

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 7日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246090

研究課題名（和文）室内ナノ粒子の新展開—二次生成ナノ有機エアロゾルの発生・挙動・制御

研究課題名（英文）New development of indoor ultrafine particle - Emission, behavior and control of secondary organic aerosol

研究代表者

藤井 修二（Fujii Shuji）

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：60126282

研究成果の概要（和文）：

シックハウス症候群の原因とされる室内化学物質汚染に注目される中、本研究では新たな汚染物質の候補として、室内に存在する揮発性有機化合物（VOC）を出発物質として生成するナノサイズの有機エアロゾル（ISOA：Indoor Secondary nano-sized Organic Aerosol）に着目した。その機構及び健康影響について文献調査、実験・フィールド測定と数値計算から総合的に検討し、室内空気環境における新しい汚染メカニズムの解明を行った。住宅においては、防虫剤で使用されている p-Dichlorobenzene 濃度は高い状況であることから、この物質のオゾン、UV 照射による二次粒子生成について検討し、オゾンと反応して粒子化する d-Limonene とは異なる粒子生成機構が存在することを解明した。

研究成果の概要（英文）：

Secondary organic aerosol (SOA) formation from volatile organic compounds (VOCs) is an important factor of the indoor pollutions. There are many reports about particle formation by the reaction of d-Limonene and O₃ under UV irradiation. While there are few study about SOA from p-Dichlorobenzene, which is used for a mothball in Japan.

In this study, the screening experiments were performed on particle formation from VOCs, especially d-Limonene and p-Dichlorobenzene, without initial O₃ source. And experiment at the real room was performed on exposure to VOCs emitted from housekeeping products under ordinary usage in the residential room air. Particle, NO_x and O₃ concentrations in the air were monitored. At the case of experiment with d-Limonene under UV irradiation, particle formation was started when O₃ was generated in the gasbag. In contrast, for experiments with p-Dichlorobenzene (without NO_x), particles (<50nm) generated immediately after starting UV irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	24,600,000	7,380,000	31,980,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
年度			
年度			
総計	36,300,000	10,890,000	47,190,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築学，建築環境・設備

キーワード：室内二次生成ナノエアロゾル，室内空気質，揮発性有機化合物，光化学反応

1. 研究開始当初の背景

室内におけるシックハウス症候群や化学物質過敏症の対策として、厚生労働省から13種の揮発性有機化合物（VOC）の室内濃度指針値が策定されたのを契機に、内装材料からの発生量の減少により、規制物質の室内濃度は改善されつつある。しかし、指針から外れているVOC（いわゆる“未規制VOC”）が代替物質として使用されることで、新築住宅のTVOC濃度は必ずしも減少していないのが現状である。

これらのVOCの中には、オゾンとの反応や光化学反応等により二次的に粒子に変換するものがある。海外では、木材や芳香剤から発生するテルペン類とオゾンの反応によって生成する二次生成有機エアロゾル（SOA：Secondary Organic Aerosol）の研究が盛んになされている。また、従来から大気化学の分野では芳香族化合物とNOx共存下で光酸化反応によるSOA生成の研究がなされているが、初期汚染物質濃度は数百ppbから数ppmオーダーと比較的高濃度である。それに対して室内環境では、数～数十ppbオーダーと比較的低濃度でかつ屋外の1/10～1/100と低い日射強度条件であり、同様の反応が起こるかについては不明である。

本研究では、未規制VOC使用により室内VOC濃度上昇が懸念される中で、新たな汚染物質としてVOCを出発物質として室内空間で二次的に生成されるナノサイズの有機エアロゾル（ISOA）に着目した。ISOAについては、その発生と挙動が完全に把握されておらず、発生量が微量で毒性評価自体を行うことが困難であるため研究対象とされることが少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、室内二次生成ナノ有機エアロゾル（ISOA）に着目し、チャンバー実験およびフィールド測定、数値解析モデルにより、その生成と挙動を把握することを目的に、ナノ粒子の健康影響も考慮したISOAの室内発生の可能性について検討するものである。

3. 研究の方法

本研究では、(1)ナノ粒子の生体影響に関する調査(2)バック実験及びフィールド測定によるISOA生成の検証、(3)ISOAの組成解析、(4)ISOA生成モデルの検討から、室内ISOAの一端を明らかにする。

(1) ナノ粒子の生体影響に関する調査

ナノ粒子の生体影響に関する最近の知見を整理するため、J-Dream II、Pubmedの2つのデータベースを用いて文献検索を実施した。

(2) バック実験及びフィールド測定によるISOA生成の検証

バックを用いて室内VOCのオゾン及びUV照射により粒子が生成する可能性について、スクリーニング試験を行った。対象VOCは、室内濃度指針値のある物質及び室内二次粒子生成の代表物質であるd-Limoneneについて、UV照射による粒子化の検討を行った。テフロン製100Lガスバッグに試料空気を導入し、NOxを添加計測開始600秒後～3600秒まで、UV-Bランプを用いてUVを照射環境（バッグ中央部約0.28mW/m²）とした。バッグ内の超微粒子濃度、NOx濃度及びオゾン濃度のモニタリングを行った。

更に、バッグ実験で確認したVOCの粒子化の傾向をふまえ、より室内住空間に近い条件での二次粒子生成の実態を把握するため、図1に示す模擬住宅室内での測定を行った。室内は各VOC発生源を設置し、前半3時間はUV照射せず、後半3時間はUV-BライトでUV照射環境（室内中央0.17W/m²）とした。この間にNOxを添加する場合NO100ppm、NO₂100ppmを各々5L/minで10分間、ファンで攪拌しながら添加した。各条件でVOC、アルデヒド類の捕集も行った。

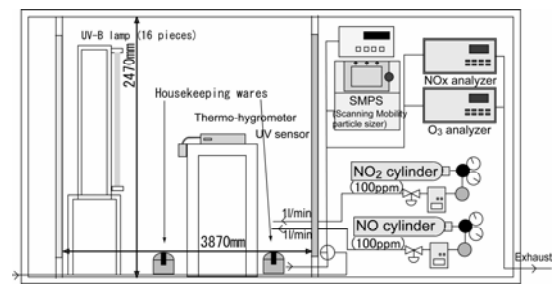


図1 フィールド実験の居室の概要

(3) ISOAの組成解析

d-limonene および p-Dichlorobenzene について、オゾン共存下ならびに254nmのUV照射下で加速試験的な粒子生成を行い、その組成調査を行った。図2に示す実験系を用い、Lamp C (185nmを3%含む主波長254nm, 4W:O₃発生) およびLamp D (主波長254nm, 8W:光分解) を組み合わせた各条件でSOAを発生させ、質量スペクトルをAMSにて分析した。

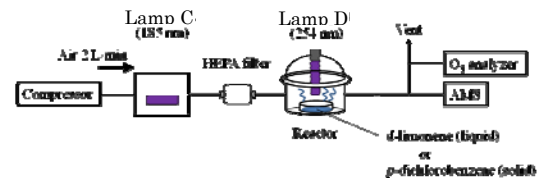


図2 UVにより粒子化した粒子の組成分析

(4) ISOA生成モデルの検討

起源物質から二次粒子生成過程の前駆物質にいたる初期段階の化学反応について、量子化学計算（分子軌道計算）適用によるモデ

ル化を試みた。HF や MP3 近似に基づく Geometry Optimization 計算を実施すると、対象物質の生成熱 (Heat of Formation) を予測できる。反応の各段階における中間生成物の生成熱を比較することにより、想定する反応経路のエネルギー状態の変化を検討することが可能となる。この方法により d-Limonene および p-Dichlorobenzene から前駆物質にいたる反応経路の予測を行った。

4. 研究成果

(1) ナノ粒子の生体影響に関する調査

Kang らは、粒子の溶解性が異なる水酸化ニッケルと硫酸ニッケル水和物、粒径や形状が同程度のカーボン、二酸化チタン、水酸化ニッケルについて、それぞれマウスの肺で酸化ストレスと炎症反応を評価した。その結果、水酸化ニッケルの肺沈着量は硫酸ニッケル水和物よりも大きく、強い炎症反応を示した。また、水酸化ニッケルは、カーボンや二酸化チタンよりも強い炎症反応を示した。従って、ニッケル水酸化物の肺に対する強い毒性は、ナノ粒子による一般的なストレス反応に起因するものではなく、肺組織での沈着性や溶解性が主な要因であると考えられた。同様に、Ho ら(2011)は、粒径が異なる酸化亜鉛をラットに曝露させ、曝露粒子の質量や表面積と肺の炎症反応との関係性を評価した。その結果、質量と表面積の両方で肺の炎症反応との間に有意な相関があった。従って、ラットの肺での炎症反応には、酸化亜鉛ナノ粒子の肺組織での溶解性が関与していることが示唆された。

Kawanaka らは、道路沿いの地域で採取した粒径の異なる粒子について、粒子の肺沈着量と変異原性を評価した。その結果、微小粒子が突然変異原の肺沈着の約 95% に寄与したが、超微小粒子も 26~29% の寄与率であった。採取した粒子状物質の質量濃度において、超微小粒子の占める割合は極めてわずかであったことから、超微粒子が肺の中への突然変異原のキャリアーとして重要な役割を果たしていることが示唆された。

Suresh らは、銀ナノ粒子の表面電荷、表面処理、凝集状態が、細胞毒性などが細胞毒性における主要な決定要因であることを示唆している。

大気から採取した二次生成ナノ粒子を吸入曝露したところ、ラットの肺やヒトの血球のプロテアソーム活性に対する影響が観察されている。

ラットやマウスにテルペン類とオゾンの反応生成物を短時間曝露させ、気道の炎症を評価したところ、ここ数年の研究では否定的な結果が報告されている。さらに長期間曝露での量-反応関係を明確にする必要がある。

工業用ナノ粒子の毒性研究をレビューし

た結果、主に肺への影響に基づいた量-反応関係が報告されている。銀ナノ粒子や多層カーボンナノチューブの 13 週間の吸入曝露試験では、 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ の無毒性量 (NOAEL) が報告されている。ニッケル水酸化物では、5 日間の吸入曝露試験で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ の最小毒性量 (LOAEL) (血管機能への影響) が報告されている。金ナノ粒子では、さらに一桁小さい NOAEL が報告されている。ナノ粒子の毒性影響は、粒径に依存する部分が大きいと考えられるが、その他の因子も重要であり、今後のさらなる研究が必要である。

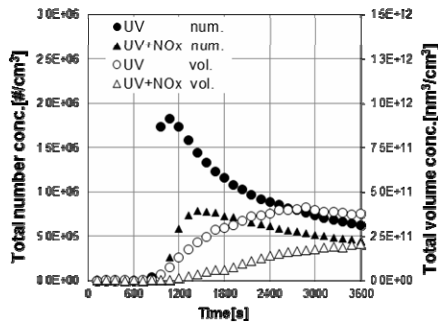
工業ナノ粒子の研究より、超微小粒子の生体影響は、主に心肺への影響が低濃度曝露で生じると考えられており、関連指標の研究で示唆されつつある。また、量-反応関係では、超微小粒子の毒性影響は、粒子組成よりも粒径に大きく依存する可能性があるが、生体内での沈着性、溶解性、表面活性が毒性作用の増強に影響すると考えられ、今後のさらなる研究が必要である。

(2) バック実験及びフィールド測定による ISOA 生成の検証

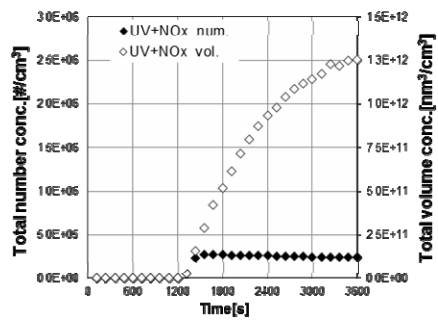
バック実験による粒子化のスクリーニングについては、UV+NO_x 条件では d-Limonene、p-Dichlorobenzene での粒子の生成を確認し、このうち p-Dichlorobenzene は UV 照射のみでも粒子が生成した。両者は各条件によって生成状況が異なることから、その生成機構も異なることが考えられる。

d-Limonene、p-Dichlorobenzene の結果詳細を図 3 に示す。バッグ内 p-Dichlorobenzene 初期濃度は $1250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度だった。p-Dichlorobenzene は UV 条件では UV 照射開始直後より粒子が生成し、その後個数濃度が減衰し一定値へ近づいた。UV+NO_x 条件では生成開始はわずかに遅れ、個数濃度も少なかった。体積濃度はある程度増加した後ほぼ一定となった。一方、d-Limonene は UV+NO_x 条件のみで $t=1200\text{s}$ 付近から粒子が 3×10^5 個/ cm^3 程度生成し、体積濃度は増加し続けた。図 4 より、UV 照射により NO₂ の生成に寄与しており、その後 O₃ が生成している。d-Limonene は O₃ 条件で粒子生成するため、この O₃ 生成を基点に粒子化が進んでいるものと考えられる。一方、p-Dichlorobenzene は UV 照射のみでも生成するが、UV が NO₂ の生成に寄与した後で VOC の光分解に関係していると考えられる。p-Dichlorobenzene の UV 照射による粒子化は、光分解で特に反応性の高いハロゲンのラジカルが生成されたためと考えられる。また p-Dichlorobenzene については、UV 照射初期では 50nm 以下にピーク粒径を持った粒子が生成した後、凝集し成長する傾向であった。更に湿度の高い方が生成粒子数が多くピーク粒径も大きくなること

も確認でき、湿度により多くのラジカルが発生したことより、粒子の生成・成長が促進されるためと考えられる。

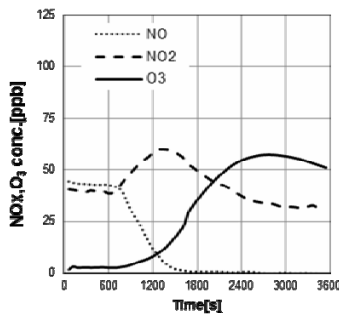


a) p-Dichlorobenzene RH-mid

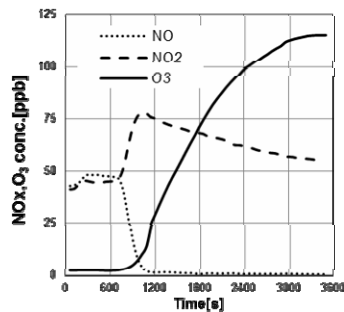


b) d-Limonene RH-mid

図3 微粒子の個数及び堆積濃度の変化



a) p-Dichlorobenzene UV+NOx RH-mid



b) d-Limonene UV+NOx RH-mid
図4 NOx 及び O₃ 濃度の経時変化

フィールド実測においては、芳香剤と防虫剤ではともに、UV 照射のみでも粒子が生成した。芳香剤からは両日約 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、防虫剤からは両日約 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度となる p-Dichlorobenzene が発生しており、UV 照射により粒子生成が起きたことが窺える。図 5 より防虫剤を使用した際、バッグ実験における p-Dichlorobenzene での粒子濃度の立ち上がり方などの傾向が似ていた。NOx を添加した場合の生成開始の遅れなど、室内でも同様の傾向となった。NO の減衰終了直後から粒子生成が始まっていることから、NO₂ が光分解を抑制していたことが考えられる。なお、室内の O₃ 濃度は終始 10ppb 未満であり、これは全ての測定日において共通であった。NOx の存在により O₃ 消費メカニズムは増えるため、O₃ と d-Limonene の反応による SOA 生成は減少する。よって d-Limonene を使用した際に SOA 生成に十分な O₃ が生成されなかったためと考えられる。また、化学物質の分析からアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の低分子の分解生成物、4-クロロ-2-ニトロフェノール等の OH 置換基、Cl 置換基、ベンゼン環を有する成分が生成していた。これらは UV 照射でハロゲンのラジカルが生成したことで生成し、粒子化に寄与しているものと考えられる。

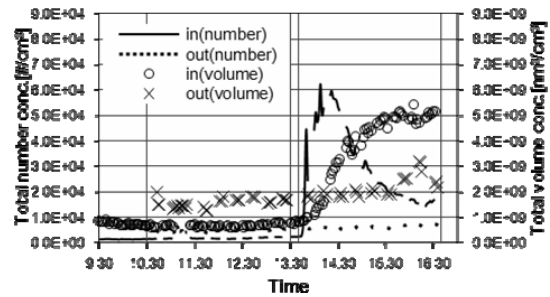


図5 防虫剤を発生させた UV 照射環境における微粒子濃度の経時変化

(3) ISOA の組成解析

d-Limonene が O₃ により粒子化した粒子及び p-Dichlorobenzene を UV 照射により粒子化した粒子の質量スペクトルの測定結果を図 6 にそれぞれ示す。

両 VOC から生成した粒子のスペクトルは異なり、p-Dichlorobenzene からの生成粒子については、Cl 成分のスペクトル (図 6 b) 上段) が検出された。これは、p-Dichlorobenzene の Cl 脱離による顕著な SOA 生成を示唆するものである。

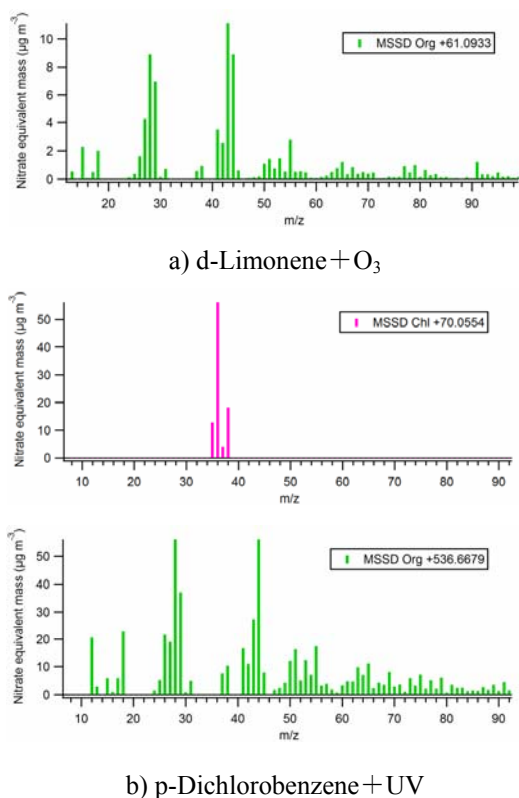


図6 d-Limonene と p-Dichlorobenzene からの生成粒子の AMS によるマススペクトル

(4) ISOA 生成モデルの検討

Limonene をはじめとするモノテルペノイドは特徴的な環状エーテル構造を有する。同様の構造を持つ α -pinene の反応経路を参考に d-Limonene の反応経路を想定し、PM3 近似により反応の各段階におけるエネルギー状態の変化を求めた。結果を図 7 a) に示す。図は起源物質である d-Limonene から二次生成の直接的な前駆物質と考えられるピン酸系物質に至る経路と、その間の中間生成物を含む各物質の生成熱の推移を示している。いずれの経路においても、生成される前駆物質のエネルギーは出発物質よりも低いが、反応経路においていくつかのエネルギー障壁を持つことがわかる。特にモノテルペノイドに特徴的な環状エーテル構造を分解する反応において最も大きな障壁がいずれの経路においても共通的に認められた。二次粒子生成を生じるためにはオゾンによる酸化反応等のトリガーがこの障壁以上のエネルギーを持つことが必要条件と考えられる。

p-Dichlorobenzene は結合の強いベンゼン環構造を有し、通常反応ではこれが分解することはない。ダイオキシンの光化学分解法の例から類推すると、UV 照射によりオゾンから生成したヒドロキシルラジカルが作用することでベンゼン環構造に酸化開裂を生じ、これがトリガーとなって前駆物質への一連の反応にいたると考えられる。この反応経路

と d-Limonene の場合と同様にオゾンが直接作用する場合を想定した反応経路について PM3 近似による計算でエネルギー状態の変化を求めた。図 7 b) に結果を示す。反応の初期段階におけるエネルギー障壁は、オゾンが直接作用する場合の法が明らかに大きく、ヒドロキシルラジカルが作用する経路の方がはるかに可能性が高いことがわかる。本シミュレーションの結果より、p-Dichlorobenzene から二次生成の前駆物質にいたる反応経路には、ヒドロキシルラジカルによるベンゼン環構造の酸化開裂が支配的となる可能性が示唆された。

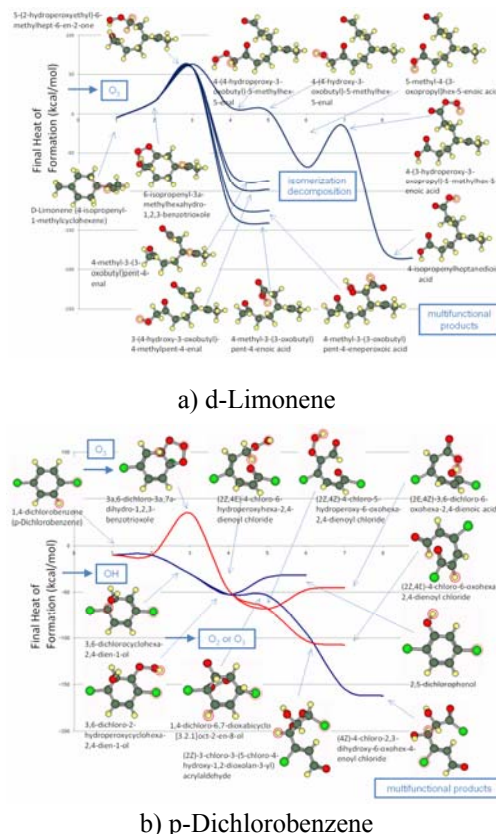


図7 反応の各段階におけるエネルギー状態

5. 主な発表論文等

- [雑誌論文] (計 4 件)
- 1) 関太泓, 藤井修二, 諏訪好英, 鍵直樹, 並木則和, 田村一: 室内空間における分子状汚染物質の帯電捕集特性に関する研究, エアロゾル研究, 日本エアロゾル学会, Vol. 25, No.3, pp. 262-268, 2010.9, 査読有
- 2) K. Azuma, N. Namiki, N. Nishimura, K. Sekiguchi, N. Kagi, H. Tamura, Y. Suwa and S. Fujii: Health Effects due to Indoor Secondary Organic Aerosols: literature reviews and recommendation for future research: Nanotoxicology, 2010.6, Edinburgh, Scotland, 査読有
- 3) 関太泓, 藤井修二, 諏訪好英, 鍵直樹, 並木則和, 田村一: 室内空間におけるイオン性

物質の電場条件の相違による表面吸着 新たな概念に基づいたイオン性物質の表面吸着捕集手法の提案, 日本建築学会環境系論文集, 日本建築学会, Vol.75, No. 648, pp. 197-203, 2010.2, 査読有

4) Naoki Kagi, Shuji Fujii, Hajime Tamura and Norikazu Namiki: Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation, *Building and Environment*, 44, 6, 1199-1205, 2009.6, 査読有

[学会発表] (計 30 件)

1) 並木則和, 鍵直樹, 西村直也, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 中川央絵, 塩原緑, 諏訪好英, 藤井修二: 家庭用品由来揮発性有機化合物からの二次粒子生成家庭用品由来揮発性有機化合物からの二次粒子生成 (その1) ガスバッグおよび模擬居室を用いた検証, 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 183-184, 2011.8.27-29, 大阪府立大学

2) 諏訪好英, 藤井修二, 並木則和, 鍵直樹, 西村直也, 関口和彦, 東賢一, 田村一: 二次粒子生成過程における超微粒子の粒径分布変化に関するモデリングと数値シミュレーション, 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 189-190, 2011.8.27-29, 大阪府立大学

3) 東賢一, 並木則和, 鍵直樹, 関口和彦, 諏訪好英, 藤井修二, 田村一, 西村直也: ナノ粒子による生体影響と健康リスク, 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 191-192, 2011.8.27-29, 大阪府立大学

4) Kenichi Azuma, Norikazu Namiki, Naoya Nishimura, Kazuhiko Sekiguchi, Naoki Kagi, Hajime Tamura, Yoshihide Suwa, Shuji Fujii: Health Risks and Toxic Effects of Indoor Secondary Organic Aerosols, *The 12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 249, 2011.6.5-12, , Austin Texas, USA.

5) Yoshihide Suwa, Shuji Fujii, Namiki Norikazu, Naoki Kagi, Kazuhiro Sekiguchi, Kenichi Azuma, Hajime Tamura: Modeling and Computer Simulation of Ultrafine Particles Generated From Laser Printers, *The 12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 1048, 2011.6.5-12, , Austin Texas, USA.

6) Norikazu Namiki, Naoki Kagi, Naoya Nishimura, Kazuhiko Sekiguchi, Kenichi Azuma, Hajime Tamura, Yoshihide Suwa, Shuji Fujii: Characterization of ultrafine particle generation from laser printers using different types of chambers, *Proceedings of International Conference of Contamination Control*, 394-398, 2010.10.6-8, Tokyo.

7) Taichiro Hara, Rie Takahashi, Norikazu Namiki, Kazuhiko Sekiguchi, Naoki Kagi, Kenichi Azuma, Yoshihide Suwa, Hajime

Tamura: Formation of secondary organic aerosol from VOCs in indoor environment, *Proceedings of International Conference of Contamination Control*, 471-477, 2010.10.6-8, Tokyo.

8) 東賢一, 並木則和, 西村直也, 関口和彦, 鍵直樹, 田村一, 諏訪好英, 藤井修二: ナノ粒子による生態への影響について, 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 211-212, 2010.8.3-5, 名古屋大学

9) 並木則和, 鍵直樹, 西村直也, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 藤井修二: 室内由来揮発性有機化合物からの二次粒子生成, 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 217-218, 2010.8.3-5, 名古屋大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.create.mei.titech.ac.jp/isoa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 修二 (Fujii Shuji)

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号: 60126282

(2) 研究分担者

並木 則和 (Namiki Norikazu)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号: 40262555

関口 和彦 (Sekiguchi Kazuhiko)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 50312921

鍵 直樹 (Kagi Naoki)

国立保健医療科学院・生活環境研究部・

上席主任研究官

研究者番号: 20345383

東 賢一 (Azuma Kenichi)

近畿大学・医学部・講師

研究者番号: 80469246

諏訪 好英 (Suwa Yoshihide)

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・客員教授

研究者番号: 10416836

(3) 連携研究者

田村 一 (Tamura Hajime)

テクノ菱和・技術開発研究所・主任研究員

研究者番号: 10505316