

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249080

研究課題名(和文) 様々な形態の水が関与する二次有機エアロゾル生成による室内汚染機構の解明と健康影響

研究課題名(英文) Indoor contamination mechanism on the generation of secondary organic aerosol involved by various water forms and the health effect

研究代表者

藤井 修二 (Fujii, Shuji)

金沢工業大学・地域防災環境科学研究所・客員教授

研究者番号：60126282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、空気中の水の存在形態に着目し、室内二次生成有機エアロゾルの生成や挙動に与える影響について、実験と室内汚染機構予測モデルにより以下を得た。

室内二次有機エアロゾルの生成実験では、水分量などの初期条件による相違と時間成長について確認した。促進酸化手法と超音波霧化技術を併用した実験システムにより、活性化ミストの生成可能性、活性化ミストによる疎水性VOCガスの反応、分解性を示した。挙動予測では、分子軌道計算と分子動力学計算により、空気中での水分子とのクラスター形成が生成速度に大きく関与する可能性が示した。健康影響評価では、暴露影響を文献調査した。紫外線調査では、屋内紫外放射環境を調査した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effect by the existence form of water in the air is examined for the generation and behavior of indoor secondary organic aerosol (ISOA) by the experiments and prediction models for the indoor contamination mechanism. The following results are obtained.

By the experiment for the generation of ISOA, the generation and time growth characteristics are obtained by the differences of initial conditions such as moisture concentration. The possibility to generate the activated mist and the reaction and the decomposition of the hydrophobic VOC gas by the activated mist are shown by the experiment of the accelerated oxidation method with ultrasonic atomization technique. For the prediction model, the responsibility of cluster formation with water molecules is shown by molecular orbital and dynamics calculations. The exposure effect is reviewed for the health assessment. Indoor ultraviolet intensity is investigated for the ultraviolet environment.

研究分野：建築環境工学

キーワード：建築環境・設備 空気環境 室内二次有機エアロゾル (ISOA) 空気汚染 水分影響 反応活性種 ミスト界面

1. 研究開始当初の背景

近年の我が国の住宅室内環境は、高断熱・高気密化される中、シックハウス対策に関連して化学物質の発生が少ない建材の使用や機械換気設備の設置などにより空気質を維持している。その一方で、さらなる清潔・健康志向により種々の家庭用品やイオン発生機が使用されるなど、居住者の意思により室内環境が変化することが特徴的と言える。このような室内環境において、オゾンと芳香剤から発生するテルペン類の反応による二次生成する有機エアロゾル (Indoor Secondary Organic Aerosol: ISOA) が注目されている (Nazaroff & Weschler (2004) *Atmospheric Environ.*, 38, p.2841)。さらに、申請者らのこれまでの研究 (例えば, Yamane, Fujii, Kagi, Namiki et. al *Proc. of 21st ISCC*, 5321 (2012)) により、オゾンの発生を発端とせず、微弱な紫外線強度条件においても、防虫剤など家庭用品由来の VOC から ISOA が生成することがガスバッグ試験や住宅における実測から明らかになってきている。また、生成した ISOA 中の全有機化合物に対する水溶性有機化合物 (WSOC) の割合を調べたところ、有機エアロゾルの 40% 程度が WSOC として含まれることがわかった (鍵他, 第 29 回 IAPQ 科学・技術討論会要旨集, p.207 (2012))。これは、従来の大気環境化学の研究から光化学反応によって生成したカルボン酸に代表される含酸素有機エアロゾル (OOA) として、二次生成しているためと説明されている。このような反応経路から ISOA 粒子中には有機過酸化物が豊富に存在する (Docherty et. al (2005) *Environ. Sci. Technol.*, 39, p.4049) と考えられ、これら有機過酸化物は人体に取り込まれることで、細胞内では酸化ストレスを与える活性酸素 (過酸化水素や有機過氧化物, 水酸化ラジカル, スーパーオキシドアニオンなど) として振る舞う (Ayres et. al (2008) *Inhalation Toxicology*, 20, p.75) とされるが、室内環境での OOA に関する挙動については不明な点が多い。また、水溶性である OOA は吸湿性を有するため、水分との相互作用が室内の OOA の生成・挙動に与える影響は大きいと予想される。

一方、室内の湿気環境に目を向けると、室内では夏期には高温多湿のため除湿を行い、冬期には乾燥防止のため加湿を行う。空気中における水の形態としては、次頁の図 1 に示すように水が揮発した蒸気と粒子状のミストが考えられる。室内における水分の供給源としては外気以外に、室内起源では加湿器による加湿や調理、洗濯物や風呂場、水を含む家庭用品の使用等多岐にわたっている。特に加湿器には気化式以外に超音波式のようにミストを発生させるものもあり、調理においては IH ヒータの普及により従来のガスレンジよりもミストの発生が多いという報告もある (諏訪, 鍵, 並木 (2009) エアロゾル研

究, 24, p.262) など、空気中における水の存在形態が異なっている。粒子生成には湿度の影響が大きいと考えられ、室内環境における粒子生成の挙動を見るためには、蒸気相の水蒸気だけではなく液相であるミストの挙動を含めて考える必要がある。また、超音波式の加湿器を用いる場合には水中に過酸化水素が発生するため (原田他 (2008) 第 17 回ソノケミストリー討論会講演論文集, p.58), 活性ミストとして放出されることも考えられる。この活性ミストが空気中の VOC との二次粒子生成に寄与している可能性もある。

2. 研究の目的

近年の住宅室内空気汚染においては、家庭用品由来の VOC (揮発性有機化合物) の発生とともに化学反応による二次生成有機エアロゾルが注目されている。一方、生成に関与する室内の湿気については、使用する加湿器の種類や調理により空気中で蒸気やミストなど水の存在形態が異なっていることが考えられる。室内で生成する二次有機エアロゾルについては、水溶性の物質であることが申請者らの既往の研究により判明している。そこで本研究では、空気中の水の存在形態に着目し、室内二次生成有機エアロゾルの生成や挙動に与える影響について、基礎的な実験を元に、実スケールにおける実測を行うことにより解明することで、空間中での室内汚染機構予測モデルの構築を行うとともに、人への健康影響についても評価することを目的とする。

3. 研究の方法

初年度は、主に 3 つの研究担当 (() .基礎特性評価・処理除去技術, () .各種機器評価・実測, () .挙動予測・健康影響評価) の立ち上げを行い、イオンやミストの基本特性の評価および予備試験や各種化学物質の分析定量法の確立、ISOA 挙動モデルの計算スキームや健康影響評価における高度化のための再検証を行った。2 年度は、初年度得られた分析手法や ISOA の基礎物性データをもとに、VOC とミストの具体的な反応特性評価 (VOC 処理) や具体的な化学成分に対する挙動予測や健康影響などの各担当の本実験を遂行し、試験居室測定も行った。最終年度は、試験居室測定と各担当の実験成果を関連付けつつ、ISOA 挙動に対する分子軌道計算と分子動力学計算を用い、ISOA の生成過程を検討した。また、粒子生成に関連深い室内紫外線環境調査について () 担当を追加し、実測調査した。

4. 研究成果

近年、室内空気汚染において二次生成有機エアロゾルが注目され、水溶性の物質であることが申請者らにより判明している。本研究では、空気中の水の存在形態に着目し、室内二次生成有機エアロゾルの生成や挙動に与える影響について、実験により検討するとともに、室内汚染機構予測モデルの検討などを行った結果、以下の結論を得た。

(1) ISOA の粒子生成担当

パラジクロロベンゼン/NO_x系においてNO₂が共存により短時間で粒子の酸化が進行し、吸湿性も高くなることが示された。リモネン・ピネン/O₃系では、反応速度定数を算出し、リモネンがピネンよりオゾンと反応しやすいこと、導入したVOCの混合割合より反応速度を推定できることを確認した。

(2) 機器評価・実測担当

AOP と超音波霧化技術の併用により、ミスト上にOH・を生成させたところ、疎水性VOCガスであってもミストの気液界面で効果的に反応したことから、ミスト界面に活性種が生成することで、VOCガスの分解により水溶性のISOAが生成される能性が示唆された。また、本系において、AOPを積極的に用い、ミスト上に十分なOH・を発生させたところ、ミストの高い接触確率により疎水性VOCガスが非常に速い速度で除去された。また、水溶性の分解中間生成物はミスト中に捕捉、溶液中に取り込まれることで、さらなる分解、無機化が行われ、分解中間生成物による二次汚染も抑制できた。以上のことから、AOPと超音波霧化技術を併用した系を用いることで、効果的な空気浄化手法になり得る可能性も示唆された。

(3-1) 挙動予測担当

フィールドで観測されるISOA形成速度について、粒子生成モデルから検討した。分子軌道計算の結果、起源物質からISOA前駆物質が形成される過程で大きな極性を得てクラスターを形成しやすくなることがわかった。また分子動力学計算により、異なるサイズの分子が共存する場合に分子成長速度が増大する可能性が見出された。検討の結果、特に空気中での水分子とのクラスター形成がISOAの生成速度に大きく関与する可能性が示唆された。

(3-2) 健康影響評価担当

これまでの研究から、室内で生成するSOAは水溶性の物質であることが明らかとなっており、2013年度からの研究では、空気中の水の存在形態に着目し、ISOAの生成および挙動に与える影響を評価している。従って、室内由来のSOAについては、その化学組成（特に水溶性有機物の存在とその構造）について詳しく調査する必要がある。しかしながら、SOAを生成する化学成分の情報が限られており、 α -ピネンでいくつか報告があったが、毒性に関する情報はほとんどみあたらなかった。

SOAの毒性や健康影響に関しては、大気由来のSOAに関して、特に微小粒子状物質（PM_{2.5}）を中心に研究報告がなされており、これらの調査を行ってきた。しかしながら、PM_{2.5}の化学成分に関する研究においても、有害な影響が生じているのは、主として燃焼由来のSOAであった。但し、SOAの長期曝露による影響については、近年、虚血性心疾患による死亡との有意な関係が報告されており、生物起源（イソプレネン、モノテルペン、セスキテルペンおよびそれらのオリゴマー）のSOAよりも人為起源（長鎖アルカン、キシレン、トルエン、ベンゼンおよびそれらのオリゴマー）のSOAの方がハザード比は高かったと報告されている。SOAによる心肺への影響については、短期的な影響よりも、長期的な影響のほうが懸念され、特に人為起源のSOAに対してより強い懸念がある。人為起源のSOAに関しては、さらに毒性に関する情報がほとんどみあたらないことから、化学組成の特定を行い、構造活性相関などの毒性予測手法の活用を検討するなどによって、その有害性を評価していく必要があると考えられる。

(4) 紫外線調査担当

金沢工業大学キャンパスの建物を利用して、季節・時間帯・窓方位・ガラス種類（単板、ペアガラス等）などをパラメータとするB領域の紫外放射測定を晴天日を対象として実施した。紫外放射は可視域と異なり散乱成分が大きいと云う特徴を有していることから、携帯型測定器を用いた室内測定では最大値が得られる角度を探しながら時刻ごとの測定値を記録した。その結果、東に窓を有する室で単板ガラスの場合には、夏期の10時に0.12W/m²、冬期でも11時に0.08W/m²を超えるなどの屋内紫外放射環境に関する調査結果が得られたものである。屋外の紫外放射環境については、金沢工業大学で定点観測を行っている通年データを解析した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. 東賢一, 微小粒子物質 PM2.5 の健康リスク評価に関する近年の動向, クリーンテクノロジー, 24, 23-26, 2014
2. 東賢一, 室内空気汚染対策に関する世界的動向と今後の対策, 公衆衛生, 78, 533-540, 2014
3. 並木孝招, 関口和彦, 王青躍, 並木則和, 田村一, 諏訪好英, 鍵直樹, 藤井修二, 過酸化水素含有ミストを用いた VOC ガス分解処理プロセスの開発, エアロゾル研究, 29, 112-118, 2014
4. 垂水弘夫, 坂本剛, フィールド試験棟を用いた排湿外壁構造の排湿効果に関する実験的検討, 日本建築学会環境系論文集, 80-712, 527-534, 2015.6
5. 東賢一, 室内化学物質規制に関する国内外の動向, ビルと環境, 148, .6-19, 2015

〔学会発表〕(計 32 件)

1. 諏訪好英, 鍵直樹, 山根由衣子, 藤井修二, 並木則和, 関口和彦, 東賢一, 田村一, ISOA 前駆物質に至る反応経路の分子構造計算による予測, エアロゾル科学・技術研究討論会, 東京, 2013.8
2. 鈴木恵, 並木則和, 関口和彦, 田村一, 塩原緑, 鍵直樹, 藤井修二, 各種ガスバックを用いた家庭用品由来の VOC からの室内二次有機エアロゾル(ISOA)の生成, エアロゾル科学・技術研究討論会, 東京, 2013.8
3. 関口和彦, 並木孝招, 王青躍, 並木則和, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 鍵直樹, 藤井修二, 促進酸化手法を用いた超音波ミストの活性化による VOC ガスの分解処理, エアロゾル科学・技術研究討論会, 東京, 2013.8
4. 東賢一, PM2.5 の健康リスク評価に関する近年の知見と今後の課題, 日本衛生学会学術総会, 岡山, 2014.5
5. 東賢一, 室内外の粒子状物質による健康影響, 大気環境学会年会, 愛媛, 2014.9
6. M.Suzuki, N.Namiki, N.Kagi, S.Fujii, K.Sekiguchi, Formation of indoor nano-sized secondary organic aerosols (ISOA) in model residential room and measurements of their OC, EC and WSOC, ICCCS2014, Seoul, 2014.10
7. K.Sekiguchi, T.Kubo, T.Namiki, N.Namiki, K.Azuma, H.Tamura, Y.Suwa, N.Kagi, S.Fujii, Evaluation of chemical reactivity for VOC gas on ultrasonic mist and influence of frequency on mist generation, ICCCS2014, Seoul, 2014.10
8. Y.Suwa, S.Fujii, N.Kagi, N.Namiki, K.Sekiguchi, K.Azuma, H.Tamura, Modeling and computer simulation on

the formation process from VOCs to ISOAs (Indoor Secondary Organic Aerosol), ICCCS2014, Seoul, 2014.10

9. N.Kagi, N.Namiki, K.Kondo, H.Nakagawa, S.Fujii, DEHP adsorption mechanism on airborne particle surface in indoor air by chamber study, The 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong Kong, 2014.7
10. 鈴木恵, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 塩原緑, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 低紫外線強度での家庭用品由来の VOC からの室内二次有機エアロゾル(ISOA)の生成, エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波大学, 2014.8
11. 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 中川央絵, 室内空気中における種々の模擬浮遊粒子に対する SVOC の吸着特性, エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波大学, 2014.8
12. 鈴木さつき, 鈴木恵, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 家庭用品由来の VOC からの生成される室内二次有機エアロゾル(ISOA)の変質過程の解明, 室内環境学会学術大会, 工学院大学, 2014.12
13. 新井美央, 鍵直樹, 山根由衣子, 藤井修二, 並木則和, 関口和彦, 東賢一, 諏訪好英, 田村一, 室内空間中の水分と二次粒子生成, 室内環境学会学術大会, 工学院大学, 2014.12
14. 関口和彦, 工藤貴久, 並木孝招, 並木則和, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 鍵直樹, 藤井修二, 志村哲也, 促進酸化雰囲気下での超音波ミストと VOC ガスの反応性ならびにミスト生成に与える周波数の影響, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2014.5
15. 鈴木恵, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 異なる反応器を用いた家庭用品由来 VOC からの室内二次有機エアロゾル(ISOA)生成, 第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究発表大会, 東京, 2015.4
16. 鈴木さつき, 鈴木恵, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 家庭用品由来 VOC からの室内二次有機エアロゾル(ISOA)生成とその成分分析, 第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究発表大会, 東京, 2015.4
17. S.Suzuki, M.Suzuki, N.Namiki, S.Fujii, N.Kagi, K.Sekiguchi, K.Azuma, H.Tamura, Y.Suwa, Characterizing evolution of indoor secondary organic nano-sized aerosols (ISOAs) formed from VOCs derived from house-keeping wares using a

- 2000-L gas bag, the 9th Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6
18. M.Suzuki, N.Namiki, S.Fujii, N.Kagi, K.Sekiguchi, K.Azuma, H.Tamura, Y.Suwa, Characterization of indoor secondary organic nano-sized aerosol (ISOA) formation from volatile organic compounds (VOCs) derived from house-keeping wares using different types of reactor, the 9th Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6
 19. 鈴木恵, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 家庭用品由来 VOC からの室内二次有機エアロゾル(ISOA)粒子生成と変質過程, 平成 27 年度室内環境学会学術大会, 沖縄, 2015.12
 20. 西村美希, 鈴木さつき, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 家庭用品由来 VOC からの室内二次有機エアロゾル (ISOA) 粒子生成に及ぼす水分および既存粒子の影響, 平成 27 年度室内環境学会学術大会, 沖縄, 2015.12
 21. S.Narahara, K.Sekiguchi, N.Namiki, S.Fujii, N.Kagi, Y.Suwa, K.Azuma, H.Tamura, Removal rate of ultrasonic mist and VOC gas under the conditions of various AOPs, the 9th Asian Aerosol Conference 2015, Kanazawa, 2015.6
 22. Y.Matsuhisa, Y.Suwa, S.Fujii, N.Kagi, N.Namiki, M.Suzuki, K.Sekiguchi, K.Azuma, H.Tamura, Influence of airflow state on the formation process of ISOA, the 9th Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6
 23. Y.Suwa, Y.Matsuhisa, S.Fujii, N.Kagi, N.Namiki, M.Suzuki, K.Sekiguchi, K.Azuma, H.Tamura, Modeling and computer simulation on the formation process of ISOA, the 9th Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6
 24. M.Arai, N.Kagi, S.Fujii, N.Namiki, K.Sekiguchi, K.Azuma, Y.Suwa, H.Tamura, Secondary organic aerosol composition formed from volatile organic compounds on various environmental conditions, Healthy Buildings 2015 Europe, Eindhoven (The Netherlands), 2015.5
 25. Y.Suwa, Y.Matsuhisa, S.Fujii, N.Kagi, et.al., Modeling and Computer Simulation of Chemical Reaction and Formation Process of Indoor Aerosols, First Workshop on Indoor Air Pollution and Advanced Air Pollution Control Technologies, Kumamoto, 2016.1
 26. 関口和彦, 榎原壮馬, 並木則和, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 鍵直樹, 藤井修二, 志村哲也, 促進酸化反応からみ

- た超音波ミストとVOCガスの反応性評価, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2015.4
27. 新井美央, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 諏訪好英, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 室内におけるオゾンとリモネンによる生成粒子の解析, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2015.4
 28. 榎原壮馬, 関口和彦, 三小田憲史, 王青躍, 促進酸化法を用いた超音波ミストによるトルエンガスの分解, 第 24 回ソノケミストリー討論会, 大阪府立大学, 2015.10
 29. 新井美央, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 諏訪好英, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 室内におけるオゾンとリモネンの粒子生成機構の解析, 平成 27 年室内環境学会学術大会, 那覇 2015.12
 30. 中山良一, 並木則和, 鈴木恵, 藤井修二, 鍵直樹, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 諏訪好英, 家庭用品由来の VOC からの室内二次有機エアロゾル (ISOA) 粒子生成と変質過程の解明, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2016.4
 31. 原田隼彰, 鍵直樹, 新井美央, 並木則和, 諏訪好英, 関口和彦, 東賢一, 田村一, 垂水弘夫, 藤井修二, α -ピネン・d-リモネンとオゾンの反応による二次有機エアロゾル形成, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2016.4
 32. 関口和彦, 榎原壮馬, 並木則和, 藤井修二, 鍵直樹, 東賢一, 諏訪好英, 田村一, 促進酸化反応を用いた超音波ミスト上でのトルエンガスの分解と無機化, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2016.4

〔図書〕(計 1 件)

1. K.Azuma, I.Uchida, National Ambient Air Quality Standards for Fine Particles (PM2.5): Role of Oxidative Stress in Health Effects and Prevention Strategy, Nova Science Publication, 2015

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)
取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 修二 (FUJII, Shuji)
金沢工業大学・地域防災環境科学研究所・
客員教授
研究者番号：60126282

(2) 研究分担者

諏訪 好英 (SUWA, Yoshihide)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号：10416836

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

並木 則和 (NAMIKI, Norikazu)
工学院大学・先進工学部・教授
研究者番号：40262555

関口 和彦 (SEKIGUCHI, Kazuhiko)
埼玉大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：50312921

東 賢一 (AZUMA, Kenichi)
近畿大学・医学部・准教授
研究者番号：80469246

垂水 弘夫 (TARUMI, Hiroo)
金沢工業大学・環境・建築学部・教授
研究者番号：70163706

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

田村 一 (TAMURA, Hajime)