
原著論文

鉄担持布によるホルムアルデヒド除去性能の評価

徳村雅弘 大森果菜 鈴木茉佑 牧野正和

静岡県立大学 大学院薬食生命科学総合学府 環境科学専攻

Removal of Formaldehyde by Iron-immobilized Fabric

Masahiro Tokumura Kana Omori Mayu Suzuki Masakazu Makino

Department of Environmental Science, Graduate School of Integrated Pharmaceutical and Nutritional Sciences,
University of Shizuoka

要旨

近年、室内空気の化学物質汚染が原因の健康影響が懸念されており、特にホルムアルデヒドのようなアルデヒド類は、低濃度でも健康リスクが高いと報告されている。しかし、既存の空気清浄法では、ホルムアルデヒドの物理化学的な性質から、除去が難しいという課題がある。本研究では、鉄イオンを綿布に担持し、空气中ホルムアルデヒドの除去性能を評価した。デシケーター内における空气中ホルムアルデヒドの除去実験の結果から、鉄担持布を設置し、可視光または紫外線を照射することで、設置しない場合と比較して、5時間後のホルムアルデヒドガス濃度が減少し、その平均ホルムアルデヒド除去速度は、 $2,400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ （紫外線照射した場合）と推算された。

(臨床環境 31 : 62-69, 2022)

《キーワード》 空気清浄、室内空気、健康リスク、鉄、触媒

Abstract

In recent years, there has been concern about adverse health effects caused by indoor air chemical pollution; in particular, aldehydes such as formaldehyde are reported to pose a high health risk even at low concentrations. However, due to the physicochemical properties of formaldehyde, it is difficult to remove with conventional air purification methods. In this study, we supported iron ions on fabric and evaluated the removal performance of formaldehyde in the air. Gaseous formaldehyde removal

受付：2022年8月30日 採用：2022年12月5日

責任著者：徳村雅弘

静岡県立大学 大学院薬食生命科学総合学府 環境科学専攻

〒422-8526 静岡県 静岡市駿河区谷田52-1

tokumura@u-shizuoka-ken.ac.jp

experiments in a desiccator showed that the concentration of formaldehyde gas after 5 hours was significantly reduced when iron-immobilized fabric was installed compared to when they were not installed, and the removal rate was $2,400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (with UV light irradiation).

(Jpn J Clin Ecol 31 : 62 – 69, 2022)

《Key words》 air purification method, indoor air, health risk, iron, catalyst

1. 緒言

寝ている間も含めて、人は一日中空気を吸っている。その量は一日 15 m^3 であり、その重さは 15 kg となる。水の日摂取量は 2 kg (2 L)であるため、人が一日に摂取するもののなかで、空気は最も多いという特徴を持つ¹⁾。そのため、空気は汚染の程度が低くても、空気を大量に摂取することでそこに含まれる汚染物質の摂取量は多くなり、結果として、その影響も強くなる。水は必要に応じてペットボトルなど、ある程度は自由に飲む水を選べるのに対して、空気はその場にあるものを吸わなければならないという特徴もあるため、空気の汚染は深刻な環境問題である。

近年、室内環境における建材や生活用品から発生するホルムアルデヒドや揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) による健康影響への懸念を契機に、室内空気質に対する関心が高まっている。一日のほとんどの時間を屋内で過ごす我々にとって、シックハウス症候群、化学物質過敏症、アレルギーの要因ともなるホルムアルデヒドや VOC の室内濃度の上昇は深刻な問題である^{2,3)}。しかし、令和3年3月における消費動向調査の結果では家庭用空気清浄機の普及率は 45.2% であり⁴⁾、いくつかの民間企業によるアンケート調査の結果からは、空気清浄機の購入には「価格」が重要視されていると報告されている⁵⁻⁷⁾。既往研究によると、一般住宅内の室内空气中に存在する化学物質のうち、濃度が高い物質が必ずしもリスクが高いわけではないことが報告されている⁸⁾。そのため、健康リスク低減に対してコストパフォーマンスに優れた空気清浄を目指すためには、健康リスクの高いものを優先的に除去すべきであるといえる。例えば、室内空气中に数多く存在する化学物質のうち、ホルムアルデ

ヒドやアクロレインなどのアルデヒド類は、比較的低濃度でも健康リスクは高い物質であることが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

既存のホルムアルデヒドの除去技術として、活性炭による物理吸着や触媒などによる酸化分解が報告されている¹¹⁻¹⁵⁾。しかし、ホルムアルデヒドは親水性であり、活性炭のような疎水性材料に対して物理吸着しにくく、吸着後もホルムアルデヒドの高い揮発性により脱着しやすいという問題がある。また、アルデヒド類は OH ラジカルとの反応性が低いため、酸化分解されにくいという問題もある¹⁶⁾。湿式の空気清浄法も研究されているが、室内での使用を考えると、使用に伴う湿度の上昇や、水の交換が必要であったり水をこぼすリスクがあったりなど、ハンドリングの点などにおいて課題がある¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、排水処理の分野では、水中にて鉄イオンとアルデヒド類が錯体を形成し、そこに適当な波長の光を照射することで錯体が光分解するという反応が知られている^{20,21)}。しかし、本反応の空気中への応用例については報告されていない。

本研究では、室内環境にて特に健康リスクが懸念されており、既存の空気清浄法にて除去が困難なホルムアルデヒドを除去対象とし、安価かつ簡便に調製が可能な触媒として、鉄を綿布に担持した鉄担持布 (Iron-immobilized Cloth: IiC) を調製し、ホルムアルデヒド除去性能を評価した。まず、既往研究で実証されている環境に近い水中にて、鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能を評価した。次に、鉄担持布の空気中ホルムアルデヒド除去性能を評価した。

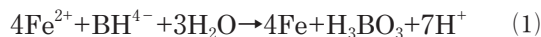
2. 実験方法

2.1. 使用器具・試薬

硫酸鉄(Ⅱ)七水和物はキシダ化学株式会社(大阪府、日本)より購入し、硫酸鉄(Ⅲ)*n*水和物は、37%ホルムアルデヒド水溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム、47%硫酸は富士フィルム和光純薬株式会社(大阪府、日本)のものを用いた。綿布(綿100%)は京越株式会社(京都府、日本)より購入した。純水には、日本ミリポア株式会社(東京都、日本)製の超純水製造装置(Milli-Q Advantage A10 System)を使用して製造されたもの(Milli-Q水)を用いた。

2.2. 鉄担持布の調製

鉄担持布の調製は、排水処理用の鉄担持布を調製している既往研究^{22,23)}を参考にして行った。まず、綿布(10×10 cm²)をMilli-Q水で洗浄した。Milli-Q水25mLに6.5g硫酸鉄(Ⅱ)七水和物を溶解し、硫酸鉄(Ⅱ)七水和物水溶液を調製した。硫酸鉄(Ⅱ)七水和物水溶液に47%硫酸を2滴加え、洗浄した綿布を30分間浸漬し、30分超音波処理した。次に、この布をステンレス製トレイに広げ、0.1 Mテトラヒドロほう酸ナトリウム水溶液を添加し、デシケーター内にてシリカゲル共存下で乾燥させた。この際、鉄イオンは還元され、固体状のゼロ価の鉄として布に固定化される(式1)²³⁾。



2.3. 水中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

37%ホルムアルデヒド水溶液をMilli-Q水で希釈することで1 mol L⁻¹ホルムアルデヒド水溶液を調整した。また、Milli-Q水に硫酸鉄(Ⅱ)七水和物および硫酸鉄(Ⅲ)*n*水和物を添加することで、二価の鉄イオン水溶液(1 mol-Fe L⁻¹)および三価の鉄イオン水溶液(1 mol-Fe L⁻¹)をそれぞれ調製した。ホルムアルデヒド水溶液と、二価および三価の鉄イオン水溶液を同量ずつ混合した2種類の混合水溶液(ホルムアルデヒド濃度: 0.5 mol L⁻¹、鉄イオン濃度: 0.5 mol-Fe L⁻¹)を

調製した。光源としては、蛍光灯(消費電力: 20 W、株式会社東芝、東京都、日本)およびブラックライトブルーランプ(消費電力20 W、極大照射波長355 nm、日本電気株式会社、東京都、日本)を用いた。光源はサンプルから0.8 cmの距離に設置し、照射した。ブラックライトブルーランプの極大照射波長については、マルチチャンネル分光器(USB4000、オーシャンフォトニクス株式会社、東京、日本)によって測定した。サンプルは、メンブレンフィルター(孔径: 0.22 μm、株式会社アドバンテック、東京都、日本)にてろ過後、5種類の水溶液の300-650 nmの吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計(UV-1800、株式会社島津製作所、京都府、日本)を用いて測定した。水溶液中のホルムアルデヒド濃度は、ホルムアルデヒド-テストワコー(富士フィルム和光純薬株式会社)を用いて測定した。

単位布面積当たりの水中ホルムアルデヒド除去速度 R_w (μg m⁻² h⁻¹)は次式により求めた。

$$R_w = \frac{(C_0 - C)V_L MW}{At} \times 10^6 \quad (2)$$

ここで C_0 は初期水中ホルムアルデヒド濃度(mol L⁻¹)、 C は実験終了後の水中ホルムアルデヒド濃度(mol L⁻¹)、 V_L は実験液量(L)、 MW はホルムアルデヒドの分子量(g mol⁻¹)、 A は布面積(m²)、 t は実験時間(h)である。

2.4. 空気中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

ホルムアルデヒドガスの発生源として、ホルムアルデヒド水溶液(37%)を用いた。ホルムアルデヒド水溶液をMilli-Q水で希釈し、希釈したホルムアルデヒド水溶液20 μLをビーカーに滴下した。6 Lガラスデシケーターに、各布サンプル(100 cm²)とホルムアルデヒド水溶液を滴下したビーカーを入れ、素早く密閉した。一定時間経過後、デシケーター内の空気中ホルムアルデヒド濃度を測定した。空気中ホルムアルデヒドの測定は、カウンタ付気体採取器セット(GV-110S、株式会社ガステック、神奈川県、日本)とホルムアルデヒド検知管(No.91L、株式会社ガステック)

を用いて行った。光源としては、ブラックライトブルーランプ（消費電力：4 W、極大照射波長：357 nm、スペクトロニクス社、NY、USA）または蛍光灯（消費電力：4 W、株式会社東芝）を用いた。光源はデシケーター内に鉄担持布と平行に設置した（距離：7 cm）。

単位布面積当たりの空气中ホルムアルデヒド除去速度 R_A ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) は次式により求めた。

$$R_A = \frac{(Y_0 - Y) V_A}{At} \times 10^3 \quad (3)$$

ここで Y_0 はホルムアルデヒド発生源のみを設置した実験の終了後におけるデシケーター内空气中ホルムアルデヒド濃度 (mg m^{-3})、 Y は実験終了後のデシケーター内空气中ホルムアルデヒド濃度 (mg m^{-3})、 V_A はデシケーターの容積 (m^3) である。

3. 結果と考察

3. 1. 水中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

水中にて鉄イオン（2価および3価）とホルムアルデヒドが錯体を形成するかを確認するため、吸収スペクトルの比較を行った。ホルムアルデヒ

ド水溶液、二価の鉄イオン水溶液、三価の鉄イオン水溶液、ホルムアルデヒドと二価および三価の鉄イオン水溶液の2種の混合水溶液の300-650 nmの吸収スペクトルの測定結果を図1に示す。ホルムアルデヒド水溶液の場合、測定波長範囲において吸収はほぼみられなかった。二価の鉄イオン水溶液の場合、二価の鉄イオン水溶液の吸収スペクトルと、ホルムアルデヒド水溶液を混合した混合水溶液にて、吸収スペクトルに変化はみられなかった。三価の鉄イオン水溶液の場合、三価の鉄イオン水溶液のみの場合と比較し、ホルムアルデヒド水溶液を混合した混合水溶液にて、吸光度が高くなる傾向がみられた。既往研究によれば、水中では三価の鉄イオンとアセトアルデヒドが錯体を形成することが報告されているが²¹⁾、本実験結果より、ホルムアルデヒドにおいても三価の鉄イオンと錯体を形成することが示唆された。また、三価の鉄イオンとホルムアルデヒドの錯体は、およそ650 nm以下の可視光領域を含む波長の光を吸収したため、錯体の光分解には可視光を用いることができる可能性が示唆された。

鉄担持布の水中におけるホルムアルデヒドの除去性能を評価するため、水中にて鉄担持布を用い

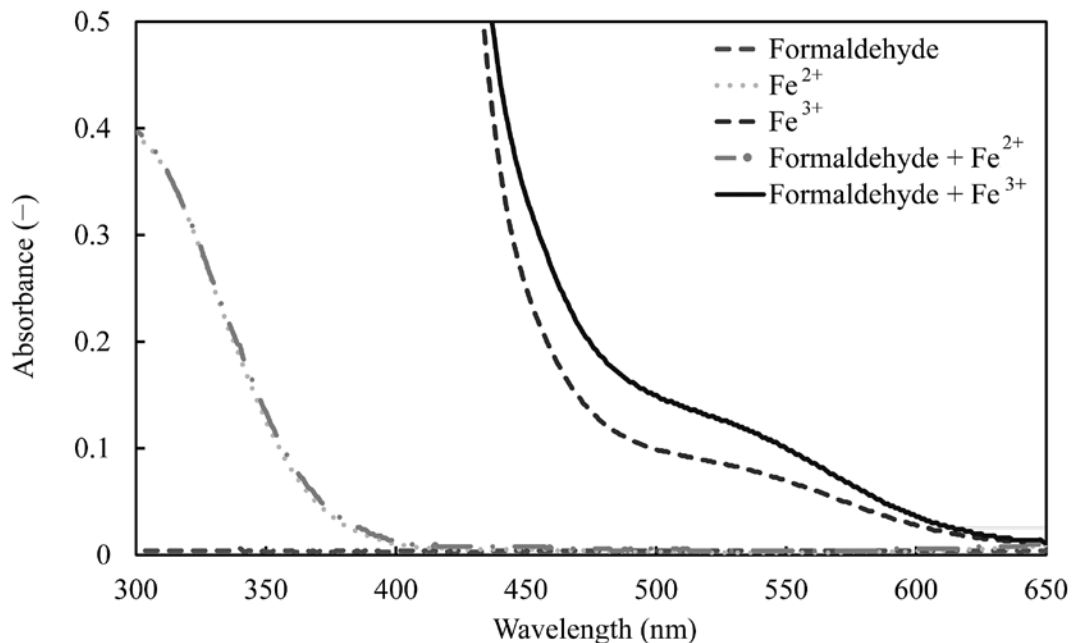


図1 吸収スペクトルの比較

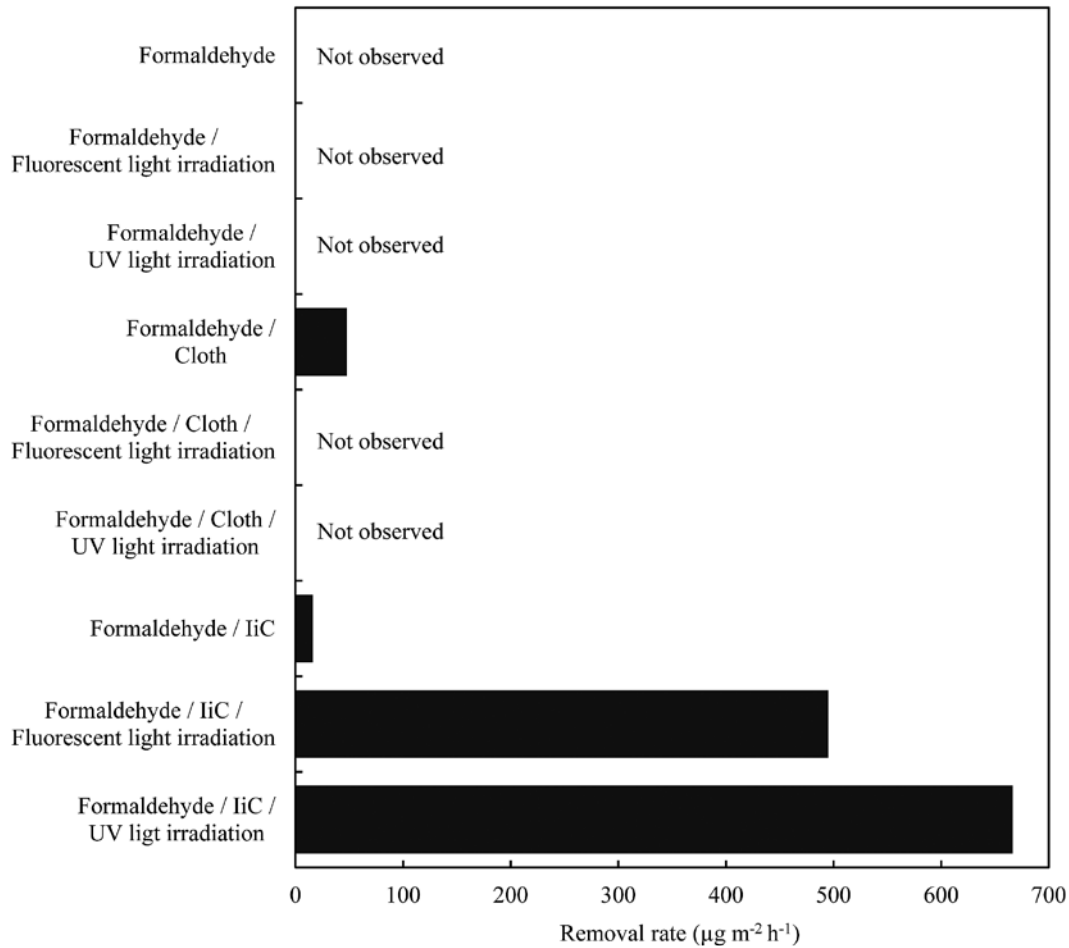


図2 水中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

たホルムアルデヒドの除去実験を行った。単位布面積当たりの水中ホルムアルデヒド除去速度のまとめを図2に示す。光照射のみ、鉄担持布のみ、綿布のみなどの場合、ホルムアルデヒドの除去はほとんど見られなかった。一方、鉄担持布に可視光（蛍光灯）（ $500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ）または紫外線（ブラックライトブルーランプ）（ $670 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ）を照射した場合、水中ホルムアルデヒド濃度が著しく減少した。以上の結果より、鉄担持布と光照射を組み合わせることで水中のホルムアルデヒドを除去できることが示唆された。可視光を照射した場合と比較し、紫外線を照射した場合の方が、水中ホルムアルデヒドの除去速度が高かった。図1に示されている通り、三価の鉄イオンとホルムアルデヒドの錯体は、測定波長範囲においては、短波長ほど光を吸収する傾向にあるため、より短

波長である紫外線の方が錯体の光分解が促進されたからだと考えられる。

3. 2. 空気中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

空気中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能を評価するため、デシケーター内にて、空気中ホルムアルデヒドの除去実験を行った。デシケーター内のホルムアルデヒドガス濃度の経時変化を図3に示す。ホルムアルデヒド発生源のみの場合、時間とともにデシケーター内ホルムアルデヒドガス濃度は上昇していった。ホルムアルデヒド発生源に加え紫外線を照射した場合（極大照射波長352 nm）、5時間におけるホルムアルデヒドガス濃度の上昇の程度は、ホルムアルデヒド発生源のみの場合と比較して21%ほど低下した。これ

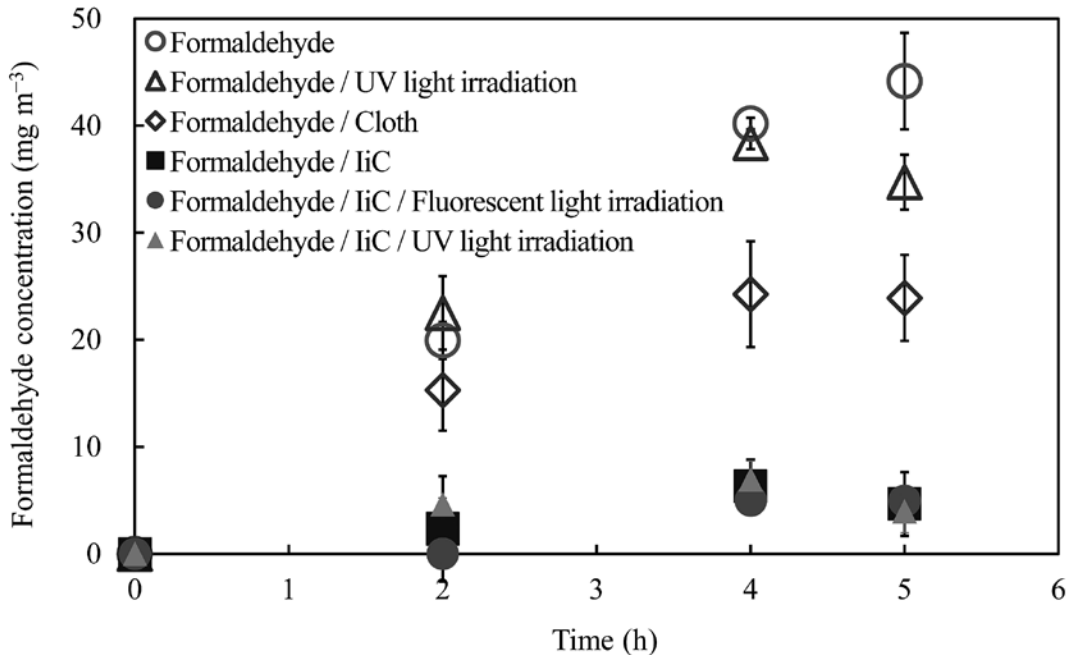


図3 空気中における鉄担持布のホルムアルデヒド除去性能の評価

表1 シミュレーションに用いた反応速度論的パラメータのまとめ

| パラメータ | 数値 |
|---------------------------------------|---------|
| 換気量 ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) | 0 |
| 部屋の体積 (m^3) | 85 |
| ホルムアルデヒド発生速度 ($\mu\text{g h}^{-1}$) | 950 |
| 初期ホルムアルデヒド濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$) | 20 |
| 吸着速度定数 (h^{-1}) | 1.5 |
| 吸着平衡定数 ($\text{m}^3 \text{m}^{-2}$) | 1.8 |
| 布面積 (m^2) | 100-500 |
| 分解反応速度定数 (h^{-1}) | 0.10 |

は、光源としてデシケーター内に設置したブラックライトブルーランプへの吸着や、紫外線照射による分解によるものと考えられる。ホルムアルデヒド発生源に加え綿布のみを設置した場合、設置しない場合と比較して、ホルムアルデヒドガス濃度は減少した。これは、綿布への吸着によるものだと考えられる。一方、ホルムアルデヒド発生源に加え鉄担持布を設置した場合、光照射の有無にかかわらず、他の条件と比べて大幅な濃度低減がみられた。綿布と比較して吸着量が増えた要因としては、鉄担持布の場合は綿布上の鉄とホルムアルデヒドが化学吸着した可能性が要因の

一つとして考えられる。鉄担持布上の鉄の化学種については、理想的には式(1)から、ゼロ価の鉄が優位となり得るが、実際は空気中の酸素や水によって腐食し、複数の酸化鉄種も混在していると考えられる。ゼロ価の鉄や複数の酸化鉄種の表面への吸着や、表面上で起こる複合的な反応により、ホルムアルデヒドが除去されると考えられる。具体的な酸化鉄種の特定や、詳細なメカニズムの解明には、より詳細な実験および検討が必要である。以上の結果より、空気中においても、鉄担持布はホルムアルデヒド除去に対して有効であること示唆された。

本研究で調製した鉄担持布の単位布面積当たりのホルムアルデヒド除去速度は、 $2,400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (紫外線照射した場合) と推算できる。一方、実験条件などが異なるため単純に比較することはできないが、既往研究で報告されている酸化チタン光触媒などの単位触媒表面積当たりのホルムアルデヒド除去性能と比較すると ($6.4\text{--}4,000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)²⁴⁻²⁷⁾、同等以上の性能を持つ可能性が示唆された。

4. 結論

本研究では、布に鉄を担持し、光照射によってホルムアルデヒドを分解することのできる鉄担持布を調製し、水中および空気中のホルムアルデヒドの除去実験を行った。本実験結果より、鉄担持布と光照射を組み合わせることにより、水中および空気中のホルムアルデヒドを除去することができることを明らかにした。本研究にて、空気中のホルムアルデヒド除去において鉄担持布が有望であることが示唆されたことから、今後、連続式のホルムアルデヒド除去性能評価試験などを行い、鉄担持布表面における反応メカニズムについてより詳細に検討し、さらなる高性能化などを進めていく必要がある。

利益相反

なし

引用文献

- 柳沢幸雄 予防原則に基づく化学物質過敏の取り扱い—環境学研究者からみた環境過敏症—. 室内環境 25: 187-189, 2022
- Kishi R, Ketema RM, et al. Indoor environmental pollutants and their association with sick house syndrome among adults and children in elementary school. *Build Environ* 136: 293-301, 2018
- 岸玲子, 吉野博, et al. 科学的エビデンスに基づく『新シックハウス症候群に関する相談と対策マニュアル (改訂新版)』を作成して. *日本衛生学雑誌* 73: 116-129, 2018
- <https://www.esri.cao.go.jp/jp/stat/shouhi/honbun202103.pdf> (2022.8.27)
- https://kakaku.com/research/report/050/index.html?lid=research_navi_bottom_050_05 (2022.8.27)
- https://kakaku.com/research/report/069/index.html?lid=research_navi_bottom_069_02 (2022.8.27)
- https://myel.myvoice.jp/products/detail.php?product_id=27504 (2022.8.27)
- Azuma K, Uchiyama I, et al. Assessment of inhalation exposure to indoor air pollutants: Screening for health risks of multiple pollutants in Japanese dwellings. *Environ Res* 145: 39-49, 2016
- Azuma K, Uchiyama I, et al. The Risk Screening for Indoor Air Pollution Chemicals in Japan. *Risk Anal* 27: 1623-1638, 2007
- Clarisse B, Laurent AM, et al. Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings. *Environ Res* 92: 245-253, 2003
- Yang S, Zhu Z, et al. Enhancement of formaldehyde removal by activated carbon fiber via in situ growth of carbon nanotubes. *Build Environ* 126: 27-33, 2017
- Yan Z, Xu Z, et al. Highly active mesoporous ferrihydrite supported Pt catalyst for formaldehyde removal at room temperature. *Environ Sci Technol* 49: 6637, 2015
- Quiroz J, Giraudon JM, et al. Total oxidation of formaldehyde over MnOx-CeO2 catalysts: the effect of acid treatment. *ACS Catal* 5: 2260, 2015
- Lu Y, Wang D, et al. The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde. *Build Environ* 45: 615-621, 2010
- Tang X, Chen J, et al. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnOx-CeO2 catalysts. *Chem Eng J* 118: 119, 2006
- Jürgens M, Jacob F, et al. Determination of direct photolysis rate constants and OH radical reactivity of representative odour compounds in brewery broth using a continuous flow-stirred photoreactor. *Atmos Environ* 41: 4571-4584, 2007
- Xie R, Liu G, et al. Wet scrubber coupled with heterogeneous UV/Fenton for enhanced VOCs oxidation over Fe/ZSM-5 catalyst. *Chemosphere* 227: 401-408, 2019
- 徳村雅弘, 達見一, et al. 車載ウインドウウォッシャー液を利用した車室内用簡易空気清浄法の実現可能性に関するモデル研究. *環境科学会誌* 30: 171-183, 2017
- 徳村雅弘, 和田友布子, et al. フォトフェントン反応を用いた気液接触型の新規空気清浄法の開発. *室内環境* 15: 27-38, 2012
- Muramatsu K, Tokumura M, et al. Mitigation of the

- inhibitory effects of co-existing substances on the Fenton process by UV light irradiation. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 55: 730-738, 2020
- 21) Tokumura M, Morito R, et al. Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration. *Appl Catal B* 106: 565-576, 2011
 - 22) Dorathi PJ, Kandasamy P Dechlorination of chlorophenols by zero valent iron impregnated silica. *J Environ Sci* 24: 765-773, 2012
 - 23) Groza N, Radulescu R, et al. Zero-valent iron used for radioactive waste water treatment. *Chem Bull POLITEHNICA Univ Timisoara* 54: 21-25, 2009
 - 24) 宮崎裕樹, 大淵英子, et al. 光触媒機能を付加した漆喰によるホルムアルデヒドの分解. 化学工学会 研究発表講演要旨集 2003f: 897-897, 2003
 - 25) Ao CH, Lee SC, et al. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Appl Catal B* 54: 41-50, 2004
 - 26) 村上知之, 朴俊錫, et al. 光触媒担持シートによるホルムアルデヒドの除去性能. 空気調和・衛生工学会大会 学術講演論文集 2001.3: 1201-1204, 2001
 - 27) Bourgeois P-A, Puzenat E, et al. Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air. *Appl Catal B* 128: 171-178, 2012