原著論文

酸化チタン光触媒空気清浄機による室内空気中の揮発性有機化合物の除去効果

森　康明[1]，伏脇裕一[1]，節田節子[1]，後藤純雄[2]，小野寺祐夫[3]，松下秀鶴[4]

[受付　2000.1.19] [受理　2000.8.1]

Removal of Indoor Volatile Organic Compounds by Air Cleaner equipped with Titanic Oxide Photocatalyst

Yasuaki MORI [1], Yuichi FUSHIWAKI [1], Setsuko SETSUDA [1], Sumio GOTO [2], Sukeo ONODERA [3] and Hidetsuru MATSUSHITA [4]

[Received Jan 19, 2000] [Accepted Aug 1, 2000]

要　旨

室内空気中の揮発性有機化合物（VOC）濃度を固相抽出とGC/MSを用いて測定し，3種類の酸化チタン光触媒空気清浄機による室内空気中VOCの除去について検討した。

新築住宅の密閉状態でのVOC濃度の経日変動は，6日間で14.6%であった。トルエン，キシレンおよびトリメチルベンゼンについても同様な経日変動が得られた。

T-VOCの除去率は，酸化チタン光触媒空気清浄機の種類ごとに異なっていた。室内総VOC（T-VOC）の除去率は密閉状態で36%から74%の範囲であった。また，一般家庭で用いられている防虫剤のパラジクロロベンゼン（DCB）の除去を，プレフィルターと光触媒フィルターからなる空気清浄機（吸引速度;190～310m^3/hr）で検討した。DCBは41%除去されたが，その除去率はトルエン，キシレンよりも低かった。

酸化チタンのコーティング方法やその量，紫外線強度，触媒と光との接触面積，空気吸引速度を最適に設計する等の余地はあるが，酸化チタン光触媒空気清浄機は室内のVOC濃度を低減化するのに有用であった。

更に，分解生成物による安全性について，細胞毒性試験を行い，装置稼働時における細胞増殖阻害を検討した結果，装置稼働時の細胞増殖率はブランク試料と同レベルであり，酸化チタン光触媒反応による細胞毒性物質の生成は認められなかった。

Abstract

To obtain information on harmful volatile organic compounds (VOC) in indoor air of houses, their concentrations were determined by means of solid phase extraction and GC/MS. The removal rate in indoor air were examined by using three kinds of air cleaners equipped with titanic oxide photocatalysts.

The daily variation of VOC concentrations was 14.6% for six days under a sealed condition in a new house. Similar variations (within 20%) were observed for toluene, xylene and trimethylbenzene.

The removal efficiency for total VOC (T-VOC) in indoor air under the sealed condition was dependent on the type of air cleaners, ranging from 36% to 74% per day. In indoor air of an occupied house, the elimination of p-dichlorobenzene (DCB), an insecticide, was also examined by using an air cleaner, which was fitted with a pre-filter and a photocatalytic filter, at a flow rate of 190 ~ 310 m^3/hr. DCB was eliminated by 41% per day, but the removal rate was lower than that of toluene and xylene.

The cytotoxity of photo-decomposed products collected from the indoor air by solid phase extraction was also examined, but the rate of cell growth during the air cleaner operation was the same as that of blanks, and therefore no cytotoxic effect was found.

Key words: indoor air, volatile organic compound, *p*-dichlorobenzene, air cleaner, titanic oxide photo-catalyst, cytotoxic test.

1　神奈川県衛生研究所生活環境部　〒241-0815　横浜市旭区中尾1-1-1
Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory, 1-1-1, Nakao, Asahi-ku, Yokohama 241-0815, Japan

2　国立公衆衛生院地域環境衛生学部　〒108-0071　東京都港区白金台4-6-1
National Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokane-dai, Minato-ku, Tokyo 108-0071, Japan

3　東京理科大学薬学部　〒162-0826　東京都新宿区市ヶ谷船河原町12
Science University of Tokyo, Faculty of Pharmaceutical Sciences, 12 Ichigaya Funagawaramachi, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0826, Japan

4　富士常葉大学　〒417-0801　静岡県富士市大渕，325
Fuji Tokoha University, 325, Ohbuchi, Fuji, Shizuoka, 417-0801, Japan

1　はじめに

空気は我々が生きて行くために欠かすことのできないもので，その空気をクリーンに保つことは極めて大切である。ライフスタイルが変化したことから都会人は，一日のうち80％以上を何等かの室内で過ごしている。室内に1 ppb以上の濃度を示した化学物質は250種以上検出[1]されており，ホルムアルデヒドは外気中よりも室内空気中でその濃度が高く，シックハウス病やアレルギー[2]との関連から社会的問題となっている。また，多量の化学物質に暴露された経験のある人が，その後，微量であっても化学物質に暴露されることで発症する化学物質過敏症[3]は，室内空気中の化学物質との関連について注目されている。現時点では，化学物質過敏症と室内汚染化学物質との関連を定量的に評価することは困難であるが，室内空気環境中の化学物質を可能な限り低減化するための措置を講ずることは重要である。一義的には，可能な限り，ホルムアルデヒドやトルエンなど優先取り組み物質の放散が少ない，あるいは放散のない建材・施工材を選択することが健康被害を低減していく上で有効である。

一方，既存住宅においては空気清浄機などの稼働により室内濃度を低減化することも大切であると考えられる。

現在，空気清浄機によるVOCの除去性能についてチャンバー内や，実際の室内環境中での報告がなされているがその報告例[4-7]はまだ少ない。居住環境中のVOCは連続的に放散しているため，空気清浄機によるVOCの除去性能を評価するには実際の住宅での除去効果を検討する必要がある。

最近，酸化チタン光触媒が各方面から注目されている。アセトアルデヒドやメルカプタンなどの悪臭物質は，各種の基板上に酸化チタンの薄膜を付けると分解することが報告[8]されている。室内環境面には，光触媒和紙[9]や空気清浄機などに応用されている。しかし，実際の住環境中での酸化チタン光触媒空気清浄機によるVOC除去効果についての報告はほとんど見あたらない。ここでは，酸化チタン光触媒を利用した空気清浄機の稼働によるVOCの除去効果をトルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素類を中心に検討した。また，室内汚染物質である防虫剤のパラジクロロベンゼンの除去効果についても一般住宅で検討した。更に，酸化チタン光触媒により新たな毒性物質の生成も考えられる。そこで，有害化学物質により細胞増殖が抑制[10]されることに着目し，空気質を総合的に評価するため細胞毒性試験を装置稼働時の空気について実施し，若干の知見が得られたので報告する。

2　実験方法

2.1　試薬および捕集管

二硫化炭素（作業環境測定用試薬，和光純薬），標準溶液は各1000ppmの二硫化炭素溶液（関東化学）を希釈し，100ppmの混合標準二硫化炭素溶液を調製した。捕集管は，SUPELCO製のORBO-91 Tube, Large (200/100mg) を用いた。

2.2　装置

エアーポンプ：(株) ガステック社製，GSP 250FT型，ガスクロマトグラフ-質量分析装置（GC/MS装置）：ＨＰ社製，5890.

2.3　試料の採取法

測定に際し，すべての窓および換気口を閉じ24時間経過後に居間の中央部床上1.2mの空気をエアーポンプの流速を100ml/minに調製しORBO91L捕集管に採取した。24時間経過後に入室することによりポンプを停止し，捕集管を交換したのち再び空気を捕集管に採取する操作を繰り返した。なお，このとき室内の温度と湿度をアスマン通風温湿度計で測定した。

2.4　室内VOC除去率の測定法

空気清浄機を居間の片隅に設置し，「2.3 試料の採取法」に従い空気清浄機稼働前後の非稼働時における室内濃度（a）と24時間毎（一部の空気清浄機は72時間毎）に稼働時の室内濃度（b）を連続的に測定した。空気清浄機の稼働前の24時間測定値（室内初期濃度）と空気清浄機を連続稼働後に停止させ，その後の24時間測定値（室内後期濃度）との平均値（室内初期濃度と後期濃度の平均値）を空気清浄機非稼働時の室内濃度とし，VOCの除去率（％）は，[(a-b)×100] ／ aにより求めた。

2.5　測定用試料の調製

空気を捕集したORBO91Lチューブを直ちに持ち帰り，捕集剤をバイアル瓶に移し，二硫化炭素溶液3 mlを加え，2時間放置する。次に，内部標準溶液としてトルエン-d_8（100mg/L）溶液を3 μl加えて測定用試料とした。なお，直ちに測定できないときは，ア

ンプル管に移し封入し−30℃のフリーザーに保存した。

2.6 分析方法

測定用試料の1 μlをGC/MS装置にスプリット方式で注入し，選択イオン検出法によりあらかじめ作成した検量線（200,500,2000,5000,8000ppb）から，ピーク面積法により定量した。GC/MS装置による定量条件を以下に示す。なお，Table 1に示した43物質の合計濃度をT-VOC濃度とした。

GC/MS装置による定量条件

カラム：DB-1（60m ×0.25mm，膜厚1 μm），

キャリアーガス：ヘリウムガス，流速0.9ml/min.，スプリット注入（1：10）

注入口温度：250℃

カラム温度：40℃（5 min, hold）→（10℃ /min）→300℃（3 min, hold）

選択イオン：Table 1に示す

2.7 培養細胞毒性試験方法

24穴マルチプレートにDME/F12＋1% ITES ＋2% FCS培地を用いてBALB/3T3 A31-1-1細胞を5 ×10^4個/mlになるように播種する。1日経過後に環境試料入り培地と交換する。播種時から3日経過後にグルタルアルデヒドを用いて固定し，細胞数をクリスタルバイオレット法により染色して吸光度で測定する。試料中の細胞増殖率はcontrolでの結果を100としてその百分率で示す。

2.8 培養細胞毒性試験用試料の採取法と調製方法

新築未入居集合住宅（1999年10月竣工）における居間の中央部で，空気3000Lを毎分1 Lの速度でエムポアディスクSDB-XD（47mm）に採取した。そのディスクを二硫化炭素溶液10mlで2回それぞれ10分間湿潤させた。次に，二硫化炭素溶液にジメチルスルホキシド0.5mlを添加しロータリーエバポレータで濃縮し二硫化炭素を除去した。ここに得られたジメチルスルホキシド溶液を細胞毒性試験用試料とした。

3 結果及び考察

3.1 密閉時における室内濃度の経日変動

空気清浄機によるVOC除去効果を検討するのに先立ち，室内濃度の経日変動を検討した。

5階建て全所帯数28の集合住宅における一戸（2DK）を，密閉状態（出入り口は全て閉じた状態）にし，居間で経日的にVOC濃度を測定（1999年1月）した。その結果をFig. 1に示す。

Table 1. Mass number of compounds used for quantitative analysis

VOC	Retention time (min)	Monitor ion (m/z)	
Acetone	7.116	58	43
dichloromethane	8.152	84	86
Methylethylketone	9.948	43	72
Ethyl acetate	10.594	61	43
Hexane	10.653	57	56
chloroform	10.732	83	85
1,2-Dichloroethane	11.561	62	64
2,4-Dimethylpentane	11.556	43	57
1,1,1-trichloroethane	11.785	97	99
Butanol	12.028	56	43
Benzene	12.254	78	77
Carbon tetrachloride	12.412	119	117
1,2-dichloropropane	13.062	63	62
trichloroethylene	13.287	130	132
iso-octane	13.321	57	43
Heptane	13.531	43	41
MIBK	14.132	43	58
toluene	15.152	91	92
Dibromochloromethane	15.601	127	129
Butyl acetate	15.940	43	56
Octane	16.082	43	57
tetrachloroethylene	16.339	166	164
Ethyl benzene	17.433	91	106
m,p-Xylene	17.618	91	106
Stylene	18.022	104	103
o-Xylene	18.152	91	106
Nonane	18.295	43	57
pynene	19.292	93	91
1,3,5-Trimethylbenzene	19.671	105	120
1,2,4-Trimethylbenzene	20.211	105	120
Decane	20.254	43	57
1.4-Dichlorobenzene	20.537	146	148
1,2,3-Trimethylbenzene	20.736	105	120
Limonene	20.971	68	67
Nonanal	21.846	98	70
undecane	22.024	43	57
1,2,4,5-Tetrametylbenzene	22.466	119	134
Decanal	23.534	55	43
Dodecane	23.654	71	85
Tridecane	25.159	57	71
Tetradecane	26.565	57	71
Pentadecane	27.882	57	71
Hexadecane	29.122	57	71

T-VOCの平均濃度とその変動は6582 μg/m^3と14.6%，トルエンは1904 μg/m^3と18.1%，キシレンは281 μg/m^3と17.3%，トリメチルベンゼンは228 μg/m^3と16.9%であった。経日変動は6日間でともに20%以下であることから，その変動は著しくないものと判断された。

3.2 装置稼働によるＶＯＣの除去効果

任意の新築未入居集合住宅および築3年以上の一戸建て住居に酸化チタン光触媒空気清浄機を設置し，

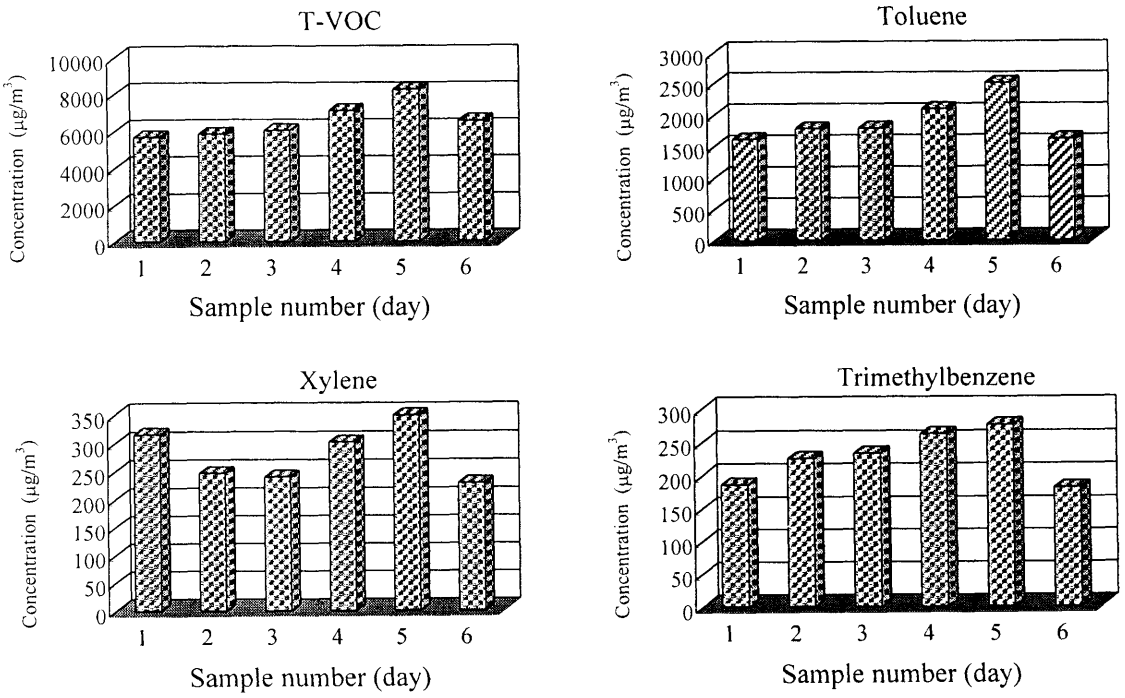

Fig.1. Daily variations of VOC concentrations in a room of a new house.

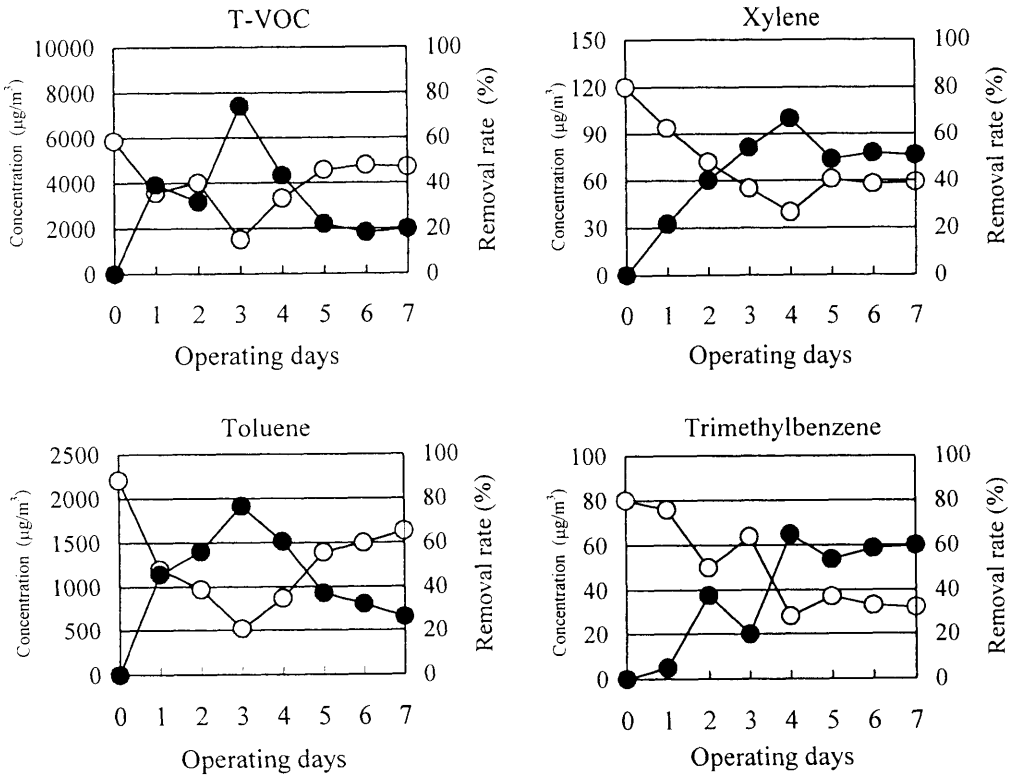

Fig.2. Efficiency of air cleaner A for removal of VOC in high concentrations.
● : Removal rate (%), ○ : Concentration ($\mu g/m^3$)
Air cleaner A was fitted with two types of filters at a flow rate of 90-310m^3/hr. The pre-filter consisted of activated carbon and an electrification filter. The photo-catalytic filter was coated with 4g titanic oxide. A 6-watt UV-lamp was used in this cleaner.

「2.3 試料の採取法」の項に従い空気を採取し室内VOCの除去効果について検討した。空気清浄機の設定箇所は，現場の都合により経日変動を測定した場所とはそれぞれ異なる住宅に設置した。空気清浄機Aは活性炭と帯電フィルターからなるプレフィルターと酸化チタン4gをコーティングした光触媒フィルターからなり紫外線ランプは6Wで0.8～1.3m/s（190～310m³/hr）で空気を吸入する装置。空気清浄機Bは活性炭18.2gとアナターゼ型酸化チタン45.6gを用いた366.6cm³のフィルターからなり紫外線ランプは18Wで約1.0m/s（27.4m³/hr）で空気を吸入する装置。空気清浄機Cは活性炭800gとゼオライトに酸化チタン約40gを焼結した3000gの光触媒フィルターからなり紫外線ランプは24Wで5.0m/s（180m³/hr）で空気を吸入する試作装置である。

測定結果をFig. 2 － Fig. 5に示す。Fig. 2は高濃度のVOCを放散している室内で空気清浄機Aを稼働（1999年1月に竣工した全32戸の集合住宅で入居前の一戸，2 DKの居間に設置した。室温8-11℃：湿度：50-62%，1999. 1 .29～2 . 6）したときの，Fig. 3は低濃度の室内で空気清浄機Aを稼働（1987年4月に竣工した全46戸の中古集合住宅の一戸，3 LDKの居間に設置した。室温17-25℃：湿度：67-71%，1999.10.12～10.18）したときの除去率を示してある。高濃度における空気清浄機稼働時のT-VOC除去率は最大74%でその後低下したが，低濃度におけるT-VOC除去率は空気清浄機の稼働により上昇し61%の除去率を示した。空気清浄機B（1987年4月に竣工した全46戸の中古集合住宅の一戸，3 LDKの居間に設置した。室温19-24℃：湿度：70-75%，1999. 6 . 7～6 .26）では低濃度においても除去率は最大37%で，その後は低下した（Fig. 4）。空気清浄機C（1999年8月に竣工した全25戸の集合住宅で入居前の一戸，2 DKの居間に設置した。室温27-28℃：湿度：82-91%，1999. 8 .20～8 .25）では最大74%のT-VOC除去率が認められた（Fig. 5）。トルエン，キシレン，トリメチルベンゼンについても，化合物により若干の違いはあるもののほとんど同様の結果を示した。今回検討した3機種の酸化チタン光触媒空気清浄機によるVOC除去性能は空気清浄機Cが最も優れており，ついで空気清浄機A，空気清浄機Bの順であった。

VOC濃度の経日変動は，経日変動の項で示したように20%以下であり，測定地点は異なるものの除去効果に及ぼす放散の影響は少ないものと考えられる。酸化チタンによる光触媒効果が十分得られれば除去率は減少しない（Fig. 5）ことから，除去率の低下は酸化チタンの効果が不十分であることや，活性炭の吸着能が不十分であるためにVOC除去率が低下したものと考えられた。Leeら[11]は，市販の空気清浄機（空気吸引速度は260m³/hrで，プレフィルター，襞状のフィルターと活性炭フィルターの3種のフィルターとイオン化装置を備えている）によるVOCの除去効果について，28.8m³のオフィスにおける密閉状態で検討し，稼働時のT-VOC除去率は15.1～25.5%であると報告しているが，酸化チタン光触媒による空気清浄機での最大除去率は74%であった。酸化チタンのコーティング方法やその量，紫外線強度，酸化チタンと光との接触面積，吸引速度を最適に設計する余地はあるが，酸

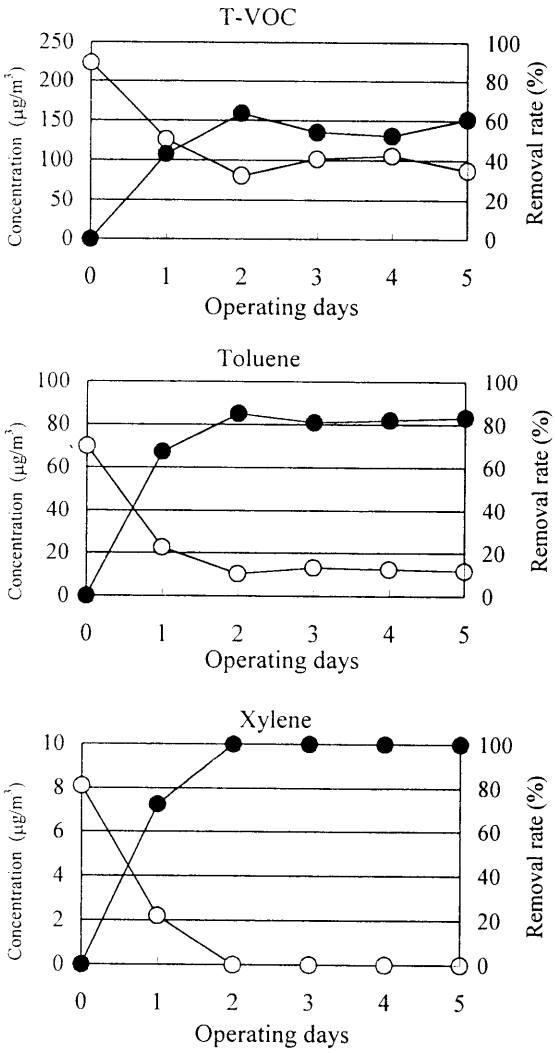

Fig.3. Efficiency of air cleaner A for removal of VOC in low concentrations.
●: Removal rate (%),
○: Concentration ($\mu g/m^3$)

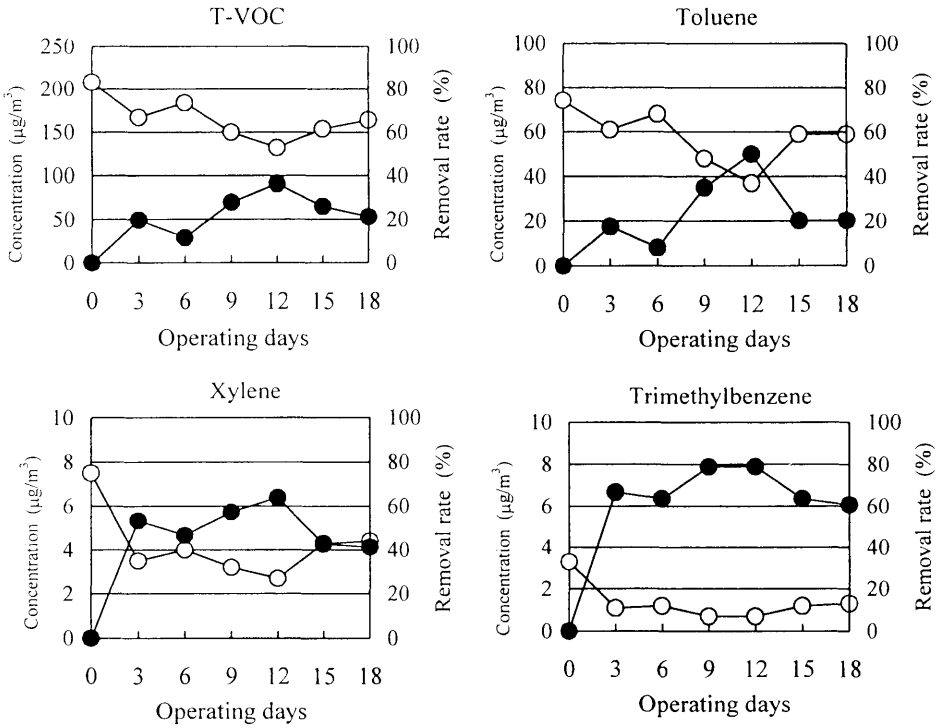

Fig.4. Efficiency of air cleaner B for removal of VOC
● : Removal rate (%), ○ : Concentration ($\mu g/m^3$)
Air cleaner B was fitted with a $366m^3$ filter, which consisted of 18.2g activated carbon and anataze-format type 45g titanic oxide. The flow rate was $27.4m^3/hr$.
An 18-watt UV-lamp was used in this cleaner.

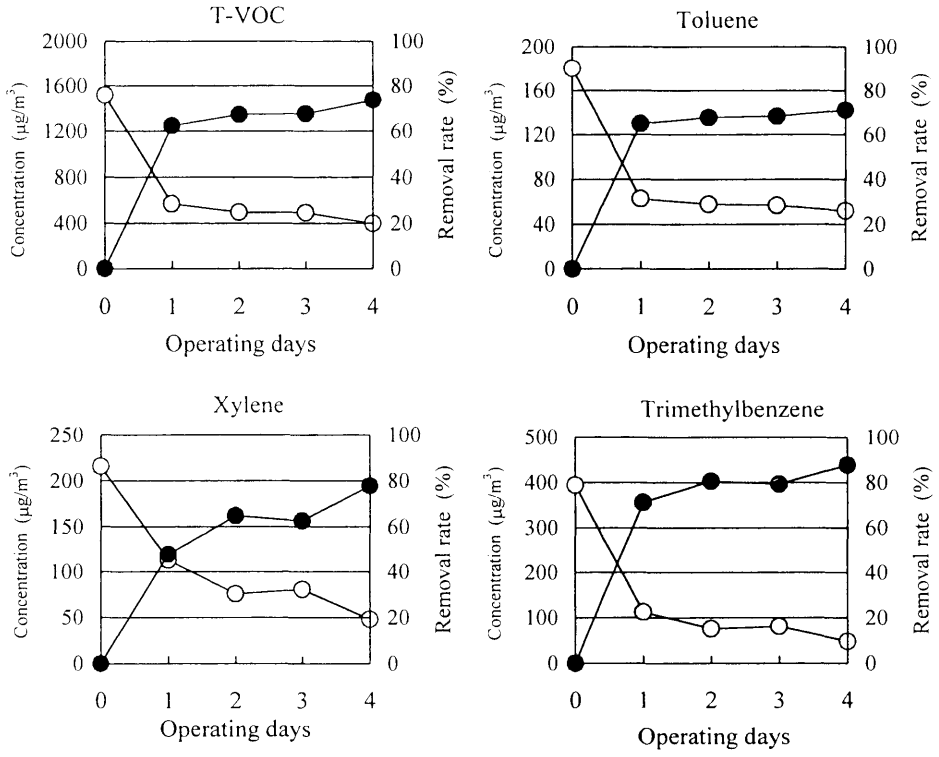

Fig.5. Efficiency of air cleaner C for removal of VOC.
● : Removal rate (%), ○ : Concentration ($\mu g/m^3$)
Air cleaner C was fitted with activated carbon (800g) and a photocatalytic filter (3000g), which was coated with titanic oxide (40g) in the zeolite. The flow rate was $180m^3/hr$. A 24-watt UV-lamp was used in this cleaner.

化チタン光触媒による空気清浄機は室内のVOC濃度を低減化するのに有用であると考えられた。

3.3 パラジクロロベンゼン（DCB）濃度とその除去効果

DCBは家庭用の防虫剤や芳香剤に広く用いられている。厚生省は，長期間の暴露によって起こる毒性を指標として，DCBの室内濃度指針値を240 $\mu g/m^3$（25℃で0.04ppm）に設定した[12]。それ故，住居内のDCB濃度を把握するとともに，DCBによる室内濃度を低減化することは重要である。DCBを使用している住居内の濃度を任意に測定した結果をFig. 6に示す。DCB濃度は平均値が667 $\mu g/m^3$（n=16）で11～6059 $\mu g/m^3$であり，耐容平均気中濃度を超えている住宅が6件認められた。また，T-VOC濃度に対するDCB濃度の割合は，10.6～83.4%であった。

そこで，酸化チタン光触媒空気清浄機によるDCBの除去効果について検討した。空気清浄機Cが最も効率的にVOCを除去できることを明らかにしたが，本装置は開発段階であり稼働時の騒音問題など改良の余地があり，住まわれている住宅に使用するには難しいことから，タンスに防虫剤を使用している築3年以上の一戸建て住宅の和室（10畳）に比較的効率のよい空気清浄機Aを設置した。

測定期間中の室温は8.2～10.4℃，湿度は42.3～52.8%，VOCの室内濃度は，T-VOCが184 $\mu g/m^3$，トルエンが32.3 $\mu g/m^3$，キシレンが10.2 $\mu g/m^3$，DCBが83.5 $\mu g/m^3$であった。空気清浄機AによるDCBの除去率をTable 2に示す。

DCBの除去率は最大41%で，その他のVOC除去率，トルエン最大73%，キシレン最大85%に比べて低い傾向を示した。除去効果が低いのは，DCBの放散が他のVOCよりも大きいためと推察された。

3.4 細胞毒性試験

酸化チタン光触媒反応は，最終的には有機物を二酸化炭素と水に分解するが，反応の過程で毒性物質の生成[13]も考えられるので，空気質の総合評価も重要である。そこで，新築未入居集合住宅の一戸に酸化チタン光触媒空気清浄機を設置し稼働時の細胞毒性試験を試みた。

その結果，装置稼働時の細胞増殖率は97%であった。

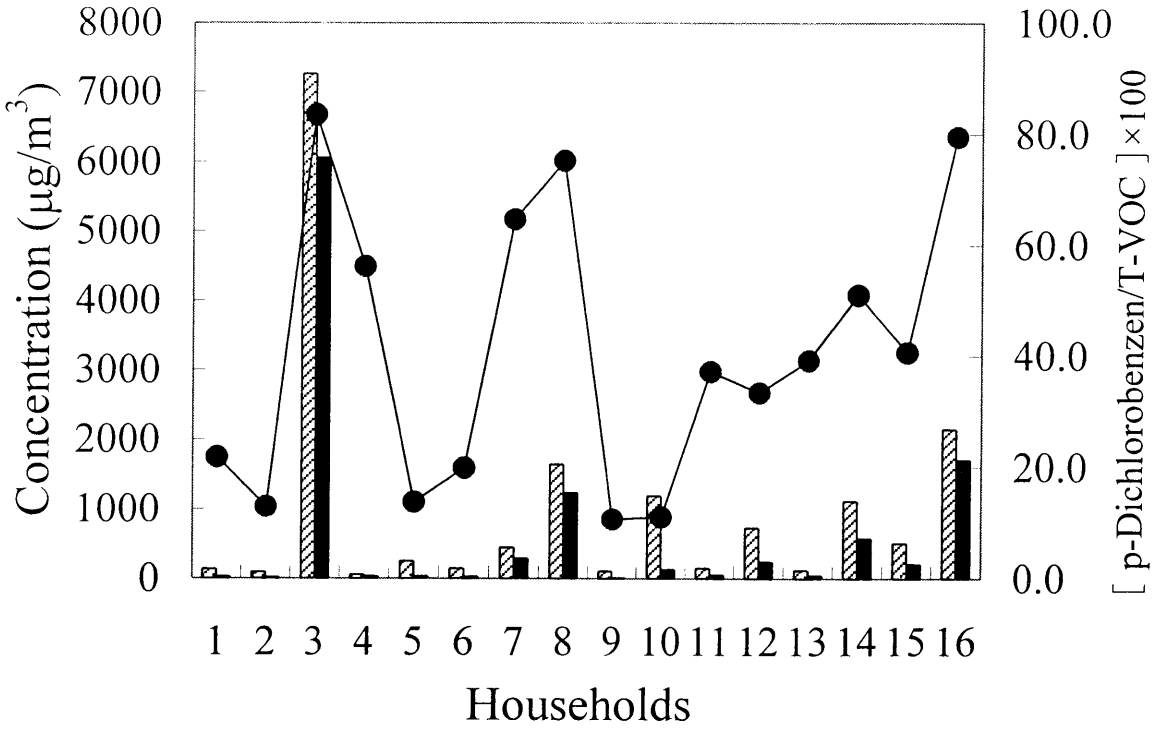

Fig.6. p-Dichlorobenzene (DCB) concentrations in indoor air samples

▨ : T-VOC (A), ■ : DCB (B), ● : B/A × 100

Table 2. Removal rate of p-dichlorobenzene (DCB) in indoor air using titanic oxide photocatalyst air cleaner A

Room condition	Conc. ($\mu g/m^3$)	Removal (%)
without cleaner	83.5	0
after operating cleaner		
1 day	58.8	29.6
2 days	49.0	41.3
3 days	66.0	21.0
4 days	75.7	9.3
5 days	75.7	9.3

The testing air cleaner was fitted with two types of filters at a flow rate of 90-310 m^3/hr. The pre-filter consisted of activated carbon and an electrication filter. The photocatalyst filter was coated with 4g titanic oxide. A 6-watt UV-lamp was used in this cleaner.

酸化チタン光触媒反応による細胞毒性物質の生成は認められず室内空気質への影響はないことが示唆された。

4 まとめ

室内のVOC濃度を調査し，酸化チタン光触媒を利用した空気清浄機の稼働によるVOC濃度の除去効果を検討し次の結果を得た。

1）密閉状態での経日変動はT-VOC，トルエン，キシレン，トリメチルベンゼンともすべて20%以下であった。
2）酸化チタン光触媒空気清浄機によるVOC除去率は，機種により異なるが試作品である空気清浄機Cが最も良く，T-VOCで73.8%，トルエンで71.1%，キシレンで77.8%，トリメチルベンゼンで87.8%であった。
3）市販されている空気清浄機AによるDCBの除去率は41%であった。しかし，その除去率はトルエンやキシレンよりも低かった。
4）空気清浄機の稼働による細胞毒性物質の生成は認められなかった。

以上の結果から，酸化チタンのコーティング方法やその量，紫外線強度，酸化チタンと光との接触面積，吸引速度を最適に設計する余地はあるが，酸化チタン光触媒空気清浄機は室内のVOC濃度を低減化するのに有用であると考えられた。今後は，装置稼働時の騒音の低減化，装置の軽量化などが検討課題である。また，室内空気質の総合評価手法の一つとして細胞毒性試験方法を確立することも重要であり，現在検討中である。

本研究は厚生省地域環境保健推進特別事業費で賄われた。

謝　辞

空気清浄機の試作と使用に際し，御協力を頂いたエンジコム株式会社の荒井克憲氏に深謝いたします。

文　献

1）堀　雅宏：化学物質による室内空気汚染，環境管理，33，21-31（1997）.
2）M. H. Garrett, M. A. Hooper, B. M. Hooper: Low levels of formaldehyde in residential homes and a correla-tion with asthma and allergy in children, The 7th international conference on indoor air quality and climate, Nagoya, Japan, Vol. 1 p617-622 (1996).
3）宮田幹夫：室内環境の汚染と化学物質過敏症，環境情報科学，26，18-21（1997）.
4）房家正博，雨谷敬史，松下秀鶴，相馬光之：空気清浄機による臭気物質の除去性能に関する研究，環境化学，9，39-52（1999）.
5）小林有哉，川本克也：室内空気清浄機によるＶＯＣの除去，室内環境学会誌，第1回室内環境学会総会講演集，p81-82（1998）.

6）中野幸一，鈴木忠視，福田　祐，宇野克彦，米野範幸，守屋好文：ホルムアルデヒド・ＶＯＣおよび臭気成分の分解技術に関する研究，室内環境学会誌，第１回室内環境学会総会講演集，p89-90（1998）.
7）馬野兼光，緒方偵浩，雨谷敬史，松下秀鶴：空気清浄機によるアルデヒド類，揮発性有機化合物の除去性能の評価手法について，室内環境学会誌，平成11年度室内環境学会総会講演集，p886-887（1999）.
8）藤島　昭：酸化チタン光触媒で環境浄化ができる，SUT Bulletin，15（11），2－7，（1998）.
9）讀賣新聞：1999年11月25日，日刊.
10）梅田　誠：薬物の細胞毒性，医学のあゆみ，89，767-777（1974）.
11）S. C. Lee and M. L. Tse: Effectiveness of commercial air cleaners on indoor air pollutants, Indoor air, the 7th international conference on indoor air quality and climate, Nagoya, Japan, p411-410 (1996).
12）厚生省生活衛生局長，室内空気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，生衛発第1093号，平成12年６月30日.
13）P. Wolkoff, P. A. Clausen, C. K. Wilkins, K. S. Hougaard, S. T. Larsen, and G. D. Nielsen: Formation of strong airway irritants in terpene / ozone mix-tures, The 8th international conference on indoor air quality and climate, Edinburgh, Scotland, Vol. 1 p495-500 (1999).