 チャンバー

チャンバーのレイアウトを図 5.2 に示す。チャンバーは、W3,550 mm×L2,650 mm×H2,450 mm (気積 23 m³) の大きさであり、建築物内の温調された実験室のさらに中に設置されている。壁や床、天井の内表面は、HCHO の付着性を考慮してステンレス板で覆われている。チャンバーの気密性能は、屋内換気量測定方法に基づき測定した結果、換気回数換算で 0.0005 h⁻¹であった。壁面には、チャンバー内濃度測定用の孔を設け、複数本のテフロンチューブを差し込み、一方の口は、チャンバー内中央の所定の位置に固定し、もう一方のチャンバー外へ出したチューブの口は、後述のガスモニター等に接続した。

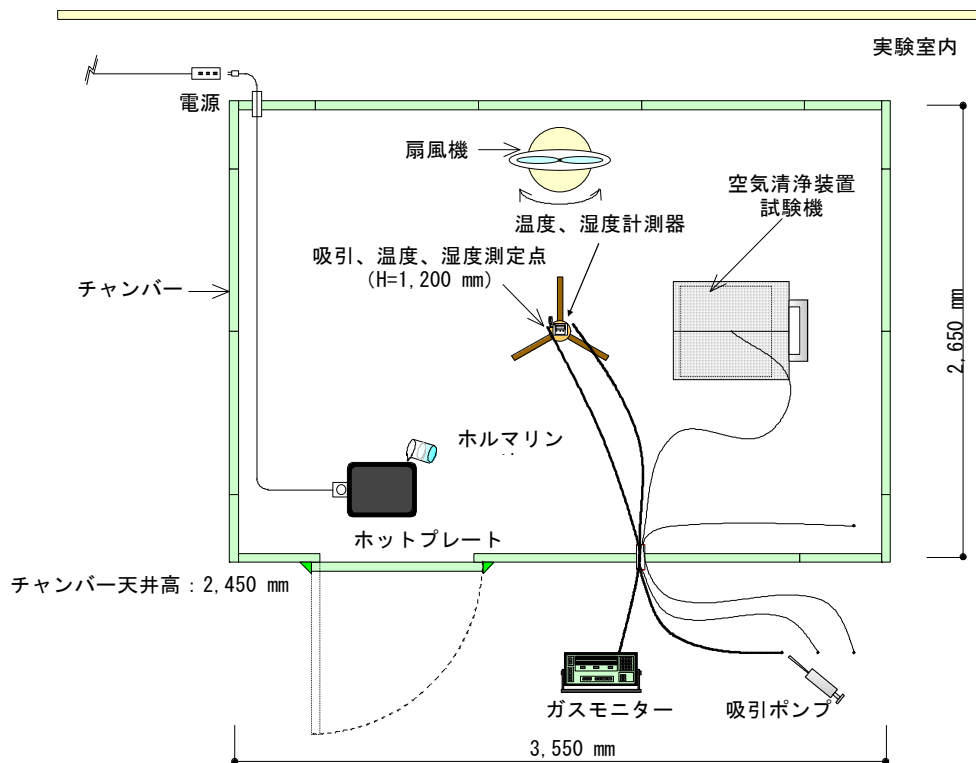


図 5.2 実験に使用したチャンバー

5.3.2.2 実験方法

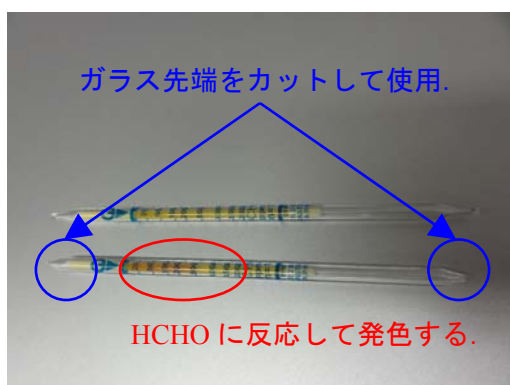
実験は、まず、温調器、調湿器でチャンバー内の温度を 25 °C、湿度 50%RH を目標に調整した。次に、空気清浄装置試験機、攪拌用の扇風機、温度、湿度計測器、HCHO 気化用のホットプレートを図 5.2 に示すようにチャンバー内の所定の位置に設置した。縁付きのホットプレートには、ホルマリリン（和光純薬社製 試薬特級 HCHO 含有 37%）を気化濃度に応じて 38.2~229.1 mL 量り取って加えた。チャンバーのドアを閉鎖する前に温調器、調湿器は停止し、閉鎖後、ホットプレートの電源を入れてホットプレートを 230 °C に熱し、ホルマリリンをすべて気化させた。気化開始から 2 時間模擬燻蒸を行い、その後空気清浄装置を運転させた（後述するケース②、④~⑧）。処理装置の運転開始時間は、模擬燻蒸時間を待機時間として空気清浄装置に組み込んだタイマーで設定した。

HCHO 濃度の測定は、気化開始 2 時間後（模擬燻蒸完了後）を開始時点（0 時間）とし、15 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間、6 時間、8 時間、24 時間後にそれぞれ行った。なお、気化開始後、チャンバー内の温度は 25 °C 前後から 2~3 °C、湿度は 50%RH 前後から 5~14%RH 上昇した。ホットプレート停止後、温度は元に戻ったが、空気清浄装置運転後は、装置内の送風機からの発熱もあり、24 時間後の温度は 27~28 °C になり、湿度はフィルターへの吸湿等から 50%RH 程度になった。

HCHO 濃度の測定には、検知管法¹⁵⁸⁾（ガステック社製 91M, 91L, 91LL）を用いた

(図 5.3)。また、HCHO が MnO_2 フィルターによって分解されていることを確認するために、合わせて CO_2 濃度の計測を行った。 CO_2 濃度の計測には、光音響法を原理としたガスモニター (B&K 社製 1302) を使用した (図 5.4)。なお、両測定後の排気は、前述のチューブを通して再びチャンバー内に還気した。温度、湿度の計測には、小型計測器 (ティアンドデイ社製 TR-77Ui 温度センサー：白金測温抵抗体、湿度センサー：静電容量式) を使用し、チャンバー内の中央に三脚を立てて床面から 1.2 m の位置に設置した (図 5.5)。検知管による HCHO 濃度測定値は、この温度を用いて温度補正を行った。

なお、あらかじめ HCHO を気化後、チャンバー内 5 点で HCHO 濃度を測定した結果、 $0.50 \times 10^3 \pm 25 \text{ ppm}$ ($0.6 \times 10^3 \pm 31 \text{ mg m}^{-3}$) (変動係数 10%) のばらつきがあったため、測定点を図 5.2 に示すチャンバー内中央の高さ 1.2 m の 1 点に固定し、空気清浄装置の運転条件、および気化濃度を要因に実験を行った。



上：未使用 下：使用済

検知管 (図左)



検知管を装着した捕集用ポンプ (図右)

図 5.3 HCHO 測定に用いた検知管と捕集用ポンプ



図 5.4 CO_2 濃度測定に使用したガスモニター

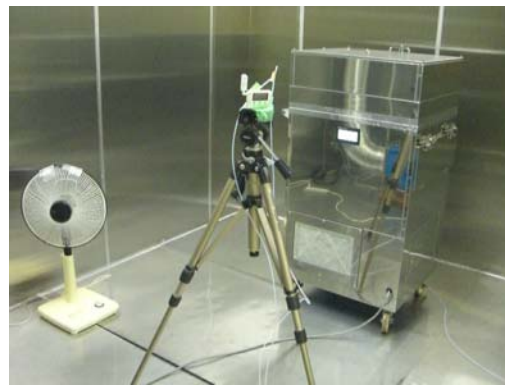


図 5.5 チャンバー内空気清浄装置、扇風機、チューブ、温度、湿度計測器設置状況

5.3.2.3 実験ケース

実験は、表 5.2 に示す 8 つのケースについて行った。ケース①は、チャンバー内に空気清浄装置は設置せず、気化濃度 3,000 ppm (3,681 mg m⁻³) で HCHO を発生させた時のブランク試験である。ケース②は、燻蒸後、活性炭フィルターを装着した空気清浄装置を運転した場合、ケース③は、燻蒸後、MnO₂ 担持フィルターを装着した空気清浄装置を運転せずに静置した場合である。ケース④～⑦は、燻蒸後、MnO₂ 担持フィルターを装着した空気清浄装置を運転した場合であり、チャンバー内の HCHO 濃度は、ホルマリン燻蒸時の濃度として設定される低位から高位の濃度である 500～3,000 ppm (613～3,681 mg m⁻³) の範囲で設定した。

活性炭フィルターは、活性炭微粉末を担持したハニカム構造のフィルター（ヤシガラ活性炭，添着量：0.1 g cm⁻³，セル数：13 セル/inch，圧力損失：約 20 Pa）であり、MnO₂ 担持フィルターと同じサイズ（W500 mm×L500 mm×t100 mm）とした。なお、空気清浄装置の HCHO 除去性能の再現性を調べるため、ケース④と同条件④'、およびケース⑦と同条件⑦' を併せて実施した。

表 5.2 実験ケース

実験 ケース	空気清浄装置設定		ホルマリン燻蒸濃度 (ppm) (25 °C換算) 括弧内 (mg m ⁻³)	備考
	装着フィルター	送風機運転有無		
①	—	—	3,000 (3,681)	ブランク実験
②	活性炭	運転	3,000 (3,681)	
③	MnO ₂	停止	1,500 (1,840)	
④	MnO ₂	運転	500 (613)	
④'	MnO ₂	運転	500 (613)	再現性実験
⑤	MnO ₂	運転	1,000 (1,227)	
⑥	MnO ₂	運転	1,500 (1,840)	
⑦	MnO ₂	運転	3,000 (3,681)	
⑦'	MnO ₂	運転	3,000 (3,681)	再現性実験

5.4 実験結果、および考察

5.4.1 ブランク実験、および活性炭フィルター装着空気清浄装置運転実験における室内ホルムアルデヒド濃度挙動（ケース①、②）

図 5.6 に、ケース①ブランク実験、ケース②活性炭フィルター装着空気清浄装置運転実験におけるチャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化を示す。ブランク実験における HCHO 濃度は、気化開始 2 時間後では 3.5×10³ ppm (4.3×10³ mg m⁻³)、測定開始 24 時間後では 2.9×10³ ppm (3.6×10³ mg m⁻³) となった。一方、CO₂ 濃度は、測定開始時から 24 時間後まで 1.0×10³ ppm (1.2×10³ mg m⁻³) であり変化は見られなかった。このことから、HCHO の場合、壁面への吸着等によりわずかに濃度減衰する傾向があると考えられる。

一方、活性炭フィルター装着空気清浄装置運転実験では、気化開始 2 時間後に空気清浄

装置を運転したところ、HCHO 濃度は、初期の 3.0×10^3 ppm (3.7×10^3 mg m⁻³) から運転開始 1 時間後には 0.92×10^3 ppm (1.13×10^3 mg m⁻³) に減少し、ブランク試験に比べて顕著な除去効果を示した。しかし、それ以降は 24 時間後までほとんど変化がなく、吸着平衡に達した。また、チャンバー内の CO₂ 濃度には変化が見られなかった。活性炭フィルターを用いた場合、活性炭は物理吸着のみで、吸着した HCHO が化学反応して CO₂ を生成することが理論的にないため、このことが実験的にも裏付けられた。したがって、活性炭フィルターを用いて排出基準レベルに HCHO 濃度を低減するためには、相当量のフィルター容積を要することが推測される。

5.4.2 二酸化マンガン担持フィルターを組み込んだ空気清浄装置運転有無による比較 (ケース③, ⑥)

図 5.7 に、ケース③、および⑥におけるチャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化を示す。ケース③は、MnO₂ 担持フィルターを装着した空気清浄装置を設置して運転しなかった場合であり、HCHO 濃度は、運転開始 24 時間後まで変化が見られなかった。CO₂ 濃度も同様であった。これに対して、ケース⑥のように空気清浄装置を運転した場合、HCHO 濃度は顕著に減少し、また CO₂ 濃度の増加が認められた。このことから MnO₂ フィルターにより室内 HCHO 濃度を低減させるためには、空気清浄装置を運転して強制的 HCHO を含む空気を循環させる必要があることがわかった。

5.4.3 初期ホルムアルデヒド濃度による比較 (ケース④～⑦)

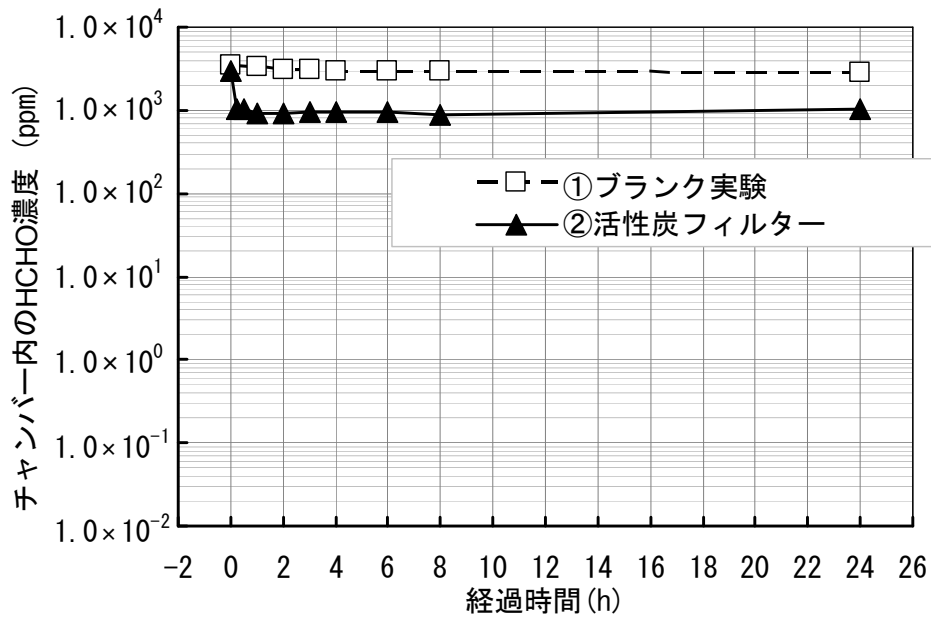
図 5.8、表 5.3 に、空気清浄装置を運転した実験ケース④、⑤、⑥、⑦におけるチャンバー内の HCHO 濃度、および CO₂ 濃度の経時変化を示す。

ケース④の場合、HCHO 濃度は、運転前 0.46×10^3 ppm (0.56×10^3 mg m⁻³) であったのが運転後 30 分で 7.3 ppm (9.0 mg m⁻³) となり、その後も時間経過とともに徐々に HCHO 濃度が減少し、24 時間稼働後は 0.11 ppm (0.13 mg m⁻³) となった。CO₂ 濃度は、運転前 0.72×10^3 ppm (0.98×10^3 mg m⁻³) から運転後徐々に増加し、24 時間後は 1.3×10^3 ppm (1.6×10^3 mg m⁻³) となった。ケース⑤～⑦の場合においても、同様に HCHO 濃度の顕著な減少とともに CO₂ 濃度の増加がみられ、8 時間後には、すべてのケースにおいて HCHO 濃度が 2 ppm 未満 (25℃換算、 2.5 mg m⁻³) となり、HCHO 排出基準レベルまで HCHO 濃度が低減した。

表 5.3 チャンバー内の HCHO、CO₂ 濃度 (ケース④～⑦)

実験ケース	ホルマリン燻蒸濃度 (ppm)	チャンバー内初期 HCHO 濃度 [HCHO] ₀ (ppm)	チャンバー内 24 h 経過後 HCHO 濃度 [HCHO] ₂₄ (ppm)	HCHO 減少量 (ppm)	チャンバー内初期 CO ₂ 濃度 [CO ₂] ₀ (ppm)	チャンバー内 24 h 経過後 CO ₂ 濃度 [CO ₂] ₂₄ (ppm)	CO ₂ 増加量 (ppm)
④	500	0.46×10^3	0.11	0.46×10^3	0.72×10^3	1.3×10^3	0.60×10^3
⑤	1,000	1.2×10^3	0.16	1.2×10^3	0.93×10^3	1.8×10^3	0.91×10^3
⑥	1,500	1.4×10^3	0.29	1.4×10^3	0.74×10^3	2.4×10^3	1.6×10^3
⑦	3,000	2.5×10^3	0.28	2.5×10^3	1.0×10^3	3.6×10^3	2.6×10^3

(1) HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

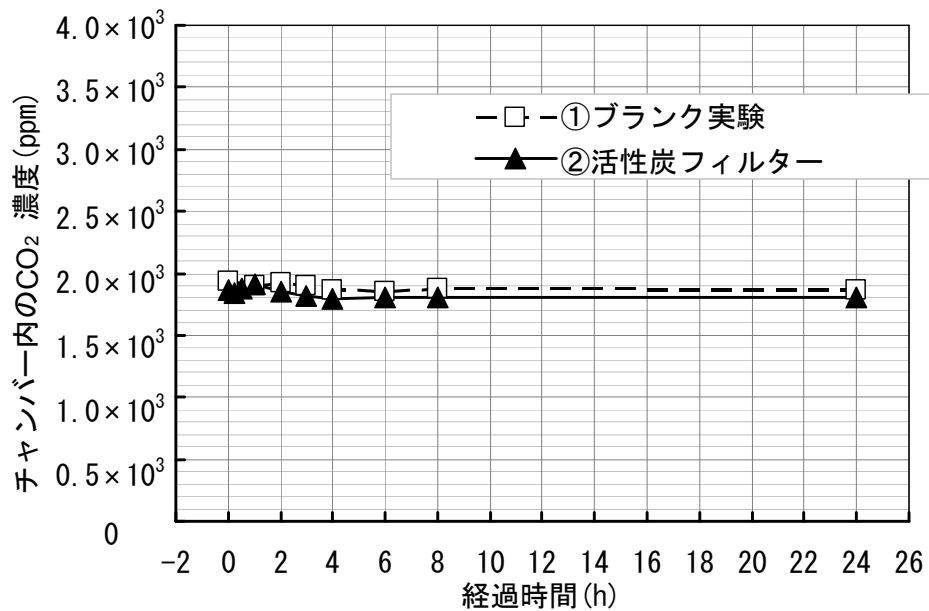
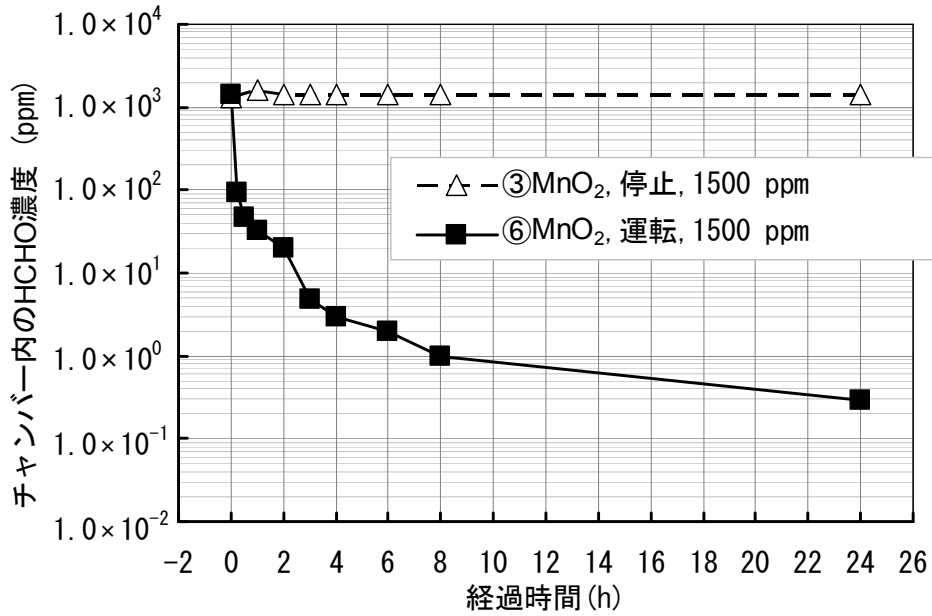


図 5.6 チャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース①, ②)

(1) HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

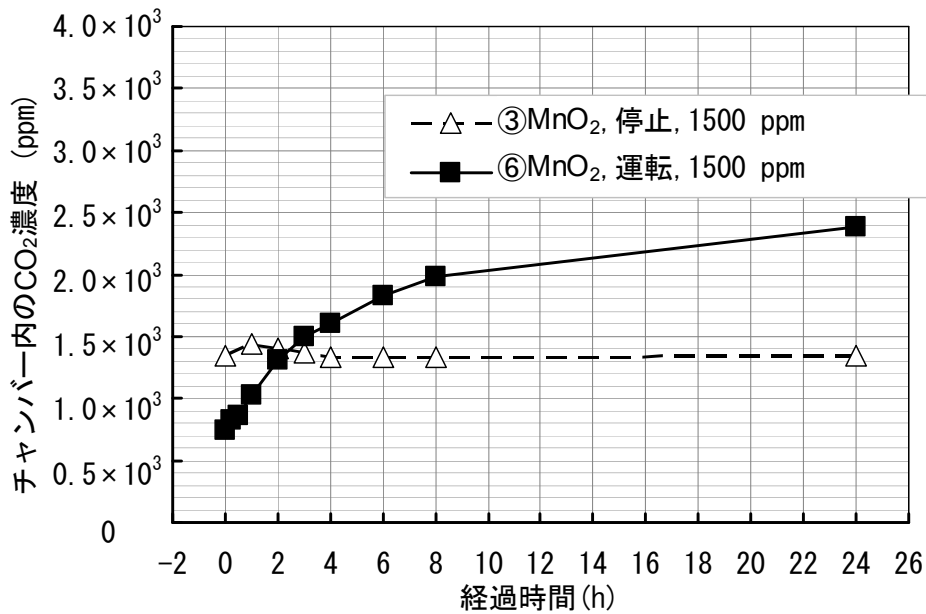
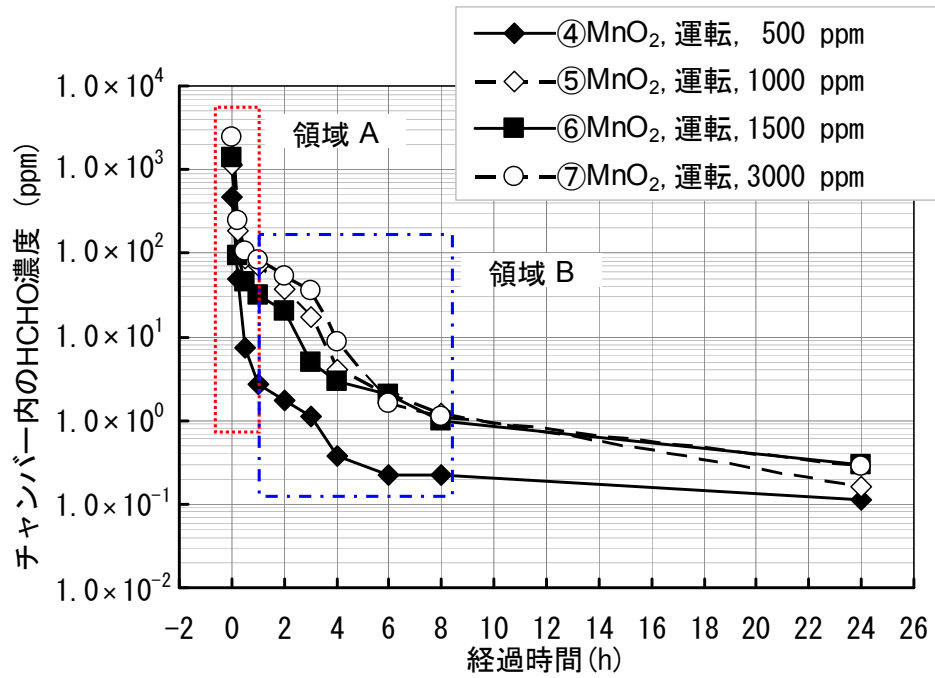


図 5.7 チャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース③, ⑥)

(1)HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

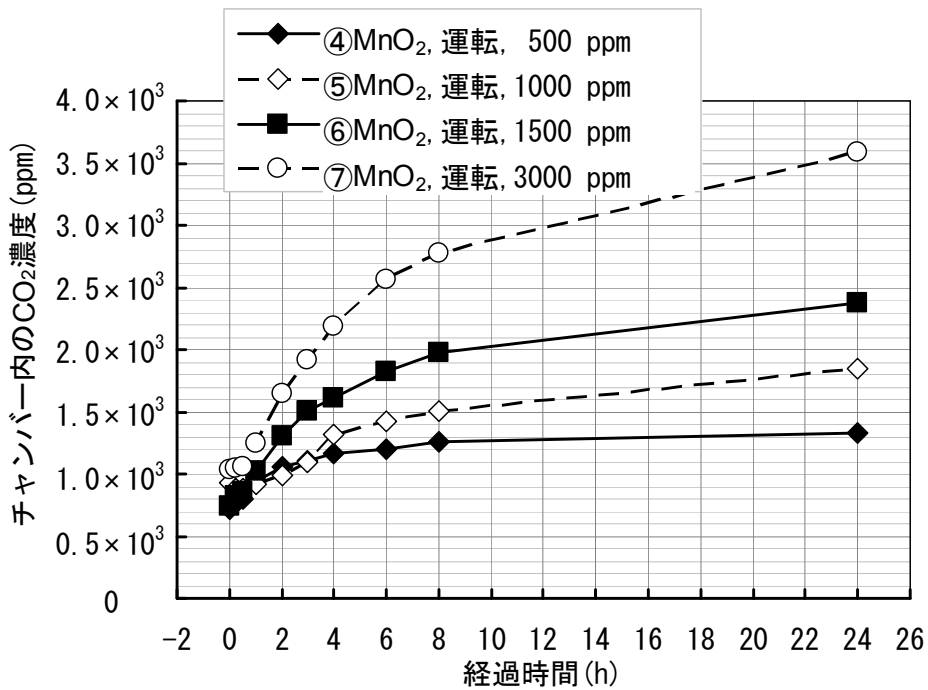


図 5.8 チャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース④~⑦)

5.4.4 空気清浄装置のホルムアルデヒド除去性能の再現性

図 5.9 に、④と再現実験④' の結果を示す。また、図 5.10 に、⑦と再現実験⑦' の結果を示す。HCHO 濃度は、初期の 0.48×10^3 ppm (0.59×10^3 mg m⁻³) であったものが運転後 30 分で 7.8 ppm (9.6 mg m⁻³) となり、その後も時間経過とともに徐々に濃度が減少し、24 時間後は 0.09 ppm (0.11 mg m⁻³) となった。CO₂ 濃度は、運転前 0.7×10^3 ppm (0.9×10^3 mg m⁻³) が空気清浄装置運転後徐々に増加し、24 時間後は 1.4×10^3 ppm (1.7×10^3 mg m⁻³) となった。いずれの経時変化もケース④と同様であり、空気清浄装置運転に伴う HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化は初期気化濃度に依存するが、初期気化濃度が同等であれば、再現性のある HCHO 除去効果が得られることを確認した。ケース⑦と⑦' においても、同様に空気清浄装置運転による HCHO 除去効果の再現性を確認した。

5.4.5 減衰速度定数

各ケースの HCHO 濃度の経時変化に着目すると、いずれの場合も段階的に濃度が減衰していることがわかる。HCHO 濃度は、稼働開始 30 分までは比較的早く減衰し（領域 A）、一時的に減衰が緩やかになった後、再び減衰する（領域 B）傾向がある（図 5.8(1)）。

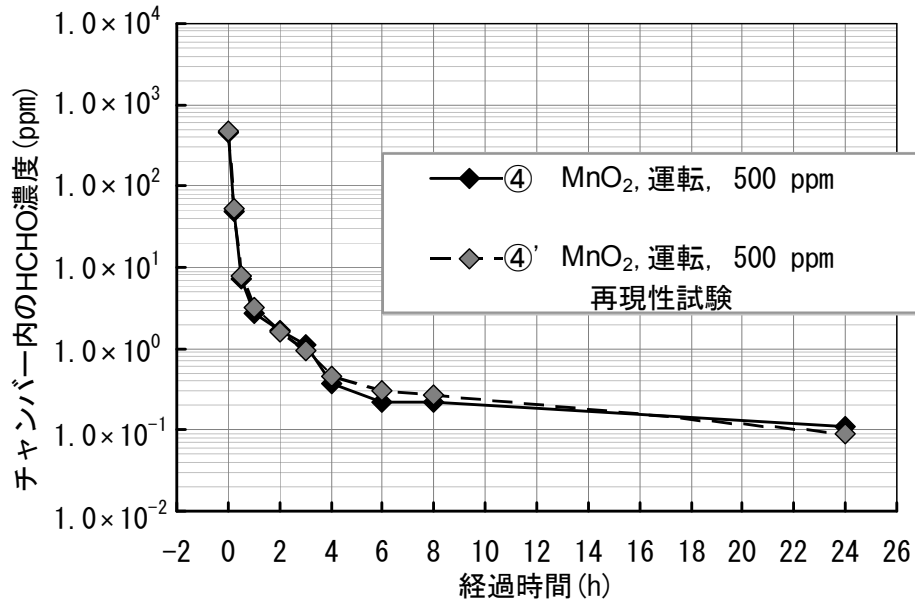
領域 A では、濃度対数値が時間に対して直線的に変化していることから、一次反応式で近似し、見かけの減衰速度定数 k を求めた。

$$-\frac{d[HCHO]}{dt} = k[HCHO] \quad \dots(5.1)$$

ここで、 $[HCHO]$ はチャンバー内の HCHO 濃度(ppm)、 t は空気清浄装置運転後の経過時間(h)である。その結果、ケース④～⑦の減衰速度定数は $6.3 \sim 6.8$ h⁻¹ (平均 6.5 h⁻¹) となり、実験ケースによらず同等の値となった。これは、HCHO 濃度の減衰速度が初期の気化濃度に依存的事であることを意味し、領域 A では、MnO₂ フィルターへの吸着過程が律速段階であると考えられる。

一方、領域 B における濃度減衰は、ケース⑦で最も大きく、ケース④で最も小さくなった。吸着した HCHO は、酸化作用を受ける。領域 B では、反応速度が律速過程になっていると考えられ、その反応速度は Langmuir-Hinshelwood 機構¹⁵⁹⁾に基づき、MnO₂ の吸着サイトにおける HCHO による表面被覆率に依存する。したがって、気化濃度が高く表面被覆率が高い場合ほど、反応速度は大きくなると考えられる。

(1)HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

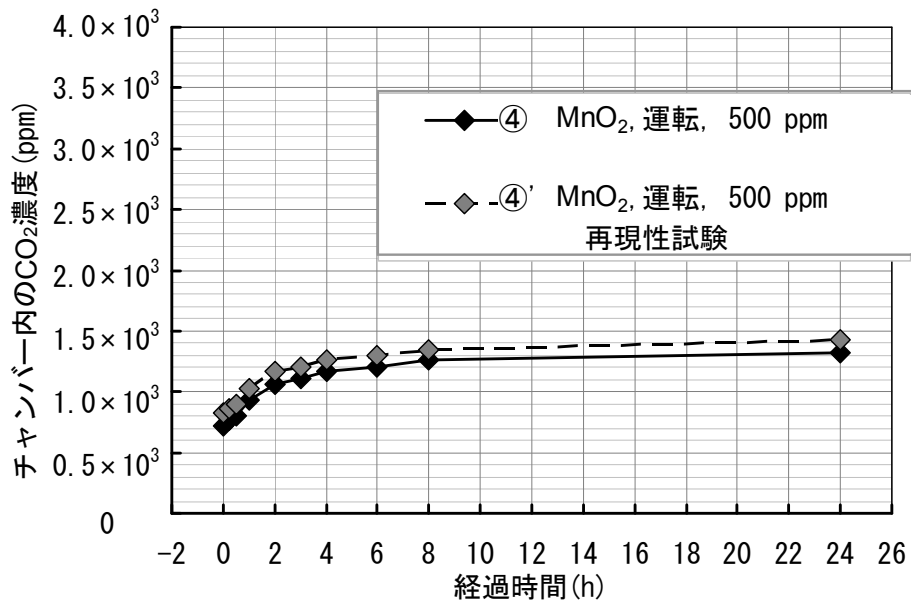
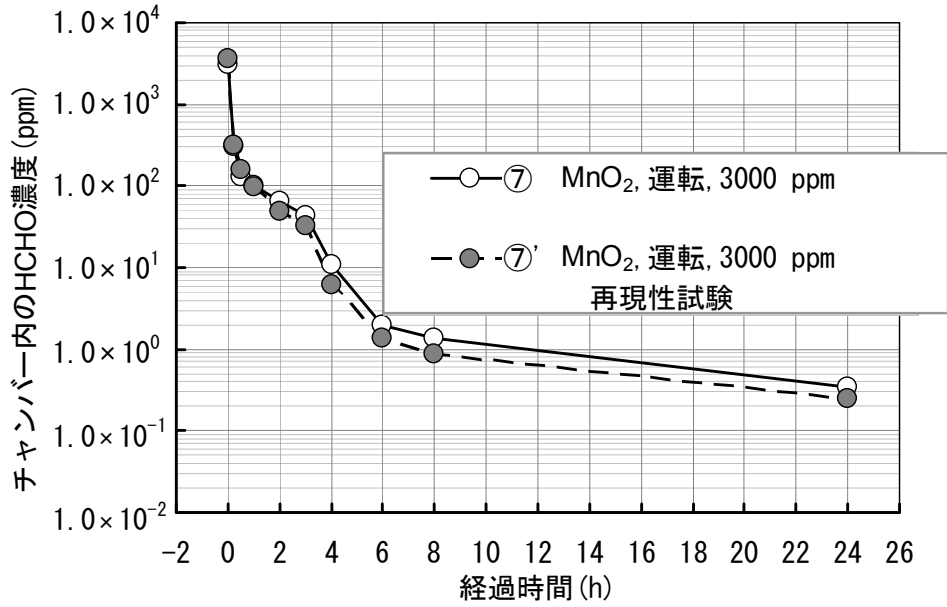


図 5.9 チャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース④, ④')

(1)HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

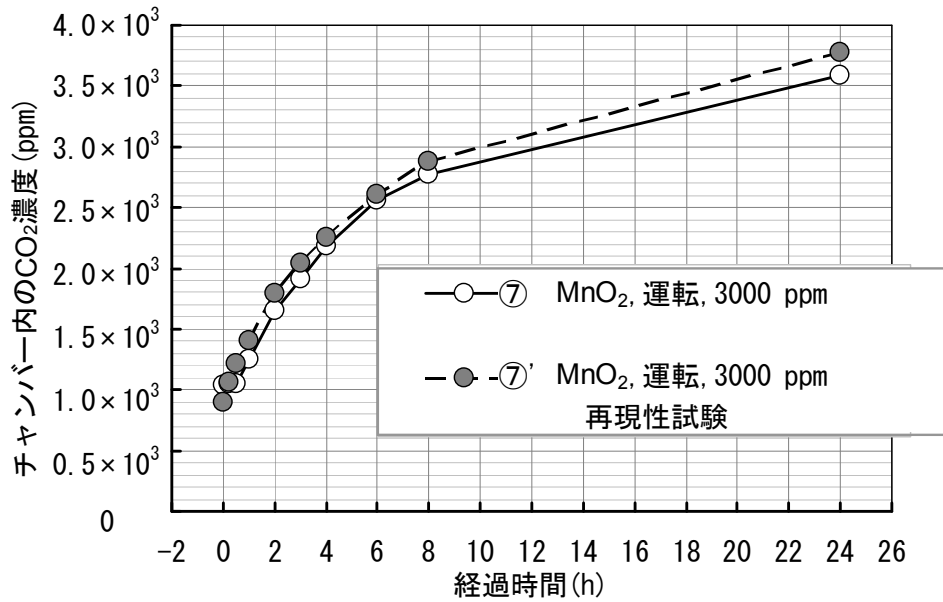


図 5.10 チャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース⑦, ⑦')

5.4.6 二酸化炭素転化率

各実験ケースの CO₂ 濃度は、空気清浄装置運転開始当初は直線的に増加したが徐々に緩やかになった。これは、MnO₂ フィルターの HCHO の表面被覆率の変化に対応するものと考えられる。MnO₂ フィルターによって除去された HCHO から CO₂ に転化した割合を調べるため、(5.2)式で定義する CO₂ 転化率 $Q(\%)$ を求めた。

$$Q = \frac{[HCHO]_0 - [HCHO]_t}{[CO_2]_t - [CO_2]_0} \times 100 \quad \dots (5.2)$$

ここで、 $[HCHO]$ は HCHO 濃度(ppm)、 $[CO_2]$ は CO₂ 濃度(ppm)を表し、添え字の 0 は空気清浄装置運転開始前、 t は運転開始後の経過時間(h)を表す。ケース④～⑦の 24 時間後の転化率を求めると 79～129% (平均 107%) となり、チャンバー内で発生した CO₂ の物質量は、除去された HCHO の物質量と同等であることを確認した。なお、ブランク試験 (ケース①) において HCHO の壁面等への吸着が示唆されたが、チャンバー内の気中濃度の減少に伴い、吸着していた HCHO の化学種 (HCHO 分子の単量体、重合体など) が脱離して気中に放散され、空気清浄装置によって除去された可能性があるため、表 5.3 に示すように初期濃度が高いほど転化率が高くなる傾向がみられた。

5.5 二酸化マンガン系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす活性炭フィルター装着効果

5.5.1 実験目的

MnO₂ 担持フィルターの実用上の問題点の 1 つに、硫化水素等の硫黄酸化物による被毒による HCHO 除去性能劣化の可能性がある。そこで、被毒作用を持つ成分を先に取り除く方法として、MnO₂ 担持フィルターの前段に活性炭フィルターを装着する方法を考えた。

ただし、活性炭フィルターを組み合わせた場合の HCHO 除去性能に及ぼす影響については明らかではないため、活性炭フィルターを上流側に設置した場合の HCHO 除去性能、および CO₂ 転化率について実験で検証した。

5.5.2 実験概要

5.4 節で行った実験と同様の実験をチャンバーで行った。実験に用いたチャンバーや測定含めた実験方法は、前節で行った実験と同じ方法にしたがった。空気清浄装置には、予め MnO₂ 担持フィルターの上流側に前節で使用した活性炭フィルターと同仕様のものを装着した。なお、本実験ケース番号を⑧とし、比較を容易にするため前掲のケース⑦ (MnO₂ 系フィルター単独) と対比して評価した (表 5.4)。

表 5.4 実験ケース

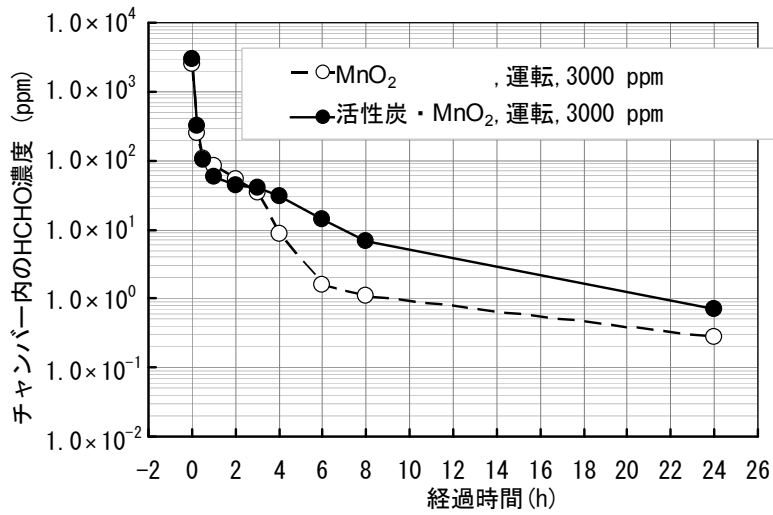
実験 ケース	空気清浄装置設定		ホルマリン燻蒸濃度 (ppm) (25 °C換算) 括弧内 (mg m ⁻³)
	装着フィルター	送風機運転有無	
⑦	MnO ₂	運転	3,000 (3,681)
⑧	活性炭, MnO ₂	運転	3,000 (3,681)

5.5.3 実験結果、および考察

図 5.11 に、ケース⑧、およびケース⑦ (MnO₂ 担持フィルター単独) のときの HCHO 濃度、および CO₂ 濃度の経時変化を示す。ケース⑦MnO₂ 担持フィルター単独装着の場合の方が、HCHO 濃度の減少、および CO₂ 濃度の増加が早いことがわかる。HCHO 濃度の経時変化において、ケース⑦の領域 A に相当する時間帯はケース⑧も同等の減衰速度を示しているが、活性炭フィルターを組み合わせたケース⑧では、段階的な濃度減衰が明確にみられなかった。

これは、活性炭フィルターにおける HCHO の吸着・脱離過程において、脱離した HCHO が下流側の MnO₂ 担持フィルターに移動して酸化分解されるため、ケース②で観察されたような活性炭フィルター上での吸着平衡には至らず、またケース⑦と比べて HCHO が MnO₂ 担持フィルターに到達する時間に遅延が生じるため、酸化生成物である CO₂ の気中濃度の増加が緩慢になったと考えられる。ケース⑧において、空気清浄装置運転開始から 72 時間後の CO₂ 濃度を用いて求めた転化率は 98%であり、チャンバー内で発生した CO₂ の物質量は、投入した HCHO の物質量と同等であった。

(1)HCHO 濃度



(2) CO₂ 濃度

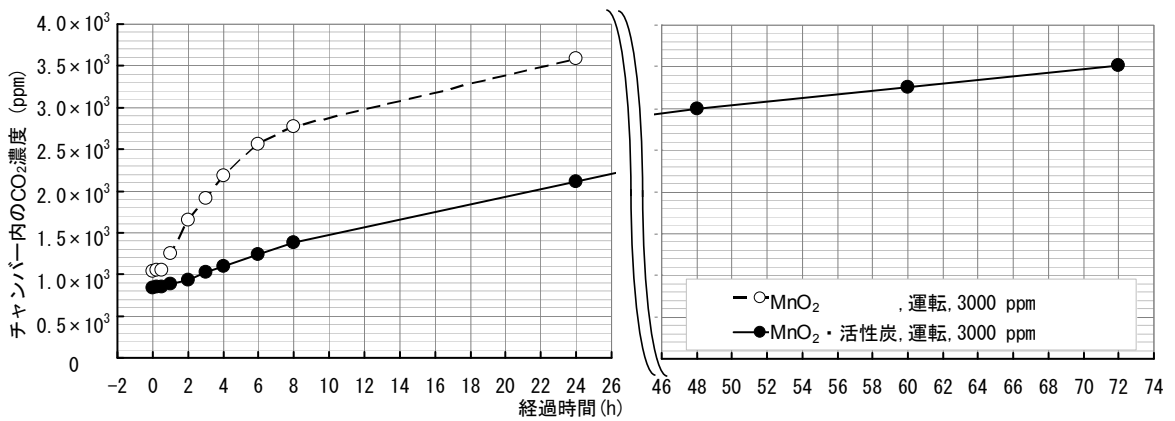


図 5.11 活性炭フィルター装着有無の差異によるチャンバー内の HCHO、および CO₂ 濃度の経時変化 (ケース⑦、⑧)

5.6 まとめ

本章では、ホルマリン燻蒸を行う施設を対象に、 MnO_2 を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置を開発し、試験機を用いて実物大のチャンバーの中で、ホルマリン燻蒸で設定される HCHO 濃度を再現し、空気清浄装置運転に伴う HCHO 濃度、および HCHO の分解で生成する CO_2 濃度の経時変化を測定した。その結果、以下の4点が確認できた。

- ①チャンバー内の HCHO 濃度は、目標とした大気排出基準 2 ppm (25 °C換算 2.5 mg m⁻³) を下回ることを確認した。
- ②空気清浄装置運転に伴い、 MnO_2 により HCHO が分解され、投入した HCHO と同じ物質量の CO_2 が発生することを実物大のチャンバーではじめて確認した。
- ③HCHO 濃度の経時変化は、Langmuir-Hinshelwood 機構¹⁸⁰⁾に基づき、 MnO_2 の吸着サイトにおける HCHO による表面被覆率に依存するため、気化濃度が高く表面被覆率が高い場合ほど反応速度が大きくなる (CO_2 への転化が進む) ことが明らかになった。
- ④被毒作用抑制を目的に MnO_2 系フィルター前段に活性炭フィルターを装着した場合の HCHO 除去性能に及ぼす影響について検証を行い、 MnO_2 系フィルター装着と同様、投入した HCHO はほぼ同等の CO_2 に転化したことを確認した。

本研究成果をもとに、ホルマリン燻蒸施設用に空気清浄装置を製品化し医薬品製造施設等に導入した。図 5.12 に製品化したホルマリン燻蒸施設用空気清浄装置を示す。

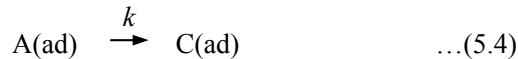


図 5.12 製品化したホルマリン燻蒸施設用空気清浄装置

【注】 Langmuir-Hinshelwood 機構

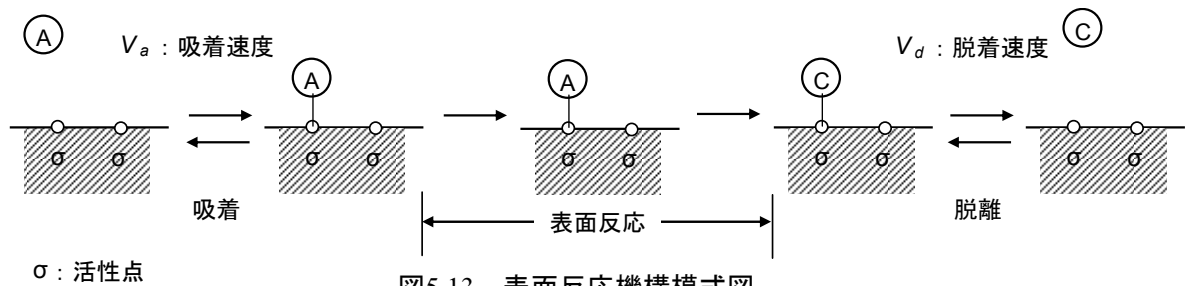
Langmuir-Hinshelwood機構とは、固体表面での反応速度を理論的に取り扱った機構で、Langmuir自身が導いた吸着等温式を表面反応に適用し、Hinshelwoodがこれを一般化した。

金属触媒反応では、金属表面に吸着した分子が金属と、もしくは分子同士が反応している。その反応機構は、例えば、気体分子Aが金属触媒表面上で金属と化学反応し、気体分子Cが生成される過程を示すと、(5.3)~(5.5)式で表される。



ただし、A, C : 分子、(ad) : 吸着している状態、(g) : ガス状を表す。

この機構によると、反応分子はいずれもまず表面に単分子層として吸着し、吸着状態での分子間反応により生成した分子が表面から脱離して反応が進行する (図5.13)。



このとき反応速度 r は、吸着種の表面被覆率の一次反応として、(5.6)式で表される。

$$r = k\theta \quad \dots (5.6)$$

ここで k は、吸着分子間の表面反応の速度定数、 θ は、分子Aの表面被覆率 ($0 \leq \theta \leq 1$) である。さらに、 θ は、吸着平衡濃度 C と吸着平衡定数 K を用いて(5.7)式で表される。

$$\theta = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \dots (5.7)$$

速度定数 k はアレニウスの式で表わされ、反応分子の分圧や吸着平衡定数の相対的大きさによって、反応速度の分圧や温度への依存性は変化する。さらに反応分子の解離吸着、生成物分子や触媒毒分子の強吸着による阻害、一方の反応分子の別種の吸着部位への非競合吸着などを考慮して、種々の速度式が導かれる。

第6章

二酸化マンガン系フィルターの
ホルムアルデヒド除去性能の劣化とその対策

6.1 はじめに

第3章、第5章の結果から、 MnO_2 を担持したフィルターを組み込んだ空気清浄装置は、住宅・ビル等の居室やホルマリン燻蒸施設において、想定した室内空気中のHCHO濃度に対して、目標とするHCHO濃度レベルまで減らすことができることを示した。

空気清浄装置を実用に供する場合、HCHO濃度低減性能の持続性は重要な課題である。 MnO_2 系フィルターを組み込んだ当該空気清浄装置も継続的な使用によりHCHO除去性能が劣化していく可能性は考えられる。特にホルマリン燻蒸施設では、初期の室内HCHO濃度が住宅室内に比べて遙かに高いため、繰り返し使用によるHCHO除去性能の劣化が顕著になると想像される。

一方、 MnO_2 系フィルターは幅広い濃度レベルに対してHCHO除去性能があることが明らかになったことから、住宅・ビル等の居室やホルマリン燻蒸施設の空気清浄用途以外の用途への展開が期待される。特に需要が高いと思われる用途として、HCHOを用いた製造工程を有する工場等の排ガス処理であり、この場合、排ガス中に他の共存ガス（硫黄系ガスや水蒸気など）が含まれる可能性がある。

そこで本章では、 MnO_2 系フィルターのHCHO除去性能の持続性およびその改善方法、共存ガスがHCHO除去性能に及ぼす影響について実験により明らかにした。

6.2 二酸化マンガン系フィルターのホルムアルデヒド除去性能の持続性

6.2.1 実験目的

HCHO長期曝露による MnO_2 を担持フィルターのHCHO除去性能の持続性について連続流通ワンパス実験を行い、検証した。

6.2.2 実験概要

空気清浄装置に組み込んである MnO_2 担持フィルターの小サイズにしたものを用いて、フィルターにHCHOガスを連続的に流通し、出口・入口濃度の差からHCHO除去率を求める連続流通ワンパス実験を行った。

(1) 試験フィルター

第5章で使用した MnO_2 担持フィルターを表6.1に示すサイズで作製した。

(2) 実験装置

図6.1に実験の装置システム図を示す。実験装置は、温度、湿度を調整するための恒温恒湿槽、空気を送り込むポンプ、流量を調節する流量計、HCHOを発生させるインピンジャー、ヒーター、試験フィルターを設置するアクリル製50 mm×50 mm×240 mmサイズの直方体のボックス（以降、反応容器と称する）から構成され、反応容器の長辺方向の両側

面にシリコンチューブを接続し、一方から濃度調整した HCHO を流通させた。

表 6.1 MnO₂ を担持した試験フィルターの仕様

基 材	セラミックコルゲート200セル
添着物	MnO ₂ , バインダー, 粘土鉱物
	MnO ₂ : AMD (BET 200 m ² g ⁻¹)
	MnO ₂ 添着量 : 0.23 g cm ⁻³
フィルターサイズ	50 mm × 50 mm × 10 mm

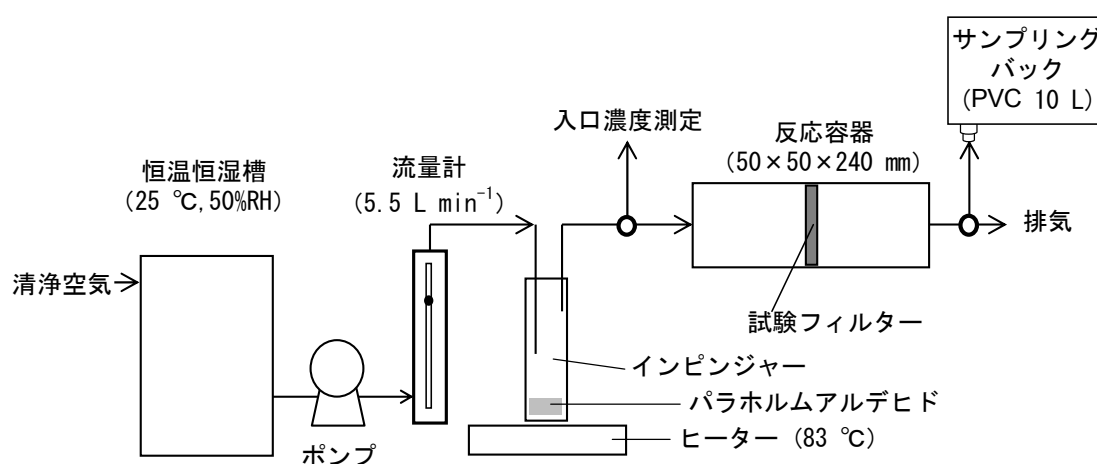


図 6.1 試験フィルターの連続流通ワンパス実験の装置システム図

(3) ホルムアルデヒド濃度、流量の調整

インピンジャー内にパラホルムアルデヒド粉末を入れてヒーターで加熱し、発生した HCHO を流量 5.5 L min⁻¹ で導入したキャリアガスで希釈して、50 ppm を得た。

(4) 温度、湿度の調整

キャリアガスは、恒温恒湿槽で温度、および湿度を調整した空気を用いた。温度、および湿度の条件は、25 °C、50%RH とした。

(5) 測定方法、および評価方法

反応容器に試験フィルターを入れ密閉した後、実験装置に設置した。設置後、ポンプを作動し、HCHO を導入した。HCHO 濃度は、反応容器入口、および出口において検知管法（ガステック社製 91M、91L、91LL）を用いて測定した。なお、試験開始前の空試験において、反応容器入口、および出口の HCHO 濃度、および湿度が等しくなることを確認した。HCHO 除去性能は、次式に示す HCHO 除去率 $R(\%)$ により評価した。

$$R = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad \dots(6.1)$$

ここで、 C_{in} は反応容器入口の HCHO 濃度(ppm)、 C_{out} は反応容器出口の HCHO 濃度(ppm)を表す。

6.2.3 実験結果

図 6.2 に、HCHO 除去率の経時変化を示す。HCHO 流通して 1 時間経過後は、80%超の高い除去率を示したが、時間経過とともに徐々に低下し、50 時間後には除去率が 5%弱になった。

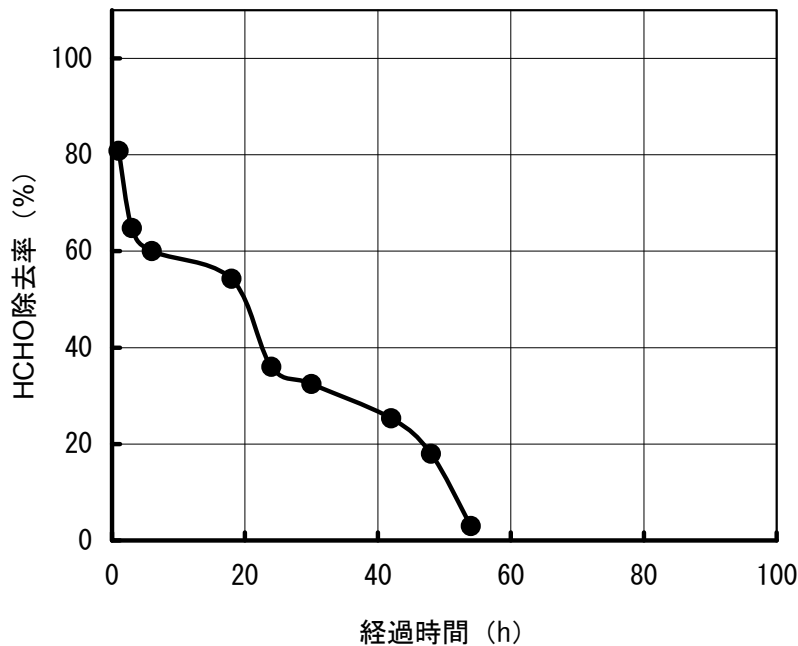


図 6.2 MnO_2 担持フィルターの連続ワンパス流通実験による HCHO 除去率の経時変化

6.2.4 考察

6.2.4.1 ホルムアルデヒド除去量と MnO_2 フィルターの使用可能期間

実験結果をもとに、 MnO_2 担持フィルターへの HCHO 流通量と入口の平均 HCHO 濃度、平均 HCHO 除去率から、 MnO_2 担持フィルターで除去された HCHO 量を算出すると、 MnO_2 担持量 1 g に対して 0.057 g となった。

実験で流通させた HCHO 濃度は、住宅で使用される濃度より高濃度であるが、 MnO_2 担持フィルターを用いた室内 HCHO 汚染対策として空気清浄装置を使用する場合の目安と

して使用可能期間を検討する、第3章で示した住宅で使用する空気清浄装置を住宅で使用した場合を想定し、空気清浄装置の運転継続可能期間を算出する。仮に容積 200 m^3 の気密住宅において室内空気中の HCHO 濃度 0.2 mg m^{-3} が継続的に発生し、その他の温度や湿度、漏気量等の環境要因が変わらず、空気清浄装置の運転により室内濃度指針値 0.1 mg m^{-3} 未満に室内 HCHO 濃度を維持することを考える。この場合、第4章で提案した空気清浄装置運転による室内空気中の HCHO 濃度低減予測モデルを用いて算出すると、2台の空気清浄装置が必要となり、1ヶ月あたり 14 g の HCHO 除去が必要になる。このことから空気清浄装置の運転可能継続期間は、4ヶ月になる。この間、空気清浄装置の運転により、住宅室内に使用されている建材からの HCHO の放散量に変化が生ずると考えられる。

建材からの HCHO 放散量の変化について、山田らの小型チャンバーを用いた建材からの HCHO 放散量測定に関する研究報告がある¹⁶⁰⁾。図 6.3 にその研究報告に示されている建材からの HCHO 放散量の経時変化を示す。これは、容積 45 L の小型チャンバー内に 230 mm 角の木質建材片を設置し、温度、および湿度の環境条件を一定にした上で、チャンバー内の換気量を変えた場合の建材片からの HCHO 放散速度を長期的に測定したものである。これによれば、チャンバー内の換気回数 $N=1.25 \text{ h}^{-1}$ では、HCHO 放散速度の減少が非常に緩慢であるが、 $N=0.5 \text{ h}^{-1}$ では時間経過とともに HCHO 放散速度は減少し、測定開始後 $100\sim 120$ 日 ($3\sim 4$ ヶ月) で両条件の HCHO 放散速度の大小が逆転している。

この結果を引用して、住宅用の空気清浄装置運転継続期間を考えてみる。住宅室内空気中の HCHO 濃度が、建材からの HCHO 放散量により一義的に決定されるとすれば、HCHO 濃度の経時変化は、図 6.3 縦軸の HCHO 放散速度の目盛を先ほどの仮定した住宅における室内空気中の HCHO 濃度に置き換えた図 6.4 で示すことができる。そして、住宅の気密性能が図中の $N=0.125 \text{ h}^{-1}$ であるとし、住宅内で空気清浄装置を運転した場合の HCHO 除去能力は、第3章の結果から $N=0.6 \text{ h}^{-1}$ の換気回数に相当するので、換気回数が近い図 6.4 中の $N=0.5 \text{ h}^{-1}$ で HCHO 濃度減衰の経時変化をみる。すると、HCHO 濃度低減目標である 0.1 mg m^{-3} を維持するためには、空気清浄装置を $100\sim 120$ 日運転する必要があると想定される。したがって、住宅用の空気清浄装置を建材からの HCHO 放散量が減少するまでの期間、継続的に運転させる場合、その期間は、 MnO_2 担持フィルターの交換をせず運転可能と想定される。そして、図 6.4 中の斜線に示す $N=0.5 \text{ h}^{-1}$ と $N=0.125 \text{ h}^{-1}$ で囲まれた部分の建材から室内へ放散した HCHO を空気清浄装置の運転により、積極的に除去することによって、 $100\sim 120$ 日経過後には、建材からの HCHO 放散量自体が減少することになると考えられる。

一方、ホルマリン燻蒸施設に適用する場合は、分解除去する HCHO 量が住宅用に比べて多くなるため、第5章で示した空気清浄装置試験機を運転させる場合には、 MnO_2 担持フィルターの交換頻度が多くなると考えられる。実験で使用したチャンバーと同容積の部屋で空気清浄装置を運転すると想定した場合、仮に室内初期 HCHO 濃度が $3,000 \text{ ppm}$ である場合には、 $4\sim 5$ サイクルでフィルター交換の必要が生じると考えられる。

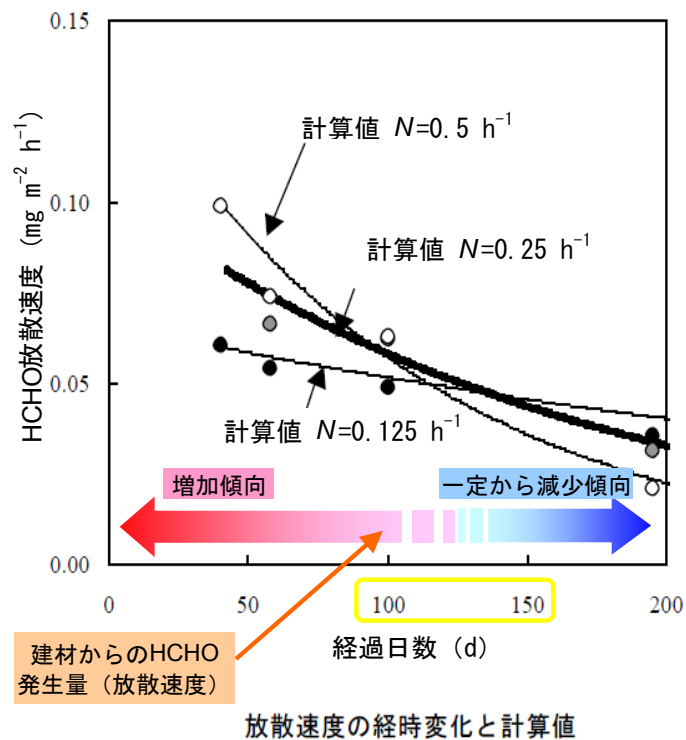


図 6.3 小型チャンバーを用いた木質建材片の HCHO 放散量の経時変化に関する測定例 (山田の研究報告¹⁶⁰)を引用し、カラーで記載した図形、文字を筆者が加筆)

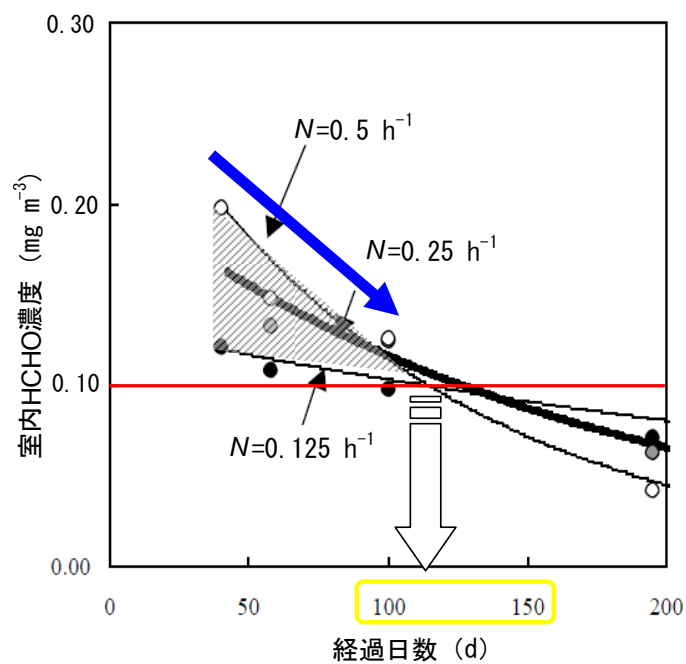


図 6.4 木質建材片の HCHO 放散量測定例に基づき想定した住宅室内 HCHO 濃度の経時変化 (山田の研究報告¹⁶⁰)を引用し、図 6.3 をもとに筆者作成)

6.2.4.2 MnO₂ フィルターのホルムアルデヒド除去性能の劣化

図 6.2 において HCHO 除去率の経時変化が階段状に低下した理由として、まず流通当初は第 5 章で示したように、MnO₂ フィルターへの吸着過程が律速であり、その後、吸着した HCHO が酸化作用を受けることから反応速度が律速過程になることが考えられる。この反応過程で吸着した HCHO が酸化分解され続けられれば、供給される HCHO が再びフィルター吸着することになり、HCHO 除去率は定常になると考えられるが、除去率がその後、低下していった要因としては、MnO₂ 表面上の HCHO との反応過程に要因があると考えられる。第 2 章において現在、MnO₂ による HCHO の酸化分解に関して推定されている機構について説明した。酸化分解反応を円滑に行う場合、反応の場として MnO₂ の活性点が必要となるが、処理すべき HCHO 量に対し、十分な MnO₂ が存在しない場合、MnO₂ が HCHO を酸化する過程で、Mn(IV)から Mn(II)、または Mn(III)に還元され、Mn(II)、または Mn(III)が空気中の酸素によって Mn(IV)に酸化される前に反応中間体のギ酸種と安定な塩（ギ酸マンガ）を形成し、これらが活性点を被覆し酸化分解反応を阻害するようになり、MnO₂ 表面上の反応が進行しにくくなる。そのため、HCHO 除去性能が低下したと考えられる（図 6.5）。

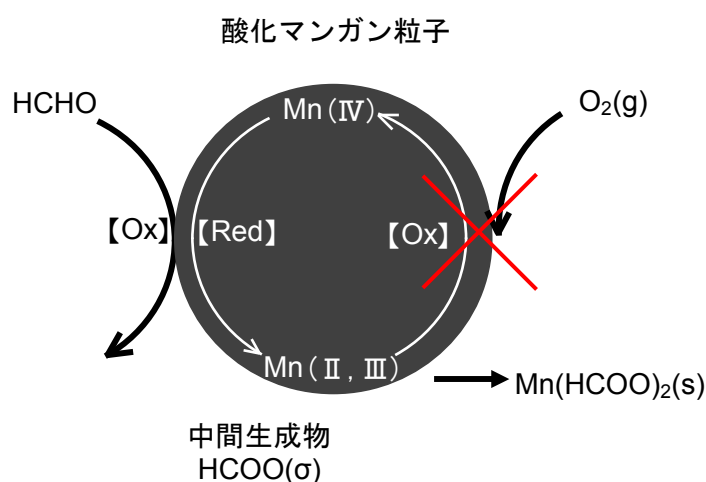


図 6.5 MnO₂ 粒子上での反応模式図

本問題を解決するには、MnO₂ 担持フィルター内において Mn(II)、または Mn(III)を酸化させる「自己酸化還元機構」の確立が必要であり、それによって持続性を向上できると推測される。

6.2.5 二酸化マンガンのホルムアルデヒド分解性能の長寿命化に関する既往の研究

6.2.5.1 二酸化マンガタンと他物質との組み合わせに関する研究報告

Tateoka らは、マンガタン酸化物触媒による HCHO 分解性能の長寿命化をめざし、光半導体表面にマンガタン酸化物を光析出させ、光触媒作用により中間体、および HCHO を分解す

る複合酸化物を合成した¹⁶¹⁾。また、Fukuda らは、マンガンと亜鉛の Mn-Zn 複合酸化物、およびマンガンとチタンの Mn-Ti 複合酸化物による HCHO 分解性能の長寿命化（光再生）に成功した¹⁶²⁾⁻¹⁶³⁾。しかし、光触媒作用を利用して光再生させた HCHO 分解性能は、暗所下での HCHO 分解性能が従来の MnO₂ 単独に比べて低く、実用レベルには至らなかった。

これに対して、マンガンと種々の金属酸化物を組み合わせた材料による HCHO 分解性能の向上を試みる研究がなされている。組み合わせる金属酸化物は、銅¹⁶⁴⁾とセリウム¹⁶⁵⁾⁻¹⁶⁶⁾、セリウムと白金¹⁶⁷⁾⁻¹⁶⁸⁾、セリウムと銀¹⁶⁹⁾の酸化物がある。これらの研究の中では、作製した試料と HCHO の反応温度に大きな差がある。室温（20～25 °C）を基準とした場合、反応温度が 100 °C 以上の高温を必要とするものが多い^{164)-166),169)}。

6.2.5.2 自己酸化還元機構を有する触媒開発に関する研究報告

Tang らは、白金（以下、Pt と略記する）と二酸化セリウム（以下、CeO₂ と略記する）の酸化物である Pt/ MnO_x-CeO₂ 複合酸化物を共沈殿法により調製し、HCHO の完全酸化、および分解性能の長寿命化をめざした¹⁶⁷⁾。この研究成果において最も注目すべき点は、自己酸化還元機構を取り入れた触媒を開発したことである。反応機構を図 6.6 に示す。なお、(g)はガス状、(σ)は触媒活性点上での吸着状態を示す。この反応機構では、まず HCHO の酸化により Mn (IV)は Mn (II)に還元され、HCHO の酸化能を失う。しかしながら Mn (II)は共存する CeO₂ によって酸化され、Mn (IV)に再生され、再び HCHO に対して酸化作用を持つ。このサイクルが常温で繰り返されることによって、Pt/MnO_x-CeO₂ 複合酸化物はあたかも触媒のような働きをすることができる。すなわちこの複合酸化物は、自身が HCHO 分解を行いながら自己再生を繰り返し、触媒性能を維持し続けるというサイクルを有している（図 6.6）。このような反応機構を有する Pt/MnO_x-CeO₂ 複合酸化物を用いて流通式の HCHO 分解除去試験を行ったところ、HCHO の 100%転化が達成され、さらに流通 120 時間後も HCHO 分解性能が劣化する不活性化はなかったと報告している。

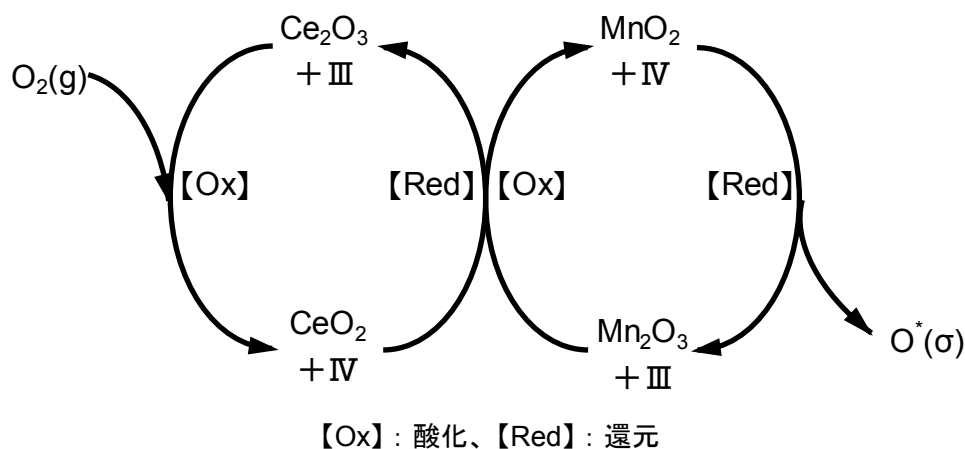


図 6.6 Tang らによる Pt/MnO_x-CeO₂ 複合酸化物触媒の自己酸化還元機構

6.2.5.3 MnO₂-CeO₂ 混合粒子の自己酸化還元機構に関する既往の研究

Tang らの研究では、共沈殿法により Pt/MnO_x-CeO₂ 複合酸化物を作製した¹⁶⁷⁾。一方、Takao and Sekine らは、既存の MnO₂ 粒子と CeO₂ 粒子界面（粒子同士の接触面）においても、同様の自己酸化還元反応機構が成立すると考えた¹⁷⁰⁾。その概念を図 6.7 に示す。それによると、MnO₂ と CeO₂ の粉体を“単純混合”した試料を作製し、自己酸化還元反応の成立有無について実験で検証を行っている。

実験は、活性化 MnO₂（以下、AMD と略記する）を含む複数種の MnO₂ と、試薬用や研磨剤に用いられる複数種の CeO₂ を組み合わせ、容器にとり、常温・大気圧下で、穏やかに振とうして混合し、この試料 0.2 g をガラス管（内径 4 mm、長さ 120 mm）に充填し、両端をガラスウールで閉じ、パラホルムアルデヒドを加熱し発生した HCHO を 500 ppm に濃度調整し、流量 0.2 L min⁻¹ で 7 時間ガラス管内に流通した。その結果、AMD に純度が高い試薬の CeO₂（純度 99.99%）を混合することで AMD の HCHO 除去性能の持続性が向上することを見い出した。

図 6.8 に AMD 単独粒子、および AMD と試薬の CeO₂ による MnO₂-CeO₂ 混合粒子を用いた流通式試験における HCHO 除去率の経時変化を示す。これから AMD 単独粒子では流通開始後 5 時間で飽和したのに対し、MnO₂-CeO₂ 混合粒子では、7 時間経過後も一定の HCHO 除去率を維持していた。

この試験を含む他の試験結果と合わせ、次のことを示唆した。

- ①CeO₂ を混合する場合に AMD のように比表面積が大きい MnO₂ を用いると HCHO 除去性能が向上する。
- ②混合する CeO₂ は、純度が高いと HCHO 除去性能が向上する。
- ③AMD に対する CeO₂ の混合比率は、重量比で 7% は必要である。

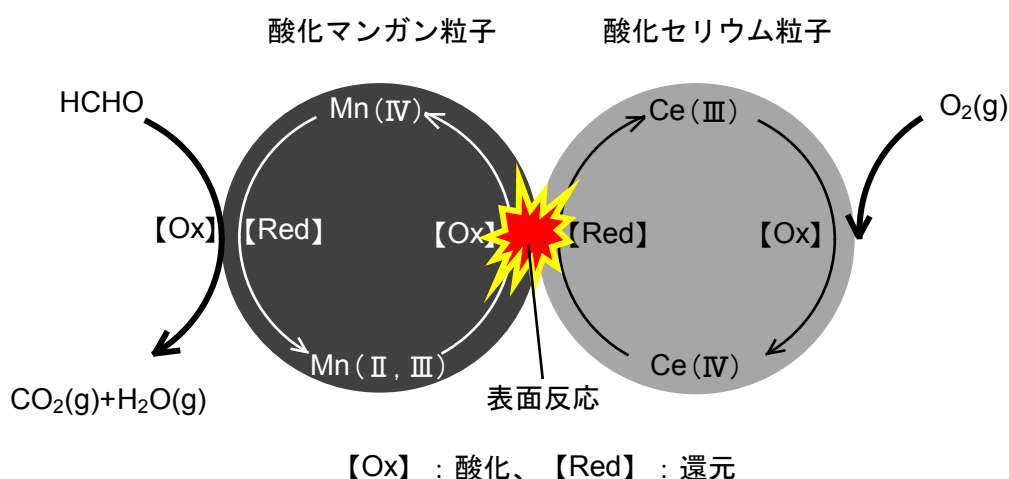


図 6.7 MnO₂- CeO₂ 混合粒子による自己酸化還元機構

さらに、HCHO と $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合酸化物との自己酸化還元反応機構として、下記の反応式を示した¹⁶⁵⁾。 MnO_2 単独の場合は、(6.3)式において Mn(IV) が Mn(II) 、または Mn(III) となる。一方、 CeO_2 が共存する場合、 CeO_2 により Mn(II, III) が酸化されて Mn(IV) に戻り、HCHO 除去性能が回復すると結論づけている。

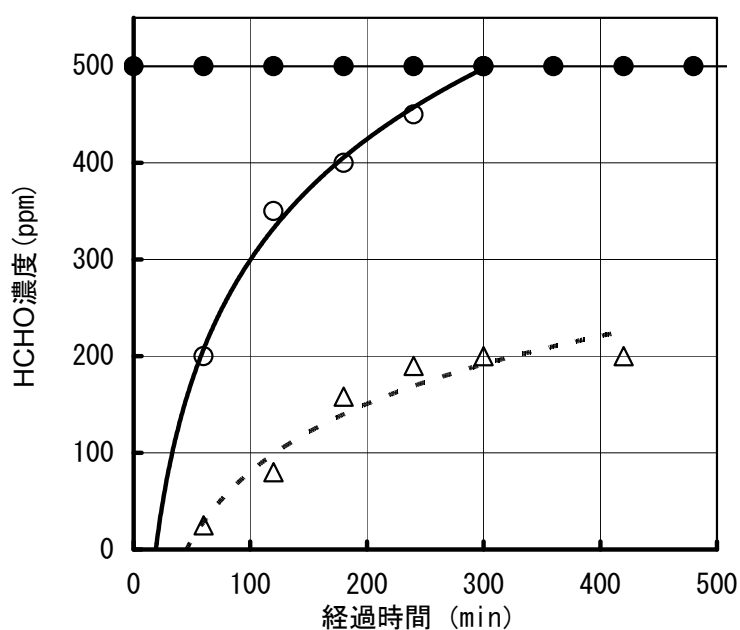
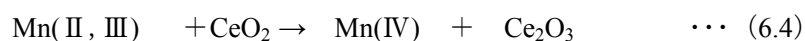
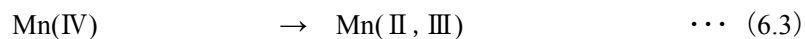
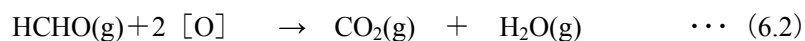


図 6.8 AMD 単独粒子、および AMD と試薬の CeO_2 による $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合粒子を用いた連続流通ワンパス実験における HCHO 濃度の経時変化の比較

6.3 MnO₂-CeO₂混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能の持続性

6.3.1 実験目的

6.2.6 節の既往の研究報告から、MnO₂-CeO₂ 混合粒子が HCHO 除去性能を持続させる働きを持つ自己酸化還元機構を有することが示されているが、この性能は粒子（粉末状態）で発現したものである。MnO₂-CeO₂ 混合粒子の自己酸化還元機構は、粒子同士の接触によるもの（図 6.9 左）であるので、粒子がフィルター上に固定された状態（図 6.9 右）においても同様の機構が成り立つかについては知見がない。

そこで、MnO₂-CeO₂ 混合粒子を担持したハニカムフィルターを作製し、自己酸化還元機構が成立するか否かについて実験で検証した。

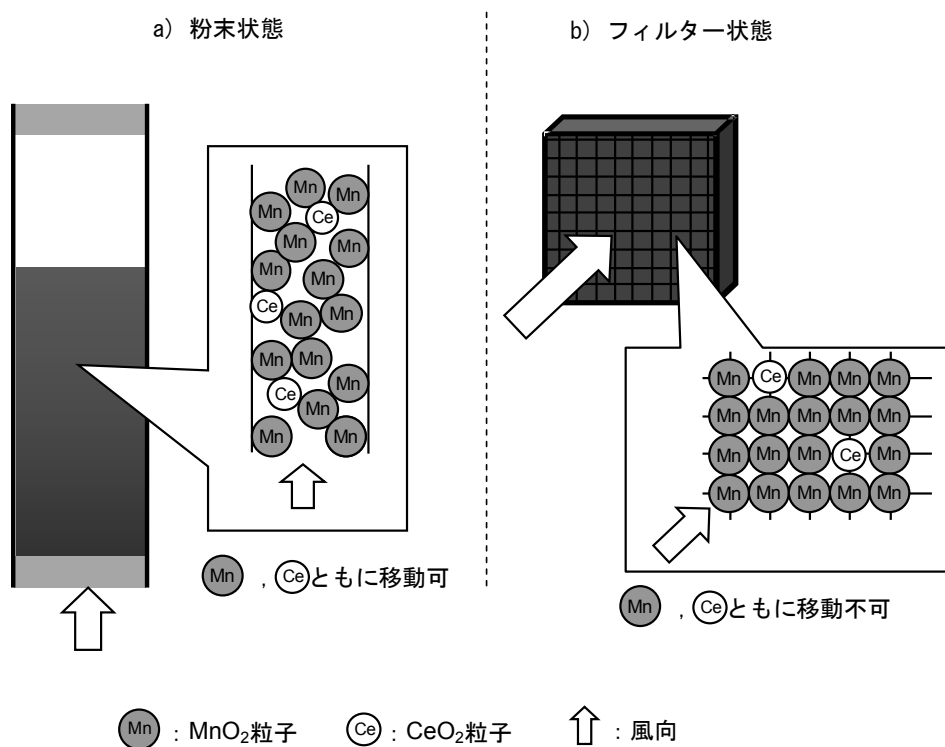


図 6.9 MnO₂-CeO₂ 混合粒子における粒子間接触に関する概念図

6.3.2 実験概要

6.2 節同様、連続流通ワンパス実験を行った。

(1) 試験フィルター

6.1 節で用いた MnO₂ フィルターと基材等は同様とし、基材に担持する粉末の状態での MnO₂ 粒子に対して CeO₂ 粒子を重量割合で 10%混合したものを基材に担持した。表 6.2 に

試験フィルターの仕様を示す。

表 6.2 MnO₂-CeO₂ 混合物を担持した試験フィルターの仕様

基 材	セラミックコルゲート200セル
添着物	MnO ₂ , CeO ₂ , バインダー, 粘土鉱物
	MnO ₂ : AMD (BET 200 m ² g ⁻¹)
	MnO ₂ 添着量 : 0.23 g cm ⁻³
CeO ₂ /MnO ₂	10 wt%
フィルターサイズ	50 mm × 50 mm × 10 mm

(2) 実験装置

6.2 節の実験と同じ実験装置を用いた。図 6.1 を参照。

(3) ホルムアルデヒド濃度、流量の調整

6.2 節の実験と同様に、インピンジャー内にパラホルムアルデヒド粉末を入れてヒーターで加熱し、発生した HCHO を流量 5.5 L min⁻¹ で導入したキャリアガスで希釈して 50 ppm のガスを得た。

(4) 温度、湿度調整

6.2 節の実験と同様に、キャリアガスは、恒温恒湿槽で温度、および湿度を調整した空気を用いた。温度、および湿度の条件も、6.2 節の実験と同様に、25 °C、50%RH とした。

(5) 測定方法、および評価方法

6.2 節の実験と同様に、HCHO 濃度は検知管法で測定し、反応容器入口、出口の HCHO 濃度から HCHO 除去率 $R(\%)$ を求めた。

6.3.3 実験結果、および考察

図 6.10 に、HCHO 除去率の経時変化を示す。MnO₂-CeO₂ 混合粒子を担持したフィルターの場合、流通後 20 時間までは MnO₂ のみを担持したフィルターと同様に除去率の低下が見られたが、20 時間以降は 50%前後で安定し、流通 102 時間まで変化がみられなかった。MnO₂ のみを担持したフィルターと比較して除去性能の持続性は顕著であり、CeO₂ 添加により MnO₂ の自己再酸化が機能していると推測することが出来る。この結果より、MnO₂-CeO₂ 混合粒子をフィルター状に担持した実使用上においても HCHO 除去性能の長期的な持続性を期待できる。

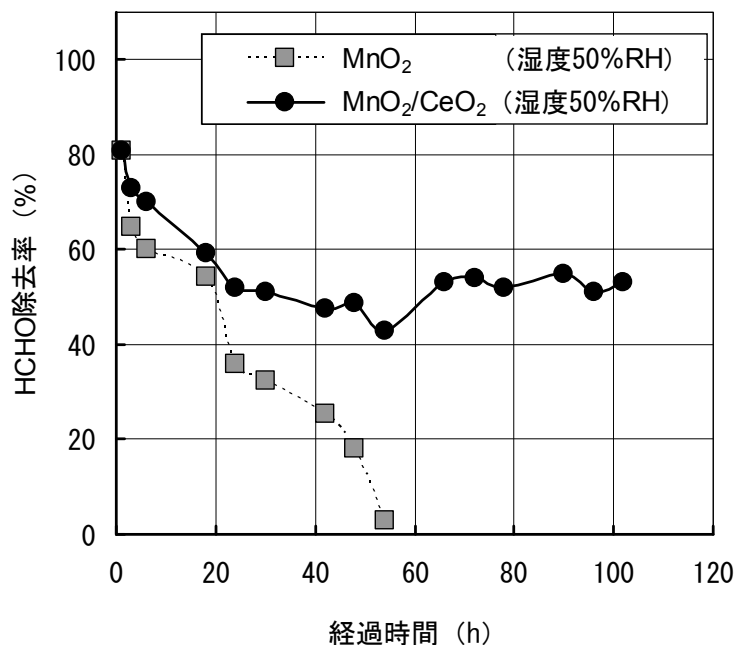


図 6.10 CeO₂ 添加有・無による HCHO 除去率の経時変化の比較

6.4 MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす湿度の影響

6.4.1 実験目的

ホルマリン燻蒸施設では、燻蒸による殺菌効果を上げるために、室内を加湿する場合があります。室内が高湿度になる場合があります。また、工場からの排ガスでは、製品製造時に使用する水蒸気由来し高湿度になる場合があります。そこで、MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターの高湿度環境における HCHO 除去性能を検証した。

6.4.2 実験概要

6.2、6.3 節の実験と同様に、連続流通ワンパス実験を行った。試験フィルターは、6.3 節の実験と同じ仕様のもを用いた。実験装置は、6.2 節と同様の装置を用いた。流通させる HCHO 濃度、流量は、6.3 節の実験と同様に 50 ppm、5.5 L min⁻¹ で行った。温度は、6.3 節の実験条件と同じ 25 °C とし、湿度については、80%RH とした。

6.4.3 実験結果、および考察

図 6.11 に、本条件（湿度 80%RH）、および 6.3 節の実験条件（湿度 50%RH）における HCHO 除去率の経時変化を示す。これらを比較すると、湿度 80%RH の場合は、HCHO 除

去率は 40%前後で推移しており、湿度 50%RH の場合と比較して全体的に低くなった。

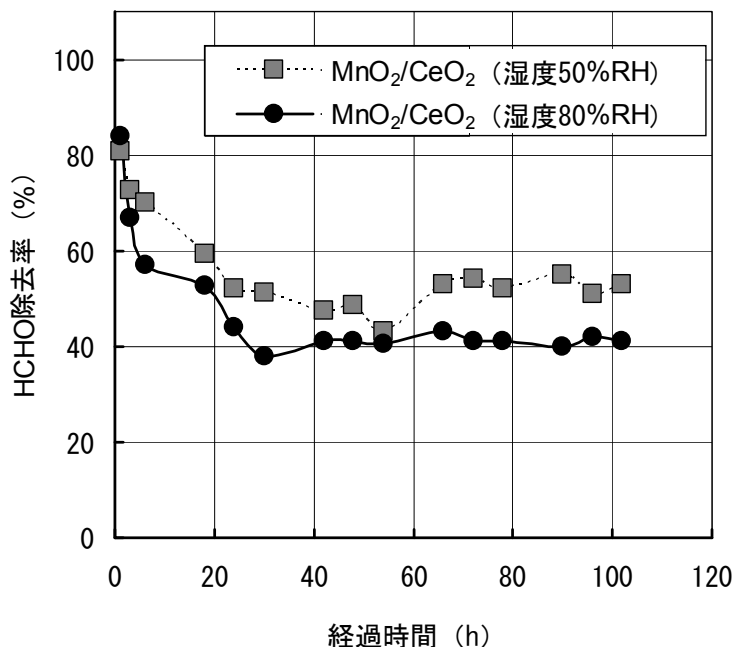


図 6.11 MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターの湿度差異による HCHO 除去率の経時変化の比較 (湿度 50%RH 条件, 湿度 80%RH 条件)

ただし、6.3 節の湿度 50%RH 時の実験と同様、102 時間流通させても、HCHO 除去率は一定の状態を維持していた。したがって、自己再酸化の機能が失われた訳ではないと考えられる。HCHO 除去率低下の要因としては、流通空気中に含まれる水分の一部が金属酸化物に吸着し、HCHO との接触を阻害した可能性が考えられる。したがって高湿度条件下で長期使用する際には、MnO₂ 系フィルターの前段に吸湿、または除湿手段を設けることが望ましいと考える。

6.5 MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす硫黄系ガスの影響

6.5.1 実験目的

MnO₂ 系フィルターの利用先をさらに拡大しようとしたとき、これまで対象とした以外の条件による影響を確認する必要がある。住宅やホルマリン燻蒸施設用途では、室内空気中には HCHO の存在が支配的であるが、例えば HCHO 原料を用いて製品製造を行っている工場等では、工場からの排ガス中に HCHO 以外のガスが含まれることがあり、共存ガスの影響を検討する必要がある。白金等の貴金属触媒を用いた場合には、排ガスに含まれる硫黄系ガスが被毒の原因となることがよく知られている。硫化水素 (以下、H₂S と略記する)

のような還元性ガスは、 MnO_2 によって酸化され、不揮発性の生成物（硫酸イオン、硫黄の単体）を生じる可能性がある。そこで本項では、 MnO_2 系フィルターの HCHO 除去性能におよぼす硫黄系共存ガスの影響を実験により検証した。

6.5.2 実験概要

連続ワンパス流通実験を実施した。比較のため、HCHO 単独流通の場合と硫黄系ガスとの混合ガス流通の試験を行った。硫黄系ガスについては、化学メーカーの工場から排出されるガス成分として HCHO のほかに H_2S 、二硫化炭素（以下 CS_2 と略記する）が主成分であった。そこで、HCHO にこれらガスを混合して実験に供した。

(1) 試験フィルター

反応容器に設置した試験フィルターは、6.3 節の実験で使用したフィルターと同仕様のフィルターを用いた。

(2) 実験装置

図 6.12 に示す実験装置を組み立てて実験を行った。温度、および湿度を調整した空気を分岐し、各ガスの発生部にポンプを用いて定流量で送り込み、濃度調整された各ガスを混合して、試験フィルターを設置した反応容器に導入した。反応容器の前後に、混合ガスの濃度を測定できるように測定口を設けた。

(3) ホルムアルデヒド濃度の調整

インピンジャー内にパラホルムアルデヒド粉末を入れてヒーターで加熱し、発生した HCHO を流量 5.5 L min^{-1} で導入したキャリアガスで希釈して 50 ppm の HCHO ガスを得た。

(4) 温度、湿度の調整

恒温恒湿槽で温度 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度 70%RH にした空気をキャリアガスに用いた。

(5) 硫化水素濃度の調整

トールビーカー内に硫化鉄(II)(FeS)30 g を入れ、ビュレットより 0.25 mol L^{-1} の硫酸 (H_2SO_4) を滴下して H_2S を発生させた。発生した H_2S を流量 1.0 L min^{-1} で導入したキャリアガスで希釈して 200 ppm の H_2S ガスを得た。

(6) 二硫化炭素濃度の調整

褐色試薬瓶 500 mL 内に CS_2 (和光純薬, 作業環境測定用)50 mL を量りとり、シリコン栓でふたをした。流量 $5\sim 20 \text{ L min}^{-1}$ で外気を褐色試薬瓶内に流通し、発生した CS_2 を流量 1.0 L min^{-1} で導入したキャリアガスで希釈して 1,800 ppm の CS_2 ガスを得た。

(7) 流量調整

各ガスの濃度調整のため、調整した各ガス量の合計が 3.0 L min^{-1} となるように流量を調整し、反応容器に流通した。

(8) 測定方法、および評価方法

反応容器に試験フィルターを入れ、反応容器を密閉した後、図 6.12 に示す実験装置に組み込んだ。その後ポンプを起動し、HCHO、H₂S、および CS₂ の 3 種混合ガスを反応容器内に常時供給した。導入開始 3 分後から反応容器出口にサンプリングバックを接続し、3 分間出口側のガスを捕集した。捕集後、サンプリングバック内の HCHO ガス濃度を HCHO 用検知管 91LL (ガステック社製)、H₂S 濃度を H₂S 用検知管 4M (ガステック社製)、また CS₂ 濃度は CS₂ 用検知管 13M (ガステック社製) を用いて測定した。なお、H₂S の反応物として考えられる二酸化硫黄 (以下、SO₂ と略記する) 濃度も SO₂ 用検知管 4LL (ガステック社製) を用いて測定した。

実験開始前の空試験において、反応容器入口、出口の各物質濃度、および湿度が等しくなることを確認した。また、各条件で実験を開始する前に、反応容器入口側の各物質濃度を確認した後、反応容器を接続した。図 6.13 に実験装置と反応容器出口側のガス濃度測定

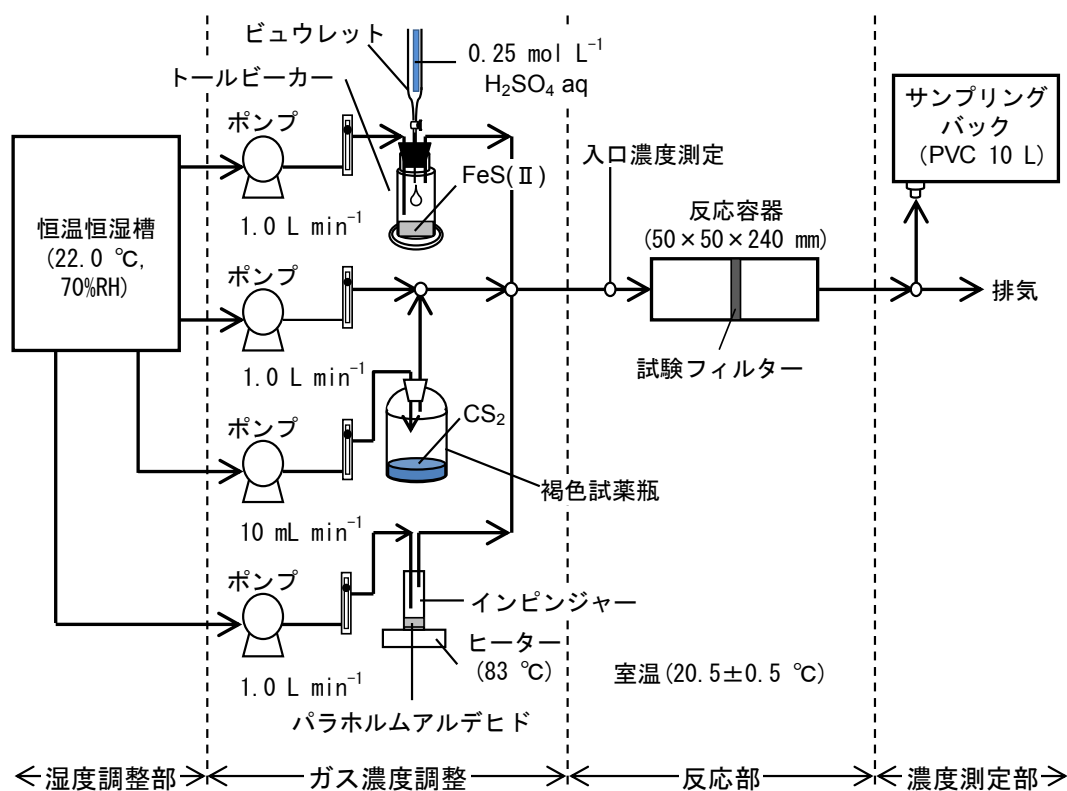


図 6.12 硫黄系混合ガスを用いた連続流通ワンパス実験の装置システム図

時の様子を示す。

また、硫黄系ガスとの反応生成物を検討するため、X線回折法により試験後のフィルターを対象に結晶構造を観察した。X線回折装置には Geigerflex RAD-C (理学電機社製) を使用し、X線源は $\text{CuK}\alpha_1$ 、走査軸は $2\theta/\theta$ 、計数単位は cps、スキャンスピードは $2.0\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ とした。また試験後のフィルターに付着している陰イオン成分をイオン交換蒸留水に抽出し、イオンクロマトグラフ法により定性分析した。分析条件は以下の通りである。装置； Dionex 社製 ICS-90 Ion Chromatography System、検出器；電気伝導度検出器、分離カラム； Dionex 社製 IonPack AS-9HC Analytical(4×250 mm)、ガードカラム； Dionex 社製 IonPack AG4-4 mm、サプレッサー；AMMSIII、流量； 1.0 mL min^{-1} 、注入量； $25\text{ }\mu\text{L}$ 、溶離液； 5 mM 炭酸水素ナトリウム水溶液、除去液； 15 mM 硫酸。

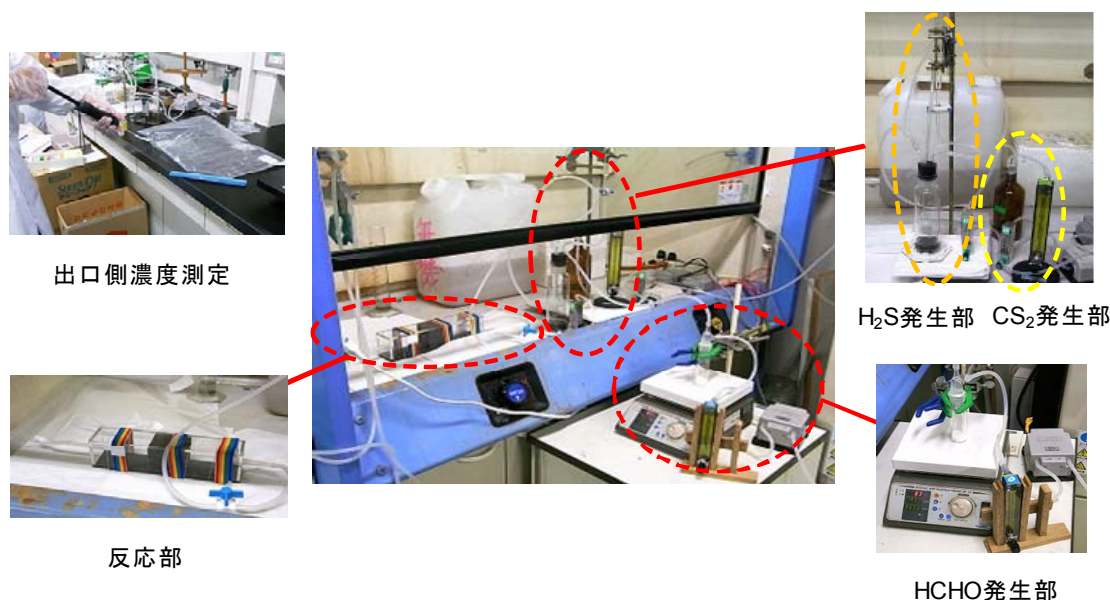


図 6.13 実験装置と反応容器出口側のガス濃度測定の様子

6.5.3 実験結果、および考察

6.5.3.1 ホルムアルデヒド除去率

図 6.14 に、HCHO 単独流通時、および共存ガス流通時の各 HCHO 除去率の経時変化を示す。HCHO 単独流通時は、前述のように流通当初の HCHO 除去率は高いがその後低下し、12 時間経過以降は一定の値を示し、 MnO_2 - CeO_2 による HCHO 分解速度が律速段階となる定常活性を示した。反応開始から少なくとも 144 時間 (6 日後) までは HCHO 除去率の低下がみられず、安定した HCHO 除去性能が得られることを再確認した。

一方、硫黄系ガスが共存する場合、HCHO 除去率は、流通初期から低下し、そのまま連続して低下し、50 時間後からさらに漸減していく傾向を示した。

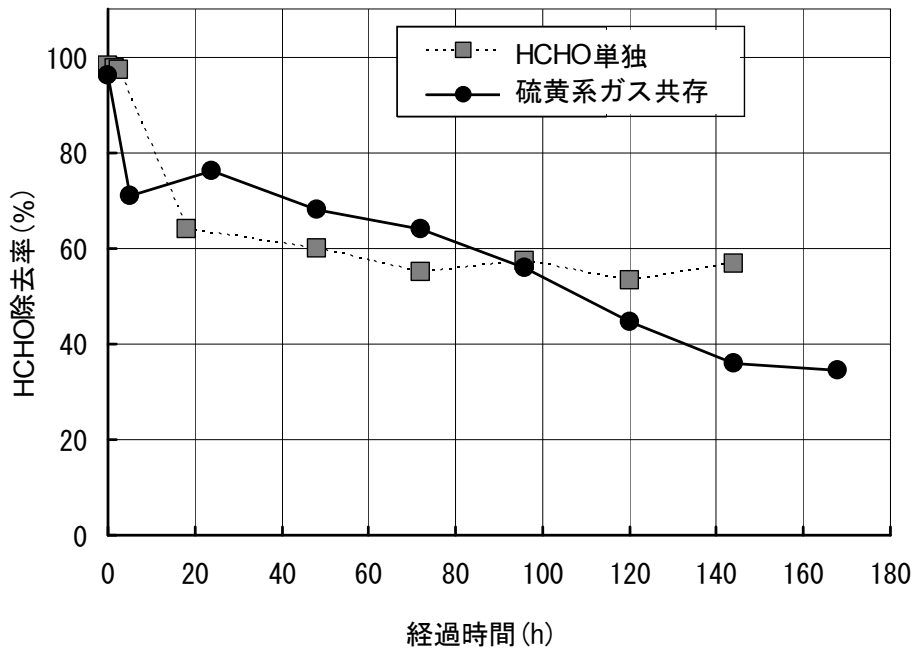


図 6.14 HCHO 単独時、および硫黄系ガス共存時の MnO_2 - CeO_2 系フィルターによる HCHO 除去率の経時変化

6.5.3.2 硫黄系ガスの除去率

図 6.15 に、共存ガス流通時の HCHO、 H_2S 、 CS_2 各ガスの除去率の経時変化を示す。 CS_2

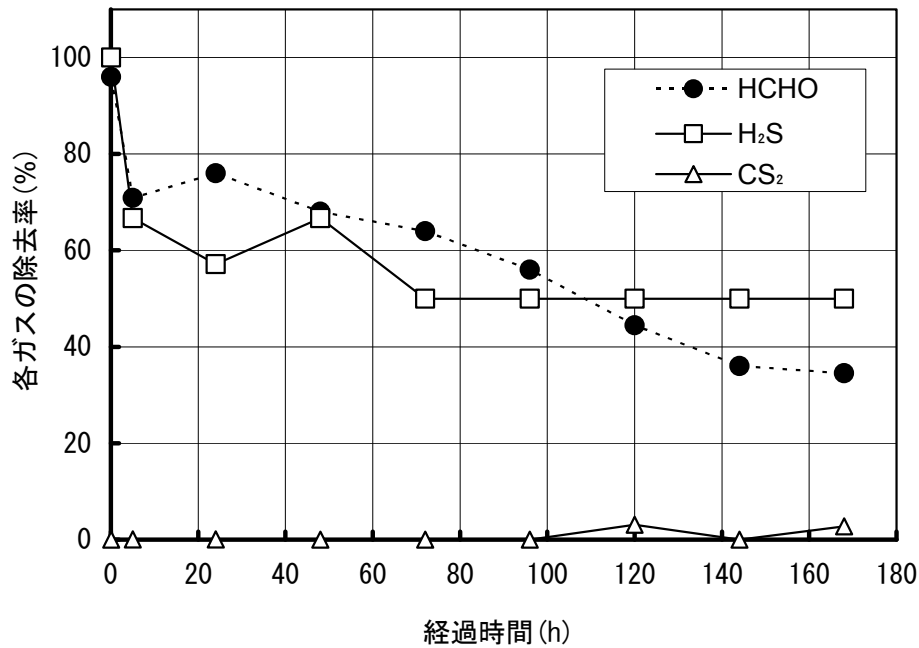


図 6.15 MnO_2 - CeO_2 系フィルターによる HCHO、 H_2S 、および CS_2 の除去率の経時変化

の除去率は一貫して 0%であった。それに対して、 H_2S の除去率は 72 時間までは HCHO と同様の傾向を示したが、その後ほぼ一定となり、少なくとも 168 時間（7 日）後までは定常活性を示すことがわかった。なお、このときの出口側で二酸化硫黄（ SO_2 ）濃度を測定したところ、入口 H_2S 濃度に対して物質質量比で 10%程度であった。よって、吸着された H_2S の一部は SO_2 に変化しているものと推測された。

6.5.3.3 試験フィルターの実験後の色変化と要因の推定

実験開始から、48 時間を過ぎた時点から、反応容器内のフィルターが黒色から白色に徐々に変化していった。実験前と実験後の試験フィルター写真を図 6.16 に示す。今回の実験では H_2S が除去されていることから、 H_2S 由来の二次生成物の可能性、または表面上での硫黄(S)をもとにする結晶構造の変化が起きたものと推測された。そこで、試験フィルターの変色が、生成した二次生成物によるものか、結晶構造の変化であるのかについて特定するため、X 線回折（以下、XRD と略記する）測定による結晶構造の分析、およびイオンクロマトグラフ法による試験フィルター表面上の二次生成物同定を試みた。

試験フィルターを金づちを用いて粉碎し、乳鉢ですりつぶした後、XRD 測定を行った。また XRD 測定が終了した試料 0.5 g を遠沈管に入れ、イオン交換水 10 mL を加え、攪拌した。攪拌後、3,000 rpm で 1 時間遠心分離したのち、上澄み液をマイレックスフィルターにてフィルタリングしたものを分析原液とした。分析原液を 10 倍希釈したものをイオンクロマトグラフによって分析した。測定した XRD パターンを図 6.17 に示す。

実験前の試験フィルターから採取した試料では、これらの生成物による試験フィルター

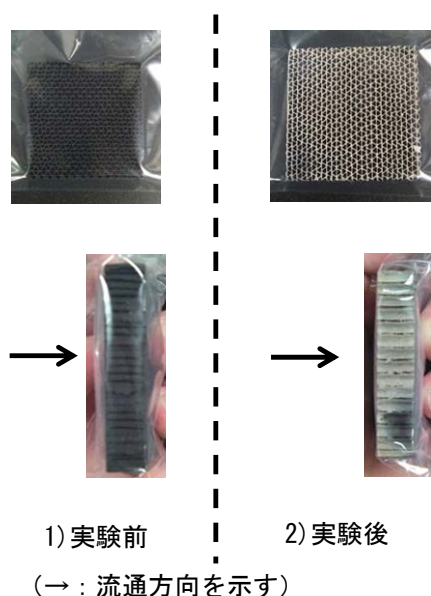


図 6.16 実験前後の MnO_2 - CeO_2 混合粒子系フィルターの色の变化

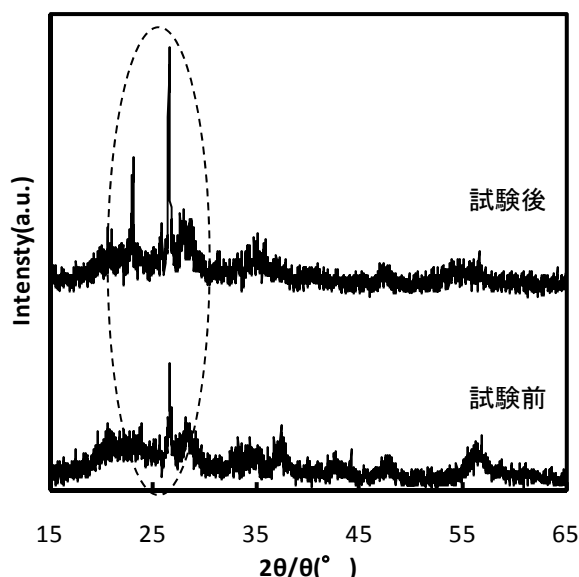


図 6.17 MnO_2 - CeO_2 混合粒子系フィルターの XRD パターン

表面の被覆が徐々に進行することにより、HCHO 除去率が徐々に低下していくものと推測される。26 °付近に明瞭なピークが見られる以外は、顕著なピークは見られなかったが小さなピークは見られた。26 °のピークは MnO_2 の特徴的なピークと一致することから、含まれる MnO_2 のものと推測される。また 28 °、47 °、56 °付近がベースより若干高くなっていた。これらは蛍石型結晶構造をとる CeO_2 のピークに一致することから、 CeO_2 であると推測される。実験前と実験後と比較すると、23 °に新規のピークが見られ、26 °のピークが大きくなっていった。これらのピーク位置について調査したところ、硫黄の XRD パターンに類似していた¹⁷¹⁾⁻¹⁷²⁾。その他、亜硫酸、硫酸、硫化マンガンなどの XRD パターンとも比較したが、硫黄が最もフィットした。

イオンクロマトグラフの結果（クロマトグラム）を図 6.18 に示す。保持時間 5.0 min に大きなピークが見られた。これはギ酸イオンであり、HCHO 分解過程における中間生成物に相当する。一方、保持時間 25 min、および 30 min にもピークが観測された。これらは標準試料と照合した結果、それぞれ亜硫酸イオン、および硫酸イオンと同定された。

一方、HCHO 単独実験に用いた試験フィルターについても、同様の手順で表面生成物を分析したところ、XRD 測定において、試験前と大きく異なるピークは確認されず、イオンクロマトグラフにおいてもギ酸以外のピークは確認されなかった。

以上のことから、共存ガスを流通させた場合、実験後の試験フィルター上には硫黄、硫酸塩、亜硫酸塩が生成していることがわかった。

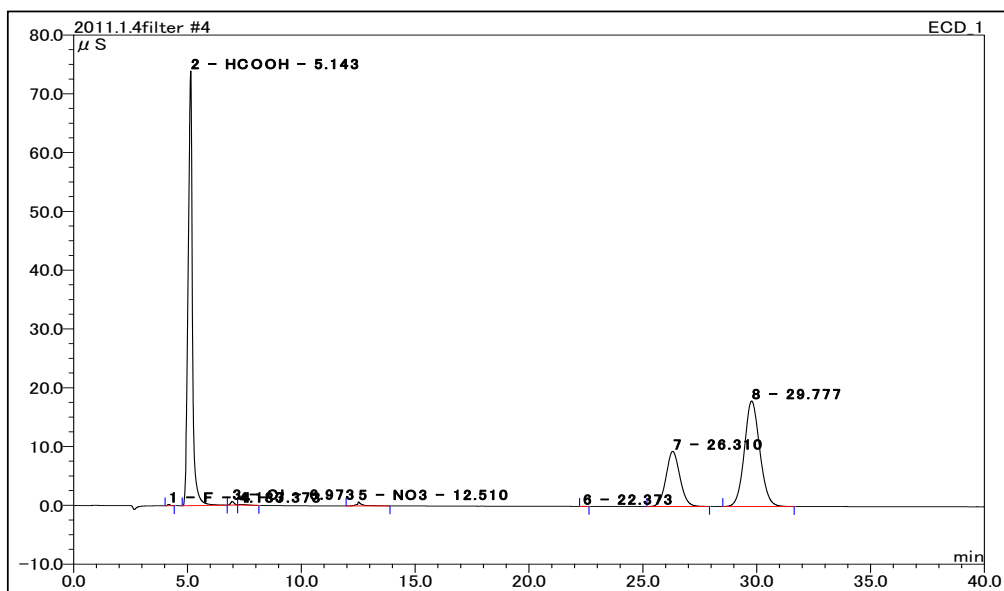


図 6.18 試験フィルターのイオンクロマトグラフによる定性分析

6.6 まとめ

本章では、 MnO_2 系フィルターの実用上の課題となる HCHO 除去性能の持続性について

連続流通ワンパス実験を行い検証した。その結果、従来の MnO_2 担持フィルターは、 HCHO を継続的に流通させることにより HCHO 除去性能が徐々に劣化することがわかった。

住宅用途については、住宅用の空気清浄装置試験機と同仕様の装置を室内空気中の HCHO 濃度が 0.2 mg m^{-3} である容積 200 m^3 の住宅に適用した場合、室内 HCHO 濃度をフィルターの交換をせずに厚生労働省指針値 0.1 mg m^{-3} (25°C 換算 0.08 ppm) 以下に維持できる期間として約 4 ヶ月であることが示唆された。建材からの HCHO の長期的な放散量測定に関する既往の研究報告と併せて考えると、これは、実用に耐える HCHO 除去性能を備えているといえる。

一方、ホルマリン燻蒸施設用途については、分解除去する HCHO 量が住宅用に比べて多いため、ホルマリン燻蒸施設用空気清浄装置試験機と同仕様の装置を使用する場合には、フィルター交換の頻度が多くなると考えられる。実験で使用したチャンバー容積と同容積の部屋での使用を想定した場合、運転前の室内 HCHO 濃度が $3,000 \text{ ppm}$ の場合 4~5 サイクルの使用にとどまる可能性を示唆した。

そこで、フィルターの HCHO 除去性能を持続させることを目的に、自己酸化還元性を有する $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合粒子に着目し、これをフィルターに成形し、 HCHO 除去性能の持続性を調べた結果、 MnO_2 単独に比べ著しく HCHO 除去性能が持続することを明らかにした。

さらに、空気清浄装置の用途拡大を想定し、湿度（水分）と硫黄系ガスの影響について検証した。湿度（水分）については、高湿度時には HCHO 除去性能に差異が生じるものの、 HCHO 除去性能持続性には影響しないことを明らかにした。一方、硫化水素に対しても著しい除去性能を有するが、硫黄の析出による不可逆的な被毒を生じ、 HCHO 除去性能を低下させることがわかった。除去性能低下を抑制する対策として、例えば、第 5 章で示したように MnO_2 系フィルターの前にプレフィルターを設置することが考えられる。

表 6.3 に、本章の一連の実験よりわかった MnO_2 系、および $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合粒子系フィルターによる用途別の使用可能期間を整理した。

表 6.3 MnO_2 系、および $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合粒子系フィルターの用途別使用可能期間

用途	使用条件					MnO_2 単独 フィルター	$\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合 酸化物系フィルター
	温度	湿度	共存ガス		SV (h^{-1})	使用可能期間 / MnO_2 担持量 (g)	使用可能期間 / MnO_2 担持量 (g)
住宅居室	25°C	50 %RH	—	<ul style="list-style-type: none"> 室容積 : 200 m^3 室内濃度 : 0.2 mg m^{-3} 低減濃度 : 0.1 mg m^{-3} 運転時間 : 24 h/day 	8.3×10^4	4.4ヶ月/540	—
病院	25°C	50 %RH	—	<ul style="list-style-type: none"> 室容積 : 100 m^3 室内濃度 : 1.25 mg m^{-3} 低減濃度 : 0.125 mg m^{-3} 運転時間 : 8 h/day 	4.0×10^4	5.8ヶ月/1,725	—
工場（排ガス）	25°C	50 %RH	—	<ul style="list-style-type: none"> 処理濃度 : 62.5 mg m^{-3} 低減濃度 : 2.5 mg m^{-3} 運転時間 : 8 h/day 	1.2×10^4	8日/28,750	18日以上/28,750
		80 %RH	硫黄系			—	18日以上/28,750*
ホルマリン燻蒸施設	25°C	50 %RH	—	<ul style="list-style-type: none"> 室容積 : 100 m^3 処理濃度 : $1,250 \text{ mg m}^{-3}$ 低減濃度 : 2.5 mg m^{-3} 	6×10^3	5回/5,750	

※ $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 混合酸化物系フィルター：硫黄系共存ガス流通時に劣化

第7章

総論

7.1 本研究で明らかになったこと

HCHO を放散する建材等を用いた住宅・ビル等の居室、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生産施設等のホルマリン燻蒸施設では、ヒトへの健康リスクとなっている室内空気中 HCHO に対する濃度低減対策が必要である。そこで本研究では、MnO₂ を主成分とするハニカム構造のフィルターを組み込んだ空気清浄装置を開発し、室内空気中 HCHO 濃度低減効果を検討して以下のことを明らかにした。

(1) 住宅等の居室を対象とした室内空気中のホルムアルデヒド濃度低減を実現

住宅内の居室を対象に、厚生労働省の定める室内濃度指針値以下 (0.1 mg m⁻³, 25 °C 換算 0.08 ppm) に低減可能な空気清浄装置の開発に取り組み、実物大の実験室、実際の住宅において実証実験を行い、HCHO 濃度低減を実現した。

この成果により、住宅用の空気清浄装置を製品化し、開発した HCHO 対策技術を広く社会に還元することができた。特にシックハウス症候群の患者の場合、厚生労働省指針値以下の低濃度であっても発症する可能性があり、HCHO による室内空気汚染の予防・改善に寄与する技術として有効な手段を提供できたと考える。

(2) 高気密の住宅における室内空気中ホルムアルデヒド濃度低減予測式 (遷移状態モデル) を開発

高気密の住宅における HCHO 濃度計測結果から、空気清浄装置運転による室内 HCHO 濃度の低減効果は、従来の HCHO 放散量を一定にした質量収支モデルでは説明できないことを明らかにした。そこで、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遷移状態の存在を仮定し、新たな濃度予測式 (遷移状態モデル) を開発した。またこのモデルの妥当性を実際の高気密の住宅における実験で確認した。

この成果により、高気密の住宅における空気清浄装置による HCHO 濃度低減効果を予測する方法を提供することができた。また開発した方法は、空気清浄装置に限らず機械換気装置にも応用でき、さらに建材片からの HCHO 放散量推定モデルとして開発された HBF 式と等価であることから、本研究内容は建築基準法で定める HCHO 発散建材の HCHO 放散速度の測定原理として参照され、同分野における学術研究の基礎として貢献した。

(3) ホルマリン燻蒸施設を対象とした高濃度のホルムアルデヒドに対し排出基準を満たす除去性能を実現

ホルマリン燻蒸施設を対象に、ホルムアルデヒド取り扱い施設における HCHO 濃度排出基準 (2 ppm, 25 °C 換算 2.5 mg m⁻³) 未満に低減できる空気清浄装置の開発に取り組み、実物大のチャンバーを用いて実験を行い、排出基準を満たす HCHO 濃度低減性能を実現した。

この成果により、ホルマリン燻蒸施設向けの空気清浄装置を開発し、開発した HCHO 対策技術を医薬品メーカー等に提供することができた。本装置を用いることにより、排出基準に対するコンプライアンス、および燻蒸後の部屋の使用開始を早めることが出来ることから製造工程の短縮を同時に図ることが出来るため、今後積極的に活用されると思われる。

(4) 実物大のチャンバーにおいてはじめて二酸化マンガンによるホルムアルデヒド完全分解を確認

実物大のチャンバーにおける実験において、空気清浄装置運転 24 時間後には、HCHO の分解により同じ物質量の CO₂ が生成することを実物大のチャンバーではじめて確認した。

(5) 二酸化マンガンによるホルムアルデヒド分解除去機構を解明

実物大のチャンバーにおける実験において、空気清浄装置運転時に室内 HCHO 濃度が段階的に減衰する傾向を示し、これは MnO₂ を用いた HCHO の分解除去が 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ことを明らかにした。

これら成果は、MnO₂ による HCHO 分解メカニズムに関する高い学術的価値を有する。

(6) 二酸化マンガン単独担持フィルターのホルムアルデヒド除去性能の持続性を明示

MnO₂ 単独担持フィルターの除去性能持続性について、連続流通ワンパス実験を行った結果、MnO₂ 担持量 1 g あたり、0.057 g の HCHO の分解量であることがわかり、一般居室用途に使用した場合には、実用に耐える HCHO 除去性能を備えていることを示唆した。一方、数千 ppm レベルの HCHO を処理するホルマリン燻蒸施設では、長時間の使用に伴い HCHO 除去性能の劣化が顕著であることが推測された。

(7) 自己酸化還元性を有する MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターによるホルムアルデヒド除去性能の持続性を明示

(6)の問題点を克服するため、自己酸化還元性を有する MnO₂ と CeO₂ の混合粒子に着目し、ハニカム構造のフィルターに成形して HCHO 除去実験を行い、MnO₂ 単独に比べて CeO₂ を含むと著しく HCHO 除去性能の持続性が向上することを明らかにした。

(8) MnO₂-CeO₂ 混合粒子系フィルターのホルムアルデヒド除去性能に及ぼす湿度、および硫黄系ガスの影響を解明

空気清浄装置の用途拡大を想定し、湿度（水分）と硫黄系ガスについて検証し、高湿度時には HCHO 除去性能に差異が生じるが、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。硫化水素に対しても著しい除去効果を有するが、硫黄の析出による

不可逆的な被毒を生じ、HCHO 除去性能を低下させることが明らかになった。HCHO 除去性能低下を抑制する対策として、CeO₂ を含む MnO₂ 系フィルターの前にプレフィルターを設置することが考えられる。

これらの成果により、MnO₂ を活用した HCHO 除去手段に対して、設計資料として活用されることが期待される、特に、(7)、(8)によって HCHO 除去技術の活用の道が拓がることを期待できる。

以上のことから、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気中 HCHO 濃度の低減に有効な空気清浄装置を開発し、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置がはじまっており、本研究の成果は今後の HCHO 対策に広く応用されることが期待される。

7.2 今後の展望

国内では 2003 年に施行された建築基準法改正に伴い、建物内における HCHO を中心とした建材の使用規制により新しく建設される建築物内の空気中 HCHO 濃度は、比較的低濃度にはなっているが、室内には規制された建材以外にも様々な什器が存在し、室内放散の可能性が潜んでいる。また中国をはじめとする新興国では、室内空気質に関するガイドラインの策定が行われ始めてはいるが、HCHO による重大な室内空気汚染が実態として存在する。本研究で開発した空気清浄装置は、これら室内空気汚染の予防・改善に活用できる。

一方、欧米では、HCHO の発がんリスク評価を重視し、長期曝露影響を考慮した新たな、より厳しいガイドラインの設定が検討されている。この動きは、わが国にも波及する可能性が高い。その場合には、換気による希釈だけでは不十分である。また微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 等による大気汚染も重大な関心事となっており、多くの建築物において換気手段に加えて HCHO を確実に除去できる空気清浄装置の需要が高まっている。本研究で対象とした MnO₂ を主成分とした空気清浄装置は、その一翼を担うものとする。

ホルマリン燻蒸施設では、燻蒸後の排気のための HCHO 濃度低減に使用されるほか、燻蒸後の室内 HCHO 濃度を低減することにより作業環境改善にも活用が望まれる。さらに、大気環境保全の観点から HCHO の大気放出抑制が強まってくることが予想され、HCHO を製造や加工に使用している工場では、排ガス中の HCHO 濃度低減手段として、CeO₂ を含む MnO₂ 系フィルターの活用が期待できる。

このように、本研究の成果は、現在、そして将来の環境対策技術の 1 つとして重要な位置を占めると確信する。

【参考文献】

同じ文献でも文章により参考・引用箇所が異なる場合があるので重複している文献も存在する。なお、一部の古い文献などにおいて文献情報が十分に得られなかった場合があったが、分かる範囲で記載した。

- 1) 松岡宏：製造環境内微生物の測定，評価及び制御[8]—環境菌のホルムアルデヒド殺菌ならびに分解事例，防菌防黴，36(12)，871-879，2008
- 2) NEDO技術開発機構，産業総合研究所化学物質リスク管理センター：詳細リスク評価書シリーズ17 ホルムアルデヒド，丸善株式会社，東京，2009
- 3) ECA IAQ & Its Impact on Man, Report No.7, Indoor Air Pollution by Formaldehyde in European Countries, 1989
- 4) WHO IARC: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol*, 88, 39-325, 2006
- 5) 塩津弥佳，吉澤晋，池田耕一，野崎淳夫：生活時間調査による屋内滞在時間量と活動量 室内空気汚染物質に対する曝露量評価に関する基礎的研究 その1，日本建築学会計画系論文集，511，45-52，1998
- 6) 厚生省生活衛生局長：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について（平成12年6月30日付け生衛発第1093号），厚生労働省，1997
- 7) 厚生労働省労働基準局長：労働安全衛生法施行令の一部を改正する政令及び特定化学物質障害予防規則等の一部を改正する省令等の施行等について，基発第0229001号，厚生労働省，2008
- 8) 環境を守り育てる条例，京都府，1996
- 9) 建築基準法 第28条の2（居室内における化学物質の発散に対する衛生上の措置），国土交通省，2003
- 10) 都田路子，山野辺秀夫，上原真一，観照雄，藤井孝：家庭用品の衛生科学的研究（第39報）規制対象外家庭用品中のホルムアルデヒドの実態調査，東京都立衛生研究所年報，49号，71-74，1998
- 11) ハウスジャパン・プロジェクト（松村秀一，田辺新一 監修）：生活価値を創造する21世紀型住宅のすがた，東洋経済新報社，東京，2001
- 12) Sekine, Y.: Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmospheric Environment*, 36(35), 5543-5547, 2002
- 13) Sekine, Y., Nishimura, A.: Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials, *Atmospheric Environment*, 35 (11), 2001-2007, 2000
- 14) Andersen, I., Lundqvist, G. R. and Mölhave, L.: Formaldehyde in the atmosphere in Danish homes, *Ugeskr.Lag.*, 136(138), 2133-2139, 1974

- 15) Burdach, V.S., Wechselberg, K.: Impairment of Health School. Symptoms Caused by the Use of Formaldehydes Emitting Materials in School Buildings, *Fortschritte Der Medizin*, 98(11), 377-412, 1980
- 16) Van Der Wal, J. F.: Formaldehyde measurements in Dutch houses, schools and offices in the years 1977-1980, *Atmospheric Environment*, 16, 2471-2478, 1982
- 17) Dally, K.A., Hanrahan, L.P. and Woodbury, M.A.: Formaldehyde exposure in nonoccupational environments, *Archives of Environmental Health*, 36(6), 277-284, 1981
- 18) Commission of the European Communities: *Indoor Air Pollution by Formaldehyde in European Countries*, European Concerted Action, Indoor Air Quality & Impact on Man, Cost Project 613, Environment and Quality of Life, Report No.7, EUR 13216 EN, 1990
- 19) Keml: *The National Chemicals Inspectorate's Regulations on Formaldehyde in Wood-based Boards*, ISSN 0283-1937 KIFS 1989.5, 1993
- 20) Carrer, P., Rameckers, E., and Kotzias, D.: *Policies and Actions Concerning Indoor Air Pollution in Dwellings in Europe and Overseas*, THADE Project, Report, 2004
- 21) European Commission: *Formaldehyde, Industry Sectors, Construction, Legislation on substances*
- 22) Consumer Product Safety Commission: *CPSC Considers Regulation Of Urea Formaldehyde Foam Insulation*, NEWS from CPSC, Release, 78-106, 1978
- 23) Lansink, B.J.: *UFFI and market value*, The Canadian Appraiser, Appraisal Institute of Canada, 29, Book 1, 1985
- 24) 林野庁長官：食器戸棚内のホルムアルデヒドについて，45 林野産第 318 号，林野庁，1970
- 25) 林野庁長官，農林省農林経済局長：住宅の内装材から放散するホルムアルデヒドについて，46 農経 C 第 2837 号，1970
- 26) 牧勉：ホルムアルデヒドの放散量に関する JAS 規格の設定について，木材工業，35(9)，421-424，1980
- 27) 国土交通省住宅局建築指導課，国土交通省住宅局住宅生産課，国土交通省国土技術政策総合研究所，独立行政法人建築研究所，日本建築行政会議，シックハウス対策マニュアル編集委員会：改正建築基準法に対応した建築物のシックハウス対策マニュアル－建築基準法・住宅性能表示制度の解説及び施工マニュアル，工学図書出版株式会社，東京，2003
- 28) 厚生省生活衛生局企画課生活科学安全対策室監修：Q&A 家庭用品の安全対策，株式会社ぎょうせい，1991
- 29) 堀岡邦典，野口美保子：尿素樹脂接着剤による合板のホルマリン臭について，木材工業，12(2)，13-16，1957
- 30) Stoger, G.: Beitrage zur Berechnung und Prufung der Formaldehydabspaltung aus

- Harnstoffhartz gebundenen Spanplatten, *Holzforst. Holzverwert*, 17, 6, 1965
- 31) Plath, L.: Bestimmung der Formaldehydabspaltung aus Spanplatten nach der Mikrodiffusionsmethode. 1. Mitteilung, *Holz Roh Werkstoff*, 24, 312-318, 1966
- 32) Neusser, V. H., Zentner, M.: Über die Ursachen und die Beseitigung des Formaldehydgeruches von holzhaltigen Baustoffen, insbesondere von Spanplatten, *Holzforst. Holzverwert*, 20, 101-112, 1968
- 33) Hollowell, C.D., Berk, J. V. and Traynor, G. W.: Impact of reduced infiltration and ventilation on indoor air quality in residential buildings, *ASHRAE Transactions*, 85(1), 816-827, 1979
- 34) Andeson, I.: *Formaldehyde in the indoor environment: health implications and the setting of standards in indoor climate*, Copenhagen, Danish Building Research Institute, 65-87, 1979
- 35) NHMRC: *Interim National Indoor Air Quality Goals*, 1996
- 36) World Health Organization Europe, *Air Quality Guidelines for Europe*, WHO Regional Publication, Europeans Series, No.23, Copenhagen, 1987
- 37) World Health Organization Head Quarters, *Guidelines for Air Quality*, 2000
- 38) California Air Resources Board: *Formaldehyde in the Home - Guideline*, No.1, 1991
- 39) Ministry of the Environment: *Guidelines for Good Indoor Air Quality in Office Premises*, First edition, 1996
- 40) State Environmental Protection Administration: *Indoor Air Quality Standard*, GB/T18883-200, Chinese, 2002
- 41) Inter-department Indoor Air Quality Management Group: *Guidance Notes for the Management of Indoor Air Quality in Offices and Public Places*, 2003
- 42) 大韓民国環境部生活公害課長：室内空気質管理の政策方向－中長期管理政策を中心に－，2004
- 43) 日本貿易振興機構北京センター：平成 22 年度中国の省エネ・環境保護分野市場ニーズ調査報告書，5-10，2011
- 44) 熊田和彰，池田耕一，吉野泰子，劉加平，王岩，一柳龍伸：中国西部地域における気候変動と健康に配慮した新型省エネルギー住宅構想：その3.トルファン及び肅南県における住宅の微生物に関する実態調査，平成23年度日本大学理工学部学術講演会論文集，325-326，2011
- 45) 東賢一，内山巖雄，池田耕一：諸外国の室内空気質規制に関する調査研究：室内空気質ガイドラインと汚染源対策，日本建築学会環境系論文集，597，89-96，2005
- 46) Indoor Air Hygiene Commission: *Guide values for indoor air*
- 47) Säteri, J.: FINNISH CLASSIFICATION OF INDOOR CLIMATE 2000: REVISED TARGET VALUES, *Proceeding of indoor Air 2002*, 3, 643-648, 2002
- 48) Becher, R., Hongslo, J. K., Bakke, J. V., Kvendbo, J. F., Sanner, T., Schwarze, P. E. and Dybing, E.: Revised Guidelines for Indoor Air Quality in Norway, *Proceedings of Indoor*

- Air '99*, 1, 171-176, 1999
- 49) Fabiánková, E., Fletcher, T., Koppová, K., Hrubá, F., Houthuijs, D., Antonova, T., Volf, J., Rudnai, P., Zejda, J. and Niciu, E.: *On Indoor Air in Central Europe*, 13th Conference of the International Society for Environmental Epidemiology, ISEE-549, 2001
 - 50) Committee on the Medical Effects of Air Pollutants: *Guidelines on the Effects on Health of Indoor Air Pollutions*, 2004
 - 51) Department of National Health and Welfare Canada: *Exposure Guidelines for Residential Indoor Air Quality*, A Report of the Federal-Provincial Advisory Committee on Environmental and Occupational Health, Cat.H46-2/90-156E, 1989
 - 52) 松村年郎, 村松学, 亀谷勝昭: 室内空気汚染に関する研究(第3報) 室内空気中のホルムアルデヒド濃度について, 日本公衆衛生雑誌, 30(7), 303-308, 1983
 - 53) 三谷一憲, 土屋博信, 酒井潔, 山中克巳: 室内のホルムアルデヒド濃度とその人体影響, 公害と対策, 21(9), 878-880, 1985
 - 54) 朝日新聞社: 住まいが病気を招く 建材の化学物質は野放し, 週刊アエラ 1994年11月21日号, 1994
 - 55) 健康住宅研究会: 室内空気汚染の低減に関する調査研究報告書, 1998
 - 56) Kuwasawa, Y., Osawa, H., Bogaki, K., Yoshino, H.: Development of technology contributing to a wholesome residential environment, *Canadian Housing Experience '99, The 5th Canada-Japan Housing R&D Workshop, Proceedings*, 107-113, 1999
 - 57) 熊谷一清, 池田耕一, 堀雅宏, 松村年郎, 野崎淳夫, 木村洋, 飯倉一雄, 吉沢晋: 居住状態における住宅室内揮発性有機化合物に関する実態調査, 日本建築学会計画系論文集, 522, 45-52, 1999
 - 58) 東実千代, 新谷恵, 八木成江, 守屋好文, 疋田洋子: 戸建て住宅におけるホルムアルデヒドおよび揮発性有機化合物濃度の継続的実測調査, 日本建築学会計画系論文集, 552, 29-35, 2002
 - 59) 池田耕一, 朴俊錫, 塩津弥佳: 化学物質による室内空気汚染データベースシステムの設計に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, 552, 49-54, 2002
 - 60) 大澤元毅, 池田耕一, 林基哉, 桑沢保夫, 真鍋純, 中林由行: 2000年全国調査に基づく化学物質による住居室内空気汚染の状況, 日本建築学会環境系論文集, 566, 65-71, 2003
 - 61) 建築研究所: 健康的な居住環境形成技術の開発研究会: 健康的な居住環境形成技術の開発研究会報告書, 2000
 - 62) 住宅の品質確保の促進等に関する法律, 建設省(国土交通省), 1999
 - 63) 厚生労働省: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書, 2002
 - 64) Nozaki, A. et al.: A study on the durability of gaseous contaminants removal performance of room air cleaners, *Proceedings of Health Building 2009*, 340, 2009

- 65) 一條佑介, 野崎淳夫: 家庭用空気清浄機ホルムアルデヒド除去性能の劣化性に関する研究, 室内環境, 13(1), 31-38, 2010
- 66) 長谷川麻子, 小峯裕己, 鎌田元康: パッシブ型ホルムアルデヒド(HCHO)除去製品の簡易性能試験方法, 日本建築学会計画系論文集, 548, 57-62, 2001
- 67) 安宅勇二, 加藤信介, 徐長厚, 朱清宇: パッシブ吸着建材のホルムアルデヒド放散抑制性能試験法の開発, 日本建築学会環境系論文集, 596, 45-51, 2005
- 68) 金勲, 田辺新一: ホルムアルデヒド濃度低減性能試験における試験法及び低減建材面積比が低減性能評価に与える影響, 日本建築学会環境系論文集, 659, 35-41, 2011
- 69) 小峯裕己: 設備機器・生活用品に関わる抑制対策手法の開発, 化学物質による室内空気汚染の現状と対策最終成果報告書, 日本建築学会 室内化学物質空気汚染調査委員会, 2001
- 70) 長谷川麻子, 羽田崇秀, 小峯裕己, 鎌田元康: 単体ガス成分に対する家庭用空気清浄機の性能試験方法に関する検討, 日本建築学会環境系論文集, 572, 55-62, 2003
- 71) 布施幸則, 鈴木道哉, 山口一, 梶間智明, 岡建雄: 集合住宅における建築的対応による揮発性有機化合物,ホルムアルデヒドの低減と濃度予測に関する検討, 日本建築学会計画系論文集, 522, 53-59, 1999
- 72) 布施幸則, 鈴木道哉, 山口一, 成富隆昭, 梶間智明, 岡建雄: 集合住宅の主な内装部材からのホルムアルデヒド揮発有機化合物の発生速度の定量化と濃度予測に関する基礎検討, 日本建築学会計画系論文集, 533, 29-35, 2000
- 73) 舟木理香, 田辺新一, 田中博: 建材からのアルデヒド類・VOC放散速度測定用小型チャンバーの性能試験及び異なるチャンバー間におけるホルムアルデヒド放散量の比較, 日本建築学会環境系論文集, 572, 47-54, 2003
- 74) 朱清宇, 加藤信介, 安宅勇二: テストチャンバー実験及びCFD解析によるMedium Density Fiberboardにおける物質伝達率が放散速度に与える影響の検討: ホルムアルデヒド放散量測定用テストチャンバー法に関する研究, 日本建築学会環境系論文集, 582, 67-74, 2004
- 75) 独立行政法人建築研究所, 財団法人建築環境・省エネルギー機構, 財団法人日本建築センター, 財団法人ベターリビング: 健康的な住まいづくりのためのユーザーガイド, 2001
- 76) Girman, J.R. et al.: Bake-out of an Office Building, *Proc. of the 4th International Conf. on Indoor Air Quality and Climate*, 1, 22-26, 1987
- 77) Girman, J.R. et al.: Bake-out of a New Office Building to Reduce Volatile Organic Concentrations, *Proc. of the 82nd Annual Meeting and Exhibition of The Air Pollution Control Association*, California, 1989
- 78) Girman, J.R. et al.: Building Bake-out Studies, *Proc. of the Indoor Air 90*, 3, 349-354, 1990

- 79) Haghihat, F. et al.: To Bake or not to Bake, *Proc. of Healthy Building '94*, 369-374, 1994
- 80) Offermann, F.J. et al.: Indoor Contaminant Emission Rates before and after a Building Bake-out, *Proc. of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 6, 687-691, 1993
- 81) Ozao, S., Irie, T., Hori, M.: Experimental study concerning the reduction of indoor formaldehyde by a bake out process, *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 3, 75-85, 1996
- 82) 野崎淳夫, 飯倉一雄, 吉澤晋, 池田耕一, 堀雅宏: 室内化学物質汚染低減化対策としてのベイクアウトの効果(その1) 室内VOC, ホルムアルデヒド汚染に関する研究(その2), 日本建築学会計画系論文集, 530, 61-66, 2000
- 83) 野崎淳夫, 飯倉一雄, 吉澤晋, 池田耕一, 堀雅宏: 室内化学物質汚染低減対策に関する研究(第1報) 室内化学物質汚染低濃度化対策としてのベイクアウトの効果, 空気調和・衛生工学会論文集, 77, 13-20, 2000
- 84) 野崎淳夫, 飯倉一雄, 坊垣和明, 吉澤晋: 室内化学物質汚染低減化としてのベイクアウトの効果(その2) 室内VOC, ホルムアルデヒド汚染に関する研究(その3), 日本建築学会計画系論文集, 557, 73-79, 2002
- 85) 野田耕右, 酒井孝司, 石原修: ベイクアウトによる建材からの化学物質放散量低減効果の検証, 日本建築学会計画系論文集, 552, 55-62, 2002
- 86) 木村洋, 池田耕一, 堀雅宏: 集合住宅における室内空気質測定と改善方策に関する実験的研究, 日本臨床環境医学会会誌, 7(1), 37-43, 1998
- 87) 木村洋, 小池道広, 熊谷一清: 集合住宅の24時間換気システムによる室内空気質改善効果, 人間と生活環境, 8(1), 18-26, 2001
- 88) 木村洋, 長谷川麻子, 小峯裕己, 鎌田元康: 新築集合住宅における化学物質室内空気汚染抑制技術の効果に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, 554, 27-34, 2002
- 89) 大澤元毅: 内装建材の化学物質が室内空気質に与える影響: 第3種換気システムを用いた戸建木造住宅に関する基礎実験, 日本建築学会環境系論文集, 573, 63-69, 2003
- 90) Hori, M., Yang, J.: Removal of Formaldehyde from indoor air with chemical reaction and adsorption, *Proceedings of the 3rd International Conference for Healthy Buildings*, 2, 93-96, 1994
- 91) 中川雅至, 干穎: ホルムアルデヒド等の化学物質を吸着するクロスの開発, 日本建築学会大会学術講演梗概集 D-2 環境工学II, 889-890, 2001
- 92) 奥本秀一, 露木尚光, 佐藤信幸, 比嘉照夫: ホルムアルデヒドの放散を抑制する機能性プラスターの試作とその効果, 日本建築学会計画系論文集, 570, 37-44, 2003
- 93) Hori, M., Ohkawa, T., Handa, S., Wakui, T.: Improvement of IAQ by coating of adsorptive polymer: the development of material, evaluation and its application, *Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate Indoor Air*, 2, 682-687, 2002

- 94) 吉松知哉, 赤木ゆきえ, 坂輪光弘, 天野一: 炭と消石灰を混合したボードのホルムアルデヒド吸着, 石炭科学会議発表論文集, 43, 65-66, 2006
- 95) 青木 貴均, 石川 伸介: 塗り壁材等を用いた VOC 吸着効果に関する検討, 安藤建設技術研究所報, 18, 1-7, 2012
- 96) 林基哉, 廣川美子, 齊藤千絵, 窪田友佳: 観葉植物によるホルムアルデヒド除去に関する小型チャンバーを用いた測定, 日本建築学会近畿支部研究報告集, 42, 137-140, 2002
- 97) 沢田史子, 黒田浩之, 大藪多可志, 満岡周士, 竹中幸三郎, 吉田武稔: 実オフィス環境における植物のホルムアルデヒド浄化効果, 電子情報通信学会技術研究報告 MBE, 102(597), 41-44, 2003
- 98) 黒田浩之, 沢田史子, 大藪多可志, 杉本亘, 永井秀樹: 活性炭鉢に生育する観葉植物のホルムアルデヒド浄化能力, 電子情報通信学会技術研究報告 OME103(132), 17-22, 2003.6
- 99) 浦邊絵夢, 石川恒夫: 観葉植物を用いたホルムアルデヒド低減効果に関する実証的研究(その2) - 植物抽出成分におけるホルムアルデヒド低減効果に関する検討 -, 日本建築学会関東支部研究報告集, 78, 425-428, 2008
- 100) 野崎淳夫, 飯倉一雄, 大澤元毅, 吉澤晋: 家庭用空気清浄機のガス状物質除去特性に関する研究(その1): ホルムアルデヒドに対する状況効果, 日本建築学会計画系論文集, 554, 35-40, 2002
- 101) Nozaki, A., Ichijo, Y., Hayasaka, T., Kikkawa, A., Honma, H., Ikeda, K., Yoshizawa, S.: Studies on Formaldehyde removal rates of domestic air cleaners and the indoor concentration prediction, *Proceedings of Healthy Buildings 2006*, 1, 229-232, 2006
- 102) Nozaki, A. et al.: A Study on the Deterioration of Gaseous Pollutant Removal Performance of Room Air Cleaners, *Proceedings of ISCC 2010*, 195-200, 2010
- 103) JIS C 9615: 1995, 空気清浄機
- 104) 日本電気工業会 JEM-1467: 2009, 家庭用空気清浄機
- 105) United States Environmental Protection Agency: Ozone generators that are sold as air cleaners, *An Assessment of Effectiveness and Health Consequences*, 2001
- 106) 日本空気清浄協会: 室内空気清浄便覧, 株式会社オーム社, 東京, 239-240, 2000
- 107) 日本建築学会: 日本建築学会環境基準AJES-A001-2005 ホルムアルデヒドによる室内空気汚染に関する設計・施工規準・同解説, 43-47, 日本建築学会, 東京, 2005
- 108) 家畜伝染病予法, 農林水産省, 1951
- 109) 都築正和監修: カラー版殺菌・消毒マニュアル, 医歯薬出版, 東京, 1991
- 110) 土戸哲明, 高麗寛紀, 松岡英明, 小泉淳一: 微生物制御 - 科学と工学, 講談社, 東京, 2002
- 111) Rutala, W.A.: APIC Guideline for selection and use of disinfectants, *Am. J. Infect. Control*, 24, 313-342, 1996
- 112) 大気汚染防止法, 環境省, 1968

- 113) 都民の健康と安全を確保する環境に関する条例，東京都，2000
- 114) 神奈川県生活環境の保全等に関する条例，神奈川県，1998
- 115) 川崎市公害防止等生活環境の保全に関する条例，川崎市，1999
- 116) 埼玉県生活環境保全条例，埼玉県，2002
- 117) 県民の生活環境の保全等に関する条例，愛知県，2003
- 118) 岐阜県環境基本条例，岐阜県，1995
- 119) 兵庫県環境の保全と創造に関する条例，兵庫県，1995
- 120) 大阪府生活環境保全等に関する条例，大阪府，1994
- 121) 特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律，経済産業省，環境省，1999
- 122) 桐原親男，小野隆矩，野上護：ホルマリンガス無害化脱臭方法および装置，特開 2003-93484，1998
- 123) 海老根猛，吉田安宏：ホルムアルデヒド処理装置の開発，空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集，3，1517-1520，2000
- 124) 藤嶋昭：セラミックス，日本セラミックス協会，39(7)，499-503，2004
- 125) 伊佐治信一，秋津裕志：光触媒による VOC の分解と副生成物の生成，室内環境学会総会要旨集，114-115，2008
- 126) 辻清美，上村仁，伏脇裕一：空気清浄機等を用いた室内空気汚染物質の低減効果の検証，室内環境学会総会要旨集，116-117，2008
- 127) 栗屋野伸樹：医療現場における光触媒環境浄化装置，クリーンテクノロジー，19(6)，40-43，2009
- 128) 環境省環境保健部環境リスク評価室：マンガン及びその化合物，化学物質の環境リスク評価，第 6 巻，環境省，2008
- 129) Lahousse, C., Bernier, A, Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., Delmon, B.: Activity of manganese dioxides towards VOC total oxidation in relation with their crystallographic characteristics., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 110, 777-785, 1997
- 130) 二タ村森，菅澤正己，尾形敦，永長久寛：固定発生源由来複合揮発性有機化合物分解技術に関する研究，環境保全研究成果集，2006(29)，2006
- 131) 菅澤正己，二タ村森，尾形敦：固定発生源由来複合揮発性有機化合物分解技術に関する研究，環境保全研究成果集，2007(27)，2007
- 132) 箱田照幸：電子線と触媒を併用した揮発性有機物の実規模処理技術の開発，放射線と産業，128，34-37，2010
- 133) 後藤直彦，工藤聡：オゾンと二酸化マンガンによるベンゼンの分解，静電気学会講演論文集，2002，67-70，2002
- 134) 小田哲治，小野亮，倉持晃：大気圧非熱平衡プラズマによる VOC 分解 触媒併用効果，電気学会パルスパワー研究会資料，08(33-39.41-45)，27-31，2008

- 135) Han, S. B., and Oda, T.: Catalytic Effects of Manganese Dioxide for the Decomposition of Trichloroethylene in Air, 静電気学会講演論文集, 2003, 7-10, 2003
- 136) Gervasini, A., Pirola, C. and Ragaini, V.: Destruction of carbon tetrachloride in the presence of hydrogen-supplying compounds with ionisation and catalytic oxidation, *Applied Catalysis B: Environment*, 38(1), 17-28, 2002
- 137) Berns, J. Hepworth, M. T., Slimane, R. B., Gasper-galvin, L. D., Fisher, E.P., Venkatraman, and V. K.: Hot Coal-Gas Desulfurization With Manganese-Based Sorbents., *US DOE Rep*, 9, 1996
- 138) Cavallaro, S., Bertuccio, N., Antonucci, P, Giordano, N., Bart, J. C. J.: Mercury removal from waste gases by manganese oxide acceptors, *Journal of Catalysis*, 73(2), 337-348, 1982
- 139) Ren, Yu, Bruce, Peter, G., Ma, Zhen., Dai, Sheng, Qian Linping and He, Heyong: Ordered Crystalline Mesoporous Oxides as Catalysts for CO Oxidation., *Catalysis Letters*, 131 (1-2), 146-154, 2009
- 140) 関根嘉香, 小杉慎一, 福田充: 活性化二酸化マンガンを用いたアンモニア選択的触媒還元法による低温脱硝, 東海大学紀要理学部, 45, 145-154, 2010
- 141) 多田旭男: 新しい触媒化学-第2版-, 三共出版株式会社, 東京, 190-193, 2005
- 142) 樋田淳平, 高塚早紀, 山田雅章, 滝欽二, 吉田弥明, 山田誠: 改正建築基準法に対応した新築住宅における室内空気質の実態調査(第1報)カルボニル化合物気中濃度の実態, 日本木材学会, 木材学会誌, 53(1), 34-39, 2007
- 143) 厚生労働省労働基準局長: 作業環境測定記録のモデル様式の改正について(平成20年2月29日付け基発第0229002号), 厚生労働省, 2008
- 144) 厚生労働省労働基準局安全衛生部長: 労働安全衛生法施工令の一部を改正する政及び特定化学物質障害予防規則等の一部を改正する省令の施行に関わる留意点について(平成20年11月19日付け基安発第1119002号), 厚生労働省, 2008
- 145) 甲田茂樹, 佐々木毅, 熊谷信二, 吉田仁, 吉田俊明: 病院の病理検査室で用いるホルムアルデヒドのリスクアセスメント手法の確立とばく露低減対策の効果に関する検討, 労働安全衛生総合研究所特別研究報告, 40, 121-126, 2010
- 146) National Academy of Sciences: NAS Review of the Environmental Protection Agency's Draft IRIS Assessment of Formaldehyde (Final Report), 2011
- 147) McGwin, G, Lienert, J., Kennedy Jr., J. I.: Formaldehyde exposure and asthma in children: a systematic review, *Environmental Health Perspectives*, 118, 313-317, 2010
- 148) Étiquetage des principales sources de pollution de l'air intérieur, 2011
- 149) JIS A 1962 : 2005, 室内空気中のホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物の定量—ポンプサンプリング—
- 150) 日本薬学会編: ホルムアルデヒド, 4-アミノ-3-ヒトラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾールによる定量, 衛生試験法注解, 1451, 1990

- 151) 池田耕一：室内空気汚染のメカニズム，鹿島出版会，東京，2，1992
- 152) JIS A 1406：1974，屋内換気量測定方法（炭酸ガス法）
- 153) 山田裕巳，上原浩司，中尾正，林基哉，田辺新一：住宅におけるホルムアルデヒド気中濃度予測に関する実験研究（その1）ホルムアルデヒドの放散に影響を及ぼす要素の把握，日本建築学会大会学術講演梗概集 D-2 環境工学Ⅱ，725-726，1999
- 154) 朴俊錫，藤井修二，湯浅和博：拡散モデルを用いた建材からの脱ガス評価に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集 D-2 環境工学Ⅱ，773-774，1997
- 155) 藤井正一，鈴木庸夫，小八ヶ代貞雄：パーティクルボードJIS改正にともなうホルムアルデヒド放出量に関する研究，建材試験情報，9(3)，10-13，1973
- 156) Hoetjjer, J.J.: Introduction to a theoretical model for the splitting of formaldehyde from composition board, Rept.Methanol Chemi, Nederland, 1978
- 157) Myers, G.E.: Effect of ventilation rate and board loading on formaldehyde concentration: a critical review of the literature, *Forest Products J.*, 34(10), 59-68, 1984
- 158) JIS K 0804：1992，検知管式ガス測定器
- 159) Atkins, P.W.: 物理化学（下）第6版，株式会社東京化学同人，東京，943-945，2001
- 160) 山田裕巳：学位論文 住宅における建材からのホルムアルデヒド放散に関する研究，早稲田大学，92-93，2003
- 161) Tateoka, A., Sekine, Y., Tsuda, T., Ohashi, T.: Manganese oxide photodeposited onto titanium dioxide as a new environmental catalyst, *Materials Science Forum*, 480-481, 117-122, 2005
- 162) 福田充，関根嘉香：日本化学会講演要旨集，88，641，2008
- 163) 福田充，小杉慎一，関根嘉香：環境化学討論会講演要旨集，18，674-675，2009
- 164) Tang, X., Liang, F., Chen, J., Li Y., Xu Y., Shen W.: Synthesis of a binuclear copper(II) compound and its use as a copper source for preparation of an environmental catalyst., *Materials Chemistry and Physics*, 106(2-3), 159-163, 2007
- 165) Tang, X., Li, Y., Huang, X., Xu, Y., Zhu H., Wang J., Shen, W.: MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Applied Catalysis B: Environment*, 62(3-4), 265-273, 2006
- 166) Silvia, A. M. T., Castelo-Branco, I. M., Quinta-Ferreirar, M, Levec, J.: Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry, *Chemical Engineering Science*, 58(3/6), 963-970, 2003
- 167) Tang, X., Chen, J., Huang, X., Xu, Y., Shen, W.: Pt/MnO_x-CeO₂ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature., *Applied Catalysis B: Environment*, 81(1-2), 115-121, 2008
- 168) Wang, R., Li, J.: OMS-2 Catalysts for Formaldehyde Oxidation: Effects of Ce and Pt on Structure and Performance of the Catalysts, *Catalysis Letters*, 131(3/4), 500-505, 2009
- 169) Tang, X., Chen, J., Li, Y., Li Y., Xu, Y., Shen, W.: Complete oxidation of formaldehyde over

- Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 119-125, 2006
- 170) Takao, Y., Sekine, Y., Kimura, E.: Oxidative decomposition of formaldehyde at room temperature by manganese dioxide blended with ceria, *Proceedings of The 12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air 2011)*, a725, 1-6, 2011
- 171) Lind, M.D. and Geller, S.: Structure of pressure induced fibrous sulfur, *Journal of Chemical Physics*, 51, 348-353, 1969
- 172) Gallacher, A. C., Pinkerton, A. A.: A Redetermination of Monoclinic γ -Sulfur, *Acta Crystallographica Section C*, 49, 125-126, 1993

【研究業績】

1.査読付原著論文：6報

- (1) 小座野貴弘, 関根嘉香, 末永義明, 小峯裕己: 化学物質に起因する室内空気汚染の対策技術に関する研究 空気清浄機による室内ホルムアルデヒドの除去, 日本建築学会計画系論文集, 536, 55-62(2000)
- (2) 小座野貴弘, 関根嘉香, 末永義明, 西村厚司, 小峯裕己: 高気密住宅における室内ホルムアルデヒド濃度の挙動に関する考察, 日本建築学会計画系論文集, 541, 43-48(2001)
- (3) 小座野貴弘, 関根嘉香: 二酸化マンガンを用いたホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドガスの酸化分解に関する研究, 室内環境, 16(2), 69-77(2013)
- (4) Yoshika Sekine, Mitsuru Fukuda, Yosuke Takao, Takahiro Ozano, Hikaru Sakuramoto, Kuan Wei Wang: Simultaneous removal of formaldehyde and benzene in indoor air with a combination of sorption- and decomposition-type air filters, *Environmental Technology*, 32(16), 1983-1989(2012)
- (5) 関根嘉香, 臼杵英俊, 宮城圭輔, 小座野貴弘: 室内空気中ギ酸濃度に及ぼす外気由来のオキシダントの影響, 環境化学, 20(12), 113-119(2010)
- (6) 小峯裕己, 小座野貴弘, 末永義明, 長谷川永: 住宅室内のカビ汚染と防止に関する研究 その1 人工的な汚れのある建材上へ湿性カビ4種類が発生しにくい温湿度範囲の特定, 日本建築学会計画系論文集, 484, 33-41(1996)

2.査読付き技術論文(所属機関技術年報)：5報

- (1) 末永義明, 長井大祐, 小座野貴弘: 五洋式「健康住宅システム」の概要について, 五洋建設技術年報, 26, 117-124(1996)
- (2) 小座野貴弘, 吉川淳一郎: 那須研修所における自然エネルギー利用一省エネルギー効果の実測一, 五洋建設技術年報, 28, 153-160(1998)
- (3) 小座野貴弘, 末永義明: ハート換気システムの開発, 五洋建設技術年報, 30, 147-152(2000)
- (4) 小座野貴弘: 洗えるバイオクリーンルームの開発一試験室での性能検証一, 五洋建設技術年報, 35, 17-1-6(2005)
- (5) 高橋祐一, 小座野貴弘, 末永義明: ホルマリン燻蒸対策技術の開発, 五洋建設技術年報, 37, 13-1-4(2007)

3.原著論文（査読なし）：4報

- (1) 小峯裕己, 小座野貴弘：浴室内のカビ発生防止に有効な換気設備の考案, 建築設備と配管工事, 33(7), 62-68(1995)
- (2) 小座野貴弘, 末永義明: 洗えるバイオクリーンルームの開発, クリーンテクノロジー, 17(3), 33-36(2007)
- (3) 高橋祐一, 小座野貴弘, 末永義明: ホルマリン燻蒸対策技術, クリーンテクノロジー, 18(1), 32-36 (2008)
- (4) 小座野貴弘: VOC 空気清浄装置の開発, 建築設備と配管工事, 9(6), 39-41(2011)

4.学会発表: 46 件

- (1) ○小座野貴弘, 小峯裕己, 長谷川永, 末永義明：住宅における微生物汚染に関する研究 (その2)低温性菌を対象とした実験, 日本建築学会学術講演会, 東京, 1993
- (2) ○小峯裕己, 小座野貴弘, 末永義明：住宅における微生物汚染に関する研究 (その3) 壁面と浴室用タイルを対象にしたカビ発生に関する曝露実験, 日本建築学会学術講演会, 名古屋, 1994
- (3) ○小座野貴弘, 小峯裕己, 末永義明：住宅における微生物汚染に関する研究 (その4) 同時給排気型換気設備による浴室内における防カビ対策, 日本建築学会学術講演会, 名古屋, 1994
- (4) ○小座野貴弘, 小峯裕己, 末永義明：同時給排気型換気設備による浴室内の防カビ対策, 空気調和・衛生工学会学術講演会, 熊本, 1994
- (5) ○宮本和弘, 小峯裕己, 小座野貴弘：住宅における微生物汚染に関する研究 (その5) 同時給排気型換気設備の給気温度の変化に伴う浴室壁面等の乾燥時間の差異, 日本建築学会学術講演会, 札幌, 1995
- (6) ○小座野貴弘, 小峯裕己, 宮本和弘：住宅における微生物汚染に関する研究 (その6) 入浴者の温冷感に基づく入浴中の同時給排気型換気設備運転の可能性の検討, 日本建築学会学術講演会, 札幌, 1995
- (7) ○宮本和弘, 小峯裕己, 小座野貴弘：同時給排気型換気設備による浴室内の防カビ対策 (その2)冬期入浴時における換気設備運転の可能性の検討, 空気調和・衛生工学会学術講演会, 広島, 1995
- (8) ○末永義明, 関根嘉香, 吉川淳一郎, 小座野貴弘：吸着換気システムの開発 (その1) 試験装置の製作, 日本建築学会学術講演会, 福岡, 1998
- (9) ○小座野貴弘, 末永義明, 吉川淳一郎：吸着換気装置の開発 (その2)室内におけるホルムアルデヒドの除去効果, 日本建築学会学術講演会, 福岡, 1998
- (10) ○末永義明, 関根嘉香, 小座野貴弘：室内空気汚染対策技術の開発 (その1)室内の

- ホルムアルデヒド濃度，日本建築学会学術講演会，広島，1999
- (11) ○小座野貴弘，関根嘉香，末永義明：室内空気汚染対策技術の開発（その3）予測モデルの開発，日本建築学会学術講演会，広島，1999
- (12) ○長谷川麻子，小座野貴弘，小峯裕己：換気システムによる化学物質汚染対策 実大実験室による検討，空気調和・衛生工学会学術講演会，富山，1999
- (13) ○小座野貴弘，関根嘉香，末永義明：室内空気汚染対策技術の開発（その5）空気清浄機によるホルムアルデヒドおよびギ酸の除去効果比較，日本建築学会学術講演会，福島，2000
- (14) ○Takahiro Ozano: Application of Computational Fluid Dynamics to Control of Sick House Syndrome, 1st Environmental Chemistry Forum, Kanagawa, Japan, 2003
- (15) ○関根嘉香，小座野貴弘，臼井英俊，山田将人，高野二郎：小型チャンバーを用いた建築材料からのギ酸発生メカニズムに関する研究，第11回環境化学討論会講演会，神奈川，2002
- (16) ○関根嘉香，小座野貴弘：室内化学反応に関する研究 建材からのギ酸発生機構の検討，日本建築学会学術講演会，金沢，2002
- (17) ○小座野貴弘，関根嘉香：室内空気汚染対策技術の開発（その8）前駆物質除去による室内化学反応の抑制，日本建築学会学術講演会，名古屋，2003
- (18) ○三木保弘，坊垣 和明，半澤久，桑沢保夫，大黒雅之，大塚俊裕，小座野貴弘：建築物の総合環境性能評価手法に関する研究（その15）室内環境評価における用途拡大の検討，日本建築学会学術講演会，名古屋，2003
- (19) ○嶋聡子，水谷仁，磯田憲一，末永義明，小座野貴弘：パーソナルコンピューターアレルギーの1例，第103回日本皮膚科学会総会，京都，2004
- (20) ○末永義明，上森弘恵，小座野貴弘，水谷仁：ホルムアルデヒドによる低濃度室内空気汚染（その1）健康影響，日本建築学会学術講演会，札幌，2004
- (21) ○上森弘恵，小座野貴弘，末永義明，水谷 仁：ホルムアルデヒドによる低濃度室内空気汚染（その2）汚染源の可能性の検討，日本建築学会学術講演会，札幌，2004
- (22) ○小座野貴弘，関根嘉香，宮城圭輔：室内化学反応に関する研究（その2）ギ酸の粒子・ガス形態分離測定，日本建築学会学術講演会，札幌，2004
- (23) ○鈴木正美，坊垣和明，半澤久，三木保弘，大黒雅之，大塚俊裕，三浦寿幸，小座野貴弘：建築物の総合環境性能評価手法 CASBEE に関する研究（その27）「CASBEE: 既存」に関する室内環境検討小委員会での検討概要，日本建築学会学術講演会，札幌，2004
- (24) ○宮城圭輔，関根嘉香，小座野貴弘：室内化学反応に関する研究（その3）室内空气中ギ酸濃度の測定，日本建築学会学術講演会，大阪，2005
- (25) ○Takahiro Ozano: Introduction of Environment Engineering, The Japanese Company Training Program by Bulletin of the Japan-Netherlands Institute, Tokyo, Japan, 2005

- (26) ○Keisuke Miyashirio, Yoshika Sekine, Toshie Iwata, Takahiro Ozano: Study on indoor air chemistry of formic acid in living environments – effect of UV irradiation and measurement of gaseous and particulate forms, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2005), Honolulu, Hawaii, 2005
- (27) ○小座野貴弘, 末永義明, 水谷仁: 滅菌洗滌可能な無菌室の開発, 日本建築学会学術講演会, 神奈川, 2006
- (28) ○小座野貴弘, 末永義明, 高橋 祐一: ホルマリン燻蒸対策技術の開発 (その1)除去装置の概要, 日本建築学会学術講演会, 福岡, 2007
- (29) ○高橋祐一, 末永義明, 小座野貴弘: ホルマリン燻蒸対策技術の開発 (その2)内装材の吸着性, 日本建築学会学術講演会, 福岡, 2007
- (30) ○河上浩司, 小座野貴弘, 竹内博幸, 高本修一, 松井孝夫, 田辺英男: 断熱材下地へのタイル直張り工法の適用に関する研究 (その3)接着強度と変形追従性能, 日本建築学会学術講演会, 仙台, 2009
- (31) ○安田正雪, 松井孝夫, 安部弘康, 守屋善裕, 小座野貴弘, 紺野康彦: 断熱材下地へのタイル直張り工法の適用に関する研究 (その4)試験体の計測結果と界面せん断応力の検討, 日本建築学会学術講演会, 仙台, 2009
- (32) ○永山浩史, 野尻健太, 杉森大助, 高橋祐一, 小座野貴弘: 高濃度アンモニアを除去する微生物の探索, 日本農芸化学会大会講演会, 仙台, 2009
- (33) ○小座野貴弘, 関根嘉香: 作業環境における空気汚染対策, 日本建築学会学術講演会, 富山, 2010
- (34) ○楫田祐也, 細井泰行, 小座野貴弘, 芝一行, 山崎良貴: 既存集合住宅における床衝撃音レベルの改善工法に関する研究 (その1)試験概要と床衝撃音性能に関する試験結果, 日本建築学会学術講演会, 東京, 2011
- (35) ○芝一行, 細井 泰行, 小座野貴弘, 山崎良貴, 楫田祐也: 既存集合住宅における床衝撃音レベルの改善工法に関する研究 (その2)衝撃加振に対する振動測定結果, 日本建築学会学術講演会, 東京, 2011
- (36) ○山崎良貴, 芝一行, 楫田祐也, 小座野貴弘, 細井泰行: 既存集合住宅における床衝撃音レベルの改善工法に関する研究 (その3)重量床衝撃音の改善量と振動特性に関する関係, 日本建築学会学術講演会, 東京, 2011
- (37) ○宮崎ひろ志, 小座野貴弘, 芝一行: 地熱利用計画支援のための地中温度データベースの構築 (その1)地中温度データアーカイブの概要, 日本建築学会学術講演会, 名古屋, 2012
- (38) ○小座野貴弘, 宮崎ひろ志, 芝一行: 地熱利用計画支援のための地中温度データベースの構築 (その2)地中温度観測データと気温との関係, 日本建築学会学術講演会, 名古屋, 2012
- (39) ○芝一行, 宮崎ひろ志, 小座野貴弘: 地熱利用計画支援のための地中温度データベー

- スの構築 (その3)データアーカイブとの比較, 日本建築学会学術講演会, 名古屋, 2012
- (40) ○Hiroshi Miyazaki, Takahiro Ozano, Kazuyuki Shiba: Basic Analysis of Soil Temperature Data Archives for the Use of Geothermal Energy, 6th Japanese-German Meeting on Urban Climatology, Hiroshima, 2012
- (41) ○Hiroki Takao, Hiroshi Miyazaki, Takahiro Ozano, Kazuyuki Shiba: Basic Analysis of Soil Temperature Data Archives for Supporting the Use of Geothermal Energy, ISAIA, Gwang-Ju, Korea, 2012
- (42) ○Hiroshi Miyazaki, Takahiro Ozano, Kazuyuki Shiba: Basic Analysis of Soil Temperature Data Archives for the Use of Geothermal Energy, Asia Institute of Urban Environment The 9th International Scientific Committee, Taipei, Taiwan, 2012,
- (43) ○Nagaoka Yuki, Sekine Yoshika, Takahiro Ozano, Emu Kimura: Effect of physical and chemical properties of manganese dioxide on the oxidative decomposition of formaldehyde at room temperature, Environmental and Health –Bridging South, North, East and West, Conference of ISEE, ISES and ISIAQ, Basel, Switzerland, 2013
- (44) ○小座野貴弘, 芝一行: 屋根散水を導入した建物における熱環境実測, 日本建築学会学術講演会, 札幌, 2013
- (45) ○芝一行, 小座野貴弘, 宮崎ひろ志, 田中健人: 地熱利用計画支援のための地中温度データベースの構築 (その4)実建物敷地における地中温度及び免震ピット内環境観測, 日本建築学会学術講演会, 札幌, 2013
- (46) ○田中健人, 宮崎ひろ志, 小座野貴弘, 芝一行: 地中温度推定手法に関する研究, 日本建築学会学術講演会, 札幌, 2013

5.学会等での活動

- (1) 日本建築学会 室内化学物質空気汚染調査委員会 設備機器・生活用品に関わる抑制対策手法の開発WG (主査 千葉工業大学小峯裕巳教授) : 委員, 2000.8-2001.3
- (2) 建築物の総合環境評価研究委員会 室内環境検討小委員会 (小委員長 (独) 建築研究所坊垣和明研究総括監 (当時) : 委員, 2001-2002
- (3) 室内環境学会 : 評議員 (2011~2013 年度)
: 化学物質分科会 委員 (2009~2013 年度)

6.著書 : 1 件

- (1) 日本建築学会編「シリーズ地球環境建築・専門編 3 建築環境マネジメント」(彰国社, 東京, ISBN : 4-395-22144-0, 2004.1 発行)
執筆担当 : 第 II 部 建築物総合環境性能の事前評価

7. 特許: 12 件

- (1) エアシャワー装置，発明者：末永義明，小座野貴弘，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願平 10-166890，公開日：1999.12.24
- (2) 住宅用粉塵除去装置，発明者：徳永和美，小座野貴弘，関根秀弥，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願平 11-170996，公開日：2000.12.26
- (3) 空調機構，発明者：小座野貴弘，長井大祐，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2000-268968，公開日：2002.3.22
- (4) 水質浄化装置，発明者：小田康弘，小座野貴弘，長井大祐，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2000-343532，公開日：2002.5.21
- (5) 照明器具，発明者：小座野貴弘，小田康弘，長井大祐，落合和夫，出願人：五洋建設株式会社，片倉工業株式会社，出願番号：特願 2000-343527，公開日：2002.5.24
- (6) 空調システム，発明者：小座野貴弘，長井大祐，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2001-160003，公開日：2002.12.4
- (7) 加湿装置を有する空調システム，発明者：小座野貴弘，長井大祐，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：2001-160004，公開日：2002.12.4
- (8) 建材のベイクアウト方法及びベイクアウトシステム，発明者：小座野貴弘，都祭弘幸，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2002-114866，公開日：2003.10.28
- (9) エアシャワー装置及びエアシャワー方法，発明者：小座野貴弘，山中利幸，青柳智博，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2006-327083，公開日：2008.6.19
- (10) 動物飼育装置及び動物飼育ケージ，発明者：小座野貴弘，内田忠義，出願人：五洋建設株式会社，有限会社バイオナノクリーン，出願番号：特願 2008-300343，公開日：2010.6.10
- (11) ガス処理装置および担体充填体，発明者：高橋祐一，小座野貴弘，出願人：五洋建設株式会社，出願番号：特願 2009-56009，公開日：2010.9.24
- (12) 遮音乾式二重床及びその施工方法，発明者：細井 泰行，小座野貴弘，芝 一行，阪野彰，高石幸寿，出願人：五洋建設株式会社，株式会社東京興業貿易商会，株式会社桐井製作所，出願番号：特願 2010-199476，公開日：2011.10.27

謝辞

本研究をまとめるにあたり、終始丁寧なご指導、ならびにご鞭撻を賜りました東海大学理学部化学科教授 関根嘉香先生に心より感謝と敬意を申し上げます。先生とは、十数年前の出会い以来、常に目をかけて頂き、また私の愚考にも真摯に耳を傾けて頂き、ご支援を頂戴しました。ここまで来ることができたのも先生の御陰です。

本論文作成にあたりまして、東海大学理学部化学科教授 石原良美先生、同教授 大場武先生、海洋学部教授 齊藤寛先生、東北文化学園大学科学技術学部 野崎敦夫先生に感謝いたします。論文の審査の労をお執り下さり、有益かつ丁寧なご指導を賜りました。心よりお礼申し上げます。

そして、何よりも大学時代から私の専門の基礎をつくって頂き、本研究の第一歩となる研究の機会、そして関根嘉香先生との出会いの機会を与えて下さいました千葉工業大学工学部都市環境学科教授 小峯裕己先生に心より感謝いたします。大学時代、先生と出会い、講義、研究指導を受ける中で室内環境、特に、空気環境の大切さを教えて頂きました。研究活動、就職活動等多くの面でご支援を賜り、そして会社入社後も常に目をかけて頂き、ご指導ご鞭撻を賜りました。

元五洋建設株式会社 末永義明氏に感謝申し上げます。大学時代から何かとお世話になり、入社後も上司として多くの研究の機会を与えて下さいました。そして、本研究を進めるための道標を示して頂きました。

五洋建設株式会社技術研究所開発部長 都祭弘幸氏をはじめ、歴代の上司の方々に感謝申し上げます。会社の中で本研究を進めることに対し、理解とご支援を賜りました。

本研究に進めるにあたり、五洋建設株式会社技術研究所 高橋祐一氏に感謝を申し上げます。ホルマリン除去に関する検討、実験の実施、開発したホルマリン処理装置の客先でのデモ試験等に際し、いつでも一緒に、真剣に取り組んで頂きました。

千葉工業大学小峯研究室、東海大学関根研究室に当時在籍された研究生の皆様にも実験等で大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、大変多くの方々との出会いと支えにより、本論文をまとめることができました。ここに記して深謝いたします。私を支え、いつも励ましてくれた家族に心から感謝いたします。

有り難うございました。

小座野 貴弘