

室内空気中のギ酸の生成機構に関する研究

1 ASCM 0 0 1 白杵 英俊
 指導教員 高野 二郎
 副指導教員 関根 嘉香

1. はじめに

建材から放散するホルムアルデヒド (HCHO) 等の化学物質が室内空気を汚染し、居住者の健康を害する現象 (いわゆるシックハウス症候群) が社会的問題になっている。建材対策によりHCHOの建材からの放散量は減少傾向にあるが、シックハウス症候群の事例は依然多く、未知の汚染物質が存在する可能性がある。そこで、HCHOの酸化生成物であるギ酸 (HCOOH) に注目した。HCOOHは皮膚や粘膜に強い刺激性を有し、アレルギー様症状を引き起こすことから、シックハウス症候群に關与する可能性がある。そこで本研究は、ギ酸の生成機構を解明するため、実住宅におけるフィールド調査、小型チャンバー試験および大型チャンバー試験を行った。

2. 実験概要

2.1 フィールド調査

東京都内4ヶ所、神奈川県内2ヶ所の竣工直後または直前の集合住宅および神奈川県内の引渡し直前の戸建て住宅において、室内空気中のHCHO、HCOOHおよびオキシダント (Ox) 濃度を測定した。集合住宅での測定は1999年12月~2001年3月に行い、対象住戸は全て鉄筋コンクリート造であった。また戸建て住宅での測定は2001年5、6月に行い、対象住戸は木質系戸建て住宅であった。

2.2 小型チャンバー試験

チャンバーには小型椀型チャンバー (内容積 21L) を用いた。図1にレイアウトを示す。入口側、出口側にそれぞれエアポンプおよびミニポンプを設け、同一の流量で吐出および吸引を行った。入口側近傍で室内濃度を入口濃度として測定し、出口側で出口濃度を測定した。化学物質の発生源としてフローリング用複合1種合板 (Fc2 グレード) を用い、温度、湿度は特に制御せず実験室内の雰囲気で行った。

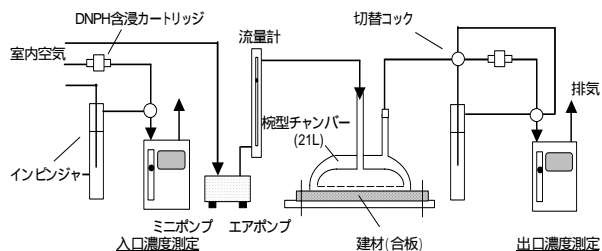


図1 小型チャンバーレイアウト

2.3 大型チャンバー

チャンバーには、大型ステンレスチャンバーを用いた。図2にレイアウトを示す。材質はステンレスパネル、シーリング材は低シロキサン仕様、容積は22m³ (6畳間相当) であり、機械換気により換気回数は0.5回/hに設定した。また、チャンバー内の温度を22℃に制御し、HCHO、二酸化窒素 (NO₂) およびオゾン (O₃) ガスを導入し、扇風機により内部の空気を攪拌を行いながら、一定時間毎にチャンバー内の化学物質濃度を測定した。導入ガス発生法として、HCHOは定常ガス発生法 (窒素ガスベース)、NO₂はパーミエーションチューブ法 (窒素ガスベース)、O₃はオゾン発生装置による方法を用いた。

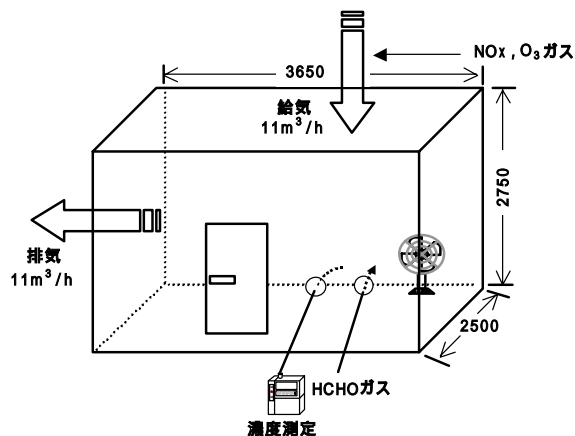


図2 大型チャンバーのレイアウト

3. 実験方法

各物質の濃度測定は、HCHO : 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 含浸カートリッジ (スペルコ社製LpDNPH) 捕集 - 高速液体クロマトグラフ法、HCOOH, 硝酸 (HNO₃) : インピンジャー (吸収液 : 水酸化カリウム水溶液) 捕集 - イオンクロマトグラフ法、Ox : インピンジャー (吸収液 : 中性ヨウ化カリウム溶液) 捕集 - 吸光度法、窒素酸化物 (NO_x) : ザルツマン法で行った。

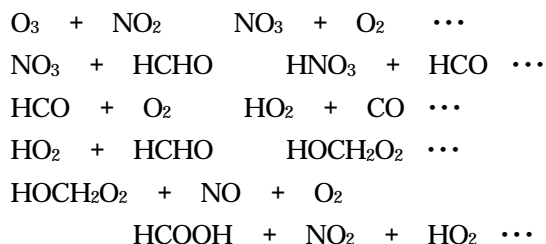
4. 結果および考察

4.1 フィールド調査

集合住宅における調査の結果、室内空気中でHCOOHが検出され、また外気濃度に比べて室内濃度が有意に高かったことから、HCOOHの発生源が室内にあることがわかった。冬季に比べ、夏季ではHCOOH濃度が高く、HCOOH/HCHO質量濃度比も高いことから、気温やOxの影響が示唆された。そこで戸建て住宅において、初期濃度を測定後、窓開け換気を30分行い密閉し、HCOOH濃度の経時変化を調べた。その結果、HCOOHは換気後から濃度が増加し続け、換気によって導入されたOxがHCOOHの生成に関与していると考えられた。

4.2 小型チャンバー実験

チャンバーの入口および出口側における各物質の濃度を図3に示す。Oxはチャンバー内で消費される一方、HCHO、HCOOH およびNO₂はチャンバー内で発生していることがわかった。このことから、HCOOHの生成機構について検討した。まず、NO₂がO₃と反応しNO₃を生じる。生成したNO₃がHCHOと反応しHCOを生じる。このHCOがO₂と反応しHO₂を生じる。HO₂とHCHOが反応してHOCH₂O₂を生じる。このHOCH₂O₂がNOおよびO₂と反応し、HCOOHが生成したものと考えられる (Zhang,1994)



4.3 大型チャンバー実験

チャンバー内の初期濃度を測定した後HCHOガスを導入し、4時間後にNO₂、O₃ガスを導入した。結果を図4に示す。HCOOHは実験開始からHCHOガスを導入した4時間までは濃度の増加は見られなかった。しかし、NO₂、O₃ガスを導入した4時間後から濃度が増加し続けた。このことから、HCOOHはHCHOを前駆物質として、NO₂とO₃が関与して生成することが確認できた。

図5に各実験におけるOx/HCHOおよびHCOOH/HCHO質量濃度比の比較を示す。実験毎に異なる傾向が見られた。これは合板の負荷率が影響し、負荷率の大きい場合、建材表面での反応が関与し、HCOOHの生成が促進される可能性が考えられる。よって、実住宅におけるHCOOHの生成には気相と建材表面の両方の反応が関係していると思われる。

5. 結論

HCOOHはHCHOを前駆物質としてOx (O₃、NO_x) が関与して生成する。

建材表面も反応場となり、反応を触媒する可能性がある。

<参考文献> Zhang, J. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1975 (1994)

<謝辞> 本研究にご協力頂いた千葉工業大学、五洋建設(株)およびミサワホーム(株)に謝意を表します。

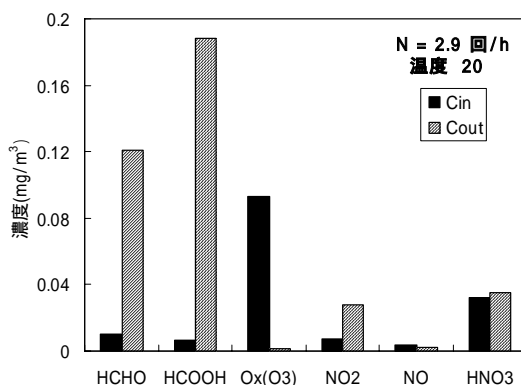


図3 小型チャンバー入出口濃度の比較

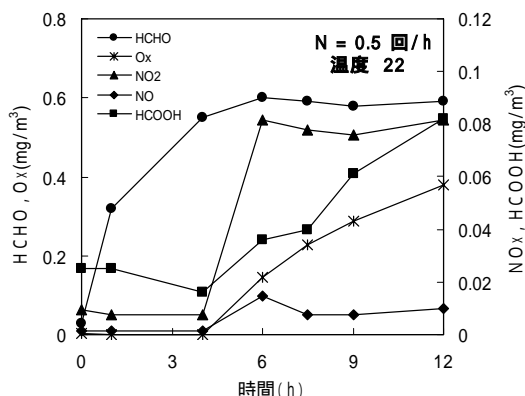


図4 大型チャンバー実験による各物質濃度の経時変化

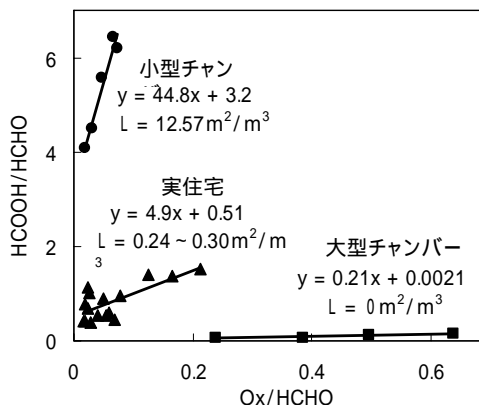


図5 HCOOH/HCHO 質量濃度比の比較