

機関番号：82602

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760458

研究課題名（和文） 室内空気中のSVOCの存在形態と微粒子表面への付着のシナリオ

研究課題名（英文） Scenario of SVOC configuration and adsorption on particle surface in indoor air

研究代表者

鍵 直樹（KAGI NAOKI）

研究者番号：20345383

研究成果の概要（和文）：フタル酸ジエチルヘキシルのような準揮発性有機化合物（SVOC）は、喘息だけでなく化学物質過敏症の原因になっている。室内空気中のSVOCは、蒸気圧が低いために単体の分子（ガス相）あるいは、浮遊粉じん上（粒子相）の双方に存在する。しかし、これらの分配係数の測定法が必ずしも確立されているとは言い難い。そこで本研究では、超音波アトマイザで関東ロームの試験浮遊粉じんを発生させて、拡散チューブを用いてガス相および粒子相のDEHPの分離測定を行うことを試みた。その結果の1つとして、特定の条件下においてガス状DEHPの試験浮遊粉じんへの吸着特性はラングミュア型を示すことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Semivolatile organic compounds (SVOCs) such as di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) have caused not only chemical sensitivity but also asthma. SVOCs in indoor air exist in the form of a single molecule (gaseous phase) and adsorbate on airborne dusts (particulate phase) because of their low vapor pressures. However, their partitioning method was not well-established. This study attempted to quantify the partitioning of DEHP in gaseous and particulate phases using a diffusion tube by generating airborne Kanto loam dusts with an ultrasonic atomizer. As a result, it was suggested that DEHP vapor could be adsorbed on the surface of airborne Kanto loam dusts in the manner of Langmuir-type adsorption isotherm under the specific conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|------|-----------|
| 2009年度 | 2,300,000 | 0 | 2,300,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 0 | 1,100,000 |
| 総計 | 3,400,000 | 0 | 3,400,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築環境・設備

キーワード：空気環境，SVOC，浮遊粒子状物質 室内空気質

1. 研究開始当初の背景

室内環境中の準揮発性有機化合物（SVOC）は、ごく普通に見られる汚染物質であるが、可塑性や難燃剤に使用されるSVOCは重大な健康被害を起こすとされている。その1つであるフタル酸ジエチルヘキシル（DEHP）やフタル酸ジブチルの室内濃度に関する我が国の指針値として、シックハウス症候群を防止する観点から設けられている。フタル酸類は、喘息の原因物質の役割も有するとされて

おり、子供の喘息やアレルギーの発症率と子供の寝室で捕集された粉じん中のフタル酸類の濃度との間に相関があることが報告されている。室内におけるフタル酸類の発生源には、ポリ塩化ビニル被覆された壁材・床材、家電製品の筐体等が挙げられている。また、チャンバー試験による発生源からのフタル酸類の濃度は、長期間一定の値を示し、顕著に減衰しないことが報告されている。図1に示すように分子量の大きいSVOCは、相対的

に蒸気圧が低いため、室内空気中の SVOC はガス分子の状態（ガス相）および浮遊粒子の表面に吸着した状態（粒子相）の両方で存在していると考えられる。さらに、他の存在形態として、堆積粉じん表面に吸着していると考えられる。しかし、ガス相および粒子相の SVOC 濃度を正確に測定するのは困難である。具体的には、フィルタで粒子相の SVOC を捕集する場合、ガス相の SVOC もフィルタ繊維層の吸着するため、両相の SVOC の分離捕集法を確立する必要がある。

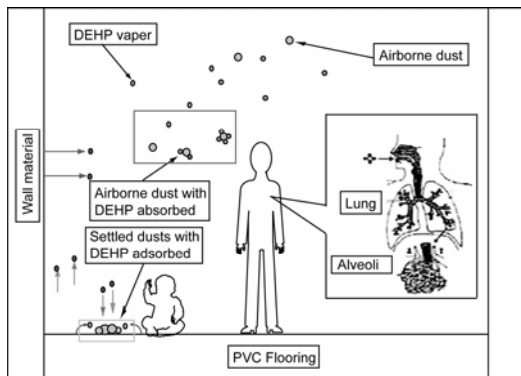


図1 室内環境における SVOC の挙動

2. 研究の目的

本研究では、拡散チューブ (DT) を用いて粒子相の DEHP の分離捕集を行うことで、空気中におけるガス相および粒子相の DEHP の分配係数を求めることを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 試験浮遊粉じん発生法の確立

本研究では、試験浮遊粉じんとして標準試験粉体である関東ローム（日本粉体工業技術協会：JIS 11 種）を用いた。関東ロームは、関東地方の表層土壌に分布するごくありふれた鉱物粉末である。一方、試験粉じんの発生方法は多くの方法があるが、その中でも発生粉じんを含む空気の流量制御が容易な超音波霧化法を本研究では採用した。超音波霧化器は、超音波発振器（本田電子；HM-303N）および PMMA 製円筒容器から構成され、一定濃度の関東ローム懸濁液を一定の水面まで入れて発振器を作動させることで霧化が可能となる。発生した固体粒子を含む液滴は、ミストセパレータで粗大液滴を分離した上で、 ^{241}Am の α 線照射域で液滴を中和する。さらに、加熱された上で拡散ドライヤを通すことで、乾燥した試験浮遊粉じんが得られる。

3.2 DT を用いた粒子相の SVOC の分離捕集方法の確立

従来から SVOC を含む粒子状物質の捕集装置として、インパクタやフィルタが代表的である。しかし、これらの捕集装置では、SVOC はガス相および粒子相の両相に存在する。よ

って、捕集媒体表面に粒子相の SVOC と共にガス相のそれも吸着するため、粒子相の SVOC のみを厳密の定量できない欠点がある。従来からこのようなガス相の共存物質を除去するためにデニューダが用いられている。デニューダは、アンモニアや NO_x 等の比較的反応性の高いガス状物質に対しては確立されているが、SVOC に対しては適切なデニューダが無いのが現状である。そこで本研究では、ガス相の SVOC を除いて粒子相の SVOC のみを捕集するために、ディフュージョンチューブ (DT) を用いた手法を開発した。DT は拡散係数の違いを利用して物質を分離する装置であり、水分を含む粒子の乾燥に使用する拡散ドライヤや微小粒子の分級に用いる拡散バッテリーも同様の原理を用いたものである。

その測定結果を図 2 に示す。粒径 10 nm 以上では透過率が 90% を超えており、大半の粒子が透過することがわかる。一方、ガス状 DEHP の実測値は、拡散係数 $D=8.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ の線とほぼ一致しており、DEHP の D の文献値 ($4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) より 2 倍ほど高くなった。また、 $Q=3 \text{ L/min}$ で計算線から外れる理由として、金網内筒の凹凸により局地的な気流の乱れが生じて吸着が促進されたと考えられる。

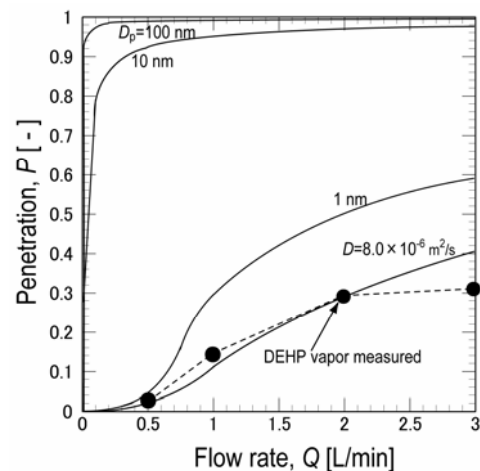


図2 各粒径における透過率の理論線とガス状 DEHP の透過率の測定値

4. 研究成果

4.1 実験装置の概要

図 3 に、ガス状 DEHP を試験浮遊粉じんに曝露させる実験装置の概要を示す。曝露チャンバーは、図 4 に示すように内径 $\phi 415 \text{ mm}$ 、高さ 450 mm のステンレス製の円筒容器であり、容積は 60 L である。内部には、底部から高さ 100 mm の所にあるパンチング板上に、DEHP 原液を入れたシャーレが設置されている。粒子発生部で発生させた試験浮遊粉じんを含む空気は、曝露チャンバーの側面下方の 4 か所から供給され、頂部から排気される。

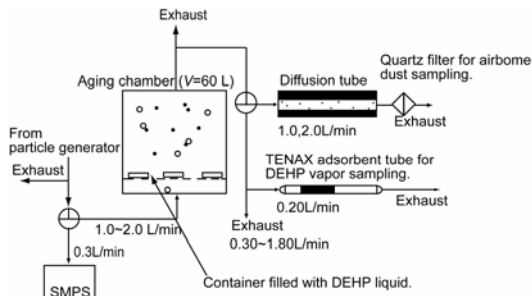


図3 試験浮遊粉じんへのガス状 DEHP の暴露実験装置

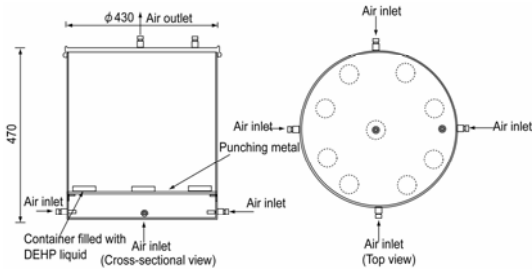


図4 曝露チャンバーの詳細図

4.2 発生粒子の特徴

一定濃度の試験浮遊粉じんを長時間安定して発生させることが、本研究では可能となった。懸濁液濃度 $C_s=0.01$ g/L の時の代表的な試験浮遊粉じんの粒径別個数濃度分布の例を図5に示す。ピーク径 90 nm 程度の粒子が発生していることがわかる。次に、関東ローム懸濁液濃度 C_s とフィルタ捕集により求めた浮遊粉じんの質量濃度 C_m の関係を図6に示す。懸濁液濃度を変化させることで発生粉じん質量濃度を変化させることができる。

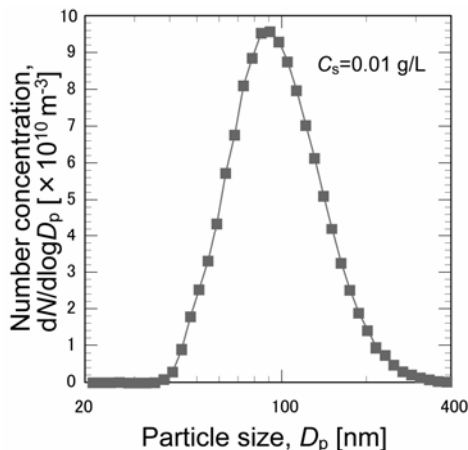


図5 試験浮遊粉じんの粒径別個数濃度分布の例

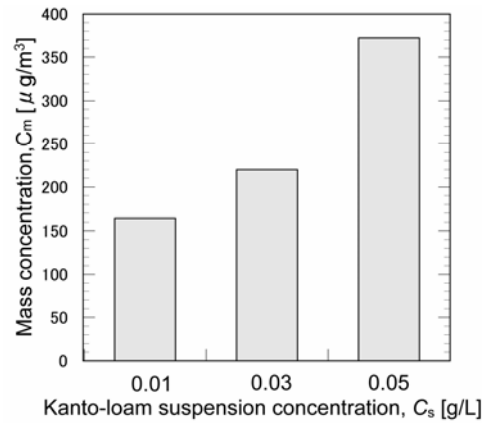


図6 懸濁液濃度と発生浮遊粉じん質量濃度の関係

4.2 試験浮遊粉じんへの吸着

図7に、チャンバーの換気回数 $R_A=2$ h⁻¹、ガス状濃度 $C_{DEHP}=1.21$ μg/m³ のときの試験浮遊粉じんの質量濃度 C_m を変化させた場合のガス相と粒子相の DEHP の分配係数を示す。 $C_m=109$ μg/m³ までは C_m が増加すると粒子相の DEHP の分配係数は増加するが、それ以上ではほぼ同じ割合になっている。

次に、同じデータを C_m に対する試験浮遊粉じんの単位質量および単位表面積あたりの DEHP 吸着量の形でプロットしたものを図8に示す。 C_m の増加と共に吸着量は減少しているものの、単純な反比例関係にはならなかった。これは、シャーレからのガス状 DEHP の発生量に限界があり、 C_m が大きくなると空気中のガス状 DEHP 濃度が時間とともに徐々に低下するためと考えられる。

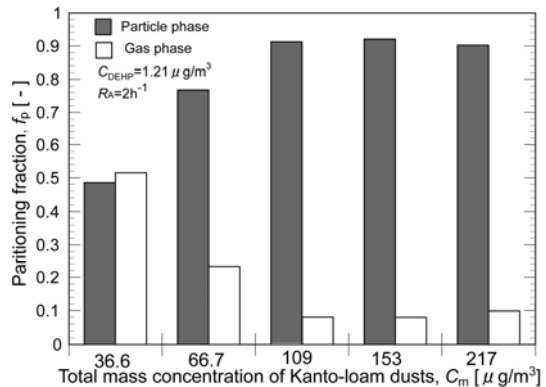


図7 試験浮遊粉じんの質量濃度によるガス相および粒子相の分配係数の変化

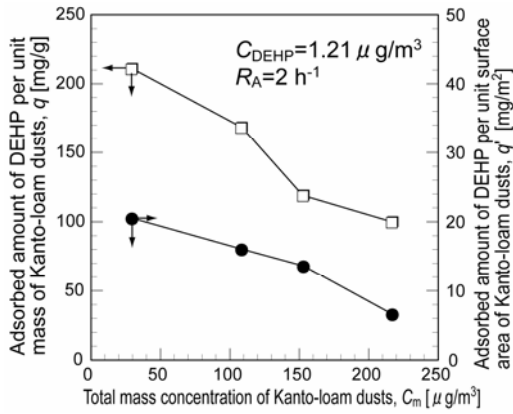


図8 試験浮遊粉じんの質量濃度による粉じん単位重量および単位表面積あたりの吸着量の変化

次に、 $R_A=2\text{ h}^{-1}$ 、 $C_m=40\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ において C_{DEHP} を変化させた時のDEHP吸着量 q の変化を図8に示す。 C_{DEHP} の増加と共に q が一定値に近づくような変化をしている。このような吸着特性を示す吸着等温線として、Langmuir型が有名である。

$$q = \frac{q_s b C}{1 + b C} \quad (1)$$

ここで、 q_s は飽和吸着量、 b は平衡定数である。(1)式を用いてフッティングを行った線を図中の実線で示している。この時の各パラメータの値は、 $q_s=253.9\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $b=0.896\text{ m}^3/\mu\text{g}$ となり、相関係数 $R=0.999$ と良好の相関が得られた。

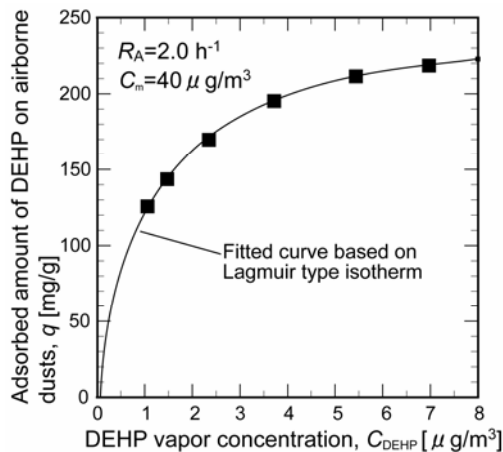


図8 ガス状DEHP濃度による試験浮遊粉じんへの吸着量の変化

結果として本研究では、試験用粉体11種の関東ロームを試験粉じんとし、試験粉じんとガス状DEHPの吸着挙動を把握することを試みた。 $R_A=2.0\text{ h}^{-1}$ の試験浮遊粉じんとガス状DEHPの曝露実験を基準に大気中のガス状DEHP濃度 C_{DEHP} 、試験浮遊粉じん C_m 、換気回数 R_A の条件ごとに試験浮遊粉じんとガス状DEHPの曝露実験を行った。

$R_A=2\text{ h}^{-1}$ での大気中のガス状DEHP濃度 C_{DEHP} ごとの試験浮遊粉じんへのDEHP吸着量は一定値に近づく。試験浮遊粉じん発生濃度が $C_m=109\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上になると、粒子相およびガス相のDEHPの分配係数はほぼ同じ割合になる。しかし、 $R_A=2.0\text{ h}^{-1}$ での試験浮遊粉じんへのガス状DEHPの吸着は平衡状態には達していないことがわかった。

同じガス状DEHP濃度において室内浮遊粉じんと試験浮遊粉じんのDEHP吸着量を比較すると、約4倍試験浮遊粉じんの方が高い。また、実際の室内浮遊粉じんへのDEHP吸着量に比べると試験浮遊粉じんは10倍も吸着量が多いことも分かった。これは、固体のケイ酸化合物からなる関東ローム粒子に比べて、一般の浮遊粒子には水溶性物質を多く含んでいるためと考えられる。一方、同様の組成を有する土壌由来の粒子には同程度吸着する可能性がある。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計5件)
 鍵直樹, 並木則和, 薄慧太: 室内環境中におけるガスと粒子のSVOC分離測定的基础研究, 第27回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp.129-131, 2009
 鍵直樹, 並木則和: 室内環境における浮遊微粒子とハウスダストのSVOC, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.183-184, 2009.8
 鍵直樹, 並木則和: 室内におけるSVOCのハウスダストへの吸着機構, 2010年度室内環境学会学術大会要旨集, pp.202-203, 2010.12
 Naoki Kagi, Norikazu Namiki: Gaseous and particulate SVOC characteristics in indoor air, Proceedings of International Conference of Contamination Control, pp. 341-345, 2010.10, Tokyo.
 N. Kagi and N. Namiki: SVOC adsorption characteristics of household dust in indoor environment, The 10th International Symposium on Building and Urban Environmental Engineering, pp. 32-35, 17-19 Sep. 2010, Seoul, Korea.

〔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 なし

6. 研究組織 (1)研究代表者 鍵直樹 (KAGI NAOKI) 研究者番号: 20345383