

# 論文 自動車用エアコンの臭気抑制\*

## —生物に起因する腐敗臭とその抑制—

### Prevention of Car Air Conditioner Odors

### —Rotten odor arising from microorganism and its prevention—

水野博好 内山一寿 竹中 修 金子秀昭  
Hiroyoshi MIZUNO Kazuhisa UCHIYAMA Osamu TAKENAKA Hideaki KANEKO

The car air conditioner evaporator is an aluminum heat exchanger that cools the air in an automobile. About 20 years ago, evaporators were treated only with chromate to prevent corrosion. Since the early 1980 s, there has been increasing demand for hydrophilic properties for compact, highly efficient evaporators with narrow fin spacing and greater air flow to prevent increasing air pressure from dropping. In addition, the need has grown for greater demand for more comfortable air with fewer smells. A variety of odors emanate from air conditioners. This report describes "rotten" odors, —mustiness, socks, etc.— caused by microorganism propagation, and methods to reduce odors by forming a hydrophilic treatment including a biocide. Culture and smell evaluation results suggest that the rotten odor caused by bacteria is stronger and more uncomfortable than that caused by fungi. We developed a way to prevent odor by surface treatment that provides the evaporator surface with hydrophilic properties and bacterial resistance.

**Key Words** : car air conditioner, odor, hydrophilic property

## 1. 諸 言

自動車用エアコンには、四季を通じて快適な車室環境を維持することが求められているが、近年、エアコンから発生する臭気問題が顕在化し、その低減が求められている。

カーエアコンから発生する臭気は、表面処理皮膜臭、経年使用に伴う微生物の繁殖による臭気、臭い発生物質の吸脱着に起因するものなど、様々である。

本報では、バクテリアなどの微生物の繁殖と腐敗臭の関係について検証し、カーエアコンエバポレータとして必要不可欠な耐食性、親水性を有し、かつ、腐敗臭抑制性を有する表面処理方法について検討した結果を報告する。具体的には、表面処理皮膜臭の少ない水溶性のカチオン性ポリアミド系樹脂と、素材との反応性を有するイオンからなる処理液に、相溶性がよく、かつ皮膜乾燥時に必要な耐熱性を有した防菌剤を添加し、浸漬処理により形成させた表面処理皮膜の特性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 微生物の繁殖と腐敗臭の関係

#### 2.1.1 微生物の単離・同定

まず、カーエアコンに繁殖している微生物の種類及びその量について検討した。具体的には、経年走行車に搭載されていたエアコンユニットの各部位から、滅菌ガーゼを用いて微生物を拭き取り、寒天培地、ツァベックドックス培地を用い、35°C、90%R.H.以上で培養後、単離・同定した。

#### 2.1.2 微生物の繁殖と腐敗臭

微生物の繁殖量と腐敗臭の関係について検討した。実験方法は、真空ブレージング法で製造後、表面処理したエバポレータコアを Table 1 に示す条件で培養後、生菌数測定と臭気官能評価を行った。

臭気官能評価は、5名の臭気パネルにて行い、平均値と上下限の値を示した。評価基準を Table 2 に示す。

なお、表面処理は、酸洗浄—水洗—化成皮膜処理—水洗—親水性皮膜処理—乾燥の工程で行った。各々の条件を下記に示す。

#### 1) 酸洗浄条件

3% HNO<sub>3</sub>、常温、60秒、浸漬。

#### 2) 化成皮膜処理条件

\*表面技術 49巻4号より転載

Table 1 Culture condition of microorganism

Culture solution	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NaCl CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O Extracted liquid from potato Glucose Vegetable gelatin powder	1.0 g / l 0.5 g / l 0.1 g / l 0.1 g / l 0.4 g / l 1.0 g / l 1.0 g / l
Microorganism planted	Bacteria : Bacillus subtilis, Pseudomonas sp, etc. (10 <sup>4</sup> ~10 <sup>5</sup> counts/cm <sup>2</sup> ) Yeast : Saccharomyces etc. (10 <sup>4</sup> ~10 <sup>5</sup> counts/cm <sup>2</sup> ) Fungi : Alternaria sp, Cladosporium sp, etc. (10 <sup>4</sup> ~10 <sup>5</sup> counts/cm <sup>2</sup> )	
Culture temperature	28~30°C	

Table 2 Rating standard of odor and comfort level

- Odor level
- 5:Strong odor
  - 4:Medium odor
  - 3:Slight odor
  - 2:Very slight odor
  - 1:Very slight odor but fades out instantly
  - 0:No odor

- Comfort level
- 0:Very comfortable
  - 1:Comfortable
  - 2:Somewhat uncomfortable
  - 3:Uncomfortable
  - 4:Very uncomfortable

クロム酸クロメート処理液(アルクロム 20;日本パーカライジング(株)製) 72 g/L, 50°C, 40 秒浸漬, 皮膜量 (Cr として) 約 100 mg/m<sup>2</sup>.

3) 親水性皮膜処理条件<sup>1),2),3)</sup>

ポリアミド系樹脂水溶液(パーレン 210;日本パーカライジング(株)製) 200 g/L, 35°C, 100 秒浸漬, 皮膜量 (乾燥後の皮膜厚さとして) 0.4 μm.

4) 乾燥条件

熱風循環式恒温炉で, 雰囲気温度 180°C で, 20 分乾燥した.

2.2 防菌剤含有表面処理皮膜の特性評価

防菌剤を添加して形成させた表面処理皮膜の特性を評価した.

2.2.1 供試品

真空ブレイジング法で製造したエバポレータコアを, 2・1・2 と同様の条件でクロメート皮膜まで形成し, 次

いで, 下記の条件で親水性皮膜処理を施したのち, 2・1・2 と同様の条件で乾燥した.

防菌剤含有ポリアミド系樹脂水溶液を 200 g/L の割合で, 脱イオン水にて希釈した. 水溶液の組成は, カチオン性ポリアミド系樹脂 20 g/L, H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>; Zr として 2 g/L, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; P として 1 g/L, 及び防菌剤に 2,2'-ジチオビス(ピリジン-1-オキシド)を選び, 2 g/L を標準とし, 試験の目的に応じてその添加量を変化させた. 浴温度は 35°C とし, 100 秒浸漬し, 皮膜量 (乾燥後の皮膜厚さとして) 0.4 μm を得た.

2.2.2 防菌性評価

まず, 実車搭載時の使用状態を想定して, 50 L の容器を用い, 5 L/分の脱イオン水を流しながら, 常温にて 72 時間浸漬し, 皮膜にダメージを与えた後, 微生物を 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>個/cm<sup>2</sup>殖菌し, 2・1・2 と同様の条件にて 10 日間培養した. その後, 生菌数測定と臭気官能評価, さらに臭気成分分析をガスクロマトグラフィにて, Table 3 に示す条件で行った.

2.2.3 親水性評価

親水性の指標として, 初期および流水浸漬後の水の接触角を測定した. 測定器は協和界面科学(株)製, FACE 接触角計 CA-X 型を用い, Fig. 1 に基づき表面の接触角 θ を測定した.

2.2.4 耐食性評価

JIS Z 2371 に基づき塩水噴霧試験を行った.

2.2.5 皮膜成分分析

防菌剤量は, 蛍光 X 線分析装置, 理学電機工業製, 3270 E 型を用い, 防菌剤中のイオウ量から換算した. 樹脂皮膜量は, 表面炭素測定器, LECO 社製, LECO RC-212 を用い, 炭素量から換算した.

Table 3 Odor analysis by gas chromatography

Items	Conditions
Condense method	Absorbent : Tenax-G C Temperature : 0°C
Separate Column	Column : P E G 20 M Size : 0.25mm × 30mm Initial temperature : 20°C Final temperature : 240~300°C Temp. increasing speed : 2°C/min.
Carrier gas	Gas : H e Flow speed : 40 cm/sec.

Table 4 Kinds of microorganisms in the evaporator

Microorganisms	Examples	Total
Fungi	• <i>Alternaria</i> sp, • <i>Aureobasidium</i> sp, • <i>Cladosporium</i> sp, • <i>Fusarium</i> sp, • <i>Penicillium</i> sp, • <i>Pullularia</i> sp,	64 kinds
Yeast	• <i>Saccharomyces</i> sp,	8 kinds
Bacteria	• <i>Bacillus</i> sp, • <i>Pseudomonas</i> sp, • <i>Streptococcus</i> sp, • Gram negative rod • Gram negative cocci	12 kinds

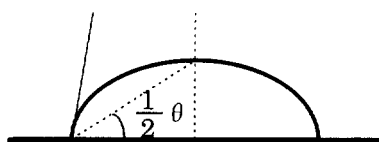


Fig. 1 Contact angle  $\theta$  of water droplet on coating

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 微生物の繁殖と腐敗臭の関係

エアコンユニット内の微生物繁殖分布状態の測定結果を Fig. 2 に示す。

各部位から、カビ、酵母、細菌等の微生物が検出されたが、中でもエバポレータ部に多かった。これは、エバポレータは蒸発器であり、エアコンの使用により表面に水が凝縮することと、更に、送風経路の上流側にあり、栄養源（土埃、綿埃など）が付着しやすいことから、他の構成部品に比べ、微生物が繁殖し易いためと考えられる。

このエバポレータに生息している微生物の種類について、更に詳細に調べた結果を Table 4 に示す。Table 4 に示すように、64 種のカビ類、8 種の酵母、

および 12 種の細菌が確認された。この中の多くは、大気中に存在する浮遊菌<sup>4),5)</sup>であり、特異な微生物は検出されなかった。

次に、これらの微生物を培養した時の腐敗臭の強度について検討した結果を、Fig. 3 に示す。カビ類は接種後 48 時間前後から「カビ臭」が感じられ始めるが、培養時間を延ばしてもさほど強くならなかった。一方、酵母類は 24 時間、細菌類では 8 時間前後から、「腐敗

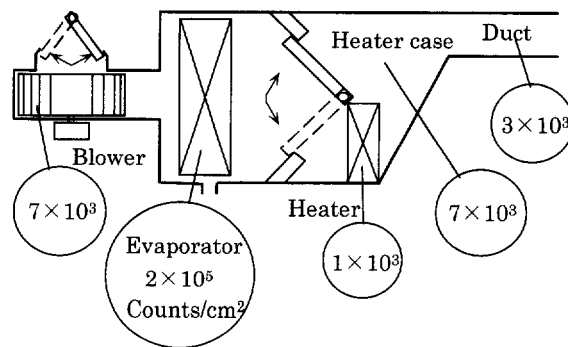


Fig. 2 Microorganism count map in a car air conditioner

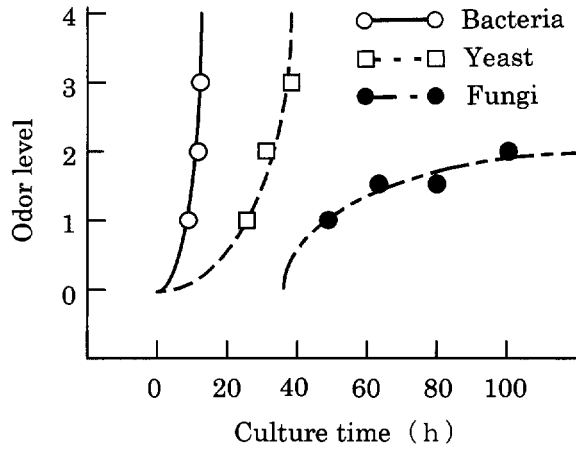


Fig. 3 Microorganism culture time and odor level

臭」が感じられ始め、その後短時間で急速に強くなった。以上のことから、カーエアコンにおける腐敗臭発生原因は、カビよりも細菌や酵母の繁殖の影響が強いと考えられる。

そこで、細菌・酵母について、培養後の生菌数と嫌悪感の関係を整理した。なお、腐敗臭の場合、強度が強くなるほど不快感も増すが、対策の目標レベルを示す上では、嫌悪感の方が実用的と判断し、ここでは嫌悪感で整理した。結果を Fig. 4 のに示すが、 $10^5$ 個/cm<sup>2</sup>を超えると不快と感じられ始めることがわかった。

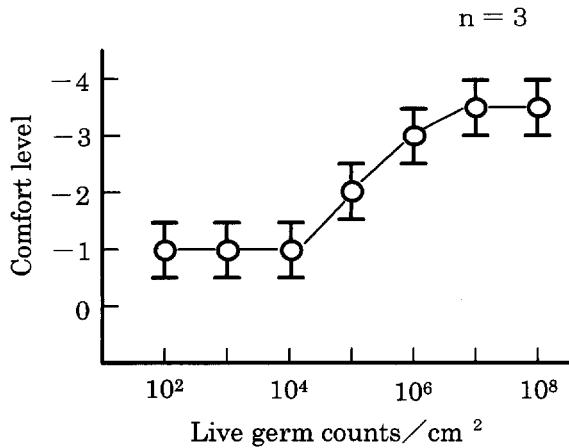


Fig. 4 Live germ counts and comfort level

### 3.2 防菌剤含有表面処理皮膜の特性

前項までの結果より、微生物の腐敗臭抑制には、細菌・酵母に効果のある防菌剤の使用が有効であると考えられた。そこで、少量で効果のある防菌剤の中から、親水性皮膜剤と相溶性がよく、かつ焼付乾燥時の熱(180°C)で分解しない防菌剤として、2,2'-ジチオビス(ピリジン-1-オキシド)を選定し、添加検討し

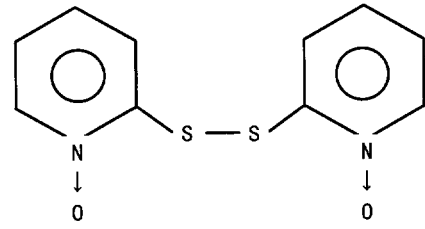


Fig. 5 Molecular structure of biocide (2,2'-dithiobis-(pyridine-1-oxide))

た。Fig. 5 に本防菌剤の構造式を示すが、N → O の部分の極性により弱酸性液に溶解すると考えられる。以下、この皮膜剤系における性能評価結果を述べる。

#### 3.2.1 防菌性

防菌性の目標は、Fig. 4 の結果から、生菌数  $10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下とした。Fig. 6 に防菌剤添加量と培養後の生菌数測定結果を示す。本処理組成では、ポリアミド樹脂に対し防菌剤を 10%以上添加することにより、培養後の生菌数を目標の  $10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下に抑制することができた。

また、培養後の臭気官能評価結果を Fig. 7 に、生成する腐敗臭と考えられる低級脂肪酸類について、ガス

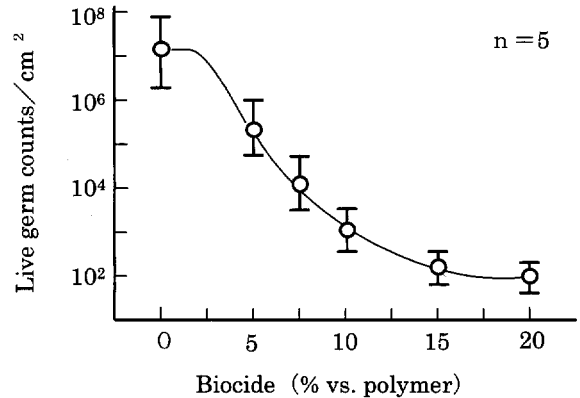


Fig. 6 Biocide contents and live germ counts

		n = 5	
		Biocide 0%	Biocide 10%
Odor level	5		
	4		
	3		
	2		
	1	○	○
	0		
Comfort level	-4		
	-3		
	-2		
	-1	○	○
	0		

Fig. 7 Effectiveness in prevention of rotten odor —odor evaluation—

Table 5 Effectiveness in prevention of rotten odor —odor analysis—

Components	Detectable concentration by nose (ppb)	Biocide contents	
		0%	10%
Acetic acid	4.2	6.0	2.1
i-butyric acid	1.5	0.3	trace
n-butyric acid	0.19	0.31	0.03
i-valeric acid	0.078	0.05	trace
n-valeric acid	(no data)	0.11	0.04
i-caproic acid	(no data)	0.07	0.07
n-caproic acid	(no data)	0.26	0.04

クロマトグラフィで分析した結果を Table 5 に示す。防菌剤無添加品では、「酸敗臭」など非常に不快な臭いが感じられ、酢酸、酪酸、吉草酸などの低級脂肪酸類が、0.1~10 ppb レベルで検出された。一方、防菌剤 10% 添加品では、ほとんど不快な臭いは感じられず、低級脂肪酸類の検出も閾値以下であった。なお、低級脂肪酸類の閾値は 0.1 ppb 以下の低濃度であり、微量でも異臭と感ずる。

3.2.2 親水性

防菌剤添加による、表面処理皮膜品質への影響について検討した。Fig. 8 に防菌剤添加量と親水性の指標である接触角の関係を示す。防菌剤無添加の表面処理皮膜の初期接触角は 20° 前後である。防菌剤を 15% 以上添加すると接触角が上昇し、20% 添加では凝縮水が飛散し易いレベルまで接触角が上昇した。この結果から、親水性を損なわず、且つ防菌性の十分得られる効果的な濃度は、ポリアミド樹脂に対し約 10% である。

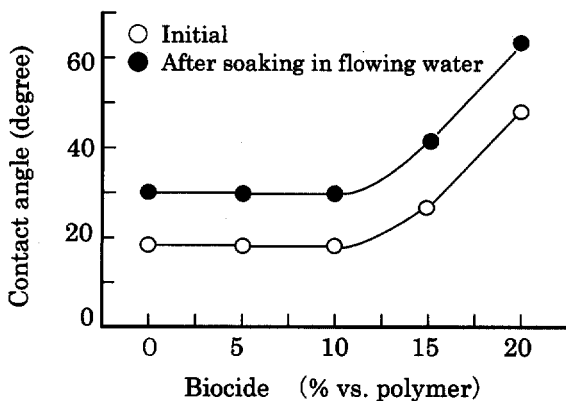


Fig. 8 Biocide and contact angle

3.2.3 耐食性評価

塩水噴霧試験 240 時間でアルミニウムの白錆発生は認められず、本防菌剤添加による耐食性の低下は認め

られなかった。

3.2.4 皮膜の耐久性

皮膜の耐久性を検討するために、流水浸漬前後の皮膜量を測定した結果を Fig. 9 に示す。初期状態では、親水性皮膜全体の付着量は約 200 mg/m<sup>2</sup>、防菌剤付着量は約 20 mg/m<sup>2</sup> であり、処理液成分比とほぼ同じであった。流水浸漬の経過時間に伴い、親水性皮膜の付着量は徐々に減少するが、72 時間以降ではほぼ安定した。減少するのは、親水性皮膜処理後、余剰分を水洗せずに乾燥しており、下地クロメート皮膜との未反応分が流去するためと考えられる。安定するのは、本親水性処理皮膜は反応析出型であり、反応析出層は難溶性であるためと考えられる。防菌剤付着量も同様の傾向を示している。本防菌剤は弱酸性の水に溶解するが、中性以上の水には溶解しない。従って、本親水性処理液 (pH 4.0) には溶解し、処理液中で素材のエッチングにより、界面の pH が上昇し、樹脂皮膜と同様に析出すると考えられる。

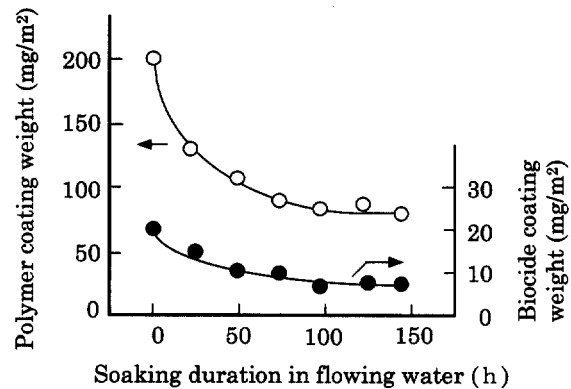


Fig. 9 Soaking duration in flowing water and coating weight

4. 結 言

自動車用エアコンから発生する臭気、特に腐敗臭抑制方法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 経年走行車で、腐敗臭がある車両のエアコンユニット内各部から、微生物が検出された。その数はエバポレータに最も多かった。
- (2) エバポレータに生息する微生物は、大気中に多く存在するものである。
- (3) 繁殖した時の臭いは、カビよりも酵母、細菌類の方が強く、かつ不快である。従って、酵母、細菌類の繁殖を抑制することが有効である。
- (4) 親水性樹脂溶液に相溶性がよく、かつ耐熱性を有する防菌剤を添加し、従来からの要求品質を損なわ

ず，更に腐敗臭抑制効果を有する防菌剤含有親水性処理を開発した。

＜参 考 文 献＞

- 1) 大原敏夫，他：特許第 2008502 号（1996）。
- 2) 金子秀昭：日本パーカライジング技報，N 0.1, p.

120(1988)。

- 3) 金子秀昭，竹中 修，水野博好：表面技術，48, 773(1997)。
- 4) 日本防黴学会編：防菌防黴剤事典（1986）。
- 5) 山縣，米虫，布施：応用微生物学の基礎（1981）。



＜著 者＞



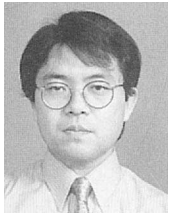
水野 博好（みずの ひろよし）

生産技術開発 2 部  
機能性表面処理の開発に従事。



竹中 修（たけなか おさむ）

生産技術開発 2 部  
化学処理，表面技術，電子・半導体加工の生産技術開発に従事。



内山 一寿（うちやま かずひさ）

材料技術部  
におい，意匠等，感性関連の要素技術開発（微量分析，官能評価，防菌評価等）に従事。



金子 秀昭（かねこ ひであき）

日本パーカライジング㈱  
金属表面処理技術の開発・企画に従事。  
技術士