

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小座野貴弘<sup>1)</sup>, 関根嘉香<sup>2)</sup><sup>1)</sup>五洋建設株式会社技術研究所 〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町1534-1<sup>2)</sup>東海大学理学部化学科 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1

## Oxidative decomposition of formaldehyde gas residue after formalin fumigation employing manganese dioxide

Takahiro OZANO<sup>1)</sup> and Yoshika SEKINE<sup>2)</sup><sup>1)</sup>Penta-Ocean Construction, Institute of Technology, 1534-1, Yonku-cho, Nasushiobara, Tochigi, 329-2746 Japan<sup>2)</sup>Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

## 要旨

ホルムアルデヒドは、動物実験施設や製薬施設において滅菌剤として広く利用されている。ホルマリン燻蒸後の室内空気中のホルムアルデヒド濃度は、数百～数千ppmの高濃度状態になる。したがって、燻蒸後のホルムアルデヒドガスを含む室内空気は、大気中へ放出する前に排出基準を満たすように下げる必要がある。本研究は、燻蒸後の残留高濃度ホルムアルデヒドガスを除去するために、二酸化マンガンを主要成分として添加したハニカムエアフィルターを組み込んだ新しい空気清浄装置を開発することを目標としている。実験は、試作した装置を用いて実大規模の高気密チャンバー(23 m<sup>3</sup>)においてホルマリン燻蒸を模擬して行った。その結果、装置は、チャンバー内で500～3,000 ppmの高濃度で発生させたホルムアルデヒドガスを室温で分解除去し、除去されたホルムアルデヒドの物質質量と化学量論的に等しい物質質量の二酸化炭素が生成することを確認した。燻蒸後のホルムアルデヒド濃度は、処理装置の稼働に伴い速やかに減衰し、その減衰速度は初期の気化濃度に依存的であるが、稼働開始8時間後には大気への排出基準レベルまで減少した。この結果、試作した装置は、ホルマリン燻蒸後の残留ホルムアルデヒドガス対策として利用できる可能性が見いだされた。

## Abstract

Formaldehyde solution is widely accepted as a liquid sterilizing agent for animal research and pharmaceutical facilities. After the fumigation by formaldehyde gas, the indoor air is contaminated by the residual gas at hundreds to thousands part-per-million, and hence the concentration levels should be reduced before evacuation into atmosphere to meet emission criteria. This study aimed to develop a novel air cleaning device for the removal of formaldehyde gas residue employing manganese dioxide as a major ingredient of the honey-comb air filter. A prototype device was tested in a full-scale and closed chamber (23 m<sup>3</sup>) with demonstrations of formalin fumigation. The results showed the device significantly decreased 500-3000 ppm of formaldehyde with a production of equimolar carbon dioxide in the chamber even at room temperature. Though the time courses of formaldehyde concentration depended on the initial concentration, levels of the residual gas decreased below the emission criteria within eight hours. These results suggested the possible use of this methodology for post-treatment of formalin fumigation.

**Key words:** 殺菌(Sterilization), ホルムアルデヒド(Formaldehyde), 燻蒸(Fumigation), 除去(Removal), 空気清浄(Air Purification)

## 1. はじめに

ホルムアルデヒド(HCHO)は、医薬品や合成樹脂の原料として工業的に有用であり、また、その水溶液であるホルマリンは殺菌剤、防カビ剤として幅広く利用されている。古くは、家畜伝染病予防法<sup>1)</sup>の中で殺菌剤として指定され、蓄鶏舎、器材及び種卵の殺菌・消毒に使用されてきた。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ガスを発生させ、高濃度のHCHOガス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、生産施設等で現在も広く行われている<sup>2,4)</sup>。

一方、HCHOの有害性は以前から知られており、国際がん研究機構(IARC)は、2006年に出版したモノグラフ<sup>3)</sup>の中でHCHOをグループ2A(恐らく発がん性がある)からアスベスト、カドミウムと同レベ

受付: 2013年2月12日(Received: 12 February 2013)

受理: 2013年7月1日(Accepted: 1 June 2013)

ルであるグループ1の「ヒトに発がん性が認められる化学物質」に分類した。また近年では、建物の高气密化等の要因から、建材に含まれるHCHOを中心とした化学物質による室内空気汚染、いわゆるシックハウス問題に対して、室内の濃度指針値(0.1 mg/m<sup>3</sup>, 23°C換算0.08 ppm)の設定<sup>6)</sup>、学校環境衛生基準の改訂<sup>7)</sup>、建築基準法に基づくHCHO発散建材に対する規制がなされた<sup>8)</sup>。また、平成20年の特定化学物質障害予防規則等の改正により、HCHOは特定化学物質の第3類から第2類に変更され、HCHO取扱い作業場における管理濃度が0.1 ppmに設定され、作業環境におけるHCHOの低減化技術に対する要求が高まっている。このため、ホルマリン燻蒸が必要な施設に対して、オゾンや過酸化水素などの代替剤の利用が検討されているが、未だにホルマリン燻蒸が最も主流の方法となっている。

ホルマリン燻蒸後の空气中HCHO濃度は、数百から数千ppmに及び、作業者が入室する前に濃度レベルを十分に低減しなければならない。古くは、燻蒸後のガスを大気開放系に排出していたが、HCHOの使用にあたっては、その取り扱いや環境保全のための様々な規制が強まりつつあり、現在は、自治体が定める排出基準以下に濃度レベルを低減する必要がある。HCHOの排出基準は、例えば東京都で70 mg/m<sup>3</sup><sup>9)</sup>、神奈川県で5 ppm<sup>10)</sup>、京都府で2 ppm<sup>11)</sup>である。そのため、実務レベルにおいて、ホルマリン燻蒸後の高濃度HCHOガスの低減方法が検討されており、例えば特許公開公報や短報等によれば、活性炭やゼオライトを用いた吸着方式、アンモニアとの縮合反応を用いた化学処理<sup>12)</sup>、水の濡れ壁による吸収方式<sup>13)</sup>、オゾンによる分解<sup>13)</sup>、触媒を用いた酸化分解方式<sup>13-15)</sup>などが提案されている。しかしながら、その技術詳細は明らかではなく、また効果に関する学術的基礎が十分に示されているとは言い難い。

筆者らは、先に金属酸化物粒子のガス状空気汚染物質に対する化学反応性に関する一連の研究の中で、二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)がHCHOを室温で水(H<sub>2</sub>O)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に分解する現象を初めて見出した<sup>16)</sup>。またMnO<sub>2</sub>の試料物性が、HCHOの室温分解除去特性に及ぼす影響を調べ、MnO<sub>2</sub>の比表面積の増加はHCHOの吸着速度の増加に寄与し、結晶性や純度が高いほどCO<sub>2</sub>転化率の向上に寄与することを明らかにした<sup>17)</sup>。この現象を利用し、MnO<sub>2</sub>を有効成分とするパッシブ型分解除去ボード<sup>18-19)</sup>やハニカム・

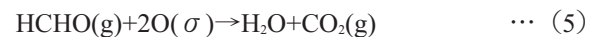
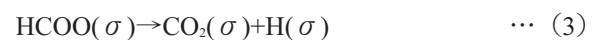
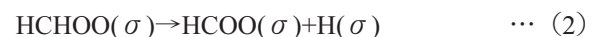
フィルターおよび家庭用空気清浄機<sup>20-21)</sup>を開発し、実環境での性能評価を経て、一般住宅におけるHCHOに起因する室内空気汚染の予防・改善技術を提供した。近年では、ゾルゲル法や共沈法によってMnO<sub>2</sub>に二酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)を複合し<sup>22)</sup>、さらにAg<sup>23)</sup>やPt<sup>24)</sup>を担持してHCHO除去活性の向上を図る研究も報告されている。

そこで筆者らは、MnO<sub>2</sub>が殺菌後の高濃度HCHOガスの処理にも適用できると考え、強制循環方式のHCHOガス処理装置を試作し、実大チャンバー内で高濃度HCHOガスに対する除去効果を明らかにしたので報告する。

## 2. HCHOガス処理装置

試作した処理装置は、ホルマリン燻蒸施設内に設置し、空間内に残留する高濃度HCHOガスを含む空気を空気清浄機同様に装置内に吸い込み、MnO<sub>2</sub>を担持したハニカム・フィルターでHCHOガスを吸着・分解し、空間内に還気しながら、空間内のHCHO濃度を低減していくものである。このフィルターに捕捉されたHCHOは、最終的にH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>に分解される。その機構は次のように考えられる。

HCHOガスは、MnO<sub>2</sub>固体表面に接触すると、固体表面の吸着サイトに吸着し、表面反応により中間体を経てH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>に分解される。生成したCO<sub>2</sub>は固体表面から脱離し、気相に移動する。この一連の過程における表面反応のメカニズムは、以下の式(1)~(4)のように推定されており<sup>16-17)</sup>、これらをまとめるとCO<sub>2</sub>のMnO<sub>2</sub>表面からの脱離および拡散過程を含む式(5)が得られる。



なお、式(1)~(5)中の(g)はガス状、(σ)は固体表面上に吸着した状態をそれぞれ表す。なお、H<sub>2</sub>Oの挙動は湿度によって影響されると考えられる。したがって、除去されたHCHOの物質質量と化学量論的に等しい物質質量のCO<sub>2</sub>が生成し、MnO<sub>2</sub>粉体を用いたマスバランス試験において一酸化炭素等の有害な副生成物の生成は認められなかった<sup>16)</sup>。

Fig.1に、試作した処理装置の概略を示す。装置は、外寸がW620×L570×H1,200 mmであり、下部3面に吸い込み口を設けてあり、装置内部に組み込んだ送風機を稼働させることにより、吸い込んだ空気は、MnO<sub>2</sub>フィルターで濾過して装置上面から吹き出す構造である。稼働時の送風量は、実際の環境を想定し処理対象容積やフィルター通過風速等を考慮して300 m<sup>3</sup>/hとした。MnO<sub>2</sub>フィルターは、MnO<sub>2</sub>を担持したハニカム・フィルター<sup>21)</sup>(W500×L500×t100 mm, セル数: 20 cpi, 圧力損失: 約26 pa)を用いた(空間速度=12,000 h<sup>-1</sup>)。

本研究では、この処理装置を用い、実使用環境を模擬した実大チャンバーにおいて高濃度HCHOガスを大気への排出基準レベル(2 ppm未満程度)に低減できるかについて実験的に検証した。

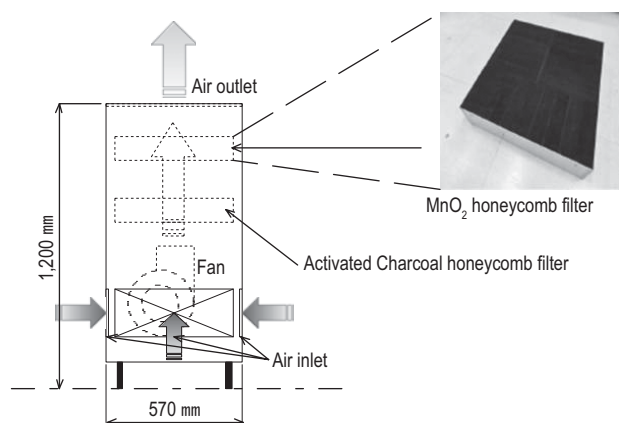


Fig.1 Schematic view of the processing unit (prototype) employing MnO<sub>2</sub> honeycomb filter for the oxidative decomposition of formaldehyde gas, used in this study

### 3. 実験

#### 3.1 実大チャンバー

実大チャンバーのレイアウトをFig.2に示す。チャンバーは、W3,550×L2,650×H2,450 mm(気積約23 m<sup>3</sup>)の大きさであり、建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、床や天井の内表面は、ガス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、換気回数換算で約0.0005 h<sup>-1</sup>である。壁面には、ガス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、ガスモニター等に接続した。

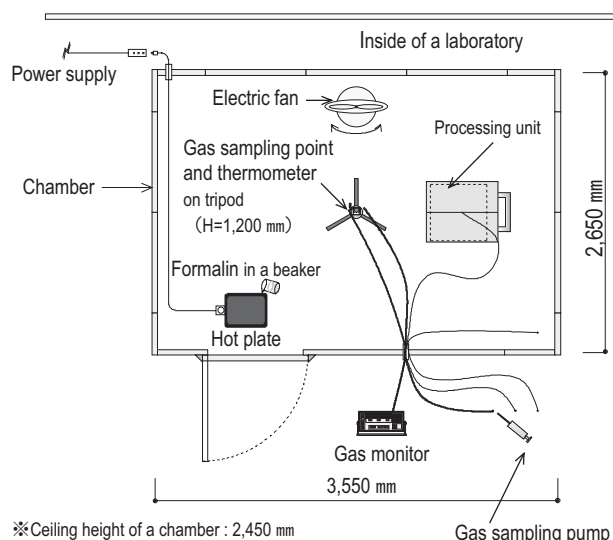


Fig.2 A plan view of the full-scale stainless chamber used for the experiment with a control of temperature at 25°C and 50% of relative humidity

#### 3.2 実験方法

実験は、次の手順で行った。まず、温調器、調湿器でチャンバー内の温湿度を25°C、相対湿度50%程度に調整した。次に、試作装置、攪拌用の扇風機、温湿度計測器、HCHO気化用のホットプレートを図.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プレートを230°Cに熱し、ホルマ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、その後処理装置を稼働させた(後述するケース②, ④~⑧)。処理装置の稼働開始時間は、模擬燻蒸時間を待機時間として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、処理装置運転後は装置内の送風機からの発熱もあって24時間後、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濃度の計測には、検知管法(ガステック社製 91M, 91L, 91LL)を用いた。また、HCHOがMnO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>濃度の計測を行った。CO<sub>2</sub>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。なお、両計測後の排気ガスは、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。

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、 $0.50 \times 10^3 \pm 25$  ppm(変動係数10%)のばらつきがあったため、測定点をFig.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、処理装置の稼働条件および気化濃度を要因に試験した。

### 3.3 実験ケース

実験は、Table 1に示す10のケースについて行った。ケース①は、チャンバー室内に処理装置は設置せず、気化濃度3,000 ppmでHCHOガス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処理装置を稼働した場合、ケース③は、燻蒸後、MnO<sub>2</sub>フィルターを装着した処理装置を稼働せずに静置した場合である。ケース④～⑦は、燻蒸後、MnO<sub>2</sub>フィルターを装着した

処理装置を稼働した場合であり、HCHO濃度は、HCHOガスによる殺菌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の範囲で設定した。⑧は、MnO<sub>2</sub>フィルターの前段に活性炭フィルターを設置して処理装置を稼働させた場合である。

活性炭フィルターは、活性炭微粉末を担持したハニカム・フィルターであり、MnO<sub>2</sub>フィルターと同じサイズ(W500×L500×t100 mm, セル数：13セル/inch, 圧力損失：約20 Pa)とした。

### 4. 結果および考察

Fig.3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装置稼働実験におけるチャンバー内のHCHO及びCO<sub>2</sub>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 $3.5 \times 10^3$  ppm, 24時間後では $2.9 \times 10^3$  ppmとなった。一方、CO<sub>2</sub>濃度は、測定開始時から24時間後まで $1.0 \times 10^3$  ppm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装置稼働実験では、気化2時間後に装置を稼働したところ、HCHO濃度は、初期の $3.0 \times 10^3$  ppmから稼働開始1時間後には $0.92 \times 10^3$  ppm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CO<sub>2</sub>濃度には変化が見られなかった。活性

Table 1 Types of mounted filters and operation of air circulation fan of the processing unit used for evaluating the removal performance of the evaporated formaldehyde gas

Case	Processing unit		Evaporated concentration of HCHO (ppm)	Remarks
	Type of mounted filter	Air circulation fan		
①	-	-	3,000	conducted as blank
②	AC	Operated	3,000	
③	MnO <sub>2</sub>	Not operated	1,500	
④	MnO <sub>2</sub>	Operated	500	
④'	MnO <sub>2</sub>	Operated	500	for reproducibility test
⑤	MnO <sub>2</sub>	Operated	1,000	
⑥	MnO <sub>2</sub>	Operated	1,500	
⑦	MnO <sub>2</sub>	Operated	3,000	
⑦'	MnO <sub>2</sub>	Operated	3,000	for reproducibility test
⑧	MnO <sub>2</sub> after AC	Operated	3,000	

AC: Activated Charcoal



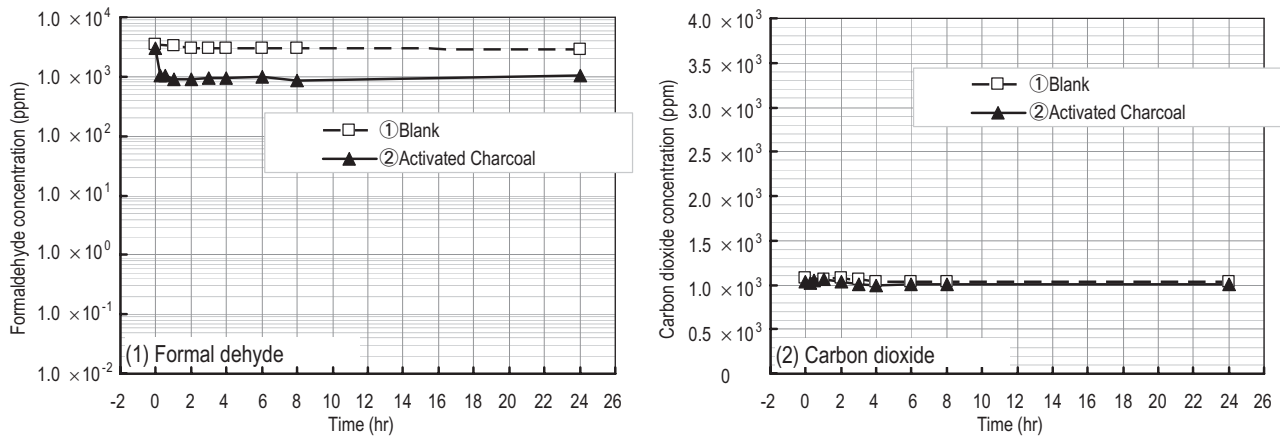


Fig.3 Time courses of air concentrations of formaldehyde (left) and carbon dioxide (right) in the full-scale chamber at the experiment cases of ① and ② (temperature: 25°C, RH: 50%)

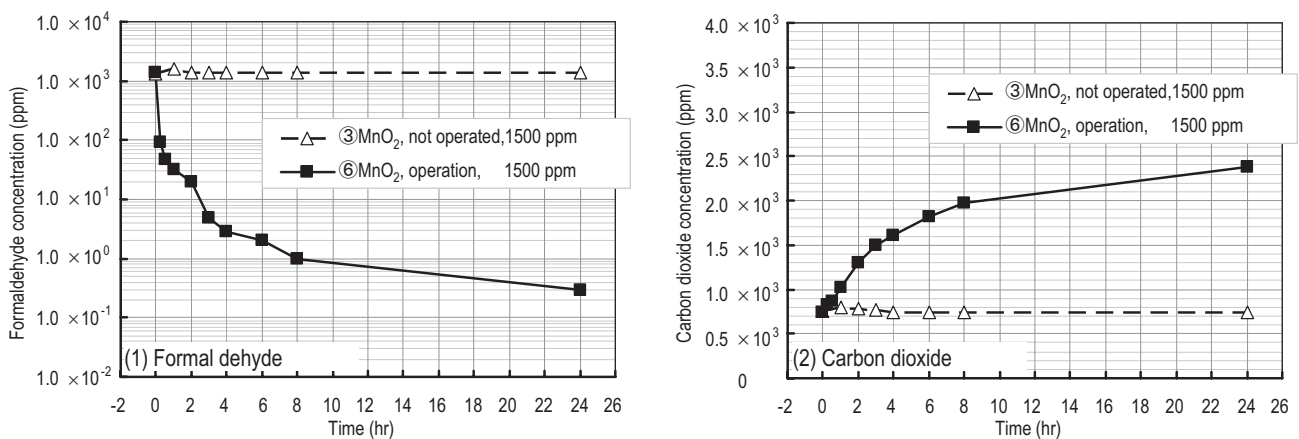


Fig.4 Effect of operation of air circulation fan of the processing unit employing MnO<sub>2</sub> filter on the time courses of air concentrations of formaldehyde (left) and carbon dioxide (right) in the full-scale chamber (Experiment cases of ③ and ⑥, temperature: 25°C, RH: 50%)

炭フィルターを用いた場合、理論的には反応が発生しないが、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定される。

Fig.4に、ケース③及び⑥におけるチャンバー内のHCHO及びCO<sub>2</sub>濃度の経時変化を示す。ケース③は、MnO<sub>2</sub>フィルターを装着した処理装置を設置して稼働しなかった場合であり、HCHO濃度は、稼働開始24時間経過後まで変化が見られなかった。CO<sub>2</sub>濃度も同様であった。これに対して、ケース⑥のように処理装置を稼働した場合、HCHO濃度は顕著に減少し、またCO<sub>2</sub>濃度の増加が認められた。このことからMnO<sub>2</sub>フィルターの処理効果を発揮させるには、処理装置を稼働して強制的HCHOガスを含む空

気を循環させる必要があることがわかる。

Fig.5に、処理装置を稼働した実験ケース④、⑤、⑥、⑦におけるチャンバー内のHCHO濃度及びCO<sub>2</sub>濃度の経時変化を示す。

ケース④の場合、HCHO濃度は、初期の $0.46 \times 10^3$  ppmから稼働後30分で7.3 ppm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時間稼働後は0.11 ppmとなった。CO<sub>2</sub>濃度は、稼働前 $0.8 \times 10^3$  ppm装置稼働後徐々に増加し、24時間経過後は $1.3 \times 10^3$  ppmとなった。ケース⑤～⑦の場合においても、同様にHCHO濃度の顕著な濃度減少とともにCO<sub>2</sub>濃度の増加がみられ、8時間後にはすべてのケースでHCHO濃度が2 ppm未満となり、HCHOの排出基準レベルまで低減した。

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。

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。

$$-\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = k[\text{HCHO}] \quad \dots (6)$$

ここで、 $[\text{HCHO}]$ はチャンバー内のHCHO濃度(ppm)、 $t$ は装置稼働後の経過時間(h)である。その結果、ケース④～⑦の減衰速度定数は $6.3 \sim 6.8 \text{ h}^{-1}$ (平均 $6.5 \text{ h}^{-1}$ )となり、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することを意味し、領域Aでは、 $\text{MnO}_2$ 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<sup>25)</sup>。

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、式(1)～(5)に従って酸化作用を受ける。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<sup>25)</sup>に基づき、 $\text{MnO}_2$ の吸着サイトにおけるHCHOによる表面被覆率に依存する。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。

$\text{CO}_2$ 濃度は、稼働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、 $\text{MnO}_2$ 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。 $\text{MnO}_2$ フィルターによって除去されたHCHOから $\text{CO}_2$ に転化した割合を調べるため、(7)式で定義する $\text{CO}_2$ 転化率 $Q(\%)$ を求めた。

$$Q = \frac{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HCHO}]_t}{[\text{CO}_2]_t - [\text{CO}_2]_0} \times 100 \quad \dots (7)$$

ここで、 $[\text{HCHO}]$ はHCHO濃度(ppm)、 $[\text{CO}_2]$ は $\text{CO}_2$ 濃度を表し、添え字の0は処理装置稼働時の初期濃度、 $t$ は稼働開始後の経過時間を表す。ケース④～⑦の24時間後の転化率を求めると $79 \sim 129\%$ (平均 $107\%$ )となり、チャンバー内で発生した $\text{CO}_2$ 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できた。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、処理装置によって除去された可能性がある。

処理装置の効果の再現性を調べるため、ケース④と同条件でケース④'を実施した。Fig.6に結果を示す。HCHO濃度は、初期の $0.48 \times 10^3 \text{ ppm}$ から稼働後30分で $7.8 \text{ ppm}$ 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時間稼働後は $0.09 \text{ ppm}$

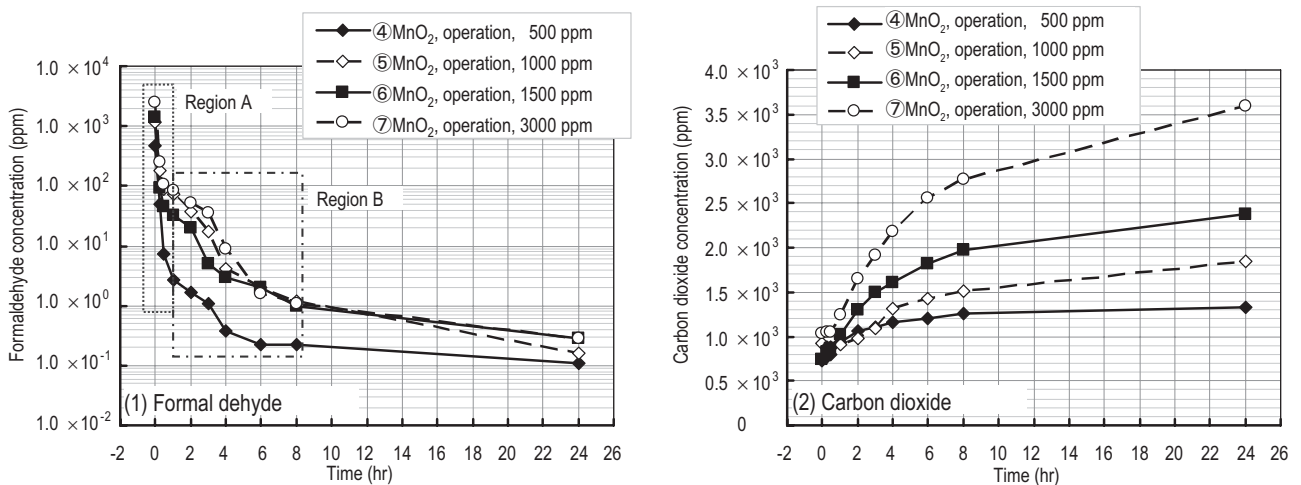


Fig.5 Effect of initial concentration of evaporated formaldehyde gas on the time courses of air concentrations of formaldehyde (left) and carbon dioxide (right) during the operation of the processing unit employing  $\text{MnO}_2$  filter in the full-scale chamber (Experiment cases of ④ and ⑤, ⑥, ⑦, temperature:  $25^\circ\text{C}$ , RH: 50%)

となった。CO<sub>2</sub>濃度は、稼働前 $0.7 \times 10^3$  ppmが装置稼働後徐々に増加し、24時間経過後は $1.4 \times 10^3$  ppmとなった。いずれの経時変化もケース④と同様であり、処理装置運転に伴うHCHO及びCO<sub>2</sub>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、再現性のある処理効果を得られることが確認できた。ケース⑦と⑦'においてもFig.7に結果を示すように、処理装置運転効果の再現性が確認された。

MnO<sub>2</sub>フィルターの実用上の問題点の一つに、硫化水素等の硫黄系化合物による被毒がある。硫化水素を処理すると硫酸イオンが生成し、HCHO除去性能に影響する可能性がある。そこで、被毒作用を持

つ成分の影響を除去する方法として、MnO<sub>2</sub>フィルターの前段に活性炭フィルターを装着する方法(ケース⑧)を考えた。結果をFig.8に示す。なお、比較を容易にするため、同じ気化濃度のケース⑦の結果を併記した。このグラフをみると、MnO<sub>2</sub>フィルター単独装着の場合の方が、HCHO濃度の減少及びCO<sub>2</sub>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

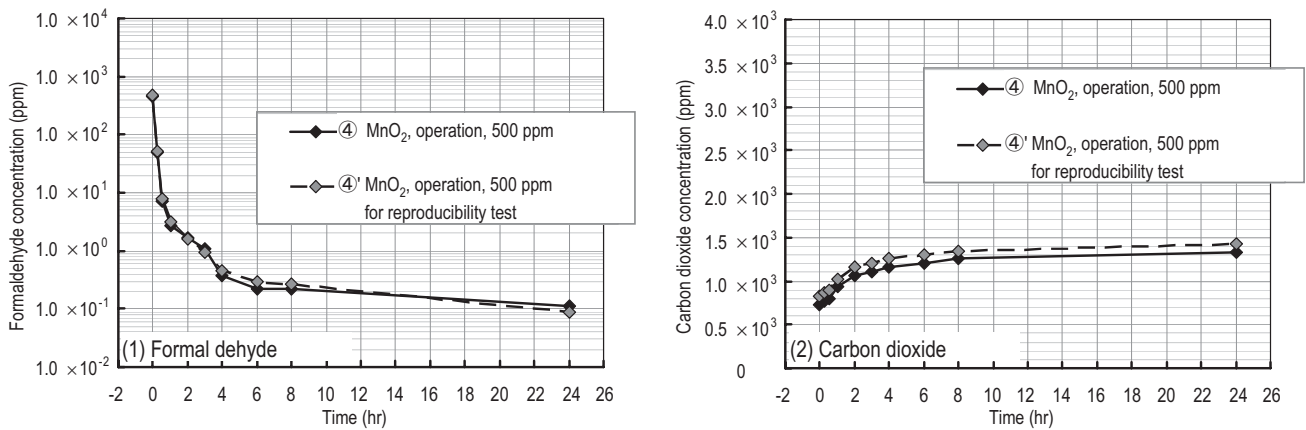


Fig.6 Reproducibility about the removal of formaldehyde performance on the time courses of air concentrations of formaldehyde (left) and carbon dioxide (right) during the operation of the processing unit employing MnO<sub>2</sub> filter in the full-scale chamber (Experiment cases of ④ and ④', temperature: 25°C, RH: 50%)

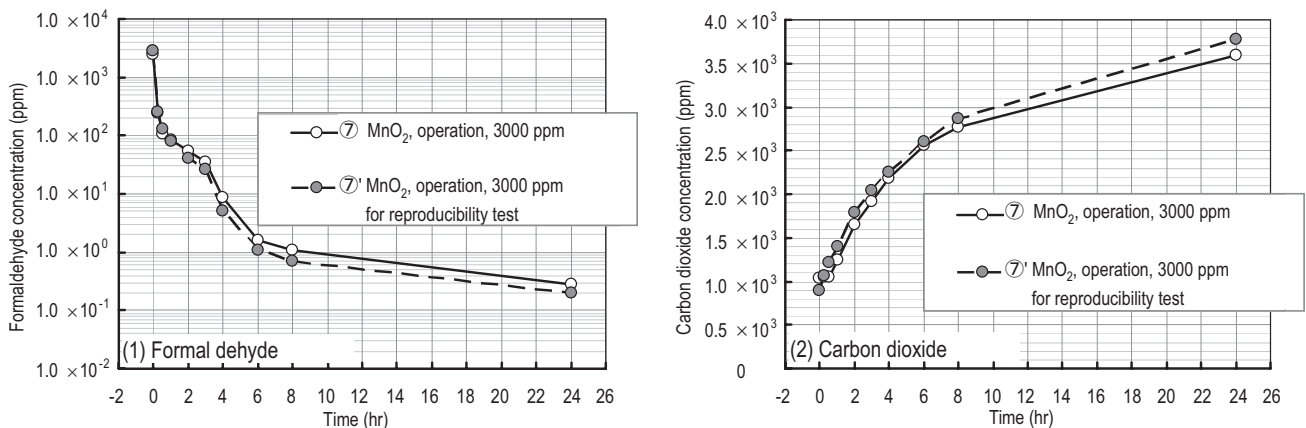


Fig.7 Reproducibility about the removal of formaldehyde performance on the time courses of air concentrations of formaldehyde (left) and carbon dioxide (right) during the operation of the processing unit employing MnO<sub>2</sub> filter in the full-scale chamber (Experiment cases of ⑦ and ⑦', temperature: 25°C, RH: 50%)

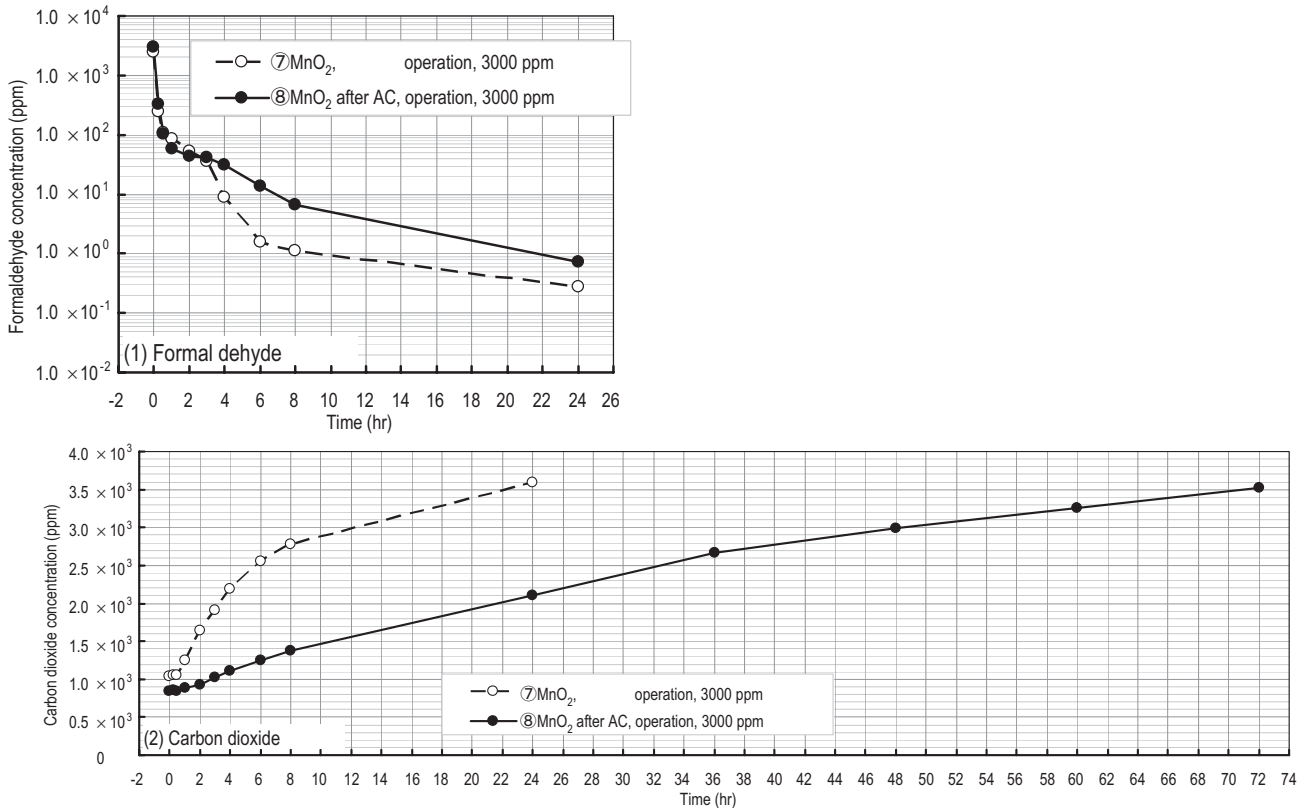


Fig.8 Effect of combination of the activated charcoal filter with MnO<sub>2</sub> filter on the time courses of air concentrations of formaldehyde (top) and carbon dioxide (bottom) during the operation of the processing unit in the full-scale chamber (Experiment cases of ⑦ and ⑧, temperature: 25°C, RH: 50%)

MnO<sub>2</sub>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MnO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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、装置稼働開始から72時間後のCO<sub>2</sub>濃度を用いて求めた転化率は98%であり、チャンパー内で発生したCO<sub>2</sub>の物質量は、投入したHCHOの物質量と同等であった。

## 5. 結論

本研究では、HCHOガスによる殺菌作業が必要な施設において、殺菌後の残留HCHOガスを大きなエネルギーや設備をかけることなく除去する方法として、MnO<sub>2</sub>フィルターを組み込んだ強制循環方式の処理装置を提案し、試作した装置を用いて実大規模の空間において、高濃度HCHOガスの除去性能について検証した。その結果、燻蒸後のHCHO濃度は処理装置の稼働に伴い速やかに減衰し、その減衰速度

は初期の気化濃度に依存的であるが、稼働開始8時間後には大気への排出基準レベル(2 ppm未満程度)まで減少した。また除去されたHCHOは、室温における酸化分解反応により、同等の物質量のCO<sub>2</sub>に転化された。このことから、試作した処理装置は、ホルマリン燻蒸後の残留HCHOガス対策として利用できる可能性が見いだされた。

## 引用文献

- 1) 家畜伝染病予法, 農林水産省(1951).
- 2) 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).
- 3) Ackland N. R, Hinton M. R, Denmeade K. R.: Controlled formaldehyde fumigation system, *Appl. Environ. Microbiol.*, 39 (3), 480-487 (1980).
- 4) Lach V. H.: A study of conventional formaldehyde fumigation methods, *J. Appl. Bacterio.*, 68 (5), 471-477 (1990).



- 5) 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).
- 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) 文部科学省スポーツ・青少年局長：学校環境衛生の基準の一部改訂について(平成14年2月15日付け13文科ス第411号), 文部科学省(2002).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 神奈川県生活環境の保全等に関する条例, 神奈川県(1998).
- 11) 環境を守り育てる条例, 京都府(1995).
- 12) 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(1998.9.25).
- 13) 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).
- 14) 海老根猛, 品田宜輝, 松浦彰彦, 永江啓夫：ホルムアルデヒド燻蒸後の排ガス処理, 第19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, 251-253(2001).
- 15) 品田宜輝, 海老根猛：クリーンルームの殺菌・滅菌方法, クリーンテクノロジー, 18(10), 22-258(2008).
- 16) Sekine, Y.: Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmospheric Environment*, 36, 5543-5547 (2002).
- 17) 高尾洋輔, 福田充, 関根嘉香：活性化二酸化マンガンによる空气中ホルムアルデヒドの室温分解除去に関する研究, 東海大学紀要. 理学部, 46, 141-153(2011).
- 18) Sekine, Y., Nishimura, A.: Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning board, *Atmospheric Environment*, 35, 2001-2007 (2001).
- 19) Sekine, Y.: Sick House/Building Syndrome in Japan: Current status and practical research on indoor air quality, *Korean Journal of Environmental Health*, 31 (3), 207-214 (2005).
- 20) 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).
- 21) Sekine Y., Fukuda M., Takao Y., Ozano T., Sakuramoto H., Kuan W.: Simultaneous Removal of Formaldehyde and Benzene in Indoor Air by Combination of Sorption and Decomposition Type Air Filters, *Environmental Technology*, 32 (16), 1983-1989 (2011).
- 22) Tang, X., Li, Y., Huang, X., Xu, Y., Zhu, H., Wang, J., Shen, W.: MnOx-CeOx catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcinations temperature, *Applied Catalysis B: Environment*, 62, 265-273 (2006).
- 23) Tang, X., Chen, J., Li, Y. Y., Li, Y., Xu, Y., Shen, W.: Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnOx-CeOx catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 118, 119-125 (2006).
- 24) Tang, X., Chen, J., Huang, X., Xu, Y., Shen, W.: Pt/MnOx-CeOx catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature, *Applied Catalysis B: Environment*, 81, 115-121 (2008).
- 25) Atkins P.W.: 物理化学(下), 第6版, 東京化学同人, 943-945(2001).