

## 高選択性 VOC 吸着材による室内空気環境の改善

○下之園 孝<sup>\*1</sup>、大河原 忠義<sup>\*1</sup>、半田 晋也<sup>\*1</sup>、堀 雅宏<sup>\*3</sup><sup>\*1</sup>物産グラフトン株式会社、<sup>\*3</sup> 横浜国立大学環境情報研究院

## Improvements of Indoor Air Quality by use of VOC-selective Adsorbent

Takashi Shimonosono,<sup>\*1</sup> Tadayoshi Ookawara,<sup>\*1</sup> Shinya Handa,<sup>\*1</sup> Masahiro Hori<sup>\*2</sup><sup>\*1</sup>Bussan Grafton co.,ltd (info-grafton@TKZBG.xm.mitsui.co.jp)<sup>\*2</sup>Institute of Environment and Information, Yokohama National University (horim@ynu.ac.jp)

**ABSTRACT;** Material of chemical-adsorption polymer by graft-polymerization was developed for removing formaldehyde, acetaldehyde and ammonia. The material was evaluated by the ability of both of adsorption rate and adsorption isotherms in a small glass chamber. The material added on tofu refuse removed ammonia emitted from pet. The material mixed with agar removed formaldehyde in indoor air. The material mixed with styren-butadien/methylolacrylamide adsorbent was effective to decrease emission of HCHO. Graft-polymerization fiber seat impinged with cupric ion removed toluene. The materials were evaluated in some new houses.

## 1. はじめに

室内空気質対策として建材などから発生するホルムアルデヒド等の VOC の低減方法が求められている。吸着剤も種々考えられるが、筆者らはホルムアルデヒドに化学吸着の可能性のあるグラフト重合高分子塗膜剤を検討して来た。多糖類の澱粉基材と尿素、アクリル酸、アミノ基を混合し、官能基をグラフト重合により固定してカルボニル化合物など極性のある物質に対して吸着性を有する吸着性塗膜剤を製造する方法を開発してきた<sup>1)2)</sup>。本研究ではグラフト重合で導入する官能基の種類と吸着能の関係を検討するとともに、吸着等温線により基本的吸着能を求め、合板に塗膜した場合や接着剤に直接混合した場合の発散抑制能を測定することにより、汚染濃度低減用住環境改善建材としての評価をするとともに、実際の建築物に適用し測定する実証実験を行った。さらにアンモニア、アセトアルデヒドやトルエン、スチレンを除去できるグラフト重合吸着剤の組成を明らかにした。また酢酸や酢酸ビニルモノマーなども抑制できることを示し、アンモニアについては動物飼育における脱臭剤としての活用法を示した。

## 2. 方法

## 2.1 吸着材の調製

基材をセルローズ微粉末とし、wt%でアクリル酸 5、グルコース 3、尿素 6、エタノール 5、メチルメタアクリルアミド 1.5、水 79.5 を混合しモノマーとした。重合開始剤を添加後、酸素除去のために窒素を 30 分バブリングし置換した後 Co60 を用いて照射線量 1~5kGy で 5~8 時間照射してエマルジョンを得た。該エマルジョンを、ホルムアルデヒド用、上記モノマーにスチレンアミノスルホン酸を加え照射したものをアセトアルデヒド用の吸着剤とした。トルエン等の芳香族 VOC 用の吸着材としては、モノマーにスチレンスルホン酸を加えたものを、不織布（日本バイリーン製 BX45：ポリエステル・ナイロン・レーヨン・綿）へ 70~120%含浸し、脱酸素窒素置換後、収線量率 25Kgy でグラフト重合した後、5%硫酸銅溶液を噴霧し銅イオンを固定した後、水洗し乾燥した。

## 2.2 性能評価方法

簡易循環型 6.5L ガラスチャンバー<sup>3)</sup>に、試料を 1 g 塗布して室温乾燥したセルローズろ紙 (ADVANTEC C、直径 9cm) または不織布 (10cm 角) シートを 1 枚挿入した。このほかに滴下液を受ける拡散促進用ろ紙を 1 枚並べて挿入した (Fig.1)。これにホルマリンやアセトアルデヒド、アンモニア、トルエン、スチレン、酢酸をマイクロシリジ

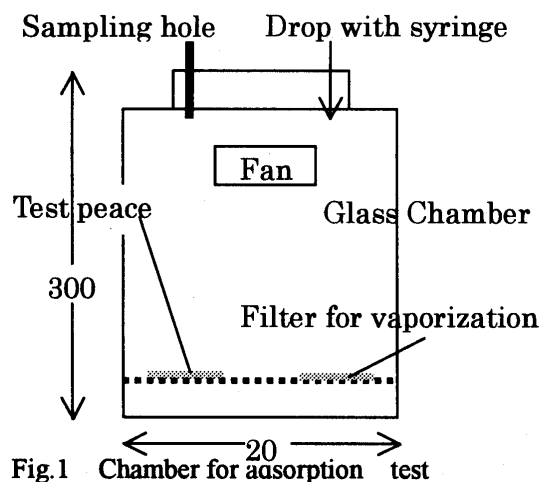


Fig.1 Chamber for adsorption test

で注入、ファンを作動させて試験体に暴露させた。室温で約 30 分間から 24 時間放置し、一定時間ごとにチャンバー内の濃度を測定した。濃度はサンプリング口から一部の空気を採取し、ガス検知管または FID ガスクロマトグラフ、HPLC で測定した。ブランク試験では塗布しないセルローズろ紙や処理しない不織布を挿入した。

吸着等温線の実験では、チャンバーに予め試験体を入れておき、ホルムアルデヒドガスは減圧導入した。高濃度ホルムアルデヒドガスはガラスフィルター付きバブラー中に、50ml のホルマリン (37%) を入れ、数百 ml/min で浄化空気を送入し、10L ポリエステル製サンプリングバッグ内に調製した。真空ポンプで 1/2 気圧まで減圧し、直ちにコックをバッグ側に切り替えて大気圧に戻し、ファンを作動させた。

酢酸ビニル系接着剤から発散されるカルボニル化合物や酢酸ビニルモノマーの抑制効果は、市販の接着剤に塗布直前に一定量添加し、直径 9cm のアルミ箔のカップの底部にほぼ均一に塗布し、乾燥中、乾燥後の発散量をチャンバー試験で評価した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 濃度の経時変化

アセトアルデヒドとトルエンとスチレンについてチャンバー内の濃度変化の例を Fig.2 に示した。ブランクでもやや低下するが、試験体ではそれぞれ 30 分以内で比較的迅速に吸着されていることが確認された。

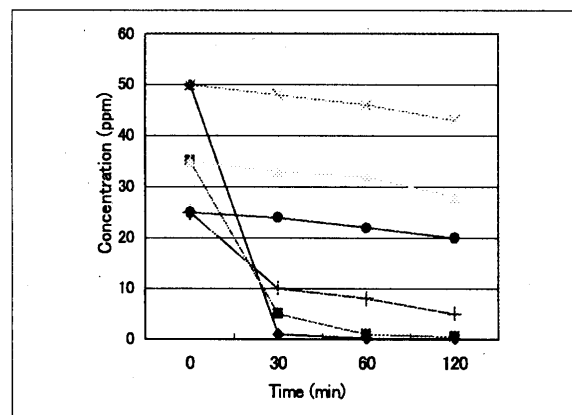


Fig.2 Time course of concentrations in chamber

Toluene: x[Control] □ Acetaldehyde: ▲ [Control] ■ Styrene: ●[Control] +

#### 3.2 吸着等温線

トルエンとアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの吸着等温線を Fig.3 に示した (平衡濃度 0.2ppm 以下の測定値は平衡状態ではなく、より高い吸着量になる)。添着グラフト重合高分子量と表面積の条件が異なるがアセトアルデヒドとホルムアルデヒドの条件がほぼ同一な場合で比較すると、ホルムアルデヒドの方が分子としては約 2 倍量吸着している。また、吸着容量が低濃度側で極端に低下していないこれらの等温線の特徴から、これは物理吸着より化学吸着が支配的であることを示唆している。これらのことは加熱及び減圧時の離脱特性からも証明されている。

酢酸に対して同じ条件で 1.1mg の吸着能力を示した (20ppm から 0.2ppm 以下まで)。尚、この

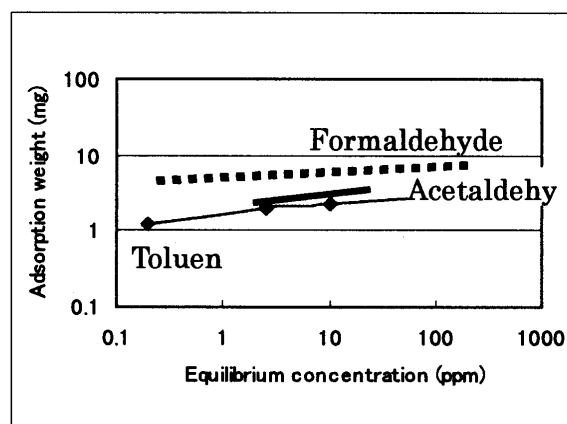


Fig.3 Adsorption isotherms of formaldehyde, aetaldehyde and toluene; Absorption weight for 64cm<sup>2</sup> except for toluene: Absorption weight for 100cm<sup>2</sup>.

能力は二酸化炭素 500ppm 共存下でもその影響を受けなかった。このことは酸塩基反応での除去でないことを示唆している。

### 3.3 長期間保存後の発散抑制効果

寝具、家具等に使用されている合板からの HCHO 発散を抑制するために本塗膜剤を添加直後と、3ヶ月後の発散量を測定した結果を table.1 に示す。この結果、原液では完全に、粘度を下げた 1/5 稀釈でもかなり発散量を低下することが可能であった。塗布量は 100cm<sup>2</sup> 当たり 2 g であった。

Table 1 . Emission rate of formaldehyde from plywood treated with the coating material after one day and three months (with desiccator method)

| Elapse time<br>after coating | Coating condition |     |           |
|------------------------------|-------------------|-----|-----------|
|                              | Control           | 1/5 | Undiluted |
| One day                      | 1.3               | 0.1 | 0.0       |
| 3 months                     | 1.6               | 0.1 | 0.0       |

Control: 10 pieces of veneer of 5×10cm, non-coating.  
The values are formaldehyde in mg/L of water of 300ml in a share set in the desiccator. Formaldehyde emitted for 24 h was absorbed.

### 3.4 接着剤への添加による発散抑制

酢酸ビニル系接着剤に直接、塗膜剤に用いた吸着剤を重量で 3% 添加した結果を table.2 に示した。この結果、市販の 3 つの試

料とも、3 種類のカルボニル化合物に対して低減効果が見られた。この効果は乾燥中も、乾燥後もみられ、特にアセトアルデヒドに対して有効であった。この 3% の添加量は SBR 系の接着剤に添加して影響のなかったことから用いたが、接着強度試験や長期にわたる効果を検証中で、確認されれば、今後実際の施工に適用する予定である。また、酢酸ビニルモノマーの発散も添加により抑制

されていることが確認できた。

スチレン・ブタジエン共重合体 (47%) とメチロールアクリルアミド (1.5%) 接着剤はホルムアルデヒドを発散する。使用前の接着剤に本剤を添加混合し、アルミ皿に 1g 塗布後、簡易循環法で測定した。7 時間の HCHO 発生量及び、本剤を 5~3wt% 添加した時の発生量を Fig.4 に示した。

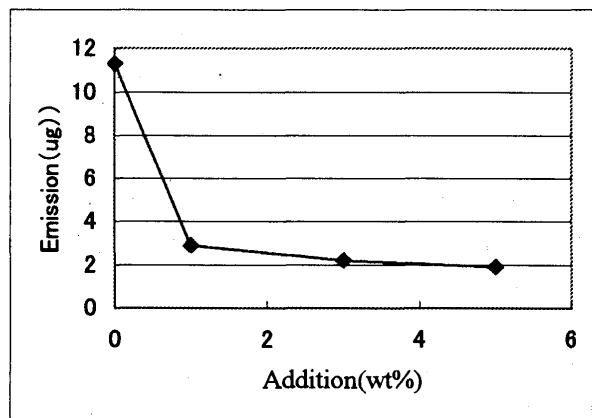


Fig.4. The relationship between addition ratio of the material and emission amounts of formaldehyde for 7h from the adhesive of 10 × 10 cm in area

### 3.5 ペット飼育用脱臭剤としての評価

廃棄物として扱われている、豆腐カス (おから) を乾燥させ、ホルムアルデヒド用の液剤を重量で 3% 添加しそれをペレット状に成形したものをチャンバーの底部に 50 g 敷き、猫用トイレ砂としてアンモニア除去性能評価を行った。市販の粘土鉱物

Table.2 Effect of the material addition on emission of carbonyls from adhesive of vinylacetate(After: After drying; Air: After air-drying)

| Sample | compound                          | Adhesive only |       |     | Addition |       |     |
|--------|-----------------------------------|---------------|-------|-----|----------|-------|-----|
|        |                                   | Dry           | After | Air | Dry      | After | Air |
| A      | HCHO                              | 15.8          | 8.1   | 3.2 | 14.7     | 2.9   | 1.8 |
|        | CH <sub>3</sub> CHO               | 16.4          | 1.9   | 0.5 | 3.5      | 0.4   | 0.1 |
|        | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 1.8           | 1.7   | 0.4 | 2.1      | 0.4   | 0.2 |
| B      | HCHO                              | 10.1          | 5     | 4   | 7.6      | 2.3   | 1.3 |
|        | CH <sub>3</sub> CHO               | 70.3          | 3.8   | 0.5 | 34.8     | 0.3   | 0.1 |
|        | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 1.1           | 1.1   | 0.2 | 0.9      | 0.5   | 0.3 |
| C      | HCHO                              | 17.8          | 9.3   | 3.4 | 15.8     | 3.2   | 2   |
|        | CH <sub>3</sub> CHO               | 23.8          | 4.9   | 0.6 | 7.1      | 0.3   | 0.1 |
|        | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 2.3           | 2.2   | 0.2 | 1.8      | 0.3   | 0.3 |

Unit : µg/g·18h; Addition 3%, drying 24h, Air-drying 5d (25°C 42%)

(ゼオライト)を主成分としたものと比較した結

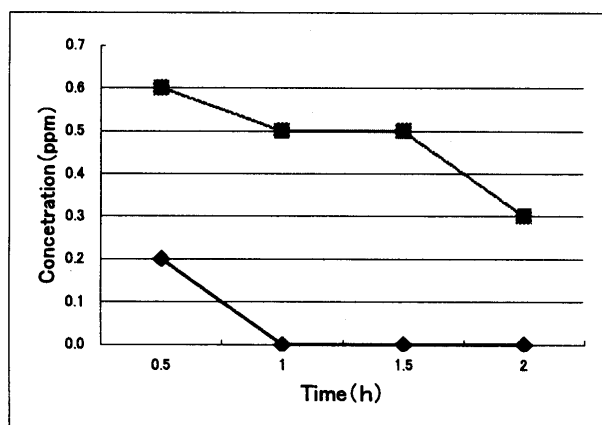


Fig.5 Comparison of removal rate of ammonia between the material added on tofu refuse and sand of zeolite for pet on market

果 (Fig.5) 吸着速度、吸着容量の点で優れていることが確認された。また臭いの再放散の現象も見られなかった。ホルムアルデヒドと同様の条件で測定したアンモニアの吸着等温線 (Fig.6) は、臭気閾値の1ppmまで吸着できることを示している。

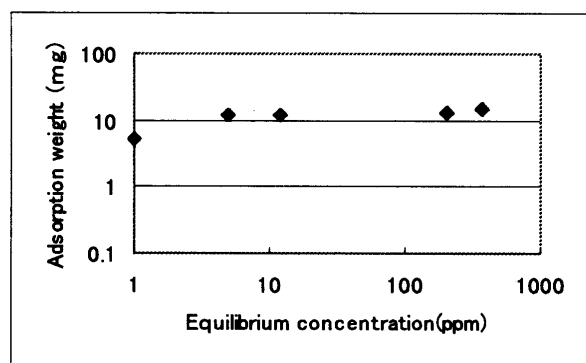


Fig.6 Adsorption isotherms of ammonia  
Absorption weight for 1g for 100cm<sup>2</sup>.

### 3.6 ゲル型吸着材としての評価

吸着等温線で評価した液剤を寒天を主剤とした担体に重量で12%添加し固めたゲル状のものを調製した。本剤のチャンバー試験による評価はゲルの水分の影響が大きい為に出来なかったため、プラスチック容器に入れ、ゲルの表面積10×20cm<sup>2</sup>としたものを新築1DK (33m<sup>2</sup>)の中央部に24時間置いて評価した。平衡状態のホルムアルデヒド濃度67 μg/m<sup>3</sup>が37 μg/m<sup>3</sup>となり、低減効果の確認がされた。

### 3.7 実住宅での評価

実住宅 (RC, 3LDK, 85m<sup>2</sup>, 18~20℃, 25~30%)

で塗膜剤処理 (トルエンについては不織布ではない) をし、その前後の室内環境濃度を測定して評価した。Table.3 に示した結果によると、エタノールを除いていずれも低減し、ホルムアルデヒド、トルエンは半減している。

Table.3.Example of application of the coating material in a new house. Unit:μg/m<sup>3</sup>

| Compounds    | Before | After |
|--------------|--------|-------|
| Formaldehyde | 65     | 32    |
| Acetaldehyde | 71     | 50    |
| Toluene      | 470    | 220.  |
| α-Pinene     | 1800   | 510   |
| Acetone      | 205    | 76    |
| Ethanol      | 9      | 220   |
| TVOC         | 5300   | 2000  |

### 3.8 新築住宅への摘要

木造 2 階戸建住宅 (193 m<sup>2</sup>) で部材の段階で、本剤を合板 3☆ 162 m<sup>2</sup> に対して 9.8L、フローリング材 3☆ (136 m<sup>2</sup>) に 6.2L 塗膜した。下地完成段階で、窓などを閉め、5 時間放置後測定した気中濃度は 0.006ppm (10℃、54%、換気回数 0.55) であった。室温と換気回数を勘案しての低濃度である。

### 3.9 生体影響試験

本液剤はウサギを用いた皮膚一次刺激性試験において無刺激性、雌マウスを用いた単回経口投与による急性経口毒性試験においてLD50値は20ml/kg以上、労働省告示第77号に準じた変異原生試験において陰性であった (日本食品分析センターによる)。

現在、悪臭防止法指定物質や法規制対象物質等を視野に入れ、導入する官能基の種類や形状を変えたもの、再生パルプや不織布シート等に直接グラフト重合したものの研究も進めている。

[文献]

1. 下之園・堀・大河原・半田：第21回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集 p287 (2003)
2. 大河原：特許 2643823、吸着材料およびその製造方法 (1997)
3. 堀 雅宏、揚建萍：室内環境改善のための塗膜材料性能試験方法の検討室内環境学会誌 VOL3 NO.2 162 (2000)