

二つの改良デシケータ装置のホルムアルデヒド除去効果の比較

堤 啓, 三原 祐一, 横田 勝司

Comparison between Two Types of the Improved Desiccator System in the Formaldehyde Removal Effects

Hiromu TSUTSUMI, Yuichi MIHARA, and Katsushi YOKOTA

(Received November 22, 2004)

The former desiccator system (Type I) and the new desiccator system (Type II) for the measurement of the dew condensation and the relative humidity were produced, and the formaldehyde (FA) removal rates were compared between the two desiccator systems. Those experiments were performed in the early morning in winter when the dew condensation tends to occur. The dew condensation was observed in the Type I. In the Type II, passage of FA gas through the hygroscopic bottle containing a desiccant resulted in the prevention of the dew condensation and maintenance of humidity at about 50%. The FA removal rates by coffee powders, black tea leaves, and green tea leaves were higher using the Type II than with the Type I. The FA removal rate using the Type II was higher for used-tea leaves or coffee powders than with unused ones. In particular with green tea leaves, the FA removal rates increased with the frequency and time of decoction. These results suggest the superiority of the Type II to the Type I in the measurement of the FA removal rates with various adsorbents.

Key words — formaldehyde (FA) ; improved desiccator system; FA removal rate; adsorbent

はじめに

これまでは日本工業規格 (JIS) ではシックハウス症候群 (SHS) 対策¹⁾の一環として建築材から放出するホルムアルデヒド (FA) の放散量をデシケータ (De) 法²⁾により等級区分を行っていた。このDe法は内容積が9-10 LのDeの底部に300 mLの蒸留水を加え、定められた大きさの試験体を入れ、密閉し、20±1℃で24時間放置後に蒸留水に溶解したFAを測定するものである。しかしながら、この方法は気相中にFAが残存する欠点があった。そのために2003年7月1日の建築基準法の改正に伴ってJISでは建材等から放出するFAのほかキシレンやトルエンなどを測定するため新たに小型チャンバー (Ch) 法³⁾

が導入された。このCh法はCh内に試験体を入れ、温度、相対湿度、換気 (通気) 量を設定し、建築材の単位面積当たりのFAやVOCの放散量を自動機器分析装置によって測定するものである。著者らは、このDe法を建築材からのFAやVOCの放散量測定の目的に用いるのではなく、室内FAガスの吸着剤 (除去剤) による除去効果を知る目的に利用した。前報⁴⁾ではDeの蓋を開けることなく試料空気を分取し、FA除去率の測定可能な改良De装置を製作し、代表的な吸着剤によるFA除去率の算出方法を提案した。しかし、冬季の早朝に22±1℃のFAガス発生装置から冷たくなったDeに通気した際に、その温度差によってDe内壁部にしばしば結露の発生することが観察された。この結露中にFAが過剰に溶けるため、

De内FA濃度にバラツキが生じ、FA除去率測定の際の大きな障害の一つとなることが判明した。

そこで本報では、前報⁴⁾のDe装置（I型）に対し、結露と相対湿度対策を施したDe装置（II型）を新たに製作し、このI型とII型の二つのDe装置を用いて代表的な吸着剤によるFA除去率を比較検討した。

実験の部

装置 ポンプは日立真空機工業社製のDAP-15、流量計はKOFLOC社製のローフローメーターRK-1150 PV、水浴は東京理化学工業社製のUA-100、5 Lのガラス製デシケータはパイレックス社製を前報⁴⁾に従って蓋の開閉をすることなしにDe内部の試料を分取し、吸着剤の入ったペトリシャーレの開閉をDe外部から自由に操作することが可能な装置を組み入れた。吸湿瓶とトラップは、いずれもパイレックス社製あるいはその加工品を使用した。5個連結した最初のDe（n=1）には温度と湿度を自動記録するT AND D社製のThermo recorder TR-72Sを設置し、連続測定した。

I型、II型デシケータ装置の製作 前報⁴⁾のDe装置（I型）と結露防止並びにDe内FA濃度が目的の一定濃度に到達するまで排出した有害FAによる実験室周辺的环境汚染防止（環境保全）を施した新型De装置（II型）の特徴をFig.1に示す。De内の結露防止対策としては、FAガス発生装置から排出するFAガスの湿度を下げるため吸湿瓶に加えるブルーシリカゲル乾燥剤の量を調整することでDe内部の湿度を約50%とした。また、De内FAが一定濃度に達するまで実験室外に排出する有害FAガス対策としてはKMnO₄/H₂SO₄溶液の入った酸化瓶に誘導し、FAの消失をガステックス社製FA検知管のNo.91L（測定範囲0.1-5.0 ppm）、No.91（測定範囲2-20 ppm）あるいはNo.91M（測定範囲8-6400 ppm）で検査し、更にFAガスの分解をFAの酸化によって生じたCO₂を光明理化学工業社製のCO/CO₂メーター（UM-280）で測定することによって、確認した。

RRFA (%)の算出法 各種吸着剤によるFAの除去率（Removal Rate of Formaldehyde, RRFA (%)）は、コントロール値としての初発FA濃度（X）と吸着剤に一定時間接触後の残存FA濃度（Y）から次式によって算出した。

$$RRFA(\%) = (X - Y) / X \times 100$$

De内試料の分取法 Y字型チューブコネクター（Fig.1A(d））のテフロンチューブに50 mL注射筒の先端部分を装着し、ついでピンチコックを開いて上記のXあるいはYの50 mLを分取し、各試料とした。

AHMT法によるFAの定量法 予め2 mLの蒸留水の入った100 mLのバイアル瓶をハンドクリッパーでアルミシールを密栓する。ついでガステックス社製検知管式気体測定器（JIS K 0804）の気体採取器（ポンプ、50 /100 mL）の検知管装着部インレットゴム部分にテルモ社製注射針（27G×3/4）を装着した。この装置でバイアル瓶から100 mLを強制吸引することによって減圧バイアル瓶を作成し、次にDe内試料空気の50 mLを注射筒で分取したものをこの減圧バイアル瓶に分注した。20分後に4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）試薬を加え、文献⁵⁾に従い550 nmにおける比色定量を行い、FA量を算出した。

試薬 FAはメタノールを8%含有した37%FA溶液、シリカゲルは青色大粒粒状で、いずれもナカライテスク社製の特級を用いた。AHMT試薬は東京化学工業社製の特級、その他の試薬は、いずれも市販特級試薬を用いた。

使用済みコーヒー粉末と茶葉 コーヒー粉末と緑茶葉及び紅茶葉は、いずれも市販品の未使用品と熱湯で一回煎じた使用済み品を天日で自然乾燥したものをFA吸着剤として用いた。なお、緑茶葉については熱湯で間欠的に三回煎じたものと、これを更に一夜煎じて嗽用とし、その茶葉について同様に吸着剤とした。

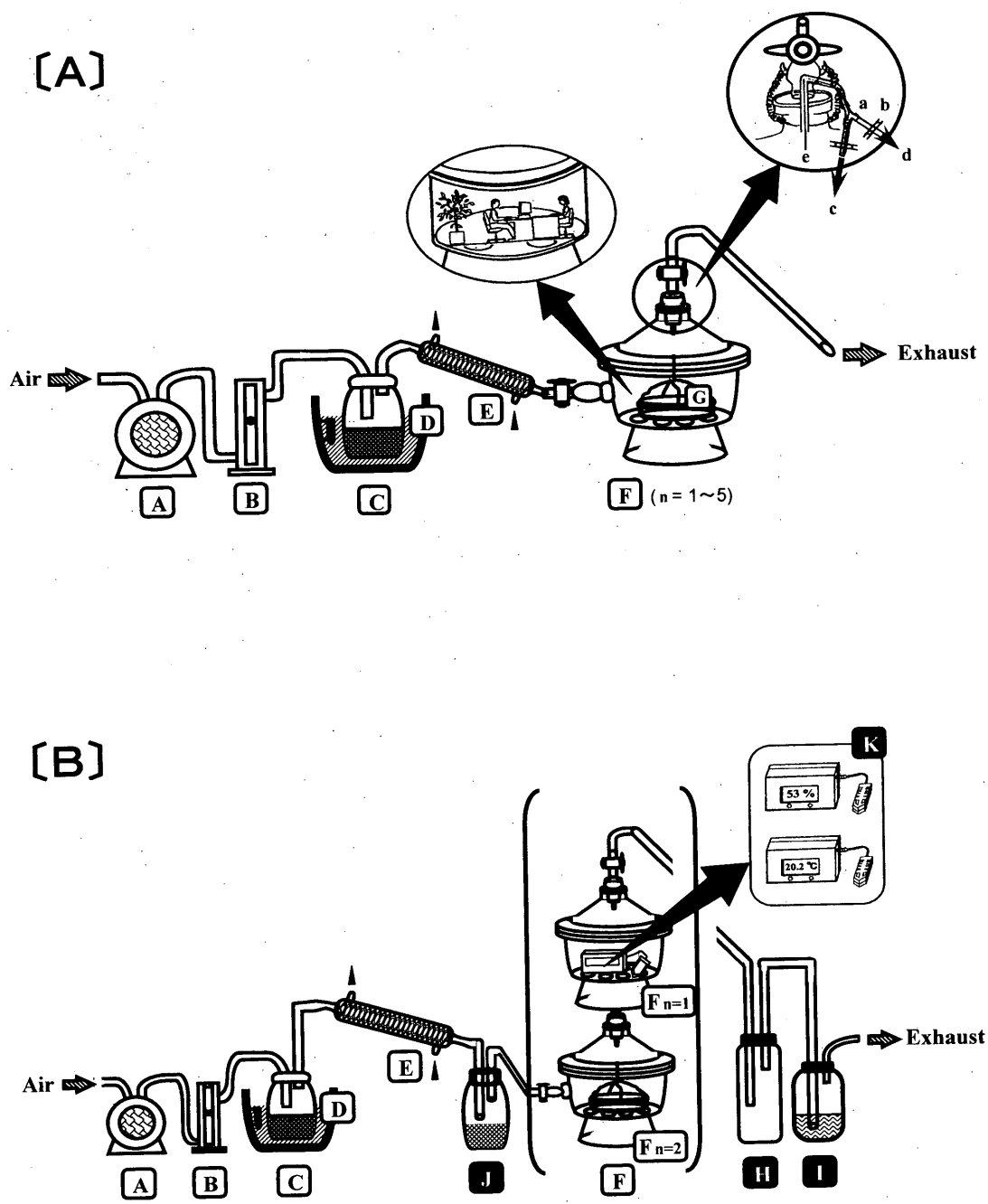


Fig. 1. Schematic Diagrams of the Type I and the Type II of the Improved Desiccator System
 [A] shows a former desiccator system (Type I), and [B] shows the new desiccator system (Type II),
 The desiccator was assumed as a single house or a single room.

- | | | |
|---------------------------------------|---|---|
| A ; Pump | B ; Flow meter | C ; Formaldehyde solution |
| D ; Water bath | E ; Coil style cooler | G ; Desiccator (Number of $n=1 \sim 5$) |
| F₁ ; ($n=1$) | F₂ ; ($n=2 \sim 5$) | G ; Petri dish |
| H ; Trap | I ; Oxidation bottle | J ; Hygroscopic bottle |
| K ; Thermometer and hygrometer | | |

a : Y-type tube connector b : Hoffmann-type pinch-cock c : Kite thread for schale switching
 d : Mounting mouth of detector tube e : Kite thread

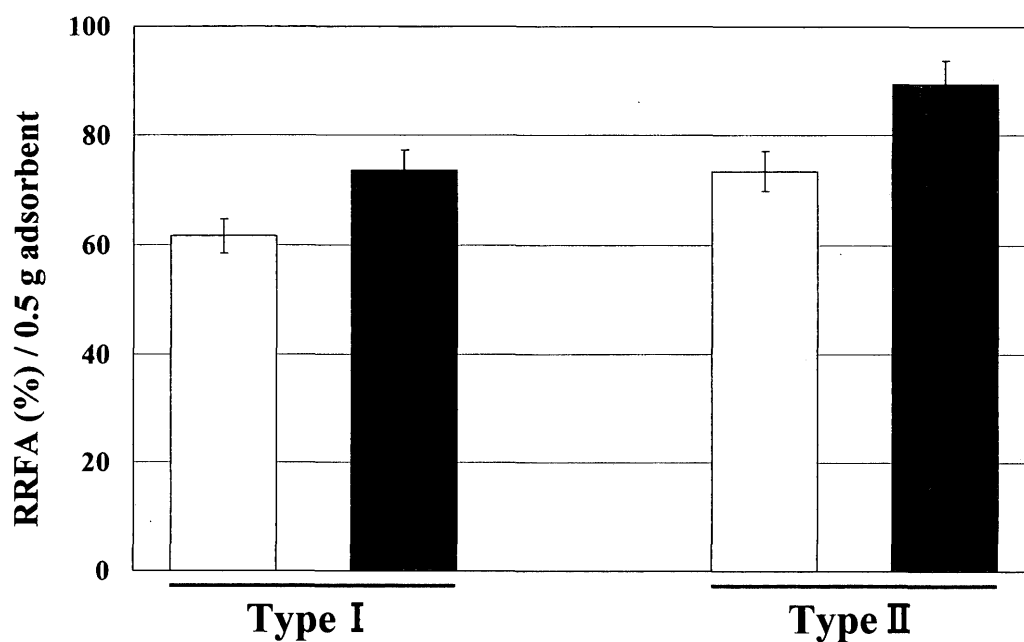


Fig. 2. Comparisons of RRFA (%) by Two Improved Desiccator Systems

0.5 g of each adsorbent was used on the Petri dish in the desiccator. The removal rate of FA (RRFA (%)) by the each adsorbent was calculated from equation as $RRFA (\%) = (X - Y) / X \times 100$. Where Y showed the concentration (ppm) of remaining FA in the adsorbent additive system after 20 h, X showed the initial FA concentration (ppm) in the adsorbent free system (as control). The unused-coffee powder ; □. The used-coffee powder ; ■. Each value represents the mean \pm S.D. All data represent the mean of three experiments \pm S.D.

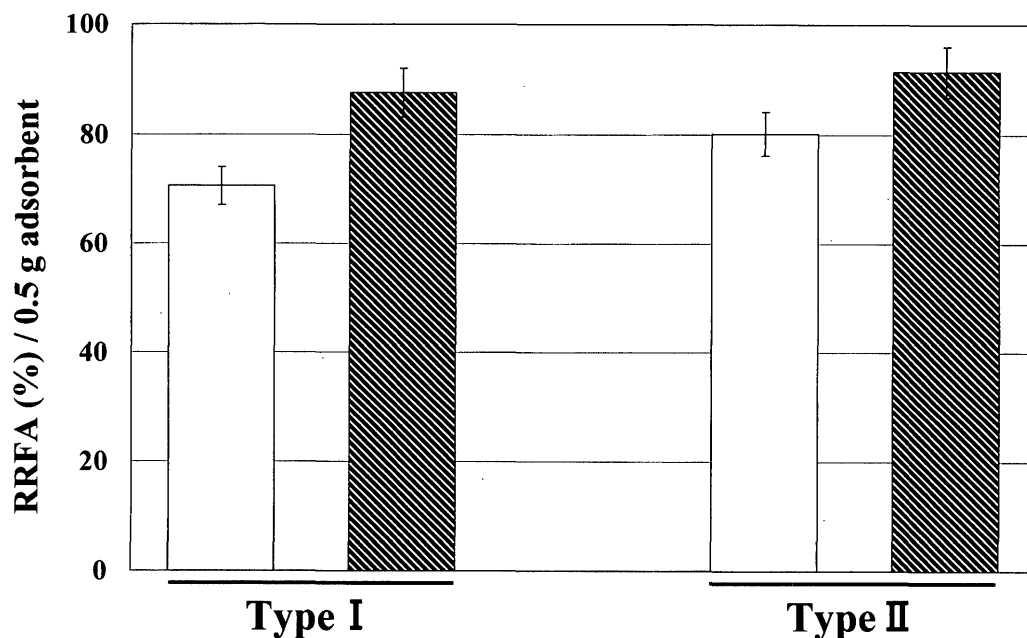


Fig. 3. Comparisons of RRFA (%) by Two Improved Desiccator Systems

0.5 g of each adsorbent was used on the Petri dish in the desiccator. RRFA (%) shows the value after 20 h. The unused tea ; □. The used-tea ; ▨. Each value represents the mean \pm S.D. ($n=3$). Each value represents the mean \pm S.D. All data represents the mean of three experiments \pm S.D.

結果と考察

1. 二つのDe装置によるコーヒー粉末でのFA除去率の比較

代表的な嗜好品のコーヒー粉末を熱水で一回煎じた使用済み品と未使用品の各0.5 g (いずれも天日で乾燥したもの) を Type I 及び Type II の改良De装置にセットし、De内FA初発濃度(X) が 20-30 ppm となったところで、個々のDeのコックを締めた後、FAガスの発生を止める。ついでDe内部の吸着剤の入ったペトリシャーレの蓋を外部操作によって吊り上げ、FAガスと吸着剤を20時間接触後のDe内FA濃度(Y) を算出した (Fig. 2)。その結果、Type I 型De装置と Type II 型De装置は、共に未使用品 (Type I ; 61.7%, Type II ; 73.6%) に比べ使用済み品 (Type I ; 73.7%, Type II ; 89.3%) の方がFA除去率の高くなる傾向を観察した。また、Type I 型De装置よりは Type II 型De装置の方がおよそ20%程度高いFA除去率を示した。なお、本実験を実施した冬季期間中では、Type I 型De

装置によるFAガス発生の際には、すべてのDe内で結露の発生が確認された。

2. 二つのDe装置による紅茶葉でのFA除去率の比較

コーヒー粉末と同じ条件下での紅茶葉によるFA除去率は、いずれもコーヒー粉末と類似した傾向を示した (Fig. 3)。すなわち、未使用品では (Type I ; 70.7%, Type II ; 80.2%) 並びに一回煎じた使用済み品では (Type I ; 87.7%, Type II ; 91.5%) と、いずれも Type I 型De装置よりも Type II 型De装置におけるFA除去率が高く、その上、コーヒー粉末よりも紅茶葉の方がFA除去率効果の高いことが示された。

3. 緑茶の煎じ回数によるFA除去率の比較

コーヒー粉末と紅茶葉では未使用品と一回煎じた使用済み品で検討したが、緑茶葉ではそのほかに三回煎じたものと、三回煎じた後の茶葉を更に熱水を加え一夜室温条件下で滲出した計四種についてFA除去率を求めた (Fig. 4)。まず

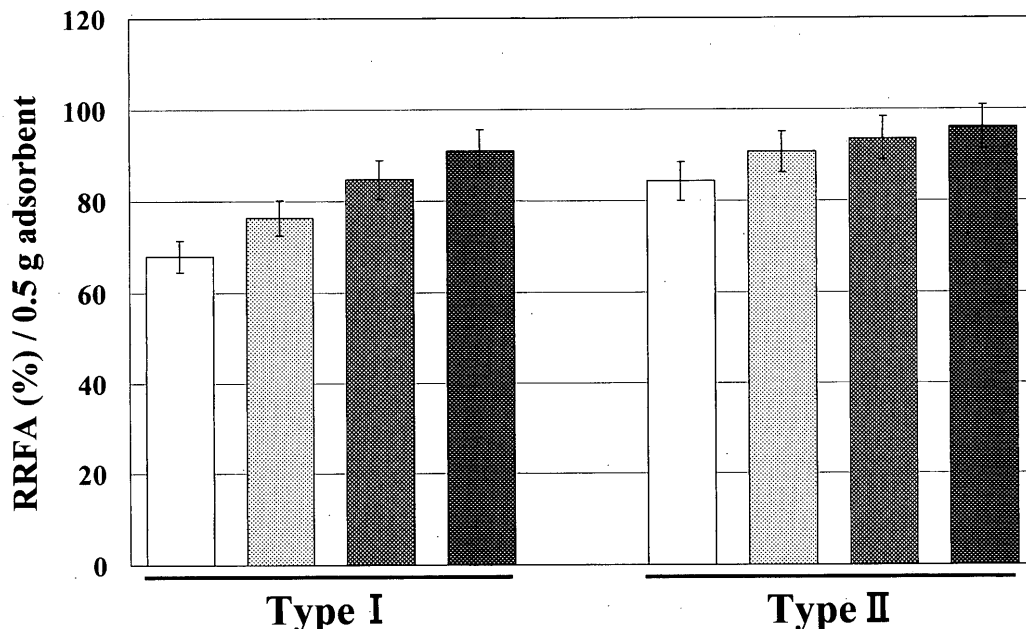


Fig. 4. Comparisons of RRFA (%) by Two Improved Desiccator Systems
0.5 g of each adsorbent was used on the Petri dish in the desiccator. RRFA (%) shows the value after 20 h. The unused green tea ; □. The green tea which brewed one time ; ▨. The green tea which brewed three times ; ▩. The green tea brewed in the overnight after three times were brewed ; ■. Each value represents the mean \pm S.D. All data represents the mean of three experiments \pm S.D.

未使用品では (Type I ; 67.9%, Type II ; 84.4%), 一回煎じたものでは (Type I ; 76.4%, Type II ; 90.7%), 三回煎じた場合は (Type I ; 84.8%, Type II ; 93.6%), 三回煎じたものを更に一夜煎じたものでは (Type I ; 91.1%, Type II ; 96.1%) をそれぞれ示した。結露を生じた Type I 型 De 装置による FA 除去率は, Type II 型 De 装置と比べて, いずれの条件においても FA 除去率が低い傾向にあり, この現象はコーヒー粉末や紅茶葉と同様の結果であることが再確認された。また, 煎じた回数が多くなるほど, あるいは長時間煎じたものが未使用品または一回煎じたものよりもより強い FA 除去率を示すことが判明した。

以上の結果から, 紅茶や緑茶などの茶葉やコーヒー粉末を煎じた時間や回数によって煎じ出される物質量の多少によって FA の除去率あるいは FA の吸着率が異なることが予想された。しかし, 現在のところ, その作用機序については不明で,

詳細は茶葉やコーヒー粉末の電子顕微鏡による構造解析が必要と考える。今後は使用済み茶葉などによる FA 除去機序の解明と日常生活から排出される一般廃棄物としての家庭ごみのリサイクル品を活用した FA 吸着あるいは除去など室内空気質の改善について検討する予定である。

REFERENCES

- 1) Kitamura E., *Environment and Building Services*, **90**, 2-6 (2000).
- 2) JIS A 1460 (2001).
- 3) JIS A 1901 (2003).
- 4) Yata M., Ishii Y., Sato K., Sato R., Tsutsumi H., Mihara Y., Yokota K., *J. of Tohoku Pharmaceutical Univ.*, **50**, 145-148 (2003).
- 5) "Methods of Analysis in Health Science 2000," ed. by the Pharmaceutical Society of Japan, Kanehara & Co., Tokyo, 2000, pp. 414-415.