

ホルムアルデヒドの放散を抑制する機能性プラスターの試作とその効果

EXPERIMENTAL ELABORATION OF FUNCTIONAL PLASTER
FOR REDUCING FORMALDEHYDE

奥本 秀一*, 露木 尚光**, 佐藤 信幸***, 比嘉 照夫****

Shuichi OKUMOTO, Naomitsu TSUYUKI, Nobuyuki SATO
and Teruo HIGA

Formaldehyde (HCHO) included in construction adhesives is one of the principal causes materials of sick house and sick building syndrome. However, not much has been done to suppress or eliminate HCHO. In the experiment, it was found that addition of several types of raw and burned clay minerals to adhesive suppressed emissions of HCHO. The bentonite was most effective among all materials used in the experiment. A coating gypsum plaster with bentonite and effective microorganisms reduced the amount of HCHO emission synergistically. Also, changes pH level caused by addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contributed in suppression of HCHO.

Keywords : Sick house, Sick building, Formaldehyde, Gypsum plaster, Bentonite, Effective microorganisms

シックハウス、シックビルディング、ホルムアルデヒド、セッコウプラスター、ベントナイト、有用微生物資材

1. はじめに

建材などを発生源とする揮発性物質による室内汚染は、化学物質に過敏な人の目、喉、鼻等に対し様々な症状を引き起こす「シックハウス・シックビルディング症候群」として大きな社会問題と化している。有害物質の中でも、特にホルムアルデヒド（以下、HCHO）がその代表的な原因物質と考えられており、厚生省のガイドラインにより室内濃度が0.08 ppm以下となるように規定されている¹⁾。また、EPA（米国環境保護庁）²⁾においては、人間に対し発ガン性のある可能性の高い物質としていることから、その対策は急務である。

現在までのところ、室内空気汚染低減化技術には、空気清浄機³⁾の利用やベイクアウト⁴⁾および換気⁵⁾のように室内の発生している汚染物質の濃度を低減する方法や、非ホルムアルデヒド化・低ホルムアルデヒド化材料の使用が検討されている⁶⁾⁷⁾。しかしながら、HCHOの発生源である接着剤に直接的に働きかけそれを抑制する方法に関しては、ほとんど開発されていない。

内装材料分野においても、酸化チタンをはじめとした光触媒によるHCHO分解能を有する資材を配合した内装仕上材による低減効果が報告されており⁸⁾⁹⁾、新たな建築資材の開発が注目を集めているが、汎用化のためには耐久性やコストの面でさらに改善が必要となっている。

筆者らは、さらに安価で入手が容易で扱い易く人に対しても安全であることを基準に様々な化合物を対象として、研究を行った。その一つが、多孔性粘土鉱物のような無機化合物の利用である。また、食品加工場、公衆トイレ、下水処理場、畜産農場等の悪臭対策に有効とされる有用微生物資材 (Effective microorganisms) の活用である。

本研究では、HCHO吸着能を高めるための粘土鉱物添加と同様に、有用微生物資材を併用することを提案し、ホルムアルデヒド低減化機能を有する左官材料（混合セッコウプラスター）の開発を目的に検討した。

2. 実験

2.1 供試材料

代表的粘土鉱物であるカオリナイト粘土（カオリン系）、ベントナイト粘土（モンモリロナイト系）およびそれらの焼成体より、2.2に記す予備試験を通じHCHO放散抑制効果の高いものを供試材料として選定した。

また、新しい試みとして市販されている有用微生物資材も本研究に使用した。

様々な供試材料を配合した混合セッコウプラスターを下地材（セ

* 日本大学大学院理工学研究科 大学院生・理修

** 日本大学理工学部 教授・工博

*** EM研究機構 理博

**** 琉球大学農学部 教授・農博

Postgraduate Course, Graduate School of Science and Technology, Nihon University, M. Sci.

Prof., College of Science and Technology, Nihon University, Dr. Eng.

EM Research Organization, Dr. Sci.

Prof., Faculty of Agriculture, Ryukyu University, Dr. Agr.

ッコウボード)の上に塗り、その表面に接着剤を塗布し、これにクロスや壁紙を接着する工法をとると仮定して本実験を組立てた。

2. 2 粘土鉱物及び焼成体の選定

粘土鉱物・焼成体添加による HCHO 抑制効果を検討するため、カオリナイトとベントナイト粘土粉末およびその焼成体を接着剤に直接添加して、発生する HCHO の放散濃度 (mg/m³) を測定した。

焼成体は、各々の粘土粉末を 900℃ で 2 時間焼成したものを使用した。HCHO の発生源として使用した接着剤は、住友ベークライト (株) 製の接着剤 (UA-126-46) を使用した。この接着剤の特徴は、不揮発成分が 50 %、遊離 HCHO が 1.2 % である。

表 1 に従い、粘土粉末あるいは焼成体粉末を適量添加し、1 分間よく攪拌する。スライドガラス (76 x 26 mm) 上にこの接着剤を滴下し、平金へらで表面に均一になるよう塗布し試験体を作成した。この際、塗布した接着剤の重量が丁度 0.100 g になるよう調整した。このスライドガラスを直ちに図 1 に示した HCHO 採集装置のデシケーター内に設置し、2. 6 に準じて HCHO の捕集及び分析を行った。

表 1 接着剤への粘土鉱物および焼成体の添加率 (w/w)

無添加
ベントナイト 1% 添加
ベントナイト 5% 添加
カオリナイト 5% 添加
ベントナイト焼成体 5% 添加
カオリナイト焼成体 5% 添加

2. 3 HCHO 抑制効果を有するベントナイト粘土配合セッコウプラスターの試作

2. 2 の実験により、後に述べる 3. 1 で HCHO 抑制効果の高かったベントナイト粘土鉱物を、表 2 の割合 (w/w) で添加したセッコウプラスターを試作し、HCHO の抑制効果を検討した。

表 2 ベントナイト添加セッコウプラスターの試作

セッコウプラスター+ベントナイト無添加(ブランク)
セッコウプラスター+ベントナイト 1% 添加
セッコウプラスター+ベントナイト 3% 添加
セッコウプラスター+ベントナイト 5% 添加
セッコウプラスター+ベントナイト 10% 添加
セッコウプラスター+ベントナイト 20% 添加

塗材として混合セッコウプラスター粉末 (東京サンホーム社製) を、下地材としてセッコウボード (縦 x 横 x 高さ: 70 x 20 x 12 mm) を使用した。

セッコウプラスター粉末に対して、ベントナイト粘土粉末をそれぞれ 0、1、3、5、10、20 % (w/w) 含むよう調合し、蒸留水を定量添加後混合して、下地であるセッコウボードの表面に厚さが 5mm になるよう塗布し、各試験体を作成した。室内 (気温 25±3℃、相対湿度 55±5 %) にて 24 時間養生後、それぞれの試験体上に HCHO の発生源である接着剤を滴下し、平金へらで表面に均一にな

るように塗布した。この際、添加接着剤の重量が丁度 0.220 g になるよう調整する。この試験体を直ちに HCHO 採集装置のデシケーター内に設置し (図 1)、装置を作動させた。HCHO の捕集及び分析方法については、2. 6 に準じて行った。

なお、セッコウプラスター試験体調合時の使用蒸留水量は、東京サンホーム社の基準に従った (水量 500 ml / 1 kg プラスター)。また、試験体への接着剤塗布量は、一般施工塗布量「160-180 g/m²」を基に設定した。

試験体作成に用いたベントナイトはクニミネ工業製 (山形産) を使用した。この試料の化学組成を表 3 に示す。

表 3 ベントナイトの化学組成 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
70.2	14.2	2.0	2.5	2.2	0.2	2.5	4.6

2. 4 HCHO 抑制効果を有する有用微生物資材配合セッコウプラスターの試作

有用微生物資材およびベントナイト粘土を配合した混合セッコウプラスターによる HCHO 抑制効果を評価するため、表 4 に従い試験体を作成した。セッコウプラスターへの有用微生物資材 (表 4 中、EM と表記) の添加率は、試験体調合時に必要となる添加水量に対する割合 (w/w) で表した。添加水量に対して、有用微生物資材をそれぞれ 0、1、20、100% 含むよう調整し、あらかじめベントナイトを 5% (w/w) 配合したセッコウプラスター粉末に混合後、セッコウボードに塗布し試験体を作成した。また、有用微生物資材 100% のみ添加のものと無添加の試験体も用意した。なお、ここで使用した有用微生物資材は、(株) EM 研究所で製造された液体状複合微生物資材であり有機 JAS 認定資材である。

表 4 EM 添加セッコウプラスターの試作

ベントナイト無添加・EM 無添加セッコウプラスター(ブランク)	
ベントナイト無添加セッコウプラスター	+EM 100%
ベントナイト 5% 添加セッコウプラスター	+EM 0%
ベントナイト 5% 添加セッコウプラスター	+EM 1%
ベントナイト 5% 添加セッコウプラスター	+EM 20%
ベントナイト 5% 添加セッコウプラスター	+EM 100%

EM: 有用微生物資材

2. 5 Ca(OH)₂ 添加による pH 変化が HCHO 抑制に及ぼす影響

粘土鉱物の吸着現象は、その pH によって強い影響を受けることが知られている。そこで、Ca(OH)₂ 添加による pH 変化が HCHO 抑制に及ぼす影響を明らかにするため、ベントナイト 5 % および EM 配合 (100%) のセッコウプラスターに、Ca(OH)₂ が 0、0.05、0.5、1.25、2.5% の割合で含まれるよう試験体を作成し、HCHO 放散濃度を測定した。ブランクとしてセッコウプラスターのみの試験体も準備した (表 5)。

表5 Ca(OH)₂添加セッコウプラスターの試作

無添加セッコウプラスター(ブランク)
ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター+Ca(OH) ₂ 0%添加
ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター+Ca(OH) ₂ 0.05%添加
ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター+Ca(OH) ₂ 0.5%添加
ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター+Ca(OH) ₂ 1.25%添加
ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター+Ca(OH) ₂ 2.5%添加
EM: 有用微生物資材

2. 6 HCHO試料採集装置と分析方法

実験で使用した揮発HCHOの採集装置は、シリカゲル+活性炭フィルター、デシケーター(内容量10 l)、オゾンスクラバ、DNPH捕集管、積算流量計、ポンプから成立っている(図1)。この装置を25±2℃、65±3%に設定されたインキュベーター内に設置した。供給空気は、活性炭+シリカゲルフィルターを通し清浄した後、デシケーター内に吸引される。また、ポンプからの排気はインキュベーター外部に排出されるように組み立て、インキュベーターに近接した換気扇を常時作動することにより室外に揮発物質が放出されるよう配置した。接着剤を塗布された試験体は、この装置のデシケーター内に直ちに設置され、ポンプを作動させ吸引を開始する。

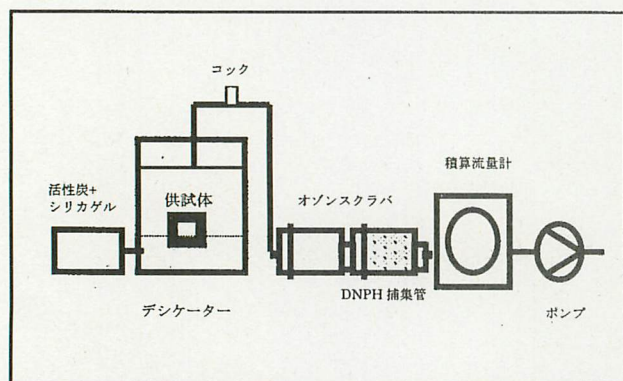


図1 HCHO採集装置概略

HCHOのサンプリングは、ポンプを0.3 l/minの吸引速度に調整し、9 l(30分間)をDNPH捕集管に捕集した。これを、アセトリニルで溶出後、高速液体クロマトグラフィー装置(HPLC)にて定量した(表6)。1試験体につき、2時間の計測時間内でサンプリングを4反復行った。捕集管交換時には、必ずコックを閉め、デシケーター内への空気の流入を防いだ。

試験前準備として、採集装置設置後のバックグラウンド濃度のサンプリングを行った。また、活性炭+シリカゲルフィルターは頻繁に交換して供給空気の清浄化を保つとともに、実験毎にトラベルブランクのサンプリングを行った。

なお、本実験で使用した接着剤の室内条件下(気温25±3℃、相対湿度55±5%)における重量減少を24時間計測したところ、約2時間で揮発による重量減少がおおよそ平衡となることから、計測時間を2時間とした。

表6 HPLC分析条件

高速液体クロマトグラフィー	Shimadzu LC-10Dvp
UV検出器	SPD-10Avp
分析カラム	Inertsil ODS-3V (5 μm 150 mm x 4.6 mm)
高温槽	40℃
流量	1.0 ml
移動槽	アセトリニル:水(60:40)
注入量	1 μl
分析波長	360 nm

2. 7 セッコウプラスター試験体の特性について

2. 3、2. 4および2. 5で作成した試験体のうち、無添加セッコウプラスター、ベントナイト5%添加セッコウプラスター、ベントナイト5%・有用微生物資材100%添加セッコウプラスター、およびベントナイト5%・有用微生物資材100%・Ca(OH)₂0.5%添加プラスターについて、次の分析をおこなった。CaSO₄の形態を粉末X線回折(XRD)により同定した。また、走査型顕微鏡(SEM)により試験体プラスターの表面組織の観察を行った。さらに、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔径分布の代表的パラメーターである細孔容積、比表面積、ピークトップ径、平均細孔径を測定した。また、全ての分析は、各試験体について2反復行い、データは平均値で表示した。

3. 結果及び考察

3. 1 粘土鉱物及び焼成体の選定

スライドガラスに塗布された0.100 g 接着剤から発生するHCHO放散濃度は、捕集開始時から0.5時間が最も高く、時間の経過とともに減少している。その減少傾向も0.5時間毎に約50%ずつ、2時間後には初期放散濃度の10%以下に減少した(図2)。その接着剤にベントナイトを添加した場合、いずれの測定時間帯においてもHCHOの発生を抑制したが、特に、5%添加の場合、0~0.5時間において20%の以上の発生を抑制した(図2)。

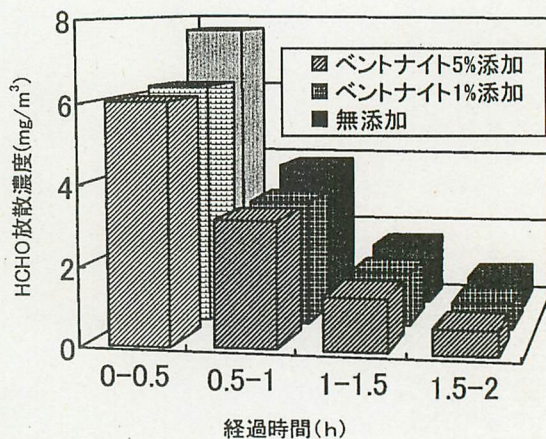


図2 ベントナイト添加によるHCHO放散抑制効果

HCHO 総放散濃度を算出し実験条件間で比較すると、ベントナイトの添加率の違いにより若干の差が見られ、HCHO 総放散濃度は1%添加より5%添加において少なく、その抑制率も19.6%に達した(表7)。また、表7よりカオリナイト5%添加のHCHO放散抑制率は11.6%であり、ベントナイト添加の方が抑制効果が高いことから、粘土鉱物の種類によりHCHO抑制に関して違いがあることが分かる。

表7 粘土鉱物・焼成体がHCHO放散に及ぼす影響

実験条件	HCHO 総放散濃度(mg/m ³)*	放散抑制率(%)**
無添加	13.8	—
ベントナイト1%添加	11.4	17.3
ベントナイト5%添加	11.1	19.6
カオリナイト5%添加	12.2	11.6
ベントナイト焼成体5%添加	12.5	9.4
カオリナイト焼成体5%添加	12.8	7.2

*:2時間計測による

**:(無添加時HCHO総放散濃度-ベントナイト添加時HCHO総放散濃度)/無添加時HCHO総放散濃度×100

このことは、粘土鉱物の結晶構造に起因すると考えられる(図3)。カオリナイトは、4面体と8面体の2層結晶構造(1:1層)を持ち、粒子間距離が 7.2×10^{-6} m、表面積は3~15 m²/gであり、電気的にも非常にバランスが取れている。他方、ベントナイトは、4面体と4面体の間に8面体が入る3層構造(2:1層)を持ち、粒子間距離が 15×10^{-6} m、表面積が100~150 m²/gと非常に大きい。ベントナイトの層間水や陽イオンは、結晶外部の水分子や多種陽イオンと容易に交換反応を行うことが知られており、さらに、全体がマイナスに帯電していることから、有機物などを吸着させる性質をもっている¹⁰⁾。特に、極性の高いHCHOは吸着されやすことからこの結果につながったものと考えられる。

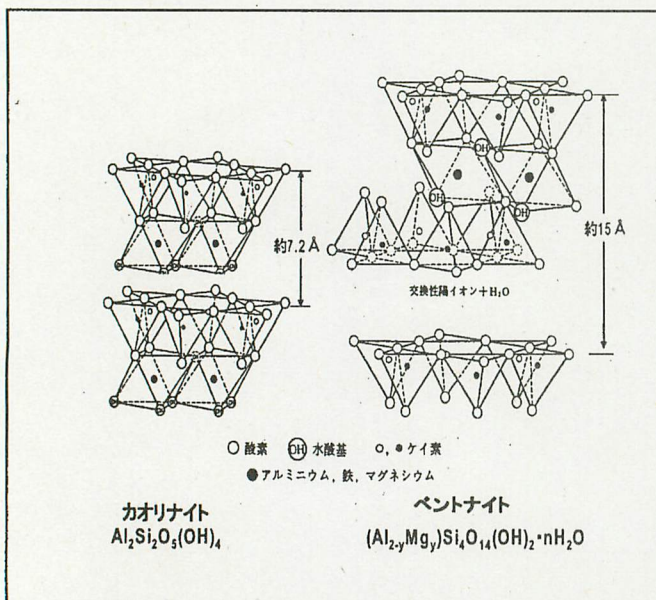


図3 粘土鉱物の層状構造模式図

焼成体添加において、若干ではあるがHCHOの抑制効果が計測された。ベントナイト焼成体5%添加では9.4%、カオリナイト焼成体5%添加では7.2%であった(表7)。しかしながら、各々の粘土鉱物のそれと比較した場合に、その抑制効果は低くなっていたことから、粘土鉱物を焼成することにより層間の空隙が低減され、吸着による抑制効果が減少したものと推測した。

一般に、カオリナイトは陶磁器原料、耐火物原料、製紙原料などに、ベントナイトは鋳型、土木基礎工事、医薬品、農薬等に広く利用されており、安価で入手が容易であることから、本研究ではベントナイト粘土を用いることにした。

3.2 HCHO抑制効果を有するベントナイト粘土配合セッコウプラスターの試作

3.1で良好な結果得たベントナイト粘土鉱物に着目し、セッコウプラスターに添加した場合にはどのような効果があるかを試みたのが本実験である。

時間経過におけるHCHO放散濃度の変化を見ると、実験開始直後から0.5時間においては、無添加のものとベントナイト配合プラスター試験体(図4中、Btと表記)から発生するHCHO放散濃度は、おおよそ近似していた(図4)。しかしながら、1時間、1.5時間と時間経過に従い、ベントナイト配合プラスターから放散されるHCHO濃度は、無添加のものと比べて低い値を記録した(図4)。

接着剤中に存在するHCHOの移動は、気中側への蒸散による拡散とセッコウプラスター側への2方向への拡散が考えられる。HCHOの拡散メカニズムとして、初期においては接着剤表面のHCHO濃度勾配から気中側への放散が支配的であり、いわゆる気体の拡散方程式に従うのであるが、その後、セッコウプラスター側へも拡散が進行し、粘土配合セッコウプラスターの吸着効果により接着剤内部のHCHO量が低下、その影響から気中への放散が低減するものと予想される。この実験結果は、その予想と合致するものである。つまり、実験開始直後から0.5時間は、接着剤表面からHCHOの放散が支配的であり、0.5時間以降からプラスター内部への拡散により、気中への放散が低減したものと考えられる。

2時間の測定において、プラスターのセッコウプラスターに対するベントナイトの添加率を、0、1、3、5、10及び20%と徐々に上げた場合、5%までは添加率の増加に伴い、HCHO放散濃度が徐々に減少した。しかしながら、添加率が5%以上では放散濃度が横ばいとなり、放散抑制率は20%前後で一定した(図5)。

このことから、セッコウプラスターにベントナイトを添加することにより、比表面積が増大しHCHOの吸着量が増加したが、ベントナイト5%添加でほぼ最大の表面積をとり、吸着飽和状態に至ったものと推測した。

ベントナイトと同様に、ホルムアルデヒドを吸着する無機系多孔質材料としては、木炭¹¹⁾、セピオライト¹²⁾、ゼオライト¹³⁾、珪藻土¹⁴⁾等が知られている。いずれも物理的吸着反応によるもので、吸着能に限界があり短期で劣化するという問題をもっていることから、改良が必要となる。

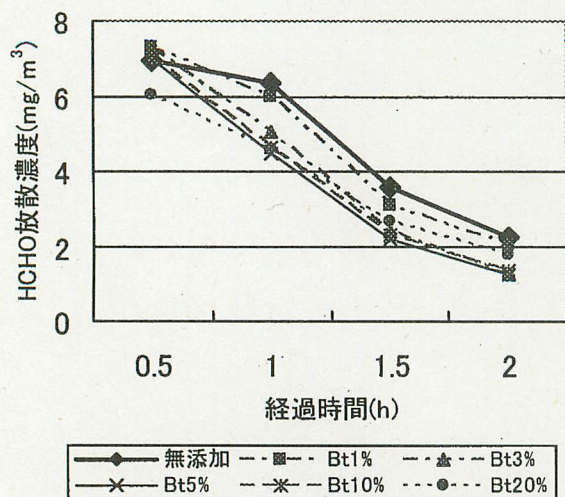


図4 ベントナイト添加プラスターから発生する HCHO 放散濃度の経時変化

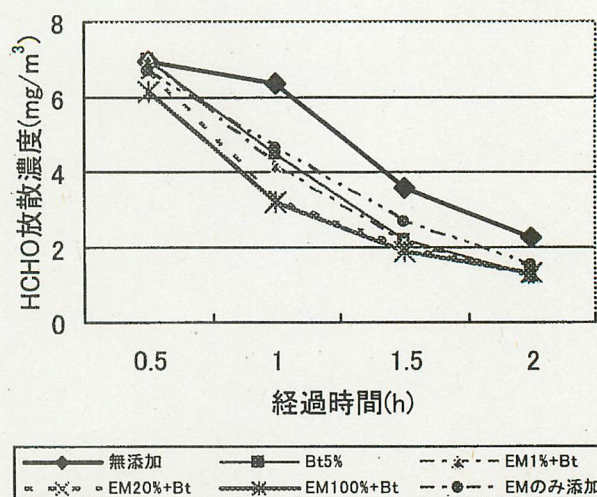


図6 ベントナイト・有用微生物資材配合プラスターから発生する HCHO 放散濃度の経時変化

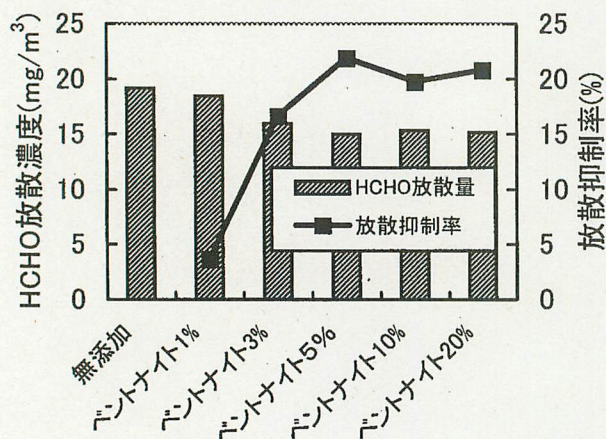


図5 ベントナイト添加による HCHO 放散抑制効果

3.3 HCHO 抑制効果を有する有用微生物資材配合セッコウプラスターの試作

吸着能を向上させるため、有用微生物資材を利用しセッコウプラスターの改良を試みたのが本実験である。有用微生物資材の構成微生物は、乳酸菌、酵母、光合成細菌等であるが、その液体中の主な内容物は、95%の水分の他、有機酸(乳酸、酢酸)、エタノール、nプロピルアルコール、その他多くのミネラル、アミノ酸、生理活性物質等を含んでいる¹⁵⁾。当初は、農業用の土壌改良資材及び有機廃棄物の堆肥化促進剤として開発されたが、近年、畜産や污水处理等における悪臭の軽減対策に有効としてその効果が認められている¹⁶⁾。

3.2の結果と同様、実験開始直後から0.5時間においては、無添加およびその他の試験体から発生するHCHO放散濃度は、近似していた。しかし、1時間および1.5時間後では、ベントナイト(図6中、Btと表記)5%添加、有用微生物資材(図6中、EMと表記)のみ添加、およびベントナイト・有用微生物資材配合プラスターは無添加と比べ低減効果を示した。また、ベントナイト・有用微生物資材100%添加プラスターが最も高い抑制効果を示した(図6)。

2時間の測定においては、ベントナイト(図7中、Btと表記)のみ添加したセッコウプラスターではHCHO放散抑制率は22.2%であり、有用微生物資材のみの添加では19.1%であった。しかしながら、ベントナイトに有用微生物資材1%および20%添加では、それぞれ24.2および31.1%であった。さらに、有用微生物資材100%添加の場合は、その抑制率が34.6%に達し、ベントナイトと有用微生物資材を混合することにより、抑制効果が相乗的に増加した(図7)。

既報より、アルコールや有機酸がHCHOに作用し、糖類であるヘミアセタール、アセタールの生成を促進したり、NaOHやCa(OH)₂などのアルカリ物質存在下においてカンニャーロ反応によりアルコールや蟻酸を生成すること¹⁷⁾¹⁸⁾、また、アミノ酸等の窒素化合物とHCHOは容易に反応し人体に無害な化合物を形成する¹⁹⁾等が報告されている。このことから、有用微生物資材に含まれるアルコール類、有機酸、アミノ酸、ミネラル等の存在がHCHO抑制に影響を及ぼしたものと考えられる。

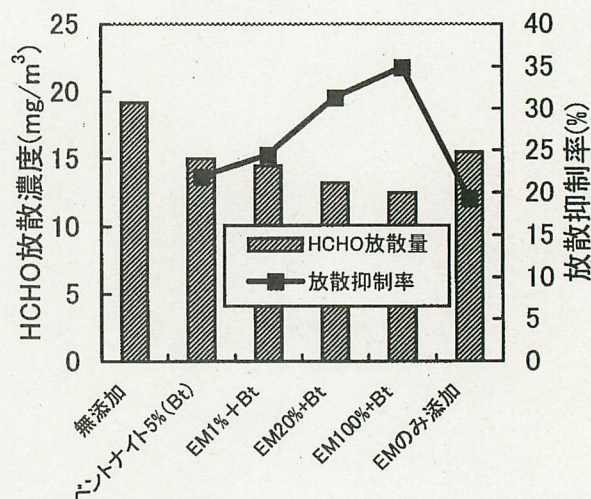


図7 EM及びベントナイト添加によるHCHO抑制効果

3. 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による pH 変化が HCHO 抑制に及ぼす影響

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加によるセッコウプラスターの pH の変化が HCHO 放散に及ぼす影響を明らかにするため本実験は行われた。

実験開始直後から 0.5 時間において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 0.5% および 1.25% 添加プラスターから発生する HCHO 放散濃度は、無添加に比べて非常に低い値をとっていた。(図 8)。ベントナイト添加および有用微生物資材添加では、抑制効果が測定されたのは 1 時間後であったが、さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することにより実験開始直後から抑制効果が現れた。

ベントナイト・有用微生物資材配合セッコウプラスターに、添加率を徐々に上げながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えていくと、それに伴いプラスターの pH も上昇する。その際の、HCHO 抑制能に関して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 0.5% および 1.25% 添加では、抑制率が 40% を超えた。しかしながら、0.05% および 5% では、その効果は若干低減している(図 9)。これは、HCHO の吸着能が pH によって著しく影響を受けることを示しており、中性や強アルカリ性では、その吸着能が低下するが、pH 9.4~11.8 の範囲で吸着能が増加することが明らかになった。また、この範囲は、カニツァーロ反応の適正 pH 8~11 とほぼ一致している。

さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用により HCHO は糖類の混合物であるホルモース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12}$)に変換することが知られている²⁰⁾。これらのことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による HCHO 抑制効果促進は、pH 調整による吸着能の向上や触媒作用による化学反応が大きく関与するものと推測した。

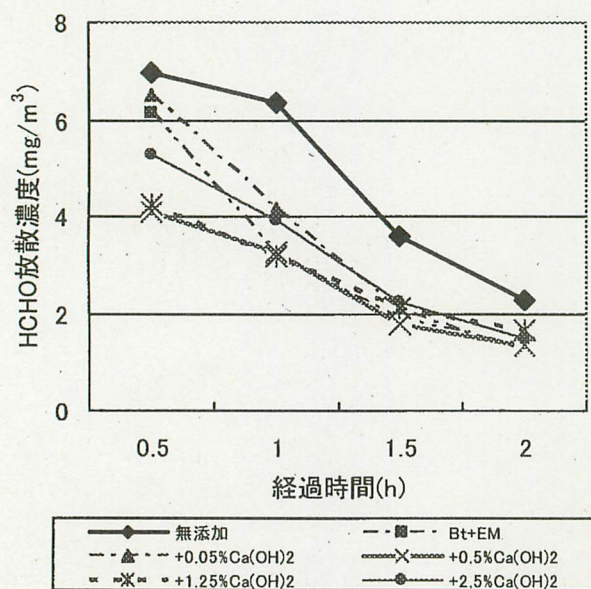


図 8 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加プラスターにおける HCHO 放散濃度の経時変化

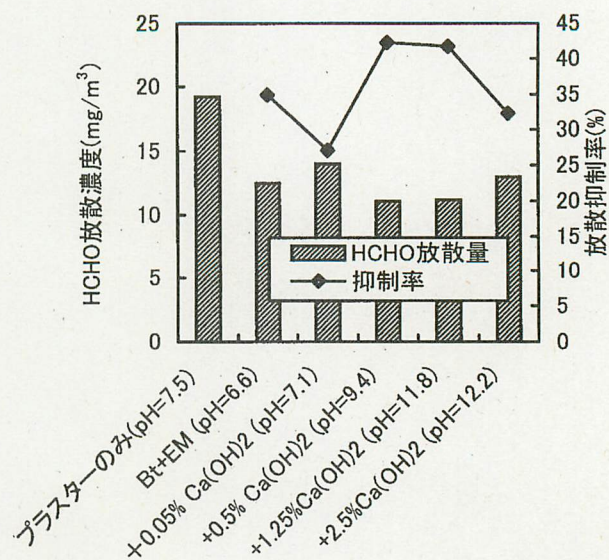


図 9 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による pH 変化が HCHO 放散濃度に及ぼす影響

3. 5 セッコウプラスター試験体の特性

(1) 粉末 X 線回折 (XRD)

ベントナイト・有用微生物資材の添加がセッコウプラスターの水和化に及ぼす影響を明らかにするため、粉末 X 線回折(XRD)により検討した。水で混練されたセッコウプラスターには、無水セッコウと二水セッコウの 2 形態が含まれていた(図 10-b)。そこに、ベントナイトを加えることにより水和反応が進行し、無水セッコウが二水セッコウへと全て変化した(図 10-c)。しかしながら、有用微生物資材を添加すると無水セッコウの水和反応が抑制され(図 10-d)、さらに、これに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したものはセッコウプラスター粉末と同じ X 線回折(XRD)パターンを示し、無水セッコウの水和反応が抑制された(図 10-a,e)。この原因は、セメントの凝結遅延と同様な機構であり、 Ca^{2+} と有機酸との安定な錯体形成によるものと考えられる。

(2) SEM による表面観察

様々なセッコウプラスター試験体表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。ブランクである無添加セッコウプラスター表面には、微細な柱状結晶が一様に観察された(図 11-a)。他方、ベントナイト添加セッコウプラスターでは、大きく発達した結晶が密に結合している状況が観察された(図 11-b)。

また、ベントナイト・有用微生物資材添加セッコウプラスターでは、無添加のものと同様に微細な柱状結晶が形成されていた。視覚的にはあるが、更に微細化が進んでいるようであった(図 11-c)。

図 11-d は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したベントナイト・有用微生物資材添加セッコウプラスター試験体を真上から分割し、その断面を斜め上方から撮影したものである。これには、試験体表面に被膜が形成されており、空気の触れていなかった断面には、微細な柱状結晶が観察された。

この被膜は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したときのみに形成されたことから、有用微生物資材に含まれる乳酸や酢酸などの有機物と反応して、平滑な被膜状化合物を形成したことによるものと推測している。

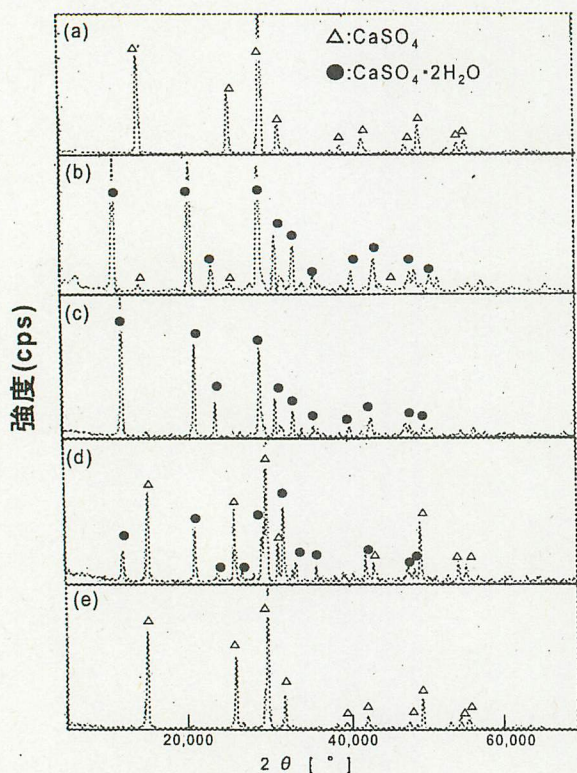
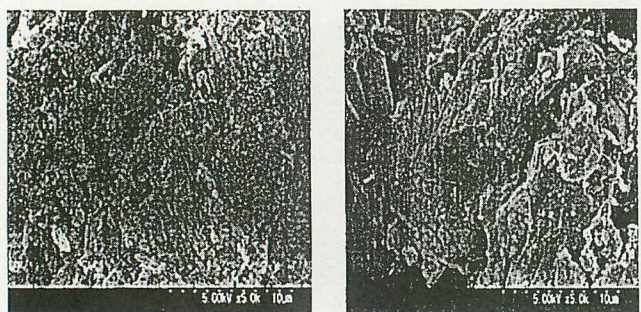
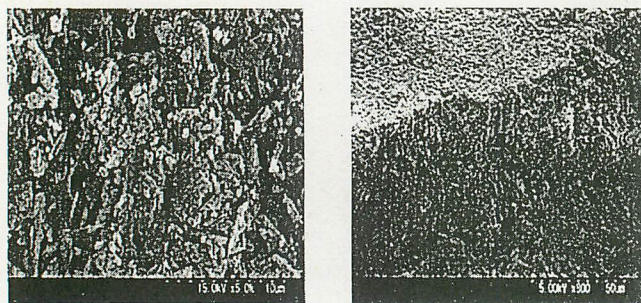


図10 試験体プラスターのX線回折パターン

(a)プラスター粉末、(b)無添加プラスター、(c)Bt 添加プラスター
(d)Bt+EM 添加プラスター、(e)Ca(OH)₂+Bt+EM 添加プラスター



(a) 無添加セッコウプラスター (5,000 x) (b) ベントナイト添加セッコウプラスター (5,000 x)



(c) ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター(5,000 x) (d) Ca(OH)₂・ベントナイト・EM 添加セッコウプラスター(800 x)

図11 セッコウプラスター試験体の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

(3) 空隙特性

次に、吸着材としての性能を明らかにするため試験体セッコウプラスター自体の空隙特性について検討した。水銀圧入法による細孔径分布の結果より、セッコウプラスターへのベントナイトの添加が、無添加のものに比べ、細孔径を著しく拡大していることが数値的に確認された(表8)。これが、ベントナイト添加セッコウプラスターのHCHO吸着能を高め、抑制効果の向上につながったものと推測する。さらに、有用微生物資材をベントナイト添加セッコウプラスターに配合すると、無添加のものに比べて細孔径に対しては影響がなかったが、比表面積が拡大した。また、Ca(OH)₂を添加したベントナイト・有用微生物資材添加セッコウプラスターでは、その試験体表面に被膜が形成されていたこともあり、ピークトップ径は他の試験体に比べ小さい値となっている。しかし、細孔容積、比表面積、平均細孔径に関しては、無添加セッコウプラスターともほぼ同程度の値をとっている。

表8 各試験体における細孔径分布

試験体	細孔容積 Vp(cc/g)	比表面積 Sp(m ² /g)	ピーク径 D(nm)	平均細孔径 Dav(nm)
無添加プラスター	0.547	4.7	3395	4710
Bt 添加	0.436	3.0	3340	7015
EM+Bt	0.461	5.7	3380	3460
Ca(OH) ₂ +EM+Bt	0.433	4.6	1015	3760

Bt:ベントナイト添加セッコウプラスター

Vp:測定細孔の累積細孔容積

Sp:VpとDをもとに円筒状細孔を仮定して求めた累積比表面積

ピーク径: dVp/dlogD のピークトップ径、平均細孔径: 4Vp/Sp

(4) 吸着能比較

マックスサイエンス社製TG-DTA/MASSを使用し、各試験体試料を室温～500℃に昇温することにより吸着されているHCHOを揮発・分解し、各試験体のHCHO吸着能を測定した。試験体は、接着剤塗布後24時間室内にて放置したものを使用した。

HCHOの基準ピークは分子量(m/z)29に優先的に表れることから、室温～500℃まで昇温させた際のm/z29の各試験体のイオン強度を測定比較した(図12)。セッコウプラスターにベントナイト、更に有用微生物資材を添加することによりm/z29に発生するイオン強度が増加していることから、これらの化合物の添加によりHCHO吸着能が向上していることを示している。これは、3.2及び3.3で得たHCHO放散抑制率が増加する傾向と一致している(図12)。

しかしながら、Ca(OH)₂をさらに添加したものについては、そのイオン強度が低くなっている。これは、Ca(OH)₂添加セッコウプラスターがHCHO抑制に関して最も効果が高かったこととは異なった。このことは、3.4の結果からも示唆されるが、セッコウプラスターへのCa(OH)₂の添加は、接着剤塗布直後から短時間の間にHCHO放散抑制効果があったことから、物理的吸着以外の作用が働いているものと考えられる。すなわち、Ca(OH)₂の触媒作用によりホルモース生成を促進しm/z29には計測されなかったことが原因であると推測された。

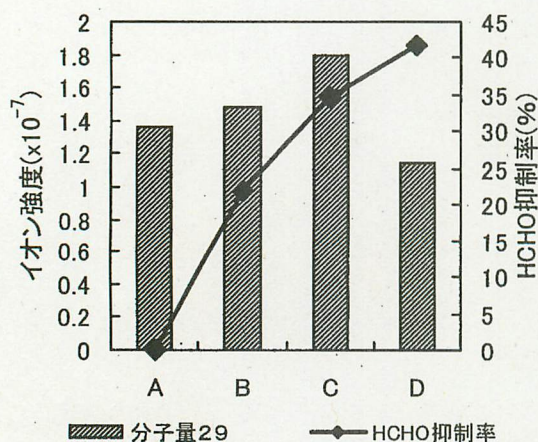


図 12 TG-DTA/MASS による各試験体の HCHO 吸着能比較
A : 無添加、B : ベントナイト添加(Bt)、C : Bt+EM
D : Bt+EM+Ca(OH)₂

粘土鉱物の吸着能は、表面積や細孔径に関係していることはよく知られている。しかし、Ca(OH)₂ 添加したベントナイト・有用微生物資材配合セッコウプラスターが HCHO 放散抑制に関して最も効果が高く、イオン強度の結果より吸着能が最も低かったことから、比表面積や細孔径による吸着だけでは、HCHO 抑制が説明できないことを本実験の結果は示している。

すなわち、ベントナイトの空隙への吸着やその表面におけるファンデル・ワールス力による吸着、有用微生物資材に含まれるアルコール類、有機酸、アミノ酸等の有機化合物との化学反応、有用微生物資材に含まれるミネラル類によるキレート反応、Ca(OH)₂ による酸化促進（カルボン酸）や同物質の触媒作用によるホルモース（糖類）への変換等の複雑な系により HCHO の分解反応が促進し、その結果として HCHO の放散を抑制したものと考える。

有用微生物資材の主要構成菌である乳酸菌、酵母、光合成細菌等による影響については今後の研究課題であるが、微生物を用いてホルムアルデヒドを含む複合臭気の脱臭装置に関しても研究され始めてきており²¹⁾、また、ベントナイト粘土が微生物にとって格好の担持体になることなどが報告されていることから²²⁾、抑制効果の向上及び持続が期待される。今回の実験では、微生物という有機的なものと無機的な複合化合物を利用した高機能性材料を開発し、さらにその抑制機能が様々な要因を含むことを明らかにした。

今後は、新たに改良を加えて機能の向上を目指すとともに、室内を想定した実機テストを行う予定である。

4. まとめ

本研究において、ベントナイト粘土鉱物、有用微生物資材、Ca(OH)₂ を使用しセッコウプラスターを試作し、HCHO 抑制に関して実験を試みたところ、以下のような知見が得られた。

- (1) ベントナイト粘土鉱物をセッコウプラスターに加えると、HCHO 抑制効果が高まることが判明した。
- (2) さらに、有用微生物資材を添加することにより、抑制効果が相乗的に高まることが判明した。

(3) Ca(OH)₂ 添加による pH 変化は、HCHO の吸着能に大きく影響を及ぼし、pH が 9.4~11.8 の範囲で、抑制効果が向上した。また、Ca(OH)₂ 添加により試験体表面に平滑な被膜を形成した。

(4) 従来は、より大きな比表面積や細孔径が HCHO の吸着能を向上し、HCHO 放散抑制に関して影響を及ぼすものとされた。しかし、本研究では、他の要因も含む可能性が示唆された。すなわち、有用微生物資材に含まれる有機酸やミネラルが、あるいは Ca との有機化合物が、HCHO の抑制に関与していると推測された。

謝辞

本研究は、(財)国土技術研究センターの平成 13 年度助成により行いました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 厚生省：健康住宅関連基準策定専門部会化学物質小委員会報告書、1997。
- 2) EPA (Environmental Protection Agency): "IRIS Information", 1994。
- 3) 宮崎竹二：空気清浄機のホルムアルデヒド除去性能、日本建築学会大会学術講演梗概集、p.809-810、1999.9。
- 4) 野田耕右ほか：ベイクアウトによる建材からの化学物質放散量低減効果の検証、日本建築学会計画系論文集、No.552、p.55-62、2002.2。
- 5) 吉野博：室内化学物質汚染防止対策としての換気、建築雑誌、Vol.113、No.1421、p.44-47、1998。
- 6) 吉田弥明：木質材料、建築雑誌、Vol.113、No.1421、p.34-37、1998。
- 7) 清水勉：試験 BOX を用いた低ホルマリン化建材の効果確認、日本建築学会大会学術講演梗概集、p.812-822、1998。
- 8) 藤島昭ほか：光クリン革命、シーエムシー、1997。
- 9) 桜町多佳子ほか：酸化チタンを用いたホルムアルデヒドの分解紙の開発、日本建築学会大会学術講演梗概集、p.833-834、1998。
- 10) 加藤忠蔵：新しい無機材料としての粘土鉱物、セラミックス、Vol.26、No.4、p.282-287、1991。
- 11) Asano Norio, et al.: Formaldehyde reduction in indoor environments by wood charcoals, Wood Research, No.86、p.7-8、1999。
- 12) 毛利登美子ほか：含水珪酸塩系粘土鉱物によるアルデヒドの吸着、第 13 回におい環境学会、No.6、p.72-73、2000。
- 13) 公開特許広報(A) 特許公開 平 7-80248。
- 14) 坂本新ほか：珪藻土壁材によるホルムアルデヒド低減に関する研究、日本建築学会大会学術講演梗概集、p.773-774、1999.9。
- 15) EM 研究所：EM-1、(財)自然農法国際開発センター、1p。
- 16) 比嘉照夫、微生物の農業利用と環境保全、農文協、1991。
- 17) ボルハルト・ショアー：現代有機化学(下)、化学同人、1997。
- 18) 公開特許広報(A) 特許公開 平 8-500615。
- 19) 公開特許広報(A) 特許公開 平 12-356022。
- 20) 公開特許広報(A) 昭 62-265363。
- 21) 大野秋夫ほか：微生物による複合臭気の脱臭、化学工業会年會研究発表公演要旨集、Vol.63、3 分冊、p.49、1998。
- 22) 上島雅人ほか：ベントナイトをまとう微生物、粘土科学、Vol.39、No.3、p.171-183、2000。

(2002年12月28日原稿受理、2003年5月15日採用決定)