

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（第2報）

東北部工業技術センター 有機環境係 土田 裕也
株式会社テクロム 代表取締役 服部 良平

Development of the New Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating

TSUCHIDA Yuya, 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。本試験で一般的に多く使用されているテドラー®バッグにおいて、加湿ガスの洗浄効果を詳細に検討し、効率的な条件を見出した。また、大型バッグの洗浄やアルデヒド類に対する洗浄の効果も併せて検討した。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

1990年代半ばから、居住環境に起因する健康影響の問題、いわゆるシックハウス問題が懸念され、その中でも特に化学物質による室内空気の汚染の顕在化・深刻化が指摘される中、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揮発性有機化合物（以下 VOC）13物質の室内濃度指針値を策定している¹⁾。一方、自動車室内も家屋等居住室内と同様、一定の閉鎖空間と見なすことができ、室内 VOC による健康被害リスクがあるといえる。そのため、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²⁾。

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 放散試験を JASO M902:2011 として制定されている³⁾。本法では樹脂フィルム製 10L サンプリングバック（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⁴⁾。

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、高加湿ガスを洗浄に用いることにより、10L のテドラー®バッグをこれまでよりも短時間で洗浄できることを見出した⁵⁾。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。本研究ではこの点を検討し、より効率的な洗浄条件を見出すことを目的とした。また、洗浄ガス流量や洗浄時間の影響についても検討し、

併せて、大型バッグの洗浄およびアルデヒド類に対する洗浄の効果も検討した。

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、㈱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 (特開 2016 - 166851) を備えており、洗浄ガスによりバッグ内部のガスをパージすることができる特徴を有している。バックは 10L および 30L のテドラー®バックとスカイピア®バック (近江オドエアーサービス㈱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、バッグ内の 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㈱) を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS-QP2010 Ultra、㈱島津製作所) を用いた。捕集管は Tenax を充填し、十分に洗浄して用いた。バッグ内のアルデヒド類については、DNPH アクティブガスチューブ (柴田科学株式会社) を使用し、液体クロマトグラフ (LC-10、㈱島津製作所) を用いた。

2. 2 バッグ洗浄試験

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乾燥・加湿両ガスの流量は特に指定がない場合、共に 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 本もしくは 2 本用い、バブラー温度を調整することで任意の湿度の洗浄ガスを発生させた。

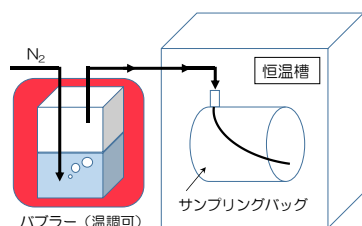


図 1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

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. 3 放散試験

2. 2 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、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 1μl 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>

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

カラム流量 : 1.0ml/min (He ガス ; 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)

<MS>

イオン源温度 : 200°C

測定モード : Scan/SIM 同時分析

質量範囲 : 33-500

SIM 条件 : m/z = 87, 94, 98

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 Phenol 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。

また、アルデヒド類については、ダイヤフラム型ポンプを用い、500mL/min.の流速でバッグ内のガス全量を DNPH アクティブガスチューブに吸着・誘導体化後、1mL/min の流速でアセトニトリルを本チューブ内に穏やかに通すことにより、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶出させ、液体クロマトグラフ装置にて測定を行った。

分析条件は以下のとおりである。

カラム：ジーエルサイエンス製 ODS-3 4 μ m (4.6mm, 250mm)

移動相：アセトニトリル/水 = 60 / 40

流量：1.0mL/min

試料注入量：20 μ (サンプルループ)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

検出器：吸光光度検出器 (波長:360nm)

2. 4 バッグ中のアルデヒド類

10L のテドラー®バックとスカイピア®バックについて、それぞれ 2. 2 によりバッグ洗浄、および、2. 3 により放散試験を行ったあと、バッグ内に含まれるアルデヒド量を液体クロマトグラフ装置により測定した。

3 結果と考察

3. 1 加湿洗浄における湿度の影響

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) と高い洗浄効果が期待され、45%RH および 90%RH の加湿ガスを用いた洗浄効果の比較試験において、90%RH の加湿ガスを用いることで洗浄効果を大幅に向上できることを昨年報告している⁵⁾。今回、加熱

加湿法による洗浄効果をより向上させることを目的とし、加湿ガスの湿度が洗浄に与える効果を詳細に検討した。その結果を図 3 に示す。

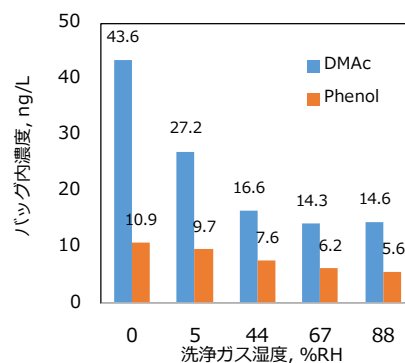


図 3 洗浄ガスの湿度とバッグ内に残存する VOC 濃度の関係

洗浄ガスの湿度が高くなるに従い、バッグ内に残存する VOC が少なくなることが確認され、改めて、加湿ガスによる洗浄効果が確認できた。その効果は DMAc で顕著であり、これは水に対する DMAc の溶解性に関連していると考えられる。一方、約 70%RH 以上では、洗浄効果が飽和しているように見え、更に、高湿度の洗浄ガスを用いると、バッグ内での結露発生の恐れがあることを踏まえると、加湿洗浄では 70%RH のガスを用いることが最適であると言える。

なお、洗浄前のバッグにおける DMAc と Phenol の濃度はそれぞれ約 250ng/L と約 70ng/L であった。

3. 2 ガス流量と洗浄時間の影響

これまでの検討において、洗浄ガスの流量は 0.5mL/min、洗浄時間は 120min としていたが、流量と時間が洗浄に与える影響は検討していたかった。一次速度論的に考えると、この条件下では、バッグ内のガスはほぼ 0%まで減少するはずであるが、実際にはそのようなことはなく、洗浄中においても、バッグ内に VOC が発生していることが示唆される。そこで、加熱洗浄において流量を

変化させ、ガス流量と洗浄時間の影響を調べることで、一般法の問題点を検討することにした。その結果を図4、5、6に示す。

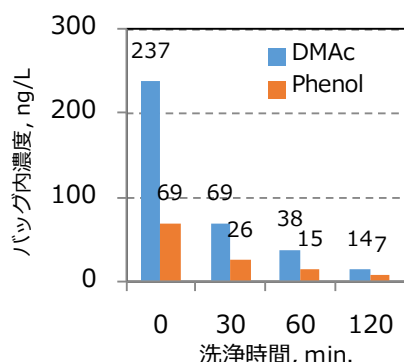


図4 ガス流量 0.5mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

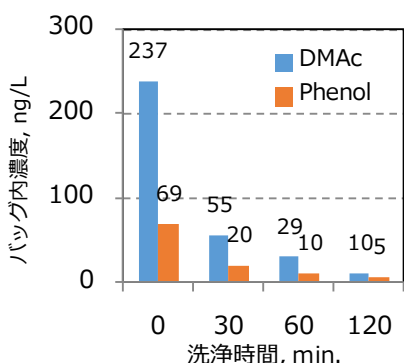


図5 ガス流量 1.0mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

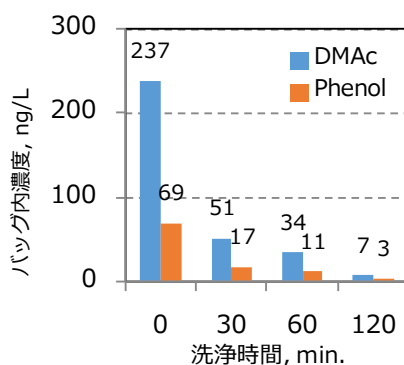


図6 ガス流量 2.0mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

日本自動車技術会規格 JASO M903（自動車部品一車室内部品一揮発性有機化合物放散測定方法）において、「サンプリングバッグを加熱することによって発生するブランク濃度は、放散試験に影響を及ぼさない程度の低さとする。」と記載され

ており、具体的には、VOC について捕集管あたり 20ng 以下とされる。バッグからの捕集量は 1L であるため、ブランクのバッグ内濃度を 20ng/L 以下にする必要がある。今回の結果から、一般的な洗浄条件（図4）では、十分な洗浄ができないことが確認できる。10L のテドラー®バッグにおいては、流量を増やし、120min 以上の洗浄が必要であると言える。本検討は加熱洗浄によるものであり、加湿洗浄を行うことで、より洗浄度が向上することが予想されるものの、よりキレイに、より早く洗浄するために、ましてや、大型バッグの洗浄が必要となってくる中で、ガス流量の見直しも必要になると考える。

また、洗浄中のバッグ内 VOC 濃度は一次速度論的に予測される値と大きく異なる結果となっていることから、洗浄において、バッグを構成するフィルムから連続的に VOC がバッグ内に放出していることを示している。

3. 3 大型バッグ洗浄の問題点

これまでは 10L のテドラー®バッグについて洗浄検討を行っているが、JASO M903 で制定されたように、バッグの大型化が進んでいる中、数 100L バッグの洗浄が必要になると予想される。本検討では、その足がかりとして、30L のテドラー®バッグについて洗浄検討を行った。なお、ガス流量、時間共に 10L の場合と同じとした。その結果を図7に示す。

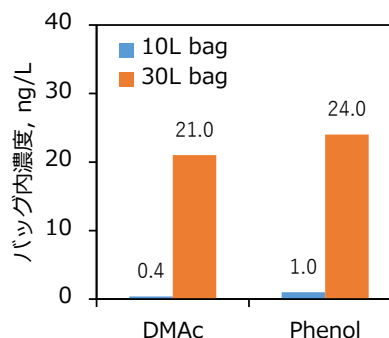


図7 各容量における洗浄後のバッグ内残存 VOC 濃度

30Lにおいて、残存するVOCはDMAcとPhenolを合わせて45.0ng/Lとなり、十分な洗浄を行うことができなかった。その原因としては、洗浄時のバッグの形状にあると考えている。本検討で用いている恒温槽の庫内スペースに対し、30Lバッグは大きいために、折り曲げるようにして静置し、洗浄試験に供した。そのために、洗浄ガスがバッグ内に十分に行き渡らなかった可能性が高い。洗浄にあたって、バッグを折り曲げることなく静置することが重要であり、洗浄に十分な大きさの恒温槽が必須であると言える。また、バッグが大型化したことにより、テドラー®フィルムから発生するVOCの絶対量が多くなったことも影響しているかもしれない。

なお、大型バッグを洗浄するにあたり、洗浄ガス流量を大きくする必要が出てくるが、現在市販されているバッグのスリーブ径は最大で8mmであり、大きい径のガステーブを用いることができず、ガス流量は2L/minまでに限られる。この部分の形状についても今後の検討課題であると考えられる。

3. 4 各バッグにおけるアルデヒド類含有状況とそれらに対する加湿洗浄の効果

JASO M903に規定される試験を行うにあたり、今後バッグの大型化が進む中で、作業環境的な側面に注目すると、(バッグ洗浄時および放散試験時ともに)バッグ内から排気されるVOCが作業者に与える影響を考えねばならない。そこで各バッグに含まれるアルデヒド類の調査およびそれらに対する加湿洗浄の効果を検討した。なお、バッグには10Lテドラー®バッグの他、比較的安価な10Lスカイピア®バッグを用いた。スカイピア®バッグは、EVOHを主原料とした多層構造(ラミネート)フィルム製のバッグである。25℃および80℃で2時間静置後に両バッグ内部に存在するアルデヒド量を図8示す。

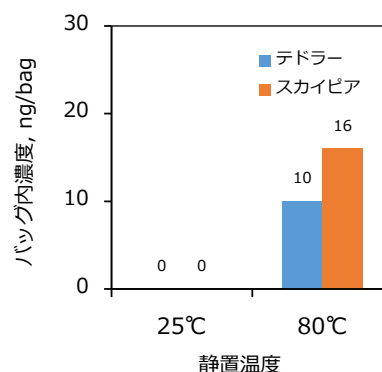


図8 一定温度静置後にテドラー®バッグおよびスカイピア®バッグ内部に含まれるホルムアルデヒド濃度

80℃に静置した場合、両バッグにおいてホルムアルデヒドが検出された。その濃度は1μg/m³程度あり、問題となるような高いものではないが、バッグの大型化や再利用を検討するにあたり、管理をする必要があると考える。本検討でこれらバッグについて加湿洗浄を施したところ、良好な洗浄効果を確認しており、現在も検討中である。ホルムアルデヒドは高い水溶性を有しており、加湿ガスが有効に作用していると考えられる。

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、その試験において、使用する新品のサンプリングバッグを洗浄する必要がある。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。

加湿洗浄法は加熱洗浄法と比較し、優れた洗浄効果を示すが、その際の加湿ガスの湿度は70%が最適であることを見出した。また、10Lテドラー®バッグにおいて、一般的な洗浄条件では十分な洗浄ができないことがあることを確認し、今後、大型バッグの洗浄が必要となる中で、ガス流量等、一般法における洗浄条件の見直しも必要になることが示唆された。加えて、洗浄時にバッグを折り曲げることなく静置する必要があること、また、テドラー®バッグ、スカイピア®バッグにおいて、

80℃静置時に内部にホルムアルデヒドが発生するものの、加湿洗浄により十分に除去できる可能性があることが示唆された。

自動車部品の VOC 放散測定におけるバッグが大型化する傾向にある中、「より簡便に、より短時間で、よりクリーンに」バッグを洗浄できる手法の開発を今後も引き続き行う予定である。

文献

1) 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>

2) 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/>

3) 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

4) 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

5) 土田裕也：滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，(2016) 1-6