

室内環境における有機化合物のオゾン酸化反応と粒子生成

環境システム学専攻 2011年3月修了

47-096661 石塚祐輔

指導教員：柳沢幸雄 教授

キーワード：室内環境、オゾン酸化反応、テルペン、二次生成粒子

1. 緒言

揮発性有機化合物（VOC）は室内の建材や塗料などを発生源としており、特に気密性の高い室内では高濃度で存在し、シックハウスの原因物質として注目が集まっている。近年、このような室内空気質への関心の高まりから、空気清浄機が導入されるケースが増えている。現在市販されている空気清浄機の中には放電現象や紫外線を用いてオゾンやOHラジカルなどの活性種を生成し、VOCや細菌の分解を行っているものが多い。活性種の多くは寿命が短く空気清浄機の内部で消失するが、比較的寿命の長いオゾンは空気清浄機から放散されると考えられており、空気清浄機から放散されるオゾン濃度について報告がされている^[1]。オゾンは空気清浄機以外の電子機器からも放散されるため、現在の室内環境はオゾンにより酸化雰囲気になる場合がある。

大気環境分野の研究では、VOCが酸化されると光化学オキシダントなどの有害物質や微粒子（二次生成粒子、SPM）が生じることが知られている。そのため、大気中よりもVOCとオゾンが高濃度になる室内では、酸化反応生成物に曝露することによる居住者への健康影響が懸念される。

既往研究により、単一VOCのオゾン酸化反応メカニズムに関する報告が多く行われてきている。しかし、実際の室内環境では複数のVOCが共存しているため、単一VOCの酸化反応メカニズムに関する知見だけでは必ずしも室内環境で起きる現象を的確に説明できない可能性がある。

2. 研究の目的

実際の室内環境を想定して、複数のVOCが共存した場合の酸化反応・粒子生成メカニズムについて明らかにし、VOCの酸化反応生成物によるヒトへの健康影響を考察することが本研究の目的である。

3. 酸化反応の分析・測定方法

VOCがオゾン酸化されると、様々な種類の気体の含酸素有機化合物が生成する（これをガス状酸化生成物と呼ぶことにする）。これらの化合物の中には低揮発性の物質が存在し、それらが凝縮することにより粒子を二次的に生成する。一度粒子が生成するとそれが核となって粒子化が進行し、大きな粒子へと成長していく（Fig. 1）。

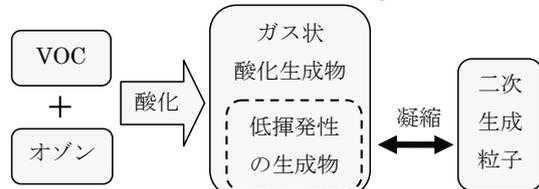


Fig. 1 VOC酸化反応の概略

本研究ではガス状酸化生成物の質量分析を行う陽子移動反応質量分析計（PTR-MS）と、二次生成粒子の粒子径と個数濃度の測定を行う走査式パーティクルサイザー（SMPS）を同時に用いることによって、VOCのオゾン酸化反応生成物を網羅的に分析・測定した。

4. 酸化反応実験

4.1 反応させる物質

酸化させるVOCには2種類のテルペン（ α -ピネンとリモネン）とアセトアルデヒドを選択した。テルペンの発生源は木材や芳香剤などであり、中でも選択した2種類の物質は建材の使用や居住者の持ち込みにより、室内濃度が特に高くなる傾向がある。アセトアルデヒドは建材から放散する他、飲酒などの居住者の活動でも発生するため、室内濃度指針値が設定されているが、室内濃度の低減が進んでいない物質である。

なお、本研究ではオゾンのみを酸化剤として用いるために、窒素酸化物（NO_x）を出さない紫外線照射式のオゾン発生器で発生させたオゾンを用いた。

4.2 実験方法と条件

試料ガスは 50 L のフッ素樹脂バッグに VOC を乾燥純空気希釈して作成した。オゾンガスは 2 L バッグに乾燥純空気発生させたオゾンを希釈して作成した。テルペンとオゾンの濃度は実環境でもなり得る値としたが、アセトアルデヒドはテルペンと共存させた場合の影響を見やすくするために、室内濃度指針値の約 5 倍と 10 倍に設定した。また、より詳細な反応解析を行うことを目的に、全ての物質を高濃度 (5 倍) にした実験も行った (Table 1)。

PTR-MS と SMPS で試料ガスの初期濃度を計測した後、二つのバッグを接続してオゾンガスを試料ガスに導入し、この時点から 60 分後まで計測を行った。PTR-MS と SMPS は試料ガスのバッグに直接接続し、計測中、試料ガスのバッグは遮光した状態で 25°C の室内に置いた。

PTR-MS では m/z 21~220 の酸化生成物 (PTR-MS では H^+ が付加するため実際の質量数+1 として検出される) を 1 サイクル 10 秒として、60 分間連続で計測した。SMPS では 14.6~685.4 nm の粒子の個数濃度を 60 分後まで 5 分間隔で測定し、酸化反応により生じる二次生成粒子の粒径分布を得た。

Table 1 実験の濃度条件

No.	テルペン	アセトアルデヒド	オゾン
室内濃度レベル	1	α-ピネン	—
	2	140 ppb	150 ppb
	3	—	300 ppb
	4	リモネン	—
	5	140 ppb	150 ppb
	6	—	300 ppb
	7	—	150 ppb
高濃度	8	α-ピネン	—
	9	700 ppb	750 ppb
	10	—	1500 ppb
	11	リモネン	—
	12	700 ppb	750 ppb
	13	—	1500 ppb
	14	—	1500 ppb

4.3 実験結果

以下に示すグラフは全て高濃度実験の結果である。

4.3.1 単一 VOC のオゾン酸化反応

●ガス状酸化生成物の生成

テルペンのオゾン酸化反応により、低質量数から高質量数まで様々な質量数のガス状酸化生成物が生成し、PTR-MS でもこれ

らの物質に由来するピークが検出された (m/z 80~180 の測定値を Fig. 2 に示す)。これより、テルペンがオゾン酸化されても完全には無機化されず、ガス状酸化生成物として空気中に残留することが示唆された。なお、PTR-MS の測定範囲を超える質量数の酸化生成物は、二次生成粒子として存在していると考えられる。

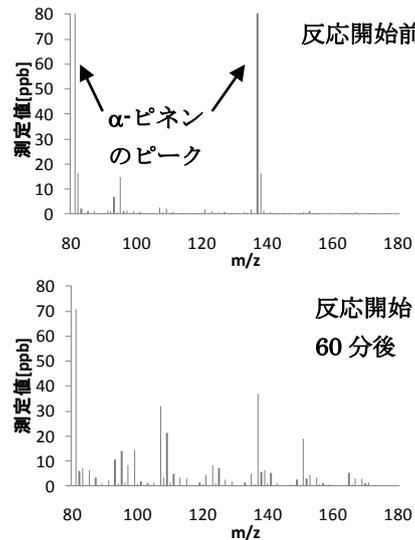


Fig. 2 α-ピネンのガス状酸化生成物

●二次生成粒子の生成

テルペンが酸化されると、酸化反応開始 5 分後には粒子が生成し始め、粒子生成量は時間と共に増加した。粒子生成量としては、リモネンの方がα-ピネンよりも多かった (Fig. 3)。またテルペンのオゾン酸化により生成する粒子は、α-ピネンとリモネンともに、室内濃度レベルの実験では 50–200 nm、高濃度の実験では 100–300 nm に分布していた (data not shown)。一方、アセトアルデヒドのオゾン酸化では粒子の生成は見られなかった。

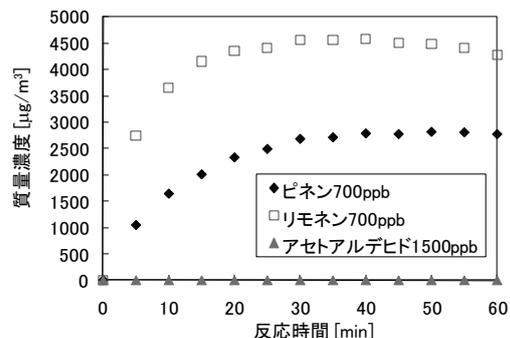


Fig. 3 単一 VOC の酸化による粒子生成

4.3.2 アセトアルデヒド共存による影響

●アセトアルデヒドの反応

アセトアルデヒドはオゾンではほとんど酸化されなかった。しかし、テルペンのオゾン酸化反応系にアセトアルデヒドが共存すると、アセトアルデヒド濃度の減少量が増加する傾向が確認され (Fig. 4)、アセトアルデヒドはテルペンのオゾン酸化反応中に、テルペンとオゾンの酸化生成物と反応して消費されることが示唆された。そして、テルペンのオゾン酸化反応系へのアセトアルデヒド共存の有無で、ガス状酸化生成物濃度を比較すると、 m/z 31, 33, 49, 61, 77 のピークが特に大きく異なることが確認された (m/z 31 と 33 の例を Fig. 5 に示す)。

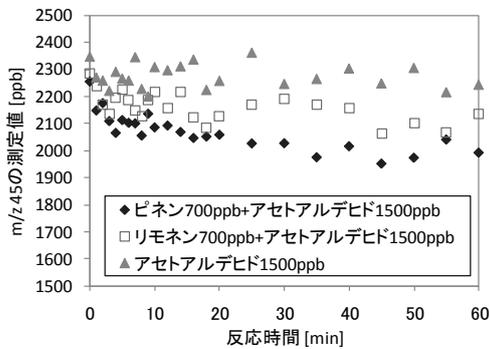


Fig. 4 アセトアルデヒドの濃度変化

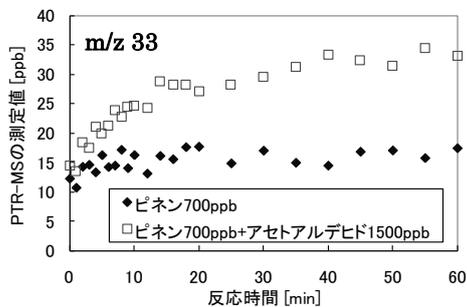
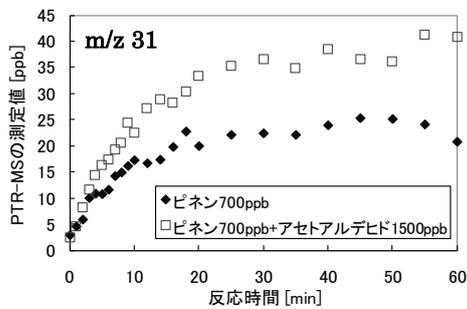


Fig. 5 アセトアルデヒド共存による差異

●二次生成粒子への影響

α -ピネンのオゾン酸化反応系では、アセトアルデヒドが共存すると、共存しない場

合と比べて、生成する粒子の個数濃度が減少し、平均的な粒子径は大きな方へシフトするという変化が生じる傾向があることが確認された (Fig. 6)。しかし、リモネンのオゾン酸化反応系の場合には、アセトアルデヒドが共存することの影響は α -ピネンの場合ほど顕著ではなかった。また、室内濃度レベルの実験でも同様な傾向が確認された。

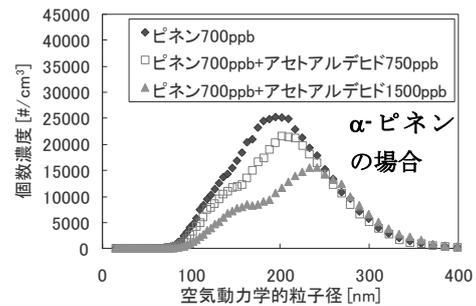


Fig. 6 粒径分布の比較 (反応開始60分後)

一方、粒子の質量濃度の経時変化を見ると、アセトアルデヒドがテルペン類のオゾン酸化反応系に共存すると、二次生成粒子の質量濃度が減少する傾向があることが示された (Fig. 7)。この傾向も α -ピネンの場合の方がリモネンよりも顕著であった。

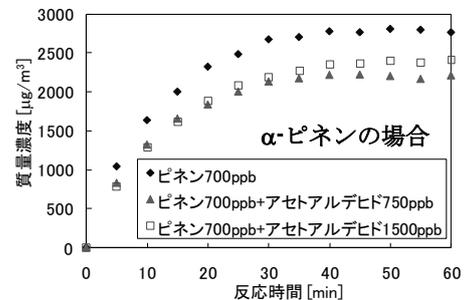


Fig. 7 質量濃度の経時変化の比較

5. 粒子生成メカニズムに関する考察

5.1 アセトアルデヒドの働き

PTR-MS による計測において、テルペン類のオゾン酸化反応系にアセトアルデヒドを共存させることで、濃度が増加した m/z 31, 33, 49, 61, 77 はアセトアルデヒドが OH ラジカルにより酸化されることで生成する物質 (酢酸、メタノール、ホルムアルデヒドなど) の質量数と一致した。これより、アセトアルデヒドはテルペン類のオゾン酸化反応系で、OH ラジカルスカベンジャーとして働くことが示唆された。すなわ

ち、テルペンのオゾン酸化反応の過程で生成した OH ラジカルがアセトアルデヒドにより消費されると、ガス状酸化生成物を酸化する割合が減り、低揮発性の物質が生成しにくくなり、結果として粒子生成量は減少する。SMPS で計測されたアセトアルデヒドの共存による粒子生成量の減少は、この仮説に基づくと考えられる。

5.2 化学反応・粒子化シミュレーション

実験により観測された現象が既存のシミュレーションにより表現できるかどうかを検証した。テルペンの酸化素反応に特化した CACM (化学反応モデル) と MPMPO (粒子化モデル) を組み合わせた Chen と Griffin (2005) のモデル^[2]に、アセトアルデヒドと OH ラジカル素反応式のみを加えたシミュレーションモデルを作成した。

粒子生成量に関して、計算結果と実験値を比較すると、 α -ピネンが単独でオゾン酸化した場合には実験値と計算結果はほぼ一致した。しかし、酸化反応系にアセトアルデヒドが共存する場合には、計算結果は実験値よりも高かった (Fig. 8)。

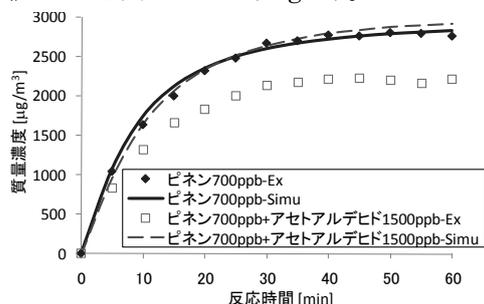


Fig. 8 粒子生成量の比較

このモデルでは、分子構造が特定されたガス状酸化生成物のみが、凝縮して粒子化する生成物として粒子化モデルに組み込まれている。すなわち、分子構造の特定できない複数の物質がグループ化された物質群の様なものは粒子化に関与しないと考えられている。例えば、ヒドロペルオキシド (ROOH) が二次生成粒子の質量の約 17% を占めているという報告がされているが^[3]、このモデルにおいて ROOH は粒子化モデルには組み込まれていない。このために、複数の VOC が共存して酸化反応が起こる場合には酸化生成物が多様なために、誤差

が大きくなったと考えられる。モデルの改善には、より多くの酸化生成物を同定することが必要であると思われる。

6. 健康影響に対する考察

室内濃度レベルの実験では α -ピネンのオゾン酸化では $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、リモネンの場合では $338 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の粒子が生成した。これは、 $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準値である年平均 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比べて非常に高濃度である。実環境では換気されていることに加え、微粒子の健康影響は粒子径や粒子を構成する物質により変わるため、実験結果のみで健康影響を論じることはできない。しかし、テルペン類のオゾン酸化反応で生じる二次生成粒子は非常に微小であり、健康影響を起こす可能性がある。また、動物実験からテルペンのオゾン酸化によるガス状酸化生成物の刺激性が示唆されており^[4]、ガス状生成物による健康影響にも留意する必要がある。

また、テルペン類のオゾン酸化反応系にアセトアルデヒドが共存すると粒子生成量は減少するため、二次生成粒子の観点からは健康被害の危険性は低下すると言える。しかし、有害物質であるアセトアルデヒド濃度が高いことは望ましいことではないので、粒子だけではなく、ガス状酸化生成物の観点からも健康影響を考察すべきである。

7. 結言

テルペンとオゾンが反応すると、二次生成粒子と様々なガス状酸化生成物が生じる。またアセトアルデヒドがテルペンのオゾン酸化反応系に共存すると粒子生成量は減少し、平均粒子径は増加した。この様な結果から、VOC の酸化生成物による健康影響評価を行うには、二次生成粒子とガス状酸化生成物の両方を併せて考える必要がある。

シミュレーションモデルにより今回の実験結果を表現することはできなかった。モデルの改善のためには、より多くの酸化生成物を同定する必要があると考えられた。

参考文献 [1] 野崎淳夫ら(2002), 日本建築学会大会学術講演梗概集, 977-978(41475) [2] J. Chen and R. J. Griffin (2005), *Atmos. Environ.*, 39, 7731-7744 [3] K. Sato et al. (2007), *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 9796-9808 [4] P. Wolkoff et al.(2008), *Toxicology Letters*, 181, 171-176