

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360242

研究課題名(和文) 室内空気中の浮遊微粒子を媒体とした新たな汚染メカニズムの解明と健康リスク評価

研究課題名(英文) New contamination mechanisms and health risk for airborne particle in indoor environment

研究代表者

鍵 直樹 (Kagi, Naoki)

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：20345383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室内空気における浮遊微粒子の役割に着目し、浮遊微粒子にSVOCが付着することに関して、現象の把握、健康への影響について検討することを目的とする。DEHPを模擬浮遊粒子に吸着させる実験を行い、それらの要因が吸着挙動に及ぼす影響を検討した。さらに、室内環境のための吸着予測モデルの提案を行った。

実験から、浮遊粒子へのDEHPの吸着は、一般室内空間で想定される浮遊粒子の滞留時間と比較して迅速に生じ、浮遊粒子の組成の違いは吸着挙動に大きな影響を及ぼさないことを示した。また、空間のDEHPガス濃度を把握することで本研究によるモデルを用いて正確に評価できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Semi volatile organic compounds (SVOCs) could cause asthma or allergies in indoor environment. SVOCs exist as adsorption onto airborne particles as well as gas phase. However, influence on this mechanism by particles residence time and surface characteristics such as pore size distribution and specific surface area hasn't considered in previous studies. The aims of this study are to examine SVOC adsorption onto airborne particles depending on particles surface characteristics and residence time. SVOC adsorption experiments were carried out for airborne test particles of carbon black and silica which have 4 types of different particle diameter respectively in different residence time $t = 7.5 \sim 120$ min with DEHP as SVOC. Adsorbed DEHP amount per particles surface area is almost the same in each test particle and each residence time.

研究分野：建築環境工学

キーワード：室内空気質 SVOC エアロゾル 吸着

1. 研究開始当初の背景

居住環境における浮遊粉じん濃度については、室内での喫煙の減少、大気汚染の改善などから、室内空気中では低い濃度に維持されており、近年においては室内汚染物質としては注目されなくなった。一方、シックハウス症候群に端を発した揮発性有機化合物(VOCs)、ダンプビルによる浮遊微生物やアレルギーによる室内環境の悪化などについては、現在も盛んに研究がされるようになってきた。

現状までの室内空気汚染に関する研究は、対象となる汚染物質をガス、粒子、微生物と単純に分類していた。そして、それぞれの課題について、この分類の領域の範囲内で研究を行っているのが現状であった。

しかしながら、近年ではこのような室内空気質の考え方に変化が生じている。

例えば、ガスと粒子の領域では、室内で使用している芳香剤から発生するリモネンガスと大気及び室内で発生したオゾンガスが共存することにより、他のガスの生成及び粒子状物質の二次生成について議論が行われるようになってきている。更には、これによる健康影響について危惧されている。

また、準揮発性有機化合物(SVOC)はその蒸気圧の低さから、空気中ではガスだけではなく、浮遊微粒子や床に堆積したハウスダストに吸着し存在していることから、ハウスダスト中に含まれるSVOC濃度と子どもの喘息の関係について知見が得られている。

更に、微生物と微粒子については、空気中で単独で浮遊しているのではなく、他の粒子に付着している可能性について示唆されている。大気分野においても、黄砂粒子と微生物が一体となって長時間浮遊・移動することにより、日本まで到達する可能性について検討が行われている。

以上のように、空気中においては、ガス、粒子、微生物が共存して浮遊しており、これらが相互に関係し合って環境を作っている。よって、これらの相互作用を室内環境においても考慮することが、今後の室内空気汚染を考える上では重要になってくるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、室内空気環境における新たな汚染メカニズムの解明として、室内空気中における浮遊微粒子の役割に着目し、浮遊微粒子にその他の汚染物質、SVOCや微生物などが付着し、浮遊微粒子を媒介にして室内環境中で浮遊し、移流することに関して、その可能性及び現象の把握、これによる健康への影響について検討することを目的とする。

室内環境では、微粒子を始め、VOCや微生物が浮遊している。浮遊粒子が空間中に存在し、関与することによりSVOC、微生物の挙動が変わる。SVOCについては、ガスだけではなく、建材などから発生するとあらゆる表

面に付着することから、空気中の微粒子表面へも付着が考えられる。SVOCが微粒子に付着することにより、容易に空気中を浮遊し、人体へ到達することが可能となる。また、微生物についても単独では浮遊しておらず、微粒子に付着・凝集し、浮遊するとともに、空気中で浮遊している間にも粒子に付着することで活性度が維持されることも考えられる。

既往の研究では、大気環境におけるSVOCのガス/粒子態分配を予測するモデルが数種提案されている。しかし、これらモデル中では浮遊粒子の比表面積や細孔分布といった表面特性、換気条件の違いによる滞留時間の影響に関して、未だ十分な検討がなされていない。

本研究では、実際に室内を模擬した空間中で、DEHPを模擬浮遊粒子に吸着させる実験を、浮遊粒子の表面特性および滞留時間を変化させて行い、それらの要因が吸着挙動に及ぼす影響を検討した。さらに、実験値を既報の浮遊粒子表面への吸着モデルのひとつであるJunge式と比較し、それを踏まえ、実現象に則した室内環境のための吸着予測モデルの提案を行った。

3. 研究の方法

浮遊粒子の表面特性および滞留時間の違いがDEHP吸着挙動に及ぼす影響を把握するための実験を、図-1に示す実験装置を用いて行った。装置は主に、模擬浮遊粒子発生部、DEHP曝露チャンバー、ガス/粒子態の分離・捕集部から構成される。チャンバーは恒温槽に内包されており、温度と換気回数を変更することができる。

これまでに本装置を用いて、空間の温度、浮遊粒子の濃度、浮遊粒子の種類を変え、その影響を検討してきた。本研究では、チャンバーの換気回数を変え、同組成で粒子径の異なる試験粒子からなる模擬浮遊粒子を発生させることで、浮遊粒子の表面特性および滞留時間の違いが浮遊粒子表面へのSVOC吸着挙動に及ぼす影響を検討した。

乾燥清浄空気を一定換気回数でチャンバーに導入した際の内部空気中のDEHPガス濃度を測定した。この結果からチャンバー内の空気中のDEHPガス濃度は $2.0 \sim 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり、設定した換気回数の範囲では大きな変化がないことがわかる。以上より本研究では、チャンバー内のDEHPガス濃度は実験条件によらず平均の $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で一定とした。

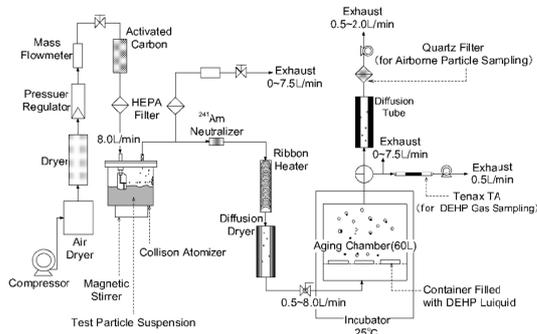


図-1 実験装置概要

対象とした模擬粉体として、表-1 に示す各種カーボングラック、シリカとした。実験に使用する試験粒子の表面特性を評価するにあたり、本研究では AUTOSORB-1(Quantachrome Instruments 製)を用いて各銘柄の比表面積および細孔分布を解析した。本装置では、試料表面に窒素ガスを吸脱着させ、その吸脱着量と圧力を測定して得た吸脱着等温線をもとに比表面積や細孔分布を解析する。本研究では相対圧= 0.025 ~ 0.96 までの範囲で吸着、脱着側ともに 45 点程度測定し、得られた吸脱着等温線から吸着側 0.05 ~ 0.35 の範囲で BET 多点法を用いて比表面積を、脱着側全プロットから BJH 法を用いて細孔分布をそれぞれ解析した。細孔分布の一例を図-2 に、比表面積について表-1 に示す。これら表面特性は同じ組成の粒子であっても銘柄ごとに大きく異なることがわかる。また、本研究では“球形粒子密度(Spherical density)” $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ を定義し、各銘柄の模擬浮遊粒子についてこの測定を行った。これはある浮遊粒子の質量を浮遊粒子の電気移動度径を持つ真球の体積で除すことで得られる密度であり、浮遊粒子表面の細孔や内部の空隙を考慮したものである。

表-1 選定した試験粒子の物性

粒子種	銘柄名	一次		n 値
		粒子径	比表面積 A_s	
		nm	m^2/g	
カーボ ンブ ラ ック	MA220	55	27.9	3
	MA100	24	117.8	3
	MA8	24	115.4	3
	#2600	13	355.2	3
シリカ	AEROSI	30	50.2	2
	AEROSI	12	179.8	3
	AEROSI	7	271.9	3
	AEROSI	7	335.5	3

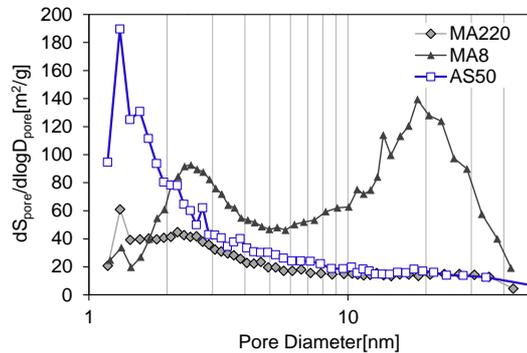


図-2 細孔分布の例
(MA220, MA8, AS50)

4. 研究成果

4.1 浮遊粒子滞留時間影響の検討

本実験装置は、曝露チャンパーへの導入空気量を変えることで、換気回数および滞留時間を変化させることができる。滞留時間 $t = 7.5, 15, 30, 60, 120 \text{ min}$ の条件でチャンパー内にて浮遊粒子を DEHP ガスに曝し、吸着実験を行った。試験粒子にはカーボングラック 4 銘柄を用い、表面特性の違いの影響についても検討した。

浮遊粒子のチャンパー滞留時間を変更した際の浮遊粒子単位表面積あたり DEHP 吸着量の変化を図-3 に示す。なお、浮遊粒子表面積は SMPS で測定した浮遊粒子の体積濃度に先述のものを乗じた値としている。MA220, MA100, MA8 の 3 銘柄には滞留時間 t と DEHP 吸着量との間に明確な傾向はみられず、ほぼ一定の吸着量が確認できた。一方、#2600 では滞留時間が長くなることで吸着量が増加する傾向が得られ、 $t = 120 \text{ min}$ の条件では $t = 7.5 \text{ min}$ の際の 2 倍近い吸着量が測定された。この挙動について、粒子が有する細孔が特に小さいために、高換気条件においてリボンヒーターでの粒子の乾燥が不十分であることや、チャンパー内湿度の影響を強く受けたことで、 $t = 7.5 \sim 30 \text{ min}$ において #2600 のみ平衡吸着量が異なる可能性が考えられる。なお、チャンパー内の湿度には導入空気量に応じて $\text{RH } 5(t=120) \sim 30(t=7.5)\%$ の違いがみられた。

以上より MA220, MA100, MA8 の模擬浮遊粒子について滞留時間の全条件における吸着平衡が示された。また #2600 は $t = 60, 120 \text{ min}$ では他の 3 銘柄と同様の吸着状態と考えられる。

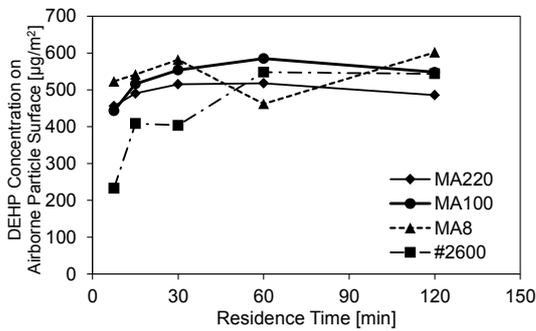


図-3 各模擬粉体の浮遊粒子滞留時間と DEHP 吸着量の関係

4.2 浮遊粒子表面特性影響の検討

表面特性の異なる試験粒子からなる模擬浮遊粒子を発生させ、同様の実験装置を用いて DEHP 吸着実験を行った。試験粒子は、先述のカーボンブラック、シリカ各 4 銘柄、計 8 試験体を実験対象とした。カーボンブラックは前述の結果を併用し、シリカは曝露チャンバーの滞留時間 t を 30 min とし DEHP に曝露させた。

以上の検討によって得られた各種各銘柄の浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係を図-4 に示す。浮遊粒子濃度は、先述の表面積濃度を使用した。またカーボンブラックについて、先の検討から #2600 では $t \leq 30$ min のデータを除外し、シリカを含むその他 7 銘柄はすべての測定値が吸着平衡に達しているものとした。

図-4 に示す通りカーボンブラック、シリカ、それぞれの各銘柄について、浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の間により相関が得られた。浮遊粒子表面の細孔の程度によらず一定の吸着量が確認でき、DEHP が浮遊粒子表面の細孔内にまで吸着しているものと考えられる。加えて、カーボンブラックとシリカに同程度の DEHP の吸着が確認され、浮遊粒子の組成は DEHP 吸着挙動に大きな影響を及ぼさない可能性が示唆された。

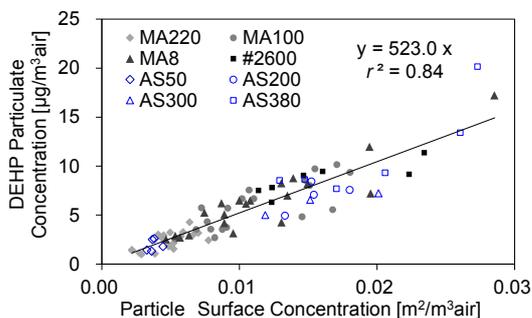


図-4 粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の比較

4.3 既報吸着モデルとの比較

既報吸着予測モデルである Junge 式を式(1)に、これまでの実験結果との比較を図-5 に実線を示す。

$$= \frac{c_j \theta_j}{c_j \theta_j + P_0} \quad (1)$$

c_j : Junge 定数 [0.172Pa·m]

θ_j : 浮遊粒子の表面積濃度 [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{air}$]

P_0 : 吸着質の飽和蒸気圧 [Pa]

DEHP; 3.04×10^{-5} Pa (20℃)

Junge 式では、浮遊粒子の表面積濃度と吸着質の飽和蒸気圧から、空間中の吸着質の粒子態割合 ϕ を推定する。Junge 式は浮遊粒子表面への SVOC 吸着の完全平衡が前提であるため、図-4 と同様に #2600 の $t \leq 30$ min のデータのみ除外して検討した。

図-5 から、Junge 式(実線)は表面積濃度上昇に伴う ϕ の増加傾向を捉えているものの、評価が過大となった。これについては、Junge 式が吸着質の低濃度条件での吸着を前提としている一方で、曝露チャンバー内の DEHP ガス濃度がその条件に比べ高いことが原因と考えられる。

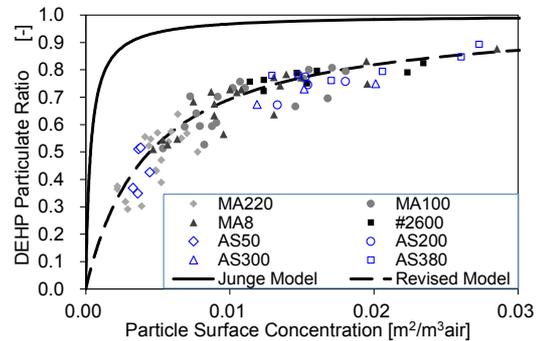


図-5 Junge 式および本研究によるモデルと実験値の比較

4.4 室内環境に適した SVOC 吸着予測モデルの提案

前項の比較結果を受け、本研究では Junge 式を吸着質高濃度の条件に適用できるように拡張し、式(2)を得た。この式による実験条件における ϕ の推定値を図-5 に破線で示す。推定値は実験値により一致を示した。

$$= \frac{b_L N_s R T A_s (TSP)}{(1 + b_L P) + b_L N_s R T A_s (TSP)} \quad (2)$$

b_L : Langmuir 定数 [Pa^{-1}]

R : 気体定数 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

N_s : 吸着媒単位面積当たりの吸着サイトモル数 [mole/m^2]

P : 吸着質の蒸気圧 [Pa]

T : 絶対温度 [K]

次に、室内環境条件における Junge 式と式(2)に示す本研究のモデル式の誤差を検討した。DEHP を対象とし実際の Junge 式および本研究のモデル式とガス濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] の関係を図-6 に示す。但し $\theta = 0.01 \text{m}^2/\text{m}^3$, $T = 298\text{K}$ としている。この結果から、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ においては

Junge 式でも十分な精度で ϕ の評価が可能であるが、それ以上では誤差が大きくなると考えられる。Wang らの実測ではが $0.05 \sim 1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったことから、現在の実空間で DEHP に対し Junge 式を適用した場合、の値次第では ϕ の過大評価が懸念される。

以上の検討から、粒子態濃度は浮遊粒子の微細孔まで考慮した表面積濃度に比例するとし、ガス濃度は理想気体の状態方程式に、その吸着挙動は Langmuir 吸着等温式に則るとすることで、DEHP の粒子態割合 ϕ を精度よく推定できる可能性が示唆された。さらに、浮遊粒子の滞留時間の違いは、室内環境を想定した場合には無視できる程度であり、また浮遊粒子の組成も大きく影響しないと考えられる。

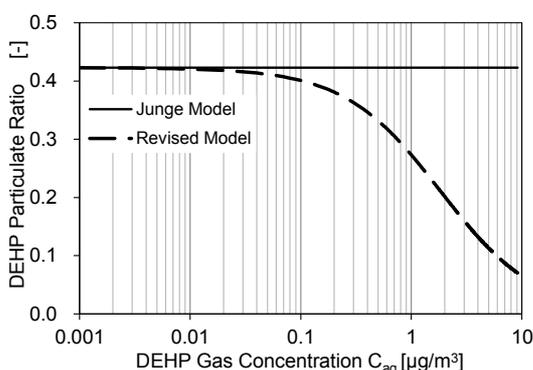


図-6 Junge 式および本研究によるモデルと DEHP ガス濃度 C_{ag} の関係

4.5 まとめ

本研究は、室内空気質向上の一助として、SVOC の吸着挙動に関するより詳細な知見を得ることを目的として行われた。以下に得られた知見を述べる。

1) 実験から、浮遊粒子への DEHP の吸着は、一般室内空間で想定される浮遊粒子の滞留時間と比較して迅速に生じると考えられる。したがって室内環境において浮遊粒子の滞留時間の変化は、DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさない。

2) DEHP は浮遊粒子表面のメソ孔内部にまで拡散・吸着している可能性を示した。

3) 浮遊粒子の組成の違いは DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさない可能性を示した。

4) 既報モデルである Junge 式は、実験値と傾向が近い一方、DEHP ガスが高濃度条件では誤差が大きくなり、実空間濃度における過大評価の危険性を示した。

5) 空間の DEHP ガス濃度を把握することで本研究によるモデルを用いて正確に粒子態割合 を評価できる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1) メリキザットアプラト、藤井修二、鍵直

樹：VOC デニューターによる室内空気中フタル酸エステル類のガス・粒子態の分離測定に関する検討、室内環境、査読有、第 16 巻、第 1 号、pp. 3-13, 2013

2) Shengwei Zhu, Wei Cai, Hiroshi Yoshino, U. Yanagi, Kenichi Hasegawa, Naoki Kagi, Mingqing Chen: Primary Pollutants in Schoolchildren's Homes in Wuhan, China, Building and Environment, 査読有, Vol.93, Part 1, pp. 41-53, 2015.11, DOI: 10.1016/j.buildenv.2015.02.028

〔学会発表〕(計 13 件)

1) メリキザットアプラト、藤井修二、鍵直樹：室内空気中 SVOC の測定に関する検討、平成 24 年度室内環境学会学術大会講演要旨集、pp.216-217, 2012.12, 早稲田、東京都

2) 近藤恒佑、鍵直樹、並木則和、藤井修二：室内空気中の浮遊粒子表面における SVOC の吸着挙動と環境要因、第 30 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.193-195, 2013, 早稲田、東京都

3) 近藤恒佑、鍵直樹、藤井修二、並木則和：環境変化が浮遊微粒子表面への SVOC の吸着挙動に及ぼす影響、第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会、pp. 87-88, 2013.8, 京都、京都府

4) 田中佑佳、鍵直樹、藤井修二、近藤恒佑、並木則和：SVOC のハウスダストへの吸着挙動に関する研究、第 31 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.190-192, 2014.4, 早稲田、東京都

5) 田中由佳、鍵直樹、藤井修二、近藤恒佑、並木則和：異なる組成の堆積ダストに対する SVOC の吸着特性、第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会、D02, 2014.8, つくば、茨城県

6) 田中佑佳、鍵直樹、並木則和、藤井修二：DEHP の模擬ダストへの吸着経路と吸着特性、日本建築学会学術講演梗概集、pp. 947-948, 2014.9.12-14, 神戸、兵庫県

7) 鍵直樹、吉野博、柳宇、長谷川兼一、後藤伴延、岩前篤、張晴原、大竹徹：中国における居住環境と自動の健康被害との関連性に関する調査研究 第 5 報 空気中揮発性有機化合物及びハウスダスト中準揮発性有機化合物の測定、日本建築学会学術講演梗概集、pp. 995-996, 2015, 平塚、神奈川県

8) 近藤恒佑、鍵直樹、並木則和、藤井修二：浮遊粒子の表面特性および滞留時間が粒子表面への SVOC 吸着挙動に及ぼす影響、平成 27 年度空気調和・衛生工学会大会、第 7 巻、pp. 5-8, 2015.9, 吹田、大阪府

9) 野村佳緒里、鍵直樹、並木則和、田中佑佳：実ハウスダストおよび模擬粉体への DEHP 吸着特性の実験的検討、平成 27

- 年室内環境学会学術大会講演要旨集, pp. 120-121, 2015.12, 宜野湾, 沖縄県
- 10) Melikizat Ablat, Shuji Fujii and Naoki Kagi: Studies of a Sampling Method Partitioning the gaseous and Particulate Phase of Phthalic Acid Ester in Indoor Air, pp. 51-56, 2012 International Conference on Environment, Chemistry and Biology, 2012.12.29-30, Hong Kong.
- 11) Kosuke Kondo, Naoki Kagi, Norikazu Namiki, Shuji Fujii: Influence of Various Parameter Changes on DEHP Adsorption Mechanism on Airborne Particles Surface in Indoor Air on the Experiments, The 11th International Symposium on Building and Urban Environmental Engineering BUEE2013, pp. 120-123, 2013.11, 2013, Taipei, Taiwan.
- 12) Naoki Kagi, Norikazu Namiki, Kosuke Kondo, Hisae Nakagawa, Shuji Fujii: DEHP adsorption mechanisms on airborne particle surface in indoor air by chamber study, Proc. of the 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, HP1067, 2014.7.7-12, Hong Kong.
- 13) Kaori Nomura, Naoki Kagi, Norikazu Namiki, Kosuke Kondo, Yuka Tanaka, and Shuji Fujii: Adsorption characteristics of semi-volatile organic compounds on settled dust, Healthy Buildings Europe 2015, 641, 2015.5, Eindhoven, The Netherlands.

〔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)

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・
准教授

研究者番号: 20345383

(2)研究分担者

並木 則和 (Namiki, Norikazu)

工学院大学・先端工学部・教授

研究者番号: 40262555

柳 宇 (Yanagi, U)

工学院大学・建築学部・教授

研究者番号: 50370945

東 賢一 (Azuma, Kenichi)

近畿大学・医学部・准教授

研究者番号: 80469346

諏訪 好英 (Suwa, Yoshihide)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号: 10416836