

# 加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発

有機環境係 土田 裕也  
近江オドエアーサービス株式会社  
小垂 将吾、安陪 智史、齋藤 幸  
株式会社テクロム 服部 良平

## Development of efficient cleaning method of sampling bag by humidification heating method

TSUCHIDA Yuya, KOTARU Shogo, ABE Satoshi, SAITO Sachi, HATTORI Ryohei

自動車室内の揮発性有機化合物（VOC）の放散試験に用いるサンプリングバッグの洗浄において、加熱加湿法による検討を行った。一般的に広く使用されているサンプリングバッグでは、潜在的に含有されるフェノールと *N,N*-ジメチルアセトアミドについて、現行法と比べて同等以上の洗浄効果が確認でき、それにかかる時間も大幅に短縮された。この成果を基にし、より高機能化した「サンプリングバッグ全自動洗浄装置」の開発に繋げる予定である。

### 1. はじめに

揮発性有機化合物（以下、VOC）は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気・水質など環境に影響を及ぼす可能性があるため、厚生労働省は「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」において、ホルムアルデヒドをはじめとする13物質の室内濃度指針値を策定している<sup>1)</sup>。自動車分野においてもVOCの問題は積極的に取り組まれており、2007年以降、「車室内VOC低減に対する自主取り組み」が行われている<sup>2)</sup>。

また、車室内VOCを管理するためには、材料や部品に含まれるVOCの低減が重要であり、日本自動車技術会規格（以下、JASO）では、自動車部品・内装材からのVOC放散試験がJASO M902:2011として制定されている<sup>3)</sup>。本法では樹脂フィルム製10Lサンプリングバッグ（以下、「バッグ」）を用いて自動車室内部材から気相へ放散するVOC等を測定する方法について規定されており、ガスクロマトグラフにより定量測定を行う。

この際、バッグ内部には、樹脂フィルム原料由来のVOCが存在しており分析に悪影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法（窒素ガスを充填後、加熱し、窒素ガスを除去）では長時間を要するために改善が求められている。ましてや、JASO M903:2015で制定されたように、バッグの大型化（20～2000L）が進む中、この課題解決は急務である<sup>4)</sup>。

我々は加湿窒素をパージしながら洗浄する加熱加湿法に注目し、温度・湿度条件によるバッグ洗浄効果への影響を検討しながら、高い洗浄力を持ち、洗浄時間を短縮できる「バッグ洗浄法」の開発を目的としている。前回の報告において、加湿ガスを洗浄に用いることにより、バッグ内に残るVOCをより低減化し、その洗浄時間を短縮出来る可能性があることを見出している<sup>5)</sup>。しかし、加湿度が洗浄効果に与える影響については十分な検討がなされていなかった。本研究では、簡易に高い加湿度を実現できる手法を検討し、加湿度の違いによる洗浄効果を調べることを目的とした。ま

た、洗浄シーケンスの影響検討も行った。

## 2. 試験方法

### 2. 1. 機器・器具

洗浄試験はサンプリングバック全自動加湿洗浄装置 (SHC-3、(株)テクロム製) を用いた。本装置は独自のガス導入アタッチメント (実登 3178212) を備えており、バッグ内部のガスを一定量排出 (ページ) しながら、洗浄用ガスをバッグ内に導入することができる特徴を有している。バックは 10L テドラー®バック (近江オドエアーサービス(株)製) をそのまま用いた。バッグ内に導入するガスは高純度窒素をそのまま用いた。

バッグ内の湿度は、温湿度ロガー (おんどとり TR-72wf、株式会社ティアンドデイ) を用いて測定した。また、バッグ内に残留する VOC ガスの定量はパイロライザー (PY-3030D: マイクロ熱脱着サンプラー使用、フロンティア・ラボ(株)) を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS-QP2010 Ultra、(株)島津製作所) を用いた。捕集管は Tenax を充填して用い、十分に洗浄したあと用いた。

### 2. 2. 加湿機構の検討

図 1 に示すモデルにおいて、バックを 80°C の恒温槽内に入れて行った。バック内に導入する加湿ガスの流量は、特に指定がない場合は 0.5L/min とした。加湿機構であるバブラーは純水を 40mL 入れたものを 1 個もしくは 2 個用いた。また、バブラーの温度は任意の温度に保った。

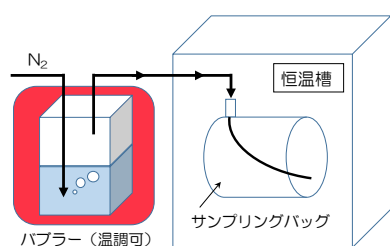


図 1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

### 2. 3. バッグ洗浄試験

バックを 80°C の恒温槽内に入れ、加熱加湿洗浄

装置を用いて行った。特に指定がない場合、バック内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は共に 0.5L/min とした。バブラーは 2 本用い、加湿器温度は 80°C および 120°C とした。

また、特に指定がない場合、加湿窒素を 90 分間導入したあと、続けて乾燥窒素を 30 分間導入し、計 2 時間の洗浄を行った。洗浄時の様子を図 2 に示す。



図 2 洗浄試験に用いた全自動加湿洗浄装置と恒温槽 (左) および洗浄中の恒温槽内の様子 (右)

### 2. 4. 放散試験

2. 3. により洗浄したバックに、4L の乾燥窒素ガスを充填し、65°C で 2 時間加熱後 (図 3)、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングし、内部標準 (トルエン-d8, 100ppm) を 1 μl シリンジスパイクして、ガスクロマトグラフ質量分析装置にて測定を行った。

分析条件は以下のとおりである。

<パイロライザー>

furnace 温度: 280°C

Interface 温度: 280°C

<GC>

He ガス: 1.0ml/min (線速度制御)

スプリット比: 30

昇温条件: 40°C (1 分間保持) - 20°C/min - 300°C (6 分間保持)

カラム: フロンティア・ラボ製 UA-5 (MS/HT, 30m, 0.25mm, 0.25um)

<MS>

測定モード: FASST (Fast Automated Scan/SIM Mode)



図3 放散試験中の恒温槽内の様子

## 2. 5. バッグ再利用のための検討試験

新品のバッグに乾燥窒素を 4L 入れたあと、車室内 VOC 測定用標準混合溶液 (9 成分、各 100 $\mu$ g/mL in Ethanol : GL サイエンス(株)製) を 10 $\mu$ l スパイクし、密栓をしたあと、80 $^{\circ}$ C で 30 分静置し、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングして GCMS によりバッグ内の初期含有量とした。その後、「2. 3. バッグ洗浄試験」に従い洗浄を行った。バブラーは 2 本とし、加湿温度は 120 $^{\circ}$ C とした。洗浄後、GCMS によりバッグ内の残留 VOC の定量を行った。

## 2. 6. 洗浄シーケンス検討における経時サンプリング試験－排気工程の導入－

バッグに乾燥窒素を 4L 入れたあと、車室内 VOC 測定用標準混合溶液(9 成分、各 100 $\mu$ g/mL in Ethanol : GL サイエンス(株)製)を 10 $\mu$ l スパイクし、密栓をしたあと、80 $^{\circ}$ C で 30 分静置し、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングして GCMS によりバッグ内の初期含有量とした。

洗浄試験はバックを 80 $^{\circ}$ C の恒温槽内に入れ、加湿ガスを用いない加熱パージ洗浄により行った。乾燥ガス流量は 0.5L/min とし、その後 180 分間、各 VOC について初期含有量を 100 とし、バッグ内の残存量を調べた。

従来とおり、排気工程がない場合は、30 分ごとにバッグから 100mL サンプリングし、GCMS により残留 VOC の定量を行った。排気工程がある場合は、30 分ごとに排気機構によりバッグ内のガスを速やかに全て排気したあと、再度バッグに乾燥

窒素ガスを充満させた。また、排気工程の 3 分前にバッグから 100mL サンプリングし、GCMS により残留 VOC の定量を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1. 加湿方法の検討試験

前述のとおり、車室内 VOC を測定する際に用いるバッグを洗浄する必要があり、一般に加熱洗浄法が用いられている。加熱洗浄法において、加湿ガスを用いる (以下、加湿洗浄法) 場合、高い洗浄効果が期待され、湿度の上昇に伴い、その洗浄効果が大きくなると予想している。今回、加湿機構であるバブラーの本数と温度について、バッグ内の湿度との関係を検討した。その結果を図 4 に示す。バブラーの本数、温度に依存して洗浄ガスの湿度が大きく変化することがわかる。2 本、120 $^{\circ}$ C のときには湿度は約 90%RH となり、高湿度ガスでの洗浄が可能な環境となった。なお、一般的な加熱加湿洗浄法においては、バブラーは 25 $^{\circ}$ C 程度で用いられており、その際の洗浄ガスの湿度は約 5%RH である。

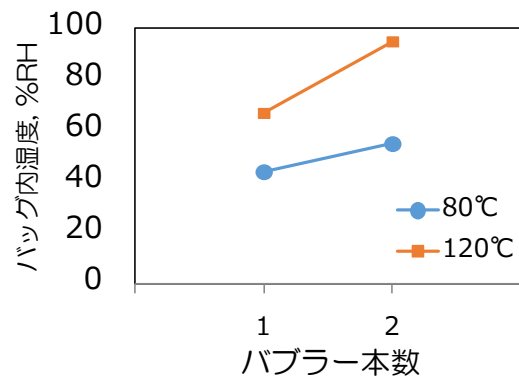


図4 バブラー本数、温度とバッグ内湿度の関係

### 3. 2. 加湿洗浄時のバッグ内乾燥手法の検討

加湿ガスでパージ洗浄を行う際、続けて乾燥ガスをパージすることによりバッグ内部を乾燥する工程が必要であるが、高加湿条件 (バブラー2 本、120 $^{\circ}$ C) においては、2 時間以上パージしても 1%RH を下回ることにはなかった (図 5)。よって、高加湿ガスによる洗浄を行う手法においては、より早く乾燥させる方法も検討する必要がある。

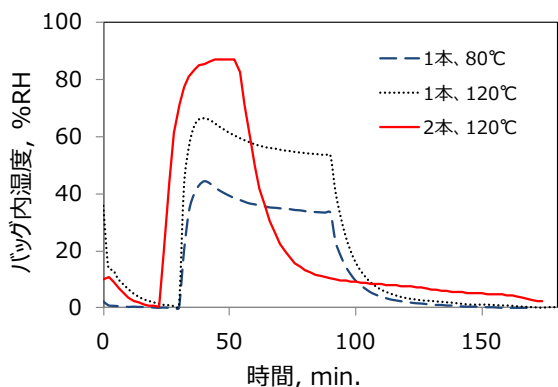


図5 バブラーの本数と加湿器温度の違いによるバッグ内湿度の経時変化

これまでの検討において、加湿ガス洗浄に続いて乾燥ガスをパージしているが、乾燥ガスパージの前に、バッグ内のガスを排気することを検討した。その結果を図6に示す。排気することにより、高湿度ガスを概ね排気できるので、乾燥時間を短縮することができる。ただし、この手法でも、乾燥ガスをパージしてからバッグ内の湿度が1%RH以下になるまでに80分必要であり、より工夫の余地があると考えている。また、高湿度ガス洗浄時には、ガス導入チューブ内での結露が起これ、その水がバッグに入ってしまう現象が見られ(図7)、乾燥に時間を要する一因であると思われる。発生させた加湿ガスをバッファー容器に経由するなどし、バッグへ水が入ることを防ぐことが重要である。

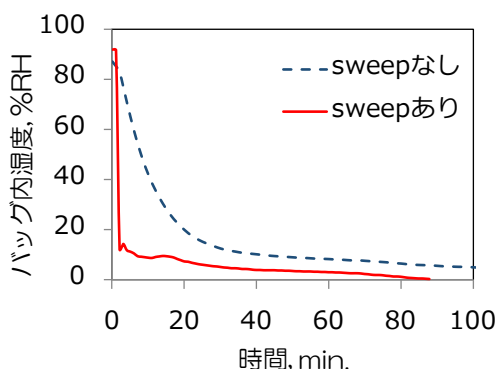


図6 排気工程の有無におけるバッグ内湿度の経時変化(横軸は乾燥ガスパージを開始してから経過時間)



図7 加熱加湿洗浄にバッグ内に生じる水滴の様子

なお、排気機構には金属アスピレーターを用いた。シンプルかつコンパクトなパーツで、自動洗浄装置への組み込みが容易であり、電力も必要をしないため有効な方法であるといえる。

### 3. 3. 加湿度の違いによる洗浄効果への影響

前回の報告において、湿度が高いほど洗浄効果が高くなるとの結果を報告したが、加湿器温度を80°Cと95°Cの場合で比較したものであり、実際の湿度での把握を行っていなかった(今年度に確認したところ、湿度はそれぞれ45%RH、56%RHであった)。よって、洗浄に用いる加湿ガスの湿度を45%RHと90%RHとし、その洗浄効果を比較した。その結果を図8に示す。その結果、90%RHの加湿ガスを用いた場合、45%RHの場合と比べて約1.5倍の洗浄効果を確認できた。なお、テドラー®フィルムのバッグからは、製造工程における溶媒、原料等に由来すると推定されるN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)とフェノールが高濃度に検出されることを確認しており、この2化合物の定量値を洗浄効果の評価に用いた。

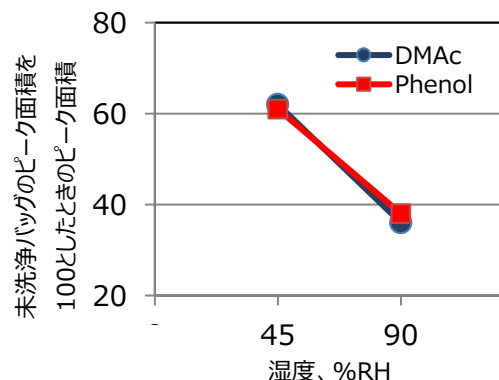


図8 加湿加熱洗浄における洗浄ガス湿度と洗浄度の関係

### 3. 4. バッグの再利用可能性検討

国際的な流れとしてバッグが大型化しており、その効率的な洗浄方法が求められると同時に、大型バッグが高価であるために、その再利用を求める声が出てくると予想している。そこで、車室内 VOC 測定用標準成分をバッグ内部にスパイクし、本加熱加湿洗浄法による洗浄効果を検討することで、バッグの再利用可能性の評価を行った。その結果を図9に示す。DMAc やフェノールなどの初期汚染物質と低沸点化合物については、十分な洗浄がなされていることが確認できるが、フタル酸エステル類については、ほとんど洗浄効果が見られなかった。これら化合物は沸点が高く、80°Cの加熱および加湿ガスでの洗浄は十分に出来ないことを示しており、加湿ガスの特異的な効果は見込めないと見える。なお、加熱洗浄や他の加湿温度で行った加湿洗浄においても同様の傾向であった。

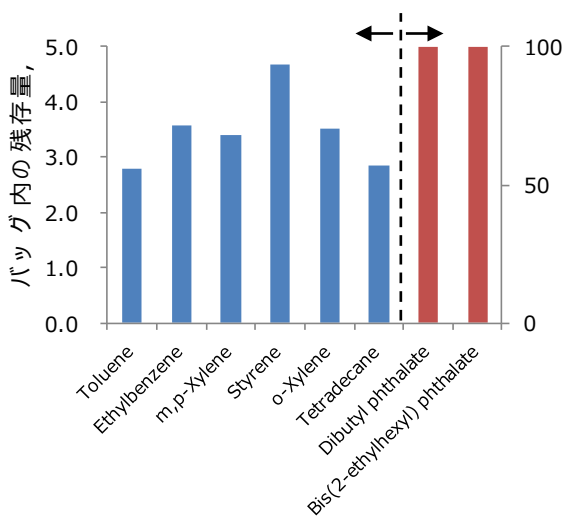


図9 バッグ内に導入した車室内 VOC 測定用標準成分に対する加熱加湿洗浄の効果検討  
※フタル酸エステル類の2化合物は第二軸

### 3. 5. 洗浄シーケンスの検討

洗浄時間の短縮を目的とし、洗浄シーケンスの検討を行った。特異なコネクタを用いる本洗浄法は洗浄ガスをパージしながら行うものであるが、ガス流量が小さい場合は換気効率が十分ではない。ガス流量を増やす選択もあるが、今回は洗浄

工程に排気工程の導入を検討した。比較として排気工程がない場合についても検討した。その結果を図10,11に示す。排気工程が無い場合は、60分（排気回数2回）までにDMAcの濃度が初期の約4倍になっている。パージしながら洗浄しているので、経時的に初期濃度から減少するはずであるが、テドラー®フィルムからバッグ内に逐次的にDMAcが揮散していることを示している。Phenolについても同様の傾向であり、パージ洗浄にも関わらず、濃度はほぼ一定を保っている。一方、排気行程を導入することで、これら2化合物は経時的に濃度が減少していることがわかる。

揮発性の高いVOCは排気工程の有無に関わらず、60分で十分に洗浄（残存率1%以下）がなされるが、洗浄時間の短縮という面においては、DMAcやPhenol等、洗浄中にバッグ内に発生するVOCについては排気工程が有効であることを示している。このように、大きなハード面の変更を伴わずとも、洗浄シーケンスを改良することで、より効率的な洗浄メソッドを開発できる可能性が示された。なお、排気工程の有無に関わりなく、前項と同様にフタル酸エステル類については十分な洗浄は確認できなかった。

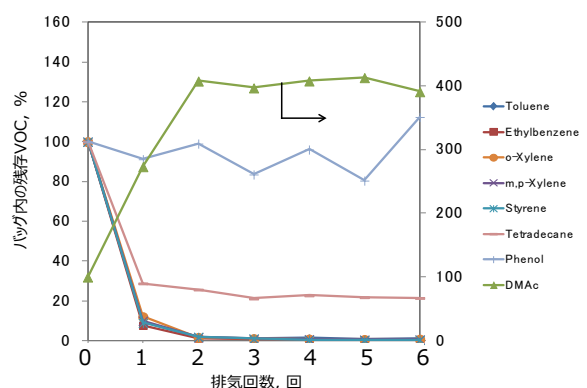


図10 加熱パージ洗浄におけるバッグ内の各VOC量の経時変化（排気行程なし）  
※DMAcのみ第二軸

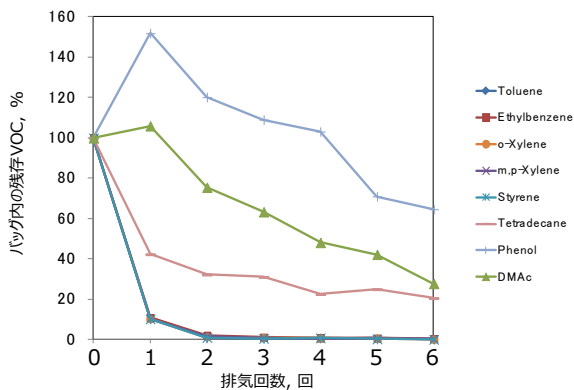


図 11 加熱ページ洗浄におけるバッグ内の各 VOC 量の経時変化 (排気工程あり)

#### 4. まとめ

自動車の車室内にある様々なパーツから揮発する VOC の検査法として、サンプリングバッグを用いた方法が広く採用されており、その試験中において、用いる新品のサンプリングバッグを洗浄する工程がある。本研究では、この洗浄を効率的に行う技術の開発を行った。

温水をバブリングして加湿したガスをサンプリングバッグに導入し、洗浄効果の確認を行った。その結果、120℃の温水でバブリングして発生させたガスの湿度は約 90%RH であり、この加湿ガスを連続的にバッグ内に導入することにより、内部に残存する VOC (今回の評価は DMAc とフェノール) を 99%以上除去できることを確認した。また、排気工程を導入するなど、洗浄シーケンスを工夫することにより、洗浄に要する時間を短縮できる可能性が示唆された。

自動車部品からの VOC 放散測定におけるバッグが大型化していく傾向にある中、今回開発している洗浄法にバッグを「より簡便に、より短時間で、よりクリーンに」洗浄できると期待している。本洗浄法が前処理方法としての一翼を担うことができるよう、今後も開発を進める予定である。

#### 参考文献等

- 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku.html?tid=128714>
- 一般社団法人 自動車工業会：車室内VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み  
<http://www.jama.or.jp/eco/voc/>
- JSAE オンデマンドライブラリー  
[http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content\\_id=JSAE-m902-11-PDF](http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF)
- JSAE オンデマンドライブラリー  
[http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content\\_id=JSAE-m903-15-PDF](http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m903-15-PDF)
- 土田裕也：滋賀県工業技術総合センター研究報告, (2015) 85-88