

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

2011年3月修了

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム学専攻 環境プロセス工学分野研究室

石塚 祐輔

学籍番号：47-096661

指導教員： 柳沢 幸雄 教授

「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」

目次

	ページ番号
目次	…1
第1章 序論	…4
1.1 緒言	…4
1.2 背景	…5
1.2.1 室内における有機化合物 (VOC)	
1.2.2 空気清浄機の利用	
1.3 大気環境の VOC 酸化反応	…12
1.3.1 光化学反応	
1.3.2 オゾン生成能	
1.3.3 SPMS 生成能	
1.4 室内環境と大気環境	…15
1.4.1 共通点	
1.4.2 室内で予測される減少	
1.5 健康影響	…16
1.5.1 緒言	
1.5.2 光化学オキシダント	
1.5.3 二次生成粒子 (微粒子)	
1.5.4 ガス状酸化生成物	
1.6 本研究の目的	…24
参考文献	…25
第2章 研究概要と手法	…28
2.1 緒言	…28
2.2 対象とする反応系	…28
2.2.1 酸化させる VOC	
2.2.2 酸化剤	
2.2.3 共存物質	
2.2.4 まとめ	
2.3 酸化反応生成物	…31
2.4 ガス状酸化生成物の分析	…32
2.4.1 使用する機器	
2.4.2 PTR-MS の原理	
2.4.3 測定対象物質	

2.4.4	検量線	
2.4.5	測定の精度	
2.5	二次生成粒子の測定	…36
2.5.1	使用する機器	
2.5.2	SMPS の原理	
2.5.3	測定条件	
2.5.4	データの取り扱い	
2.6	シミュレーションモデル	…37
2.6.1	緒言	
2.6.2	化学反応モデル	
2.6.3	粒子化モデル	
2.6.4	酸化生成物の飽和蒸気圧の推定	
2.7	研究概要	…40
	参考文献	…41
第3章	酸化反応実験	…43
3.1	緒言	…43
3.2	予備実験	…43
3.2.1	実験の目的	
3.2.2	PTR-MS を用いた実験	
3.2.3	SMPS を用いた実験	
3.2.4	予備実験のまとめ	
3.3	室内濃度レベルの実験	…51
3.3.1	緒言	
3.3.2	実験方法	
3.3.3	実験結果	
3.4	高濃度の実験	…55
3.4.1	緒言	
3.4.2	濃度の測定方法	
3.4.3	実験方法	
3.4.4	実験結果	
3.5	酸化反応生成物濃度の予測方法	…63
3.5.1	エアロゾル収率と粒子生成	
3.5.2	各 VOC のエアロゾル収率	
3.5.3	粒子生成量の計算	
3.5.4	ガス状酸化生成物の濃度推定方法	
3.5.5	シミュレーションモデルによる推測	
	参考文献	…66

第4章 化学反応・粒子化シミュレーション	…67
4.1 緒言	…67
4.2 シミュレーションモデルの構築と計算結果	…67
4.2.1 モデルの概要	
4.2.2 素反応式と酸化生成物	
4.2.3 パラメータの設定	
4.2.4 計算方法	
4.3 実験結果との比較	…90
4.4 考察	…94
4.5 まとめ	…97
参考文献	…98
第5章 酸化反応メカニズムの推定	…99
5.1 緒言	…99
5.2 VOC ごとの粒子生成量の違い	…99
5.2.1 テルペン類	
5.2.2 アセトアルデヒド	
5.3 アセトアルデヒドの影響	…100
5.3.1 緒言	
5.3.2 メカニズムの推定	
5.3.3 α -ピネンとリモネンの違い	
5.4 まとめ	…102
参考文献	…103
第6章 結論	…104
6.1 VOC のオゾン酸化反応による室内空気質への影響	…104
6.1.1 二次生成粒子の影響	
6.1.2 ガス状酸化生成物の影響	
6.1.3 まとめ	
6.2 酸化反応生成物の予測に関して	…105
謝辞	…106
Appendix	…107
(A) PTR-MS の測定結果	…108
● α -ピネン ●リモネン	
(B) シミュレーションによる計算結果	…158
● α -ピネン ●リモネン	

第1章 序論

1.1 緒言

「呼吸」は人間が行う活動の中で最も頻度の高いものである。そして、個人差や運動量によって変動するものの、平均的には一日に 15 m^3 ほどの空気を吸っていると言われていいる。そのため、呼吸によって取り込まれる空気の質は、食べ物や飲料と同じくらい人間にとっては大切なものであるとも言えるだろう。しかし食べ物や飲料と違い、空気は目に見えないために注目されにくく、また吸う空気を選択することが難しいという問題もある。

現代人は一日のおよそ 8 割以上を室内で過ごすとされているため^[1]、空気の中でも特に室内空気の質は、人間の健康影響を考える上で重要な要素であると考えられる。近年、「シックハウス症候群」や「化学物質過敏症」という言葉に対する認知が高まってきており、室内空気質を改善して、より健康的で心地よい住空間を目指す努力がなされてきた。そして現在では、ホルムアルデヒドなどの特定の化学物質に対する濃度指針値を元にした法規制がされて、建材に濃度指針値が設定された化学物質を使用しない配慮がされると共に、空気清浄機の開発に取り組むメーカーも多く存在している。

これらの取り組みは、室内環境の改善を目的にした環境対策である。しかし環境問題の難しいところは、「環境対策を行ったことで、また別の環境問題が生じる可能性がある」という点にある。室内環境分野の例としては、室内環境で検出される化学物質の変化が挙げられる。すなわち、特定の化学物質の濃度指針値を設けて規制したことで、それらの物質の濃度は下げることができたが、代替物質を使用するために、結局のところ別の化学物質による健康被害が起きるといったケースがある。この様に、環境対策を行う際には、その対策が根本的な問題解決にはなっていない可能性を検討すべきである。

本研究では、室内空気質の改善のために用いられる「空気清浄機の利用」という環境対策に注目している。空気清浄機には様々なタイプが存在するが、放電現象などを利用することで活性酸化種を生成し、それらを用いて有機化合物や細菌を分解することを目的としているものが多い。この様な方式を採用している空気清浄機は、活性酸化種と共にオゾンも生成し、これらが非常に高濃度になる空気清浄機もある。オゾンは有害物質であるため、この様な空気清浄機の使用に対して国民消費者センターから注意喚起が出され、業界に対してオゾン濃度が低くなる様に改善要求がされたこともある^[2]。

しかし、オゾン濃度が低くなれば、空気清浄機に関する問題は全て解決されたと言えるのだろうか？ 本来、空気中の有機化合物や細菌の分解に用いる目的で利用されている以上、オゾンが存在すれば室内環境中で酸化反応が生じることは明白である。酸化反応によってどの様な生成物が生じるのか？そしてそれらの生成物は安全であると断言できるのか？それらの疑問に対する回答が得られた時に初めて、空気清浄機は「真の」環境対策と言える様になると思われる。

以上をまとめて、本研究の目的は空気清浄機による環境対策によって生じうる、新たな環境問題に対して一考察を行うことにある。それにより現行の環境対策の問題点を明らかにし、より良い方策への礎となることができれば幸いである。

1.2 背景

1.2.1 室内環境における有機化合物 (VOC)

1.2.1.1 室内環境の問題点

近年になって、冷暖房のエネルギー効率を向上させるために、断熱性や気密性に優れた住居が多くなってきている。エネルギー的な観点から見れば、室内環境は「改善」されたことになるが、一方でこれらの方策によって室内の空気が換気されずに滞留しやすくなる結果となっている。

現代の技術発展によって様々な材料や器材が開発されて室内環境に持ち込まれ、人々の暮らしはより便利になってきている。しかし、これは室内環境に様々な種類の有機化合物が持ち込まれるようになってきたことを意味する。有機化合物の中には、刺激性など様々な毒性を持った物質も存在し、その様な物質が室内空気中に滞留することによって人間の健康に悪影響が出るケースがある。この様な状況になった住居が「シックハウス」であり、認知度が高くなってきている。「ハウス」という名称ではあるが、有機化合物による健康被害は、住居のみならず学校や職場など人々が過ごす全ての室内で起こりうる現象である。そのため、近年では「シックスクール」や「シックオフィス」などと呼ばれることもある。

この様な背景から、室内空気中に存在する有機化合物について注目が高まっている。

1.2.1.2 揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound : VOC) の定義

有機化合物の中でも揮発性の高い（すなわち沸点の低い）物質は、「揮発性有機化合物 (VOC)」呼ばれて、室内に持ち込まれた際に気体になりやすいために、室内空気質への影響が大きいと考えられている。

一言に「VOC」と言っても様々な種類があり、世界保健機関 (WHO) の定義ではそれぞれの有機化合物の沸点に応じて、4種類に分類されている (Table 1-1) ^[3]。この定義に則ると、厳密に言えば「VOC」という単語は沸点が 50-100°C~240-260°Cの有機化合物にのみ適用できるものである。しかし、室内空気質の善し悪しを判断する上で重要な物質はこの範囲以外にも存在するため、本研究では「VOC」という名称を広義的に適用し、VVOC・VOC・SVOCの3分類を指す単語として使用する。

Table 1-1 有機化合物の分類^[3]

分類の名称	略称	沸点
高揮発性有機化合物 Very Volatile Organic Compound	VVOC	<0°C~50-100°C
揮発性有機化合物 Volatile Organic Compound	VOC	50-100°C~240-260°C
準揮発性有機化合物 Semi Volatile Organic Compound	SVOC	240-260~380-400°C
粒子状物質 Particle Organic Matter	POM	>380-400°C

1.2.1.3 VOC 濃度の指針値

厚生労働省は、多種多様な VOC の中でも毒性に対する知見が比較的多く得られている 13 種類の物質について濃度指針値を設定している (Table 1-2) ^[4]。その中でもホルムアルデヒドはシックハウス症候群が注目されだした当初から原因となる化学物質として考えられていた物質であり、2003 年から施行されている改正建築基準法でもホルムアルデヒド放散量によって建材の等級を区分するように決められている (Table 1-3) ^[5]。

Table 1-2 厚生労働省が定める濃度指針値^[4]

対象物質	主な用途	濃度指針値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
ホルムアルデヒド	接着剤原料・防腐剤	100
トルエン	接着剤・塗料の溶剤	260
キシレン	接着剤・塗料の溶剤	870
パラジクロロベンゼン	衣類の防虫剤・芳香剤	240
エチルベンゼン	接着剤・塗料の溶剤	3800
スチレン	ポリスチレン樹脂原料	220
クロルピリホス	防蟻剤	1
フタル酸ジ-n-ブチル	合成樹脂の可塑剤	220
テトラデカン	塗料の溶剤	330
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	合成樹脂の可塑剤	120
ダイアジノン	防蟻剤・殺虫剤	0.29
アセトアルデヒド	接着剤原料・防腐剤	48
フェノブカルブ	カーバメート系防蟻剤	33

Table 1-3 建材の等級区分^[5]

表示記号	ホルムアルデヒド発散速度	使用制限
F☆☆☆☆	5 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下	制限なし
F☆☆☆	5 ~ 20 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	使用面積が 制限される
F☆☆	20 ~ 120 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	
無等級	120 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 超	使用禁止

また、濃度指針値が設定されている 13 物質以外の有機化合物の濃度に関しても、総揮発性有機化合物量 (Total VOC : TVOC) という概念を用いることで、有機化合物の総量として室内空気質の是非を考察することもしばしば行われており、厚生労働省は TVOC の暫定目標値を 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定している。TVOC の算出方法には様々な方式があるが、一般的にはガスクロマトグラフィーを用いて分析を行い、できる限り多くの物質に対して同定・定量し、同定できない物質に関してはピーク大きさをトルエン濃度に換算して算出する方法が採用されている。欧州委員会共同研究センター環境研究所が TVOC を算出する際に最低限同定すべきとしている物質を Table 1-4 に示す。

Table 1-4 TVOC 算出の際に同定すべき VOC 一覧^[6]

芳香族炭化水素 ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、 n-プロピルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、 1,3,5-トリメチルベンゼン、2-エチルトルエン、ス チレン、ナフタレン、4-フェニルシクロヘキセン	アルコール 2-プロパノール、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘ キサノール
脂肪族炭化水素 (n-C6~C16) n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、 n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカ ン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサ デカン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、 1-オクテン、1-デセン	アルデヒド ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ノナ ナール、ベンズアルデヒド
環状アルカン メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチル シクロヘキサン	ケトン メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シ クロヘキサノン、アセトフェノン
テルペン 3-カレン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン	ハロゲン化炭化水素 トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1- トリクロロエタン、1,4-ジクロロベンゼン
グリコール/グリコールエーテル 2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2- ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノ ール、2-ブトキシエトキシエタノール	酸 ヘキササン酸
	エステル 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、 酢酸2-エトキシエチル、テキサノールイソブチ レート
	その他 2-ペンチルフラン、テトラヒドロフラン

1.2.1.4 VOC 濃度の実態

シックハウス症候群に対する注目が集まる様になって以降、様々な機関・研究者によっ
て室内 VOC の濃度測定が行われ、報告されてきている。これらの報告の中のいくつかを
例として以下に挙げる。

(a) 濃度指針値が存在する物質の動向

国土交通省によって平成 12 年（2000 年）から 17 年（2005 年）にかけて行われた、室
内空気質中に存在する有機化合物濃度の実態調査の結果が Table 1-5（次ページ）である^[7]。
これを見ると、測定対象とされた濃度指針値の存在する 6 物質のうち 5 物質では、改正建
築基準法が施行された平成 15 年（2003 年）以降、室内濃度は非常に低い水準になってい
る。一方で、アセトアルデヒドの低減は進んでいないことが示唆される結果である。

(b) 住宅のタイプによる VOC 濃度の違い

樋田ら（2007）は、改正建築基準法施行後に新築された静岡県および愛知県の住宅にお
いて有機化合物の濃度測定を行った。測定対象とした住宅は、内装材にムク材などの天然
材料を用いた住宅（天然仕様住宅）10 棟と、複合フローリングやビニルクロスなどの加工
材料を主とした住宅（一般仕様住宅）9 棟である。また、濃度測定を行う場所はそれぞれ
の住宅の居間と寝室とした。

アセトアルデヒド、トルエン、スチレンは一般仕様住宅でより濃度が高かったが、一方
で α -ピネン、 β -ピネン、リモネンといったテルペン類は天然仕様住宅での濃度が非常に高

く、そのために天然仕様住宅では TVOC が大きくなる傾向が見られた。ホルムアルデヒドはどちらの仕様でもあまり差異は見られなかった。また、以上に挙げた物質の平均濃度は Table 1-6 の様になり（平均濃度はグラフより読み取った値である）、指針値を超える室内濃度になっている住宅の割合は国土交通省による調査結果よりも高くなっている^[8]。しかし、アセトアルデヒドの濃度低減があまり進んでいないという点では、両者の結果は一致する。

Table 1-5 国土交通省による VOC 濃度調査結果（抜粋）^[7]

平均濃度 (ppb) 指針値超過住宅の割合	12年度	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度
ホルムアルデヒド	73 28.7%	50 13.3%	43 7.1%	40 5.6%	28 1.6%	25 1.5%
トルエン	41 13.6%	23 6.4%	17 4.8%	17 2.2%	4 0.6%	3 0.3%
キシレン	6 0.2%	9 0.3%	5 0.0%	4 0.1%	2 0.0%	1 0.0%
エチルベンゼン	10 0.0%	5 0.0%	3 0.0%	4 0.0%	1 0.0%	1 0.0%
スチレン	—	2 1.1%	1 0.0%	0 0.1%	0 0.1%	1 0.6%
アセトアルデヒド	—	—	17 9.2%	15 9.5%	18 9.7%	17 11.6%

Table 1-6 樋田らによる新築住宅の VOC 濃度調査結果^[8]

測定物質など	平均濃度 [μg/m ³]		指針値超過 割合 [%]
	天然仕様	一般仕様	
ホルムアルデヒド	84	72	18
アセトアルデヒド	145	300	89
トルエン	110	175	11
スチレン	75	125	11
α-ピネン	925	100	—
β-ピネン	70	25	—
リモネン	400	50	—
TVOC	15000	5000	—

(c) 室内に存在する VOC 組成の特徴

花里ら（2010）が 2 年半に渡って季節ごとに実施した、実験住宅の VOC 測定結果からは以下のことが明らかになっている。①夏季には多くなるといった季節変動性はあるも

の、検出される VOC の種類は時間とともに減少した。②検出された VOC は多数であるが、全体の濃度の 70%以上はデカン・ウンデカン・エチルベンゼン・トルエンなどの上位 10 種類によって占められていた。③年月とともに上位 10 種類の VOC による濃度占有率は上昇し、平均的には 73~86%の範囲となった^[9]。

以上の様に、室内環境中の VOC にはある種の偏りが見られることが分かった。

(d) 指針値が設定された VOC 以外の物質の重要性

柳沢ら (2010) は、シックハウスの訴えがあったオフィスの VOC を測定した。その結果、ホルムアルデヒド・トルエン・キシレン・エチルベンゼン・スチレンといった濃度指針値が設定された物質はごく低濃度であり、指針値を超えた物質はアセトアルデヒドのみであった。しかし、TVOC は測定したどの部屋においても高い値を示した。TVOC のうち、指針値が設定された物質が占める割合は 5%程度であり、残りの約 95%は濃度指針値がない、つまり規制対象となっていない化学物質であり、中には同定されない物質もあった^[10]。

この結果は、比較的毒性が強い化学物質が規制されて、それらの物質の室内濃度を下げることができたが、代替物質が使われて新たなシックハウスが生じることを示唆している。

1.2.1.5 まとめ

木材や家具などは VOC の発生源となっており、機密性の高くなっている近年の室内環境では VOC 濃度が高くなりがちである。毒性学的知見から濃度指針値が設けられて使用が規制されている物質の濃度は低く抑えられている場合が多いが、低減化が進んでいない物質もあり、アセトアルデヒドはその代表であると言える。

また近年では、規制されている物質の室内濃度が減少した一方で、その他の VOC が多くなってきている。すなわち、「濃度指針値」という概念だけでは室内空気質の良し悪しを評価するには不足であると考えられる。

1.2.2 空気清浄機の利用

1.2.2.1 空気清浄機の種類

近年の室内空気質への関心の高まりから、空気清浄機が利用されるケースが増えてきており、様々なタイプの空気清浄機が研究・開発されている。研究グループやメーカーごとに採用している方式や性能は異なるが、大まかに区分するならば以下の様になるだろう。

(a) 熱分解

VOC を燃焼させて二酸化炭素と水にして無害化する。エネルギー消費が膨大であることが欠点であり、触媒を用いることで必要温度を下げ省エネルギー化が図られている。

(b) 物理吸着

活性炭や HEPA フィルターなどで VOC や粉塵を吸着除去する方式がこれに当たる。フィルター等が汚れた場合には交換が必要であることに加え、吸着力は吸着材の表面物性が

大きく影響するため、化学物質に応じて向き・不向きがあることが欠点である。

(c) 化学吸着

化学反応を利用してある官能基を選択して吸着する方法。アセトアルデヒドなどの様に、物理吸着による除去が難しい化学物質に対して適用する方法が研究されている。

(d) 化学反応による分解

現在、最も研究がなされている方法であると言える。主に VOC を酸化することによって分解し、二酸化炭素まで無機化することを目的としている。光触媒、オゾン、酸化活性種、フェントン反応を利用したものなどがこれに分類される。

1.2.2.2 酸化活性種の利用

近年、商品化されている空気清浄機では、酸化活性種を利用して VOC の分解を図っているものが多い。その理由としては、必要とするのは電源と空気だけでフィルター交換や薬品が不要であるため、簡便かつ比較的低コストであることが考えられる。また、このような空気清浄機で生成される酸化活性種として代表的なものとしては、オゾン (O_3)、ヒドロキシルラジカル ($OH\cdot$) が挙げられる。これらの物質の酸化力の強さは酸化還元電位の値で表わすことができ、ヒドロキシルラジカルは他の酸化剤と比較しても強い酸化力を持つ物質である (Table 1-7) [11]。

酸化活性種は、たとえば放電現象 (無声放電、コロナ放電、プラズマ放電など) や紫外線照射を用いて発生させることができる。しかし、これらは強力な活性種を生成することができる反面、発生方式によっては有害物質とされる窒素酸化物 (NO_x) も同時に生成してしまうことには注意が必要である [11]。

無声放電式はオゾンの生成に適している放電現象であり、実用オゾン発生器のほとんどがこの放電現象を採用しているとされている。しかし、空気を原料としてオゾンを生じると (気体圧力 1 atm、放電空隙長 1.2 mm、冷却温度 $0^\circ C$ の条件下)、オゾンの約 1.3% の割合で NO_x も生成されるという結果が得られている。また、 NO_x の発生割合は放電空隙長が短くなるほどに、また気体圧力および冷却水温が大きくなるほどに高くなる。また、無声放電式以外の放電現象でもオゾンは生成することが確認されている [11]。

Table 1-7 酸化剤の酸化力 (酸性溶液における値) [11]

酸化剤	標準酸化還元電位 [eV]
$OH\cdot$	2.85
F_2	2.65
O_3	2.07
MnO_4^-	1.70
Cl_2	1.36
$Cr_2O_7^{2-}$	1.33

1.2.2.3 酸化活性種の濃度

(a) 酸化活性種の寿命

空気清浄機によって生成される酸化活性種のうち、ラジカル類は非常に寿命が短い（ヒドロキシルラジカルでは 10^{-6} s程度と言われている）、空気清浄機の外にまで出てくることはないと考えてよい。しかし、オゾンは比較的安定で寿命が長く（温度にも影響を受けるが、気相の自己分解による半減期は16時間程度と言われている）、空気清浄機の外に出るため、室内のオゾン濃度が高くなる可能性がある。

(b) オゾンの室内濃度

通常、大気中のオゾン濃度は数ppbであると言われているが、日差しの強い海岸や森林の内部では100 ppb程度になることもあり、測定場所や季節（3～5月が最大、10～12月が最小）によっては高くなることもある^[12]。室内にオゾンの発生源が無い場合は大気からの流入のみを考えればよく、壁などによって吸着されるために多くの場合、室内濃度は大気濃度の20～70%程度になる^[13]。そのため、通常は室内のオゾン濃度が問題になることはない。ただし、空気清浄機などオゾンの発生源が室内に存在すると、室内濃度が非常に高くなるケースも考えられる。

野崎ら（2002）は換気回数を一定にした条件での定常状態におけるオゾン濃度を測定し、以下に示す濃度予測式との比較を行った。その結果、コピー機で約0.4 ppm、レーザープリンタで約0.06 ppm、静電型空気清浄機で約1.56 ppm、脱臭機で約0.12 ppmであり、濃度予測式とも高濃度の場合良く当てはまった^[14]。

また、国民生活センターが家庭用オゾン発生器の安全性について調査し、業界に対して安全対策を図る様に求めた例もある。その調査結果では、特に空气中・水中両方で使用できるオゾン発生器でオゾン生成量が多く、銘柄によっては室内濃度が1ppmを、排出口付近では10ppmを超える様な非常に高濃度になったと報告している^[2]。

野崎らの濃度予測式：

$$C = C_1 e^{-mt} + \frac{1}{mR} (M + QC_0)(1 - e^{-mt}) \quad m = \frac{Q + aS + Q_e}{R}$$

ただし、 C_0 ：外気のオゾン濃度(ppm)、 Q ：室の換気量 (m^3/h)、 M ：機器のオゾン発生量 (ml/h)、 R ：室の気積 (m^3)、 t ：時間 (h)、 a ：吸着速度 (m/h)、 S ：室内における全吸着面積 (m^2)、 M' ：再放出量 (ml/h)、 Q_e ：発生源のオゾン除去率 (m^3/h)

1.2.2.4 まとめ

酸化活性種を利用して VOC 分解を行う空気清浄機が使用されるケースが増えている。これらの酸化活性種は主に放電現象を利用して生成されており、多くは寿命が短いために空気清浄機内で消失する。しかし、寿命が長いオゾンは空気清浄機の外に排出され、室内のオゾン濃度が高濃度になる場合もある。空気清浄機は室内を酸化雰囲気するのである。

1.3 大気環境の VOC 酸化反応

1.3.1 光化学反応

大気環境中には、工場などから排出された VOC や自動車などから排出された NO_x が存在し、そこに紫外線が当たることによって化学反応が生じる。この化学反応は「光化学反応」と呼ばれて、大気環境を大きく左右する重要な反応と考えられている。

光化学反応の概略図を以下に示す (Fig. 1-1) [15]。この反応の中心となるのは VOC・NO_x・紫外線による NO_x サイクルである。以下に各生成物についての説明をする。

(a) 光化学オキシダント

オゾンとペルオキシアシルナイトレート (PAN) を合わせて光化学オキシダントと呼ぶ。オゾンは紫外線照射下において O₂ と NO₂ の反応によって生成し、VOC の酸化剤となる。一方、PAN はアルデヒド類が酸化することでアシルラジカルが生成し、これと NO₂ が結合反応を起こすことによって生成する。

(b) 浮遊性粒子状物質 (SPM)

SPM (Suspended Particle Matter) には、有機粒子と無機粒子が存在する。有機粒子は揮発性の低い有機化合物が凝縮することによって生成するとされており、元々揮発性の低い有機化合物は一次粒子を生成する。一方で二次粒子とは、揮発性の高い VOC が酸化されることで生成した低揮発性物質が凝縮したものを指す。また、無機粒子は NO₂ や SO₂ が酸化されて二次的に生成するものの他、海塩粒子などの一次的なものも存在する。

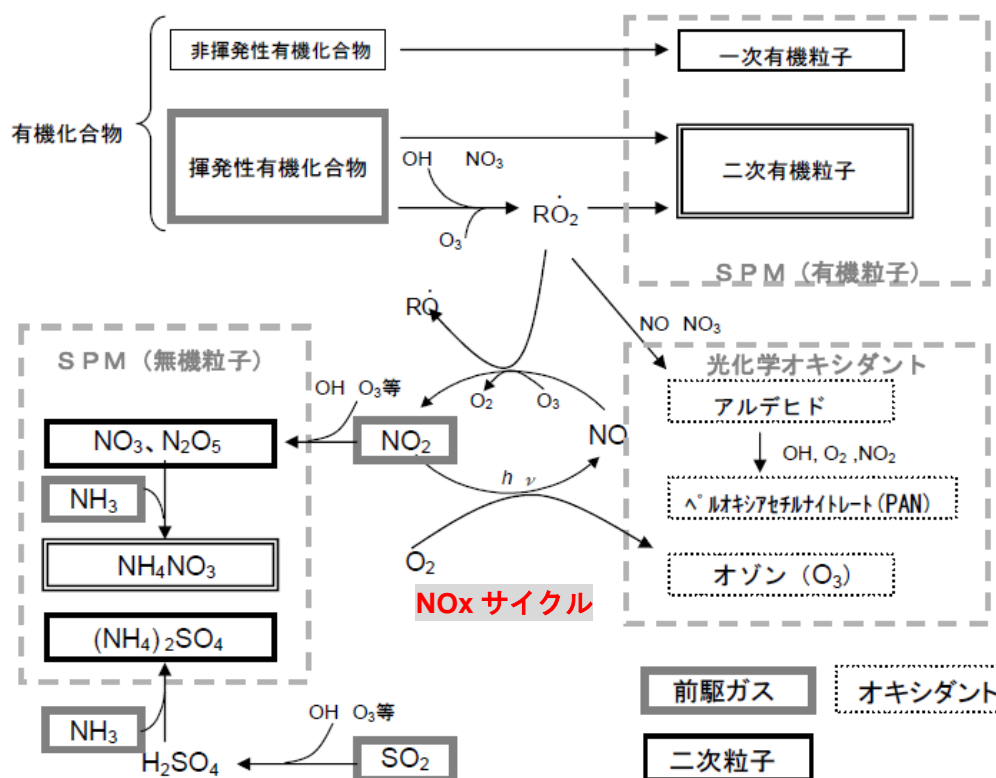


Fig. 1-1 光化学反応の概略図[15]

1.3.2 オゾン生成能

1.3.2.1 緒言

オゾンは規制値の存在する有害物質であるとともに VOC の酸化剤となるため、光化学反応において重要な役割を担っている。そのため、どの程度のオゾンが生成するのかを予測することが必要とされる。その判断材料のひとつとして VOC のオゾン生成能というものがある。これは、オゾン生成に対する VOC の寄与度を表わすものである。

1.3.2.2 算出方法^[16]

オゾン生成能の算出は、SAPRC-99 というボックスモデルを用いることで計算される。まず、実際の観測結果を元にして VOC および NO_x の初期濃度と排出量・気象条件を設定し、次にその基本ケースに対して個々の VOC の初期濃度と排出量を増加させた際のオゾン生成量の増加を求めてオゾン生成能を算出する。具体的な手順は以下の通りである。

①基本ケース (Fig. 1-2) に対して、VOC/NO_x 比が 4~40 となるように NO_x の初期濃度と排出量を変化させ、それぞれの場合におけるオゾン存在量を計算する。

②オゾン生成能を測定する個別の VOC の初期濃度と排出量を基本ケースに比べて 5% 増加させ、①の場合と同様に NO_x 量を変化させる。そして、それぞれの場合におけるオゾン存在量を計算する。

③以下の数式で表わされるのが、MIR (Maximum Incremental Reactivity) であり、これがオゾン生成能の指標となる。ただし、①と②で計算したオゾン存在量の差の中で最大のものを「最大オゾン増加量」とする。

$$MIR = \frac{\text{最大オゾン増加量}(g)}{\text{VOC追加量}(g)}$$

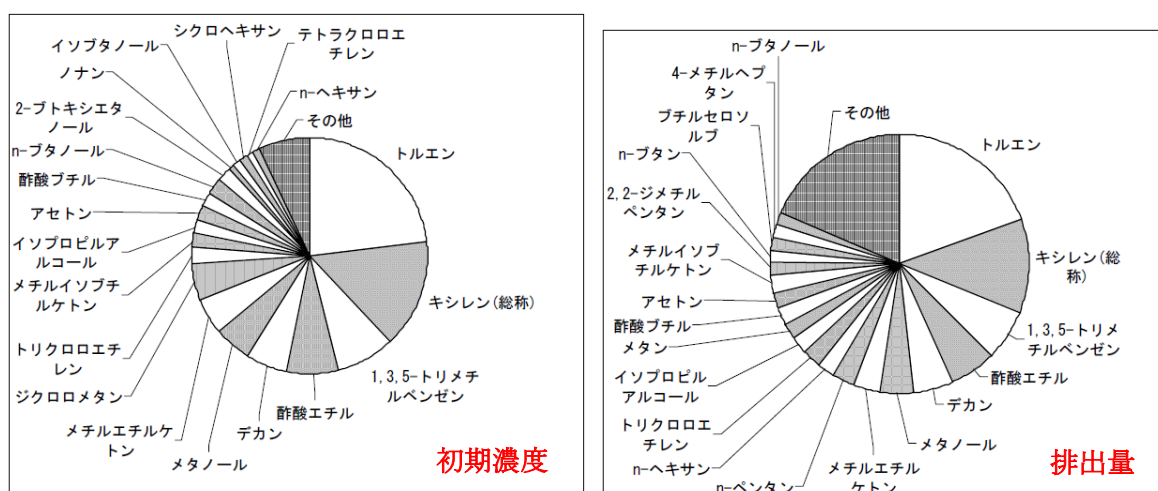


Fig. 1-2 オゾン生成能算出における基本ケース^[16]

1.3.2.3 オゾン生成能の一覧

以上のようにして計算された結果を Table 1-8 に示す。一般的には、光化学反応活性が低いメタンを基準として考えられることが多い。

Table 1-8 VOC のオゾン生成能 (抜粋) [16]

VOC	MIR	メタン比
m-キシレン	11.71	800.4
o-キシレン	7.45	509.5
トルエン	4.66	318.6
p-キシレン	4.04	275.9
n-ヘキサン	1.21	83.0
メタノール	1.10	75.3
アセトン	0.50	34.0
デカン	0.46	31.4
ジクロロメタン	0.070	4.8
メタン	0.0146	1.0

1.3.3 SPM 生成能

1.3.3.1 緒言

SPM となる粒子の大きさは粒径が 10 μm 以下のもので、沈降しにくく長時間に渡り大気中に滞留するために、人間が吸引しやすいと言われている。また、近年では呼吸器系のより深くまで侵入する危険性がある PM_{2.5} (粒径 2.5 μm 以下の粒子) に注目が集まっている。このような微粒子のひとつに、VOC の酸化によって生じる二次生成有機粒子がある。この二次生成有機粒子の作りやすさを表すのが、VOC の SPM 生成能である。

1.3.3.2 エアロゾル収率

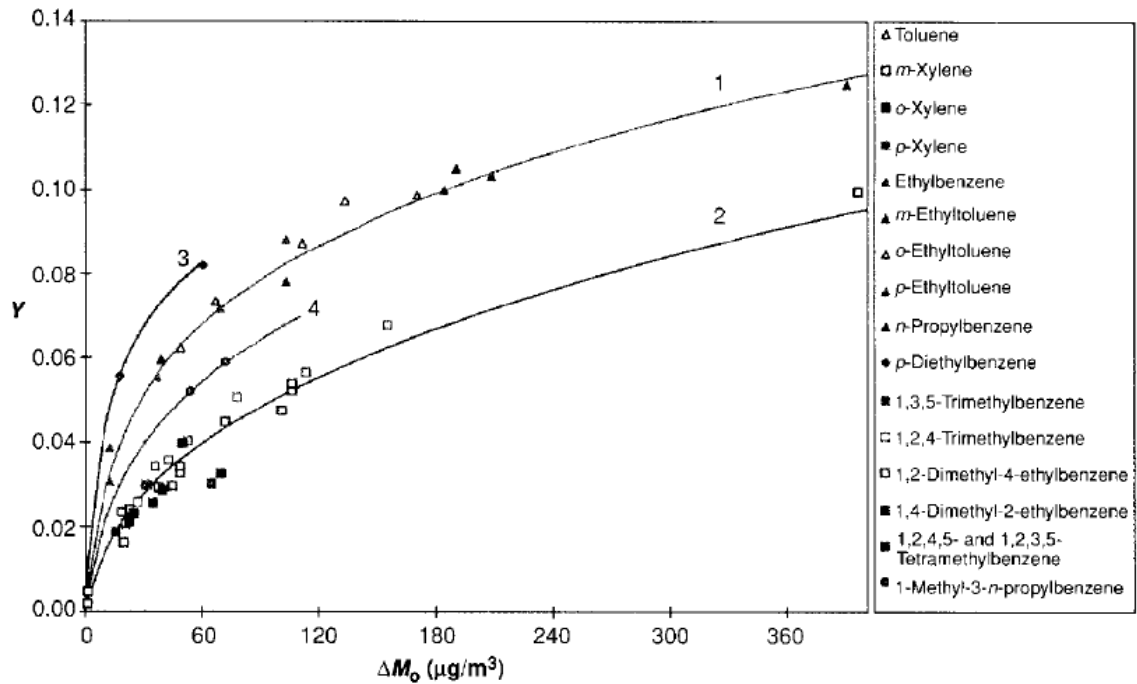
本研究では SPM 生成能に関する指標として、「エアロゾル収率 (Aerosol Yields)」(二次生成有機粒子は、二次生成有機エアロゾルとも呼ばれる) を用いる。エアロゾル収率 Y は以下の式のように定義され、個々の VOC の「粒子へのなりやすさ」を表わす指標である [17]。

$$Y = \frac{\text{エアロゾル生成量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}{\text{反応したVOC量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}$$

エアロゾル生成能は実験的に算出される。個々の VOC とオゾンや NO_x を反応させた際に生成する二次生成エアロゾルの質量濃度と VOC の濃度変化を測定し、そのデータを元に横軸にエアロゾル生成量を縦軸に収率を取ると、Fig. 1-2 のような曲線が得られる。

また複数の VOC が共存する系の場合では、エアロゾル生成量がある値を取る場合 (Fig.1-2 の例では $\Delta M_0=28$) の収率 Y と反応した VOC 量の積の総和は、おおよそ実際のエアロゾル生成量と一致するとされている [18]。

$$\Delta M_0 = \sum (\Delta \text{VOC} \times Y_{\Delta M_0})$$



ΔM₀=28 の場合

Species	Initial ROG ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ΔROG ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Y	ΔROG × Y ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Toluene	663	265	0.049	13
m-Xylene	330	284	0.027	7.6
m-Ethyltoluene	105	89	0.049	4.4
n-Propylbenzene	40	16	0.049	0.8
1,2,4-Trimethylbenzene	162	147	0.027	3.9
Total				29.7

Fig. 1-2 VOC（芳香族類）のエアロゾル収率

1.4 室内環境と大気環境

1.4.1 共通点

室内環境と大気環境とではフィールドが異なるが、同じ空気であり、空気中に含まれる物質は似ている。それをまとめると Table 1-9 の様になる。

Table 1-9 室内環境と大気環境の比較

要素	室内環境	大気環境
VOC	建材、芳香剤などを発生源として、高濃度で存在する	工場など的人為的発生源、森林などの自然な発生源がある
オゾン	空気清浄機で発生される	光化学反応による生成
NO _x	ストーブ、ガスコンロなどから発生（サーマル NO _x ）	自動車の排気ガスなどに含まれる
紫外線	窓際を除き、ほとんどない	太陽光の強さに応じて変化
既存粒子	ハウスダストなど	海塩や火山灰など

1.4.2 室内で予測される現象

Table 1-9 に示した様に、室内環境と大気環境では空間の広さも物質の濃度も異なるが、構成する要素は同じであり、VOC の化学反応が生じると考えられる。また、確かに室内には紫外線がほとんど存在しないが、空気清浄機によって人為的にオゾンが発生している。そのため、室内環境においても「光化学反応」に似た現象が起きている可能性があり、それぞれの物質が大気環境よりも高濃度であるため、化学反応の生成物が室内空気質に与える影響は大きくなるものと考えられる。

「室内環境においても、大気環境における光化学反応に似た現象が起こっている」

1.5 健康影響

1.5.1 緒言

室内は比較的閉鎖的で換気がしにくく、かつ VOC やオゾンの発生源と人間との距離が近い場合が多いため、VOC の酸化反応により生じた生成物を人間が吸引しやすい状況にあると言える。そこで、それらの酸化生成物が室内で過ごす人間の健康にどのような影響を与えるかについてまとめた。

1.5.2 光化学オキシダント

光化学オキシダントは光化学スモッグの原因物質であり、目やのどに対して刺激性を示すことが知られており、日本においては 1 時間平均値 0.06ppm という環境基準値が設定されている^[19]。

光化学オキシダントのうち約 9 割はオゾンであると言われていたことに加え、本研究では室内においてオゾンを生じさせる状況を想定しているため、この項では特にオゾンの健康影響等について述べる。

オゾンは濃度によっては多大な被害をもたらす物質であり、ヒトへの健康影響 (Table 1-10) や植物の成長阻害・収穫量低下を引き起こす^[20]。

日本では光化学オキシダントとしてひと括りにされているが、アメリカでは環境保護局 (EPA) によってオゾン単独での環境基準値が定められており、2008 年に 8 時間平均値の環境基準値をそれまでの 0.08 ppm から 0.075 ppm に引き下げた^[21]ことが近年の動きとして挙げられる。

室内のオゾン濃度基準に関する規制値もあり、アメリカ食糧医薬品局 (FDA) による室内最大許容濃度として 24 時間平均値 0.05ppm が設定されており、また ACGIH の許容濃度 (TWA) では、重労働で 0.05 ppm、普通の労働で 0.08 ppm、軽労働で 0.10 ppm、二時間以内の労働では 0.20 ppm と設定されている^[22]。

一方、空気清浄機を製造する業界の動きとしては、日本空気清浄協会によって、オゾンを生じさせる機器による室内オゾン濃度が最大でも 0.1 ppm 以下にするという設計基準が設定されている^[2]。

Table 1-10 オゾンによる人体への影響^[11]

空気中濃度 [ppm]	健康影響など
0.01～0.015	嗅覚閾値
0.1	不快なおいがし、鼻や咽頭に刺激を感じる
0.2～0.5	3～6時間の曝露で視覚が低下
0.5	明らかに上気道に刺激を感じる
0.5～1.0	胸痛、呼吸障害、酸素消費量減少
1.0～2.0	咳嗽、疲労感、頭痛、上気道の渇き、精神作用減退、 2時間曝露で肺活量が20%減少
5～10	呼吸困難、肺鬱血、脈拍増加、体痛、麻痺、昏睡
50	1時間で生命の危険
1000～	数分間で死亡

1.5.3 二次生成粒子（微粒子）

1.5.3.1 緒言

微粒子、特に粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) は、呼吸系の奥深くまで入りやすいことや粒子表面に様々な有害物質が吸着・吸収されていることから、吸引することによる健康影響が懸念されている。環境省は2009年に $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準値を、年平均 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定した^[23]。本研究ではVOC酸化反応の最終的な生成物である二次生成粒子について焦点を当てるため、微粒子の室内濃度と人への曝露量の関係について特に詳しくまとめた。

1.5.3.2 粒子が生体内に取り込まれる仕組み

(a) 沈着のメカニズム

空気中に存在する粒子が呼吸によって取り込まれて、気道の粘膜または肺胞に接着することを「沈着」という。沈着した粒子は気流に戻ることはないので、生体内に取り込まれることとなる。粒子が沈着する経路には以下の5通りがある^[24]。

①慣性による衝突

気流に乗って粒子が移動し、気道壁に衝突する。鼻腔および主要気管支など、浅く気流の速い部位で起こりやすい。

②沈降

重力の作用であり、粒径が大きいほど沈降速度は速くなる。気流速度の小さい、細気管支や肺胞領域で起こりやすい。

③遮り

繊維状粒子に特徴的な現象である。繊維状粒子は気流の中心に沿って進むため、主要気管支では沈着しにくく、末梢気管支にまで到達する。アスベストなどがこの動きをする。

④粒子荷電

微粒子が大気中のイオンを吸着することによって帯電している場合がある。その場合、同じ電荷の粒子と反発することによって軌道が変わって沈着しやすくなる。

⑤ブラウン運動

1 μm 以下の粒子は任意の方向に拡散する性質を持ち、拡散速度は粒径が小さいほど大きくなる。気流速度の小さい末梢気管支や肺胞領域で重要となる。

以上に挙げた様に、粒子沈着は粒子の大きさ、形状、表面の状態などに大きく左右される。また呼吸器系の中で吸湿して粒子が膨張することから、粒子の吸湿性も沈着に関与する^[24]。

(b) 沈着率

粒子の沈着は、呼吸器系を上気道領域 (Extrathoracic Region)、下気道領域 (Tracheobronchial Region)、肺胞領域 (Alveolar Region) の3つの領域に分けて考察されている (Fig. 1-3)。これは、それぞれの領域で気流の性質が大きく異なることが理由である。すなわち、上気道では乱流、下気道では層流となっており、一方肺胞ではほぼ気流がないためにブラウン運動による沈着が支配的となっている。そして、粒子の大きさによって、気流や重力より受ける影響やブラウン運動の程度が変わってくるため、粒子の大きさと沈着率との関係は、呼吸器系の領域ごとに異なった特徴を示すと考えられる。

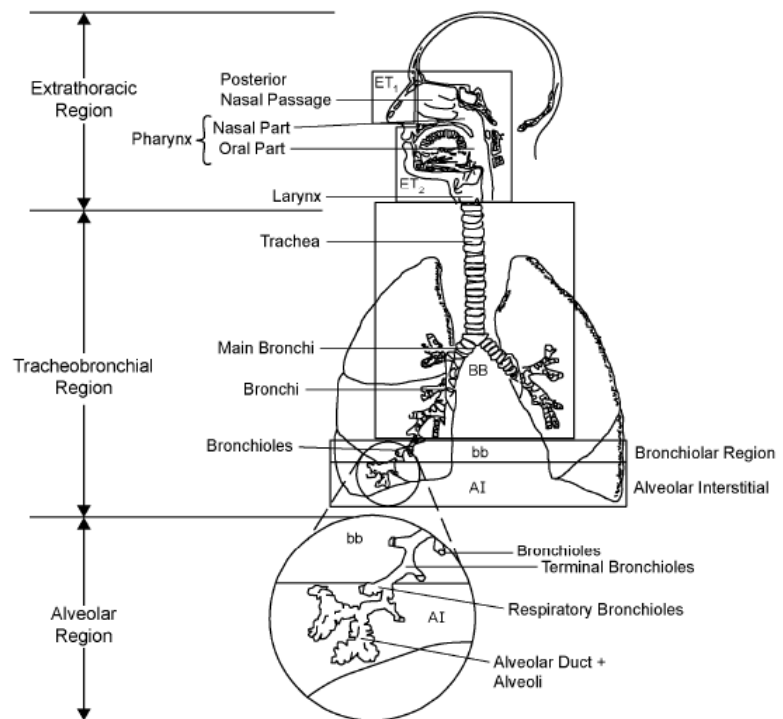


Fig. 1-3 呼吸器系の3領域^[25]

粒子の大きさと沈着率との関係は、MPPD と ICRP という二つのモデルを用いて推測されている。Fig. 1-4 に示す通り、沈着しやすい粒子の大きさを表したグラフは二峰性を示すと考えられ、呼吸器系全体としては、「核形成モード粒子」と呼ばれる数十 nm 程度の極小の粒子、または数 μm 程度の大きな粒子の沈着率が高い傾向にある (Fig. 1-4 の”total”参照)^[25]。この結果は、Hatch(1961)の実験に基づくデータ (Fig. 1-5) と同様の傾向を示している^[26]。しかし、呼吸器系の領域によって沈着の傾向が異なるだけでなく、鼻呼吸と口呼吸の違い (Fig. 1-4)・安静時と運動時の違いによっても沈着率は変化するため、沈着率を基準として粒子の大

きさに明確なカットポイントを設けることは難しい。また、以上に挙げたものの他に沈着率に影響する要因としては、性別、年齢、呼吸器系疾患の有無、オゾンなどの刺激物質の有無などがあると考えられている[25]。

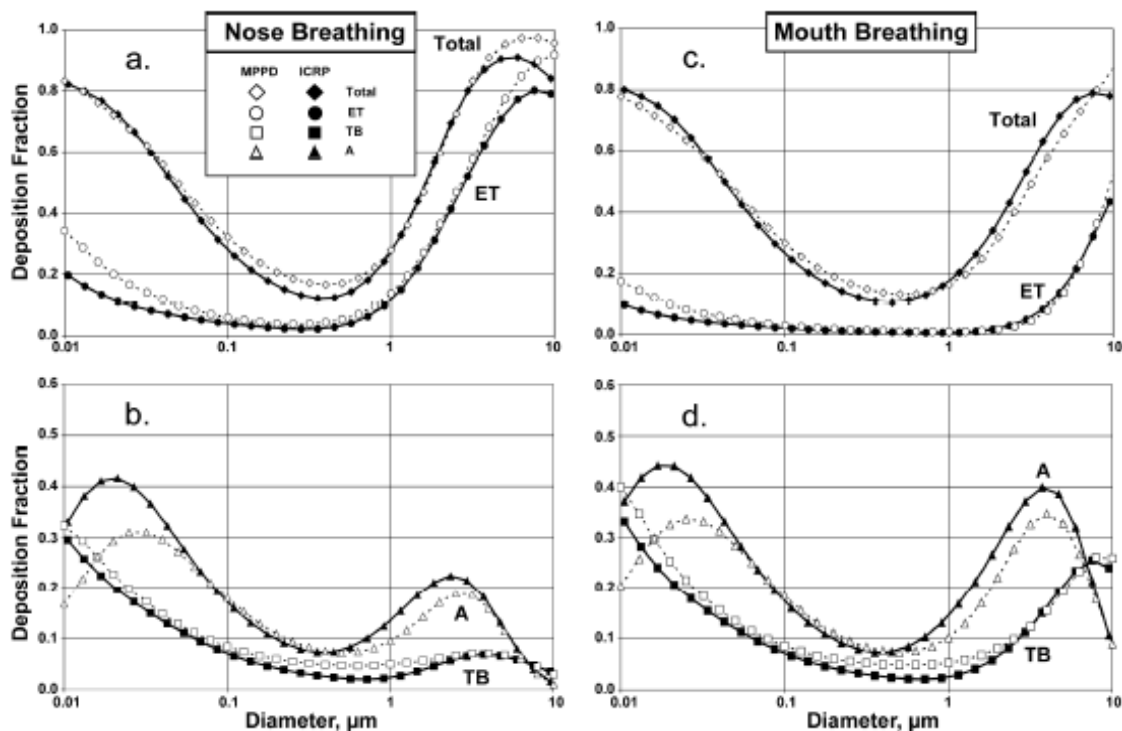


Fig. 1-4 粒径と沈着率の関係 (モデルによる予測) [25]

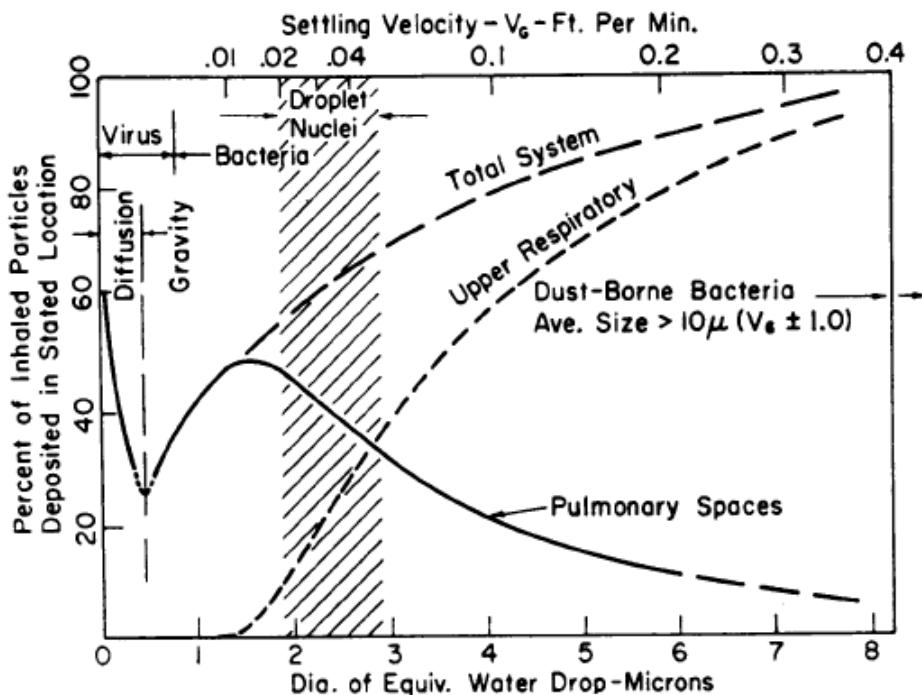


Fig. 1-5 粒径と沈着率の関係 (実験による計測結果) [26]

(c) 沈着後の挙動^[24]

●体外への排出

上気道領域および下気道領域では、鼻汁・咽頭への粘膜繊毛輸送・咳などによって除去される。一方、肺胞領域では沈着した粒子は肺胞マクロファージによる貪食される。粒子を貪食したマクロファージは、運動して末端気管支まで到達するので、その後は気道の浄化作用によって除去される。マクロファージによる貪食は通常、沈着から 24 時間以内と迅速に行われる。また、微小粒子は大きな粒子よりも貪食を受けにくいとの報告もある。

●体内への移行

①粒子成分の溶解による移行

粒子そのものや粒子表面に吸着した物質の成分によっては、呼吸器分泌液や細胞の間質液に溶解するものもある。粒子が溶解されると、その成分は速やかに血中に吸収されることになる。特に、鼻腔には血管が集中しているため、沈着した可溶性粒子を吸収しやすくなっている。

②微小粒子の直接的な移行

繊毛のない上皮へ沈着した粒子や肺胞領域でマクロファージによる貪食を受けなかった粒子のうち、十分に小さな粒子は上皮を通り、間質に侵入する。そして、間質から血液やリンパ液へも到達する場合もあると考えられている。この様な挙動を示す微小粒子は不溶性であり、粒子のまま体内で輸送される。

●肺以外の臓器への移行

肺に沈着した粒子が血中に移行することにより、肺以外の様々な臓器に粒子成分が蓄積されることが懸念されており、それを検討する様々な研究がなされている。

Nemmar ら (2002) は、^{99m}Tc で標識した炭素粒子 (<100 nm) を健常者に吸入させ、どの程度血液循環系に移行するかを検討した。その結果、60 分後までには肝臓およびその他の臓器で放射性活性を検出する結果を得た。そのことから、微小粒子は肺から血中へと迅速に移行し、全身の臓器に影響を与える可能性があるとして報告した^[27]。

一方、Mills ら (2006) は、同じく ^{99m}Tc で標識した炭素粒子 (4~20 nm の粒子を凝集させて 100 nm とした) を健常者に吸入させた。その結果、血中からは ^{99m}Tc は検出されず、また 6 時間後でも 95% の粒子が肺に滞留していることが確認された。そのため、粒子が肺から直接血液中へ移行する説には否定的な見解を示した^[28]。また、Brown ら (2002) が健常者 9 人と慢性肺疾患を有している 10 人に対して行った実験においても、2 時間後までには肝臓への放射線蓄積は確認されなかった^[29]。

(d) まとめ

大気中に存在する粒子は、吸入されて一部が呼吸器系に沈着する。沈着しやすさは粒径によって決まる部分も大きく、呼吸器系の領域ごとに特徴がある。沈着した粒子は呼吸器系の浄化機能によって体外へ除去されるが、非常に微小な粒子や可溶性の粒子などは体内へと移行される。しかし、移行のメカニズムについては諸説あるため、今後の検討が重要である。

1.5.3.3 健康影響

これまでに非常に多くの研究によって、毒性学や疫学的観点から微粒子が人体に与える影響を評価がされており、微粒子は幅広くヒトの健康に対して悪影響を与える可能性が示唆されている。多くの部分では知見が乏しく今後の研究による検証が必要であるが、検証が進んでいる部分もあり、確からしいと思われる健康影響も分かっている。Table 1-11 に比較的確からしいと思われる健康影響の例および今後の検証が必要である項目の例を挙げる。

Table 1-11 微粒子が引き起こすとされる健康影響の例^[24]

	呼吸器系への影響	循環器系への影響
比較的確からしい影響	①肺炎症および肺障害 微粒子に曝露することによって、気道や肺に炎症が生じる場合がある。高濃度の微粒子を実験動物に曝露させた場合、肺障害を引き起こすことが確認されている。 ②気道の抗原反応性の増強と喘息の悪化 動物実験では、様々な微粒子により気道の抗原反応性が亢進し、喘息やアレルギー性鼻炎を引き起こすことが確認されている。ヒトでの検証は少ないものの、ディーゼル排ガスでは同様の現象が起こる可能性が示唆されている。	①心機能の低下 微粒子への曝露により期外収縮や徐脈などが起こることや、自律神経機能に影響を及ぼすことが示されている。これらのメカニズムは不明であるが、これらの影響により心臓に負担がかかり、不整脈が誘発される可能性がある。 ②血液凝固系の活性化 実験動物を微粒子に曝露させることで、血液凝固が活性化されているとの報告が多い。曝露が長期化した場合、血栓や動脈閉塞などを引き起こす可能性がある。
	免疫系への影響 ①感染抵抗性の低下 微粒子に曝露することで、肺胞マクロファージの殺菌性が低下することが確認されている。それにより、結核菌などへの感染リスクが高まることが予想される。	その他の影響 ①変異原性・遺伝子障害性 微生物や実験動物を用いた検証により、都市や工業地域の大気中に含まれる微粒子が変異原性・遺伝子障害性を持つことが確認されている。
	今後の検証が必要なもの： 中枢神経への影響、生殖毒性、催奇性、発がん性、死亡率との関連性 など	

1.5.3.4 ヒトへの曝露

(a) 屋内の微粒子濃度の重要性

日本人を対象としたアンケート調査によって、人々は一日の約 90% を屋内で過ごしていると報告されている。また、アメリカ環境保護庁は曝露評価において 12 歳以上の屋内滞在時間を約 21 時間とするように推奨している^[1]。

この様に、ヒトの微粒子曝露は室内濃度によって決定される場合が多い。実際に環境省の調査（2007）では、PM_{2.5} の屋内粒子濃度と個人曝露濃度との間に強い相関が見られるという報告がなされている（Fig. 1-6）^[31]。

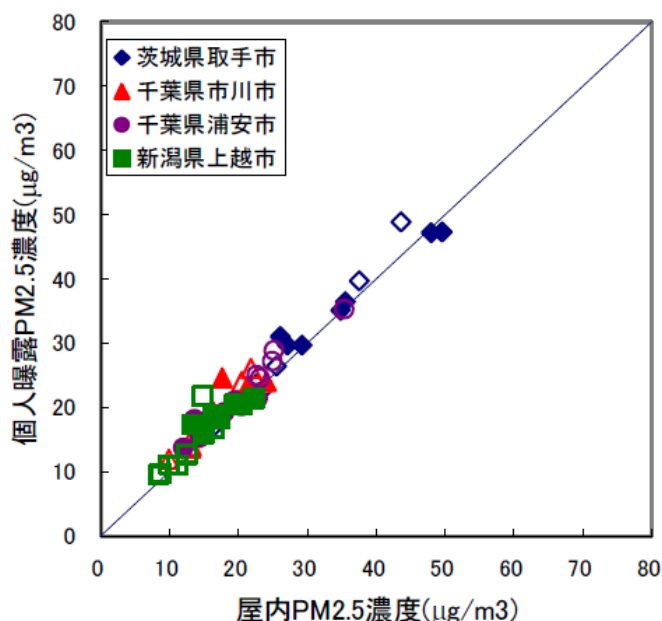


Fig. 1-6 屋内微粒子濃度と個人曝露の相関

(b) 屋内濃度に寄与する要素

●屋外からの侵入

Long ら (2001) は人間活動が行われていない夜間において屋外と屋内の微粒子を測定し、粒子径別に侵入係数 (屋内/屋外) を算出した。そして、 $0.1-0.5 \mu\text{m}$ の大きさの粒子が屋外から侵入しやすく (90–100%)、それ以下でも以上でも侵入しにくくなるとの結果を得た (Fig. 1-7) [32]。この結果からすると $\text{PM}_{2.5}$ はかなりの割合で屋外から屋内へと入ってくるのが予想される。これは、環境省の調査でも $\text{PM}_{2.5}$ の屋外濃度と屋内濃度はほぼ同じであるとの報告 (Fig. 1-8) と一致するものである [31]。

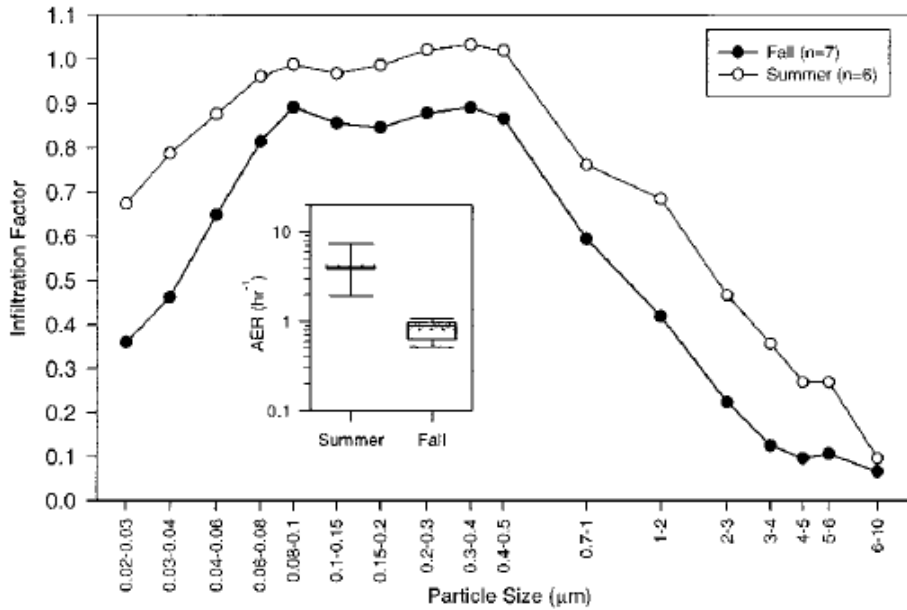


Fig. 1-7 粒径と屋外からの侵入率の関係 (夏と冬) [32]

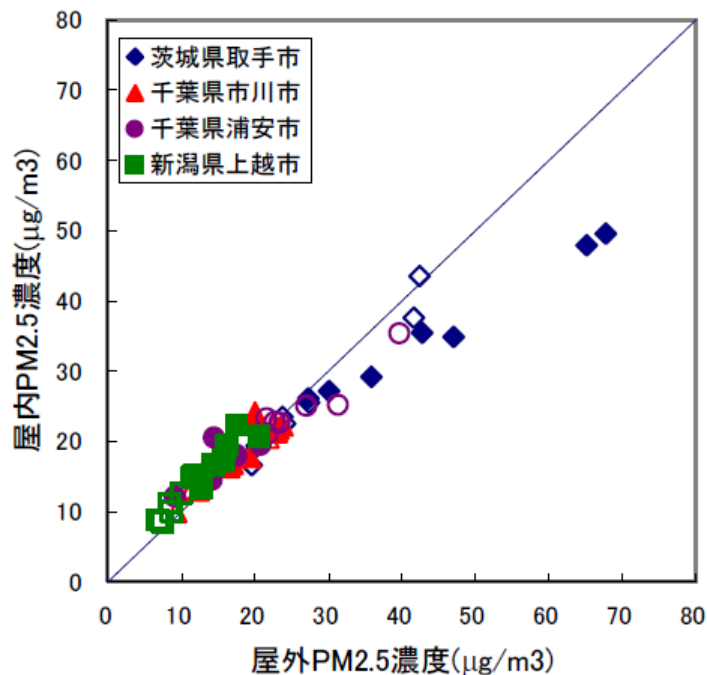


Fig. 1-8 $\text{PM}_{2.5}$ の屋外濃度と室内濃度の相関

●屋内でのヒトの行動

Zhang ら (2010) は、様々な料理を作った際に発生する、超微小粒子 (<100 nm)、PM_{2.5}、黒色炭素の濃度を測定した。その結果、それぞれ $1.34 \times 10^4 - 6.04 \times 10^5$ particles/cm³、10.0 - 230.9 µg/m³、0.1 - 0.8 µg/m³ という値を得た^[33]。

Shon と Lee (2010) は、車内で喫煙をした場合に超微小粒子と PM_{2.5} のバックグラウンドからの増加量を測定した。運転席の窓を全開にした場合、超微小粒子は $3.9 \pm 3.8 \times 10^4$ particles/cm³ から $1.1 \pm 0.3 \times 10^5$ particles/cm³ まで増加し、PM_{2.5} は 17 ± 9 µg/m³ から 506 ± 431 µg/m³ まで増加した^[34]。

Table 1-12 喫煙による微粒子の増加

Window opening ^a	Pre-smoking phase	Smoking phase	Post-smoking phase
PM _{2.5} concentration (µg m ⁻³)			
Full	17 ± 9	506 ± 431	57 ± 44
Half	17 ± 9	877 ± 757	131 ± 157
10 cm	16 ± 8	1307 ± 787	248 ± 192
UFP level (pt cc ⁻¹)			
Full	$3.9 \times 10^4 \pm 3.8 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5 \pm 3.1 \times 10^4$	$6.6 \times 10^4 \pm 3.4 \times 10^4$
Half	$5.5 \times 10^4 \pm 2.3 \times 10^4$	$1.3 \times 10^5 \pm 4.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4 \pm 3.1 \times 10^4$
10 cm	$5.5 \times 10^4 \pm 3.4 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5 \pm 2.8 \times 10^4$	$8.3 \times 10^4 \pm 2.2 \times 10^4$

^a Only driver's window.

1.5.4 ガス状酸化生成物

1.5.4.1 緒言

今まで挙げてきた、光化学オキシダントや二次生成粒子（微粒子）の他にも、粒子化していない被酸化有機化合物が存在する。本研究ではこれらを指して、「ガス状酸化生成物」と呼ぶことにする。ガス状酸化生成物の健康影響は、有害物質として有名な光化学オキシダントや最終生成物である二次生成粒子と比較して研究例が少ないのが現状である。

1.5.4.2 既往研究例

Wolkoff ら(2000)はα-ピネン、リモネン、イソプレンそれぞれとオゾンを混合した際に生成される VOC (Tenax TA に採取、GC/FID または GC/MS で分析)、アルデヒド類 (DNPH coated silicagel に採取、DAD/HPLC で分析)、酸類 (Na₂CO₃ coated Chromosorb PAW に採取、GC/FID で分析) を確認した。そして、検出された物質のみを入れた空気と、テルペン類とオゾンとを混合させた空気をマウスに吸引させてマウスの呼吸機能への影響（気道への刺激）を測定した。その結果、テルペン類とオゾンとを混合させた空気を吸引させたときのマウスの呼吸機能減退は著しく、それは分析機器より検出された物質だけでは説明のつかないと報告しており、使用した分析機器では検出できない「未知」の酸化反応生成物によるものではないかと推測している（次ページの Fig. 1-9）^[35]。

また、その後のデニューダーを用いた同様の研究（2008）では、マウスの呼吸機能減退に効いているは主にガス状の物質であり、ホルムアルデヒドとリモネンで気道刺激の約75%は説明できるが、残りは不明であると報告している^[36]。さらに、動物実験だけではなく、ヒトの目に対する刺激も報告されている^[37]。

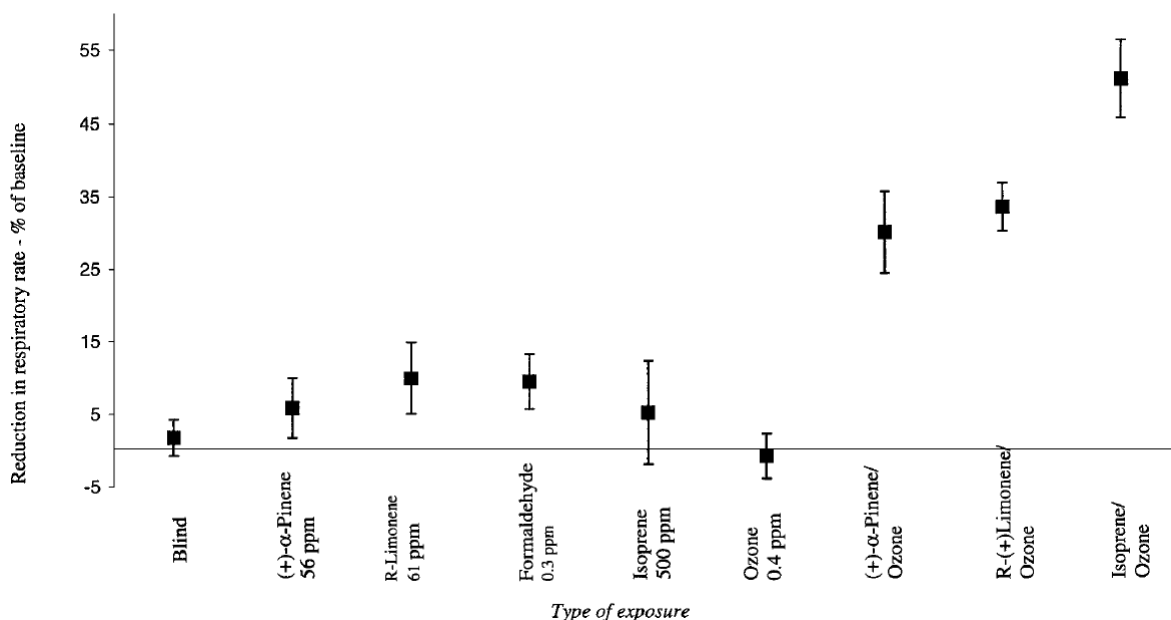


Fig. 1-9 実験条件による気道への刺激の違い

1.6 本研究の目的

①健康影響評価に役立てるためのデータ収集を行う

室内における空気清浄機使用の是非を検討することが、本研究の動機である。そのためには、VOC そのものおよび VOC とオゾンの反応生成物（ガス状酸化生成物と二次生成粒子）の健康影響評価が必要であるが、それ以前に反応生成物の定性・定量が不可欠である。そのため、VOC とオゾンの酸化反応による生成物を定量的に分析することが本研究の一つ目の目的である。

健康影響評価をするために必要な情報とは、例えば、二次生成粒子については①粒子径、②粒子の形状、③粒子の組成など、ガス状酸化生成物については①生成物の分子構造、②濃度などが挙げられる。今回は、「二次生成粒子の粒径分布」と「ガス状酸化生成物の分子量と濃度」を測定することで、部分的にデータを取る。

②VOC の相互反応に着目した、酸化反応および粒子化のメカニズム解析を行う

既往研究においては、単独の VOC の酸化反応について取り扱われている場合がほとんどである。しかし、実際の室内環境では多種多様な VOC が比較的高濃度で共存しているため、VOC どうしの相互反応が無視できなくなる可能性がある。この相互反応に着目して、酸化反応や粒子化のメカニズム解析を行うことが本研究の二つ目の目的である。

実験により得られたデータ解析と共に、簡易なシミュレーションを用いることで反応解析を行っていく。

参考文献等

- [1] U.S. EPA(1997), National Center for Environmental Assessment of Office of Research and Development, Exposure Factors Handbook
- [2] (独) 国民生活センター, 家庭用オゾン発生器の安全性,
http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20090827_1.pdf
- [3] 厚生労働省 室内空气中化学物質についての相談マニュアル作成の手引き (案)
<http://www.mhlw.go.jp/topics/0105/tp0511-1.html>
- [4] 厚生労働省 シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>
- [5] (財) 建築環境・省エネルギー機構 環境共生住宅認定制度ガイドブック p 41, 45
<http://www.ibec.or.jp/nintei/kyousei/pdf/06.pdf>
- [6] L. Mølhave et al.(1997), Total Volatile Organic Compounds(TVOC) in Indoor Air Quality Investigations*, *Indoor Air*, 7, 225-240
- [7] 国土交通省 平成 17 年度室内空气中の化学物質濃度の実態調査の結果について
http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha06/07/071130_.html
- [8] 樋田淳平ら (2007), 改正建築基準法に対応した新築住宅における室内空気質の実態調査 (第 1 報) カルボニル化合物気中濃度の実態, *木材学会誌*, 53, No.1, 34-39
- [9] 花里真道ら (2010), 住宅の室内化学物質における上位 10 物質の濃度と割合, *平成 22 年度室内環境学会学術大会講演要旨集*, 2010, A-16, 178-179
- [10] 柳沢幸雄ら (2010), 参議院議員会館オフィス内の揮発性有機化合物調査結果, *平成 22 年度室内環境学会学術大会講演要旨集*, 2010, A-22, 190-191
- [11] OH ラジカル類の生成と応用技術, 株式会社 NTS
- [12] 高濃度オゾン利用研究専門委員会 資料: 「オゾン利用に関する安全管理基準」
http://www.nedo.go.jp/expo2005/ecodrain/pdf/std_ozone050322jp.pdf
- [13] C.J. Weschler and H.C. Shields (2000), The influence of ventilation on reactions among indoor pollutants: modeling and experimental observations, *Indoor Air*, 10, 92-100

- [14] 野崎淳夫ら (2002), 室内オゾン汚染に関する研究(3) 各種オゾン発生源と室内オゾン濃度予測, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, 北陸, 977-978
- [15] 環境省資料, SPM とオキシダントの生成メカニズム,
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>
- [16] 環境省資料, VOC のオゾン生成能調査,
<http://www.env.go.jp/council/07air/y075-04/mat03-2.pdf>
- [17] 環境省資料, 光化学反応性の文献調査結果,
<http://www.env.go.jp/council/07air/y075-04/mat03-1.pdf>
- [18] J.R. Odum et al.(1997), The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor, *Science*, 276, 96-99
- [19] 環境省 大気汚染に係る環境基準, <http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- [20] 野内勇編著 「大気環境変化と植物の反応」 養賢堂
- [21] アメリカ環境保護局 (EPA) , National Ambient Air Quality Standards
<http://www.epa.gov/air/criteria.html>
- [22] 国立医薬品食品衛生研究所 国際化学物質安全性カード,
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/>
- [23] 環境省, 微小粒子状物質に係る環境基準について,
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11546>
- [24] 環境省(2008), 微小粒子状物質健康影響評価検討会 報告書
- [25] U.S. EPA(2009), Integrated Science Assessment for Particulate Matter, EPA report no. EPA/600/R-08/139F
- [26] T.F. Hatch(1961), Distribution and Deposition of Inhaled Particles in Respiratory Tract, *Bacteriological Reviews*, 25, 237-240
- [27] A. Nemmar et al.(2002), Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans, *Circulation*, 105, 411-414

- [28] N.L. Mills et al.(2006), Do inhaled carbon nanoparticles translocate directly into the circulation in humans?, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 173, 426-431
- [29] J.S. Brown et al.(2002), Ultrafine particle deposition and clearance in the healthy and obstructed lung, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 166, 1240-1247
- [30] 塩津弥佳ら(1998), 生活時間調査による屋内滞在時間量と活動量, *日本建築学会計画系論文集*, 511, 45-52
- [31] 環境省(2007), 微小粒子状物質等曝露影響調査 報告書
- [32] C.M. Long(2001), Using time- and size-resolved particulate data to quantify indoor penetration and deposition behavior, *Environmental Science & Technology*, 35, 2089-2099
- [33] Q. Zhang et al.(2010), Measurement of Ultrafine Particles and Other Air Pollutants Emitted by Cooking Activities, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1744-1759
- [34] H. Shon and K. Lee(2010), Impact of smoking on in-vehicle fine particle exposure during driving, *Atmospheric Environment*, 44, 3465-3468
- [35] P. Wolkoff et al.(2000), Formation of Strong Airway Irritants in Terpene/Ozone Mixtures, *Indoor Air*, 10, 82-91
- [36] P. Wolkoff et al.(2008), Acute airway effects of ozone-initiated d-limonene chemistry: Importance of gaseous products, *Toxicology Letters*, 181, 171-176
- [37] J.K. Nøjgaard et al.(2005), The effect on human eye blink frequency of exposure to limonene oxidation products and methacrolein, *Toxicology Letters*, 156, 241-251

第2章 研究概要と手法

2.1 緒言

この章では、本研究の進め方について述べる。具体的には、①何の VOC が酸化する反応系を対象とするのか、②その反応による酸化生成物の分析方法、③実験データの利用方法についてである。これらを示すことで、本研究の全体像を説明したい。

2.2 対象とする反応系

2.2.1 酸化させる VOC

本研究は室内環境を想定したものであるから、室内濃度の高い VOC を研究対象とすべきである。本研究では、木材や芳香剤などを発生源とするテルペン類に注目し、その中でも特に室内に高濃度で存在する α -ピネンとリモネンを酸化させる VOC に選択した。

●テルペン類とは？

テルペン類とは、イソプレン (C_5H_8) を構成単位とする炭化水素の総称であり、植物等の生合成によって作り出される生体物質である。テルペン類は非環式・単環式・多環式のものがあり、含まれる炭素数によって分類されていて、 C_5 ：ヘミテルペン、 C_{10} ：モノテルペン、 C_{15} ：セスキテルペン、 C_{20} ：ジテルペン、 C_{25} ：セスタテルペン、 C_{30} ：トリテルペンというように名前が付けられている^[38]。その中でも、 C_{10} のモノテルペンが使用されている頻度が最も高く、用途としては香料の原料、医薬中間体、ゴム・プラスチックの改質材、塗料への添加剤、溶剤、接着剤などがある。

テルペン類のうち α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、3-カレンの4物質は TVOC を算出する際に同定すべき VOC に含まれている (1.2.1.3 参照) が、このリストの中でこの4物質のみが自然由来の化学物質であり、アロマオイルなどに利用されている様にリフレッシュ効果などのプラス面もあることから、VOC リストより除くべきとの意見もある。

●発生源

テルペン類の主な発生源としては建材が考えられる。岩下の研究 (2006) ではヒノキ材とパイン材を敷設した部屋のテルペン類濃度を測定した結果、濃度が一定になった時 (設置から 216 時間後) の値がヒノキ材設置室では約 $3500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、パイン材設置室では約 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ になっており、さらにいずれの建材においても α -ピネンの濃度が一番高いということが報告されている^[39]。

また建材以外の発生源としては、フロアワックス、芳香剤、液体洗剤・消毒剤、ガラス磨きスプレーなどがある^[40]。神野ら (2007) は 22 種類の室内用、8 種類の自動車用の消臭・芳香剤が室内 VOC 濃度にどれくらいの影響を与えるかを調査した。その結果、試料によって放散する物質及び放散量に違いはあるが、30 試料中 20 試料で TVOC を $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上 (暫定目標値の 10%) 増加させること、また特にリモネンの放散量が多く、室内濃度で考えると $1-67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で増加することが分かった^[41]。

●選択した物質の詳細

(a) α -ピネン (CAS 番号 : 80-56-8) ^[42]

物性値は、分子量 136.24、比重 0.8571 (25°C)、沸点 155°C、蒸気圧 13.3 hPa (37.3°C) である。常温では無色透明な液体で、針葉樹的な香りを持つ (いわゆるヒノキの香り)。主な用途としては、顔料・塗料・香料・溶剤・洗浄剤・合成樹脂などがある。高濃度になると、眼や粘膜、皮膚に対して刺激を及ぼすため、アメリカ産業衛生専門家会議 (ACGIH) は週 40 時間での許容量 (TWA) を 20 ppm に設定している。

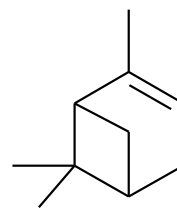


Fig. 2-1
 α -ピネンの分子構造

(b) リモネン (CAS 番号 : 136-86-3) ^[42]

物性値は、分子量 136.24、比重 0.842 (20°C)、沸点 176°C、蒸気圧 263 Pa (25°C) である。常温では無色の液体で、オレンジ・レモン様の香りを持つ。主な用途としては、香料・合成中間体などがある。皮膚刺激性があり、加熱分解されると刺激性の煙とガスを発生させる。WHO の国際評価文書には、食品が主な曝露源であり (96%)、動物実験から推測されるヒトの耐用摂取量は 0.1 mg/kg/day であると記述されている。ACGIH によっては特に許容量は設定されていない。

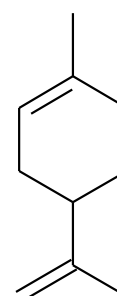


Fig. 2-2
リモネンの分子構造

2.2.2 酸化剤

酸化剤にはオゾンを選択した。その理由は、第 1 章でも述べた通り、オゾンは放電現象など様々な方式の空気清浄機やオゾン発生器、また各種電子機器の利用によって発生するからである。

●有機化合物とオゾンとの反応^[43]

(a) オレフィン系 C=C 二重結合

オゾンはオレフィン類の二重結合と選択的に反応する。二重結合にオゾンが付加して、初期オゾニド①を生成した後分解され、カルボニル化合物②とカルボニルオキシド③になる。カルボニルオキシドは、その後次のいずれかの経路をたどる。(Fig. 2-3 参照)

- (1)同時に生成したカルボニル化合物または共存する他のカルボニル化合物と反応して、二次オゾニド④を生成し、その後さらにカルボニル化合物になる。
- (2)それ自身同士と反応して環状化合物⑤になる。
- (3)カルボニル化合物を取り込んでオリゴマーや高分子化合物⑥になる。
- (4)水と反応して、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド⑦になり、さらに分解されてカルボニル化合物と過酸化水素、あるいはカルボン酸⑧になる。

(b) 芳香族

芳香族とオゾンとの反応は、①ベンゼン環へのヒドロキシル基導入、②ベンゼン環の開裂、③側鎖の酸化の3つに分けられる。

(c) アルコール

アルコールは比較的容易にオゾン酸化され、1級アルコールはアルデヒド、2級アルコールはケトンになるが、3級アルコールはオゾン酸化されにくい。

(d) アルデヒド

アルデヒドは、対応する過酸を経てカルボン酸になる。

(e) ケトン

ケトンはアルコールやアルデヒドより酸化されにくい。オゾン化はカルボニル基の α 位のC-C結合で起こり、それが解裂してカルボン酸などを生じる。

(f) エーテル

エーテル結合の α 位でオゾン化が起こり、エステル・アルコール・アルデヒドを生じる。

(g) カルボン酸

低分子カルボン酸は極めてオゾン酸化されにくく、高級脂肪酸になるとカルボキシル基からはなれたところが酸化される。

(h) 求核類

硫黄・リン・砒素・窒素原子など、孤立電子対を持った原子を含む化合物は、その部位の電子密度が高いためオゾンに対して求核的に反応して酸化される。

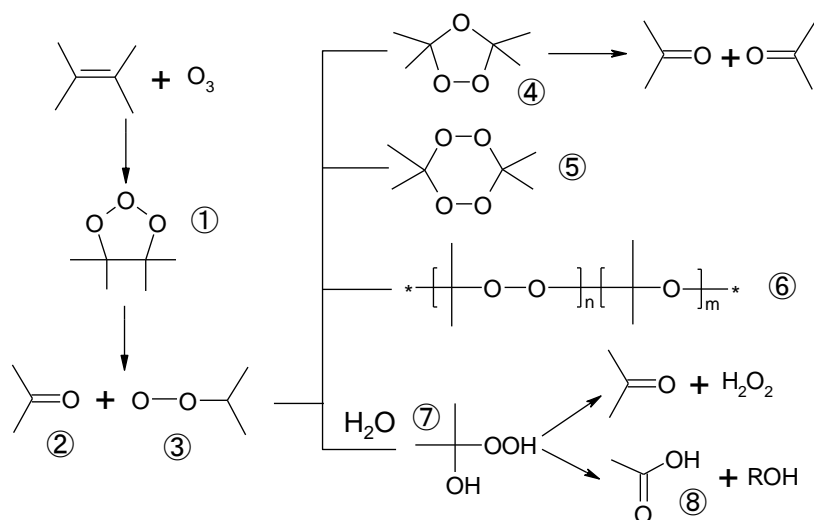


Fig. 2-3 C=C 二重結合とオゾンとの反応

2.2.3 共存物質

以上に述べた様に、本研究では室内環境における酸化反応の代表例として、テルペン類のオゾン酸化反応に関して扱う。しかし、実際の室内環境では多種類の VOC が共存している。そのため本研究では、テルペン類以外の VOC を共存物質として酸化反応系に添加する実験も行った。既往研究では、多くの場合においてテルペン類を単独で酸化させる実験のみが行われているため、共存物質を添加したことは本研究の新規な点と言える。

共存物質の候補としては様々なものが考えられるが、本研究ではアセトアルデヒドを選択した。その理由は以下の通りである。

- ①室内濃度が指針値を超えている住宅は未だに存在する
- ②飲酒などの人間活動によって発生する
- ③C=C 二重結合のオゾン酸化により生成するカルボニル類の一種である (Fig. 2-3)
- ④ペルオキシアシルナイトレート (PAN) の前駆物質である

2.2.4 まとめ

本研究で扱う反応系は、テルペン類のオゾン酸化反応である。また、その系にアセトアルデヒドが共存した場合に、反応系に生じる影響についても考察する。

2.3 酸化反応生成物

本研究の酸化実験において生じる現象を簡易的に表すと Fig. 2-4 の様になる。すなわち、VOC (本研究ではテルペン類とアセトアルデヒド) が酸化されると、まず様々な種類のガス状酸化生成物が生成される。そして、その中で比較的揮発性の低い生成物が凝縮することによって粒子化し、二次生成粒子となる。そして、生成した粒子に別の粒子やガス状生成物が吸着することによって、時間とともにより大きな粒子へと成長していく。

本研究ではガス状生成物の粒子化と二次生成粒子の関係性について明らかにするために、酸化反応の生成物を網羅的に分析する実験が必要であると考えられた。そのために、同じ試料についてガス状生成物・二次生成粒子の両方を同時に測定し、それらのデータを基に解析を行うことにした。ガスと粒子を同時に測定した結果を報告している研究は少なく、これが本研究の強みであると思われる。また、それぞれの手法に関しては、次節より詳細に説明する。

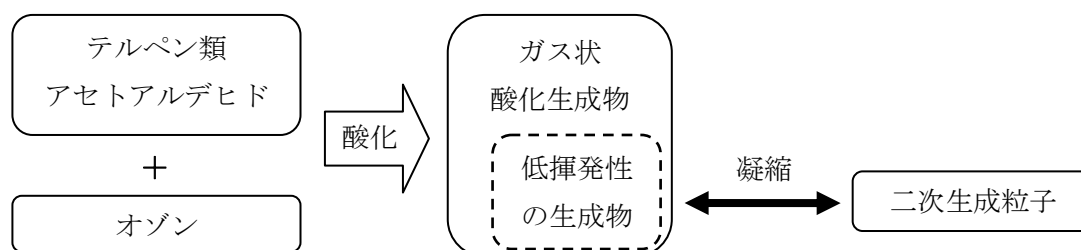


Fig. 2-4 VOC 酸化反応の概略図

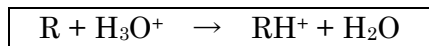
2.4 ガス状酸化生成物の分析

2.4.1 使用する機器

本研究では、陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry : PTR-MS、IONICON 製) を用いて、ガス状酸化生成物の分析を行った。この機器の特長としては、①時間分解能が良い、②特別な前処理が不要である、③GC/MS 等での分析が難しい含酸素化合物などの高極性の物質が測定できる、④ H_3O^+ を用いた化学イオン化 (Chemical Ionization : CI) 法の質量分析計であるため測定物質のフラグメントを抑えることができる、⑤測定下限が数十 ppt と高感度であるということが挙げられる。PTR-MS はその特長により VOC の酸化反応生成物の分析に有効であると考えられ、酸化反応生成物の分析に使用している既往研究もある。

2.4.2 PTR-MS の原理

PTR-MS (Fig.2-5) は大きく分けてイオン源、ドリフトチューブ、質量分析計の 3 つの部分から構成される (Fig. 2-6)。イオン源では水蒸気として運ばれてきた H_2O をプラズマ放電することによって H_3O^+ を生成している。PTR-MS は H_3O^+ を用いて物質を化学イオン化させることで、物質の質量を測定する。ドリフトチューブは、電場を加えることによって以下に示す陽子移動反応を加速させる場所である。また電場がかけられているだけでなく、試料を吸引するために、真空ポンプで低圧 (2.1~2.2 mbar) になっている。



ドリフトチューブにて生成された RH^+ は、 H_3O^+ イオンとともに四重極で質量数 (以降 m/z と記述する) ごとに分けられて、その信号が二次電子倍增管で増幅されて検出器で計量される。また、測定物質の濃度を $[\text{R}]$ とすると、 H_3O^+ イオンの濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ の方がはるかに高いため、陽子移動反応は擬一次反応とみなすことができ、以下の式で RH^+ イオンの濃度 $[\text{RH}^+]$ を表すことができる。ただし、 k は陽子移動反応速度定数 $[\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$ 、 t は H_3O^+ イオンがドリフトチューブを通過するのにかかる時間 $[\text{s}]$ である。反応速度定数 k は PTR-MS の濃度計算プログラム上のデフォルトでは $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であるが、測定物質によって異なり、多くの VOCs では $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 周辺の値を取るが、中には $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ を超えるものも存在する。

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - e^{-k[\text{R}]t}) \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{R}]kt$$



Fig. 2-5 PTR-MS

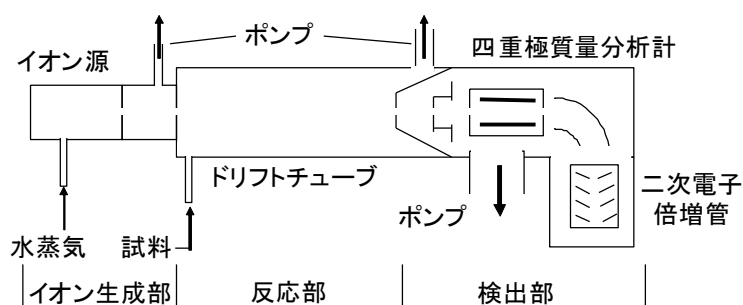


Fig. 2-6 PTR-MS の構造図

さらに陽子移動反応の擬一次式に m/z による四重極の透過率の違いを考慮して補正を加える。最終的に測定物質の濃度 $[R]$ は、 H_3O^+ イオンの透過率を $Tr(H_3O^+)$ 、測定物質を表す m/z の透過率を $Tr(RH^+)$ とすると、以下の式で表すことができる。

$$[R] = \frac{[RH^+] \cdot Tr(H_3O^+)}{[H_3O^+] \cdot Tr(RH^+) \cdot kt}$$

2.4.3 測定対象物質

PTR-MS での測定が可能か否かは、物質のプロトン親和力が H_2O のそれよりも大きいかどうかで決定される。ここで、物質ごとのプロトン親和力の例を以下の Table 2-1 に示す。有機化合物は一般にプロトン親和力が高いので、アルカン類およびエチレン・アセチレンなど一部を除き、ほとんどの有機化合物が検出可能である。一方、 $N_2 \cdot O_2 \cdot CO_2 \cdot Ar$ などの大気中に高濃度で含まれる様な物質は測定対象物質から外れる。このことから PTR-MS は大気中の微量有機化合物に対して有効な測定方法であると言える。

Table 2-1 物質ごとのプロトン親和力 (単位: kcal/mol)

物質	プロトン親和力	物質	プロトン親和力
H₂O	166.5	ホルムアルデヒド	170.4
		ギ酸	178.8
He	42.5	ベンゼン	181.9
Ar	48.5	メタノール	181.9
O ₂	100.9	アセトアルデヒド	183.8
N ₂	118.2	酢酸	186.6
CO ₂	130.9	アセトン	196.7
CH ₄	132.0	アンモニア	204.0

2.4.4 検量線

2.4.2 で述べた通り、PTR-MS で酸化生成物の正確な濃度を得るためには、①四重極の透過率が正しく校正されていること、②その酸化生成物の陽子移動反応速度定数 k が分かっていることが必要である。しかし、全ての酸化生成物に対して k が既知ではないことに加え、本研究の実験では scan モードを用いており、 k を $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ に統一した上で、 m/z 21~220 の範囲を一括に測定する。そのため、**PTR-MS によって算出される測定値は必ずしも実際の濃度を示しているとは限らない**。ただし、一般的には $\pm 50\%$ の範囲には収まっているとされており、すなわち PTR-MS は**半定量**な分析を行っていると言える。

PTR-MS にこのような特徴があることを踏まえつつ、できる限り定量的な測定を行うためには、従来から環境分析に用いられてきた手法による定量結果と PTR-MS の測定値の間の相関関係を確認することが有効な手段であると考えられる。もちろん、このような相関関係が求められるのは一部であり、本研究では酸化させる VOC である、 α -ピネン、リモネン、アセトアルデヒドの 3 物質に関してのみ、GC/MS、HPLC との相関関係を考察した。

●テルペン類

α -ピネンとリモネンの2つのテルペン類の定量は、ATD-GC/MS(ATDはPerkin Elmer、GC/MSはAgilent)を用いたアクティブサンプラー法で行った。まず、それぞれの物質を別々のフッ素樹脂製サンプリングバック(GL Science)内で、気化・希釈してサンプルガスを作成した。そして、Tenax TAを100 mg、Carboxenを70 mgを吸着剤として充填したATDチューブにサンプルガスを採取した後、ATD(自動加熱脱着装置)に装着し、GC/MSで分析を行った。GC/MSの分析条件はTable 2-2の通りである。

その後、同じサンプルガスをPTR-MSでも測定した。PTR-MSではMIDモードを用いて、テルペン類のフラグメントであるm/z 81, 82, 95, 96, 137, 138のみを測定した。そしてこの中で最も測定値が高いこと、後に行う酸化実験の際に酸化生成物の分子量と被らないであろうことを理由に、m/z 81をテルペンの濃度算出に用いることにした。

その結果、Fig.2-7に示す様にGC/MSとPTR-MSとでは非常に良い相関が得られることが確認された。

Table 2-2 GC/MSの分析条件

使用カラム	HP-1 キャピラリーカラム (Agilent) ジメチルポリシロキサン 60 m×250 μ m×1.0 μ m
キャリアガス	He (1 ml/min)
オープン温度	40°C (4 min) →[7°C/min]→280°C (10 min)

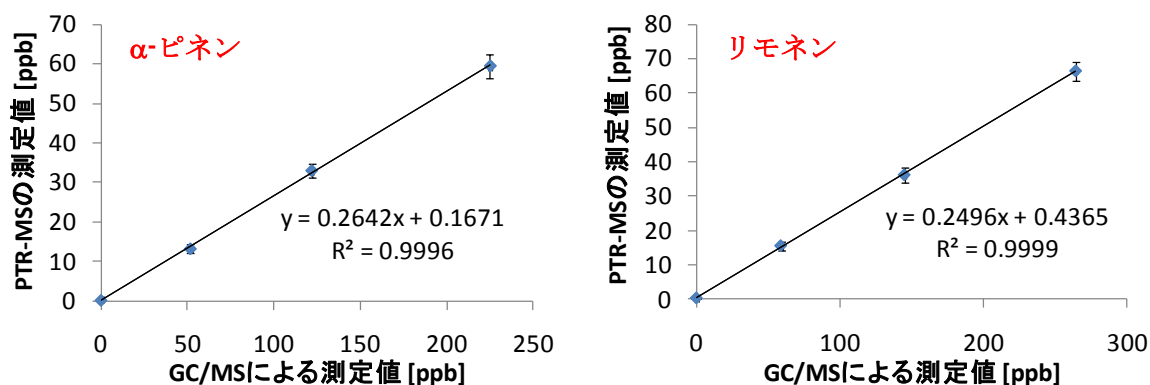


Fig. 2-7 GC/MSとPTR-MSの相関

●アセトアルデヒド

アセトアルデヒドの定量はHPLC/DAD(Hewlett Packard)を用いたアクティブサンプラー法で行った。テルペン類の場合と同様に、フッ素樹脂製サンプリングバックにサンプルガスを作成し、そのサンプルガスをDNPHサンプラー(Sep-Pak XpoSure Aldehyde Sampler, Waters)に捕集した。その後、アセトニトリルでDNPHを抽出してHPLCで分析を行った。HPLCの分析条件はTable 2-3の通りである。

次に同じサンプルガスを PTR-MS でも測定した。テルペン類の際と同様に MID モードで m/z 45, 46 を測定した。アセトアルデヒドはフラグメントを起こさない物質であるため、 m/z 45 をアセトアルデヒドの濃度算出に用いることとした。

その結果、Fig. 2-8 に示す様に、HPLC でも PTR-MS と良い相関が得られることが確認された。

Table 2-3 HPLC の分析条件

使用カラム	Ascentis RP-Amide 3 mm (SPELCO)
温度	35°C
移動相	アセトニトリル : H ₂ O = 65 : 35
移動相流量	1 ml/min
検出器	DAD (360 nm)

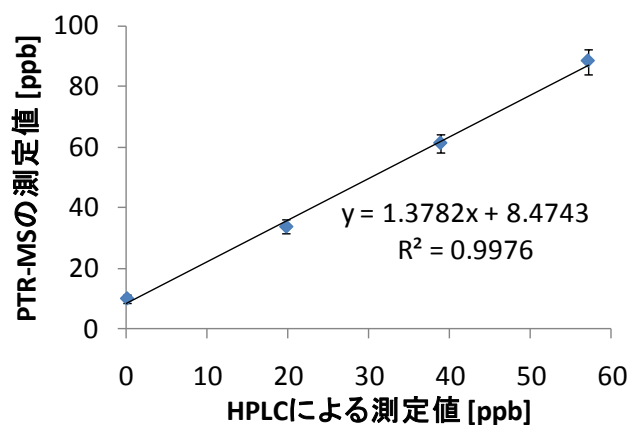


Fig. 2-8 HPLC と PTR-MS の相関

2.4.5 測定の精度

イオン化された分子が検出器で検出されるかどうかは確率に寄る所が大きい。そのため、測定値の精度は物質の濃度に依存する。使用した PTR-MS の精度特性を Fig. 2-9 に示す。ただし、変動係数とは、「標準偏差 ÷ 平均値」で得られるバラツキの指標であり、通常の分析機器では 10% 程度と言われている。

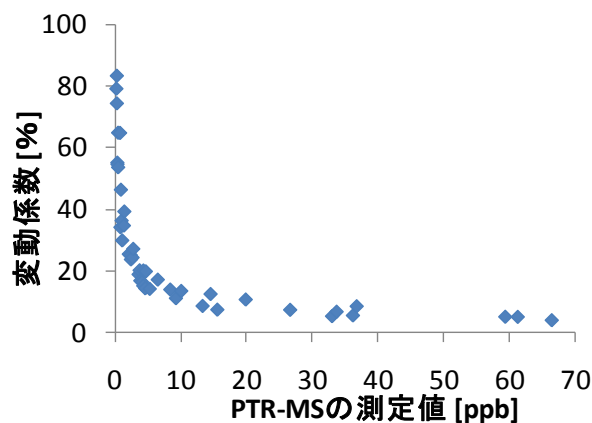


Fig. 2-9 PTR-MS の精度の濃度依存性

2.5 二次生成粒子の測定

2.5.1 使用する機器

本研究では、走査式パーティクルサイザー（Scanning Mobility Particle Sizer : SMPS）を用いて二次生成粒子の測定を行った。この機器の特長としては、①1000 nm 以下の非常に小さな微粒子に対して高分解能であること、②連続的な測定が可能であることが挙げられる。SMPS は様々な分野の微粒子研究において、広く使用されている機器である。

2.5.2 SMPS の原理

SMPS は、微粒子を分級する DMA（Differential Mobility Analyzer）と分級した粒子をカウントする CPC（Condensation Particle Counter）に分けられる。

まず、SMPS に吸引された粒子は中和器に通される。中和器内部には ^{85}Kr が入っており、これによって発生した β 線が粒子を（ほとんどの場合）1 価に荷電する。荷電された粒子は DMA に移されて分級される。DMA は電場が存在すると荷電した粒子が電極に向かって引き寄せられることを利用し、内部にかける電場を段階的に変更することで分級を行っている（Fig. 2-10）。すなわち、微粒子をその電気移動度の大きさに応じて分けている。この電気移動度によって求められた粒子径を「空気動学的粒子径」と呼ぶ。

DMA によって分級された粒子は CPC にてカウントされる。CPC では導入された粒子を核として表面上に溶媒（n-ブチルアルコールまたは H_2O ）を凝縮させることによって、粒子を拡大して数をカウントしている。

以上の様に、SMPS では空気動学的粒子径別の個数濃度、すなわち微粒子の粒径分布を測定することができる。

2.5.3 測定条件

SMPS には、DMA・CPC それぞれに複数のタイプがあり、それらの組み合わせによって、様々な粒径レンジの粒子を測定することが可能になる。本研究では Table 2-4 の様に測定条件を設定することによって、14.6 – 685.4 nm の粒子の個数濃度を測定した。

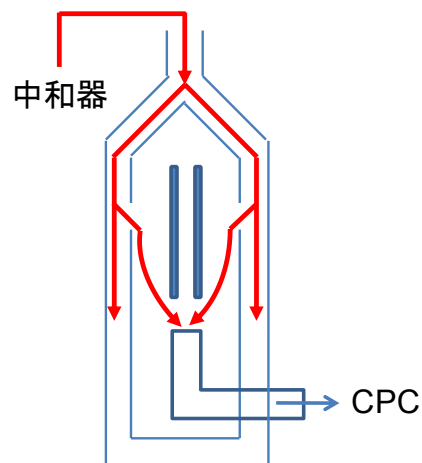


Fig. 2-10 DMA の概略図

Table 2-4 SMPS の測定条件

分級器	DMA 3081	Sheath 流量	3 L/min
カウンター	CPC 3776	サンプル流量	0.3 L/min
凝縮溶液	n-ブチルアルコール	Scan Up Time	139 s
インパクター	0.0457 cm	Retrace Time	160 s
設定密度	1.2 g/cm ³	Scan 回数	1 回/サンプル

2.5.4 データの取り扱い

SMPS では粒径分布、すなわち粒径別の個数濃度 $[\#/cm^3]$ がデータとして得られる。しかし、本研究では粒径分布以外に平均粒子径 $[nm]$ と粒子の質量濃度 $[\mu g/m^3]$ を、粒子生成に関するデータとして利用する。それぞれの算出方法は以下の通りである。

(a) 平均粒子径

その名前の通り、生成した粒子の平均的な大きさを示す値である。微粒子の体内への沈着率は粒子径によって異なるため、平均粒子径は健康影響を考える上で重要な値となる。以下の式が平均粒子径の算出式である。ただし、 D_i は粒子径を、 N_i はその個数濃度を示している。

$$D_{mean} = \frac{D_i[nm] \times N_i[\#/cm^3]}{\sum N_i[\#/cm^3]}$$

(b) 質量濃度

生成した粒子の絶対量である。既往研究では質量濃度で粒子生成を議論するケースが多く、また微粒子の環境基準値も質量濃度で設定されている。そのため既往研究との比較などの目的で本研究でも算出することとした。

生成した粒子の質量濃度は、粒子が球形でかつ一定の密度を持つことを仮定して算出した。ただし、VOC の酸化反応による二次生成粒子の多くは液体粒子であるため球形に近い場合が多く、また粒子の元となる分子は全て有機化合物であるため、ある程度似通った密度を持つことを考えると、この仮定は妥当であると思われる。以下の式が質量濃度の算出式である。ただし、 M は質量濃度、 d は粒子の密度 ($=1.2 \text{ g/cm}^3$) を示している。

$$M[\mu g/m^3] = \sum \left\{ \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_i[nm]}{2} \right)^3 \times N_i[\#/cm^3] \times d[g/cm^3] \times 10^{-9} \right\}$$

2.6 シミュレーションモデル

2.6.1 緒言

本研究で用いるモデルは、3 つのテルペン類 (α -ピネン、 β -ピネン、リモネン) の酸化による粒子生成のシミュレーションモデルについて発表した Chen と Griffin (2005) の論文を参考にして作成した^[44,45,46]。Chen と Griffin のモデルは、テルペン類と酸化剤の素反応を簡略化して表わした CACM (Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism) を化学反応モデルに、MPMPO (Model to Predict Multi-phase Partitioning of Organics) をガス状生成物の粒子化モデルに適用した複合モデルである。

大気環境分野ではより複雑なモデルが利用されるケースが多いが、その様なモデルでは VOC が大枠で分類されており、特定の VOC の酸化反応を対象とはしていない。Chen と Griffin のモデルは非常にシンプルであるが、テルペン類に特化しているという強みがある。

2.6.2 化学反応モデル

Chen と Griffin の CACM モデルでは、 α -ピネンに対して 50 個、リモネンに対して 84 個の素反応式が記述されている。この中から紫外線が関係している式を除き、アセトアルデヒドの素反応式を加えて有機化合物の素反応式を作成した。また、無機化合物の素反応式は CACM モデルの中から、本研究の実験に関係するものだけを抽出して作成した。素反応式の係数および反応速度定数は全て Chen と Griffin のモデルと同じに設定した。ただし、素反応式の一覧は第 4 章に載せることとする。また化学反応による濃度計算は、微分方程式をオイラー法で解くことで行った（微小区間は 1×10^{-4} s）。

2.6.3 粒子化モデル

VOC が酸化されることで生成した、低揮発性の酸化生成物が凝縮することによって二次粒子が生成されると考えられている。この現象は以下の様に数式化することができる。

まず、酸化生成物 i のガス-粒子分配係数 K_i は(1)式のように表わすことができる。ここで、 A_i は粒子化している i の濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$]、 G_i はガス状の i の濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$]、 M_o は存在する粒子の質量濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$]、 R は気体定数 ($8.206 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は温度 [K]、 MW_{om} は酸化生成物の平均分子量 [g mol^{-1}]、 γ_i は活量係数 (Griffin らは 1 と仮定している)、 p^0 は飽和蒸気圧 [atm] を表わしている。

$$K_{om,i} = \frac{A_i}{G_i M_o} = \frac{RT}{MW_{om} 10^6 \gamma_i p_{L,i}^0} \quad \dots (1)$$

また反応開始前に粒子が存在しない場合ならば(2)式のように記述することができる。

$$M_o = \sum_{i=1}^n A_i \quad \dots (2)$$

さらに、酸化生成物 i の総濃度 C_i [$\mu\text{g m}^{-3}$] は(3)式のように表わされる。

$$C_i = G_i + A_i \quad \dots (3)$$

以上の式を変形することによって、ガス状酸化生成物の粒子化に必要な以下の(4)(5)の 2 式が導出される。粒子化モデルによる計算では以下の 2 式を用いて、「ガス状生成物の濃度算出 → その生成物のガス・粒子分配比を算出 → 生成する粒子の質量濃度を算出 → 各生成物が粒子化した分の濃度を引いてから、再度ガス状生成物の濃度算出」というサイクルを繰り返して化学反応モデルと組み合わせている。

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_{om,i} C_i}{1 + K_{om,i} M_o} - 1 = 0 \quad \dots (4)$$

$$A_i = \frac{K_{om,i} M_o C_i}{1 + K_{om,i} M_o} \quad \dots (5)$$

2.6.4 酸化生成物の飽和蒸気圧推定

前節の(1)式に示されている様に、粒子化の計算を行うためには、各酸化生成物の飽和蒸気圧を求める必要がある。反応開始前の物質である α -ピネン・リモネン、アセトアルデヒドやペルオキシアセチルナイトレートなど一部の酸化生成物の飽和蒸気圧データは、化学物質のデータベースより容易に得ることができる。しかし、その他多数の酸化生成物の飽和蒸気圧データは少なく、全ての生成物について得ることはできなかった。そこで、本研究では生成物の分子構造から沸点および飽和蒸気圧を推定する方法をとった。

Nannoolal ら (2004) は、様々な有機化合物の構造や官能基に注目して分類・統計処理することにより、有機化合物の沸点を推定する方法を開発した^[47]。それによると、沸点は(6)式で算出できる。ここで、 C_i は構造や官能基のグループごとに設定した寄与度を表わす値、 N_i はそのグループの個数、 n はH原子以外の原子数、 $a \cdot b \cdot c$ はフィッティングパラメータである。

$$T_B = \frac{\sum C_i N_i}{n^a + b} + c \quad \dots (6)$$

Myrdal と Yalkowsky (1997) が導いた、有機化合物の構造と沸点から飽和蒸気圧を算出する式によると、温度が T [K]のときの飽和蒸気圧 P [atm]は、その化合物の沸点を T_b [K]とすると、以下(7)式の様に表示することができる^[48]。

$$\log P = \frac{[86.0 + 0.4\tau + 1421HBN](T_b - T)}{19.1T} + \frac{[-90.0 - 2.1\tau]}{19.1} \left(\frac{T_b - T}{T} - \ln \frac{T_b}{T} \right) \quad \dots (7)$$

ただし、(7) 式のパラメータ τ は化合物のねじれに関するものであり (8) 式で表わせる。ここで、 $SP3 \cdot SP2$ は末端にも環内にもない sp^3 軌道と sp^2 軌道の数、 $RING$ は分子内にある環の数である。

$$\tau = \sum (SP3 + 0.5SP2 + 0.5RING) - 1 \quad \dots (8)$$

また、パラメータ HBN は水素結合に関するものであり、それぞれの官能基の数から算出する値をその化合物の分子量 MW で割ったものとなっている。

$$HBN = \frac{\sqrt{OH + COOH} + 0.33\sqrt{NH_2}}{MW} \quad \dots (9)$$

以上の方法で、酸化反応生成物の飽和蒸気圧の推定を行った。参考までに、物性データを得ることができる物質について、推定法と文献値との比較結果を Table 2-5 に示す。その結果、だいたいのオーダーは合うという結果となった(酸化生成物の推定値に関しては第4章にて)。

Table 2-5 各物質の飽和蒸気圧 (文献値と推定値の比較) ^[49,50,51]

物質	文献値[atm]	推定値[atm]
α -ピネン	3.9×10^{-3} (20°C)	4.9×10^{-3} (25°C)
リモネン	1.9×10^{-3} (20°C)	3.6×10^{-3} (25°C)
酢酸	2.1×10^{-2} (25°C)	1.4×10^{-2} (25°C)
ギ酸	5.6×10^{-2} (25°C)	2.2×10^{-2} (25°C)

2.7 研究概要

これまで述べてきた様に、本研究では VOC（テルペン類とアセトアルデヒド）のオゾン酸化反応生成物の測定と反応メカニズムの解析を、①PTR-MS を用いたガス状酸化生成物の分析、②SMPS を用いた二次生成粒子の測定、③化学反応・粒子化シミュレーションを組み合わせることによって行っていく。これを図示すると、Fig. 2-11 の様に表わすことができるだろう。

VOC のオゾン酸化反応実験では、VOC が酸化されて様々なガス状酸化生成物が出ていくまでを PTR-MS で分析し、酸化反応の最終生成物である二次生成粒子の粒径分布を SMPS で測定する。これらの結果を繋げることで網羅的な分析が可能となり、ガス状酸化生成物と二次生成粒子との間の関連性について考察することができる。

一方で、より一般化された形で酸化反応の現象が予想できることが望ましく、シミュレーションはそれを実現させる有効な手段だと思われる。また、シミュレーションの計算結果と本研究の実験結果とを比較考察することは、既往研究の知見を利用することにより実験結果の解析が容易になるとともに、実験結果を活かしてシミュレーションの改善ができるという双方向の効果が期待できる。

以上の様に、実験によって得られたデータを元にして反応メカニズムの解析を行い、それをシミュレーションの改善に役立てることで、VOC の酸化反応生成物による健康影響評価の進展に役立つ知見を見出すことが、本研究の果たす役割であると考えている。

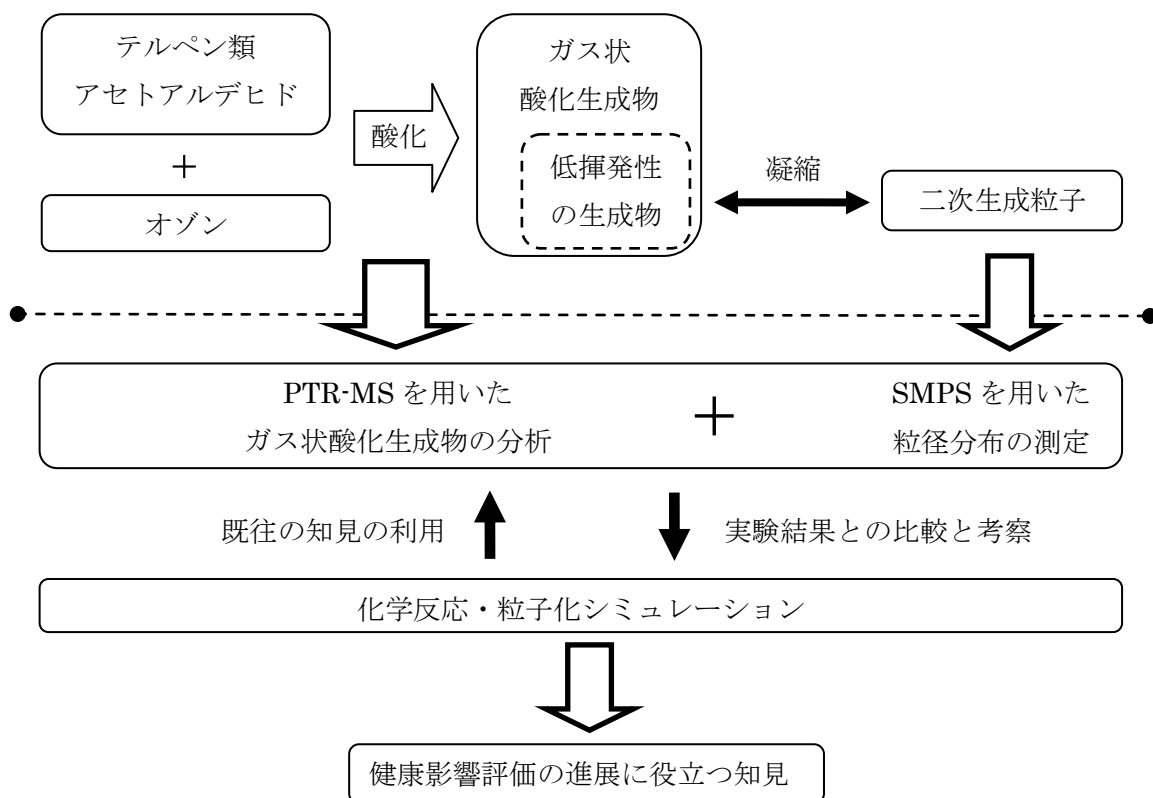


Fig. 2-11 研究の概略図

参考文献等

- [38] IUPAC GOLD BOOK, <http://goldbook.iupac.org/T06278.html>
- [39] 岩下剛 (2006) , ヒノキ材、パイン材から発生するテルペン類 VOC とオゾンとの化学反応によるテルペン類 VOC の減少量に関する研究, *日本建築学会環境系論文集*, 599, 73-78
- [40] W.W. Nazaroff and C.J. Weschler (2004) , Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants, *Atmospheric Environment*, 38, 2841-2865
- [41] 神野透人ら (2007) , 室内空気中の総揮発性有機化合物 (TVOC) に対する芳香剤・消臭剤の影響に関する研究, *Bull.Natl.Inst.Health.Sci.*, 125, 72-78
- [42] 神奈川県環境科学センター 化学物質安全情報提供システム (kis-net)
<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/index.htm>
- [43] OH ラジカル類の生成と応用技術, 株式会社 NTS
- [44] J. Chen and R.J. Griffin (2005), Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene, β -pinene, and d-limonene, *Atmospheric Environment*, 39, 7731-7744
- [45] R.J. Griffin et al.(2002), Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research*, 107, D17, 4332
- [46] J. Arey et al.(2001), Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO_x-air photooxidations of C₅-C₈ n-alkanes, *Journal of Physical Chemistry*, A105, 1020-1027
- [47] Y. Nannoolal et al.(2004), Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equilibria*, 226, 45-63
- [48] P.B. Myrdal and S.H. Yalkowsky(1997), Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 2494-2499

[49] NIST chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[50] Chemical book, <http://www.chemicalbook.com/>

[51] 国際化学物質安全性カード(ICSC), <http://www.nihs.go.jp/ICSC/>

第3章 酸化反応実験

3.1 緒言

この章では、本研究で行った実験の手法・結果・解析について記述する。実験は大きく分けて、①2つの予備実験、②室内濃度レベルでの酸化反応実験、③高濃度（②の5倍）にした際の酸化反応実験を行った。これらの実験を行った意図を明確にしつつ、できる限り経時的に記述をしていきたいと思う。

3.2 予備実験

3.2.1 実験の目的

PTR-MS および SMPS によりテルペン類のオゾン酸化反応生成物がどのように検出・測定されるかを確認することが予備実験の主な目的である。またそれと同時に、アセトアルデヒドをテルペン類と共存させた場合に、酸化生成物が増加するのかを明らかにすること。

3.2.2 PTR-MS を用いた実験

●実験方法

(a) 試料の準備

酸化反応実験はフッ素樹脂製サンプリングバッグ (GL Science) を用いて行った。まず 5 L のバッグにテルペン類とアセトアルデヒドを目的の濃度 (Table 3-1) になる様に乾燥純空気を用いて希釈した。手順は以下の通りである。

- ①テルペン類の試薬原液を 1 L のガラス製容器 (大気捕集管, GL Science) にスパイクし、2 時間以上放置して気化させて 1500ppm のテルペンガスを作成した。この濃度にするためには、 α -ピネン (Aldrich, (-)- α -Pinene 98%) は 9.6 μ l、リモネン (Aldrich, (R)-(+)-Limonene 97%) は 9.9 μ l スパイクする必要がある。
- ②乾燥純空気を封入した 5 L バッグに、作成したテルペンガスをガスタイトシリンジで必要量を導入した。アセトアルデヒドは標準ガス発生装置 (PD-1B, ガステック) にアセトアルデヒドのパージチューブ (ガステック) を入れることで発生させ、こちらも必要量をバッグに導入した。その後、最終的に 3.3 L になる様に純空気を追加してから、バッグを激しく動かすことによって導入した VOC を拡散させて試料とした。

(b) オゾンの準備

オゾンもフッ素樹脂製バッグに用意した。オゾンは窒素酸化物を発生させない紫外線照射式のオゾン発生器 (SO-100, フナテック) に乾燥純空気を通すことによって発生させた後、目的濃度 (Table 3-1) になるように希釈した。手順は以下の通りである。

- ①オゾン発生器に純空気を 1.5 L/min で通し、発生させたオゾンを 10 L のバッグに導入した。次に発生させたオゾンの濃度を検知管 (18M, ガステック) で測定した。
- ②試料の場合と同様にして、10 L バッグに入っているオゾンを必要量だけガスタイトシリンジで別の 2 L バッグに導入した後、最終的に 1.8 L となる様に純空気希釈した。

(c) 酸化反応の開始と分析

PTR-MS の測定は Scan モードで行った。m/z 21~220 の範囲を 1 質量数あたりの積算時間を 50 ms、すなわち測定 1 サイクルを 10 s として測定した。

まず、5 分間 (30 サイクル) 試料の初期濃度を測定した (これにより試料は約 3 L になる)。初期濃度の測定が終了したら、測定を続けたまますぐにオゾン空気を導入して酸化反応を開始させた。試料が入っているバッグとオゾンが入っているバッグをフッ素樹脂製チューブで接続し、オゾン入りのバッグを押しつぶす様にして圧縮すれば、試料とオゾンを混合させることができる。そして、酸化反応開始から 60 分後 (初期濃度測定と合わせて 390 サイクル) まで連続的に分析を行った。これらを各実験 3 回ずつ繰り返した。

Table 3-1 PTR-MS の予備実験実験条件 (n=3)

実験 No.	テルペン	アセトアルデヒド	オゾン
1	α-ピネン 3 ppm	—	4.5 ppm
2		0.1 ppm	
3		0.6 ppm	
4	リモネン 3 ppm	—	
5		0.1 ppm	
6		0.6 ppm	
7	—	0.1 ppm	
8	—	0.6 ppm	

※濃度変化が見やすい様に、テルペン類とオゾンは非常に高濃度に設定した。また、アセトアルデヒド濃度 0.6 ppm というのは、標準ガス発生装置を用いた場合の最大限である。

●結果

(a) テルペン類の濃度変化

第 2 章で述べた様に m/z 81 の測定値変化をテルペン類の濃度変化として考えることにした。Fig. 3-1 に示すようにいずれの実験の場合でも α-ピネンとリモネンはオゾンによって酸化され、濃度が減衰することが確認された。

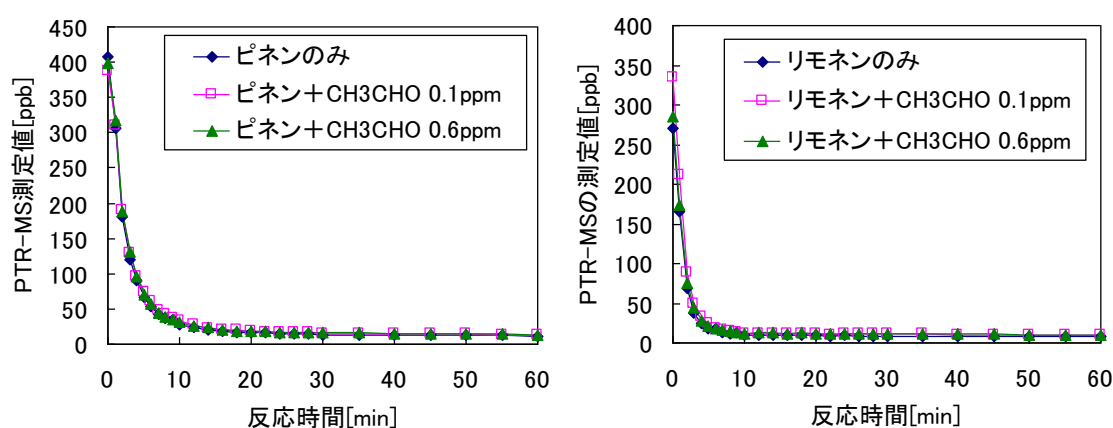


Fig. 3-1 テルペン類の濃度変化 (左: α-ピネン、右: リモネン)

(b) 酸化生成物の生成

反応開始前、開始後 10 分、60 分における PTR-MS の結果の全体像を α -ピネン (Fig. 3-2) とリモネン (Fig. 3-3) について示す。これらが示す通り、テルペン類のオゾン酸化反応により様々な種類の生成物が生じ、それらが 60 分後にも残留していることが分かった。

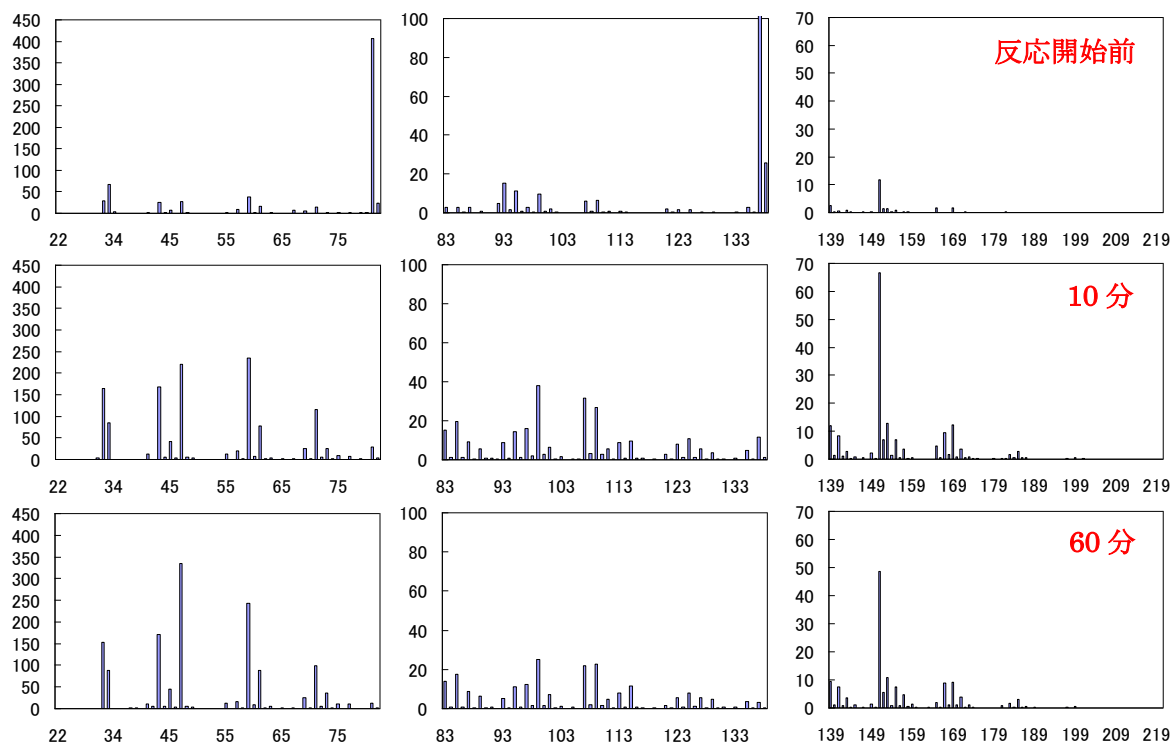


Fig. 3-2 α -ピネンの酸化生成物 (縦軸: PTR-MS の測定値、横軸: m/z)

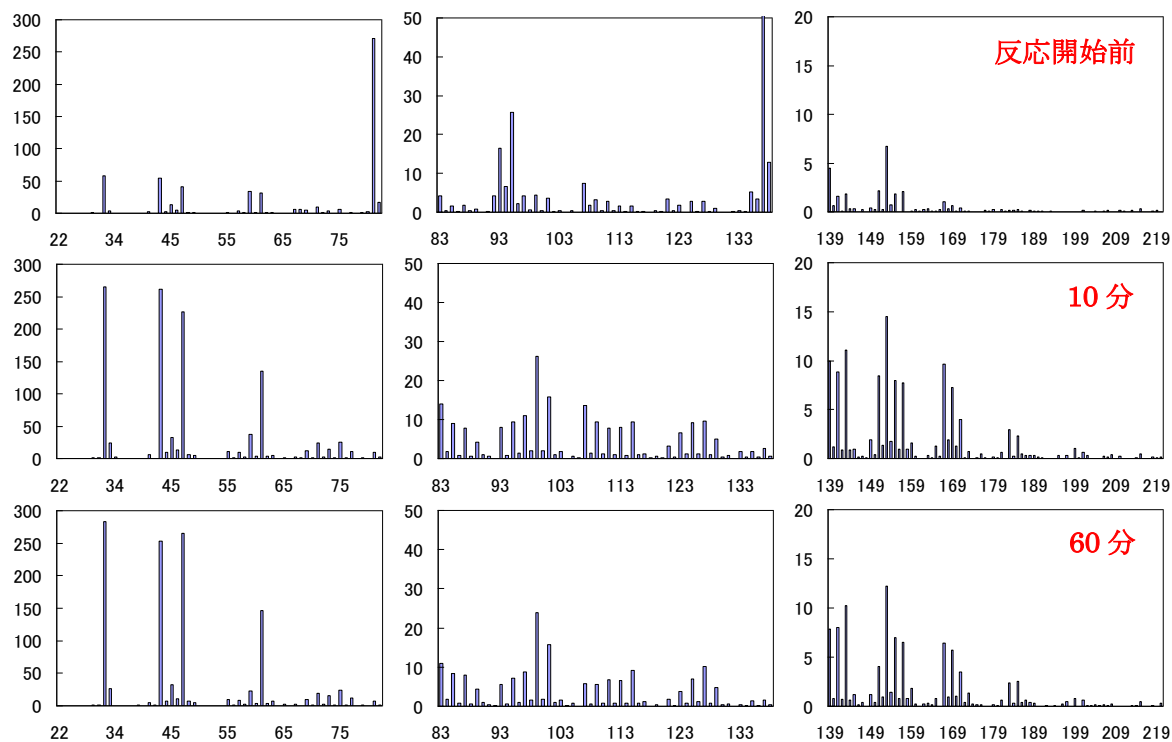


Fig. 3-3 リモネンの酸化生成物 (縦軸: PTR-MS の測定値、横軸: m/z)

(c) アセトアルデヒドの濃度変化

各実験におけるアセトアルデヒド濃度の経時変化 (Fig. 3-4) より、アセトアルデヒドの添加量が多くなるほど、①増加量が少なくなる、②30分以降の濃度減少が大きくなることを見てとれる。これよりアセトアルデヒドが多いほど酸化反応中に消費されるアセトアルデヒド量が多くなることが示唆された。また、 α -ピネンでより明確な差異が見られた。

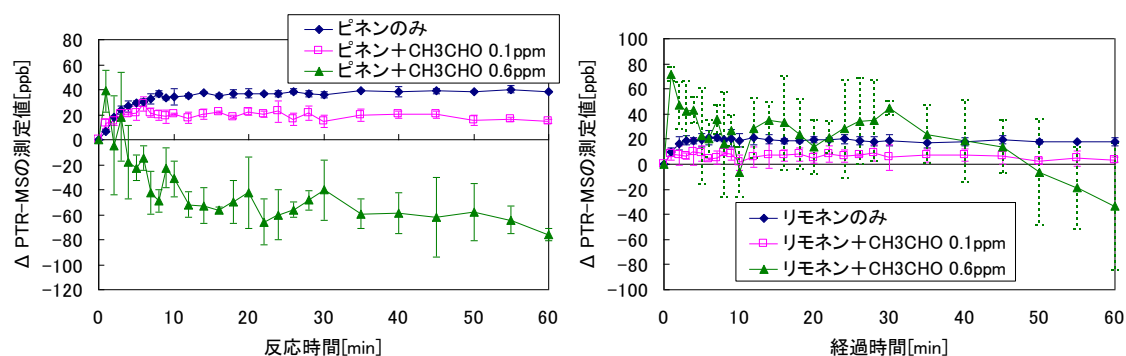


Fig. 3-4 各実験におけるアセトアルデヒドの濃度変化の違い

(d) アセトアルデヒドの影響

アセトアルデヒドの共存によって、酸化反応全体としてはどのような影響を受けているのかを検討するために、「総質量数」というものを定義した。「総質量数」は以下の式で表されるものであり、 m/z 21~220 の範囲の質量数を持つ生成物の合計であり、この値の変化は酸化反応の進行具合を表す。

$$\text{総質量数} = \sum ([\text{各}m/z\text{の濃度}] \times [\text{質量数}])$$

各実験における総質量数変化は Fig. 3-5 のようになる。この結果からでは、 α -ピネンではアセトアルデヒドを加えたことにより総質量数が増加し、リモネンでは反対に減少する傾向があることが示唆される。ここで注意すべきは、 m/z 220 を超えるものは総質量数には含まれないということである。すなわち、酸化反応の進行度合と粒子化の度合が両方とも総質量数に影響を与えるので、どちらによるものかの検討が必要となると思われる。

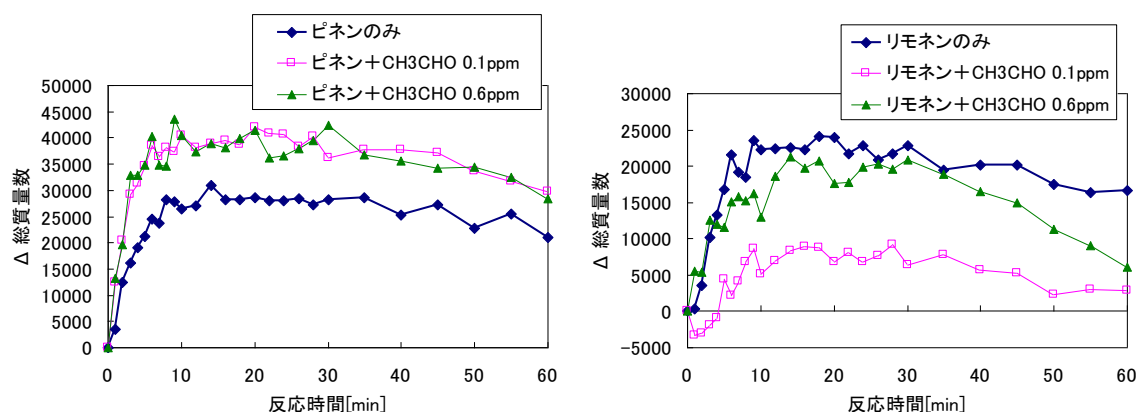


Fig. 3-5 各実験における総質量数の変化 (左: α -ピネンの実験、右: リモネンの実験)

3.2.3 SMPS を用いた実験

●実験方法

試料およびオゾンの準備方法は PTR-MS を用いた予備実験とほぼ同じである。ただしそれぞれの濃度は、鍵ら (2004) の研究報告を参考にして、PTR-MS の実験より室内濃度に近い値に設定した (Table 3-2)。実験手順は以下の通りである。

- ①10 L のテフロンバッグに試薬原液を気化させたテルペンガスを必要量導入した。また、アセトアルデヒドを共存させる場合は、別のバッグに 102 ppm のアセトアルデヒド校正ガスを用意して必要量導入した。その後、乾燥純空気を加えて 7.8 L まで希釈した。オゾンに関しても、PTR-MS 実験の場合と同様に用意して 1.8 L とした。
- ②この予備実験では非常に小さな微粒子を測定対象とすることができる nano DMA (Model 3085) を分級器として使用し、4.61–156.8 nm の範囲の微粒子を測定した。詳細な実験条件は Table 3-3 に示す。まず、酸化反応開始前の粒子濃度として、1 サイクル (2 分) 測定を行った。そして、オゾンを試料バッグに導入して酸化反応を開始させた後、5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 分後にそれぞれ 1 サイクルずつ粒子を測定した。この実験では、測定を行っていない間はバッグを SMPS の試料吸引口から外しておいた。

Table 3-2 SMPS 予備実験の濃度条件

実験 No.	テルペン	アセトアルデヒド	オゾン
1	α -ピネン	—	120 ppb
2	140 ppb	30 ppb	
3	リモネン	—	
4	140 ppb	30 ppb	
5	—	30 ppb	

Table 3-3 SMPS の測定条件

分級器	DMA 3085	Sheath 流量	3 L/min
カウンター	CPC 3776	サンプル流量	0.3 L/min
凝縮溶液	n-ブチルアルコール	Scan Up Time	110 s
インパクター	0.0457 cm	Retrace Time	10 s
設定密度	1.2 g/cm ³	Scan 回数	1 回/サンプル

●結果

(a) VOC ごとの粒子生成の違い

Fig. 3-6 に α -ピネン、リモネン、アセトアルデヒドを単独でオゾン酸化させた場合の粒子測定結果を経時的に示す。これより、テルペン類はオゾン酸化されると微粒子が生成し時間と共に成長するが、アセトアルデヒドのみの場合には粒子が生成しないことが確認された。また、リモネンは反応初期から多くの粒子が生成し、一方 α -ピネンではリモネンと比べ粒子生成量は少ないが、反応の進行に伴いより大きな粒子に成長した。

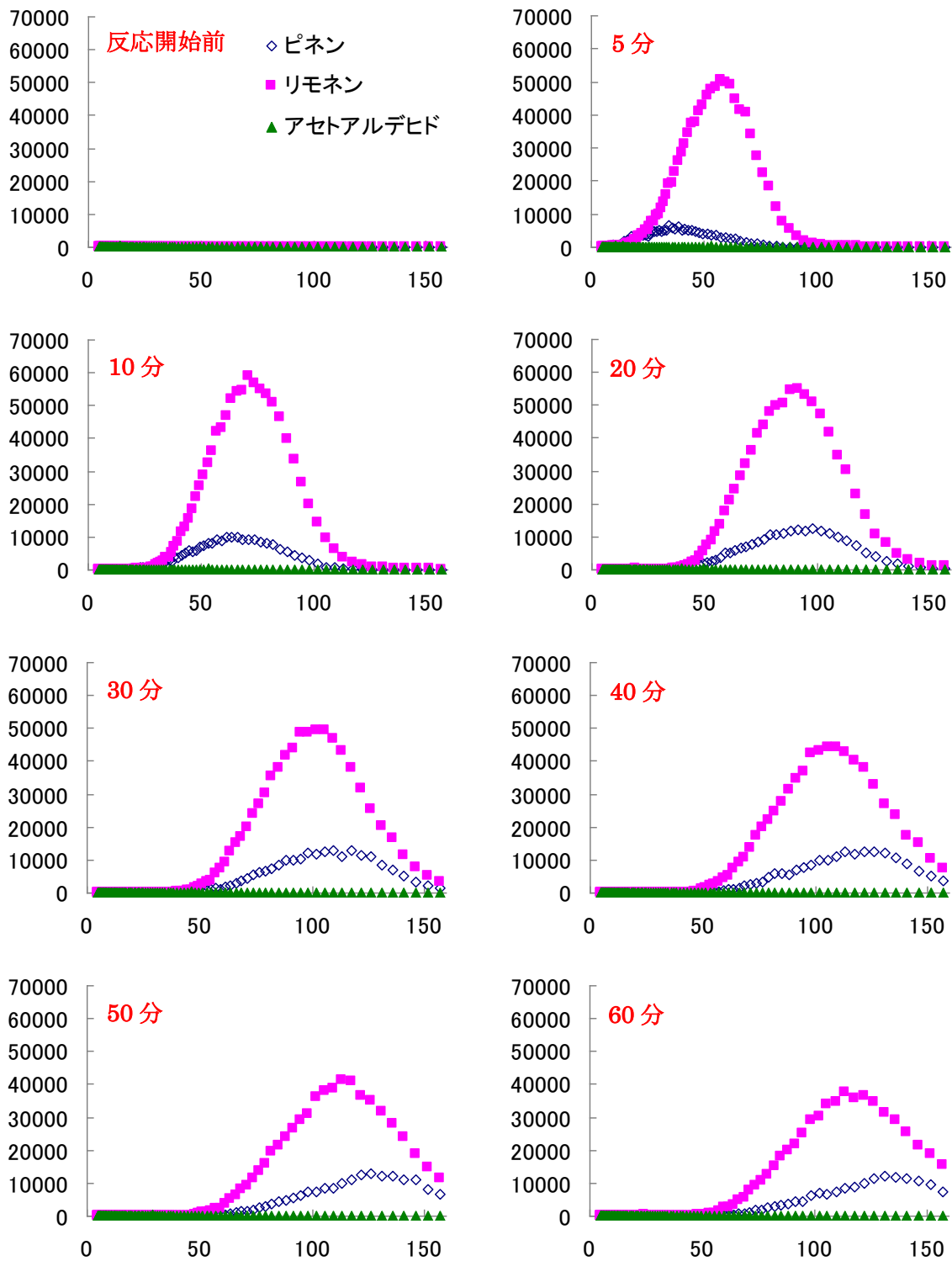


Fig. 3-6 各 VOC の酸化反応による粒径分布 (縦軸: 個数濃度 [$\#/cm^3$], 横軸: 粒子径 [nm])

以上の粒径分布を平均粒子径および質量濃度に変換すると Fig. 3-7 の様になる。これからも前述した様な、 α -ピネンとリモネンの 2 種類のテルペン類における粒子生成の特徴が見て取れる。また、エアロゾル収率は α -ピネンでは最大で 0.67、リモネンでは最大で 1.36 となった (反応後半になると、生成する粒子が測定可能範囲を超える割合が多くなってき

ているので、計算上は30分後が最大値となっている)。ただし、実際にテルペン類の濃度は測定しておらず、消費されたテルペン類の量はテルペン類とオゾンとの反応速度定数と初期濃度から計算して求めた値を用いている。

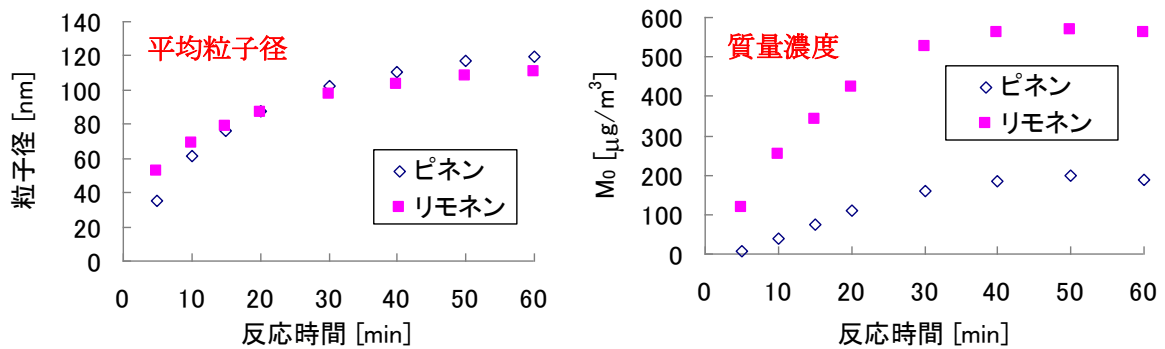


Fig. 3-7 テルペン類の粒子生成の特徴

(b) アセトアルデヒドの影響

アセトアルデヒドをテルペン類と共存させることで粒径分布に生じる変化を検討した。まず、 α -ピネンとアセトアルデヒドを共存させた場合には、反応の進行に伴って生成する粒子が大きな方へシフトする傾向が見られた (Fig. 3-8 と 3-9)。一方で質量濃度を見ると粒子生成量としては減少していることが確認された (Fig. 3-9)。これらの結果から、アセトアルデヒドを α -ピネンと共存させることの影響は、粒子生成量は減少させるが、大きな粒子への成長を促進することであると考えられた。

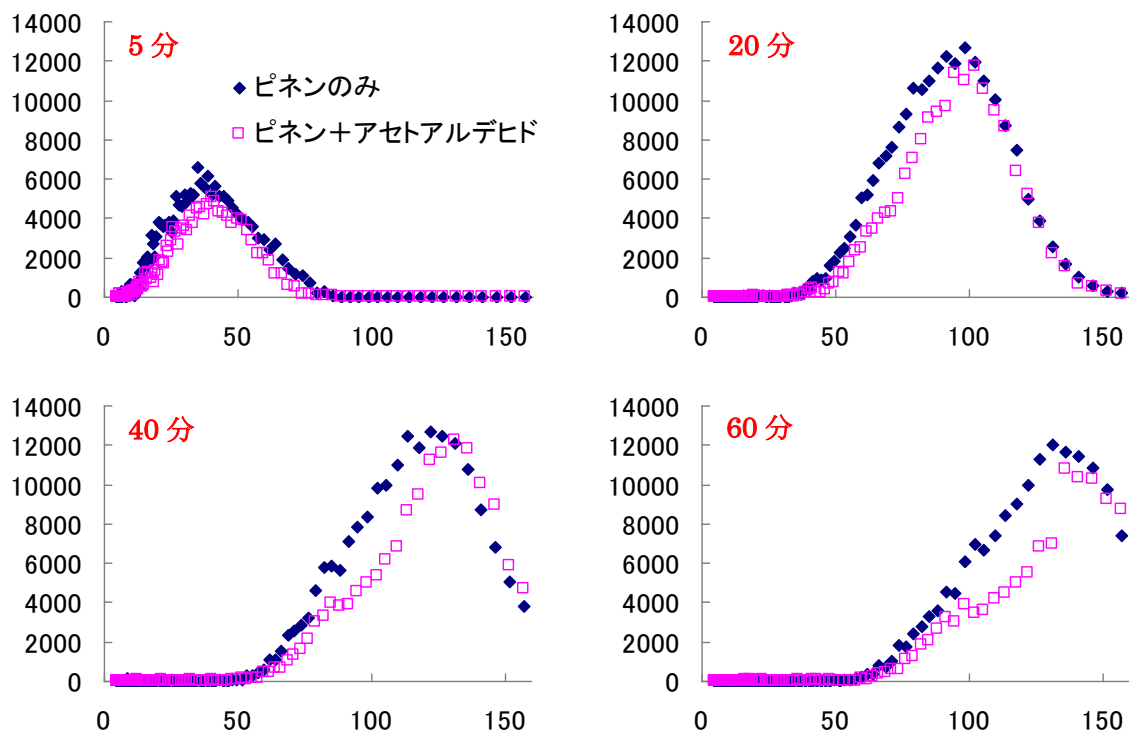


Fig. 3-8 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (α -ピネン)
(縦軸：個数濃度 [$\#/\text{cm}^3$]、横軸：粒子径 [nm])

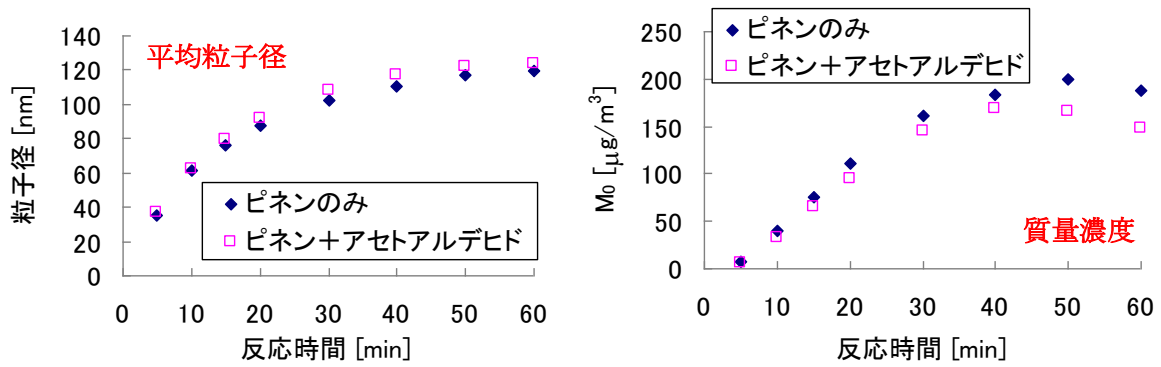


Fig. 3-9 アセトアルデヒド共存の影響 (α -ピネン)

一方、リモネンにアセトアルデヒドを共存させたことによって、粒径分布に生じる変化は α -ピネンと比べると小さく (Fig. 3-10)、わずかに粒子が小さな方にシフトした程度であった (Fig. 3-11)。しかし、質量濃度に関しては α -ピネンの場合と同様な結果となった。

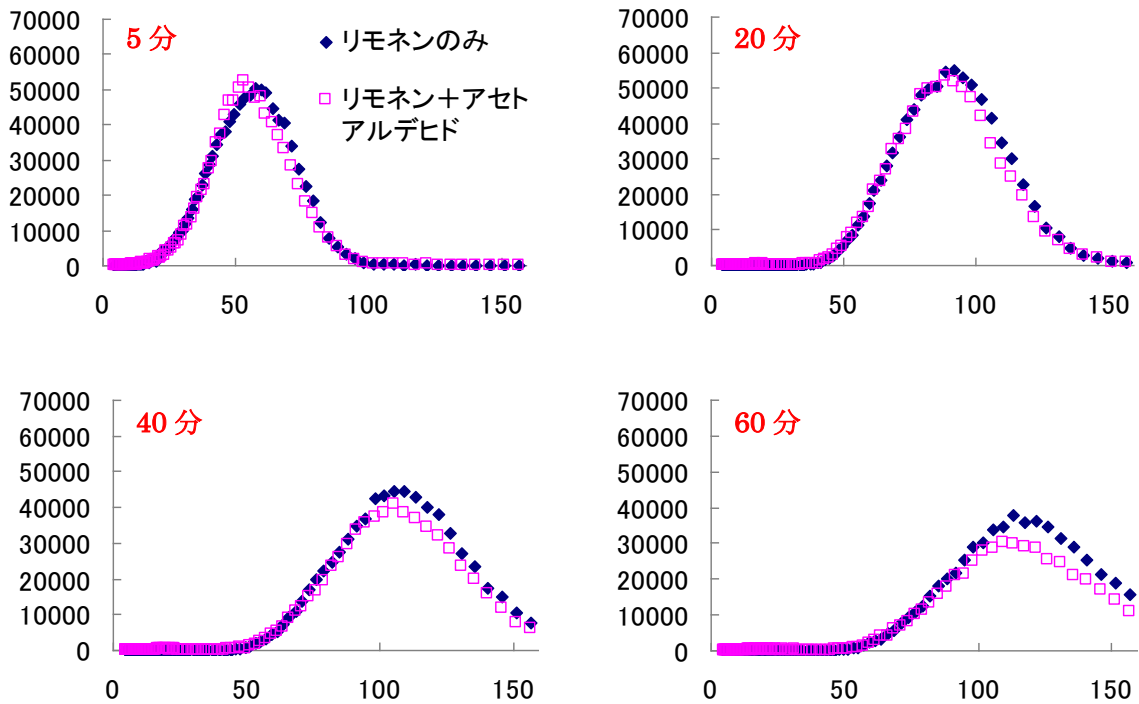


Fig. 3-10 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (リモネン)
(縦軸：個数濃度 [#/cm³]、横軸：粒子径 [nm])

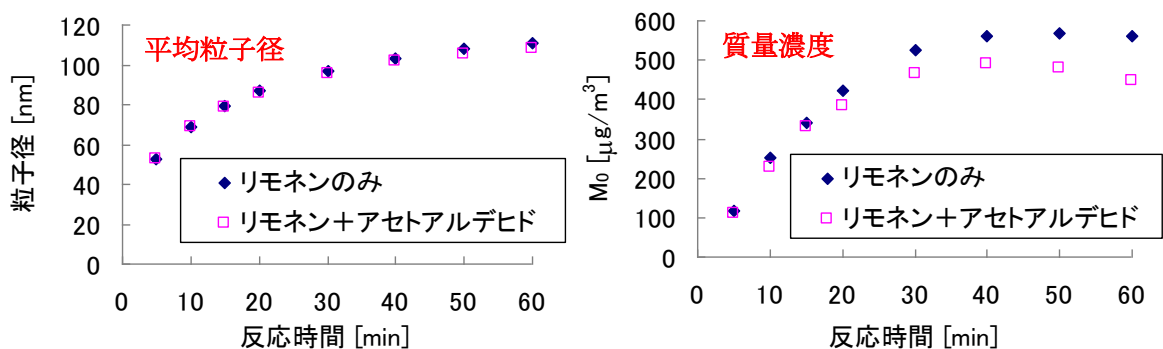


Fig. 3-11 アセトアルデヒド共存の影響 (リモネン)

3.2.4 予備実験のまとめ

(a) 確認できたこと

- ①テルペン類がオゾン酸化すると様々な種類のガス状生成物が生じ、それが時間と共に粒子化されて段々と大きな粒子へと成長していく。
- ② α -ピネンとリモネンでは、リモネンの方が多く二次生成粒子を生成するが、平均的な粒子の大きさとしては α -ピネンの方が大きくなる。
- ③アセトアルデヒドがテルペン類と共存することで、テルペン類のオゾン酸化反応が何かしらの影響を受けることが、PTR-MS・SMPS 両方の測定結果から明らかになった。しかし、その影響の度合は α -ピネンとリモネンで異なった。

(b) 課題・改善点など

- ① α -ピネンとリモネンの粒子生成の特性の違いを説明する。
- ②アセトアルデヒド共存の影響が、 α -ピネンとリモネンで異なる理由を説明する。
- ③予備実験の SMPS 測定条件だと、生成する粒子を全て計測することができない。そのため、より大きな粒子まで測定できる DMA に変更して実験を行う。
- ④予備実験で行った濃度だと、アセトアルデヒド共存の有無による変化がわかりにくかった。そのため、アセトアルデヒドの濃度をこれまでよりも高濃度にした方が、アセトアルデヒドをテルペン類と共存させた影響の考察がしやすくなると考えられる。

3.3 室内濃度レベルの実験

3.3.1 緒言

SMPS を用いた予備実験におけるテルペン類濃度 (140 ppb=約 780 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) は、実際の室内環境でも十分に取得する値である。そのため、テルペン類濃度を 140 ppb として本実験を行うこととした。

3.3.2 実験方法

試料やオゾンの準備方法は予備実験の場合とほぼ同じである。しかし、本実験では PTR-MS と SMPS の測定を同一の試料に対して行うため、予備実験で行った大きさのバッグでは試料ガスの内、分析に必要な割合が大きくなってしまう。そのため、本実験では 50 L のフッ素樹脂バッグに 45 L の試料を準備することとした。一方、オゾンを準備するバッグの大きさは 2 L のままにしたが、準備する量を 1.5 L に変更した。また、本実験でも SMPS の予備実験と同様に、アセトアルデヒドは 102 ppm の校正ガスを用いた。

まずオゾン酸化反応開始前に、PTR-MS と SMPS の両方で初期濃度を測定し (この測定の後、試料は 43.5 L となっている)、PTR-MS での測定は継続させたまま、試料バッグとオゾンバッグを接続してオゾンを導入した。全てのオゾン空気を導入した時点を以って酸化反応が開始とみなし、PTR-MS ではこの時点から 60 分間連続で m/z 21~220 の範囲のガス状酸化生成物を、SMPS では 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 分後に測定を行った。また、酸化反応中、バッグは覆いをすることによって遮光し、25°C に空調した室内に置いた。

行った実験の濃度条件は Table 3-4 の通りである。アセトアルデヒドの濃度はより共存の影響が分かりやすくなる様に、実際の室内環境でなり得る値よりも高く設定した。

Table 3-4 室内濃度レベルの本実験における濃度条件

No.	テルペン	アセトアルデヒド	オゾン
1	α-ピネン 140 ppb	—	120 ppb
2		150 ppb	
3		300 ppb	
4	リモネン 140 ppb	—	
5		150 ppb	
6		300 ppb	
7	—	150 ppb	

3.3.3 実験結果

●SMPS の結果

(a) VOC ごとの粒子生成量の違い

予備実験で得られた結果と同様に、テルペン類がオゾン酸化した場合には、反応開始 5 分後には二次生成粒子が確認され、時間と共に大きな粒子へ成長していく様子が確認できた。また、粒子生成量はリモネンの方がα-ピネンよりも多くなる結果となった。一方でアセトアルデヒド単独でオゾン酸化されても二次生成粒子は確認できなかった (Fig. 3-12)。また平均粒子径や質量濃度でも予備実験と同様な傾向が見られた (Fig. 3-13)。

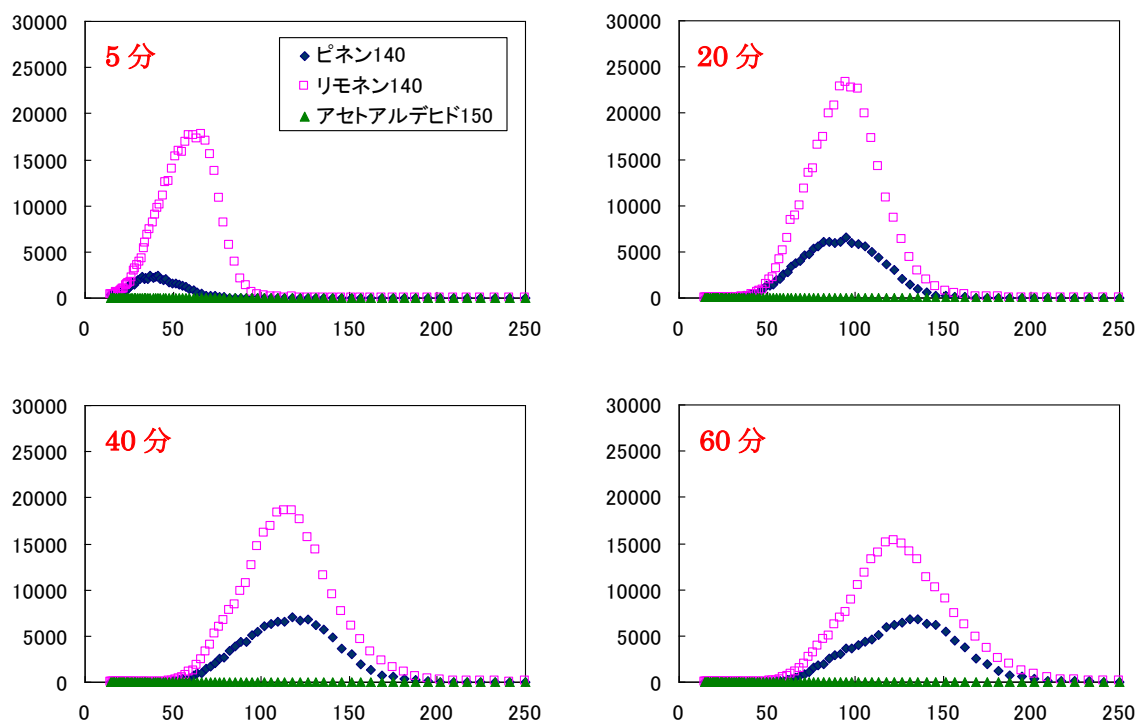


Fig. 3-12 各 VOC の酸化反応による粒径分布 (本実験)
(縦軸：個数濃度 [#/cm³]、横軸：粒子径 [nm])

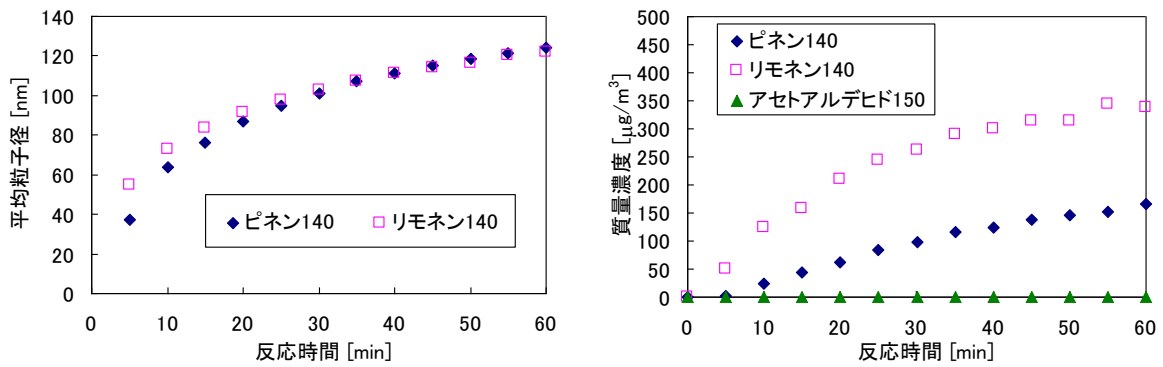


Fig. 3-13 VOC ごとの平均粒子径と質量濃度の比較（室内濃度レベルの実験）

(b) アセトアルデヒドの影響

α -ピネンとオゾンの酸化反応系にアセトアルデヒドを共存させる濃度を変えた実験どうしを比較すると、アセトアルデヒドが共存した場合、①粒子の個数濃度が全体的に減少し、②平均的な粒子径は大きな方へとシフトするといった影響が出ることを確認された (Fig. 3-14)。すなわち、予備実験の場合よりもアセトアルデヒド濃度を高くしたことで、より顕著な影響が出た結果となった。この傾向は平均粒子径および質量濃度に換算した結果を見るとより分かりやすい。平均粒子径はアセトアルデヒドの共存濃度が高くなるほど平均粒子径が上昇する結果となった。一方で、質量濃度に関してはアセトアルデヒド濃度への明確な依存性は確認できなかったが、アセトアルデヒドが共存した場合は、していない場合と比べて粒子生成量が減少することがわかった (Fig. 3-15)。

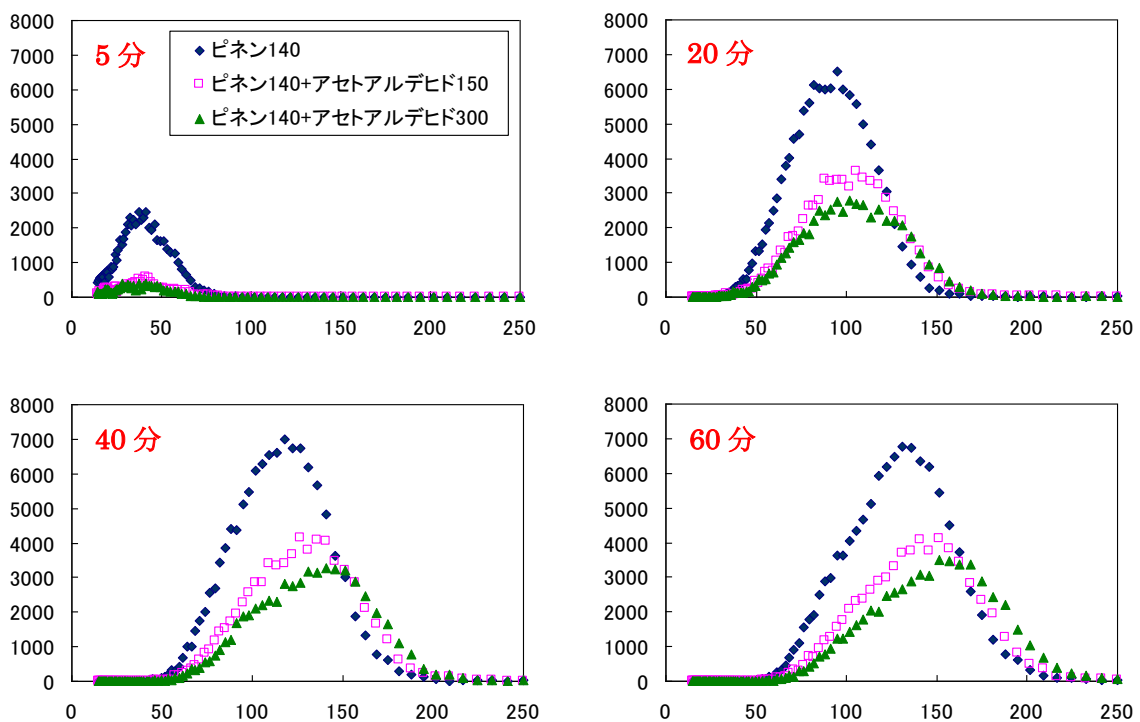


Fig. 3-14 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (α -ピネン本実験)
 (縦軸：個数濃度 [$\#/cm^3$]、横軸：粒子径 [nm])

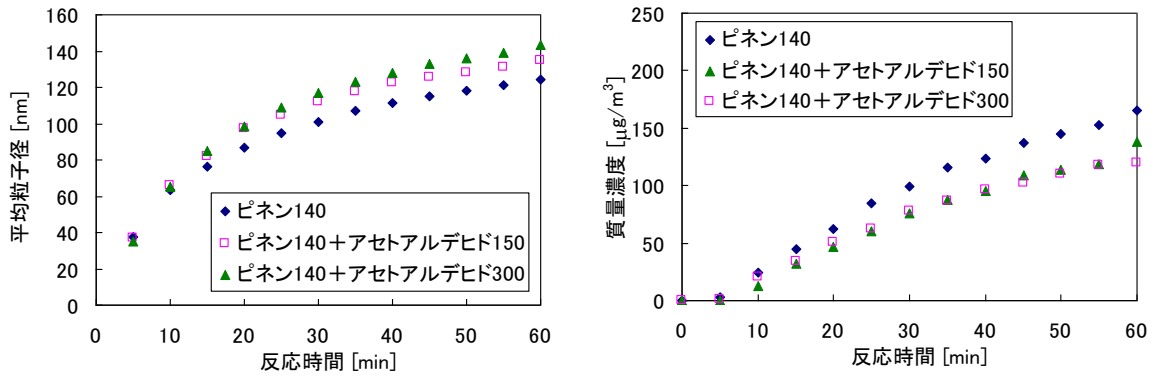


Fig. 3-15 平均粒子径および質量濃度の比較 (α -ピネン本実験)

一方リモネンでは、アセトアルデヒドが共存することによる粒径分布への影響は、 α -ピネンの場合ほど大きくないという結果となった (Fig. 3-16)。またアセトアルデヒド共存による平均粒子径の上昇も質量濃度の減少も見られなかった (Fig. 3-17)。

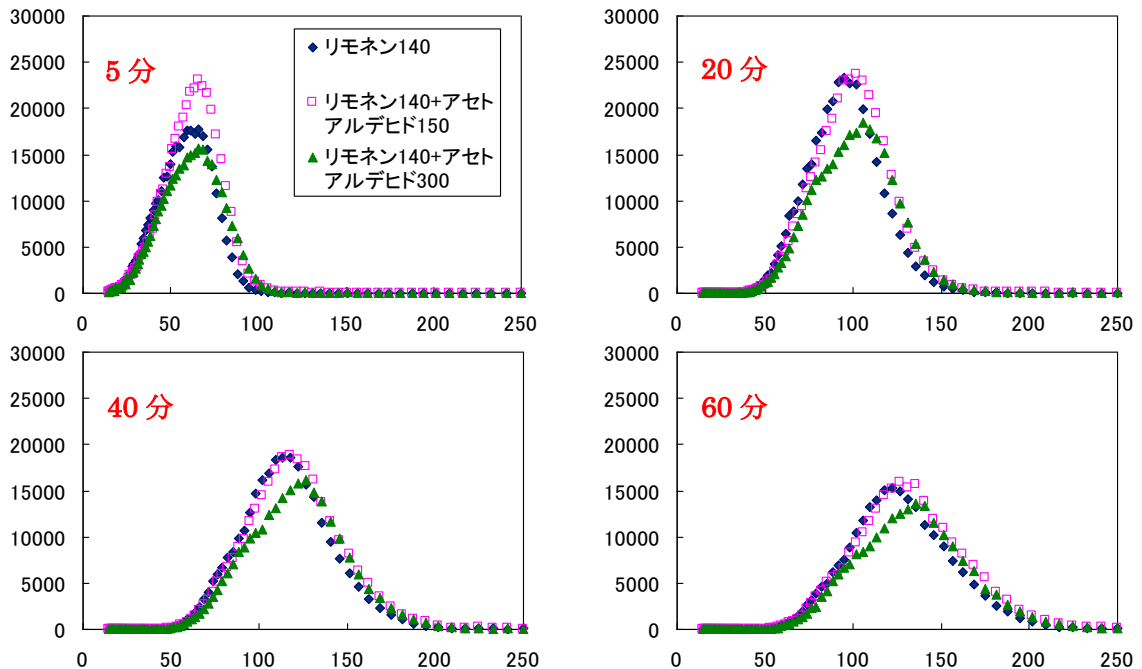


Fig. 3-16 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (リモネン本実験)

(縦軸：個数濃度 [# / cm³]、横軸：粒子径 [nm])

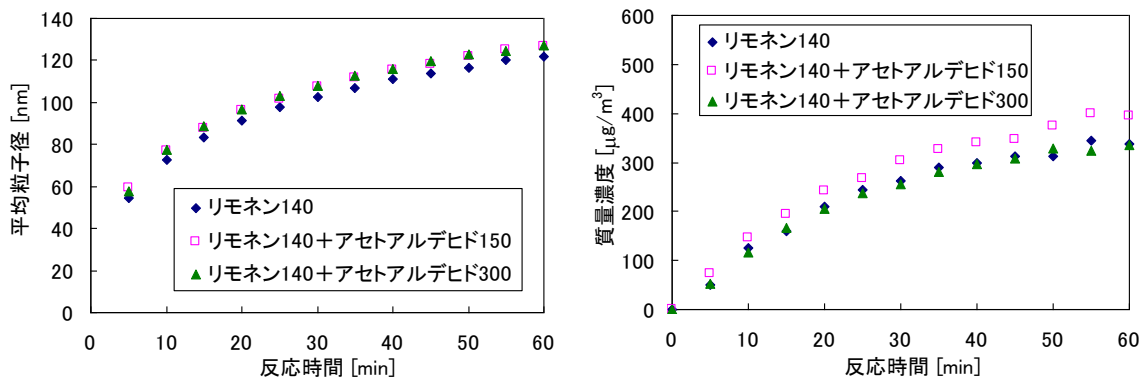


Fig. 3-17 平均粒子径および質量濃度の比較 (リモネン本実験)

●PTR-MS の結果

ここで行った室内濃度レベルでの実験では全体的な測定値が低く、特に m/z 139 以上の高質量数領域では、非常に高濃度で行った PTR-MS の予備実験で観測されたガス状生成物の確認が困難なほど低濃度であった (α -ピネンの予備実験で、 m/z 139 以上のガス状酸化生成物として最も測定値が高かった m/z 151 でも 2 ppb 程度, Fig. 3-18)。そのため、PTR-MS でより明確なデータを得るにはより高濃度な実験を行う必要があると言えた。

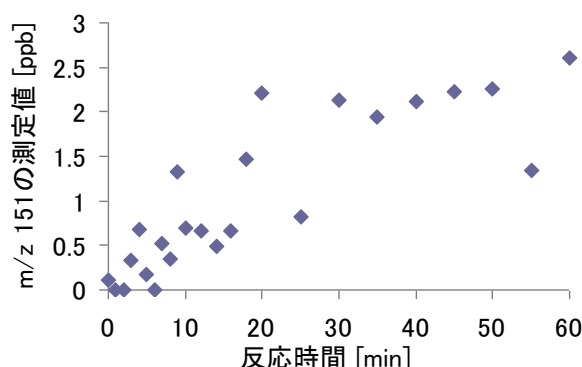


Fig. 3-18 m/z 151 の濃度変化 (室内濃度レベルの α -ピネン実験)

3.4 高濃度での実験

3.4.1 緒言

室内濃度レベルの実験では、ガス状酸化生成物の濃度が低いために PTR-MS での分析結果があまり良いものではなかった。そこで、実験する濃度を高くすることで詳細な分析が可能になるようにする必要があった。予備実験から PTR-MS では非常に高い濃度 (室内濃度レベルの実験の約 20 倍) でも分析可能であることは分かっているが、どのくらい高濃度にまでしても SMPS による測定が行えるかどうか制約となる。

3.4.2 濃度の決定方法

SMPS がどのくらいの濃度まで測定可能かを確認するため、より粒子生成量の多いリモネンを用いた実験を行った。室内濃度レベルの実験における濃度条件 (リモネン濃度 140 ppb、オゾン濃度 120 ppb) を基準として、リモネンとオゾンの両方を 2 倍、5 倍、10 倍にした場合で実験を行った。それらの実験で生成した粒子の粒径分布を比較すると、濃度が上がるにつれて粒子生成量はもちろん、平均粒子径も大きくなっていく様子が確認された (Fig. 3-19)。これらを質量濃度に換算すると、2 倍と 5 倍では粒子生成量が上昇し続けるのに対し、10 倍にした場合には反応開始 25 分後くらいから質量濃度が減少する結果となった (Fig. 3-20)。この原因としては、①粒子が大きい方になればなるほど、SMPS の分級間隔が粗くなって精度が落ちることや、②濃度が高いとバッグ表面に吸着する粒子がより多くなってしまふことが考えられる。しかし、いずれにしてもオゾン酸化反応が 25 分くらいで終了してしまっている可能性が高く、それだけ反応速度が速いと細かな酸化反応の分析が難しいと考えられることから、本実験の濃度条件は 5 倍に決定した。

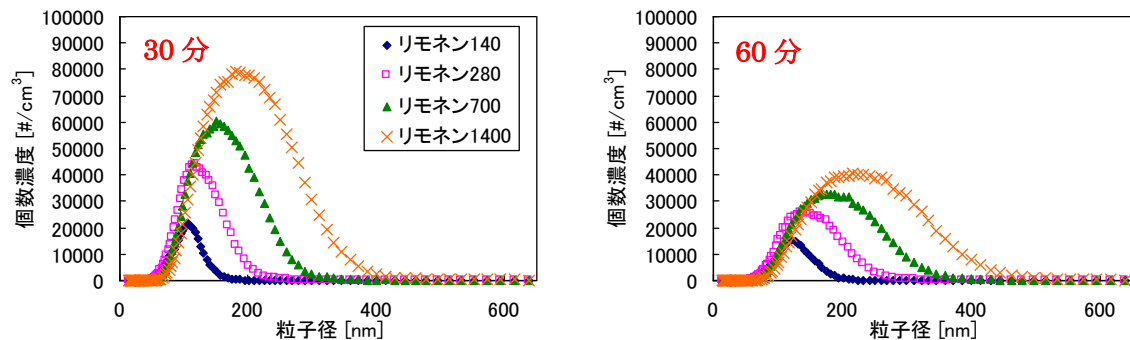


Fig. 3-19 リモネン濃度別の粒径分布

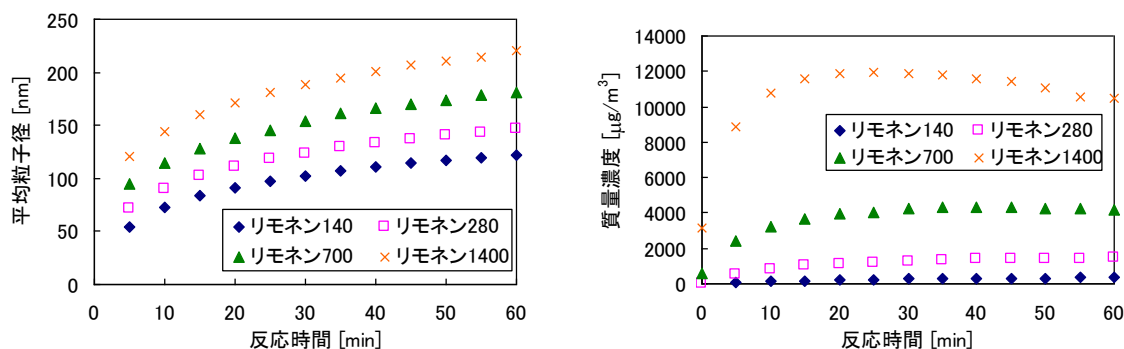


Fig. 3-20 リモネン濃度別の平均粒子径と質量濃度

3.4.3 実験方法

高濃度での実験方法も室内濃度レベルの本実験と同様である。しかし、今回は必要となるテルペン類の濃度が多いため、テルペン類の試薬原液を一度ガラス製容器で気化させてから試料用のバッグに導入する方法は取れなかった（ガラス製容器からあまり多く量シリンジで取り出すと容器の中が陰圧になってしまい、作成したテルペンガスの濃度が一定にならない可能性が高くなるため）。そのため、テルペン類の試薬原液を直接、試料用のバッグにスパイクして目的濃度とした。高濃度実験の濃度条件は Table 3-5 の通りであるが、この濃度にするためには原液が α -ピネンは 0.23 μl 、リモネンは 0.24 μl 必要であった。

Table 3-5 高濃度の本実験における濃度条件

No.	テルペン	アセトアルデヒド	オゾン
1	α -ピネン 700 ppb	—	600 ppb
2		750 ppb	
3		1500 ppb	
4	リモネン 700 ppb	—	
5		750 ppb	
6		1500 ppb	
7	—	1500 ppb	

3.4.4 実験結果

●SMPSの結果

(a) VOC ごとの粒子生成の違い

これまでの結果と同様な結果がこの実験においても得られた。しかし、高濃度になった分、生成する粒子は全体的に大きなものが多くなっていった (Fig. 3-21)。また、生成する粒子の平均粒子径を α -ピネンとリモネンで比べると、 α -ピネンの方がより大きな粒子を生成する傾向が見られた。室内濃度レベルの実験の場合には、反応初期はリモネンの方が大きい粒子だが、反応の進行と共に α -ピネンがリモネンと同程度の大きさまで成長することが分かっていたが、高濃度の場合では測定時間中ずっと α -ピネンの方が大きくなっていった (Fig. 3-22)。これは濃度が上がったことで反応速度が速くなったからだと考えられる。

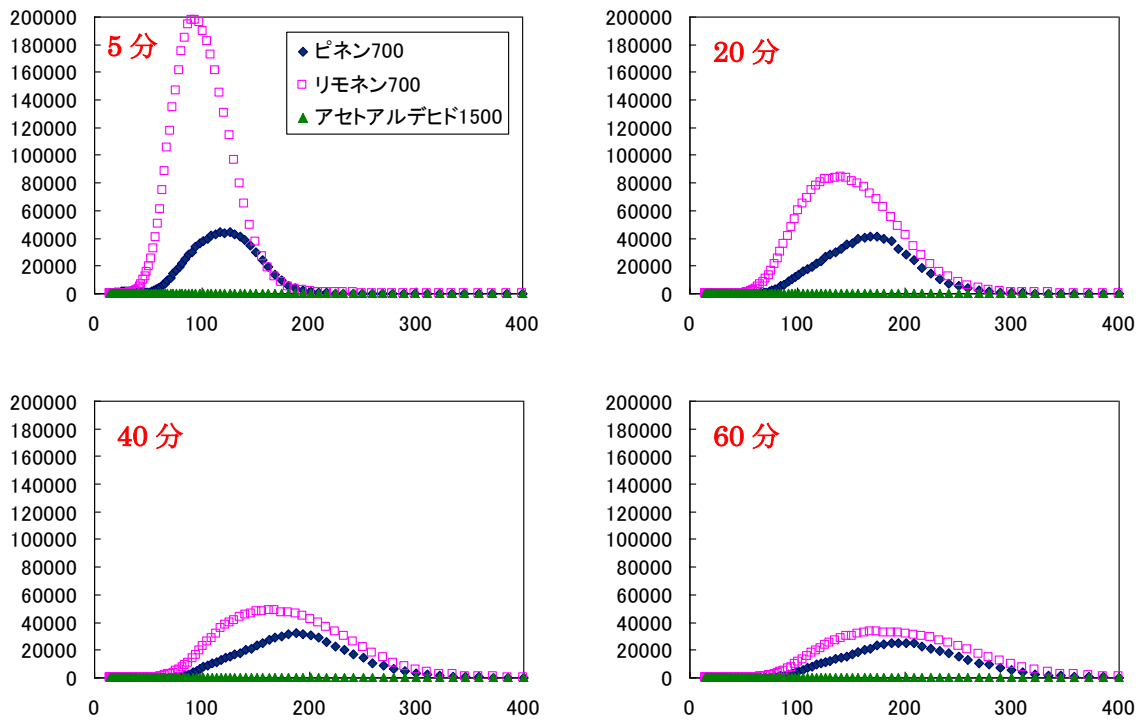


Fig. 3-21 各 VOC の酸化反応による粒径分布 (高濃度の実験)

(縦軸：個数濃度 [#/ cm^3]、横軸：粒子径 [nm])

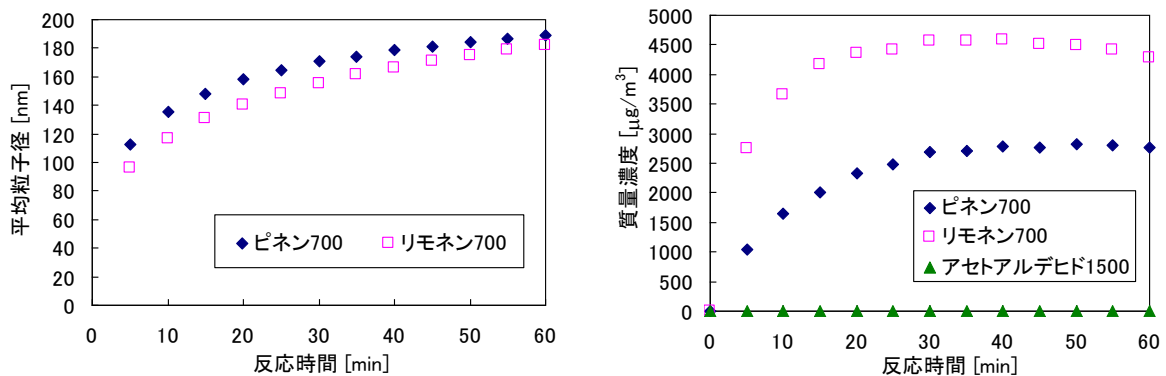


Fig. 3-22 VOC ごとの平均粒子径と質量濃度の比較 (高濃度の実験)

(b) アセトアルデヒドの影響

高濃度の実験においても、 α -ピネンおよびリモネンの両方で室内濃度レベルの実験と同様な結果が得られた (Fig. 3-23 から 3-26)。

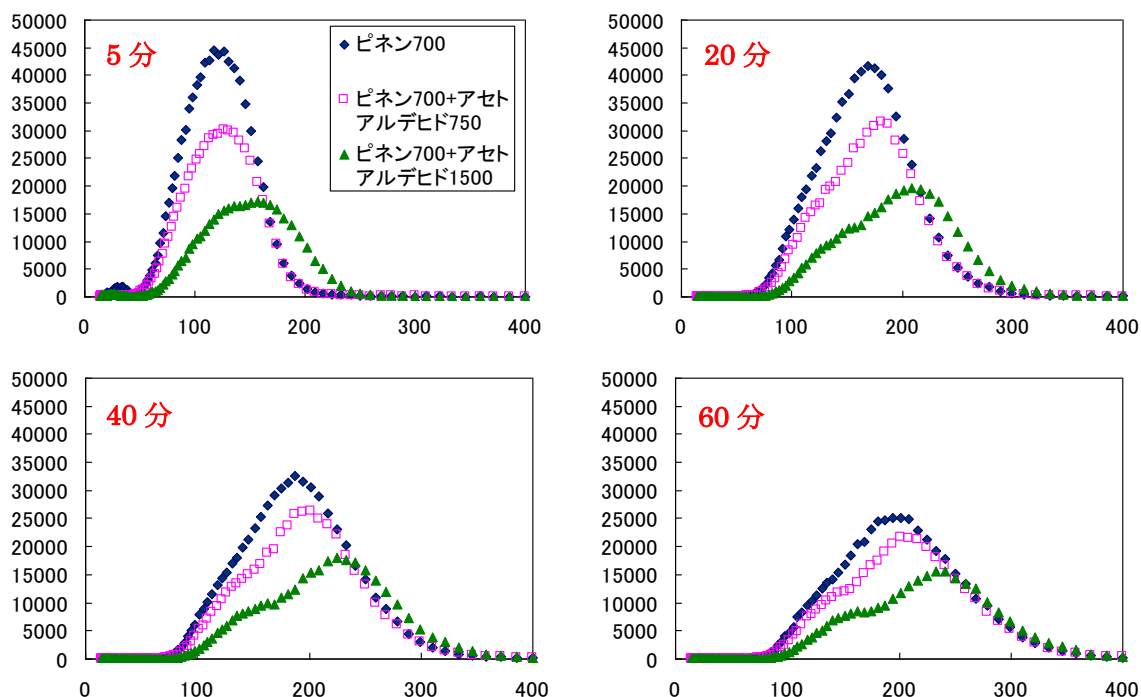


Fig. 3-23 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (α -ピネン高濃度)
(縦軸：個数濃度 [#/ cm^3]、横軸：粒子径 [nm])

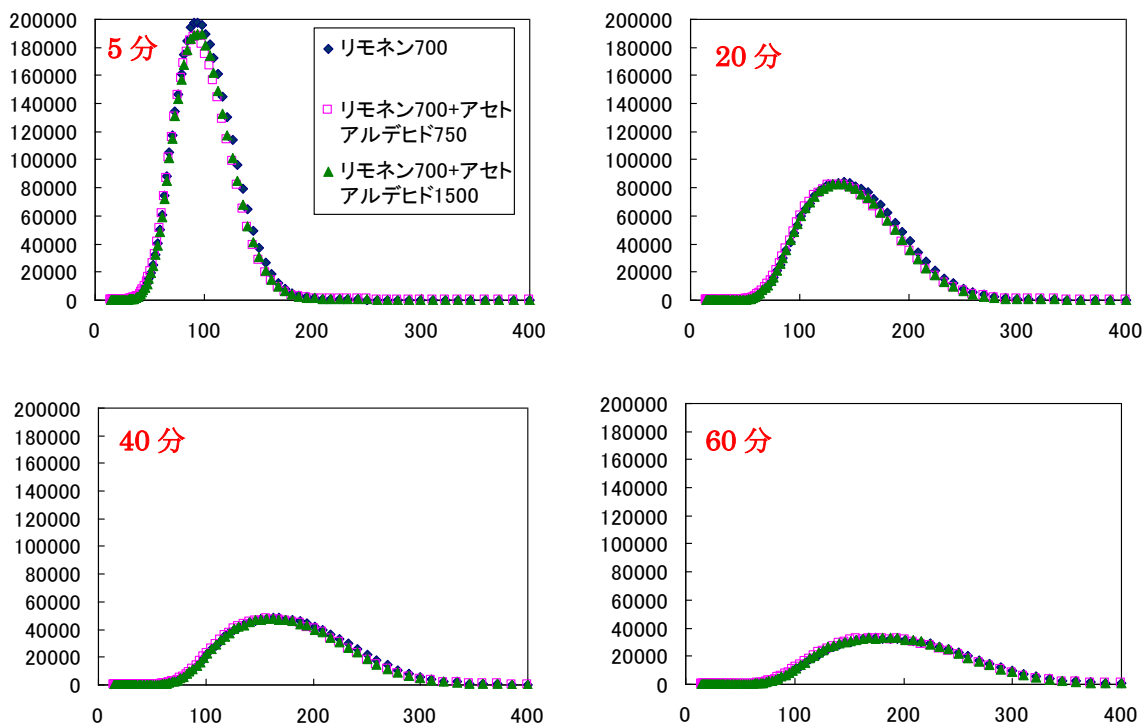


Fig. 3-24 アセトアルデヒド共存の有無による粒径分布の比較 (リモネン高濃度)
(縦軸：個数濃度 [#/ cm^3]、横軸：粒子径 [nm])

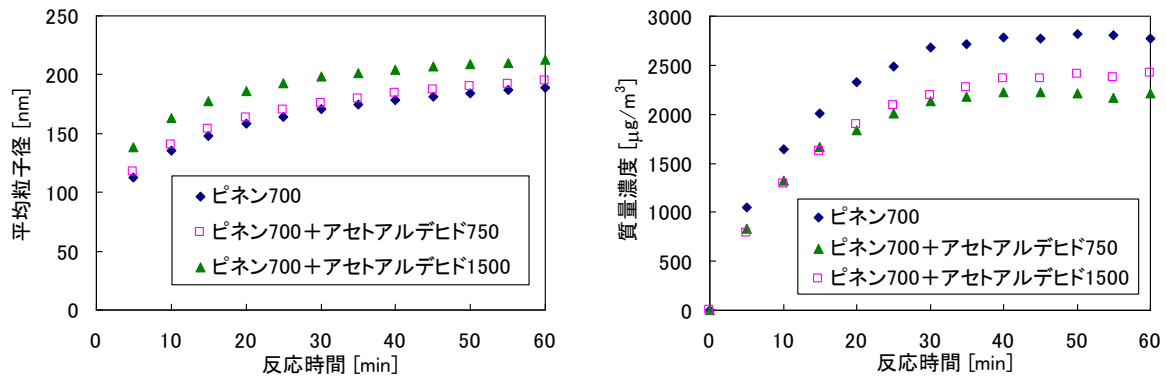


Fig. 3-25 平均粒子径および質量濃度の比較 (α -ピネン高濃度)

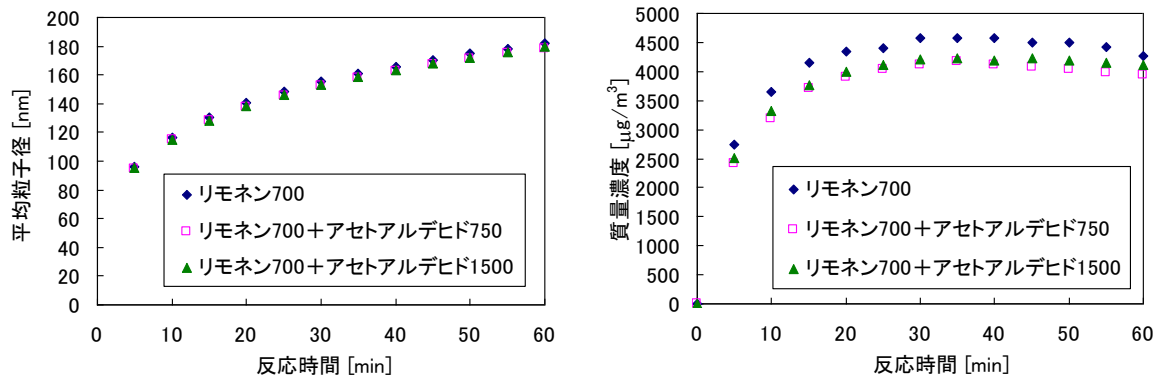


Fig. 3-26 平均粒子径および質量濃度の比較 (リモネン高濃度)

●PTR-MS の結果

(a) テルペン類の濃度変化

まず、オゾン酸化によって二次生成粒子を生じたテルペン類そのものの濃度が酸化反応中にどのように変化しているかを確認した。PTR-MS の測定では、テルペン類は m/z 81, 82, 137, 138 などにフラグメントが検出される。この中で最も大きな測定値となるのは m/z 81 であり、また酸化反応により生成したガス状酸化生成物の質量数と被らないであろうと考えられる。そのため、テルペン類の濃度変化は m/z 81 を以って表わせると考えた。そこで、 α -ピネンとリモネンの濃度変化を見ると 2 つの物質の濃度は確かにオゾン酸化により減少していることが確認された。また、酸化反応系へのアセトアルデヒドの共存の有無によって、テルペン類の濃度減少自体は大きくは影響を受けないことが分かった (Fig. 3-27)

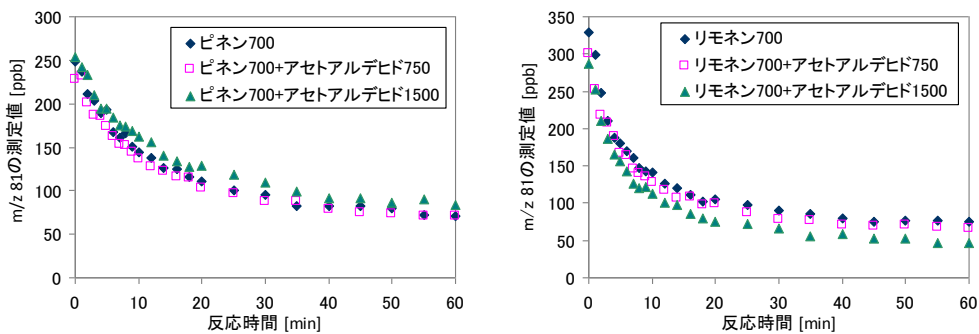


Fig. 3-27 テルペン類の濃度変化の比較

(b) テルペン類のオゾン酸化反応により生成したガス状酸化生成物

テルペン類とオゾンが反応した結果として、様々な質量数に濃度増加が見られた。これより、オゾン酸化反応では様々な種類のガス状生成物が出来ることが示唆された。 α -ピネンとリモネンが単独でオゾン酸化されることによって濃度変化が起こった質量数をそれぞれ Table 3-6 と 3-7 にまとめた。ただし、PTR-MS ではプロトン (H^+) を付加して測定されるので、実際の質量数+1 の値として検出される。また、全ての質量数に関しての濃度変化のグラフはあまりにも多くなるので、Appendix に掲載することにする。

Table 3-6 濃度変化が見られた質量数一覧 (α -ピネン単独のオゾン酸化)

減少	m/z 81, 82, 92, 137, 138
増加	m/z 31, 33, 39, 41, 43, 44, 45, 47, 49, 53, 55, 59, 60, 61, 69, 71, 72, 73, 75, 77, 83, 85, 87, 93, 97, 99, 100, 101, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 115, 119, 121, 123, 124, 125, 127, 129, 133, 135, 139, 141, 143, 149, 151, 152, 153, 155, 165, 167, 169, 171, 181, 183

Table 3-7 濃度変化が見られた質量数一覧 (リモネン単独のオゾン酸化)

減少	m/z 67, 81, 82, 95, 137, 138
増加	m/z 31, 33, 39, 41, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 53, 55, 57, 59, 61, 62, 69, 70, 71, 73, 75, 77, 79, 83, 85, 87, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 115, 117, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 127, 129, 131, 133, 135, 139, 140, 141, 143, 149, 151, 152, 153, 154, 155, 157, 165, 167, 168, 169, 171, 181, 183, 185

※Table 3-6 と 3-7 において、偶数の質量数のほとんどはその一つ前の数の物質の同位体だと考えられる。なぜなら本研究で生成されるガス状酸化生成物は炭素・水素・酸素のみで構成される物質だけであり、そのため実際の質量数は偶数だからである。

(c) アセトアルデヒドの濃度変化

単独でオゾンと反応させても二次生成粒子を生じなかったアセトアルデヒドの濃度変化を見ると、アセトアルデヒドはテルペン類とは異なりほとんど濃度が減少していないことが確認された。これはすなわちアセトアルデヒドとオゾンとは非常に反応しにくいということを示す。

しかし、アセトアルデヒドをテルペン類のオゾン酸化反応系に共存させた場合には、アセトアルデヒドの濃度減少が見られた。そして、その濃度減少の幅は α -ピネンと共存させた場合の方が、リモネンと共存させた場合よりも大きかった (Fig. 3-28)。

以上のことからテルペン類とオゾンとの酸化反応系に共存した場合、アセトアルデヒドはオゾン以外の何かと反応することによって、消費されていることが示唆された。それが何によるものなのかを検討するためには、テルペン類を単独で酸化させた場合とアセトアルデヒドを共存させた場合で、ガス状酸化生成物の濃度変化の差異を見る必要がある。

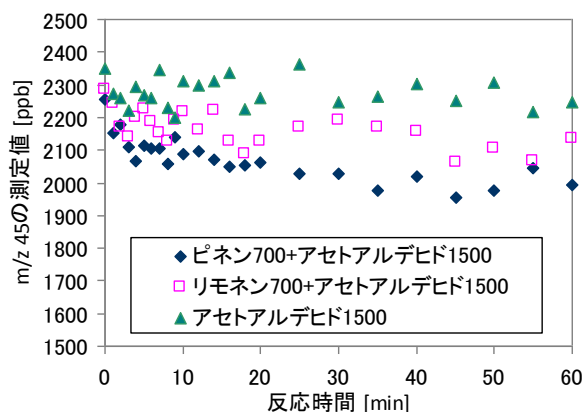


Fig. 3-28 アセトアルデヒドの濃度変化の比較

(d) アセトアルデヒドの影響

テルペン類のオゾン酸化によって生成するガス状酸化生成物の濃度変化が、酸化反応系へのアセトアルデヒド共存の有無によってどの様になるかを比較検討した。

まず、酸化反応全体としての傾向を捉えるために以下の式で定義した「総質量数」という指標を用いて考えることとした。今回の実験では反応開始前に存在する物質は、VOCとオゾンのみであるため、酸素原子がどれくらい VOC に付加したか、すなわち酸化反応の進行具合を「総質量数」は表す。

$$\text{総質量数} = \sum \{(\text{質量数} - 1) \times (\text{その質量数の測定値})\}$$

この総質量数の初期値からの変化をテルペン類の酸化実験間で比較した。その結果、テルペン類単独でオゾン酸化させた場合より、反応系にアセトアルデヒドが共存した方が総質量数の増加が抑えられる結果となった。特に α -ピネンの場合はアセトアルデヒド濃度に対する差異がより明確であった (Fig. 3-29)。

総質量数には PTR-MS の測定範囲である m/z 21~220 の濃度変化だけが含まれており、それを超える様な物質や粒子になってしまったものは、総質量数から外れてしまう。しかし、アセトアルデヒドが共存した場合には、二次生成粒子の質量濃度も減少するという結果から総質量数の減少は、 m/z 220 以上の生成物や粒子が増加したからではなく、**酸化反応自体が抑制された**ことが原因だと考えられる。

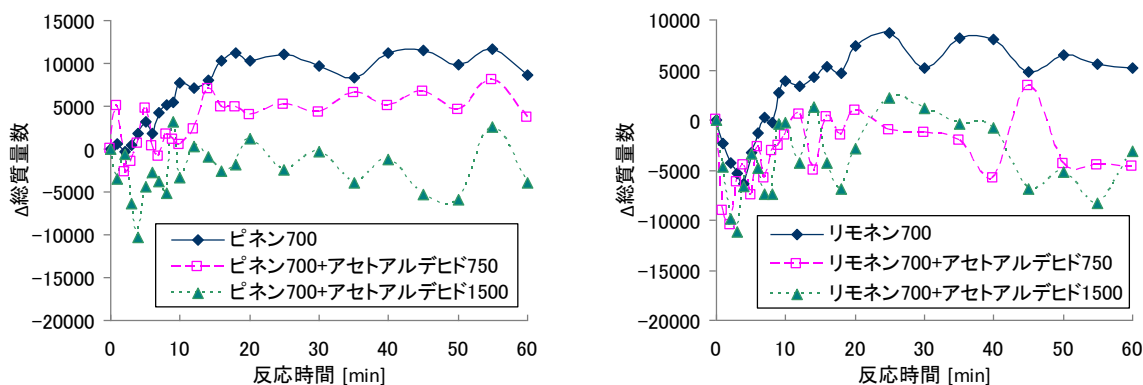


Fig. 3-29 各実験間における総質量数の変化量の差異

また、PTR-MS の各質量数をそれぞれアセトアルデヒドの有無で比較すると、特に m/z 31, 33, 49, 61, 77 において差異が大きかった (Fig. 3-30, 他の質量数は Appendix に掲載する)。これらの質量数はアセトアルデヒドが OH ラジカルによって酸化された際に生成する物質 (Scheme 3-1) の質量数と一致した。そのため、テルペン類のオゾン酸化反応中でアセトアルデヒドは OH ラジカルによって攻撃されて濃度が減少したことが示唆された。

本実験では遮光して実験を行っているため、紫外線が酸化反応に関与しない。したがって、アセトアルデヒドを攻撃する OH ラジカルは、テルペン類が持つ C=C 二重結合とオゾンとの反応によって間接的に生成されると考えられる。その機構には、主に 2 通りがあると思われる。1 つ目は「ヒドロペルオキシドチャネル」と呼ばれる反応からの OH ラジカルが生成する機構であり、2 つ目は過酸化水素が生成し、それがオゾンと反応することで OH ラジカルが生成する機構である (Scheme 3-2) [52]。

以上より、テルペン類のオゾン酸化反応中でアセトアルデヒドは OH ラジカルスカベンジャーの様な働き をしている可能性が示唆された。

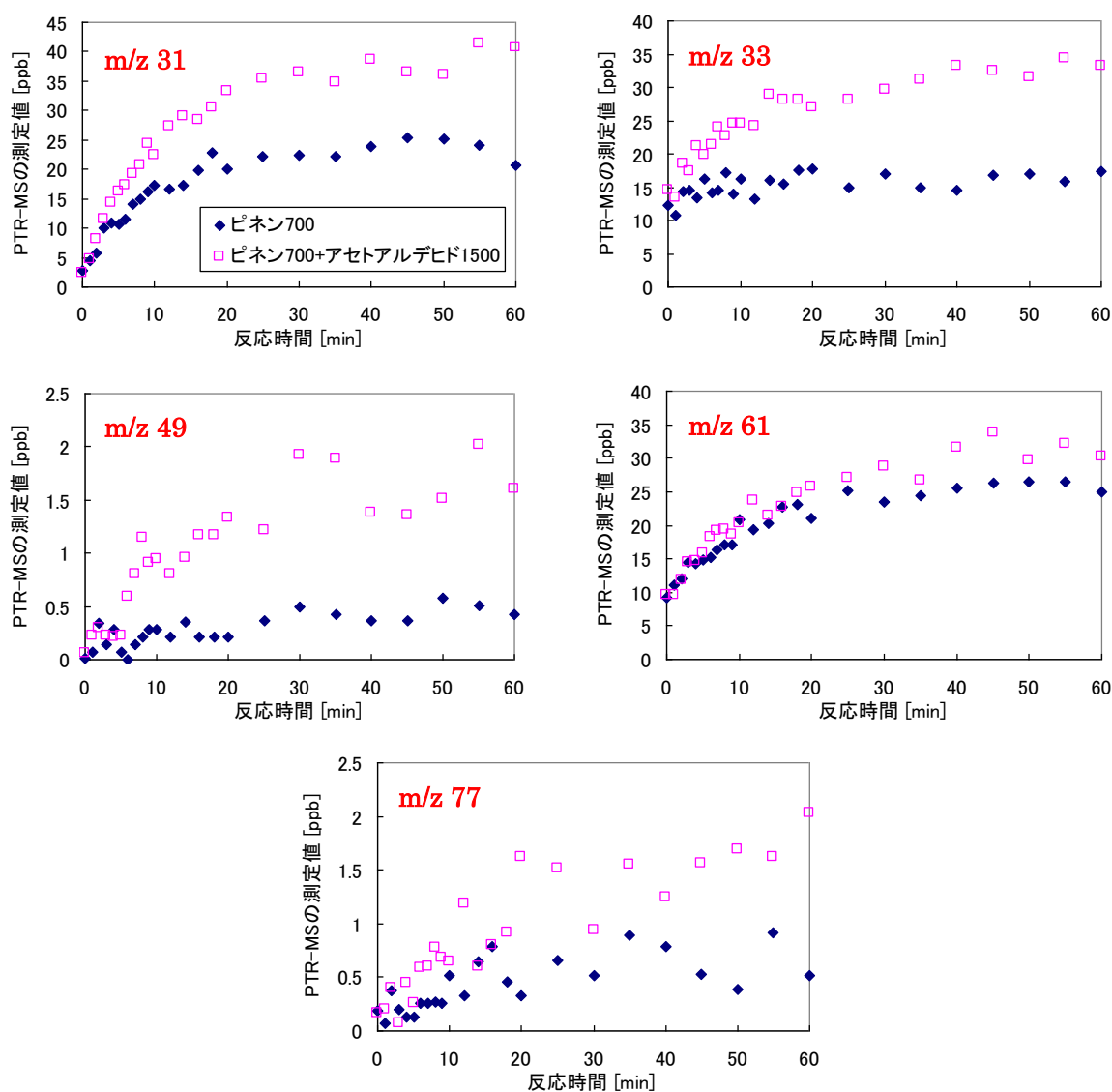
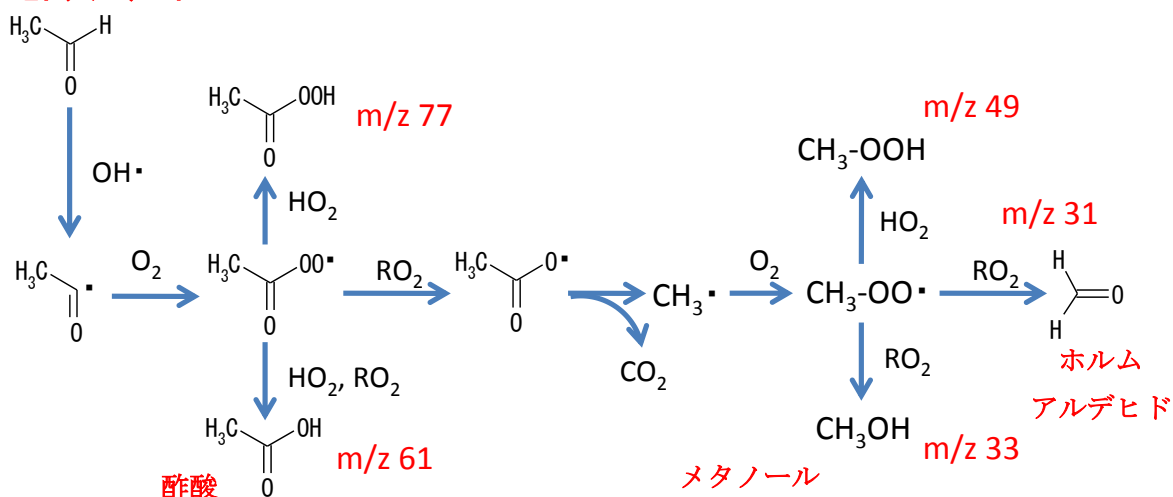


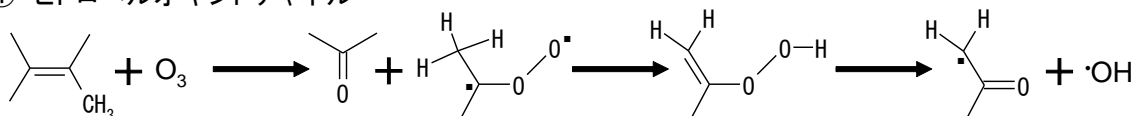
Fig. 3-30 アセトアルデヒドの有無で特に差異の大きい質量数の濃度変化 (α -ピネン)

アセトアルデヒド

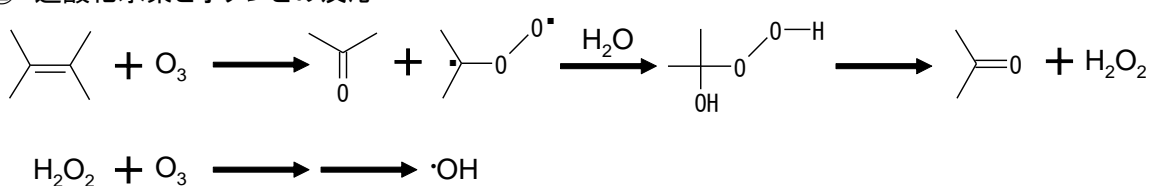


Scheme 3-1 アセトアルデヒドの OH ラジカルによる酸化反応

① ヒドロペルオキシドチャンネル



② 過酸化水素とオゾンとの反応



Scheme 3-2 OH ラジカルの生成過程^[52]

3.5 酸化反応生成物濃度の予測方法

3.5.1 エアロゾル収率と粒子生成

室内環境における二次生成粒子による健康被害を未然に回避するために、室内環境に存在する VOC や酸化剤の濃度から粒子生成量を予測することが必要とされる。ここでは既往研究で良く用いられている考え方を、本研究での実験結果に適用して考察を行う。

第 1 章でも述べた様に VOC からの粒子生成の研究では、「エアロゾル収率」という概念が議論されることが多い。エアロゾル収率 Y は単一 VOC が酸化された場合の粒子生成量と反応した VOC の比である。そして、複数の VOC が共存する系での酸化反応でも、単一 VOC の酸化による Y を用いて、その系の粒子生成量 M_0 を表現できるとされている^[53]。この節ではこの考え方が本研究の実験結果でも当てはまるのかを検討した。

$$Y = \frac{\text{エアロゾル生成量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}{\text{反応したVOC量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}$$

$$\Delta M_0 = \sum (\Delta \text{VOC} \times Y_{\Delta M_0})$$

3.5.2 各 VOC のエアロゾル収率

室内濃度レベルでの実験と高濃度での実験の結果を用いて、 α -ピネンおよびリモネンのエアロゾル収率 Y を導出した。エアロゾル収率のグラフは横軸に粒子生成量 M_0 を、縦軸に Y をとると、 M_0 と共に Y が上昇していく形（第 1 章参照）になるとされており、本実験の場合でも途中にデータの穴はあるが同様な結果となり、(Fig. 3-31)、 M_0 が α -ピネンでは $2300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の領域で Y が 1 程度、リモネンでは $3500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える領域で Y が 1.4 程度で一定となった。一方、アセトアルデヒドは単独でオゾン酸化された場合には粒子を生成しないので、エアロゾル収率 Y は 0 である。

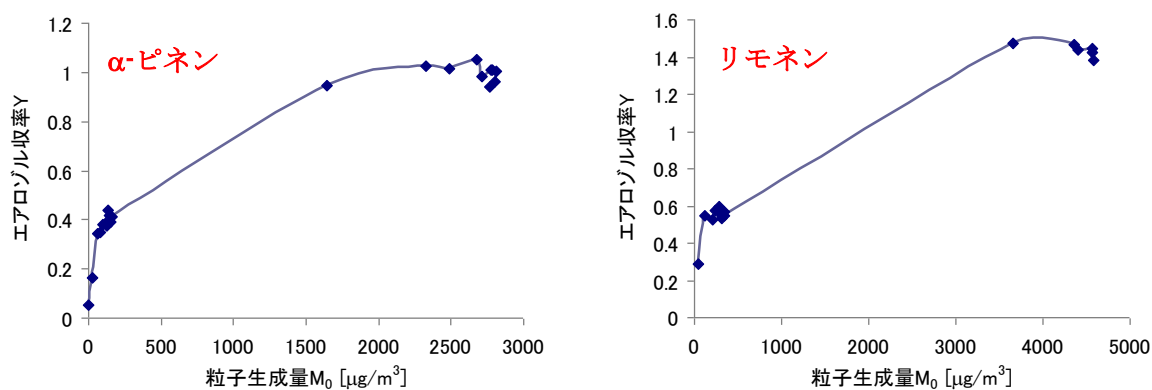


Fig. 3-31 α -ピネンとリモネンのエアロゾル収率

3.5.3 粒子生成量の計算

ここではテルペン類のオゾン酸化反応系へのアセトアルデヒド共存の有無によって比較した。ただし、3.6.2 で述べた様に高濃度実験ではエアロゾル収率がほぼ一定になっていることから、テルペン類のエアロゾル収率 Y は 2 つの場合で同じ値をとると仮定した。

● α -ピネンの場合

[アセトアルデヒドなしの場合]

反応した VOC : α -ピネン $2943 \mu\text{g}/\text{m}^3$

粒子生成量 M_0 : $2770 \mu\text{g}/\text{m}^3$

このときのエアロゾル収率 $Y=0.94$

[アセトアルデヒド 1500 ppb の場合]

反応した VOC : α -ピネン $2815 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒド $472 \mu\text{g}/\text{m}^3$

M_0 (計算値) = $2815 \times 0.94 + 472 \times 0 = 2646 \mu\text{g}/\text{m}^3$

M_0 (実験値) : $2216 \mu\text{g}/\text{m}^3$

この様に本研究での実験結果を用いると、 α -ピネンの粒子生成量 M_0 では、実験値が計算値と比べて 16%ほど小さくなることがわかった。

●リモネンの場合

[アセトアルデヒドなしの場合]

反応した VOC : リモネン 3358 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

粒子生成量 M_0 : 4276 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

このときのエアロゾル収率 $Y=1.27$

[アセトアルデヒド 1500 ppb の場合]

反応した VOC : リモネン 3161 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒド 273 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

M_0 (計算値) = $3161 \times 1.27 + 273 \times 0 = 4014 \mu\text{g}/\text{m}^3$

M_0 (実験値) : 4114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

リモネンの場合には、粒子生成量 M_0 の実験値と計算値はほぼ同じ値となった。

以上より、 α -ピネンの場合には計算値と実験値のズレが大きくなることが分かった。つまり必ずしも単一 VOC の酸化により求めたエアロゾル収率の値だけで複数の VOC が共存する場合の粒子生成量を正確に予測できるとは限らないことが示唆された。

3.5.4 ガス状酸化生成物の濃度推定方法

ガス状酸化生成物に関しては一部の研究において生成した物質の割合が報告されている (Fig. 3-32) [54]が、二次生成粒子とは異なり、簡易的な濃度予測方法について検討している例は少ない。また、生成した物質の割合はガス状酸化生成物の濃度を算出する一つの目安にはなり得るが、VOC と酸化剤の比によって割合は変わってきてしまうことに加え、複数の VOC が共存する場合には必ずしも対応できないと思われる。

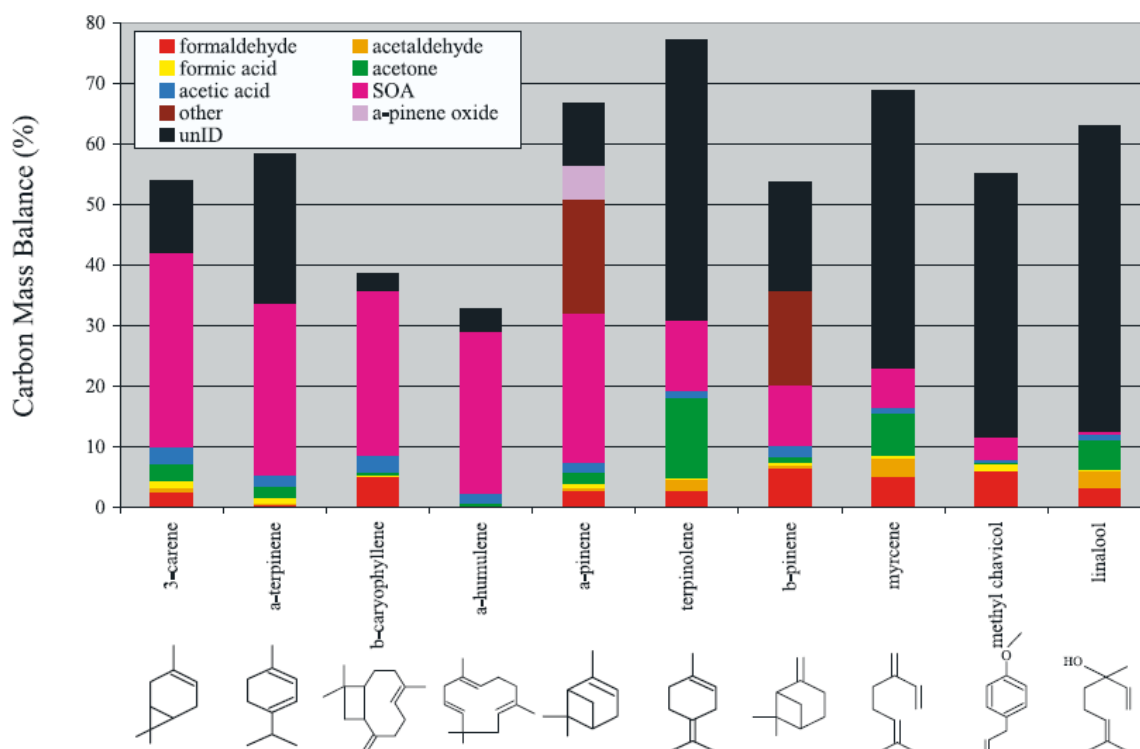


Fig. 3-32 各種テルペン類の酸化生成物の割合[54]

3.5.5 シミュレーションモデルによる推測

二次生成粒子に関してもガス状酸化生成物に関しても、以上に述べた様な簡易的な方法ではそれらの濃度を推測する方法としては十分ではないと考えられる。そのため、より正確な推測を行うには別の方法が必要となるが、その方法として本研究ではシミュレーションモデルに注目した。

シミュレーションモデルでは、ガス状酸化生成物と二次生成粒子の両方の情報を一つのシミュレーションで得ることができるため、VOC の酸化生成物に対する総合的な健康影響評価を行う際に有効であると考えられる。このシミュレーションモデルに関しては次の章で詳しく考察する。

参考文献

- [52] Y. Ma et al.(2008), Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of α -pinene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 4294-4312
- [53] J.R. Odum et al.(1997), The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor, *Science*, 276, 96-99
- [54] A. Lee et al.(2006), Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes, *Journal of Geophysical Research*, 111, D07302

第4章 化学反応・粒子化シミュレーション

4.1 緒言

実際の環境で起こったことの現象の説明をすることや起こりうる現象を予測し危険性の予防をすることがシミュレーションの役割である。シミュレーションは既往研究の積み重ねによって、より精密なものへと改善が重ねられている。シミュレーションによって正しい予測ができれば、それだけ室内空気質の評価・改善が正しい方向性で行うことができる。本研究では、VOCの酸化反応生成物による健康影響評価を行うにはシミュレーションが有効であるという立場で、新たな知見を得ることを目的としている。

4.2 シミュレーションモデルの構築

4.2.1 モデルの概要

第2章でも述べた様に、本研究で構築したモデルはChenとGriffin(2005)の論文を元としている^[55,56,57]。このモデルはCACMという化学反応モデルとMPMPOという粒子化モデルを組み合わせた複合モデルとなっている。

CACMは大気環境分野の研究においてよく用いられているCAMQ(Community Multi-scale Air Quality)のモジュールに採用されている化学反応モデルのひとつであり(他にはCBM-IV・RADM2-CI4、SAPRC99がある)、Lumped molecule mechanismと呼ばれるVOCを反応性の類似性でグループ化する方法を取っている。ChenとGriffinのモデルはVOCの中でもテルペン類に特化したCACMを用いている。一方、MPMPOは二次生成粒子が低揮発性のガス状酸化生成物より形成されるとし、ガス状酸化生成物のガス-粒子分配比を考えることで粒子化を考えている。

4.2.2 素反応式と酸化生成物

化学反応モデルは多数の素反応式を組み合わせることで構築される。本研究ではVOCと酸化生成物の濃度変化を求めるために、多数ある素反応式を組み合わせで作った微分方程式をオイラー法を用いて解いた(微小区間を 10^{-4} sとした)。

素反応式は有機化合物の式と無機化合物の式に大別される。ChenとGriffinの論文に書かれた素反応式にアセトアルデヒドの酸化反応式を組み合わせることで、有機化合物の式は α -ピネンでは78個、リモネンでは97個になり、また無機化合物の式は31個となった。これらの素反応式にある物質数は、 α -ピネンでは62個(そのうちガス状酸化生成物は21個)、リモネンでは81個(そのうちガス状酸化生成物は39個)である。

ガス状酸化生成物の粒子化の計算には、各酸化生成物の飽和蒸気圧が必要となる。しかし、酸化させるVOCおよびホルムアルデヒドなどの一部の酸化生成物を除いて、ほとんどの酸化生成物では飽和蒸気圧の値は分からないため、本研究では第2章で示した方法を用いて、ガス状酸化生成物の飽和蒸気圧を推定して用いた^[58,59]。

次ページより本研究のモデルに用いた素反応式およびそこに含まれる酸化生成物の分子構造と飽和蒸気圧を載せる(Table 4-1から4-5)。また、値は全て25°Cのものである。

Table 4-1 α -ピネンの有機素反応式一覧^[55,57]

No.	反応する物質	反応生成物	反応速度 [cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹]
P1	APIN + OH	RO2-101 + RO2-T	5.37E-11
P2	APIN + NO ₃	RO2-102 + RO2-T	6.16E-12
P3	APIN + O ₃	0.2 RO2-103 + 0.2 CO + 0.8 OH + 0.05 UR101 + 0.15 PINA + 0.15 H ₂ O ₂ + 0.33 RO2-104 + 0.27 RO2-105 + 0.8 RO2-T	8.66E-17
P4	RO2-101 + NO	0.2 AP101 + 0.6 PINA + 0.8 NO ₂ + 0.8 HO ₂ + 0.2 KETH + 0.2 HCHO	1.61E-12
P5	RO2-101 + RO2-T	0.7 PINA + HO ₂ + 0.3 UR107 + RO2-T + O ₂	7.35E-13
P6	RO2-101 + HO ₂	0.8 PINA + 0.2 KETH + 0.2 HCHO + OOH1	5.81E-12
P7	RO2-102 + NO	0.6 PINA + 1.825 NO ₂ + 0.175 AP102 + 0.225 KETH + 0.225 HCHO + 0.4 HO ₂	1.61E-12
P8	RO2-102 + RO2-T	0.795 PINA + 0.795 NO ₂ + 0.135 AP101 + 0.07 + AP102 + RO2-T + O ₂	7.35E-13
P9	RO2-102 + HO ₂	0.6 PINA + 0.825 + NO ₂ + 0.175 AP102 + 0.225 KETH + 0.225 HCHO + 0.225 HO ₂ + 0.175 OOH1 + 0.825 OOH ₂	5.81E-12
P10	RO2-103 + NO	0.27* AP103 + 0.73* NRPA + 0.73* HO ₂ + 0.73* NO ₂	1.92E-12
P11	RO2-103 + RO2-T	NRPA + HO ₂ + RO2-T + O ₂	7.35E-13
P12	RO2-103 + HO ₂	NRPA + OOH1	5.81E-12
P13	RO2-104 + NO	NO ₂ + RO2-108 + RO2-8 + 2 RO2-T	1.61E-12
P14	RO2-104 + RO2-T	0.7 RO2-108 + 0.7 RO2-8 + 0.3 RP102 + 2.4 RO2-T + O ₂	7.35E-13
P15	RO2-104 + HO ₂	RO2-108 + RO2-8 + OOH ₂ + 2 RO2-T	5.81E-12
P16	RO2-105 + NO	HCHO + NO ₂ + RO2-109 + RO2-T	1.61E-12

P17	RO2-105 + RO2-T	0.8 HCHO + 0.8 RO2-109 + 0.1 UR105 + 0.05 RP103 + 0.05 UR108 + 1.8 RO2-T + O2	7.35E-13
P18	RO2-105 + HO2	HCHO + RO2-109 + OOH2 + RO2-T	5.81E-12
P19	PINA + OH	0.8 RO2-106 + 0.2 RO2-104 + H2O + RO2-T	9.10E-11
P20	PINA + NO3	RO2-106 + HNO3 + RO2-T	5.40E-14
P21	RO2-106 + NO	RO2-103 + NO2 + CO2 + RO2-T	2.03E-11
P22	RO2-106 + NO2 + M	PAN101 + M	2.40E-09
P23	PAN101	RO2-106 + NO2 + RO2-T	4.60E-04 s ⁻¹
P24	RO2-106 + RO2-T	0.2 UR101 + 0.8 RO2-103 + 0.8 CO2 + 1.8 RO2-T + O2	5.00E-12
P25	RO2-106 + HO2	UR101 + O3	1.41E-11
P26	NRPA + OH	0.8 RO2-107 + 0.2 RO2-104 + RO2-T + H2O	9.10E-11
P27	NRPA + NO3	RO2-107 + RO2-T + HNO3	5.40E-14
P28	RO2-107 + NO	NO2 + CO2 + RO2-108 + RO2-T	2.03E-11
P29	RO2-107 + NO2 + M	PAN102 + M	2.40E-09
P30	PAN102	RO2-107 + NO2 + RO2-T	4.60E-04 s ⁻¹
P31	RO2-107 + RO2-T	0.2 UR102 + 0.8 CO2 + 0.8 RO2-108 + 1.8 RO2-T + O2	5.00E-12
P32	RO2-107 + HO2	UR102 + O3	1.41E-11
P33	RO2-108 + NO	0.2* AP104 + 0.8* KETH + 0.8* NO2 + 0.8* HO2	2.27E-12
P34	RO2-108 + RO2-T	KETH + HO2 + RO2-T + O2	7.35E-13
P35	RO2-108 + HO2	KETH + OOH1	5.81E-12
P36	RO2-109 + NO	CO2 + NO2 + RO2-108 + RO2-T	2.03E-11
P37	RO2-109 + NO2 + M	PAN103 + M	2.40E-09
P38	PAN103	RO2-109 + NO2 + RO2-T	4.60E-04 s ⁻¹
P39	RO2-109 + RO2-T	0.3 RP101 + 0.1 UR104 + 0.6 CO2 + 0.6 RO2-108 + 1.6 RO2-T + O2	5.00E-12
P40	RO2-109 + HO2	UR104 + O2	1.41E-11
P41	AP101 + OH	PINA + NO2 + H2O	5.63E-12
P42	AP102 + OH	RO2-108 + NO2 + H2O + RO2-T	6.86E-12
P43	AP103 + OH	NRPA + NO2 + H2O	2.53E-12
P44	AP104 + OH	KETH + NO2 + H2O	2.02E-12
P45	RP101 + OH	UR104 + O3 - HO2	2.62E-11

P46	RP102 + OH	UR106 + O3 - HO2	2.36E-11
P47	RP103 + OH	UR105 + O3 - HO2	2.66E-11
P48	HCHO + OH	CO + HO2 + H2O	9.37E-12
P49	ROOH + OH	OH	1.18E-12
P50	ROOH + OH	ROOR + RO2-T	1.79E-12
P51	RO2-8 + NO	NO2 + CO2 + RO2-1 + RO2-T	2.03E-11
P52	RO2-8 + NO + M	PAN8 + M	2.40E-09
P53	PAN8	NO2 + RO2-8 + RO2-T	4.60E-04 s ⁻¹
P54	RO2-8 + HO2	O3 + ACID	5.00E-12
P55	RO2-8 + RO2-T	CO2 + RO2-1 + 2 RO2-T + O2	1.00E-15
P56	RO2-1 + NO	NO2 + HO2 + HCHO	7.49E-12
P57	RO2-1 + RO2-T	HO2 + HCHO + RO2-T + O2	1.00E-15
P58	RO2-1 + HO2	HO2 + OH + HCHO	5.00E-12
P59	HCHO + NO3	HNO3 + CO + HO2	5.73E-16
P60	KETH + OH	RO2-16 + RO2-T + H2O	5.10E-12
P61	RO2-16 + NO	NO2 + ALD2 + RO2-8 + RO2-T	2.71E-12
P62	RO2-16 + RO2-T	ALD2 + RO2-8 + 2 RO2-T + O2	1.00E-15
P63	RO2-16 + HO2	OH + ALD2 + RO2-8 + RO2-T	5.00E-12
P64	ALD2 + OH	RO2-6 + RO2-T + H2O	1.60E-11
P65	ALD2 + NO3	HNO3 + RO2-6 + RO2-T	2.50E-15
P66	RO2-6 + NO	NO2 + CO2 + RO2-5 + RO2-T	2.03E-11
P67	RO2-6 + NO + M	PAN6 + M	2.40E-09
P68	PAN6	RO2-6 + NO2 + RO2-T	4.60E-04 s ⁻¹
P69	RO2-6 + HO2	O3 + ACID	5.00E-12
P70	RO2-6 + RO2-T	CO2 + RO2-5 + 2 RO2-T + O2	1.00E-15
P71	RO2-5 + NO	0.08 ALKL + 0.92 NO2 + 0.92 HO2 + 0.92 ALD2	5.33E-12
P72	RO2-5 + RO2-T	HO2 + ALD2 + RO2-T + O2	1.00E-15
P73	RO2-5 + HO2	HO2 + OH + ALD2	5.00E-12
P74	RO2-T + HO2	HO2	5.00E-12
P75	RO2-T + NO	NO	7.69E-12
P76	RO2-T + RO2-T	RO2-T	1.00E-15
P77	ACETAL + OH	RO2-8 + RO2-T + H2O	1.45E-11
P78	ACETAL + NO3	HNO3 + RO2-8 + RO2-T	2.10E-15

*のついた係数に関して

RO2 + NO → RONO2 (反応速度 k1)、RO2 + NO → RO + NO2 (反応速度 k2) として、
RO2 の炭素数 n に対して、 $k1/(k1+k2) = 0.0381 n - 0.073$ を適用した。

Table 4-2 リモネンの有機素反応式一覧^[55,57]

No.	反応する物質	反応生成物	反応速度 [cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹]
L1	DLMN + OH	0.6 RO2-301 + 0.4 RO2-302 + RO2-T	1.71E-10
L2	DLMN + NO ₃	0.6 RO2-303 + 0.4 RO2-304 + RO2-T	1.22E-11
L3	DLMN + O ₃	0.033 EDLM + 0.069 H ₂ O ₂ + 0.134 RO2-305 + 0.133 RO2-306 + 0.033 UR301 + 0.698 OH + 0.267 RO2-307 + 0.431 CO + 0.236 LMKT + 0.036 ACID + 0.2 HCHO + 0.164 RO2-308 + 0.698 RO2-T	2.00E-16
L4	RO2-301 + NO	0.308* AP301 + 0.692* EDLM + 0.692* NO ₂ + 0.692* HO ₂	1.61E-12
L5	RO2-301 + RO2-T	0.7 EDLM + 0.7 HO ₂ + 0.3 UR313 + RO2-T + O ₂	7.35E-13
L6	RO2-301 + HO ₂	EDLM + OOH1	5.81E-12
L7	RO2-302 + NO	0.308* AP302 + 0.692* LMKT + 0.692*NO ₂ + 0.692 *HCHO+ 0.692* HO ₂	1.61E-12
L8	RO2-302 + RO2-T	0.7 LMKT + 0.7 HCHO + O ₂ + 0.7 HO ₂ + 0.3 UR314 + RO2-T	7.35E-13
L9	RO2-302 + HO ₂	LMKT + HCHO + OOH1	5.81E-12
L10	RO2-303 + NO	0.825 EDLM + 1.825 NO ₂ +0.175 AP303 + 0.175 HO ₂	1.61E-12
L11	RO2-303 + RO2-T	0.56 EDLM + 0.56 NO ₂ + 0.265 AP301 + 0.175 AP303 + 0.105 HO ₂ + RO2-T + O ₂	7.35E-13
L12	RO2-303 + HO ₂	0.825 EDLM + 0.825 NO ₂ + 0.175 AP303 + 0.175 OOH1 + 0.825 OOH2	5.81E-12
L13	RO2-304 + NO	0.83 LMKT + 1.83 NO ₂ + 0.83 HCHO + 0.17 AP304 + 0.17 HO ₂	1.61E-12
L14	RO2-304 + RO2-T	0.578 LMKT + 0.578 NO ₂ + O ₂ + 0.578 HCHO + 0.28 AP302 + RO2-T + 0.142 AP304 + 0.102 HO ₂	7.35E-13

L15	RO2-304 + HO2	0.83 LMKT + 0.83 NO2 + 0.83 HCHO + 0.17 AP304 + 0.17 OOH1 + 0.83 OOH2	5.81E-12
L16	RO2-305 + NO	RO2-8 + 0.8 EDLM + NO2 + RO2-T	1.61E-12
L17	RO2-305 + RO2-T	0.48 EDLM + 0.6 RO2-8 + 0.2 UR315 + 0.2 + UR316 + 1.6 RO2-T + O2	7.35E-13
L18	RO2-305 + HO2	RO2-8 + 0.8 EDLM + OOH2 + RO2-T	5.81E-12
L19	RO2-306 + NO	NO2 + RO2-309 + HCHO + RO2-T	1.61E-12
L20	RO2-306 + RO2-T	0.1 UR307 + 0.1 UR315 + 0.1 UR316 + 0.7 RO2-309 + 0.7 HCHO + 1.7 RO2-T	7.35E-13
L21	RO2-306 + HO2	RO2-309 + HCHO + OOH2 + RO2-T	5.81E-12
L22	RO2-307 + NO	0.2699* AP305 + 0.65709* RO2-305 + 0.7301* NO2 + 0.65709*RO2-T	1.92E-12
L23	RO2-307 + RO2-T	0.9 RO2-305 + 1.9 RO2-T + O2	7.35E-13
L24	RO2-307 + HO2	0.9 RO2-305 + 0.9 RO2-T + OOH2	5.81E-12
L25	RO2-308 + NO	RO2-8 + 0.77 LMKT + NO2 + RO2-T	1.92E-12
L26	RO2-308 + RO2-T	RO2-8 + 0.77 LMKT + 2 RO2-T + O2	7.35E-13
L27	RO2-308 + HO2	RO2-8 + 0.77 LMKT + RO2-T + OOH2	5.81E-12
L28	RO2-309 + NO	NO2 + CO2 + 0.88 RO2-307 + 0.88 RO2-T	2.03E-11
L29	RO2-309 + NO2 + M	PAN301 + M	2.40E-09
L30	PAN301	RO2-309 + NO2 + RO2-T	4.60E-04
L31	RO2-309 + RO2-T	0.3 UR308 + 0.2 UR309 + 0.44 RO2-309 + 0.5 CO2 + 1.44 RO2-T	5.00E-12
L32	RO2-309 + HO2	UR309 + O2	1.41E-11
L33	EDLM + OH	RO2-310 + RO2-T	1.10E-10
L34	EDLM + NO3	RO2-311 + RO2-T	2.50E-13

L35	EDLM + O3	0.59 RP301 + 0.09 ACID + 0.41 CO + 0.41 H2O + 0.5 HCHO + 0.09 H2O2 + 0.41 OH + 0.41 RO2-312 + 0.41 RO2-T	8.30E-18
L36	RO2-310 + NO	0.2699* AP306 + 0.7301* HCHO + 0.7301* RP301 + 0.7301* NO2 + 0.7301* HO2	1.61E-12
L37	RO2-310 + RO2-T	0.7 HCHO + 0.7 RP301 + 0.7 HO2 + 0.3 UR317 + RO2-T + O2	7.35E-13
L38	RO2-310 + HO2	HCHO + RP301 + OOH1	5.81E-12
L39	RO2-311 + NO	0.83 HCHO + 0.83 RP301 + 1.83 NO2 + 0.17 AP307 + 0.17 HO2	1.61E-12
L40	RO2-311 + RO2-T	0.578 HCHO + 0.578 RP301 + O2 + 0.578 NO2 + 0.28 AP306 + 0.142 AP307 + 0.102 HO2 + RO2-T	7.35E-13
L41	RO2-311 + HO2	0.83 HCHO + 0.83 RP301 + 0.83 NO2 + 0.17 AP307 + 0.17 OOH1 + 0.83 OOH2	5.81E-12
L42	RO2-312 + NO	RP302 + RO2-8 + NO2 + RO2-T	1.92E-12
L43	RO2-312 + RO2-T	0.7 RP302 + 0.7 RO2-8 + 0.3 UR318 + 1.7 RO2-T + O2	7.35E-13
L44	RO2-312 + HO2	RP302 + RO2-8 + OOH2 + RO2-T	5.81E-12
L45	LMKT + OH	RO2-313 + RO2-T	1.29E-10
L46	LMKT + NO3	RO2-314 + RO2-T	1.05E-11
L47	LMKT + O3	0.445 RO2-315 + 0.445 CO + 0.89 OH + 0.055 UR304 + 0.055 H2O2 + 0.055 RP301 + 0.223 RO2-316 + 0.222 RO2-317 + 0.89 RO2-T	1.50E-16
L48	RO2-313 + NO	0.2699* AP308 + 0.7301* RP301 + 0.7301* HO2 + 0.7301* NO2	1.92E-12
L49	RO2-313 + RO2-T	0.7 RP301 + 0.7 HO2 + 0.3 UR320 + RO2-T + O2	7.35E-13
L50	RO2-313 + HO2	RP301 + OOH1	5.81E-12
L51	RO2-314 + NO	0.825 RP301 + 1.825 NO2 + 0.175 HO2 + 0.175 AP309	1.92E-12

L52	RO2-314 + RO2-T	0.56 RP301 + 0.56 NO2 + 0.265 AP308 + 0.175 AP309 + 0.105 HO2 + RO2-T + O2	7.35E-13
L53	RO2-314 + HO2	0.825 RP301 + 0.825 NO2 + 0.175 AP309 + 0.175 OOH1 + 0.825 OOH2	5.81E-12
L54	RO2-315 + NO	0.2318* AP310 + 0.676016* RO2-316 + 0.7682* NO2 + 0.676016* RO2-T	2.27E-12
L55	RO2-315 + RO2-T	0.53 RO2-316 + 0.2 UR321 + 0.2 UR322 + 1.53 RO2-T + O2	7.35E-13
L56	RO2-315 + HO2	0.88 RO2-316 + OOH2 + 0.88 RO2-T	5.81E-12
L57	RO2-316 + NO	NO2 + RO2-8 + RP303 + RO2-T	1.92E-12
L58	RO2-316 + RO2-T	0.6 RO2-8 + 0.6 RP303 + 0.2 UR319 + 0.2 UR323 + 1.6 RO2-T + O2	7.35E-13
L59	RO2-316 + HO2	RO2-8 + RP303 + OOH2 + RO2-T	5.81E-12
L60	RO2-317 + NO	NO2 + RO2-318 + HCHO + RO2-T	1.92E-12
L61	RO2-317 + RO2-T	0.1 UR310 + 0.1 UR319 + 0.1 UR323 + 0.7 RO2-318 + 0.7 HCHO + 1.7 RO2-T + O2	7.35E-13
L62	RO2-317 + HO2	HCHO + RO2-318 + RO2-T + OOH2	5.81E-12
L63	RO2-318 + NO	0.875 RO2-315 + NO2 + CO2 + 0.875 RO2-T	2.03E-11
L64	RO2-318 + NO2 + M	PAN302 + M	2.40E-09
L65	PAN302	RO2-318 + NO2 + RO2-T	4.60E-04
L66	RO2-318 + RO2-T	0.3 UR311 + 0.2 UR312 + 0.4375 RO2-315 + 0.5 CO2 + 1.4375 RO2-T	5.00E-12
L67	RO2-318 + HO2	UR312 + O2	1.41E-11
L68	AP301 + OH	EDLM + NO2 + H2O	6.00E-11
L69	AP302 + OH	LMKT + HCHO + NO2 + H2O	9.26E-11
L70	AP303 + OH	RO2-307 + NO2 + H2O + RO2-T	6.05E-11
L71	AP304 + OH	LMKT + CO2 + NO2 + H2O	1.07E-10

L72	AP305 + OH	0.9 EDLM + NO ₂ + H ₂ O	5.49E-11
L73	AP306 + OH	RP301 + HCHO + NO ₂ + H ₂ O	2.63E-11
L74	AP307 + OH	RP303 + CO ₂ + NO ₂ + H ₂ O	3.25E-11
L75	AP308 + OH	RP303 + NO ₂ + H ₂ O	8.10E-12
L76	AP309 + OH	RO ₂ -315 + NO ₂ + H ₂ O + RO ₂ -T	9.30E-12
L77	AP310 + OH	0.88 RP301 + NO ₂ + H ₂ O	3.74E-12
L78	RP301 + OH	0.1 UR304 + 0.1 O ₃ + 0.8 HO ₂ + 0.8 RP301 + 0.9 CO ₂	2.72E-11
L79	RP302 + OH	0.1 UR324 + 0.1 O ₃ + 0.8 HO ₂ + 0.77 RP302 + 0.9 CO ₂	2.94E-11
L80	RP303 + OH	0.1 UR324 + 0.1 O ₃ + 0.8 HO ₂ + 0.77 RP303 + 0.9 CO ₂	4.65E-11
L81	HCHO + OH	CO + HO ₂ + H ₂ O	9.37E-12
L82	ROOH + OH	OH	1.18E-12
L83	ROOH + OH	ROOR + RO ₂ -T	1.79E-12
L84	RO ₂ -8 + NO	NO ₂ + CO ₂ + RO ₂ -1 + RO ₂ -T	2.03E-11
L85	RO ₂ -8 + NO + M	PAN8 + M	2.40E-09
L86	PAN8	NO ₂ + RO ₂ -8 + RO ₂ -T	4.60E-04 s ⁻¹
L87	RO ₂ -8 + HO ₂	O ₃ + ACID	5.00E-12
L88	RO ₂ -8 + RO ₂ -T	CO ₂ + RO ₂ -1 + 2 RO ₂ -T + O ₂	1.00E-15
L89	RO ₂ -1 + NO	NO ₂ + HO ₂ + HCHO	7.49E-12
L90	RO ₂ -1 + RO ₂ -T	HO ₂ + HCHO + RO ₂ -T + O ₂	1.00E-15
L91	RO ₂ -1 + HO ₂	HO ₂ + OH + HCHO	5.00E-12
L92	HCHO + NO ₃	HNO ₃ + CO + HO ₂	5.73E-16
L93	RO ₂ -T + HO ₂	HO ₂	5.00E-12
L94	RO ₂ -T + NO	NO	7.69E-12
L95	RO ₂ -T + RO ₂ -T	RO ₂ -T	1.00E-15
L96	ACETAL + OH	RO ₂ -8 + RO ₂ -T + H ₂ O	1.45E-11
L97	ACETAL + NO ₃	HNO ₃ + RO ₂ -8 + RO ₂ -T	2.10E-15

*のついた係数に関して

RO₂ + NO → RONO₂ (反応速度 k₁)、RO₂ + NO → RO + NO₂ (反応速度 k₂) として、RO₂ の炭素数 n に対して、k₁/(k₁+k₂) = 0.0381 n - 0.073 を適用した。

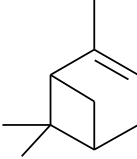
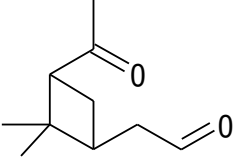
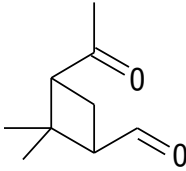
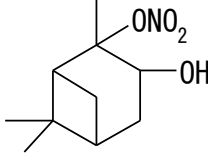
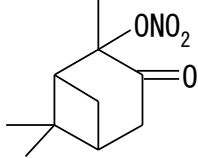
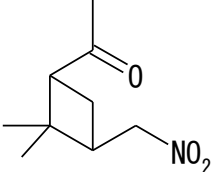
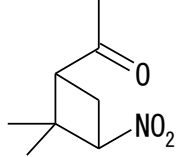
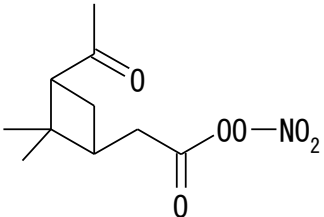
上記の素反応式の中で、特に注意が必要なものは以下の通りである。

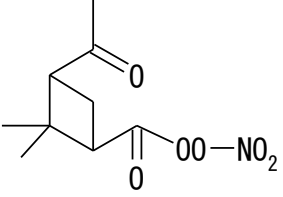
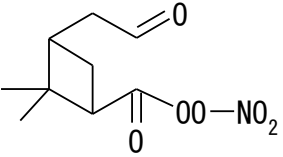
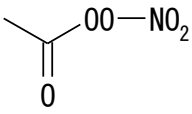
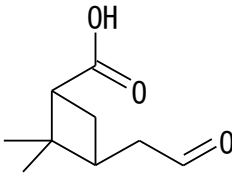
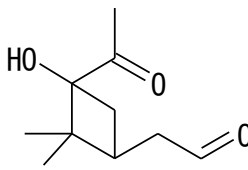
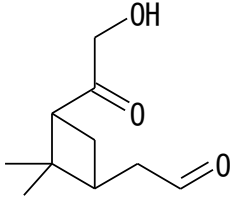
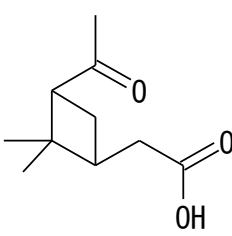
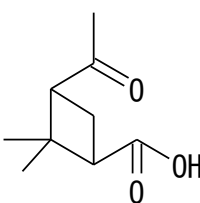
- ①「M」は第3物質である。多くの場合酸素や窒素が該当するため、本研究では酸素と窒素の合計濃度 2.46 × 10¹⁹ molecule cm⁻³ を M の濃度に使用している。
- ②酸素 (O₂) は他の物質と比べて著しく濃度が高いため、濃度が一定と仮定している。
- ③ROOH とは OOH1 と OOH2 の総計である。

Table 4-3 無機素反応式一覧^[56]

No.	反応する物質	反応生成物	反応速度 [cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹]
N1	O ₃ + OH	HO ₂ + O ₂	6.59E-14
N2	O ₃ + HO ₂	OH + 2 O ₂	1.88E-15
N3	O ₃ + H ₂ O	H ₂ O ₂ + O ₂	1.10E-22
N4	O ₃ + H ₂ O ₂	H ₂ O + 2 O ₂	4.00E-20
N5	O ₃ + CO	CO ₂ + O ₂	4.00E-25
N6	H ₂ O ₂ + O ₂	2 HO ₂	4.92E-21
N7	H ₂ O ₂ + OH	HO ₂ + H ₂ O	1.70E-12
N8	OH + OH	H ₂ O ₂	2.61E-11
N9	HO ₂ + HO ₂	H ₂ O ₂ + O ₂	2.87E-12
N10	NO + O ₃	NO ₂ + O ₂	1.82E-14
N11	NO ₂ + O ₃	NO ₃ + O ₂	3.51E-17
N12	NO + NO ₃	2 NO ₂	2.61E-11
N13	NO + NO + O ₂	2 NO ₂	1.01E-19
N14	NO ₂ + NO ₃ + M	N ₂ O ₅ + M	4.24E-10
N15	N ₂ O ₅	NO ₂ + NO ₃	1.00E-01
N16	N ₂ O ₅ + H ₂ O	2 HNO ₃	2.59E-22
N17	NO ₂ + NO ₃	NO + NO ₂ + O ₂	6.60E-16
N18	NO + OH + M	HONO + M	1.67E-09
N19	NO ₂ + H ₂ O	HONO + NO ₂ + HNO ₃	4.00E-24
N20	HNO ₃ + OH	NO ₃ + H ₂ O	6.14E-12
N21	CO + OH	HO ₂ + CO ₂	2.08E-13
N22	NO + HO ₂	NO ₂ + OH	8.49E-12
N23	NO ₂ + HO ₂ + M	HNO ₄ + M	4.09E-10
N24	HNO ₄	NO ₂ + HO ₂	2.50E-01
N25	HNO ₄ + OH	NO ₂ + O ₂ + H ₂ O	5.06E-12
N26	HO ₂ + HO ₂ + H ₂ O (3 rd order)	H ₂ O ₂ + O ₂ + H ₂ O	6.44E-30 cm ⁶ molecule ⁻² s ⁻¹
N27	NO ₃ + HO ₂	0.8 NO ₂ + 0.2 HNO ₃ + 0.8 OH + O ₂	4.00E-12
N28	HONO + OH	NO ₂ + H ₂ O	6.50E-12
N29	NO ₃ + OH	NO ₂ + HO ₂	2.00E-11
N30	NO ₃ + NO ₃	2 NO ₂ + O ₂	2.28E-16
N31	OH + HO ₂	H ₂ O + O ₂	1.12E-10

Table 4-4 α -ピネンのガス状酸化生成物一覧^[55]

略称	名称	分子構造	推定飽和蒸気圧 [atm]
APIN	α -Pinene		4.94E-03
PINA	Pinonaldehyde		1.28E-04
NRPA	Norpinonaldehyde		3.50E-04
AP101	2-nitrato-3-hydroxy-pinane		1.22E-05
AP102	2-nitrato-3-oxo-pinane		1.10E-04
AP103	2,2-dimethyl-3-acetyl-cyclobutyl-methyl-nitrate		2.57E-05
AP104	2,2-dimethyl-3-acetyl-cyclobutyl-nitrate		6.59E-05
PAN101	peroxy 2,2-dimethyl-3-acetyl-cyclobutyl-acetyl-nitrate		2.11E-05

PAN102	peroxy 2,2-dimethyl-3-acetyl- cyclobutyl-formyl-nitrate		5.79E-05
PAN103	peroxy 2,2-dimethyl-3-formylmethy- l-cyclobutyl-formyl-nitrate		1.14E-05
PAN8	peroxy acetyl nitrate		2.74E-02
RP101	pinalic-3-acid		5.08E-06
RP102	1-hydroxy-pinonaldehyde		1.19E-05
RP103	10-hydroxy-pinonaldehyde		2.90E-06
UR101	pinonic acid		2.30E-06
UR102	norpinonic acid		5.68E-06

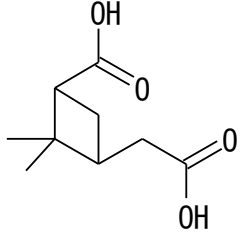
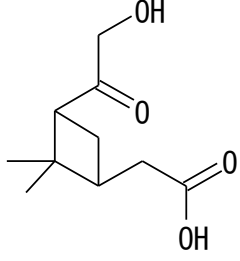
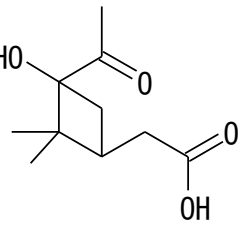
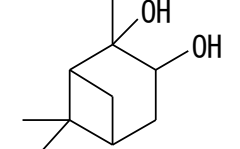
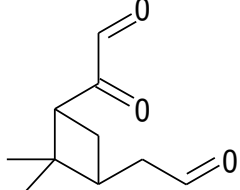
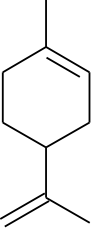
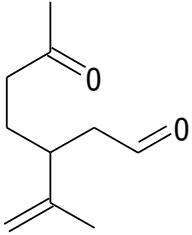
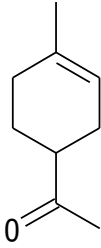
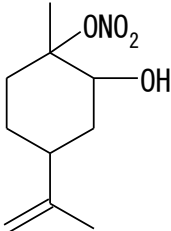
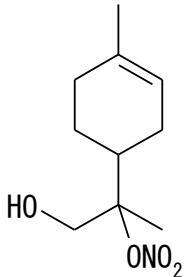
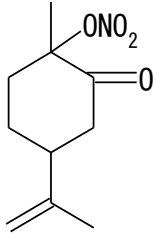
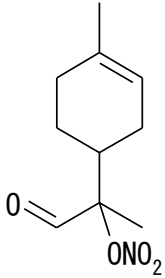
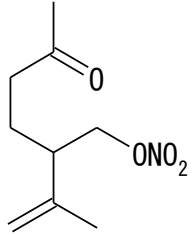
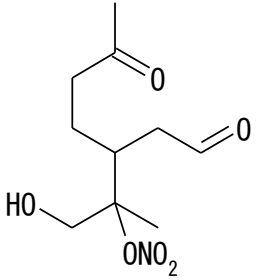
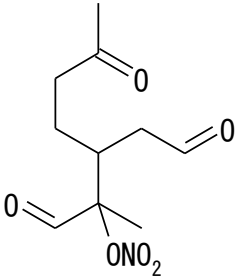
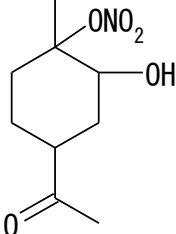
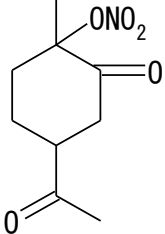
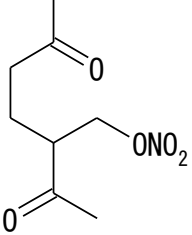
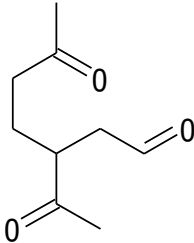
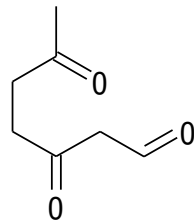
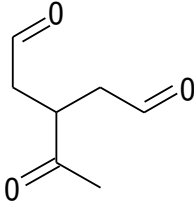
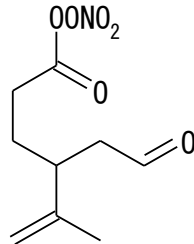
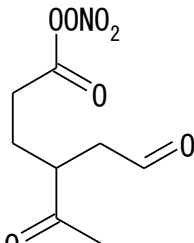
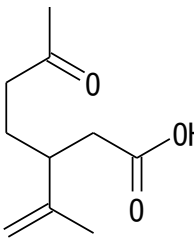
UR104	pinic acid		1.46E-07
UR105	10-hydroxy-pinonic acid		7.32E-08
UR106	1-hydroxy-pinonic acid		3.17E-07
UR107	2,3-dihydroxy-pinane		2.58E-05
UR108	2-(2,2-dimethyl-3-formylmethyl-cyclobutyl)-2-keto-acetaldehyde		9.07E-06

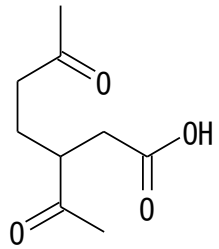
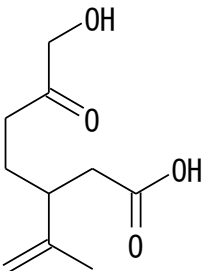
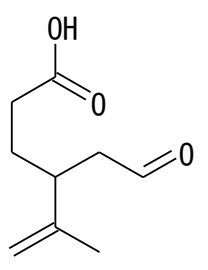
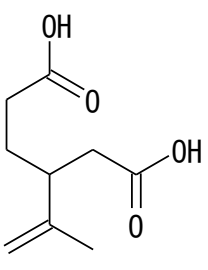
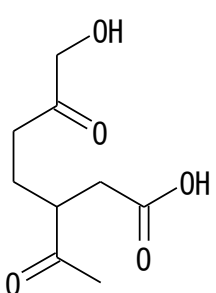
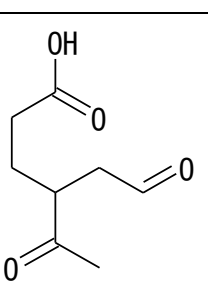
Table 4-5 リモネンのガス状酸化生成物一覧^[55]

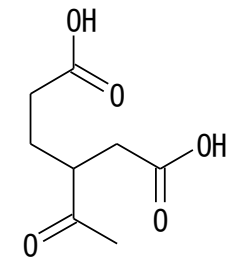
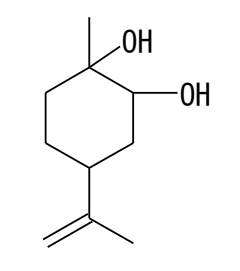
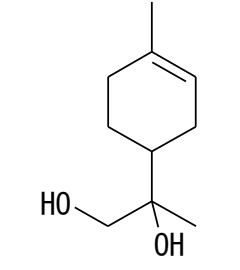
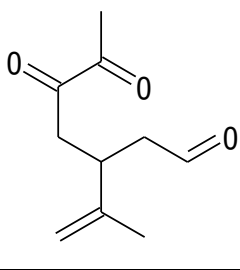
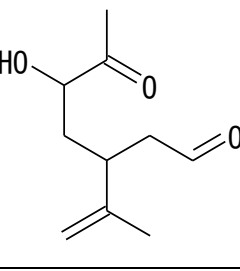
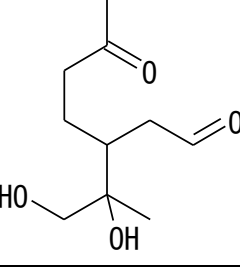
略称	名称	分子構造	推定飽和蒸気圧 [atm]
DLMN	d-limonene		3.63E-03

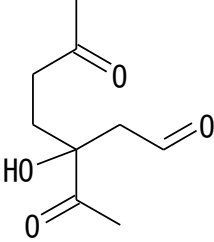
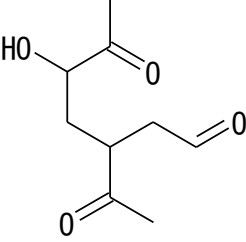
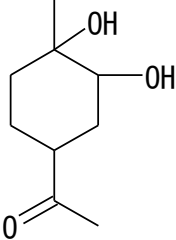
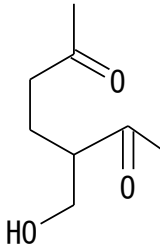
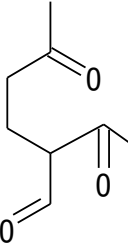
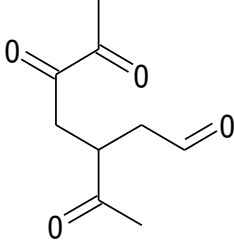
EDLM	limonaldehyde		8.82E-05
LMKT	limona ketone		7.65E-04
AP301	1-methyl-1-nitrato-2-hydroxy-4-isopropenyl-cyclohexane		1.59E-06
AP302	1-methyl-4-(1-methyl-1-nitrato-2-hydroxy-ethyl)-cyclohexene		2.01E-06
AP303	1-methyl-1-nitrato-2-keto-4-isopropenyl-cyclohexane		1.66E-05
AP304	2-methyl-2-nitrato-2-(4-methyl-4-cyclohexenyl)-acetaldehyde		3.56E-05

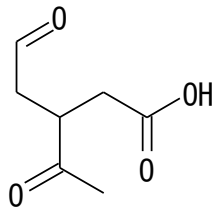
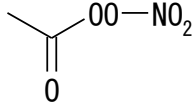
AP305	2-isopropenyl-5-keto-hexylnitrate		1.61E-04
AP306	1-hydroxy-2-methyl-2-nitrato-3-formylmethyl-6-keto-heptane		2.32E-07
AP307	2-methyl-2-nitrato-3-formylmethyl-6-keto-heptanal		1.08E-06
AP308	1-methyl-1-nitrato-2-hydroxy-4-acetyl-cyclohexane		2.02E-06
AP309	1-methyl-1-nitrato-2-keto-4-acetyl-cyclohexane		2.42E-05
AP310	2-acetyl-5-keto-hexylnitrate		2.70E-04

RP301	keto-limonaldehyde		2.81E-05
RP302	3,6-dioxo-heptanal		1.36E-04
RP303	3-acetyl-pentadial		1.11E-04
PAN301	peroxy 5-formyl-4-isopropenyl-pentionyl nitrate		7.44E-06
PAN302	peroxy 5-formyl-4-acetyl-pentionyl nitrate		1.01E-05
UR301	limononic acid		1.42E-06

UR304	keto-limononic acid		3.32E-07
UR307	7-hydroxy-limononic acid		4.11E-08
UR308	limonic acid		3.20E-06
UR309	limonic acid		8.33E-08
UR310	7-hydroxy-keto-limononic acid		8.98E-09
UR311	keto-limonalic acid		7.71E-07

UR312	keto-limonic acid		1.15E-04
UR313	1-methyl-1,2-dihydroxy-4-isopropenyl-cyclohexane		3.43E-06
UR314	1-methyl-4-(1-methyl-1,2-dihydroxy-ethyl)-cyclohexene		4.67E-06
UR315	5-keto-limonaldehyde		1.05E-05
UR316	5-hydroxy-limonaldehyde		5.05E-06
UR317	3-(1-methyl-1,2-dihydroxy-ethyl)-6-keto-heptanal		1.04E-07

UR318	3-acetyl-3-hydroxy- 6-keto-heptanal		1.63E-06
UR319	3-acetyl-5-hydroxy- 6-keto-heptanal		1.44E-06
UR320	1-methyl-1,2-dihydroxy- 4-acetyl-cyclohexane		5.85E-07
UR321	3-hydroxymethyl- 2,6-heptanedione		5.99E-06
UR322	3-formyl-2,6-heptanedione		8.07E-05
UR323	3-acetyl-5,6-dioxo-heptanal		1.33E-06

UR324	3-acetyl-4-formyl-butanoic acid		1.97E-06
PAN8	peroxy acetyl nitrate		2.74E-02

4.2.3 パラメータの設定

●VOC とオゾンの初期濃度

粒子生成量だけでなくガス状酸化生成物の濃度に関しても、シミュレーションの計算結果と実験値を比較するために、PTR-MS の測定値が低い室内濃度レベルではなく、高濃度で行った実験条件を元にしてシミュレーションを行った。すなわち、テルペン類の初期濃度は 700 ppb ($=1.72 \times 10^{13}$ molecule/cm³)、オゾンの初期濃度は 600 ppb ($=1.48 \times 10^{13}$ molecule/cm³) とした。また、アセトアルデヒドを共存させる場合には 1500 ppb ($=3.69 \times 10^{13}$ molecule/cm³) とした。

●湿度の条件設定

酸化実験中の湿度の変化は計測していないが、実験に使用した乾燥純空気の湿度は温度・湿度ロガー (HOBO) を用いて事前に計測した。その結果、純空気の湿度はロガーの下限値である相対湿度 15% を下回る値となっているだろうことが分かった。そのため、今回のシミュレーションモデルでは、相対湿度を 10% ($[H_2O]=7.71 \times 10^{16}$ molecule/cm³) として計算を行うこととした。

●飽和蒸気圧補正ファクター

第 2 章で述べた様に、粒子化モデルではガス状酸化生成物の飽和蒸気圧を用いて、その生成物のガス-粒子分配係数 K を求めている。そのため、ガス状生成物の飽和蒸気圧が粒子生成量の計算結果に大きく効いてくる。

$$K_{om,i} = \frac{A_i}{G_i M_o} = \frac{RT}{MW_{om} 10^6 \gamma_i P_{L,i}^0}$$

Chen と Griffin は自らが作成したモデルの計算結果と実験値を合わせるために、ガス状酸化生成物の飽和蒸気圧を一律に修正するファクター f を導入し、 $f=0.001$ と設定した^[55]。この値は物理的な現象を反映したものではなく、あくまでも数合わせではあるが、彼らは「不均一反応や粒子相での反応メカニズムがまだ十分に解明されていないために、現行の粒子化モデルではそれらの反応は考慮されていない。そのため、この様な修正を施す必要がある。」と述べている。本研究でもこれに則り、 $f=0.001$ として計算を行った。

4.2.4 計算方法

シミュレーションモデルは Microsoft Excel 2007 を用いて作成した。詳細な説明と計算を行う際に使用したマクロを載せる。

①化学反応の計算

モデルの「計算」タブでは、素反応式を用いて気相反応による濃度変化を計算している。Table 4-1 から 4-3 までに示した素反応式をオイラー法によって組み合わせ、オイラー法の微小区間を 10^{-4} s として、1 秒間分 (10000 セル) の濃度変化を一回の計算で算出する。

②全体としての粒子生成量の計算

生成したガス状酸化生成物のうち、どれくらいの割合が粒子化しているのかを、以下の式を用いて「粒子化」タブで計算する。ガス状酸化生成物ごとのガス-粒子分配係数 K は、その生成物の飽和蒸気圧によって与えられているため、各酸化生成物の全体の濃度 C (気体になっているものと粒子になっているものの合計) が算出できれば、全体としての粒子生成量 M_0 を求められる。計算の一回目 (1 s) は、「計算」タブにより算出された気相の酸化生成物濃度をそのまま C とすることができる。また、 M_0 は以下の式を満たす様な値をゴールシーク機能によって見つけることで求める。ゴールシークの結果、 M_0 が負の値になった場合は、「 $M_0 = 0$ 」として次の計算に回す。

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_{om,i} C_i}{1 + K_{om,i} M_0} - 1 = 0$$

③粒子化されている酸化生成物の量の計算

M_0 が決定されたら、次は各生成物の粒子になっている割合を算出するために以下の式を用いる。この式を用いることで粒子化されている酸化生成物の量 A が算出される。

$$A_i = \frac{K_{om,i} M_0 C_i}{1 + K_{om,i} M_0}$$

④ガス状の酸化生成物の量の計算

酸化生成物のうちガス状になっている量 G は、 C から A を引くことによって算出される。粒子化された酸化生成物は気相の化学反応に関与しないと仮定し、この G を再度「計算」タブに貼り付けることによって、次の 1 秒間の計算を始める。

⑤繰り返し計算の開始

「計算」タブによって算出された酸化生成物の濃度は G' となる。 M_0 を求める計算には、酸化生成物のガスと粒子の合計値が必要であるため、この G' と A を足すことによって C' として算出する。この C' によって全体としての粒子生成量 M_0' を求める。そして、②～⑤を繰り返していくことで、1 秒ずつの計算を行う。最終的には、60 分後までの結果が得られるまで、3600 回繰り返すこととなる。

●使用したマクロ

Sub Calc()

Application.ScreenUpdating = False

i = 1

Do While i < 3601

' 気相の濃度変化の結果を粒子化モデルに貼り付ける

Sheets("計算").Select

Range("E10004:CA10004").Select

Selection.Copy

Sheets("粒子化").Select

Range("E7").Select

Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False

' M0 を求める ゴールシーク

Sheets("粒子化").Select

Cells(15, 85).GoalSeek Goal:=1, ChangingCell:=Cells(15, 84)

' 求めた M0 をデータとして保存する

Sheets("粒子化").Select

Range("CC23:CD23").Select

Selection.Copy

Sheets("データ").Select

Cells(i + 4, 81).Select

Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False

' 気相の酸化生成物濃度 G をデータとして保存する

Sheets("粒子化").Select

Range("E28:CA28").Select

Selection.Copy

Sheets("データ").Select

Cells(i + 4, 5).Select

Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False

```

' A の計算結果を保存する
  Sheets("粒子化").Select
  Range("E23:CD23").Select
  Selection.Copy
  Range("E25").Select
  Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
    :=False, Transpose:=False

' G の計算結果を保存する
  Range("E28:CA28").Select
  Selection.Copy
  Range("E30").Select
  Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
    :=False, Transpose:=False

' ゴールシーク欄を削除する
  Range("CF15").Clear

' A のバックアップ (次の G'+A の計算に備えて)
  Range("E25:CD25").Select
  Selection.Copy
  Range("E11").Select
  Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
    :=False, Transpose:=False

' G を再度気相の濃度変化の計算に貼り付ける
  Range("E30:CA30").Select
  Selection.Copy
  Sheets("計算").Select
  Range("E4").Select
  Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
    :=False, Transpose:=False

  i = i + 1

  Loop

End Sub

```

4.3 実験結果との比較

●二次生成粒子

まず二次生成粒子の質量濃度に関してシミュレーションと実験値との比較を行った。その結果、 α -ピネンが単独でオゾン酸化される場合には計算結果は実験値と良く合った。リモネンの場合には少し差異が生じたが、 α -ピネンの場合よりも粒子生成量が多くなるという点では実験結果と一致した。しかし、アセトアルデヒドを共存させた場合に関しては、 α -ピネン、リモネンの両方において、計算結果ではアセトアルデヒドの有無によって粒子生成量に差が生じなかった (Fig. 4-1)。これより、今回作成したシミュレーションモデルでは、アセトアルデヒドがテルペン類の酸化反応系に共存することで引き起こされる粒子生成の変化を表現できないということが示唆された。

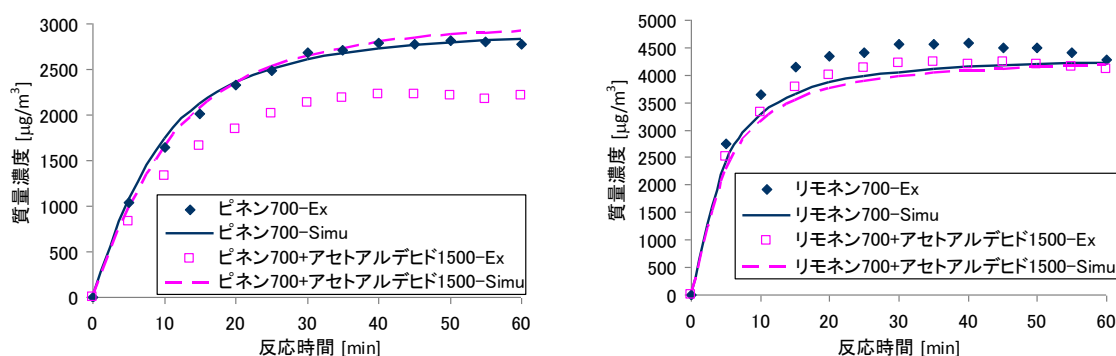


Fig. 4-1 シミュレーションと実験結果の比較 (粒子生成量)

●ガス状酸化生成物

シミュレーションで登場するガス状酸化生成物の質量数と PTR-MS の実験により検出された質量数を比較した。ただし、PTR-MS は H_3O^+ を用いた化学イオン化法を用いているため測定物質のフラグメントは比較的抑えられるが、多くの場合物質が本来の質量数よりも小さい質量数に検出される場合があることを考慮する必要がある。

アルコール、アルデヒド、ケトンではプロトン化した親ピークから H_2O ($-m/z$ 18) やアルキル鎖部分から CH_2CH_2 ($-m/z$ 28) が開裂したものが生成すると言われている。また、酸では H_2O ($-m/z$ 18) に加えて CO ($-m/z$ 28) が開裂したものが生成する。一方、不飽和炭化水素では開裂は少なく、芳香族類の場合もアルキル基から CH_2CH_2 ($-m/z$ 28) を失う以外は開裂をあまり起こさない。特殊な場合として、一部のアルコールおよびギ酸では親ピークに水のクラスターが付加したもの ($+m/z$ 18) が少量生成する場合がある。本実験で生成するガス状酸化生成物の多くは、アルデヒド、ケトン、酸であると考えられるので、本来の質量数よりも 18 および 28 少ないものも考慮する必要がある。

比較の結果、高質量数な部分ではかなりの割合で一致したが、実験では低質量数の部分が多く検出されていた (Table 4-6)。これはシミュレーションでは考慮されていない様な軽いガス状酸化生成物が生成していること、またはガス状酸化生成物が $-m/z$ 18, 28 以外のフラグメント (実際にテルペン類のフラグメントには m/z 81, 82 が存在する) を起こしていることが原因であると思われる。

Table 4-6 シミュレーションで考慮されている物質の質量数と実験の比較

・ α -ピネンの実験結果

減少	m/z 81, 82, 92, 137, 138
増加	m/z 31, 33, 39, 41, 43, 44, 45, 47, 49, 53, 55, 59, 60, 61, 69, 71, 72, 73, 75, 77, 83, 85, 87, 93, 97, 99, 100, 101, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 115, 119, 121, 123, 124, 125, 127, 129, 133, 135, 139, 141, 143, 149, 151, 152, 153, 155, 165, 167, 169, 171, 181, 183

・リモネンの実験結果

減少	m/z 67, 81, 82, 95, 137, 138
増加	m/z 31, 33, 39, 41, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 53, 55, 57, 59, 61, 62, 69, 70, 71, 73, 75, 77, 79, 83, 85, 87, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 115, 117, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 127, 129, 131, 133, 135, 139, 140, 141, 143, 149, 151, 152, 153, 154, 155, 157, 165, 167, 168, 169, 171, 181, 183, 185

※影付き太字のものがシミュレーションで考慮されているガス状生成物の質量数

次に、個々のガス状酸化生成物に関してシミュレーションの計算結果と実験値とを比較することを試みた。しかし、テルペン類のオゾン酸化反応によって生成するガス状酸化生成物の内、異なる分子構造であっても質量数は同じ値を取るものがあることに加え、PTR-MSによってフラグメントを起こすことで、一つの質量数に複数の物質由来のピークが重なっている。そのため、PTR-MSのある質量数の測定値の経時変化がそのまま特定のガス状酸化生成物の濃度変化を示すわけではないと考えられる。したがって、本研究ではシミュレーションによる個々のガス状酸化生成物の濃度変化の計算結果と、PTR-MSによる質量数の測定値を比較は行わないことにした。しかし、個々のガス状酸化生成物に関するシミュレーションの計算結果の内、特に注目すべきものについて、ここで述べることにする。全てのガス状酸化生成物の濃度変化の計算結果は Appendix に掲載する。

ここで述べるのは、 α -ピネンの ALD2、ACID、KETH、ROOH (Fig. 4-2) とリモネンの ACID、ROOH (Fig. 4-3) である。これらは全て、複数の酸化生成物がグループ化されたものであり、はっきりとした分子構造が与えられていない物質であるということである。そのためこれらの物質は飽和蒸気圧を推定できず、本研究のシミュレーションの粒子化モデルでは考慮されていない。Fig. 4-2 の KETH を除いて、ここで濃度変化を示した物質はテルペン類のオゾン酸化反応系へのアセトアルデヒド共存の有無によって、生成濃度が大きく異なる傾向が見られる。しかし、PTR-MS の実験結果ではアセトアルデヒドによる明らかな影響が見られたのは、m/z 31, 33, 49, 61, 77 だけであり (第 3 章参照)、特にアセトアルデヒドが共存することによって、大幅な濃度減少が見られた質量数は存在しなかった。また α -ピネンの KETH は 180 ppb ほどにまで濃度が上昇しているが、このような高濃度になる質量数も PTR-MS の結果では確認できなかった (Appendix 参照)。

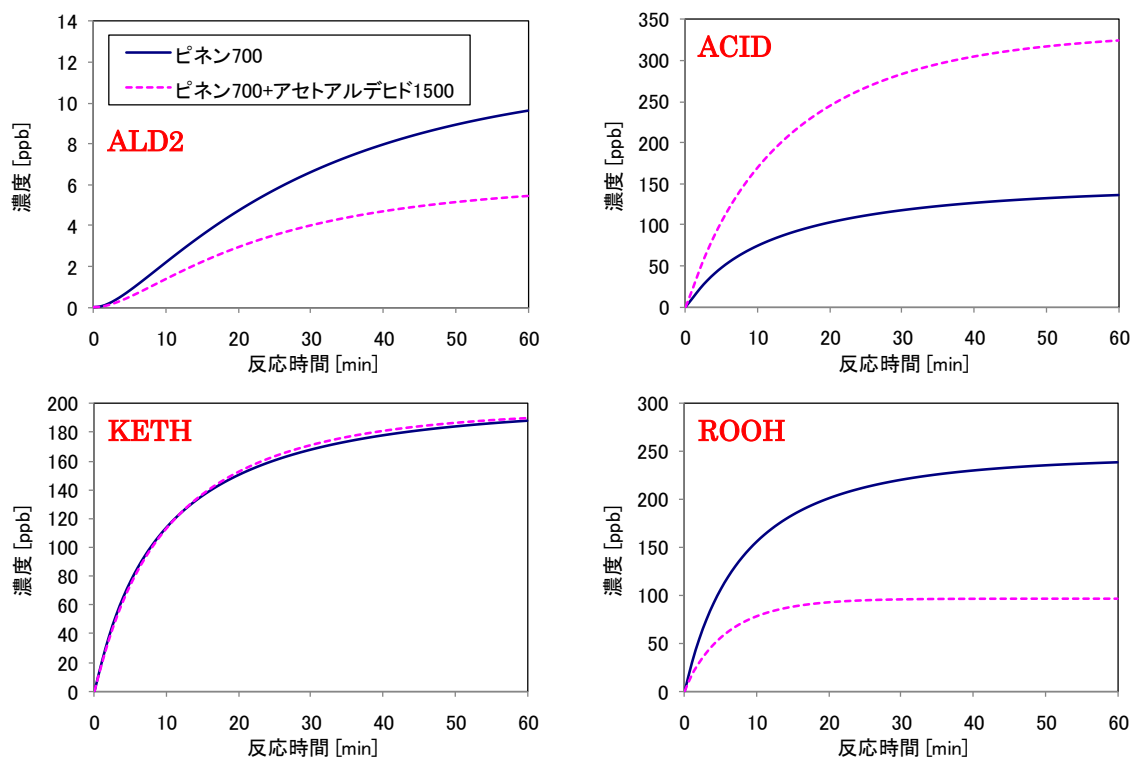


Fig. 4-2 ALD2、ACID、KETH、ROOH の計算結果 (α -ピネン)

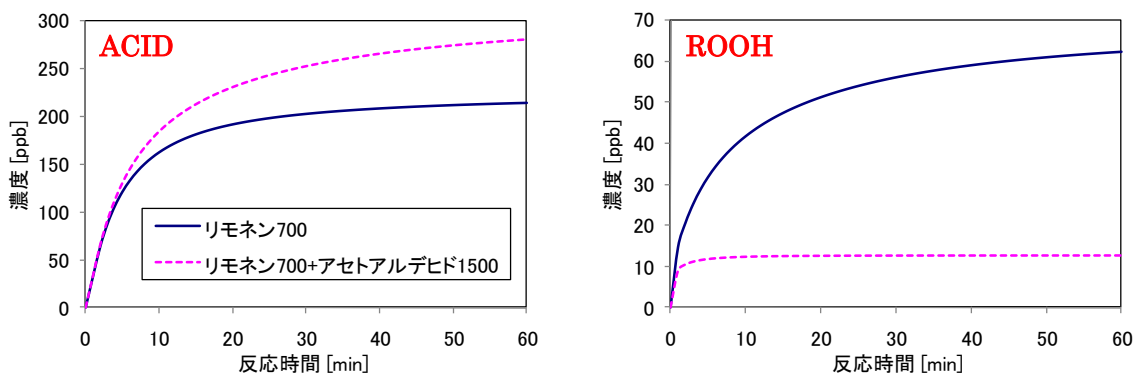


Fig. 4-3 ACID、ROOH の計算結果 (リモネン)

● オゾンやラジカル

VOC 酸化反応の元となるオゾンや酸化反応によって生成する種々のラジカルは、ガス状酸化生成物の濃度および二次生成粒子の生成量に大きな影響を与える。そこで、シミュレーションによって計算された、オゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカル (総計) のそれぞれの濃度変化を示す (Fig. 4-4 と 4-5)。

それによると、オゾンは α -ピネンとリモネンでは異なる傾向を示し、 α -ピネンではアセトアルデヒドが共存すると、オゾンの消費量が減少するのに対し、リモネンではオゾン消費量はアセトアルデヒドにほとんど影響を受けない結果となった。OH ラジカル、HO₂ ラジカルに関しては、 α -ピネンとリモネンの両方でアセトアルデヒドが共存する場合に濃度減少が見られ、一方 RO₂ ラジカルは濃度増加する結果となった。

ただし、これらの物質の濃度変化は PTR-MS によって検出できないので、今述べた傾向が実験中に起きた現象と同じであることを確認することはできない。

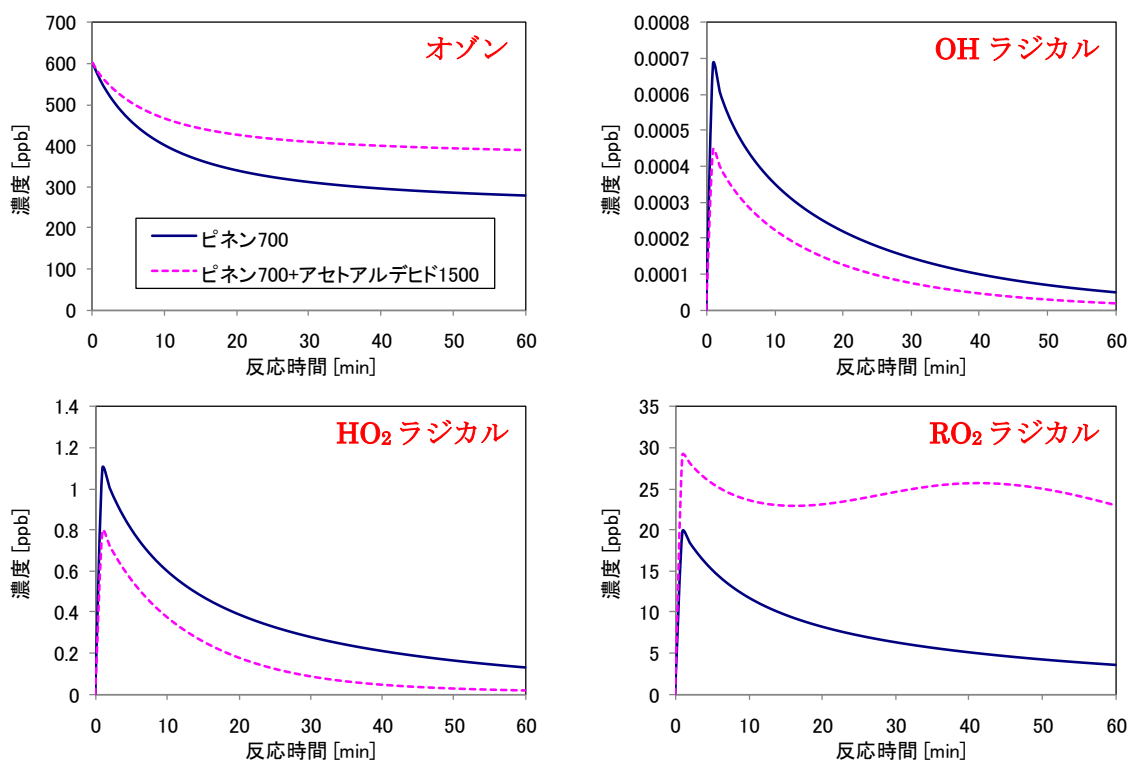


Fig. 4-4 オゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルの濃度変化 (α -ピネン)

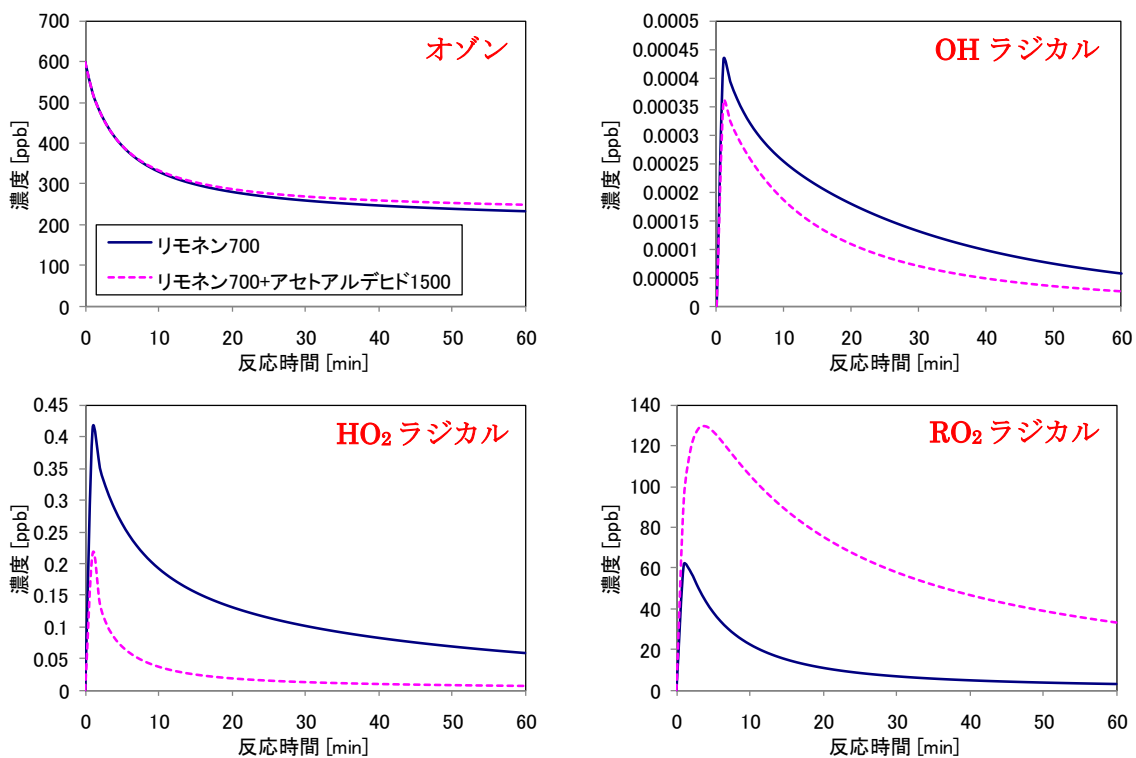


Fig. 4-5 オゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルの濃度変化 (リモネン)

4.4 考察

ここでは、シミュレーションの計算結果と実験結果が合わなかった理由、特にアセトアルデヒドを酸化反応系に共存させた場合には二次生成粒子の質量濃度が、共存させない場合と比べて減少するという実験結果が、シミュレーション結果では表現することができなかった理由について考察する。

●シミュレーションの感度解析

本研究で作成したシミュレーションの素反応式は、ほぼ全てが Chen と Grrifin のテルペン類に特化したモデルの論文^[55]および Grrifin らが構築した CACM モデルに記述されている素反応式^[56]をそのまま利用したものである。しかし、アセトアルデヒドと OH ラジカルの素反応式だけは独自に追加したものである。その式の反応速度定数 ($1.45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は資料^[60]を参考にしたものであり、値として妥当であるとは考えられるが、独自で追加したものである以上、大きな不確定要素とも考えられる。

そのため、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を変えることによって、 α -ピネンのシミュレーションの結果がどの様に変化するのかを検討した。アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を 10 倍にした場合、0.1 倍した場合との比較を行った。

まず、二次生成粒子の質量濃度に関して比較を行うと、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を変化させても、60 分後の粒子生成量はほぼ同じになるという結果となり、アセトアルデヒドが共存した場合の実験結果とはやはりズレが生じた (Fig. 4-6)。それでも反応開始 10 分後くらいまでは、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を 10 倍にすると、粒子生成能が比較的一致することから、より反応速度定数を速い方にすれば実験値に近くなってくる可能性はある。

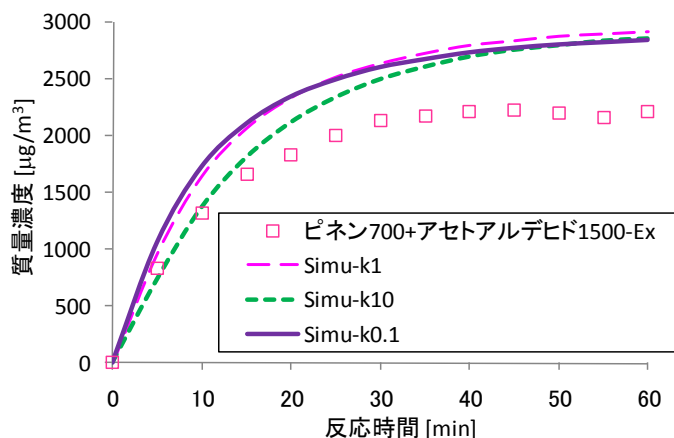


Fig. 4-6 反応速度定数を変化させた場合の粒子生成量の比較

しかし、実験におけるアセトアルデヒドの濃度変化の実測値と、反応速度定数を変えた場合のシミュレーションによる計算結果とを比較すると、反応速度定数を 10 倍や 0.1 倍に変えない場合の方が、より実測値に近い結果となった (次ページの Fig. 4-7)。これより、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数の設定が妥当ではないからという理由で、実験とシミュレーションがズレたわけではないことが示唆された。

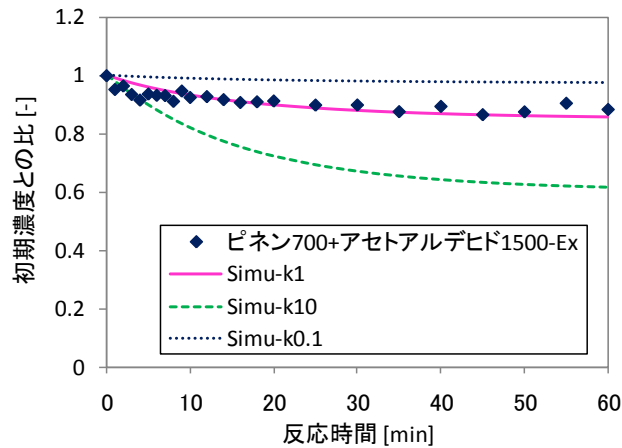


Fig. 4-7 アセトアルデヒド濃度推移に対する実験値とシミュレーションの比較

●実験値とシミュレーションの誤差要因の考察

次に Fig. 4-2 に示した ALD2、ACID、KETH、ROOH と Fig. 4-4 に示したオゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルが感度解析の結果どのように変化したかを検証した (Fig. 4-8 と 4-9)。その結果、これらの物質はアセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を変えることによって大きく変化した。すなわち、これらの物質はアセトアルデヒドの濃度に大きく依存する可能性が示唆された。

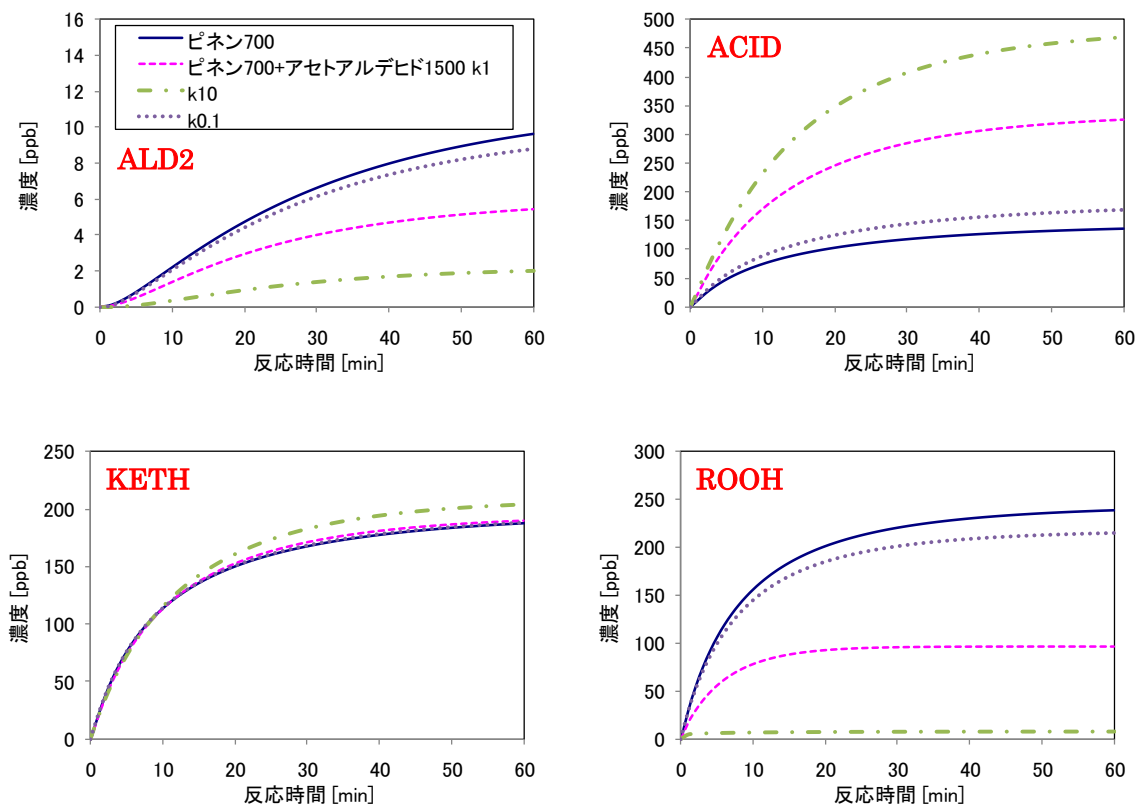


Fig. 4-8 反応速度定数の違いによる ALD2、ACID、KETH、ROOH の濃度変化の差異

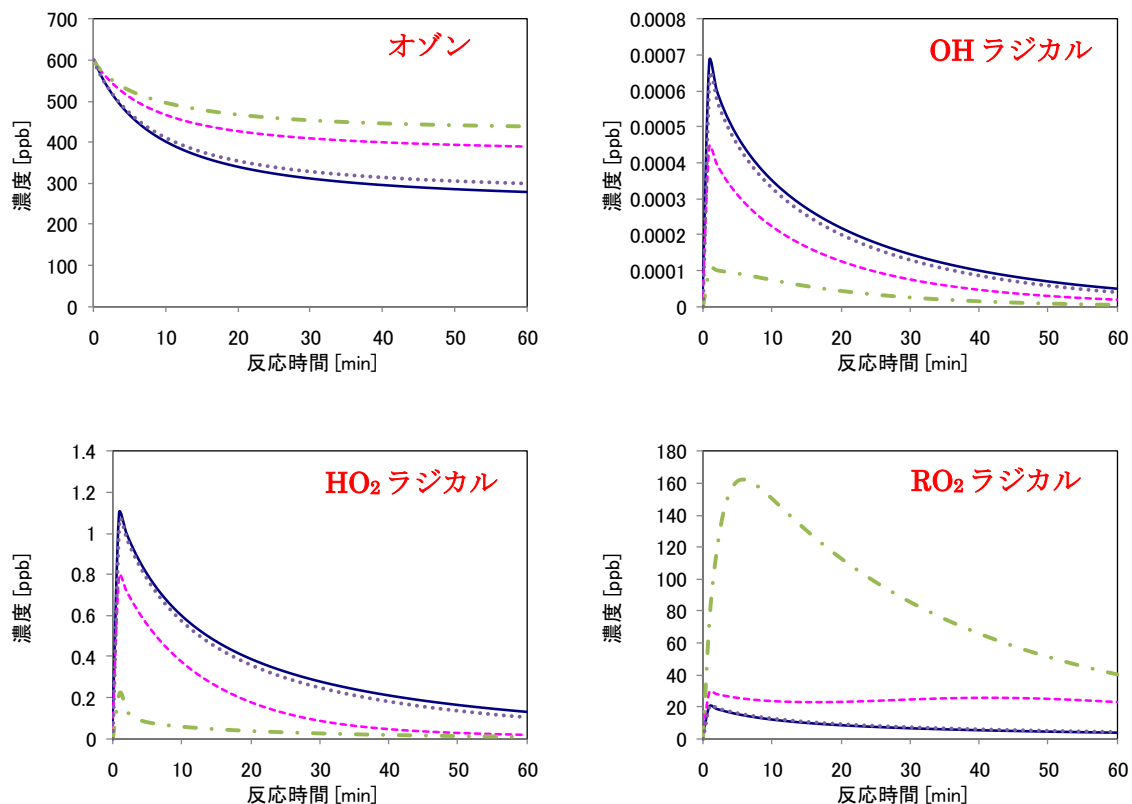


Fig. 4-9 反応速度定数の違いによるオゾン、OH ラジカル、
HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルの濃度変化の差異

前述した通り、ALD2、ACID、KETH、ROOH は分子構造の特定されていない物質がグループ化されたものである。そのため飽和蒸気圧の推定ができないので粒子化モデルには含まれておらず、また PTR-MS による分析結果からもこれらの物質と思われる質量数は見つからなかった。そして、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数を変えた感度解析からこれらの物質はアセトアルデヒドの濃度に依存することが示唆された。そのため、これらの物質は粒子化に関与しており、これらの物質を粒子化モデルで考慮していないシミュレーションでは、アセトアルデヒドが共存した場合の実験結果を表わすことができなかつたものと推測される。

また、オゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルという酸化反応に大きく寄与する物質も感度解析の結果、アセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度定数の大きさに影響を受けた。すなわち、これらの物質もアセトアルデヒド濃度によって影響を受けることが示唆された。特にアセトアルデヒドが共存することでオゾンの消費量が減少することは、酸素原子の有機化合物への付加、すなわち酸化反応全体の進行が抑制されていることを意味すると考えられる。

4.5 まとめ

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二次生成粒子の生成量が減少するという実験結果は、本研究で作成したシミュレーションモデルでは表わされなかった。また、シミュレーションモデルで考慮されているガス状酸化生成物の質量数だけでは、PTR-MS で確認された質量数の全てを説明することはできなかった。

シミュレーションで考慮されているテルペン類のオゾン酸化生成物には、分子構造が明確で飽和蒸気圧が推定できるために粒子化モデルに組み込まれているものと、様々な物質をひと括りのグループを表わしているため飽和蒸気圧が推定できず粒子化モデルに組み込まれていないものが存在する。その様な物質の中には、計算された濃度が高いもの（KETH、ROOH など）、かつ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大幅に低下するものがあつた（ALD2 や ROOH など）。しかし、PTR-MS による実験結果からは、その様な挙動をしめす質量数は見つからなかった。このこととアセトアルデヒドの共存によって粒子生成量が減少した実験結果から考察するに、ALD2 や ROOH といった物質は実際には粒子化されるか粒子に吸着することで粒子生成に関与している可能性が考えられた。ROOH の質量数を 50 と考えて、全ての ROOH が粒子になると仮定すると、 α -ピネンでは約 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、リモネンでは約 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の差が生じると計算された。

以上より、シミュレーションによってより正確な粒子生成量を求めるためには、可能な限り多くの物質を粒子化モデルに組み込むことが必要と思われる。ただしそのためには、本研究で用いたモデルの様に分子構造の明確でない物質を可能な限り減らすことが求められ、すなわちテルペン類の酸化反応によって生じる生成物の同定をさらに進めることが必要であると思われる。

また、酸化反応に関係する酸化剤およびラジカルの計算結果を比較すると、 α -ピネンとリモネンの両方の場合に、オゾンの消費量、OH ラジカルや HO_2 ラジカルの生成量が減少することが確認された。そして α -ピネンの場合には、オゾン消費量がリモネンよりも高い割合で減少している結果となった。その半面 RO_2 ラジカルの総計は上昇しており、これはアセトアルデヒドが酸化されたことに由来すると考えられた。

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たことによって、酸化反応に関与するオゾン・OH ラジカル・ HO_2 ラジカルが減少したことから、アセトアルデヒドは酸化反応全体を抑制する影響を与えることが示唆された。このことによって、生じた二次生成粒子の量が減少したのであると推測される。

酸化反応メカニズムに関する詳しい検討は、次の第 5 章で述べることとする。

参考文献

- [55] J. Chen and R.J. Griffin (2005), Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene, β -pinene, and d-limonene, *Atmospheric Environment*, 39, 7731-7744
- [56] R.J. Griffin et al.(2002), Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research*, 107, D17, 4332
- [57] J. Arey et al.(2001), Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO_x -air photooxidations of C_5 - C_8 n-alkanes, *Journal of Physical Chemistry*, A105, 1020-1027
- [58] Y. Nannoolal et al.(2004), Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equilibria*, 226, 45-63
- [59] P.B. Myrdal and S.H. Yalkowsky(1997), Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 2494-2499
- [60] NIST Chemistry WebBook,
<http://kinetics.nist.gov/kinetics/ReactionSearch.jsessionid=D05C71441F99C11C551968978F4B76FD?r0=75070&r1=3352576&r2=0&r3=0&r4=0&p0=-10&p1=0&p2=0&p3=0&p4=0&>

第5章 酸化反応メカニズムの推定

5.1 緒言

この章では、これまでの章で述べてきた実験およびシミュレーションモデルに対する考察を踏まえて、本研究で得られた以下の実験結果に対する理由の考察をしたいと思う。

- ①粒子生成量は VOC の種類ごとで異なる。本研究の場合では α -ピネンよりもリモネンの方が粒子生成量は多く、またアセトアルデヒドは粒子を生成しない。
- ② α -ピネ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、粒子生成量は減少し、平均粒子径は増加する影響が確認された。しかしリモネンの場合にはその様な影響はあまり見られなかった。

5.2 VOC ごとの粒子生成量の違い

5.2.1 テルペン類

α -ピネンは C=C 二重結合が 1 つであるのに対し、リモネンは環内と環外に一つずつ二重結合を持つ。そのため、リモネンの方が α -ピネンよりもオゾンとの反応性が高く（オゾンとの反応速度定数は、 α -ピネンでは $8.66 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、リモネンでは $2.00 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）^[61]、多種類の酸化生成物を生成することが理由の一つである。

また前述した通り、ガス状酸化生成物のガス-粒子分配係数はその生成物の飽和蒸気圧に依存すると考えられており、飽和蒸気圧が低いほど多くの粒子を生成する。 α -ピネンとリモネンのガス状酸化生成物の飽和蒸気圧を比べるとリモネンの方が低い傾向があり（Table 5-1）、それがリモネンの粒子生成量が多くなる理由の二つ目である。

Table 5-1 ガス状酸化生成物の推定飽和蒸気圧[atm]の比較

α -ピネン		リモネン			
物質	飽和蒸気圧	物質	飽和蒸気圧	物質	飽和蒸気圧
APIN	4.94E-03	DLMN	3.63E-03	UR312	1.15E-04
PINA	1.28E-04	EDLM	8.82E-05	UR313	3.43E-06
NRPA	3.50E-04	LMKT	7.65E-04	UR314	4.67E-06
RP101	5.08E-06	RP301	2.81E-05	UR315	1.05E-05
RP102	1.19E-05	RP302	1.36E-04	UR316	5.05E-06
RP103	2.90E-06	RP303	1.11E-04	UR317	1.04E-07
UR101	2.30E-06	UR301	1.42E-06	UR318	1.63E-06
UR102	5.68E-06	UR304	3.32E-07	UR319	1.44E-06
UR104	1.46E-07	UR307	4.11E-08	UR320	5.85E-07
UR105	7.32E-08	UR308	3.20E-06	UR321	5.99E-06
UR106	3.17E-07	UR309	8.33E-08	UR322	8.07E-05
UR107	2.58E-05	UR310	8.98E-09	UR323	1.33E-06
UR108	9.07E-06	UR311	7.71E-07	UR324	1.97E-06

5.2.2 アセトアルデヒド

アセトアルデヒドとオゾンとの反応性はテルペン類と比べると極めて低いとされており（オゾンとの反応速度定数は $3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）^[62]、実験結果からもオゾンと反応させても濃度がほとんど減少しないことが確認されている。また、反応生成物の飽和蒸気圧も比較的高い（例として、酢酸の飽和蒸気圧は 20°C で $1.48 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ）^[63] ために粒子化しなかったものと考えられる。

5.3 アセトアルデヒドの影響

5.3.1 緒言

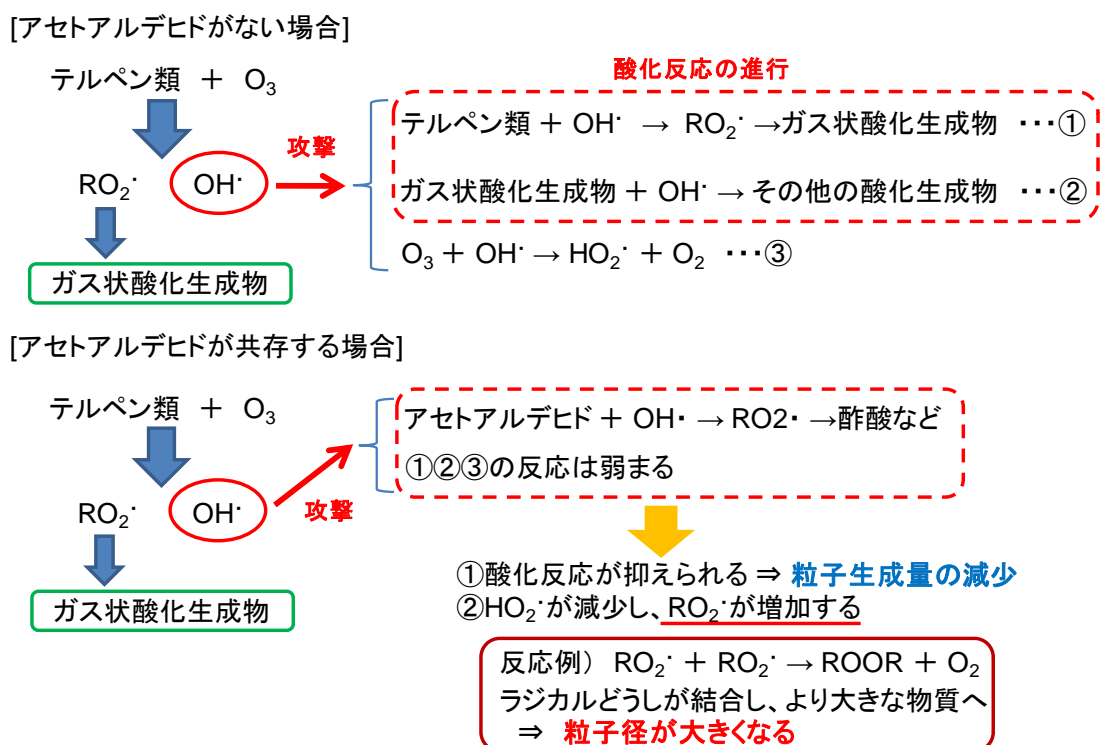
実験結果より、アセトアルデヒドがテルペン類のオゾン酸化反応に共存すると粒子生成を変化させ、またアセトアルデヒド自身が酸化反応中に消費されていることが確認された。そして、アセトアルデヒドが消費される原因としては、OH ラジカルとの反応であることが PTR-MS によるガス状酸化生成物の分析によって示唆された。

またシミュレーションの計算結果では、アセトアルデヒドの酸化反応系への共存によってガス状酸化生成物の濃度変化に差異が生じるものがあり、また酸化反応に大きく影響するオゾン、OH ラジカル、HO₂ ラジカル、RO₂ ラジカルの濃度にも差異が見られた。

以上より、アセトアルデヒドを共存させたことによる影響のメカニズムを推定した。

5.3.2 メカニズムの推定

推定されるメカニズムを以下の Scheme5-1 に示す。詳細な説明は次ページにしている。



Scheme 5-1 アセトアルデヒドによって粒子生成に変化が生じる理由

テルペン類とオゾンが反応すると、複数の RO₂ ラジカルと OH ラジカルが生成し、RO₂ ラジカルは続く反応で粒子の元となるガス状酸化生成物へと変化する。一方 OH ラジカルは元のテルペン類やガス状酸化生成物を攻撃し、酸化反応を進行させる役割をするとともに、オゾンを攻撃して HO₂ ラジカルを生成する反応を起こす。

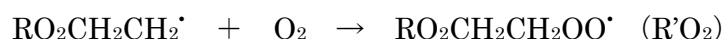
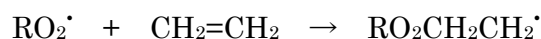
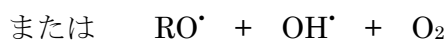
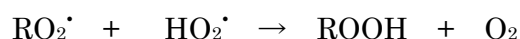
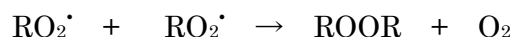
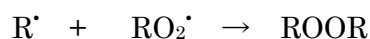
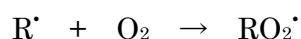
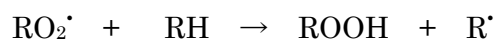
アセトアルデヒドが共存した場合は、生成された OH ラジカルがアセトアルデヒドを攻撃する反応が起こり、RO₂ ラジカルを経て酢酸やホルムアルデヒドなど分子量の軽い生成物に変化する。その反応が起こることで、テルペン類・ガス状酸化生成物・オゾンが OH ラジカルによって攻撃される反応が弱まり、①酸化反応の進行が抑えられる、②HO₂ ラジカルが減少し、RO₂ ラジカルが増加するという結果を生じる。アセトアルデヒドを共存させると粒子生成量が減少するという現象は、酸化反応の進行が抑えられ、分子量の軽い生成物が増加したということで説明できる。また、RO₂ ラジカルはその他の RO₂ ラジカルと結合する反応を起こすため、RO₂ ラジカルが増加するということで生成する粒子径が大きな方へシフトする現象も説明できる (Scheme 5-1)。

また以上の説明によって、シミュレーションの計算結果で観測されたオゾン消費量と OH ラジカル、HO₂ ラジカル濃度の減少、そして RO₂ ラジカル濃度の増加の理由も上手く理由づけすることができる。

そして、アセトアルデヒドが共存することによって ROOH の生成量が減少する理由も説明することが可能である。ROOH (シミュレーションの素反応式では OOH1 と OOH2) は、ある RO₂ ラジカルと HO₂ ラジカルとの反応で生じる。しかし、RO₂ ラジカルはその他の RO₂ ラジカルと反応する場合もあり、HO₂ ラジカルとの反応と競合している。そのため、アセトアルデヒドの影響によって HO₂ ラジカルが減少し、逆に RO₂ ラジカルが増加すると、ROOH を生成する反応が弱まる。これが ROOH の生成量が減少する理由であると考えられる。

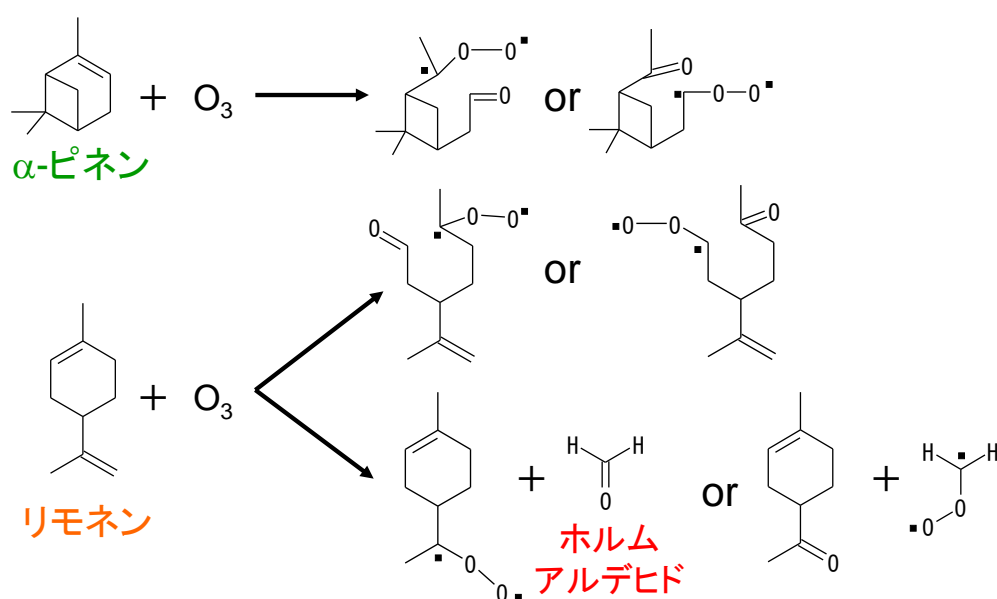
また RO₂ ラジカルが起こす反応には、前述した様な結合反応の他、ラジカルでない物質を攻撃する反応もあるため^[64]、RO₂ ラジカルが増加すると酸化反応が複雑すると考えられる。

[RO₂ ラジカルに関係する反応]



5.3.3 α -ピネンとリモネンの違い

アセトアルデヒド共存による影響が α -ピネンでは大きく見られて、リモネンではさほど見られなかった理由としては、2つの物質の持つ二重結合の数の違いが原因であると考えられる。 α -ピネンは二重結合が1個であるからオゾンと反応すればなくなってしまいが、リモネンは環内と環外の2つの二重結合があるため、オゾンと反応しても片方が残ることになる。二重結合があるとOHラジカルによる攻撃をより受けやすくなる（実際に α -ピネンとリモネンのOHラジカルとの反応速度はそれぞれ $5.37 \times 10^{-11} \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ と、 $1.71 \times 10^{-10} \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ と3倍程度異なる）^[61]。それに加えリモネンでは様々なガス状酸化生成物が生成しておりそれらとの競合もあるため、リモネンの場合はOHラジカルとアセトアルデヒドとの反応が α -ピネンと比べて起こりにくいと考えられる（Scheme 5-2）。



Scheme 5-2 α -ピネンとリモネンの分子構造とオゾン酸化後の生成物

5.4 まとめ

この章で述べた様な理由や反応メカニズムによって、本研究で得られた実験結果を説明することができ、テルペン類のオゾン酸化反応系に共存することで、アセトアルデヒドはOHスカベンジャーとしての働きをすることが示唆された。

本研究で共存物質として選択したものはアセトアルデヒドであったが、単独でオゾン酸化されても二次生成粒子を生じない様な、オゾンとの反応性が低く、かつ比較的低質量数のVOCであれば、アセトアルデヒドと同様にOHスカベンジャーとしての働きを示すことが考えられる。一方で、室内にはテルペン類以外にも単独でオゾン酸化して二次生成粒子を生じるVOCは存在する。これらのVOCがテルペン類のオゾン酸化反応系に共存した場合はまた別の傾向が見られると思われるため、実際の室内環境における粒子生成についてより詳細に検討するには、異なるVOCを共存させた場合についての研究が必要であると考えられる。

参考文献

[61] J. Chen and R.J. Griffin (2005), Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene, β -pinene, and d-limonene, *Atmospheric Environment*, 39, 7731-7744

[62] NIST chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[63] 国際化学物質安全性カード, <http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0363c.html>

[64] Å.M. Jonsson et al.(2008), Influence of OH Scavenger on the Water Effect on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of Limonene, Δ^3 -Carene, and α -pinene, *Environmental Science and Technology*, 42, 5938-5944.

第6章 結論

6.1 VOCのオゾン酸化反応による室内空気質への影響

6.1.1 二次生成粒子の影響

●VOC単独のオゾン酸化の場合

本研究の室内濃度レベルの実験では、 α -ピネンとリモネンのオゾン酸化反応により、酸化反応開始60分後には、それぞれの場合で $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上および $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の二次生成粒子が生じていた。そして生じた二次生成粒子の粒子径は $50\text{--}200 \text{ nm}$ の範囲に渡っており、平均粒子径としては 120 nm 程度であった。一方で、アセトアルデヒドが単独でオゾンと反応しても、二次生成粒子はされなかった。

ここで $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準値は年平均 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるため、本実験で測定されたテルペン類のオゾン酸化反応による二次生成粒子の濃度は、環境基準値と比べて非常に高い値をとる結果となった。微粒子の健康影響の度合いは粒子径（それによって体内への沈着率が変化する）、粒子を構成する物質、粒子表面へ吸着する物質などによっても左右されるため、一概に二次生成粒子の質量濃度のみで室内環境へのインパクトの大きさを判断することはできない。しかし、テルペン類とオゾンの両方の室内濃度が高濃度になる場合、酸化反応によって生じる二次生成粒子によって、そこに居住する人間の健康に悪影響を及ぼす危険性があると考えられる。

●アセトアルデヒドが酸化反応系に共存した場合

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とともに、平均粒子径が大きくなる傾向が見られることが実験により明らかになった。これよりアセトアルデヒドが酸化反応系に共存した場合には、二次生成粒子による健康被害の危険性は下がると考えられる。その理由としては、質量濃度が減少することに加え、粒子が大きくなることで体内への沈着率が低下するからである（モデルによる沈着率の推測では $300\text{--}400 \text{ nm}$ 付近が極小値になっている）。

ただし、あくまでも二次生成粒子の危険性が低下したというだけであり、室内空気的安全性という点では、有害物質であるアセトアルデヒドの増加は望ましくないということはもちろんのことである。

6.1.2 ガス状酸化生成物の影響

PTR-MSの実験によって、様々なガス状酸化生成物が確認され、中にはホルムアルデヒドなどの有害物質であると考えられるピークも存在した。これよりVOCがオゾン酸化されると元のVOCの濃度は減少するものの、完全に分解されるわけではなく、有害物質やその他の含酸素化合物として空気中に残留することが示唆された。ガス状酸化生成物個々の毒性評価については今後の研究に委ねるが、つまりはVOCをオゾンで酸化しても室内空気質が改善されたとは言えないことが示唆された。また、アセトアルデヒドが酸化反応系に共存した場合には、アセトアルデヒドがOHラジカルによって酸化された場合に生成

する物質（酢酸など）が確認され、アセトアルデヒドがテルペン類のオゾン酸化反応系において、OH スカベンジャーとして働いていることが示唆された。

6.1.3 まとめ

本研究の実験結果により、テルペン類がオゾンによって酸化されても完全には分解されず、多量の二次生成粒子と様々なガス状酸化生成物を発生することが確認された。そしてそれらの酸化生成物によって、室内空気質が悪化する可能性が示唆された。すなわち、室内空気質への関心の高まりから空気清浄機が利用されるケースが増えているが、オゾンを生成する様な空気清浄機の場合には、室内空気質を改善するどころか、逆に悪化させる可能性を考慮しなくては行けないと言える。

テルペン類は木材や芳香剤を発生源として室内環境にありふれた物質であることに加え、天然由来の物質でリフレッシュ効果もあるために、規制対象から外すべきではないかという意見もある。しかし、酸化反応によって二次生成粒子やホルムアルデヒドなどの有害物質を生成するため、テルペン類は決して安全な物質ではないと言える。

アセトアルデヒドがテルペン類のオゾン酸化反応に共存すると、二次生成粒子の観点からは健康被害の危険性が低下すると言えた。しかし、アセトアルデヒドやその酸化生成物の室内濃度が高くなることは望ましくないことである。すなわち、実際の室内環境において VOC の酸化反応が室内空気質に与える影響を評価する際には、ガス状酸化生成物と二次生成粒子の両方を同時に考慮する必要があると言える。

6.2 酸化反応生成物の予測に関して

VOC の酸化反応による健康被害を未然に防ぐためには、酸化反応によって生じるガス状酸化生成物の分子構造と濃度、そして二次生成粒子の濃度と粒子径を予測できる方法が必要である。本研究では、ガス状酸化生成物と二次生成粒子の両方を一括に求めることができるという点で、その予測方法としてシミュレーションモデルが適切であると考えた。

様々な種類があるシミュレーションモデルの内、テルペン類の酸化反応に特化しているという点から、Chen と Griffin のモデルを参考にしてシミュレーションモデルを作成した。しかし、このモデルによる計算結果では実験結果、特にアセトアルデヒドがテルペン類の酸化反応系に共存し場合に二次生成粒子の質量濃度が減少するという現象を表わすことができなかった。

その原因のひとつとして考えられたのが、ALD2、ACID、KETH、ROOH などの分子構造が特定されないグループ化された物質群が、粒子化モデルに含まれていないことである。特に ALD2 や ROOH はアセトアルデヒド共存下では、共存しない場合と比べて著しく濃度が低下していることに加え、PTR-MS でその様な挙動を示す質量数が存在しないことから、粒子生成に大きく関与している可能性がある。

今回用いたシミュレーションを改善するには、酸化生成物の同定を更に細かく行い、可能な限り多くの生成物を粒子化モデルに組み込むことが必要であると考えられる。

謝辞

本研究に取り組むにあたり、指導教員であります柳沢幸雄教授には研究全般において的確なご指導、ご助言をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

本研究の副査であります吉田好邦准教授には、副査面談を通してご助言をいただきました。貴重なお時間を賜り、心より感謝申し上げます。

成蹊大学理工学部物質生命工学科の山崎章弘教授には、実験装置を使用させていただいたと共に、ゼミにおいて多くのご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

また成蹊大学理工学部物質生命工学科山崎研究室のスタッフであります、酒井裕香研究員には、実験における具体的なアドバイスをいただきました。心より感謝申し上げます。

柳沢研究室のスタッフであります野口美由貴助教、水越厚史先輩には研究全般に対して相談にのっていただきました。心より感謝申し上げます。

同じく柳沢研究室のスタッフであります柳田秀隆研究員、徳村雅弘研究員にはゼミでの議論を中心に大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

また、日々の研究室生活を共に過ごした柳沢研究室の学生の皆さんにも感謝申し上げます。

最後になりますが、この2年間私を応援し経済的にも支えてくれた両親に深く感謝します。

2011年2月

石塚 祐輔

Appendix

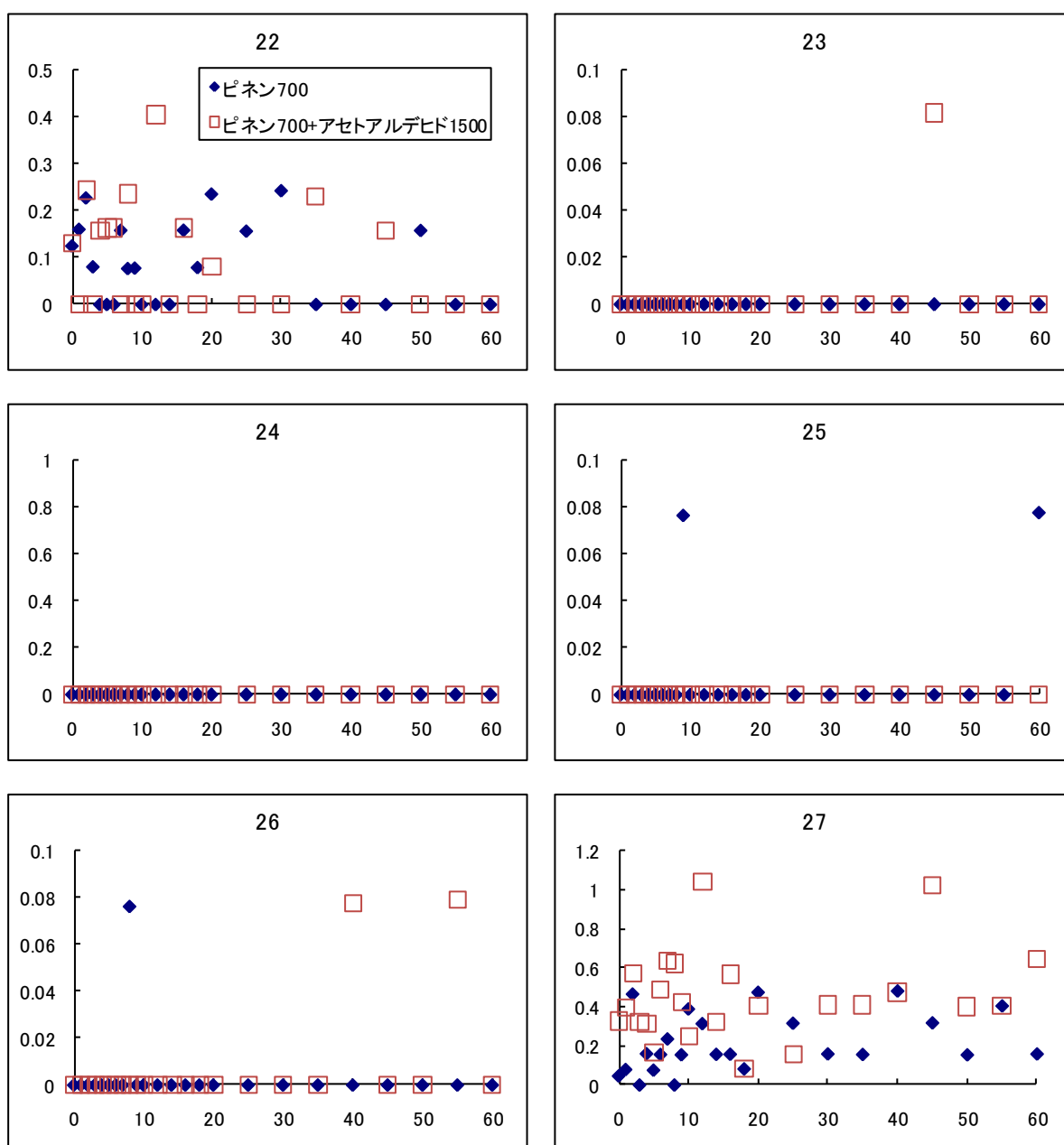
(A) PTR-MS の測定結果

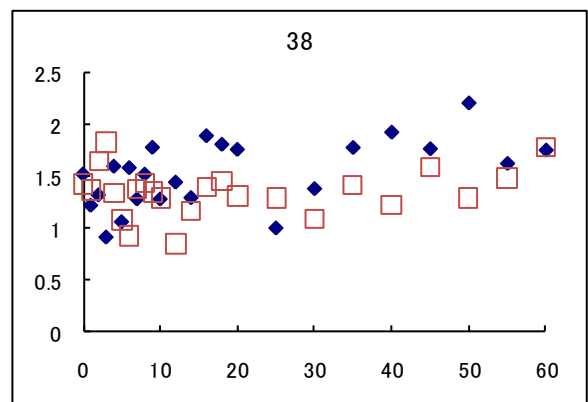
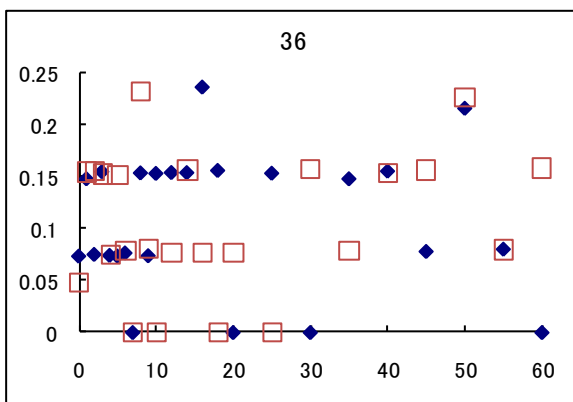
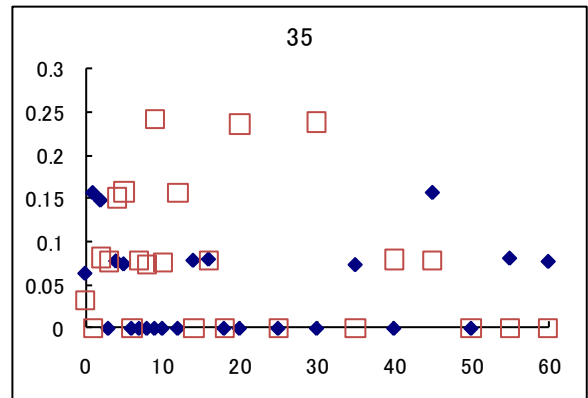
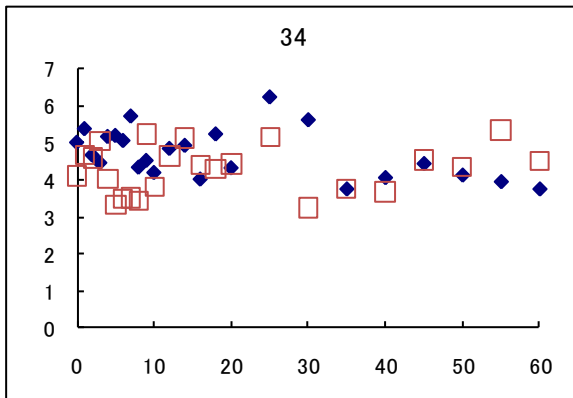
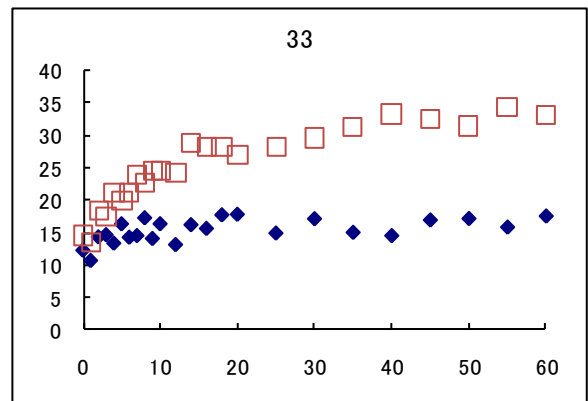
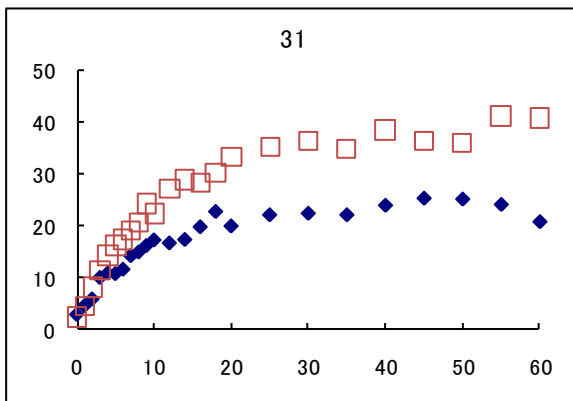
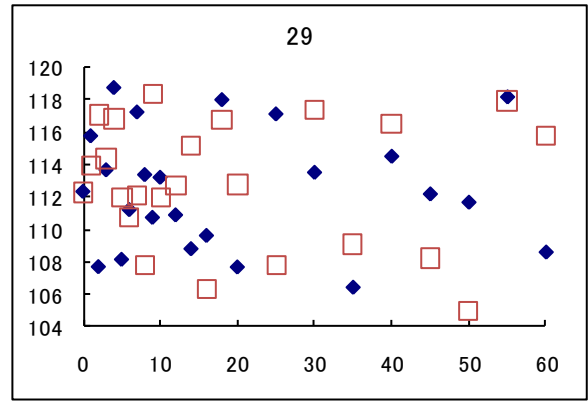
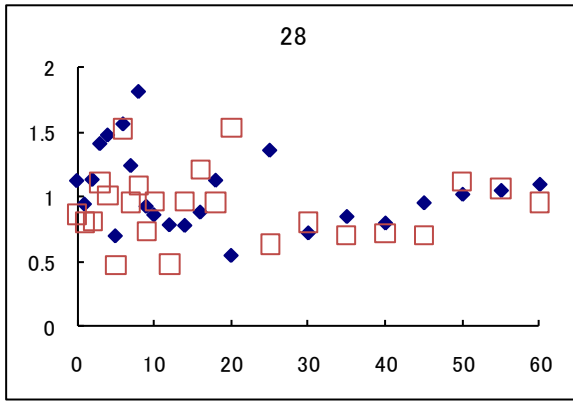
(B) シミュレーションによる計算結果

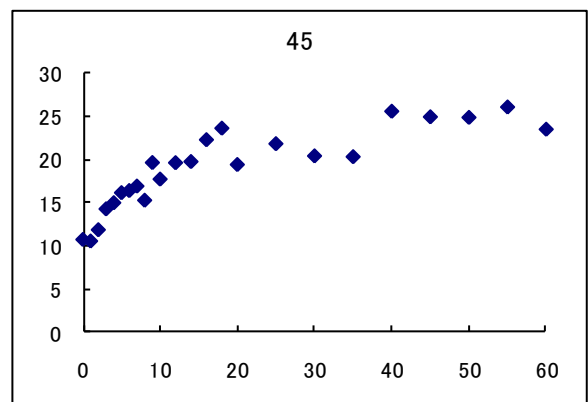
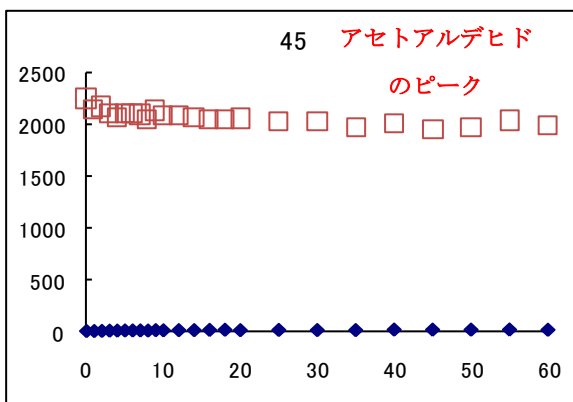
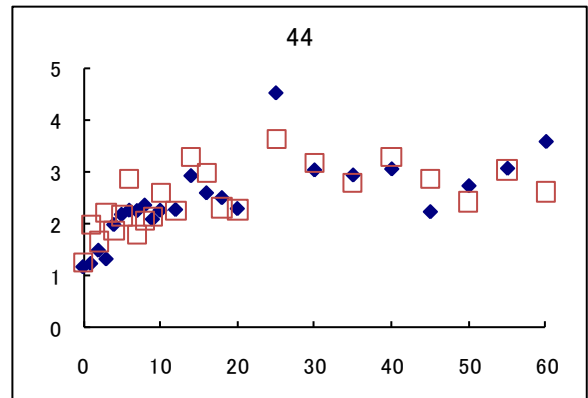
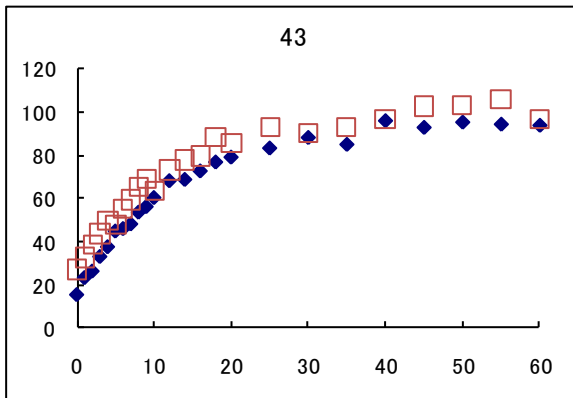
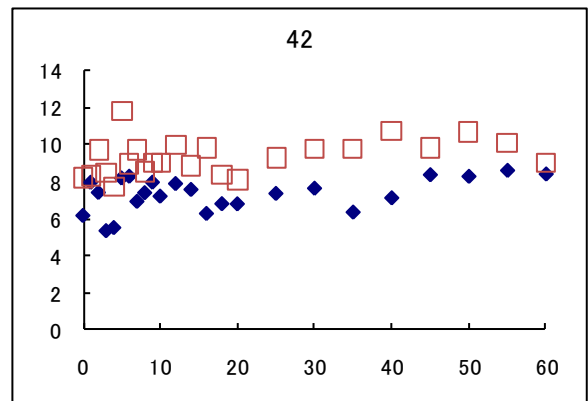
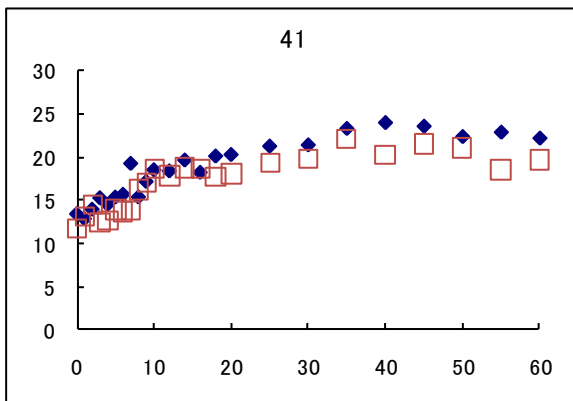
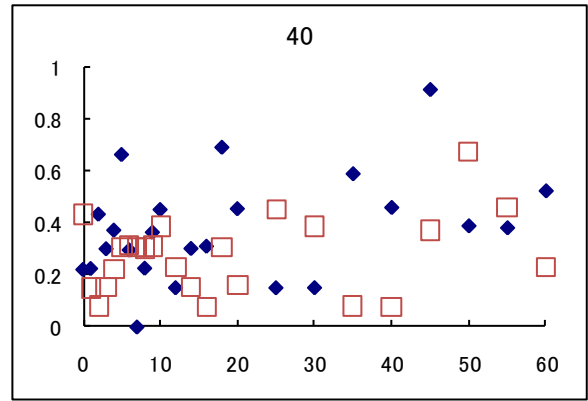
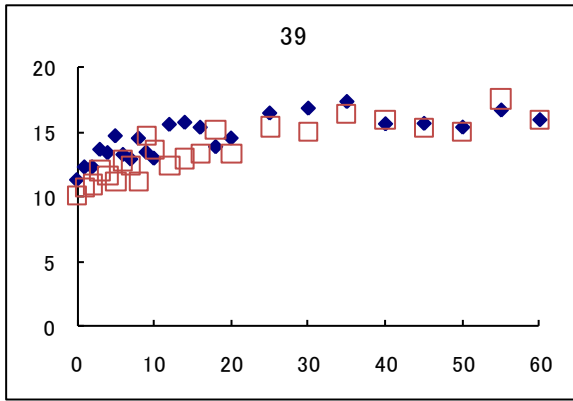
(A) PTR-MS の結果

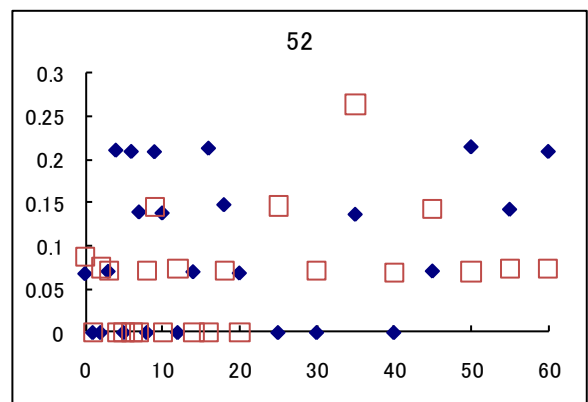
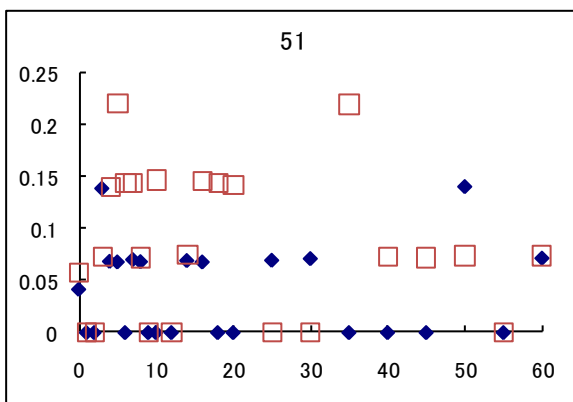
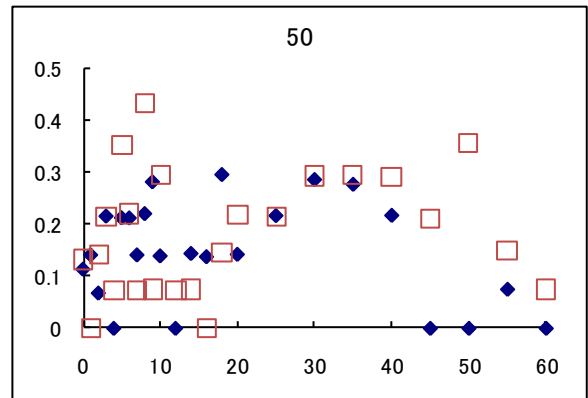
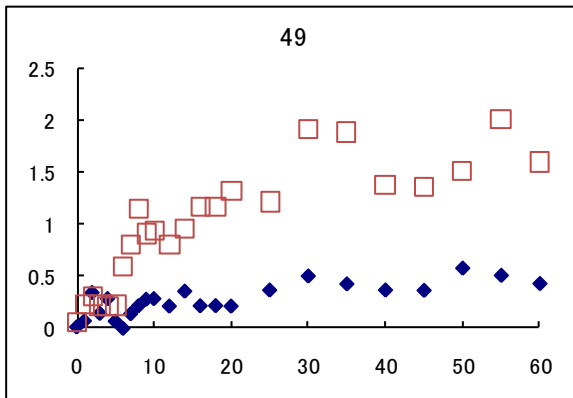
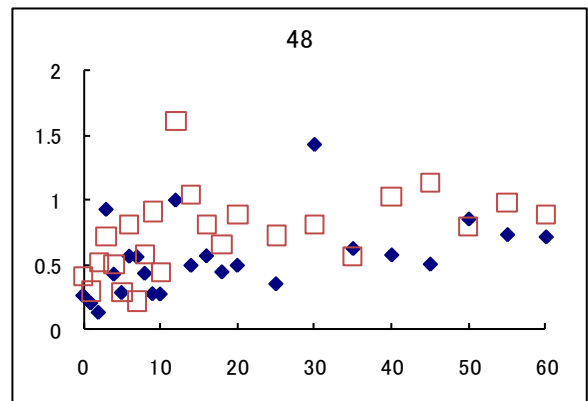
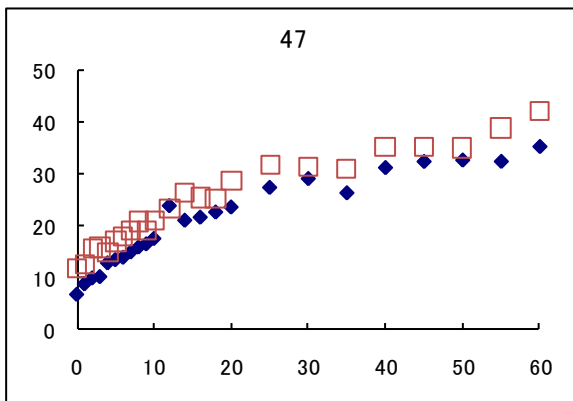
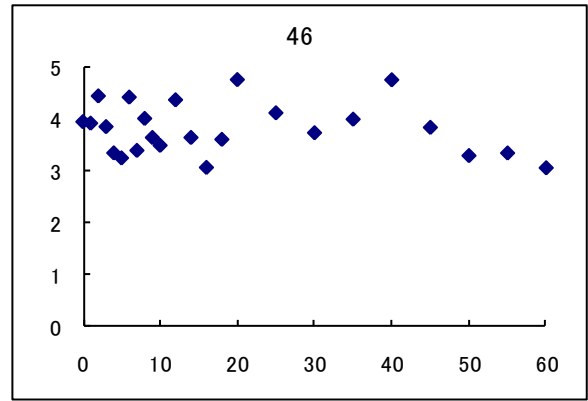
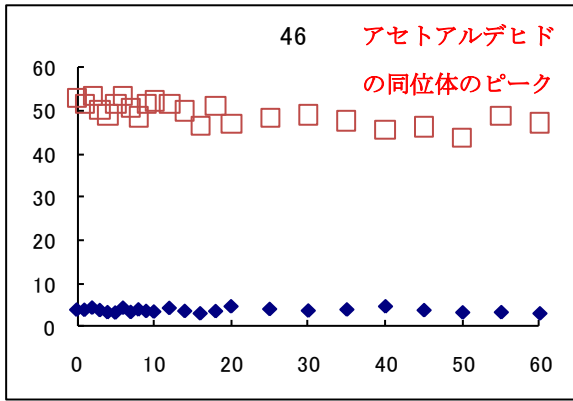
高濃度の実験における PTR-MS の測定結果を示す。ここでは、テルペン類が単独で酸化した場合と、アセトアルデヒドが共存した場合の差異について示す。ここで示すグラフの横軸は反応時間[min]、縦軸は PTR-MS の測定値[ppb]である。グラフタイトルは質量数を示す。また PTR-MS では、 m/z 21 (一次イオン)、 m/z 30 (NO^+)、 m/z 32 (O_2^+)、 m/z 37 ($\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$)は測定値として出ない仕様になっている。

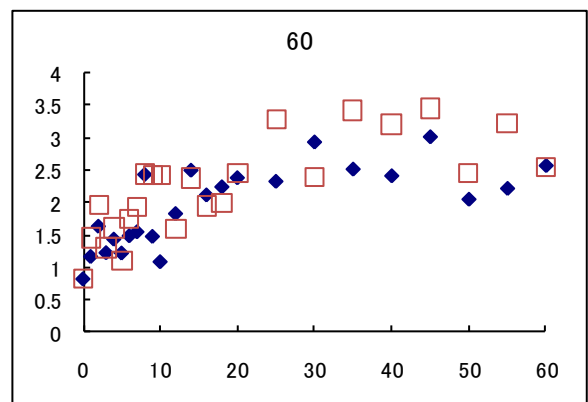
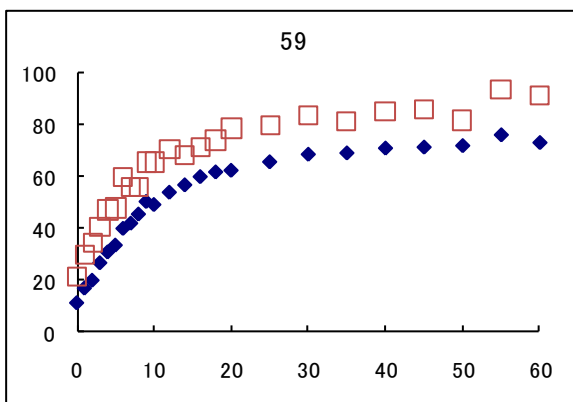
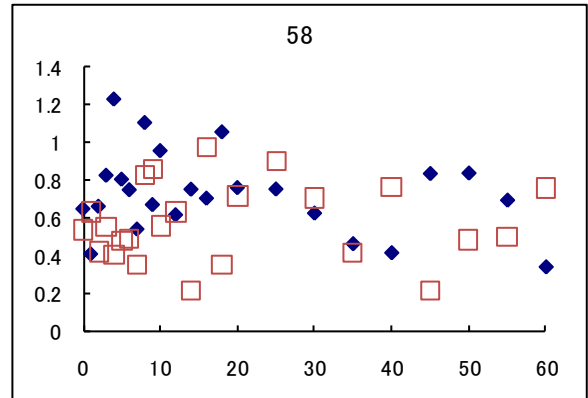
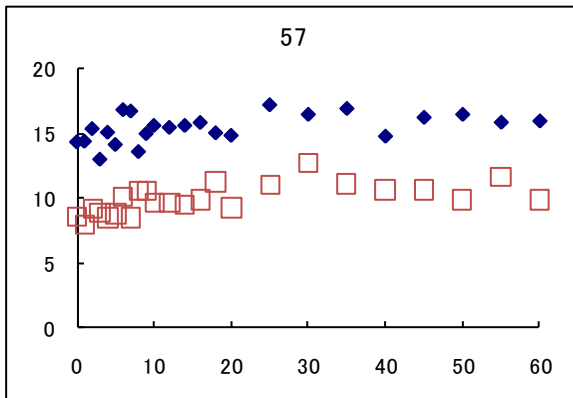
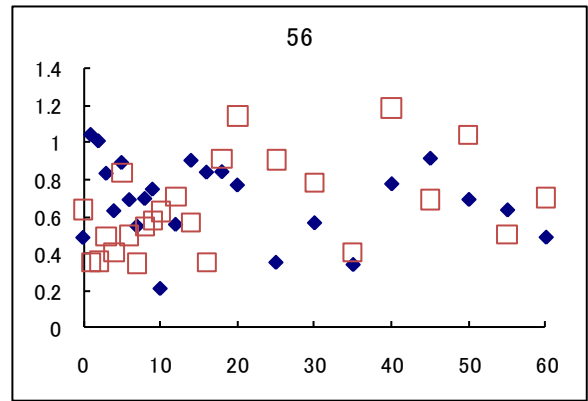
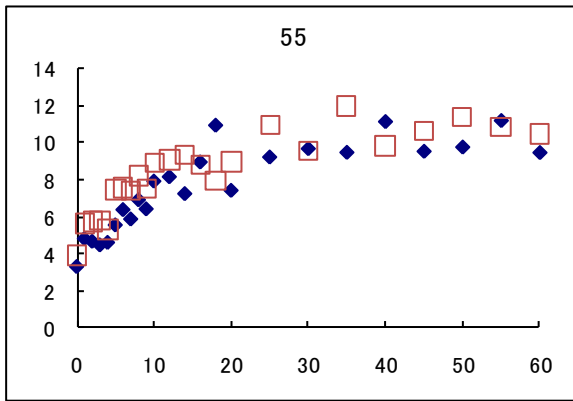
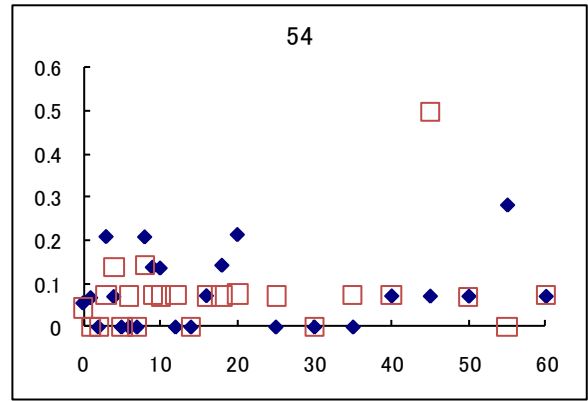
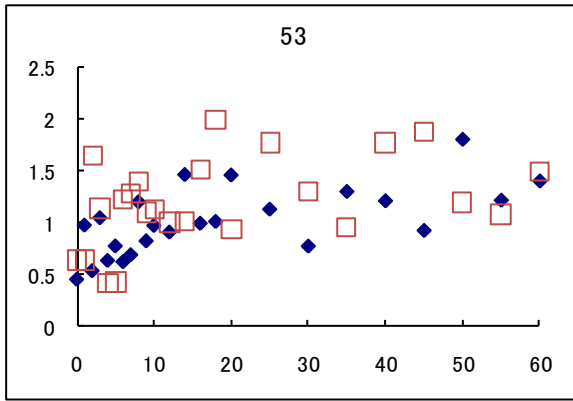
● α -ピネン

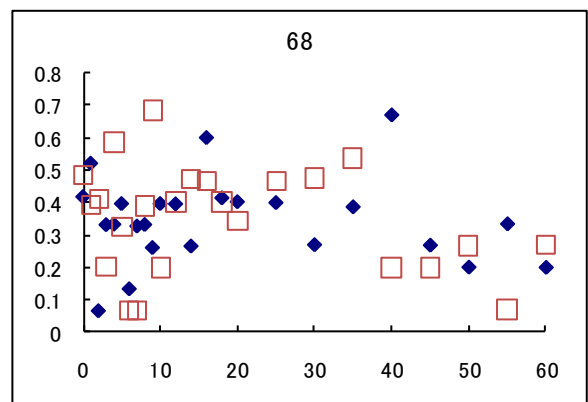
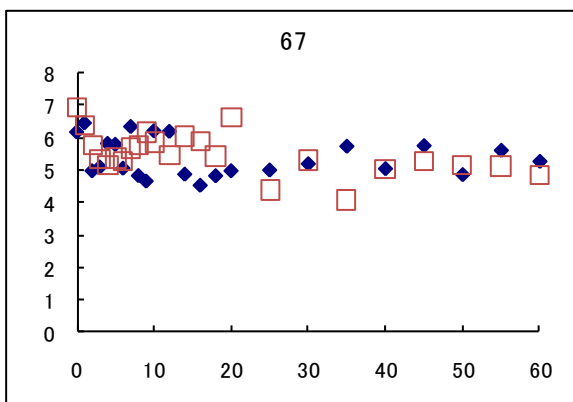
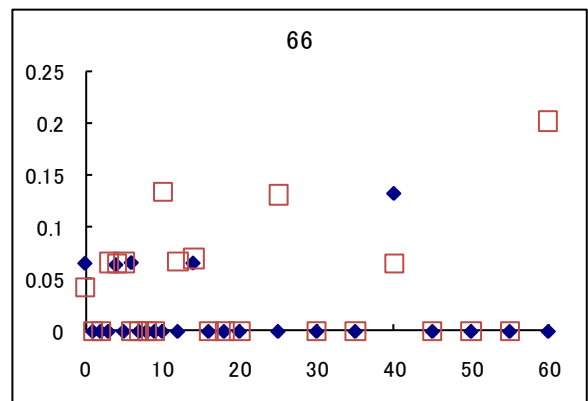
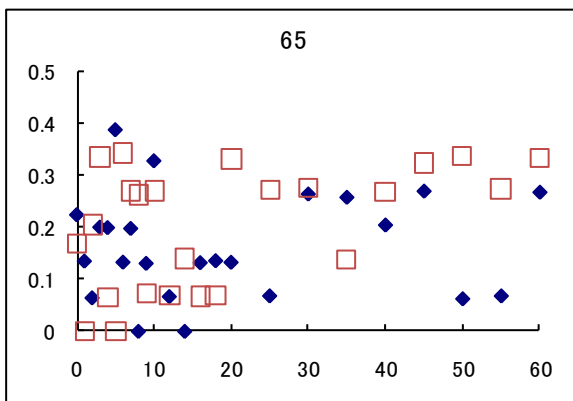
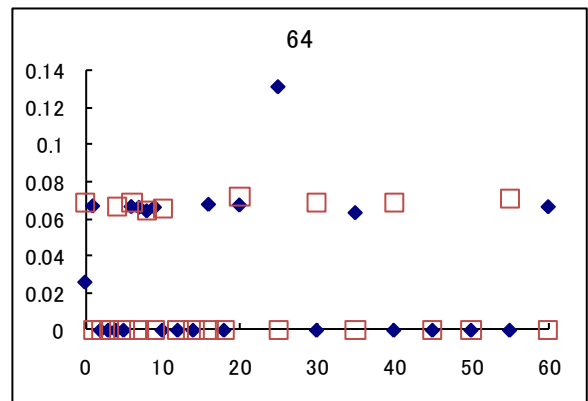
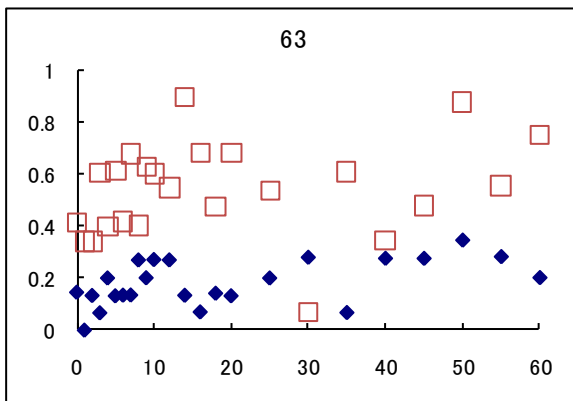
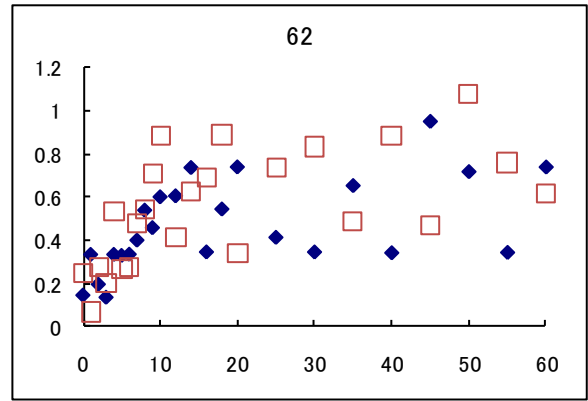
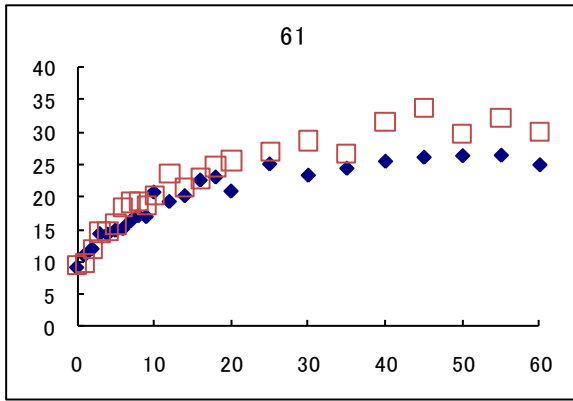


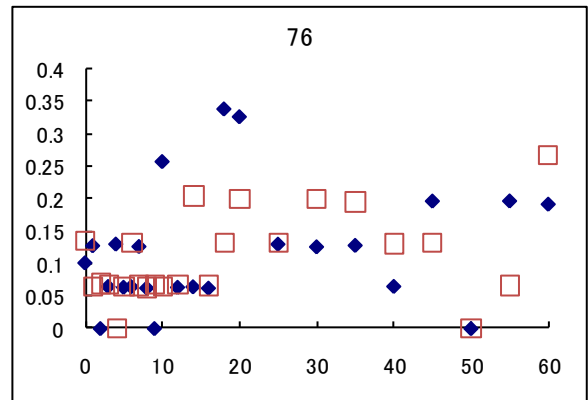
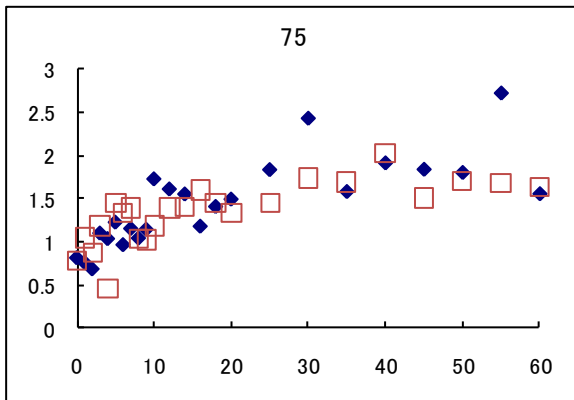
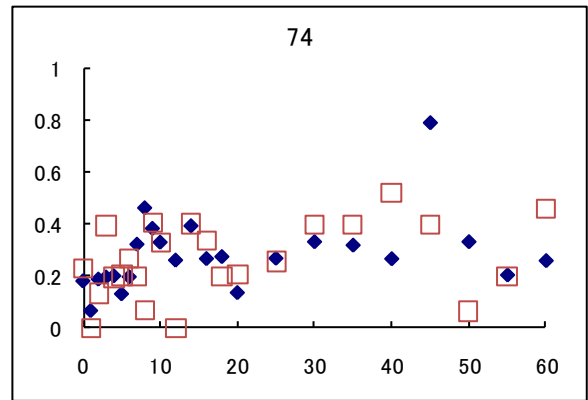
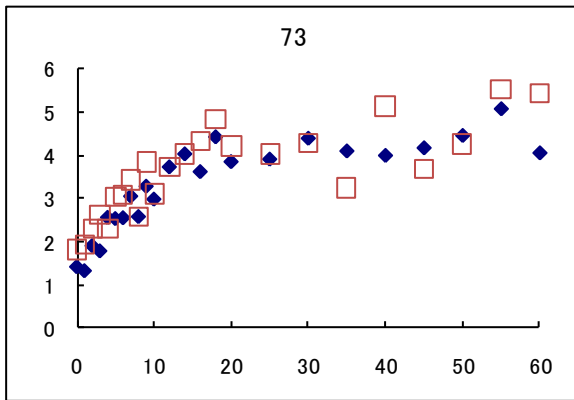
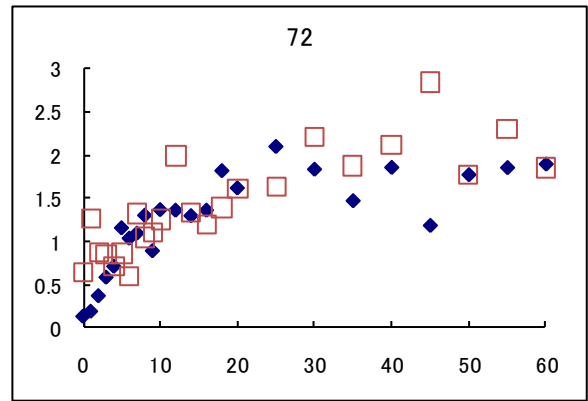
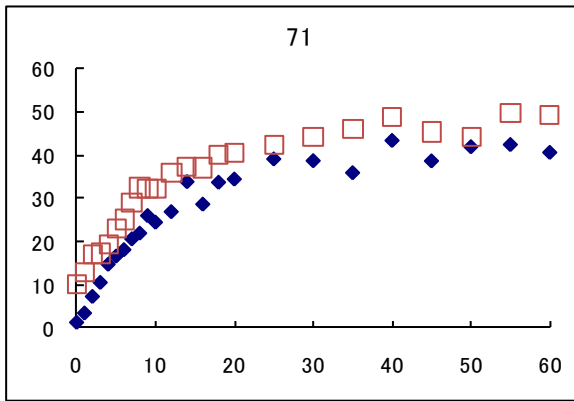
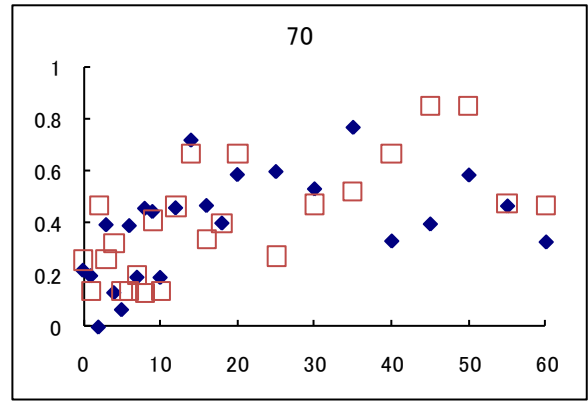
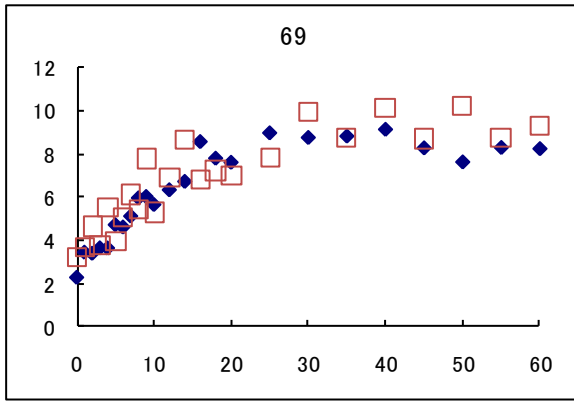


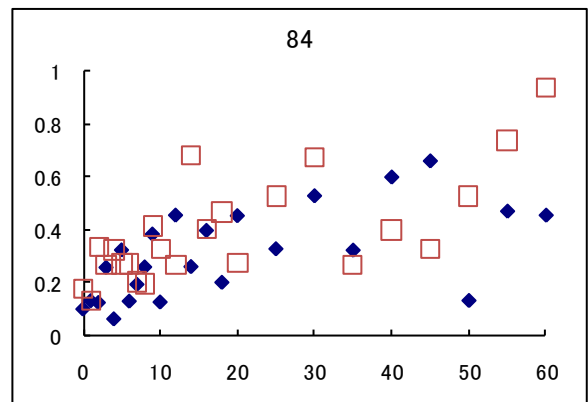
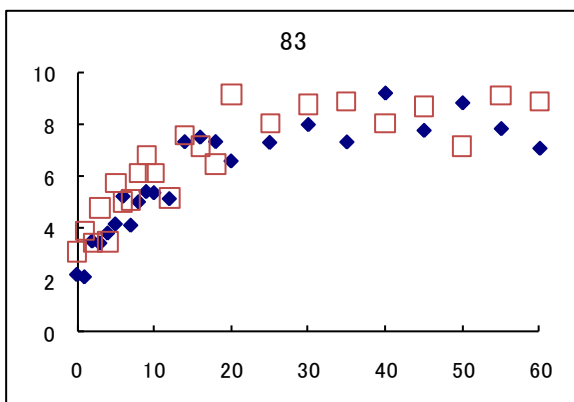
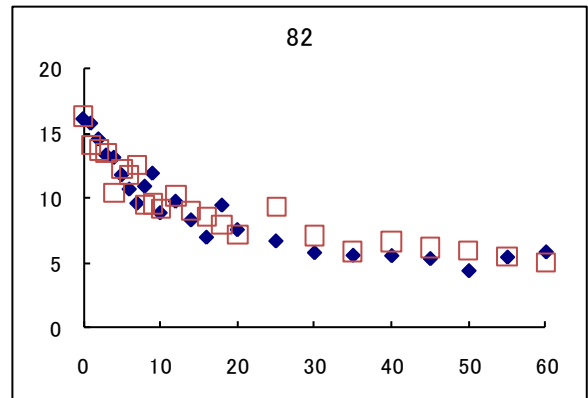
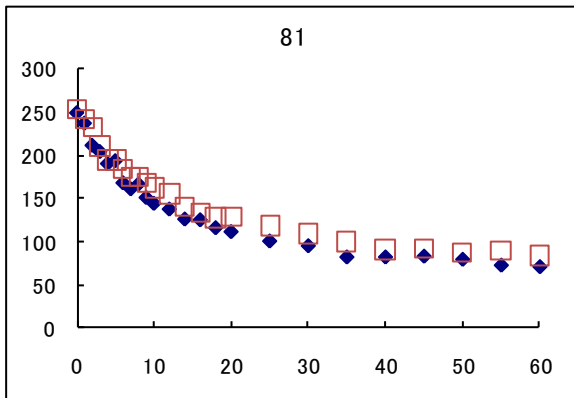
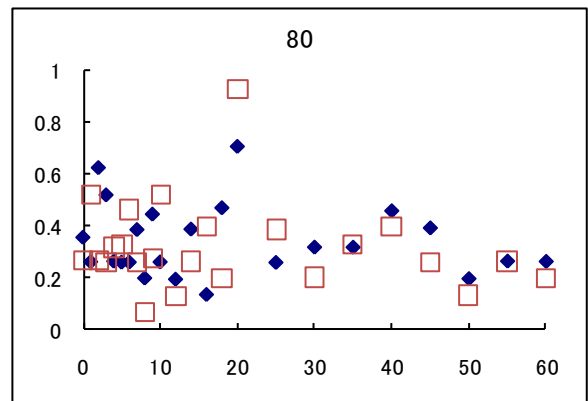
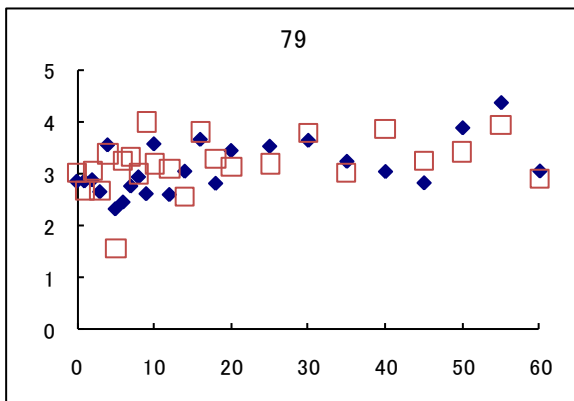
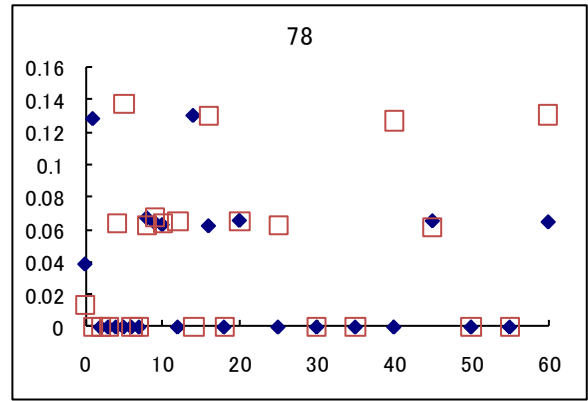
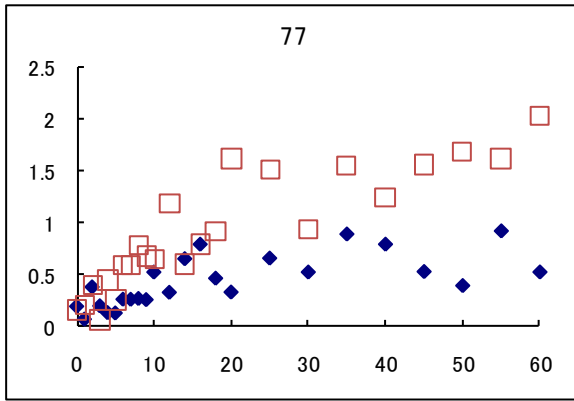


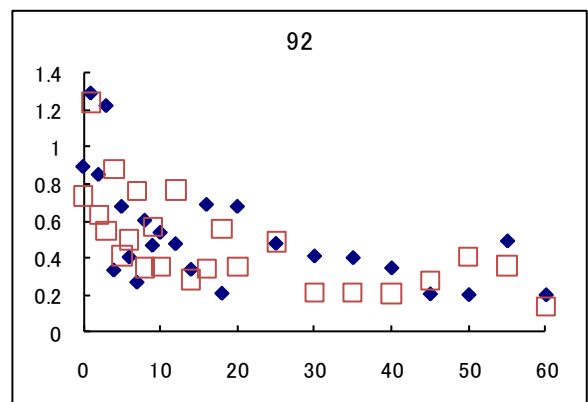
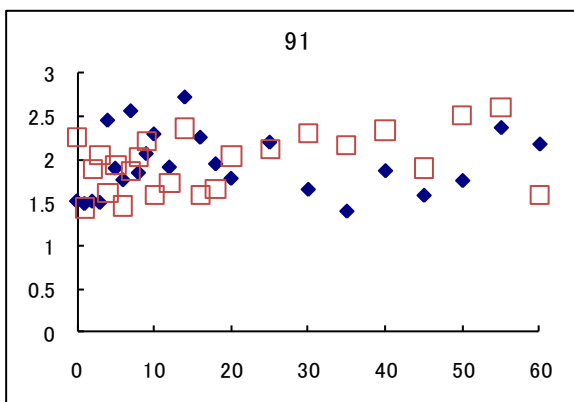
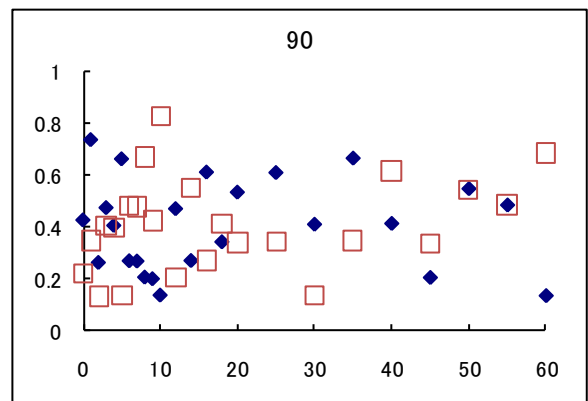
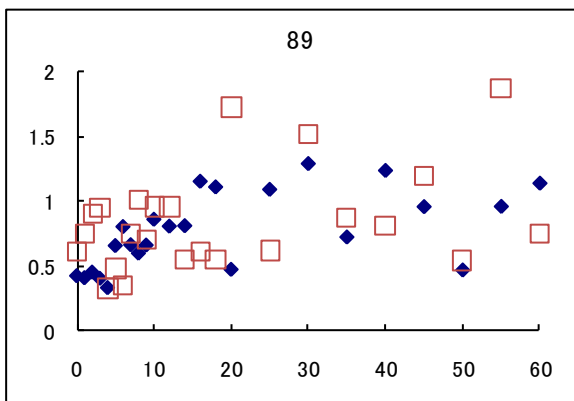
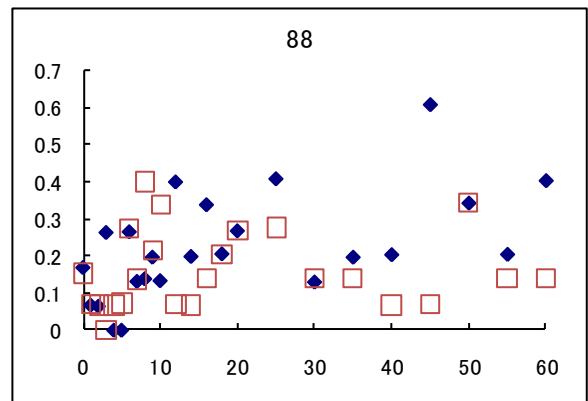
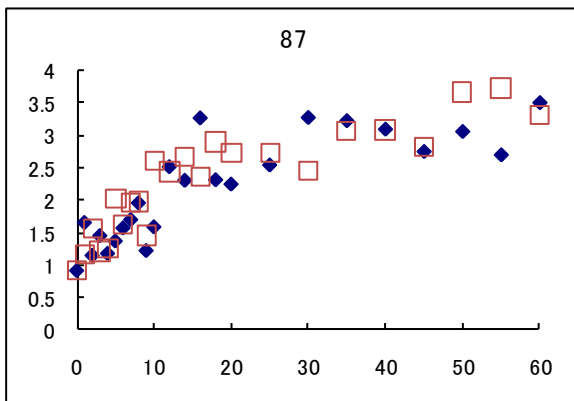
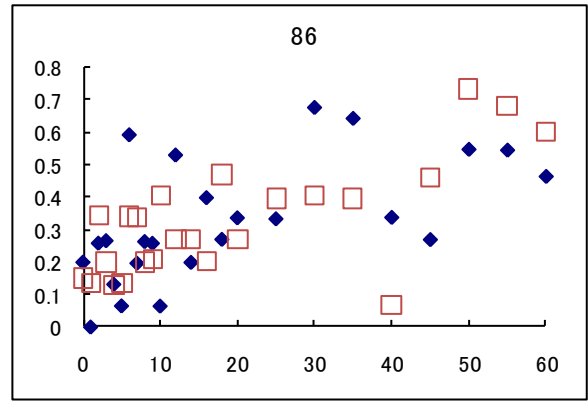
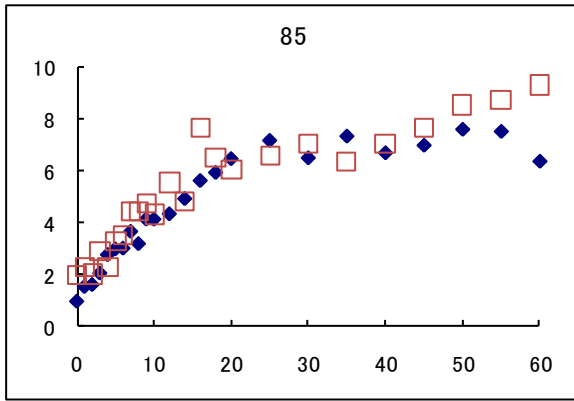


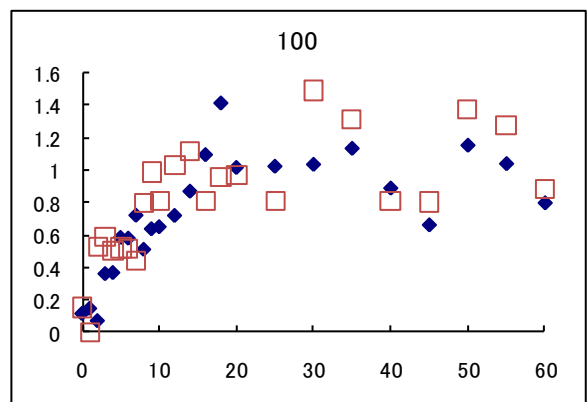
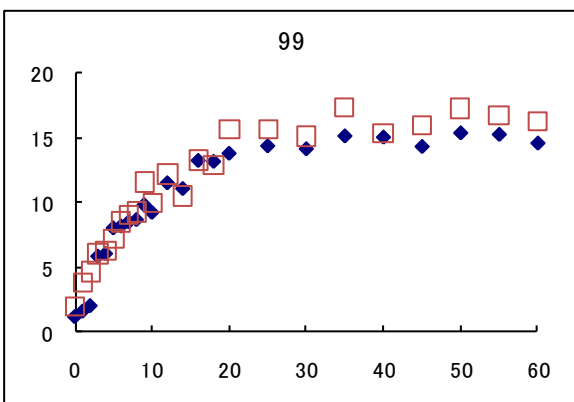
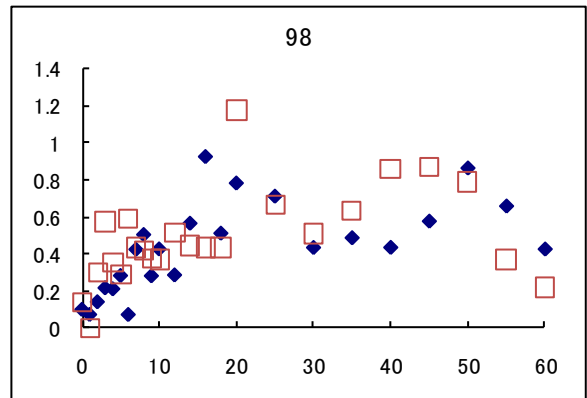
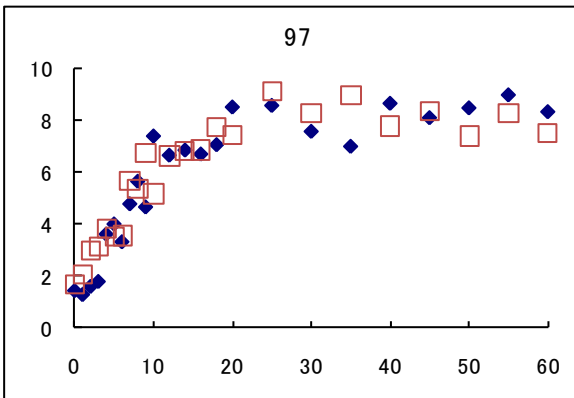
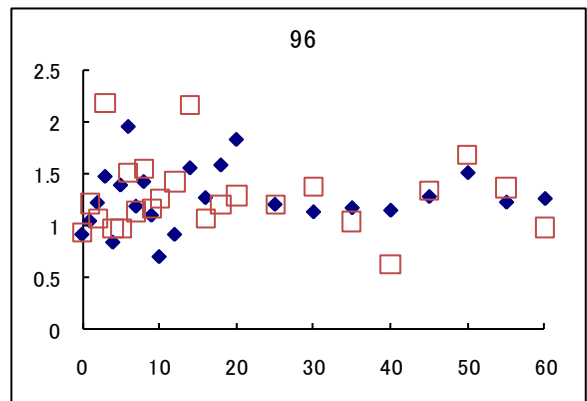
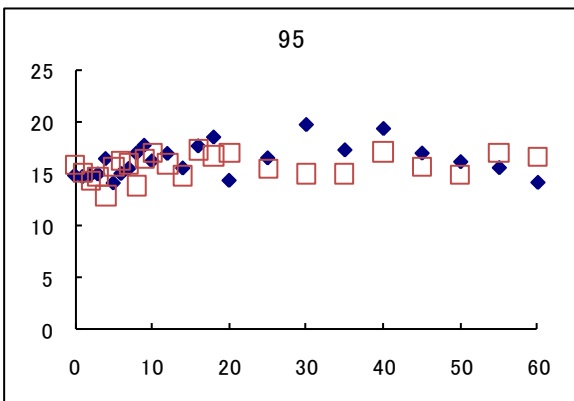
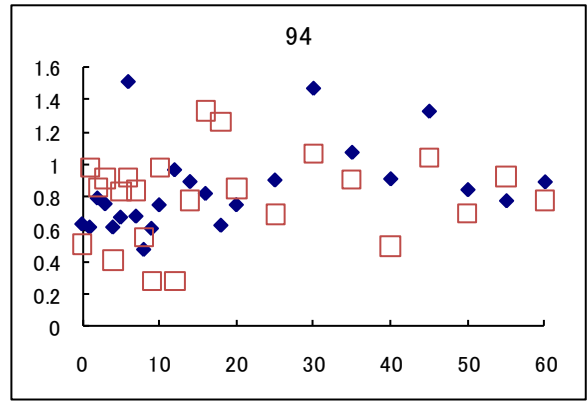
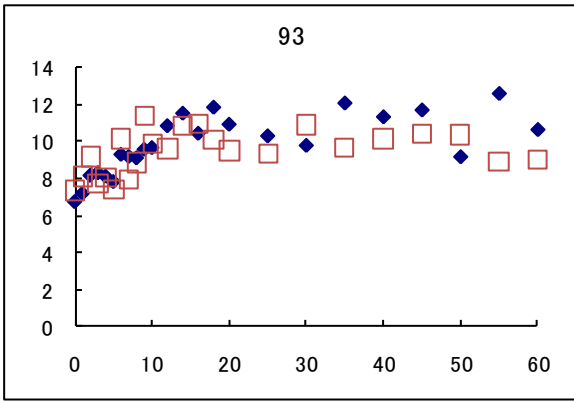


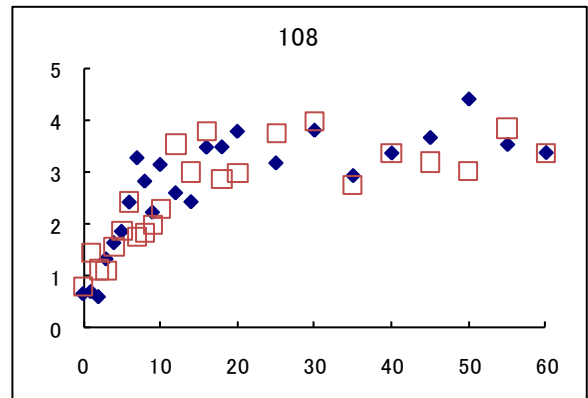
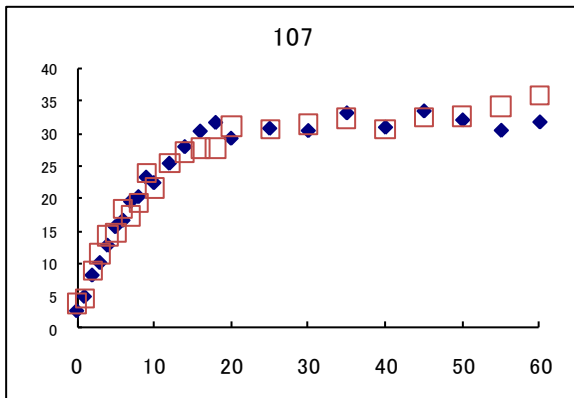
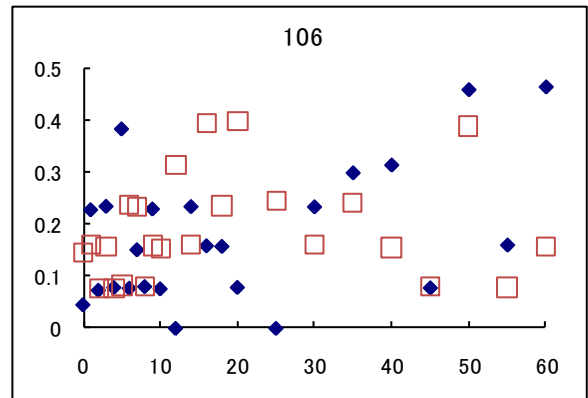
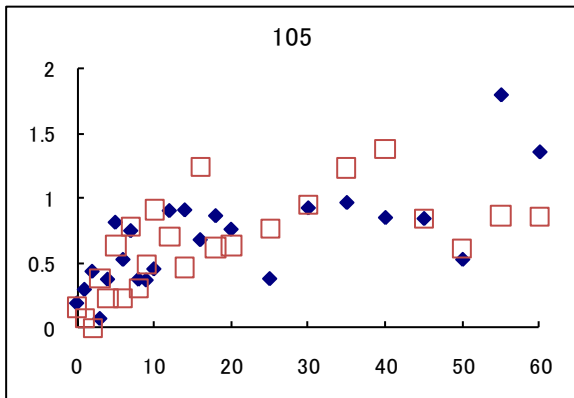
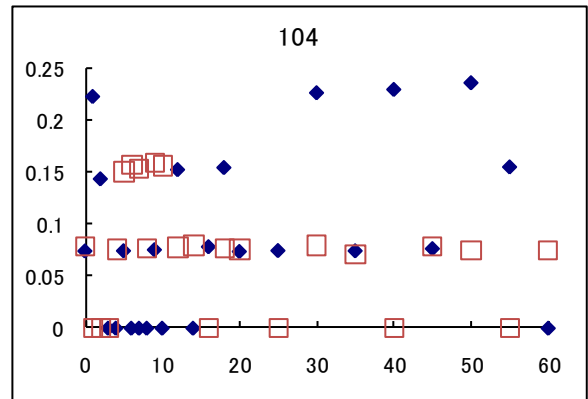
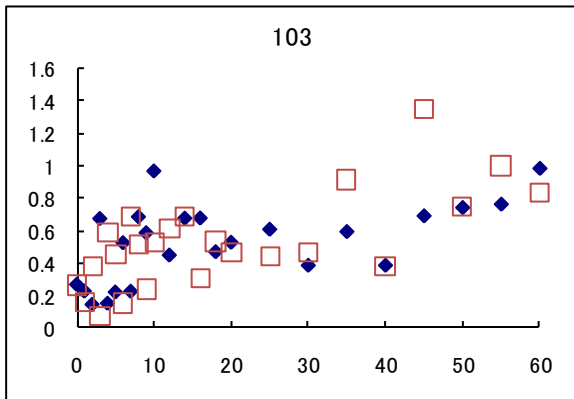
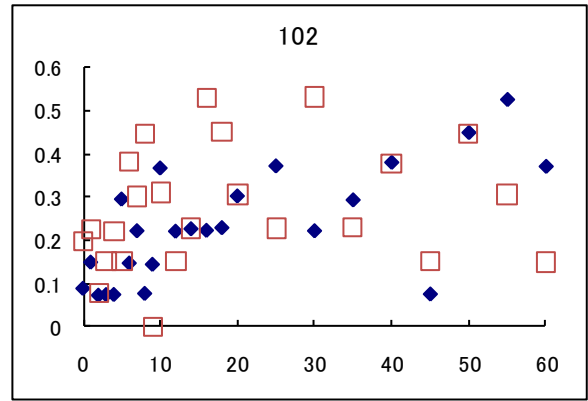
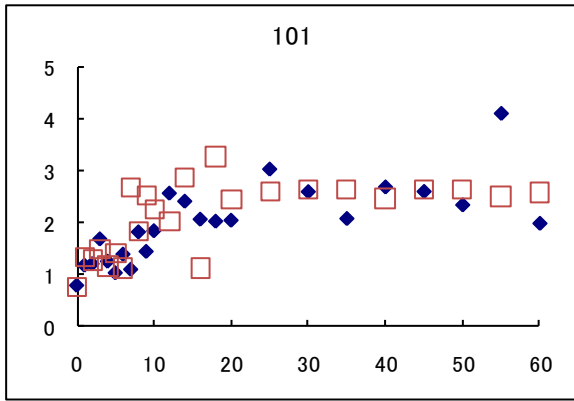


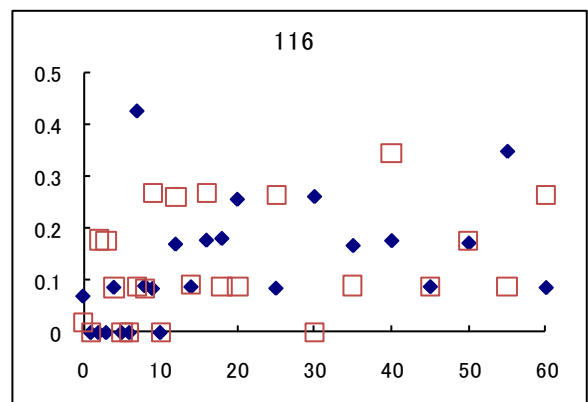
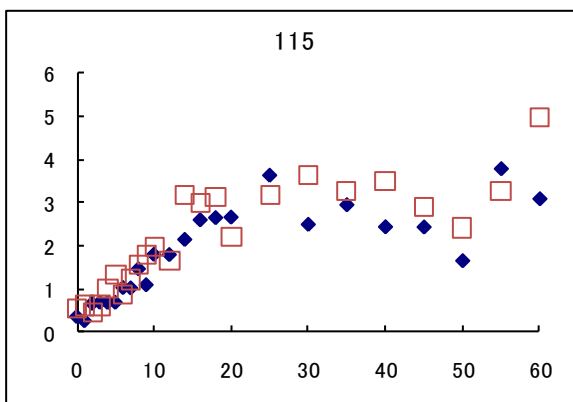
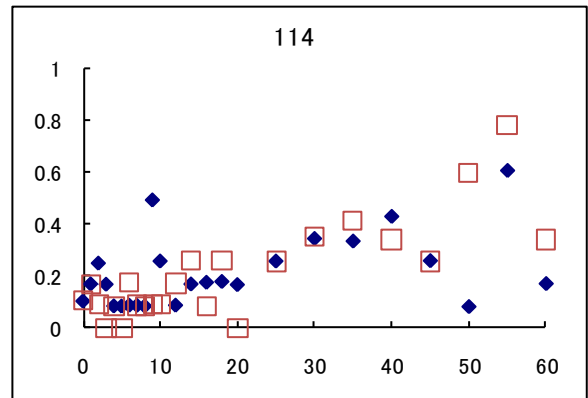
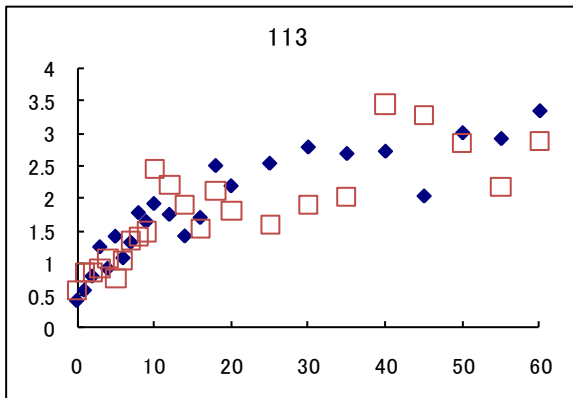
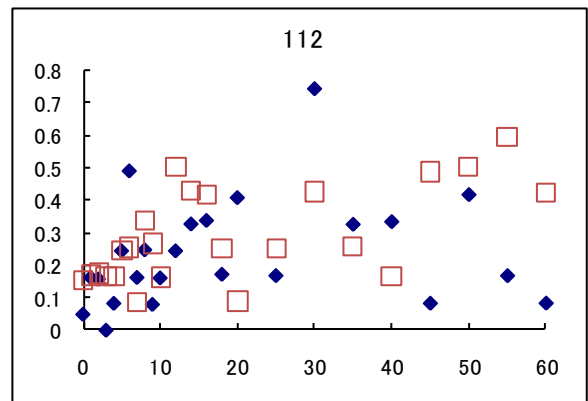
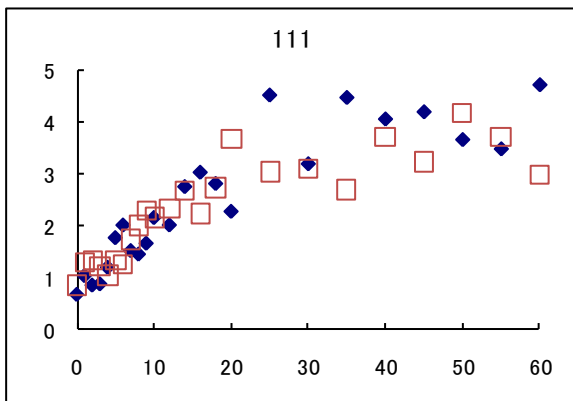
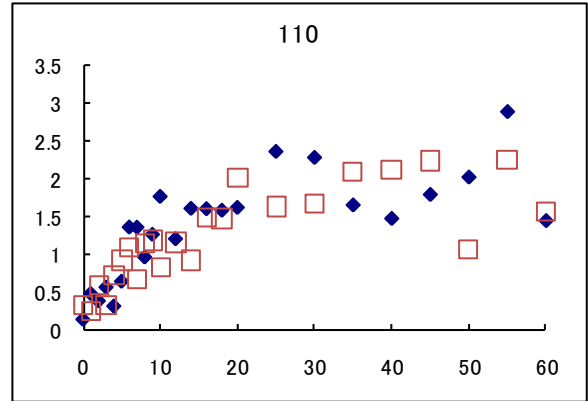
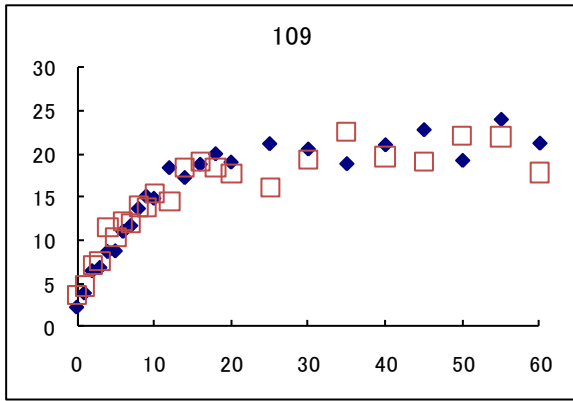


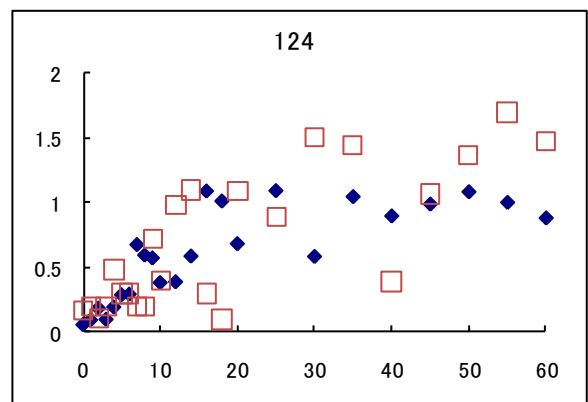
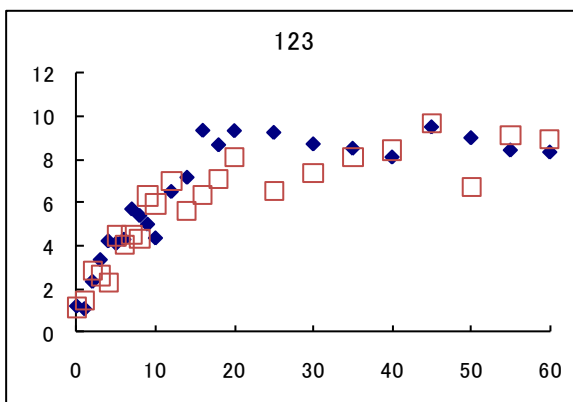
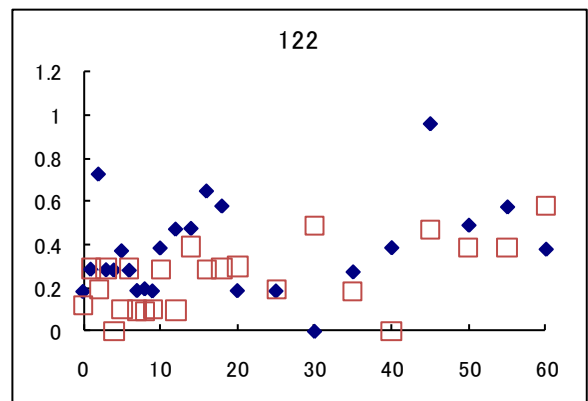
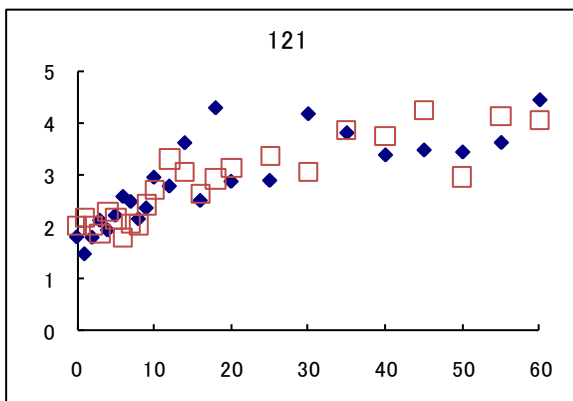
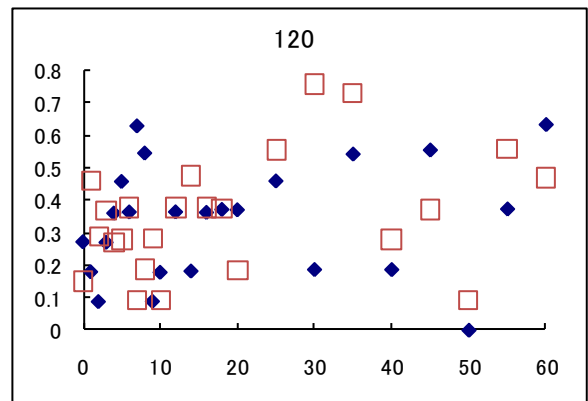
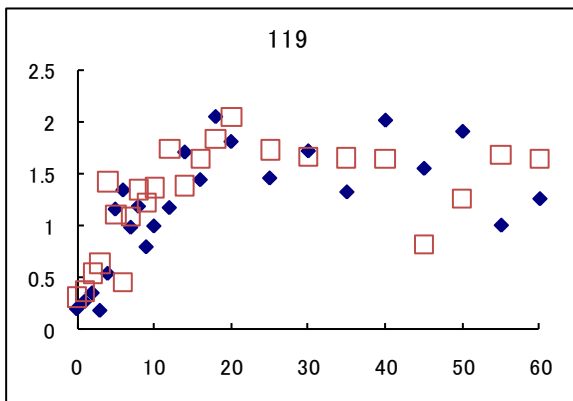
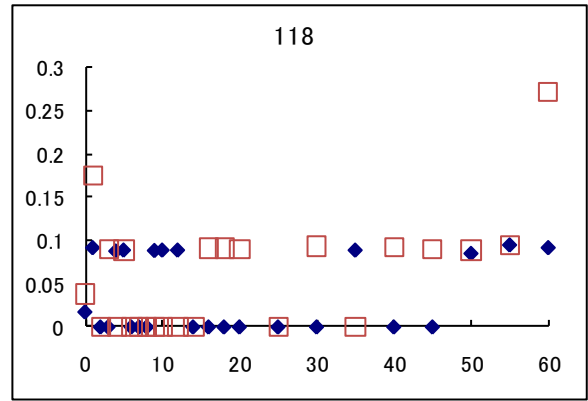
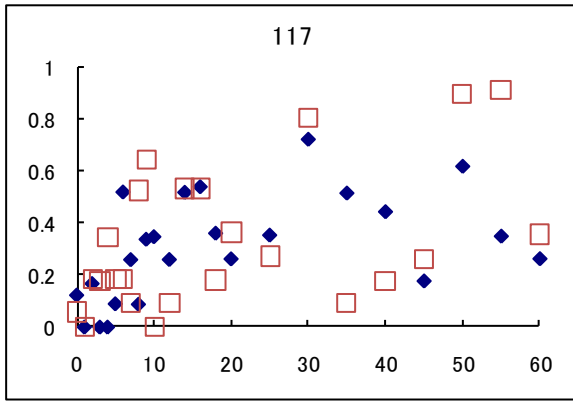


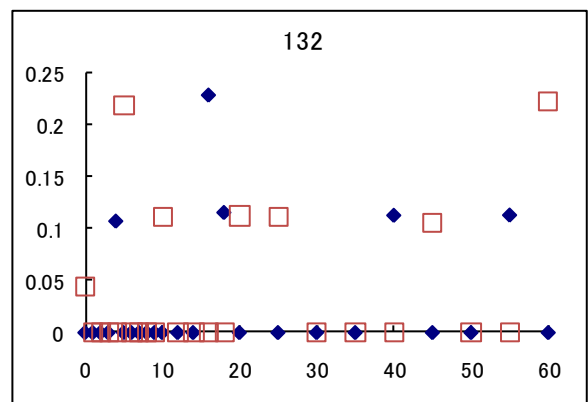
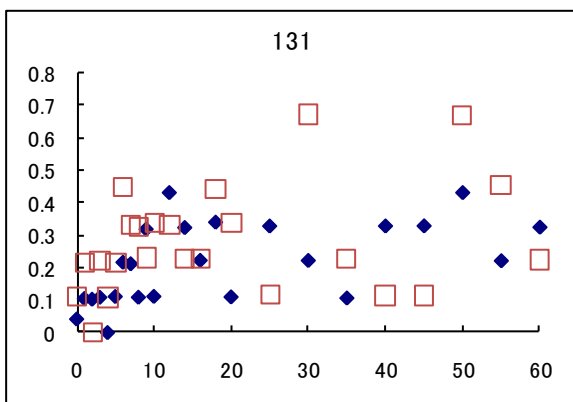
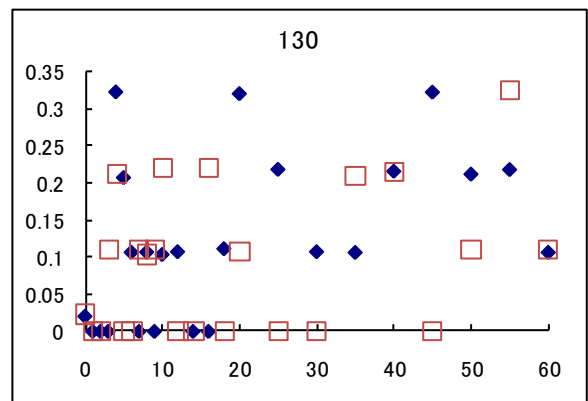
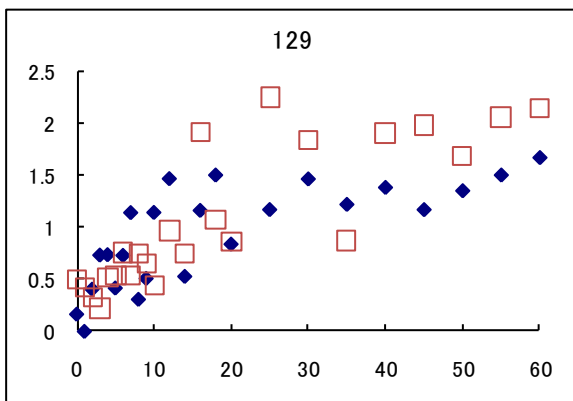
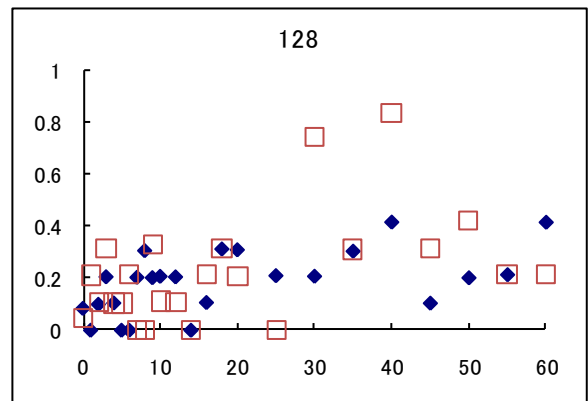
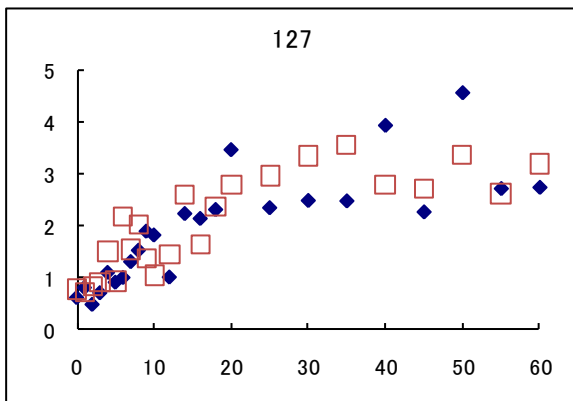
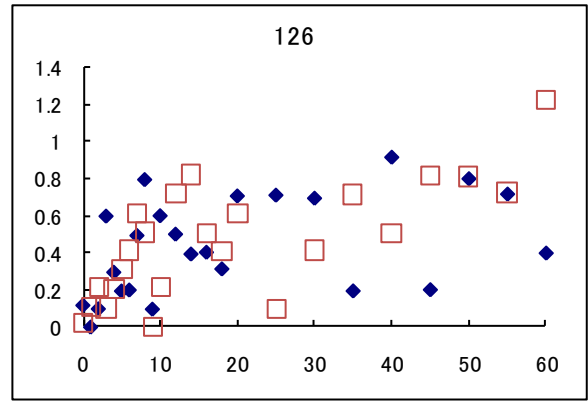
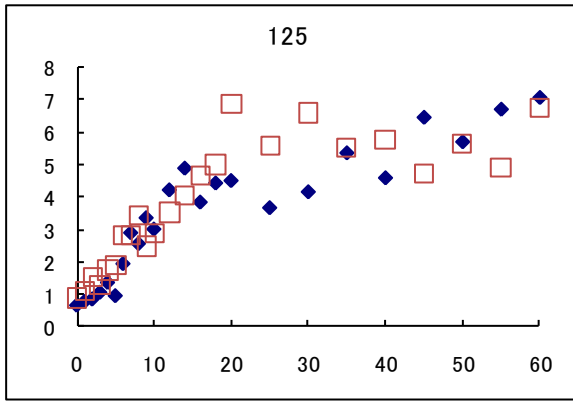


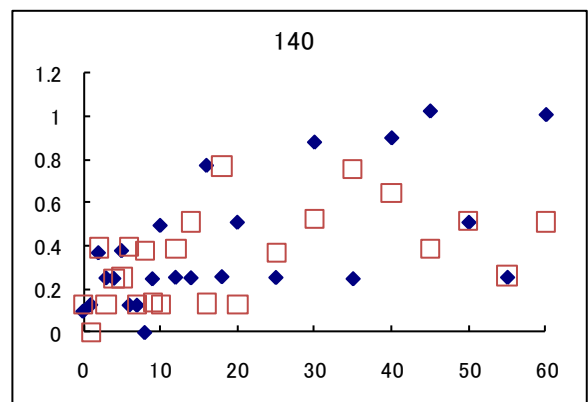
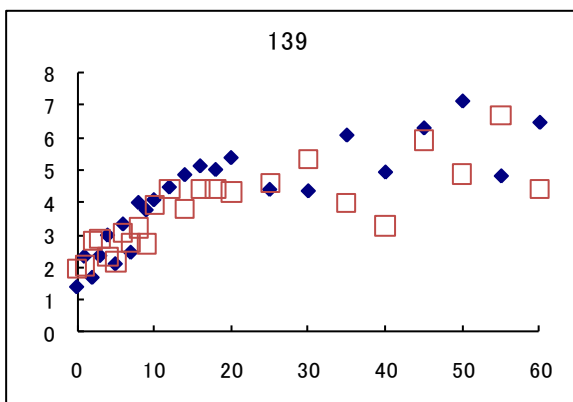
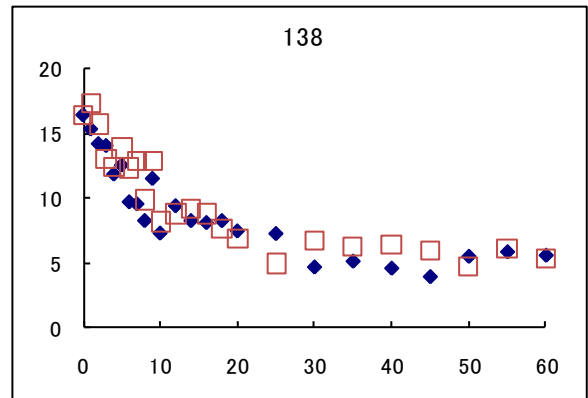
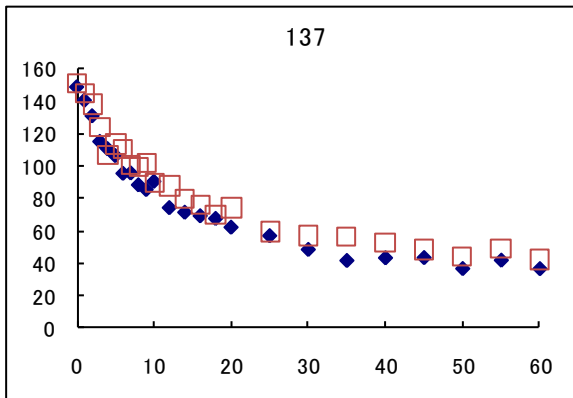
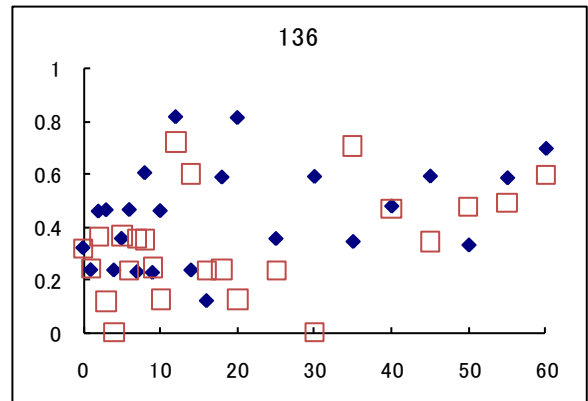
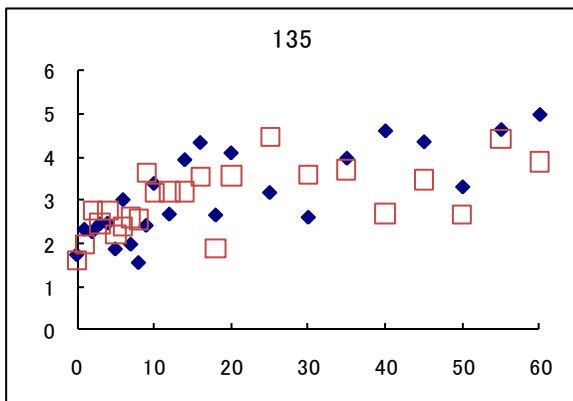
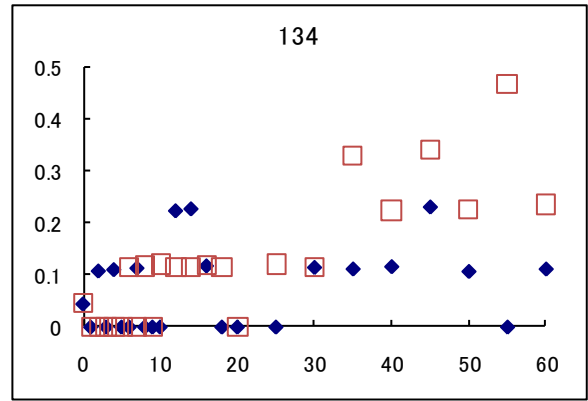
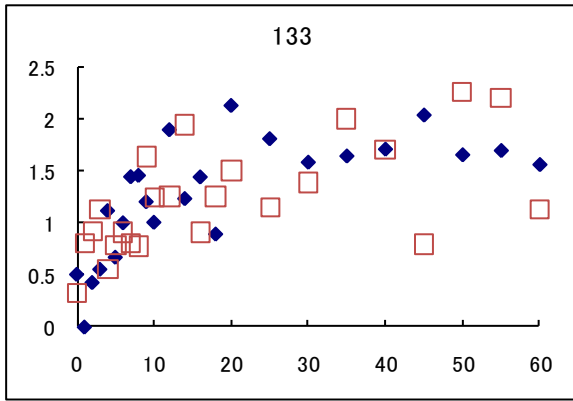


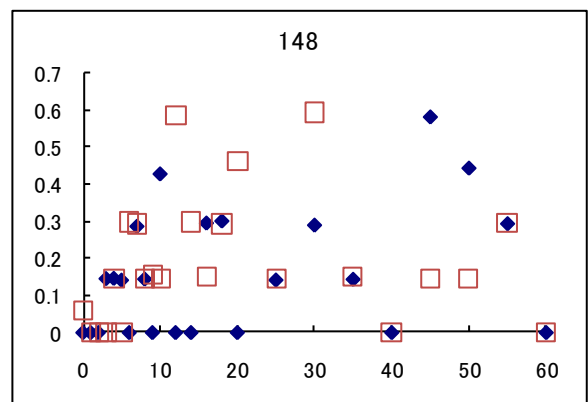
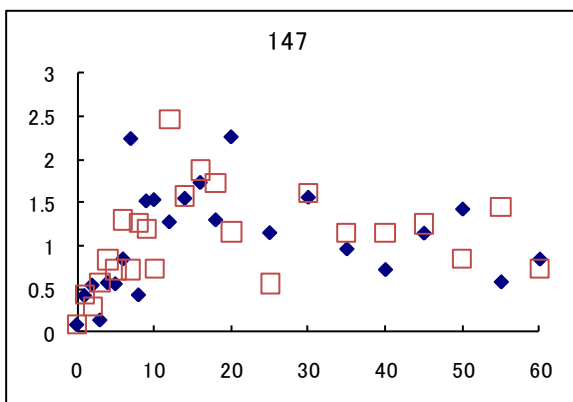
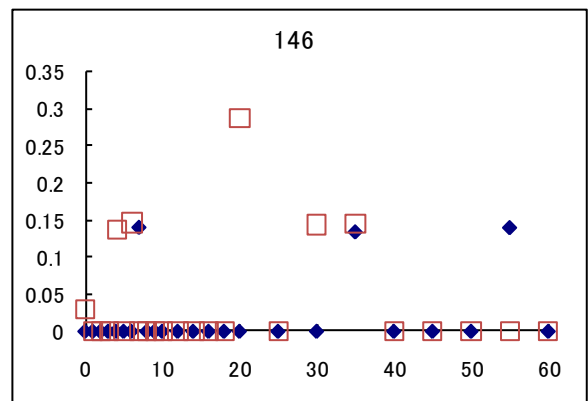
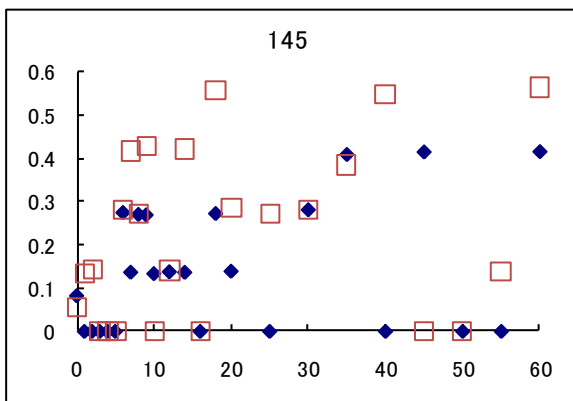
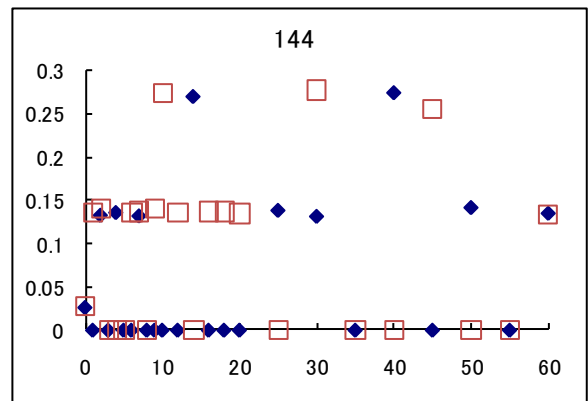
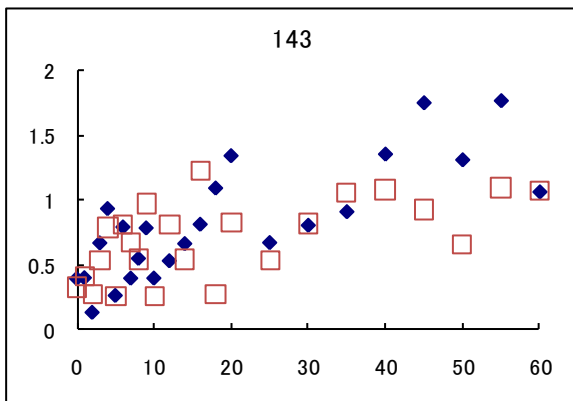
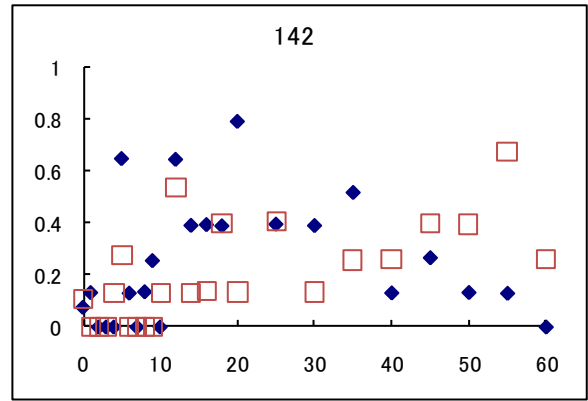
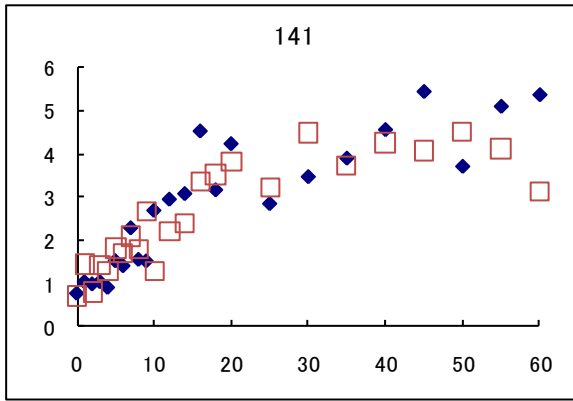


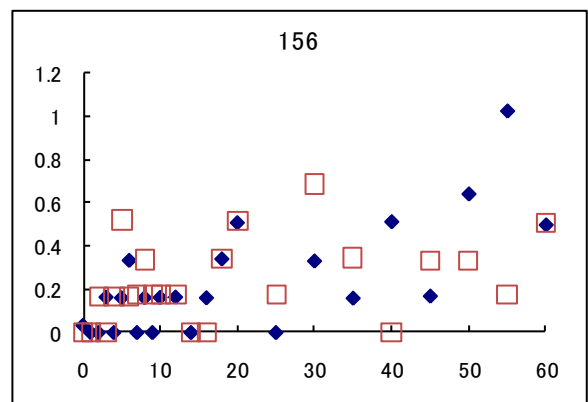
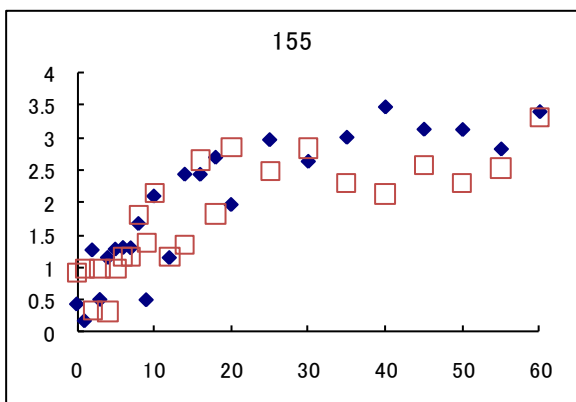
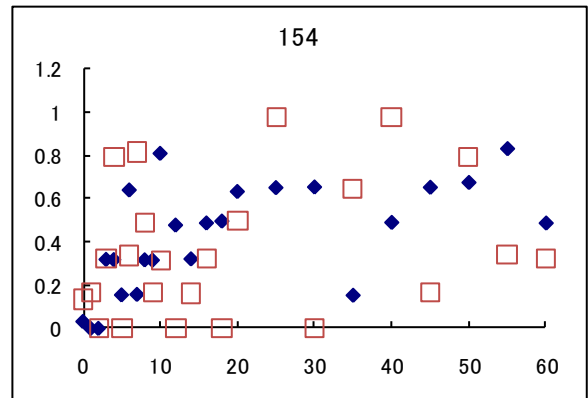
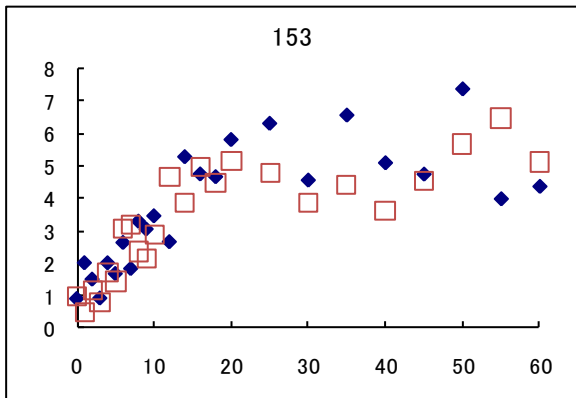
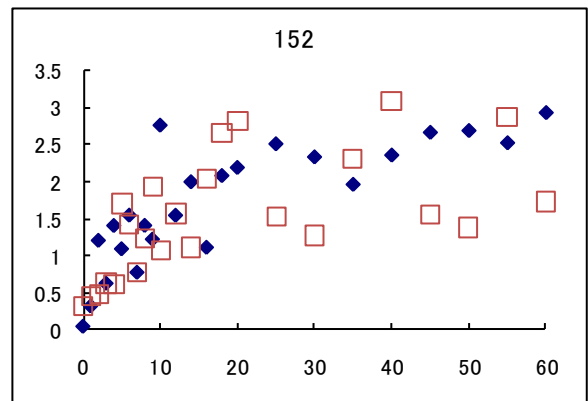
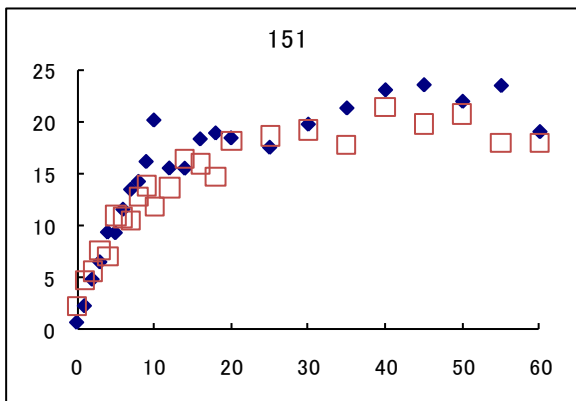
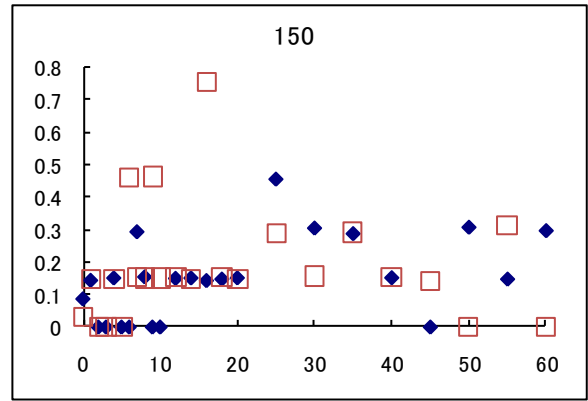
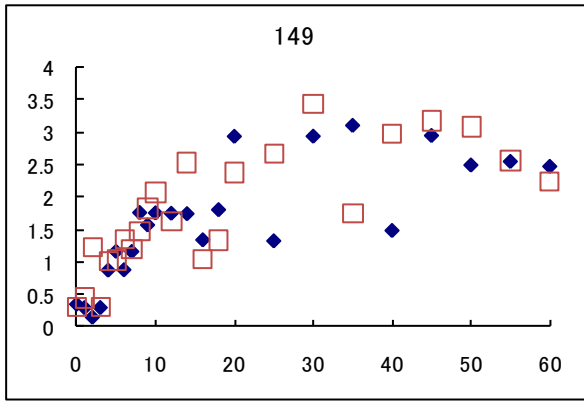


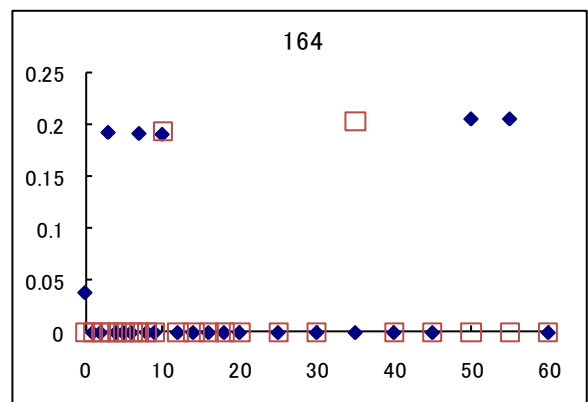
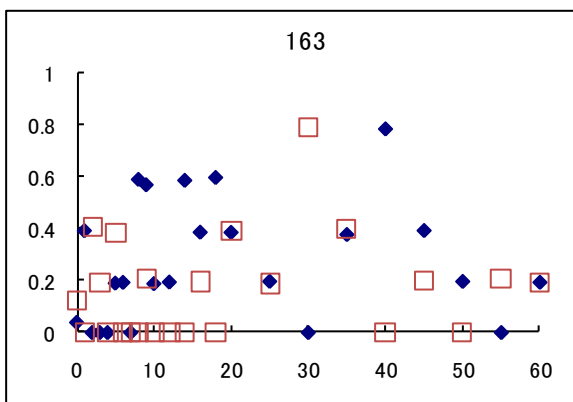
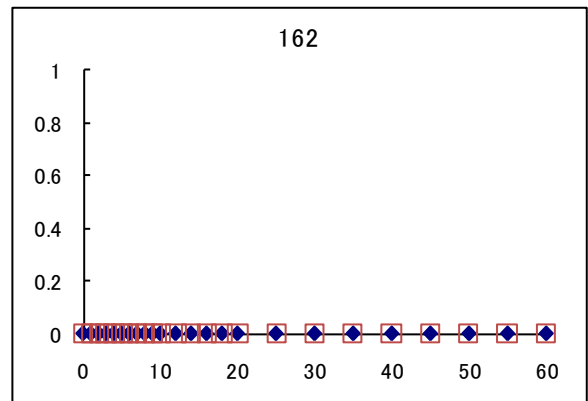
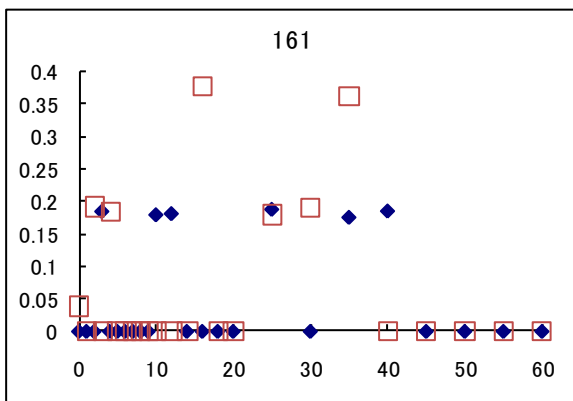
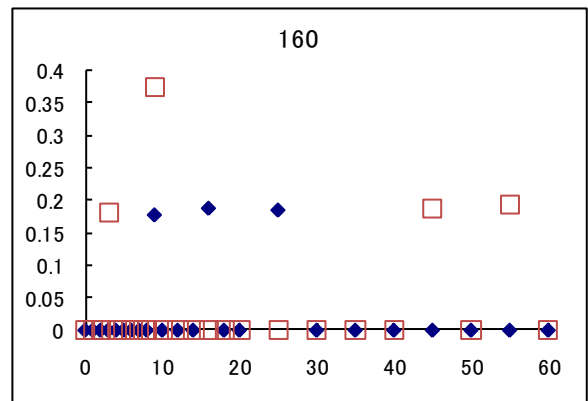
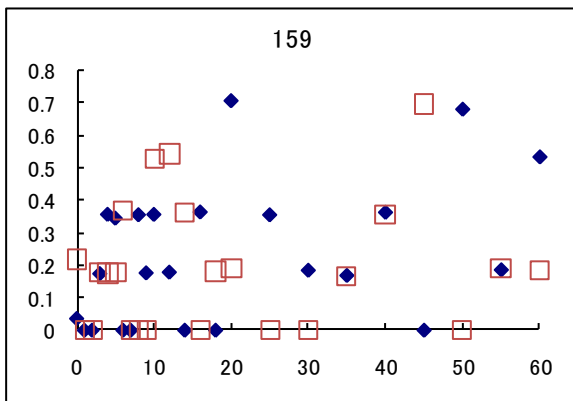
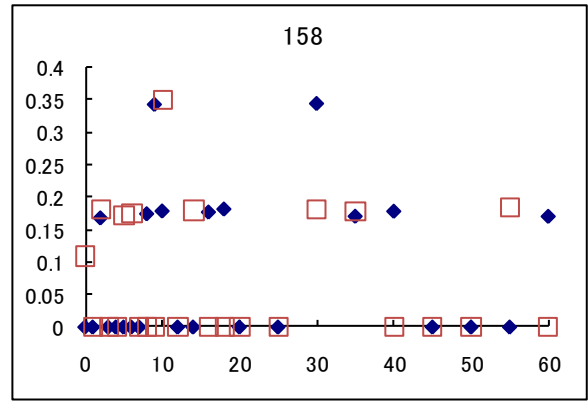
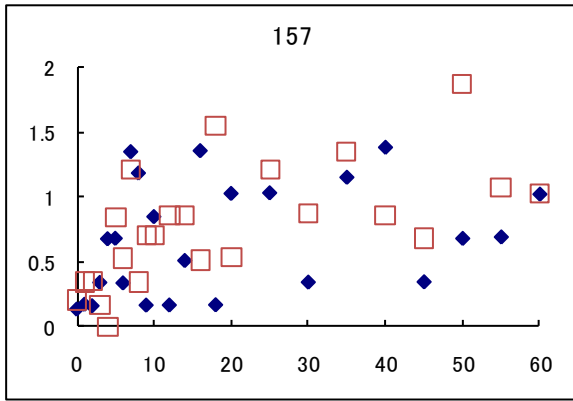


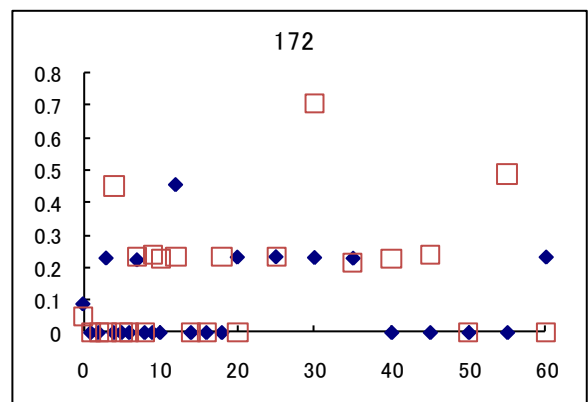
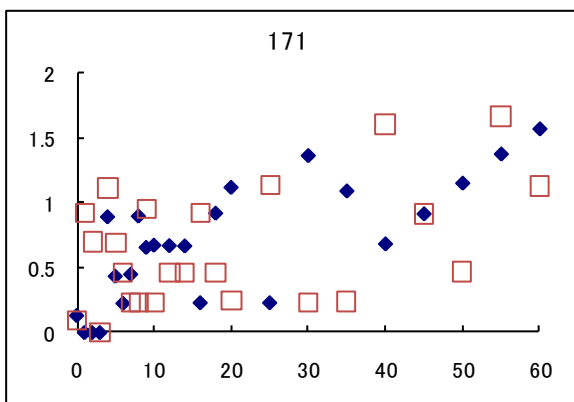
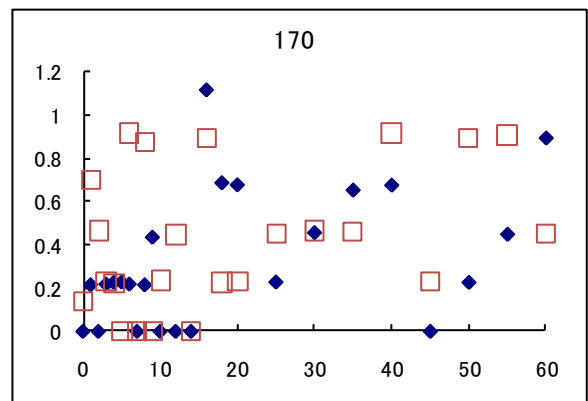
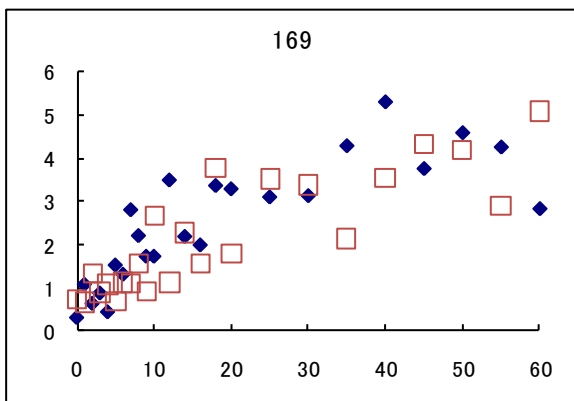
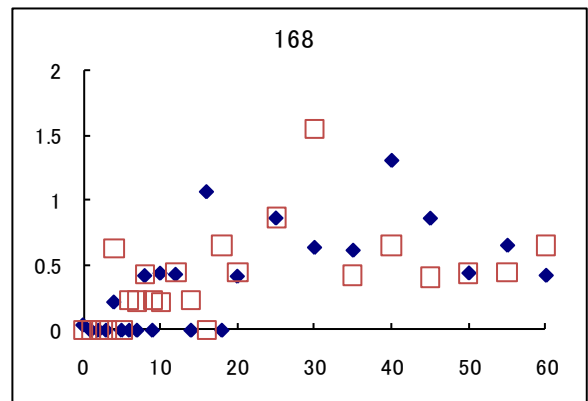
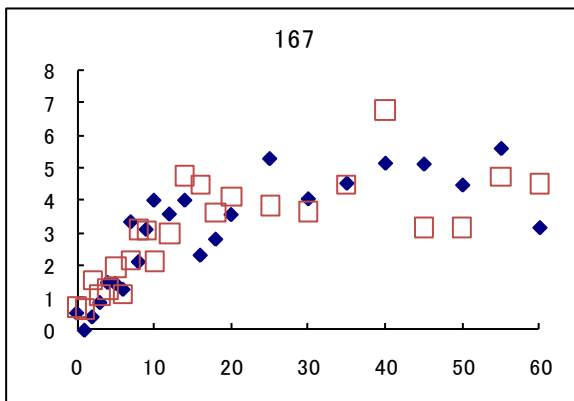
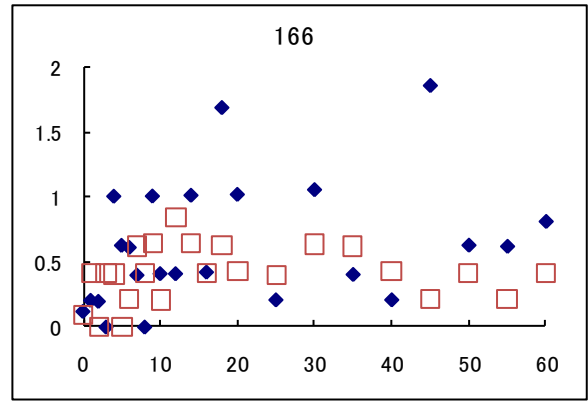
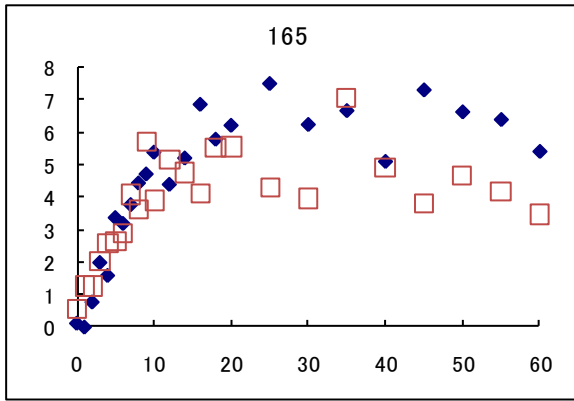


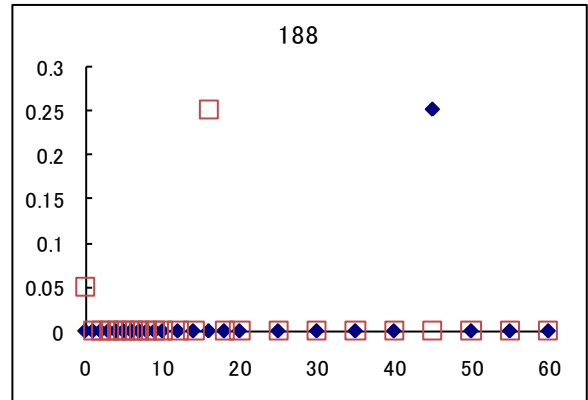
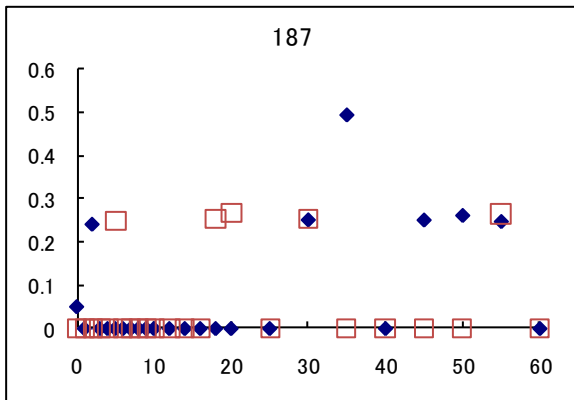
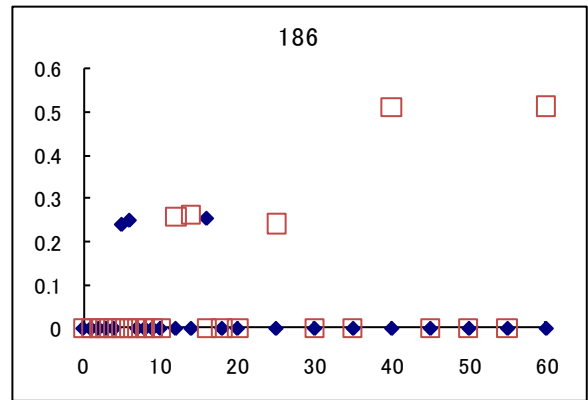
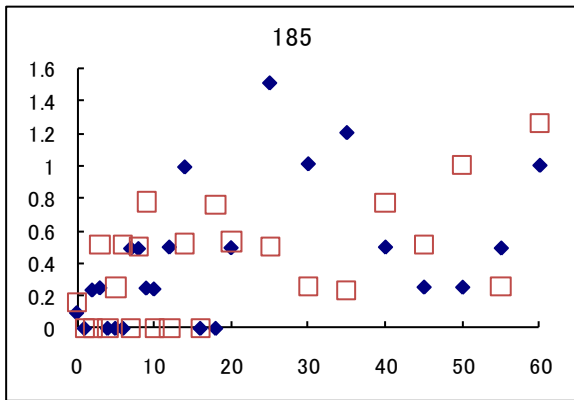
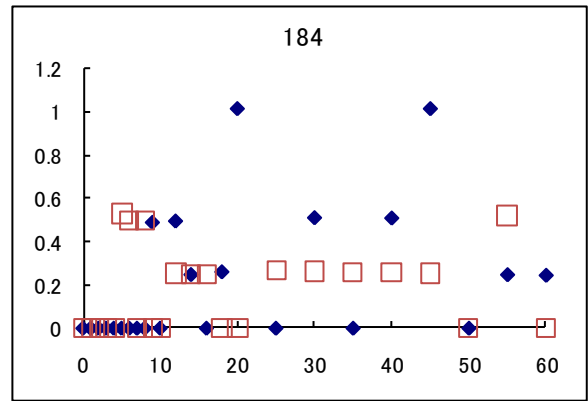
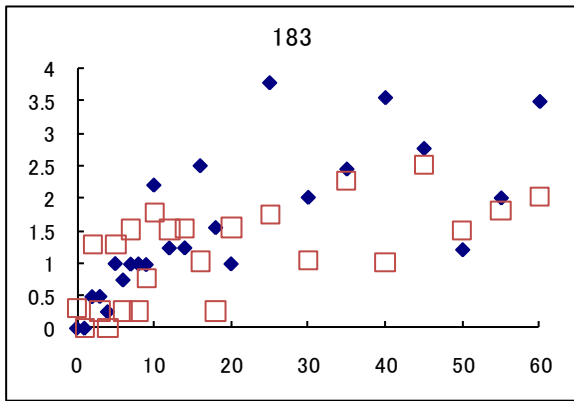
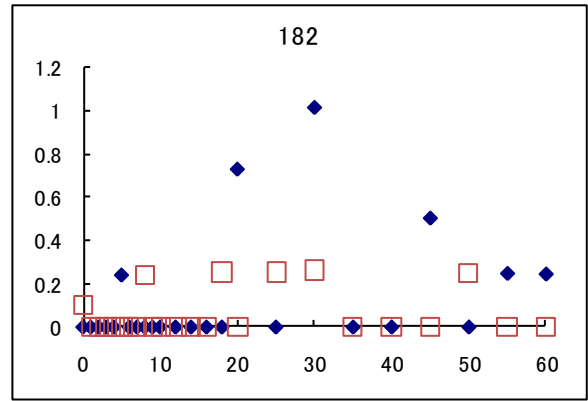
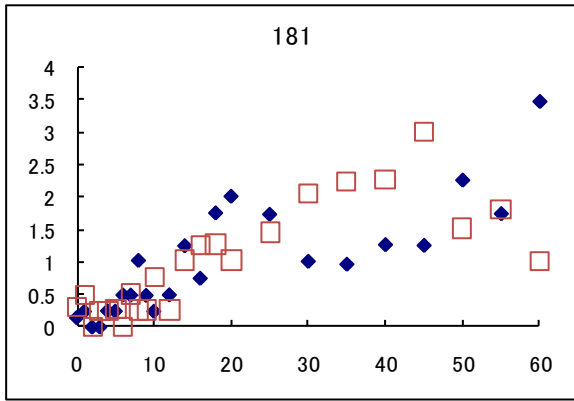


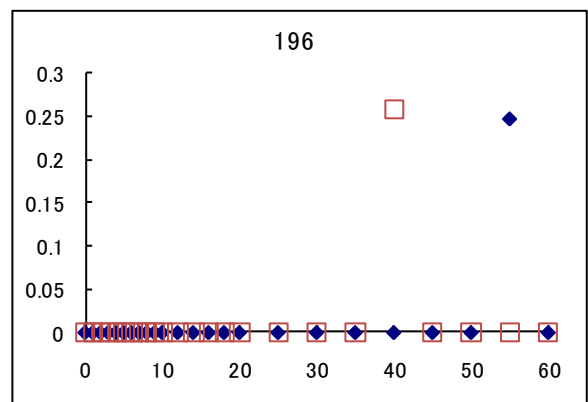
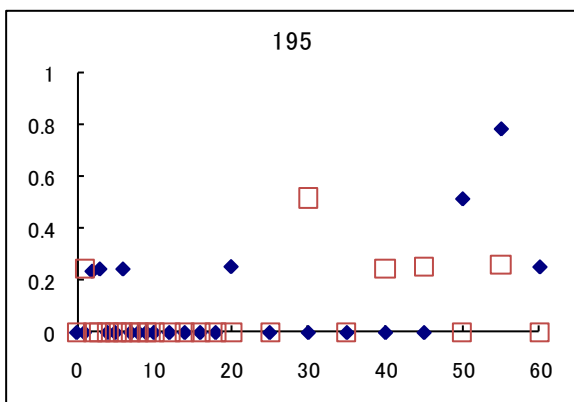
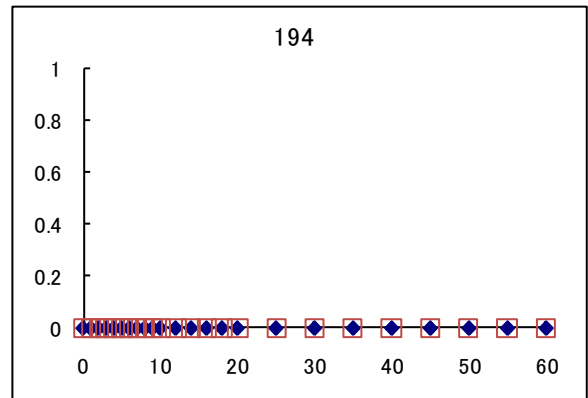
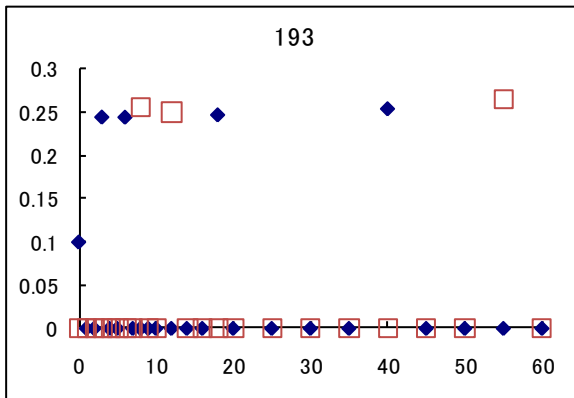
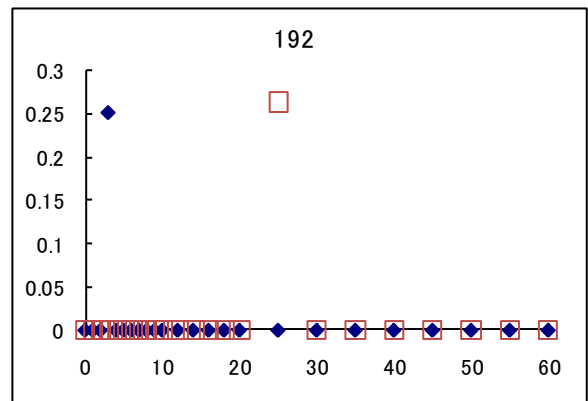
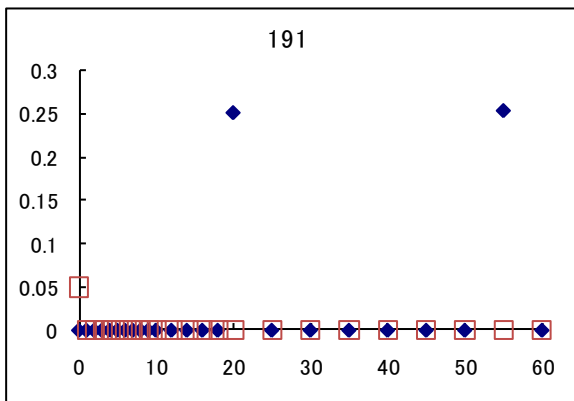
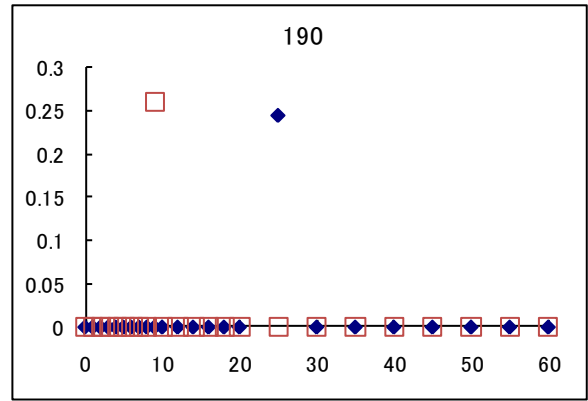
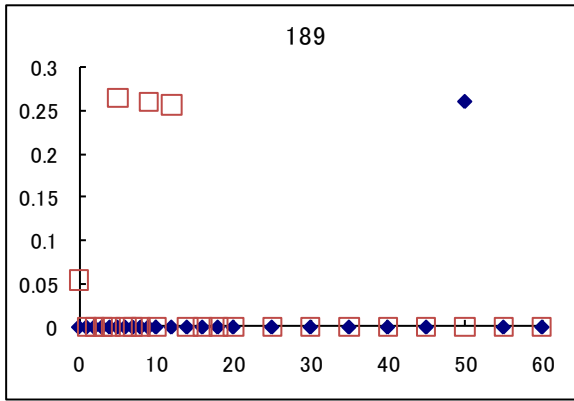


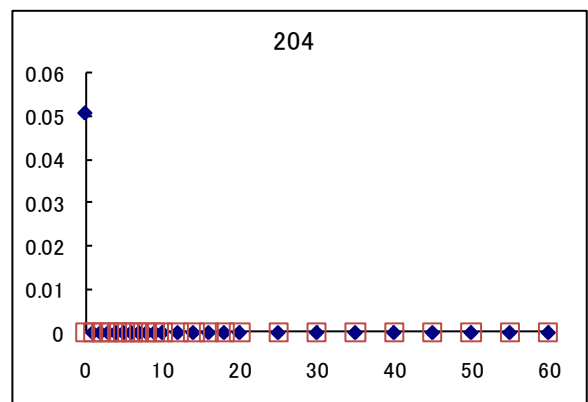
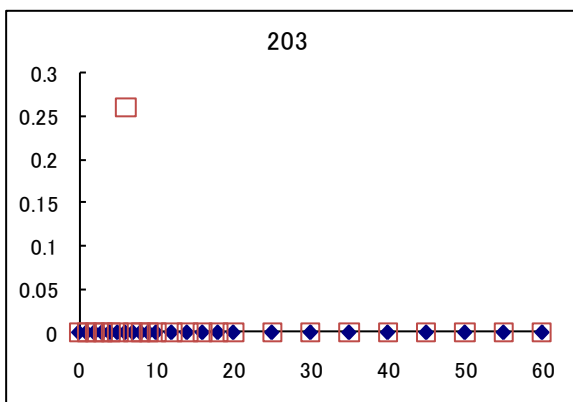
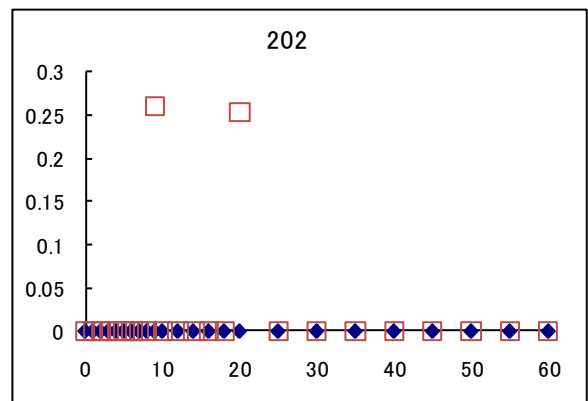
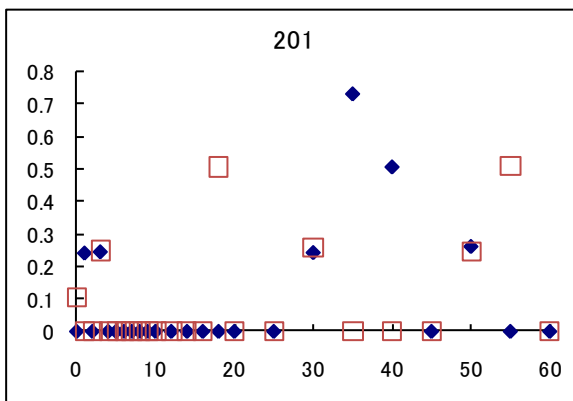
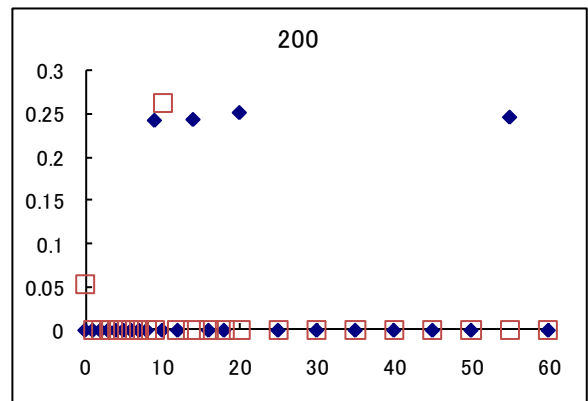
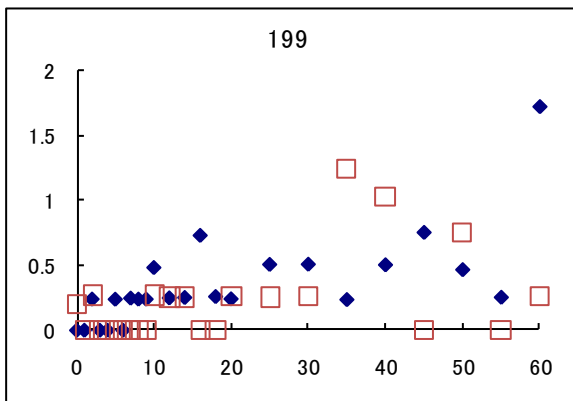
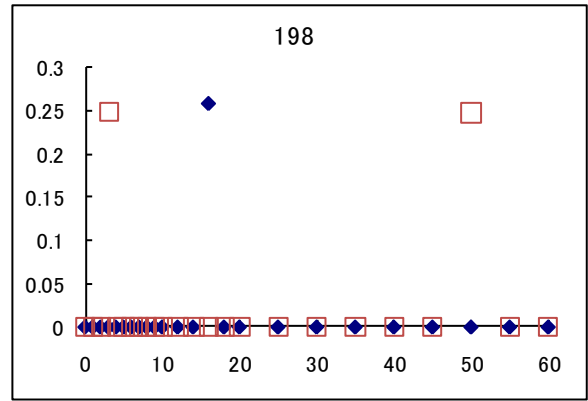
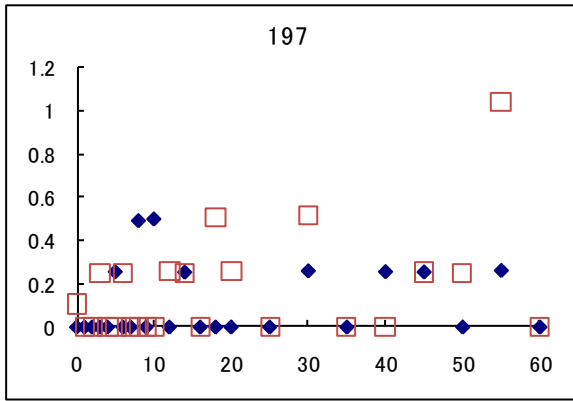


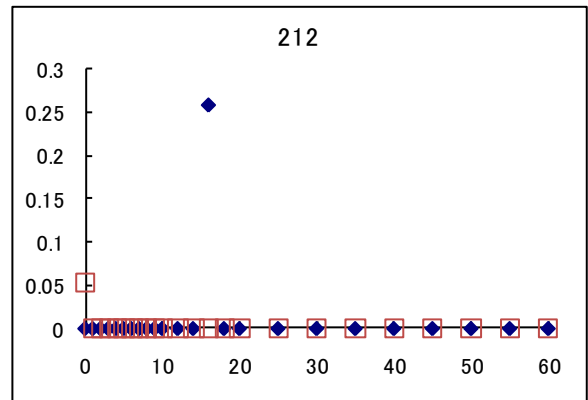
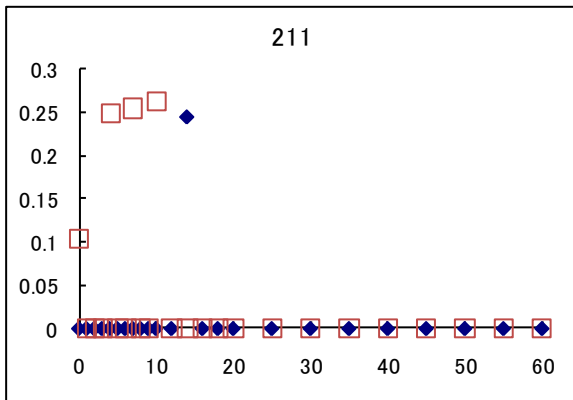
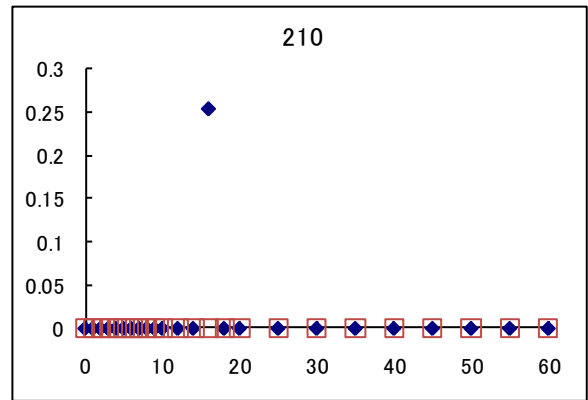
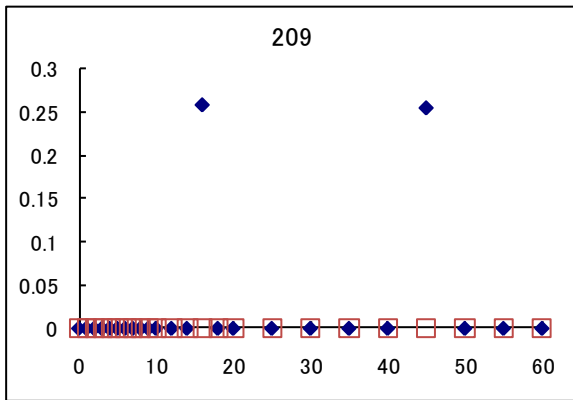
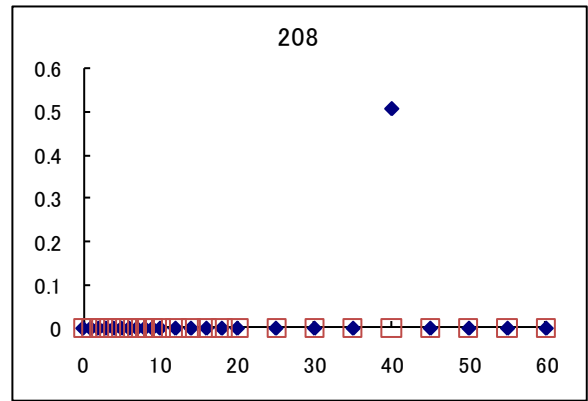
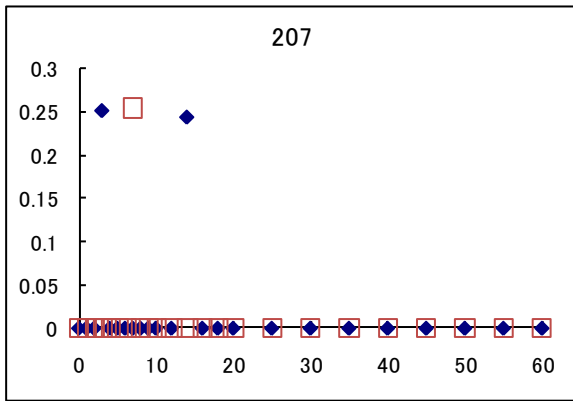
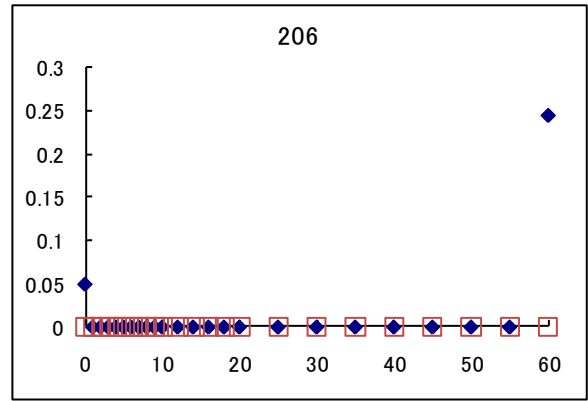
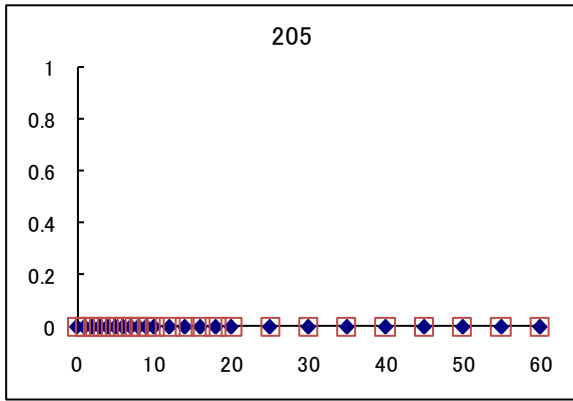


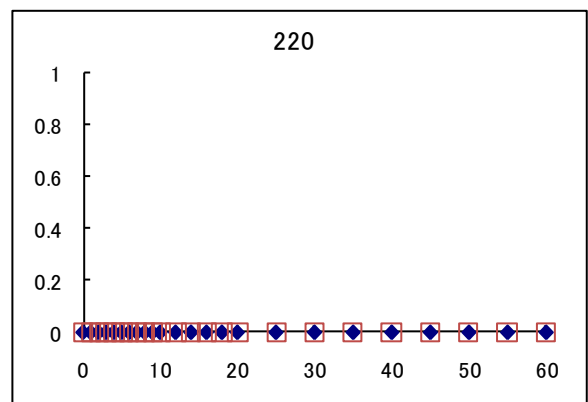
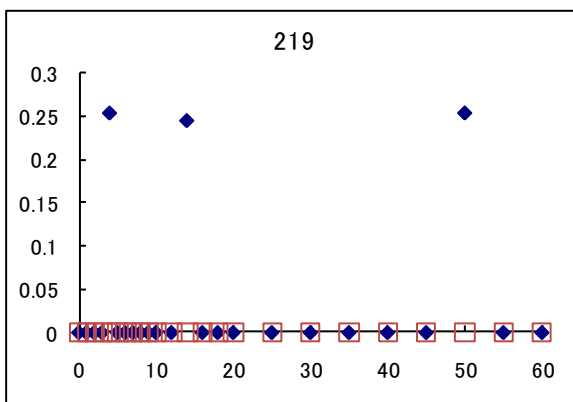
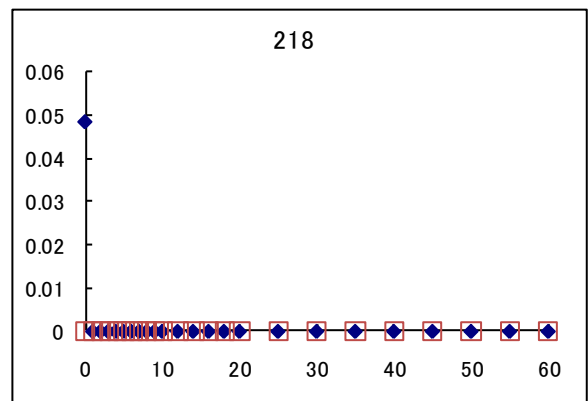
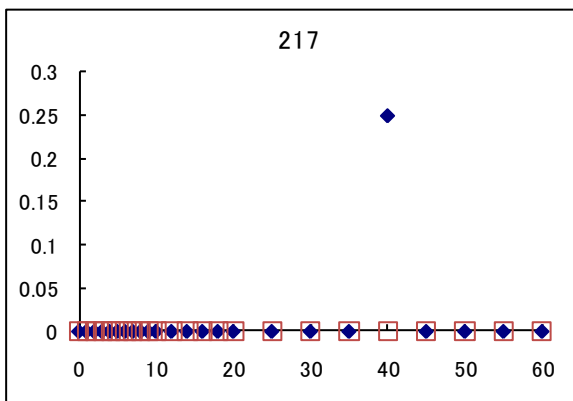
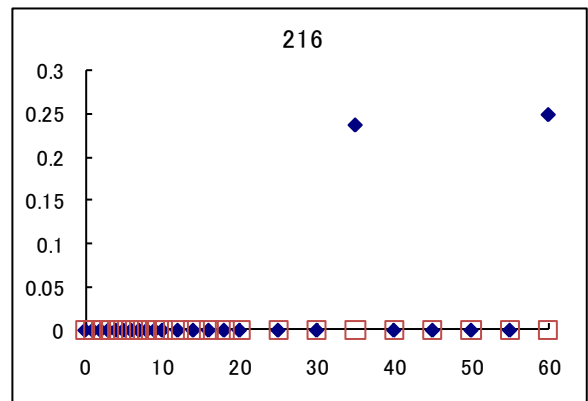
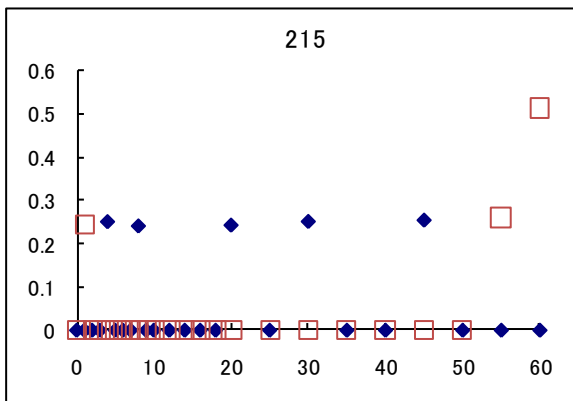
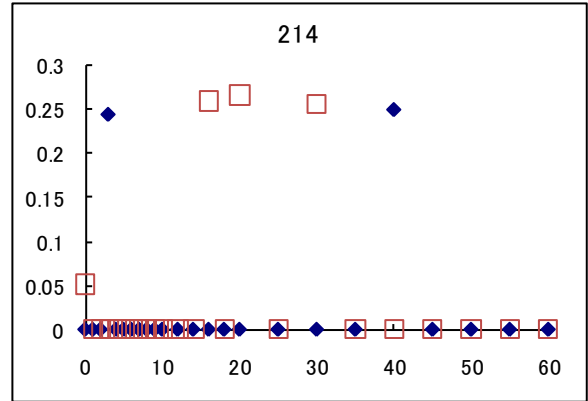
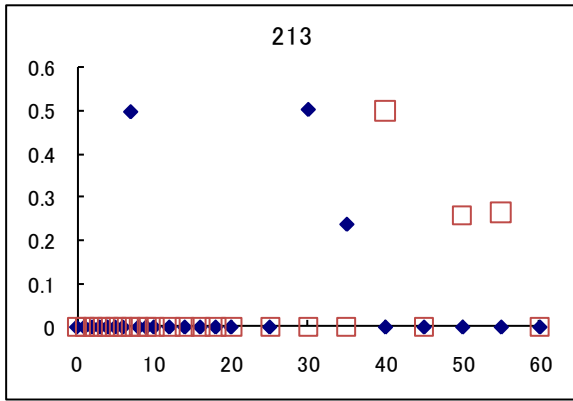




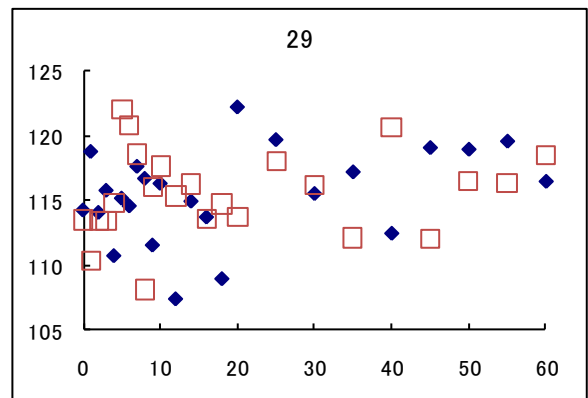
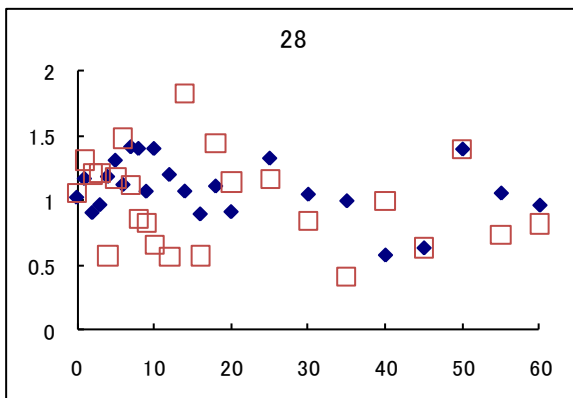
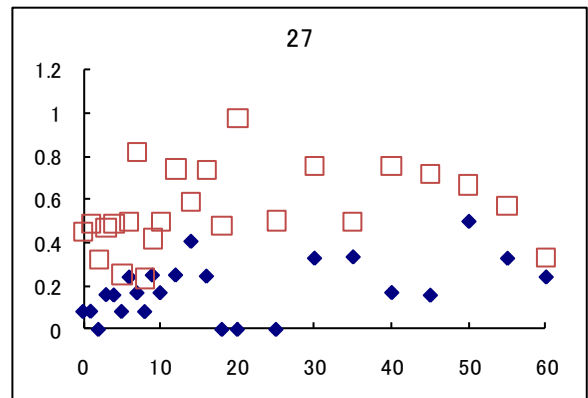
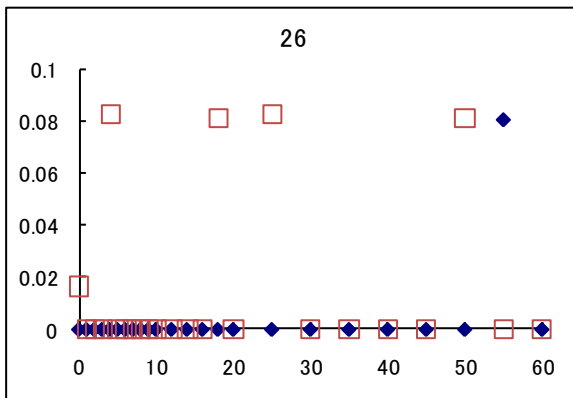
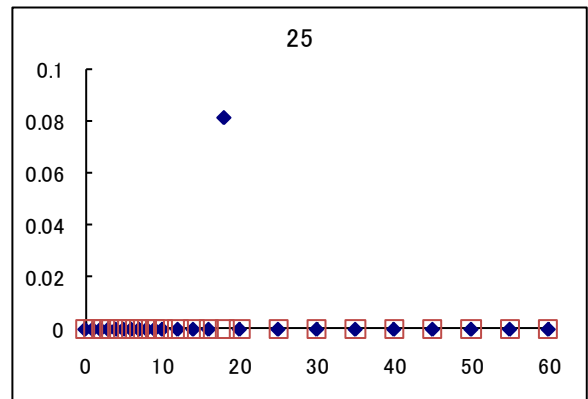
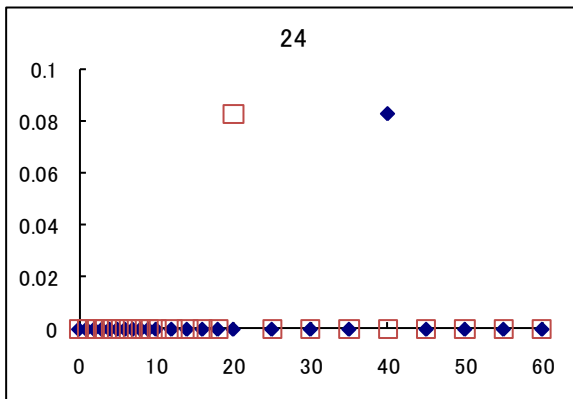
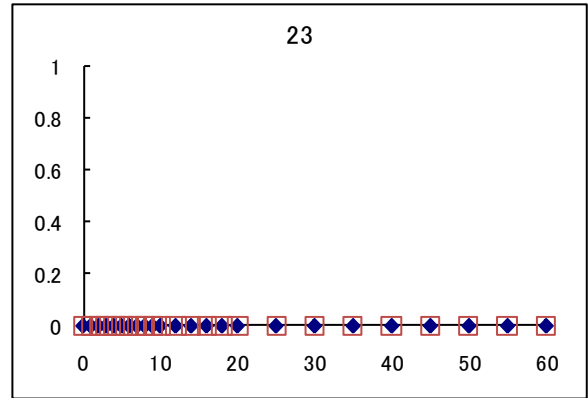
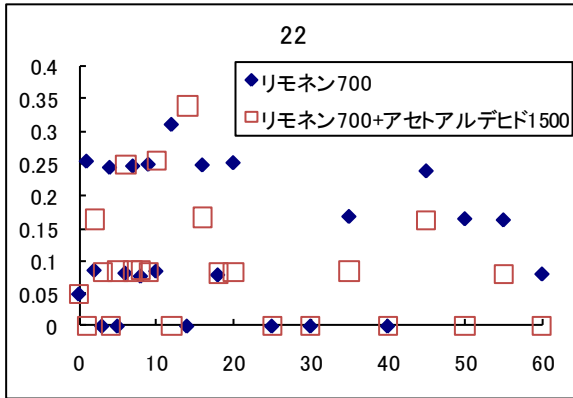


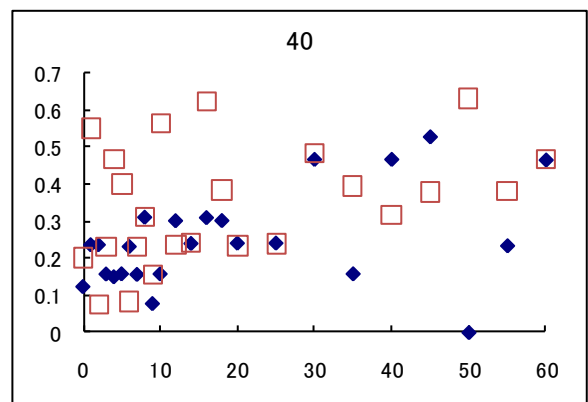
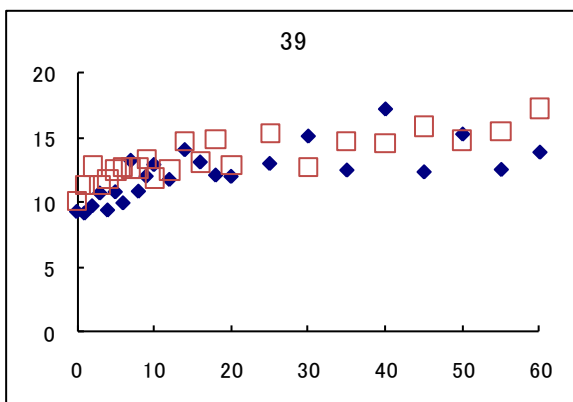
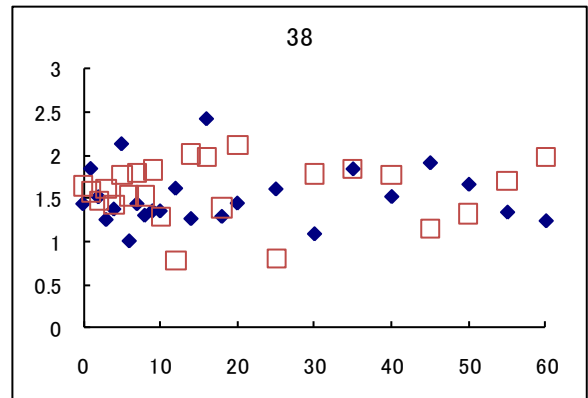
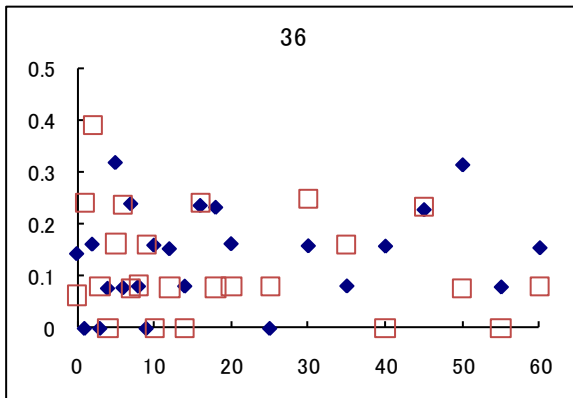
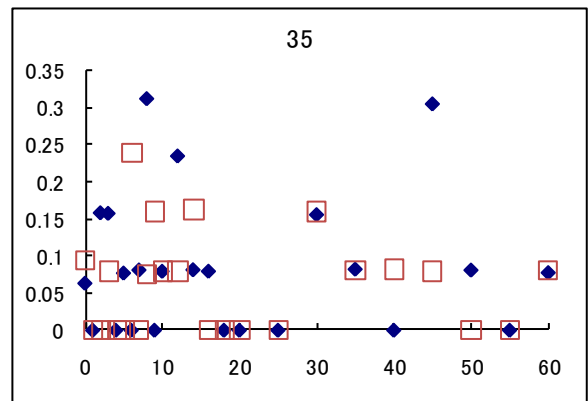
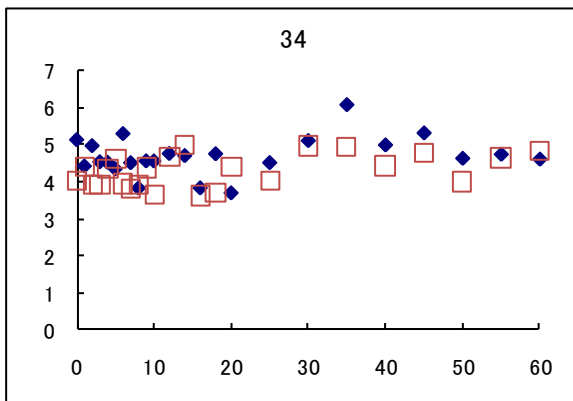
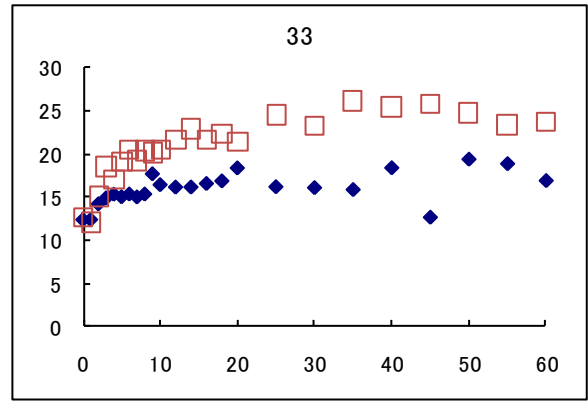
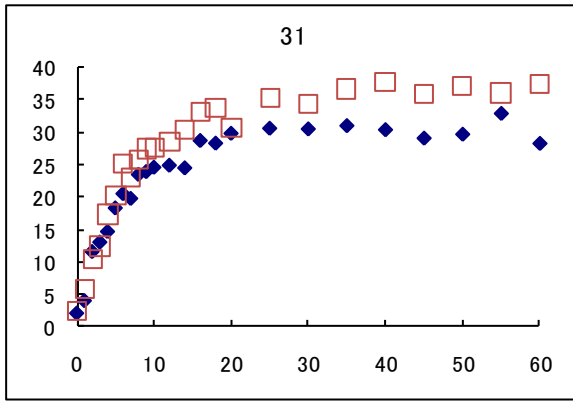


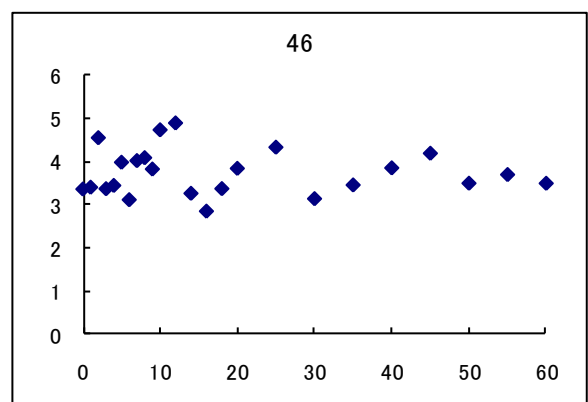
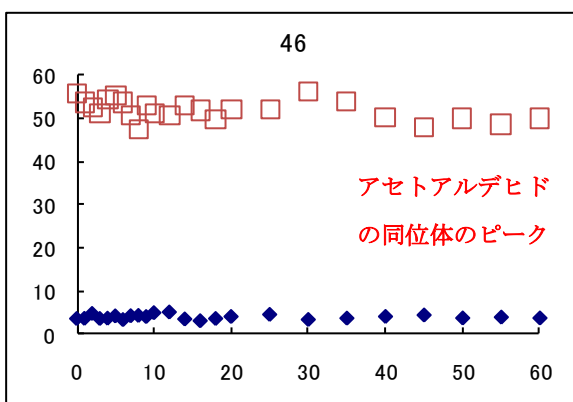
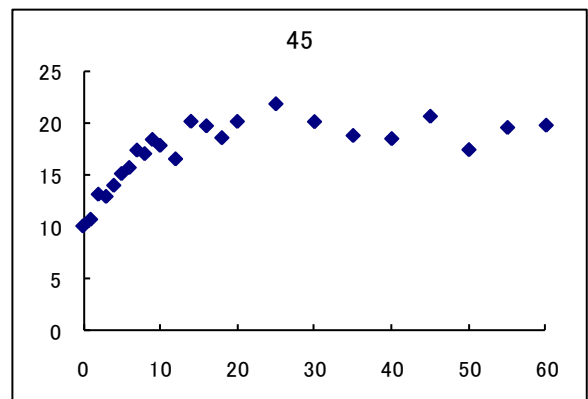
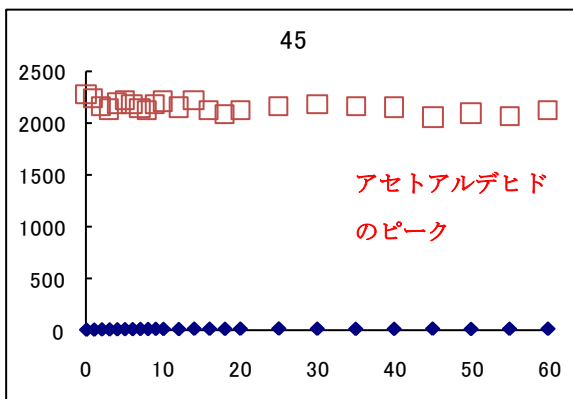
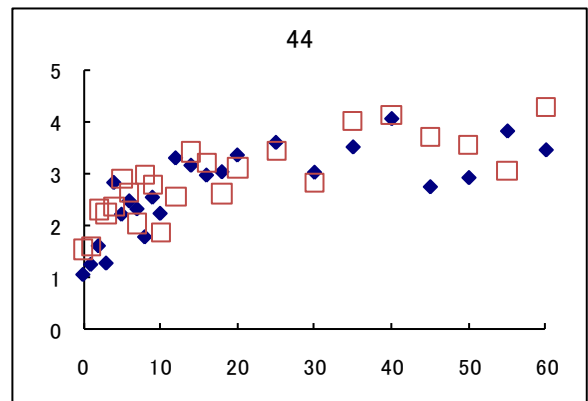
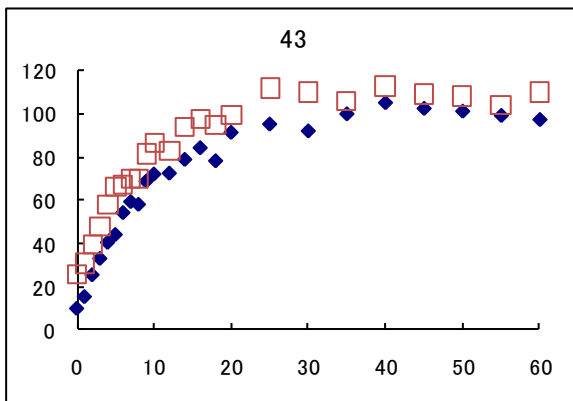
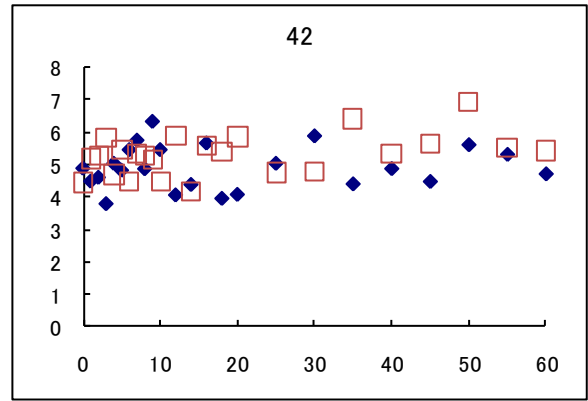
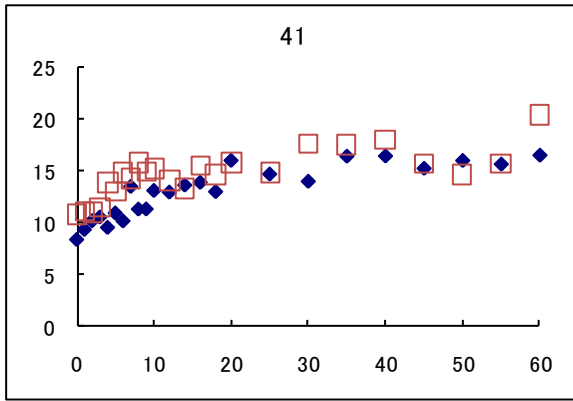


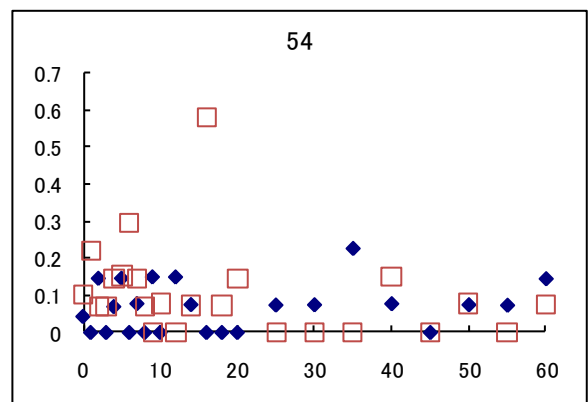
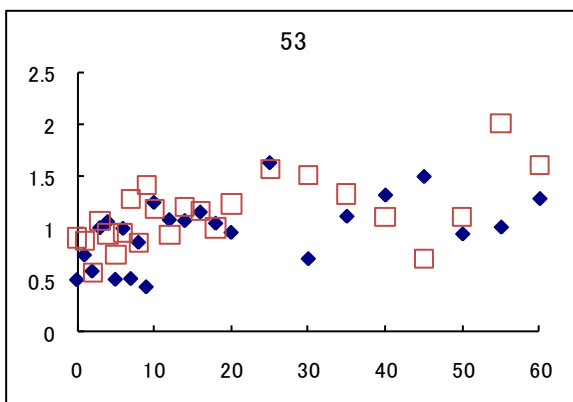
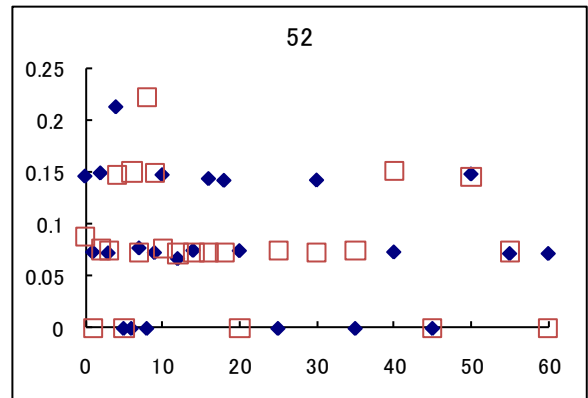
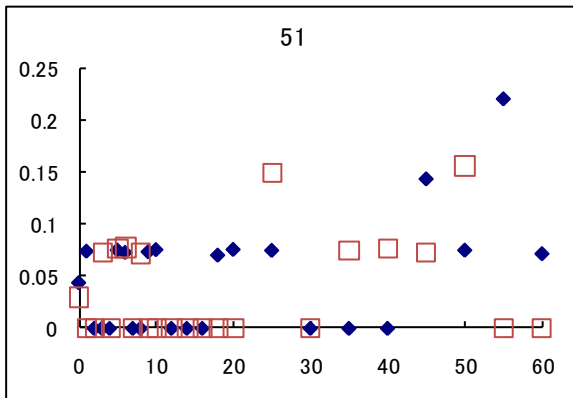
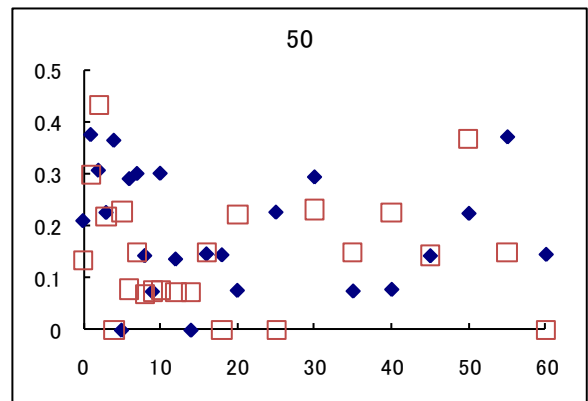
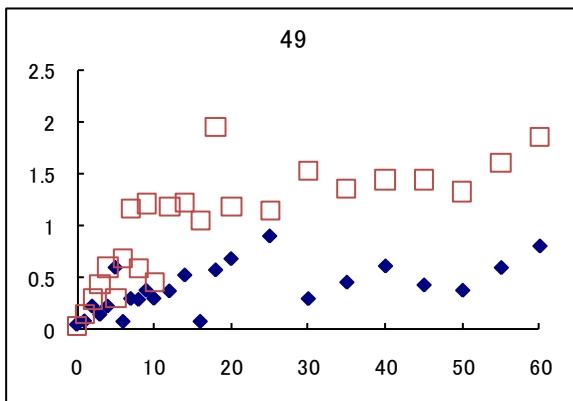
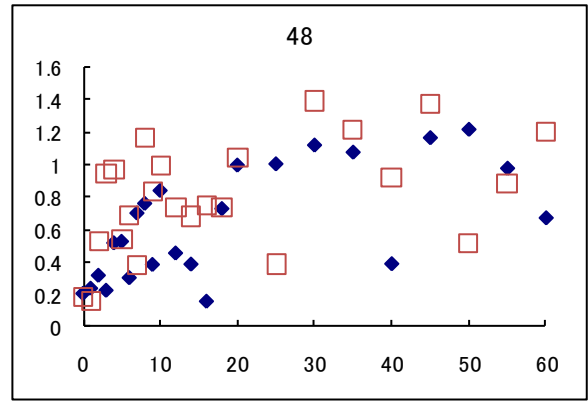
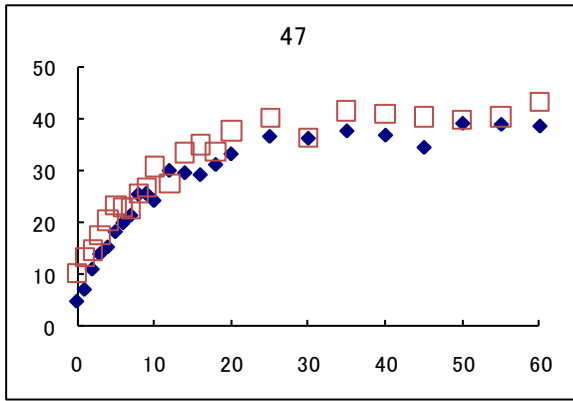


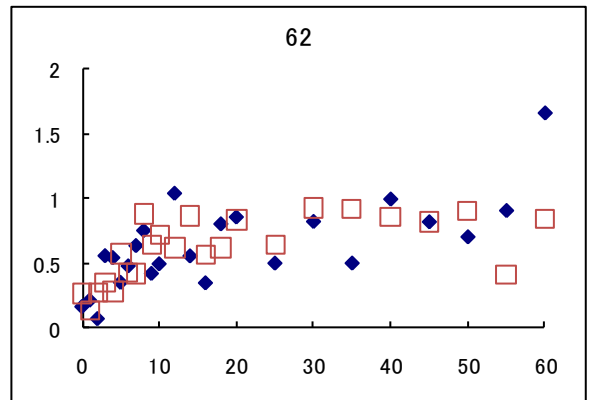
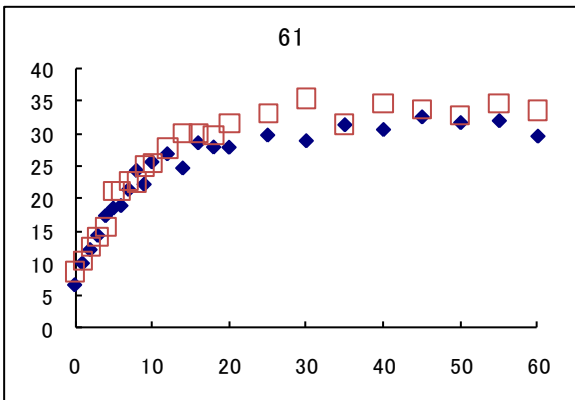
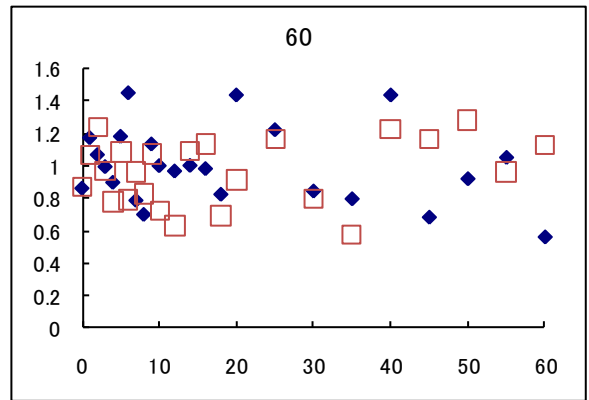
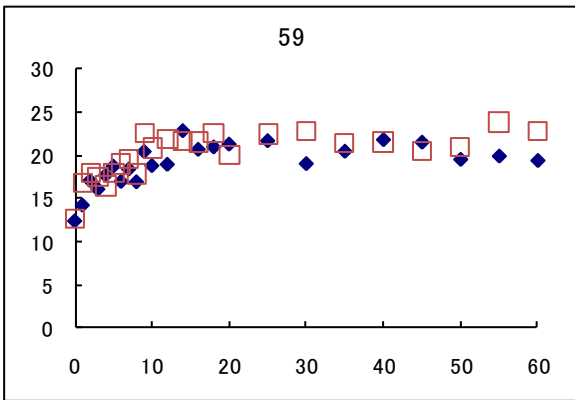
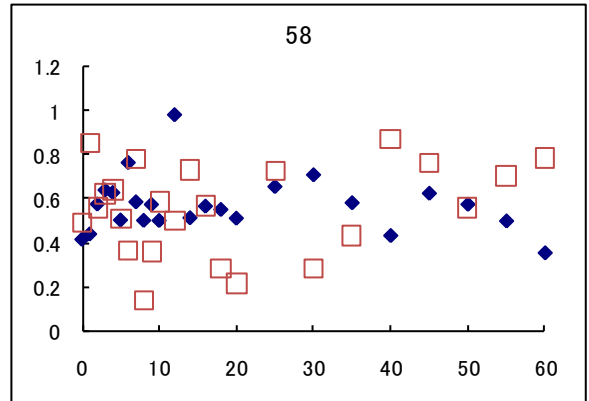
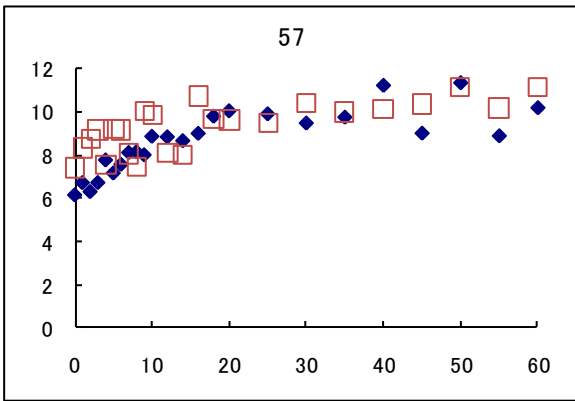
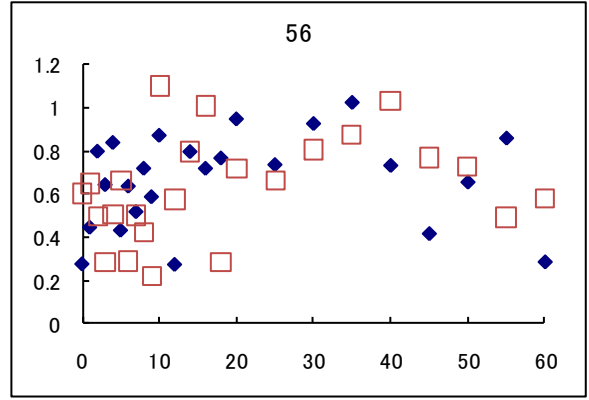
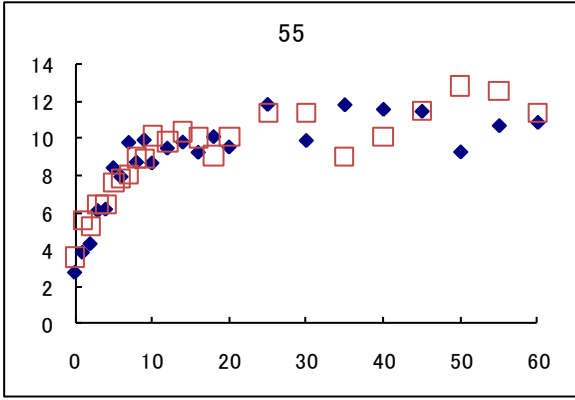
●リモネン

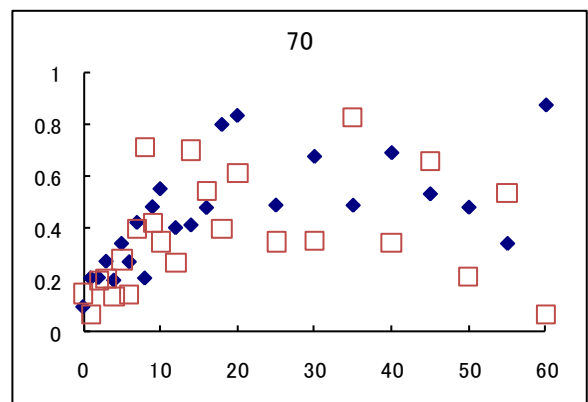
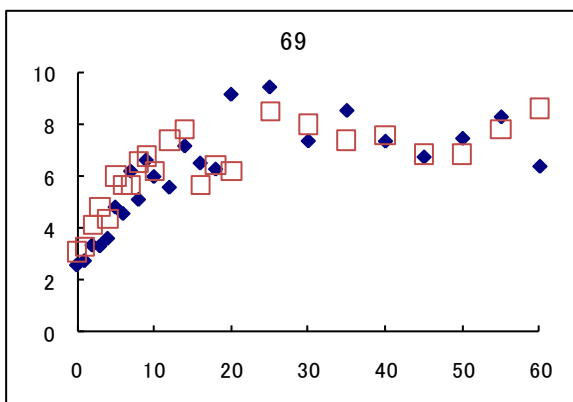
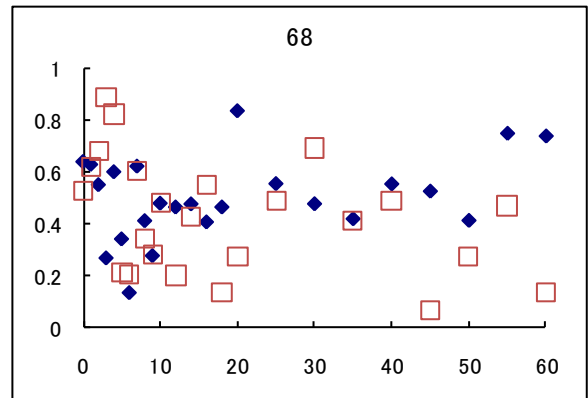
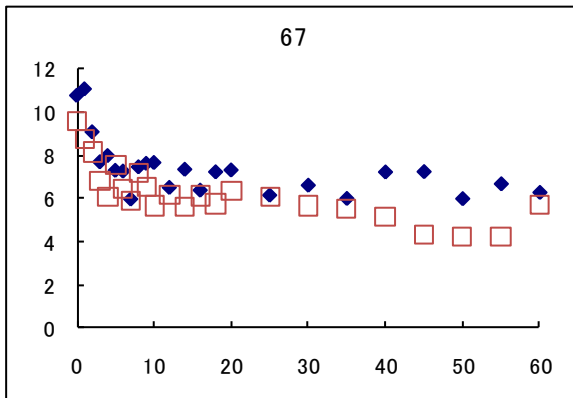
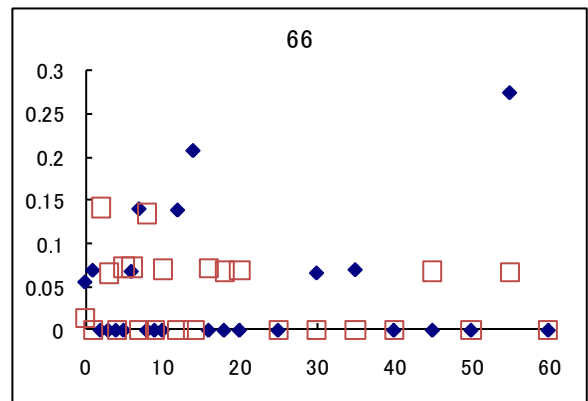
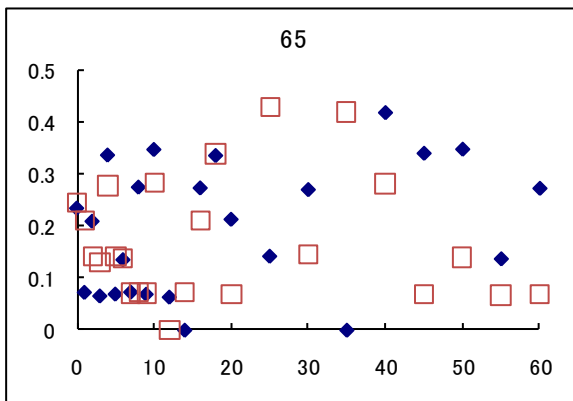
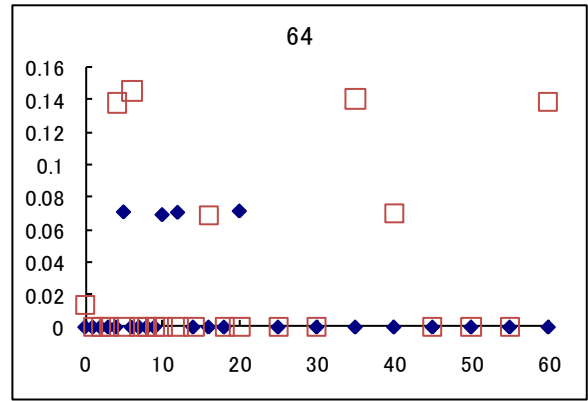
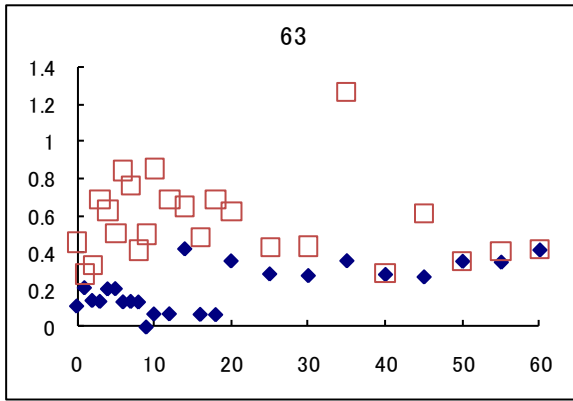


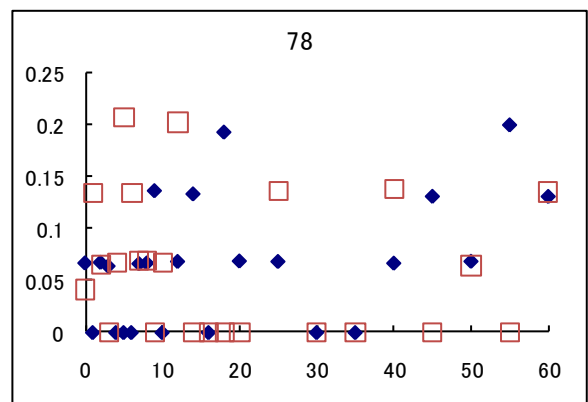
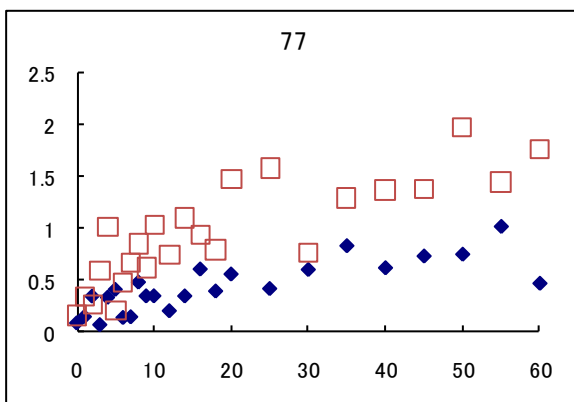
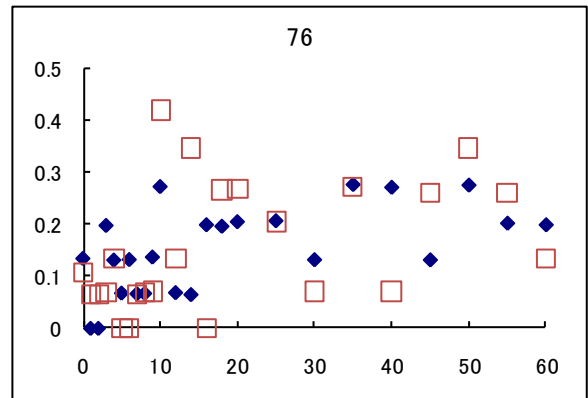
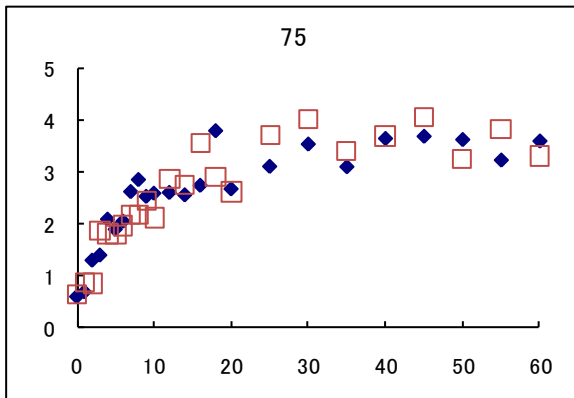
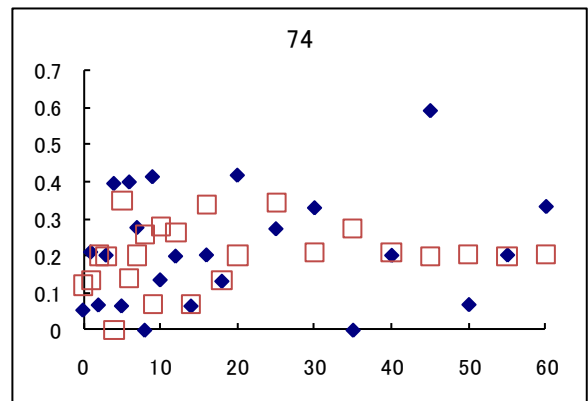
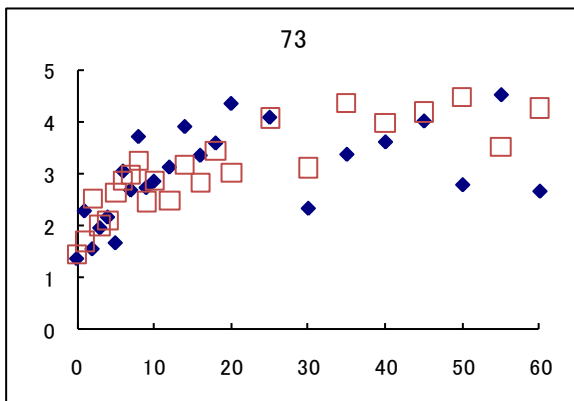
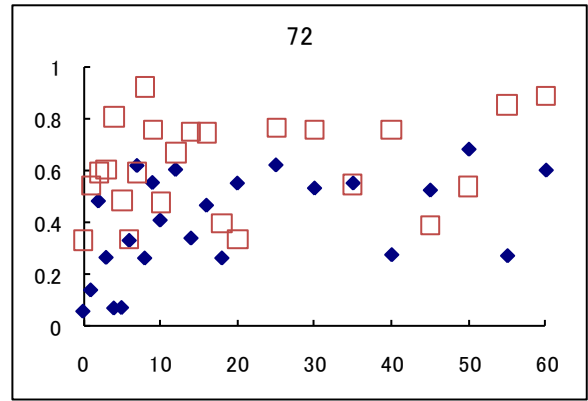
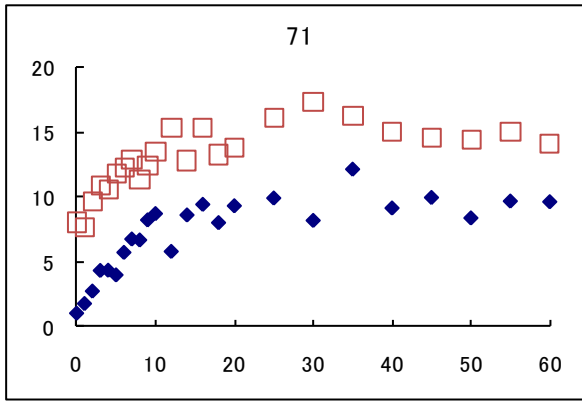


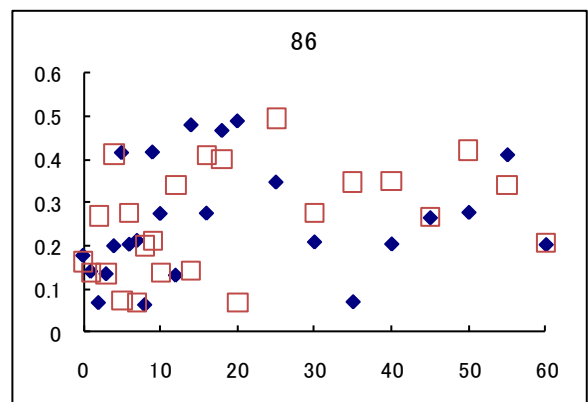
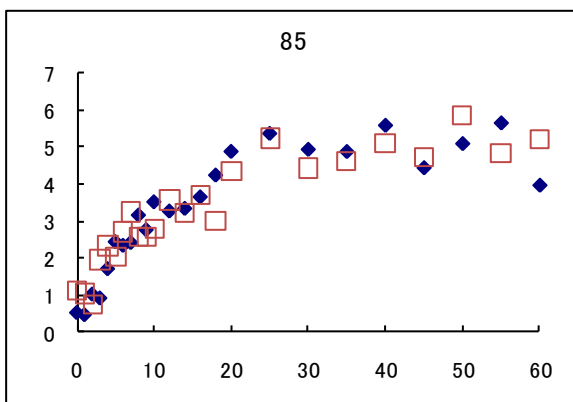
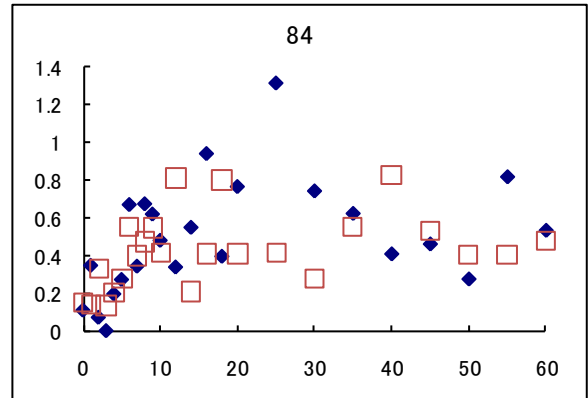
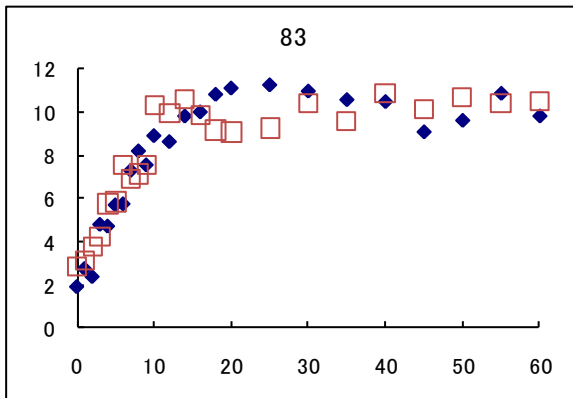
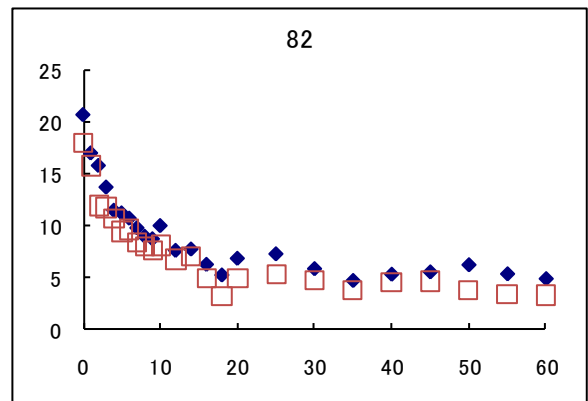
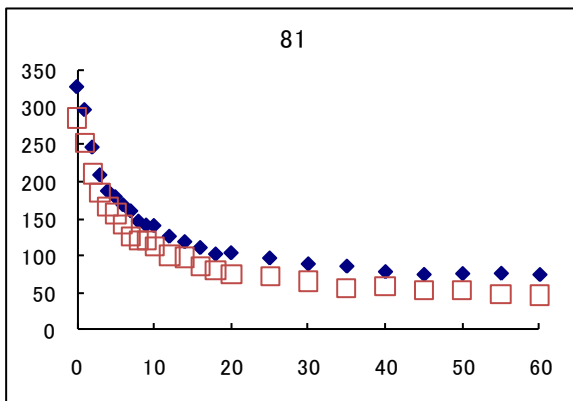
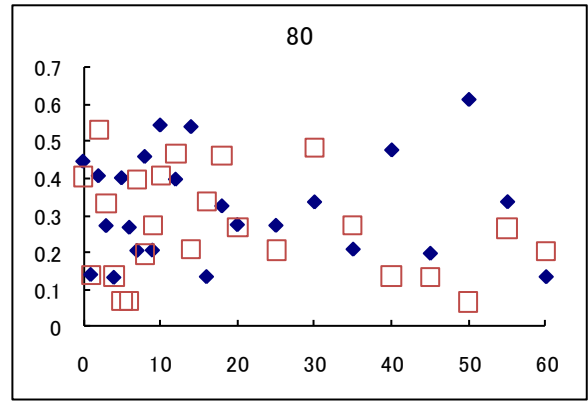
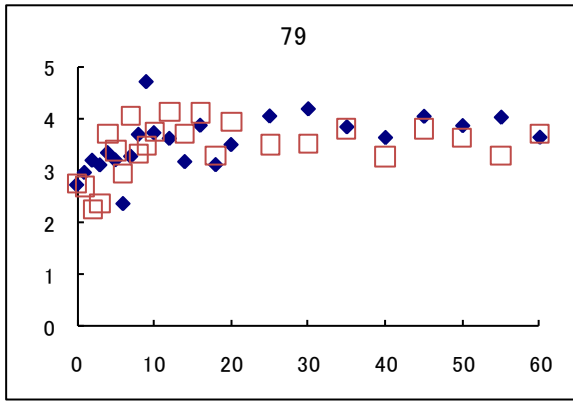


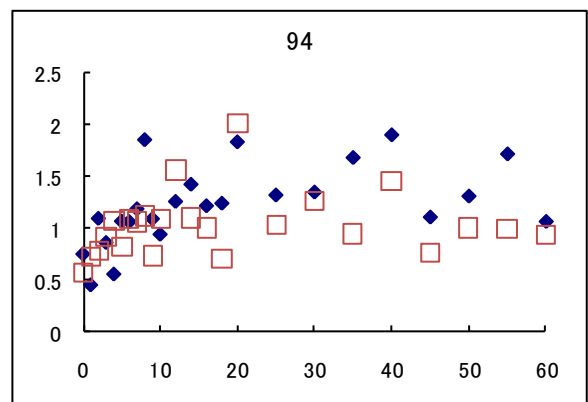
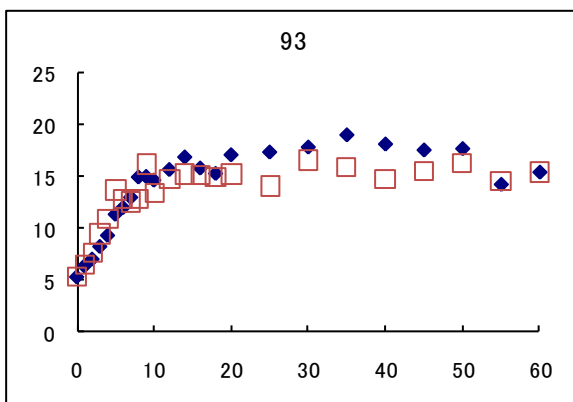
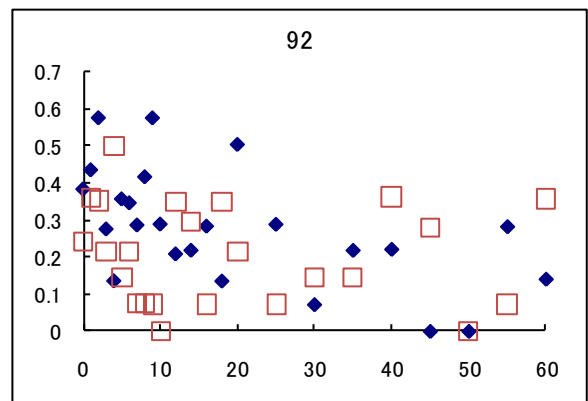
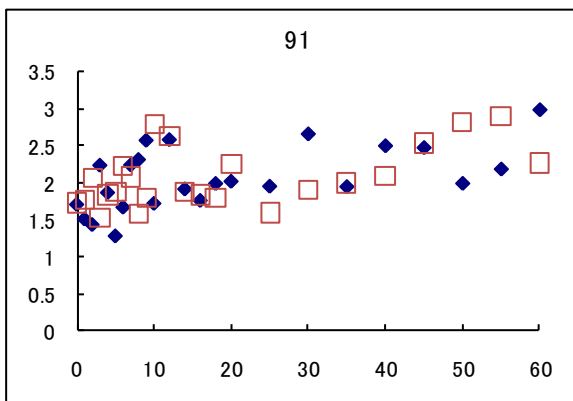
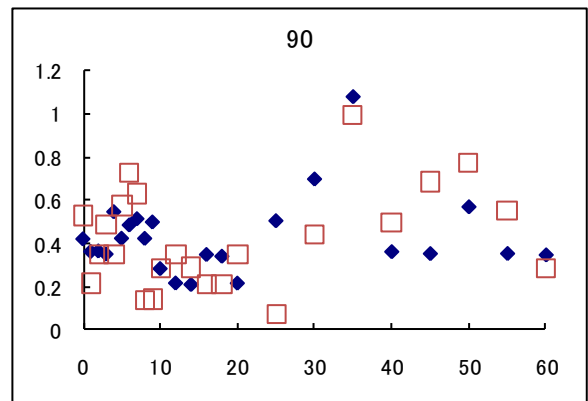
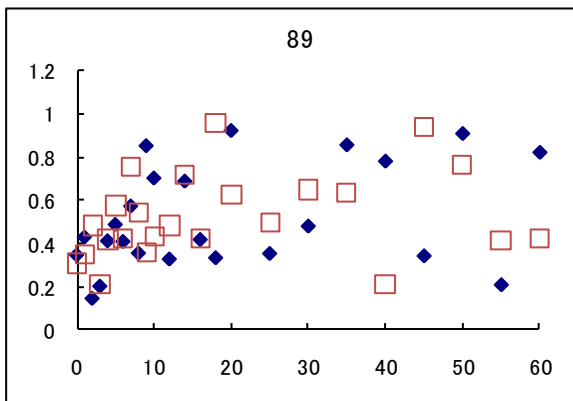
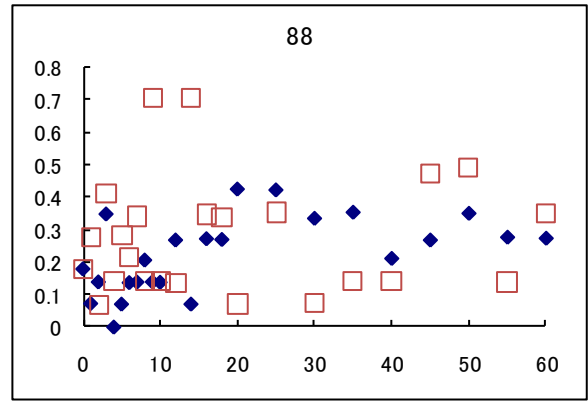
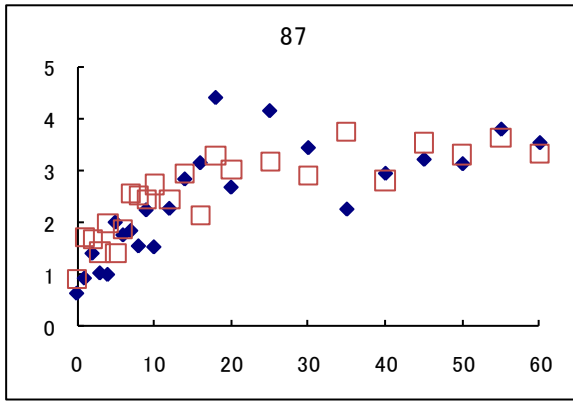


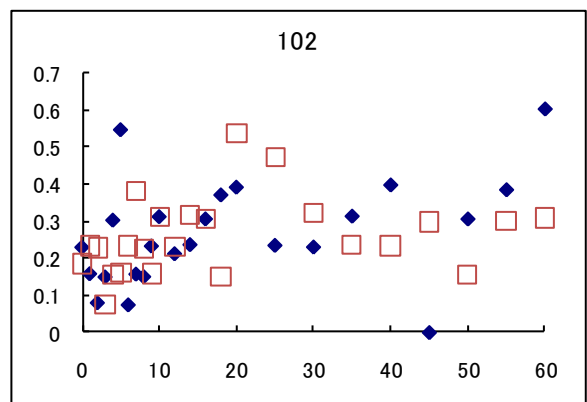
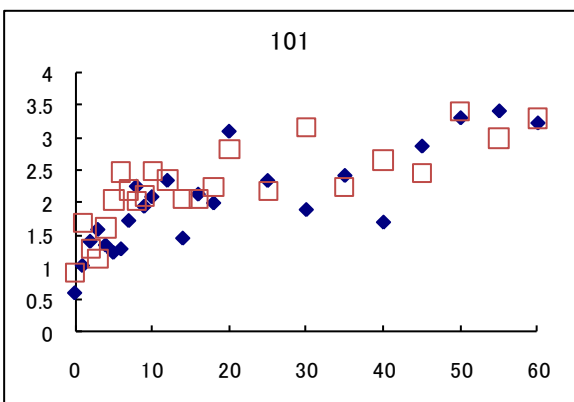
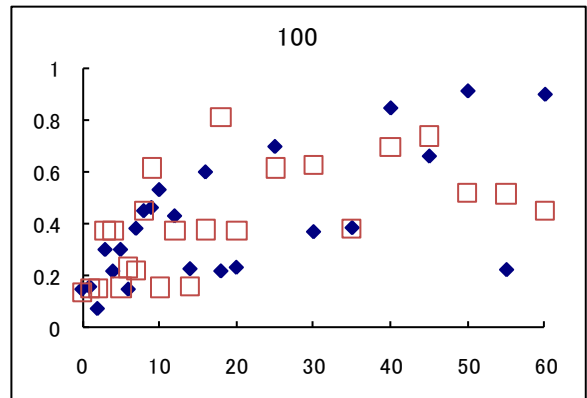
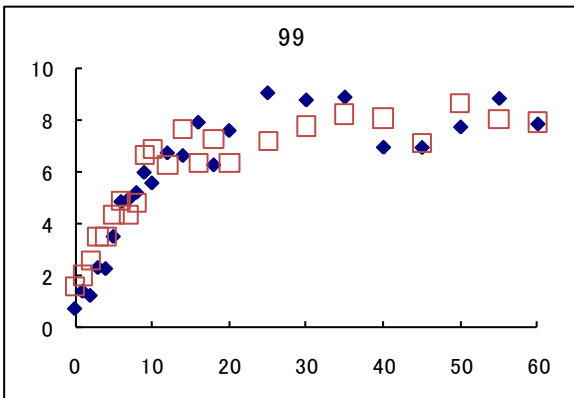
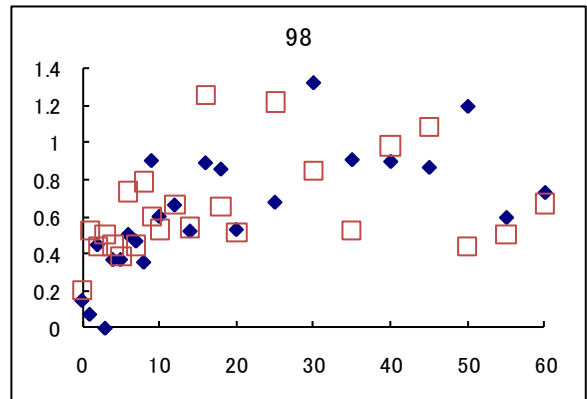
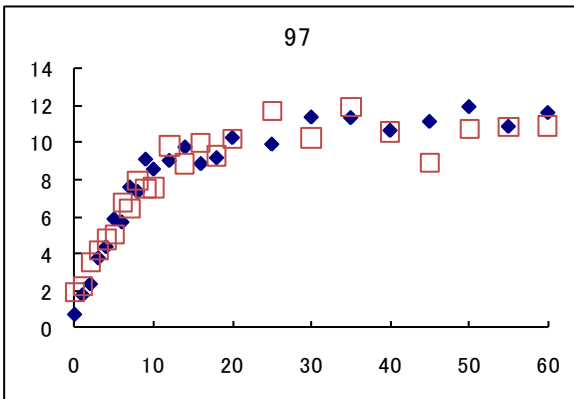
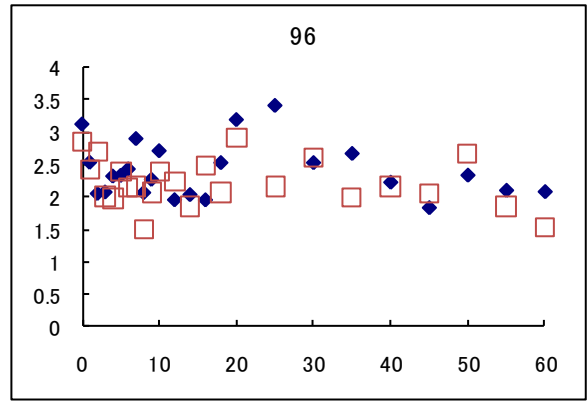
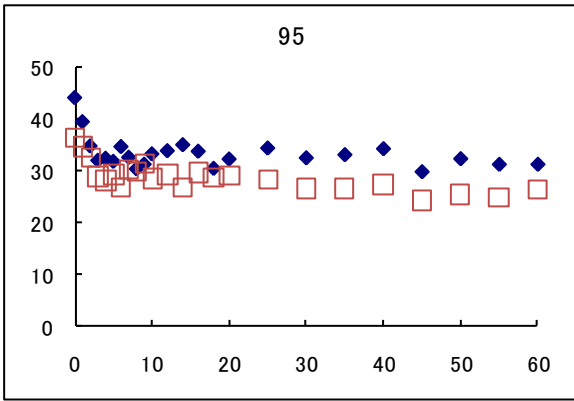


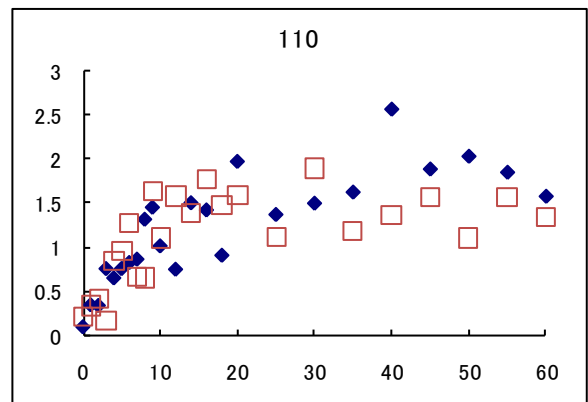
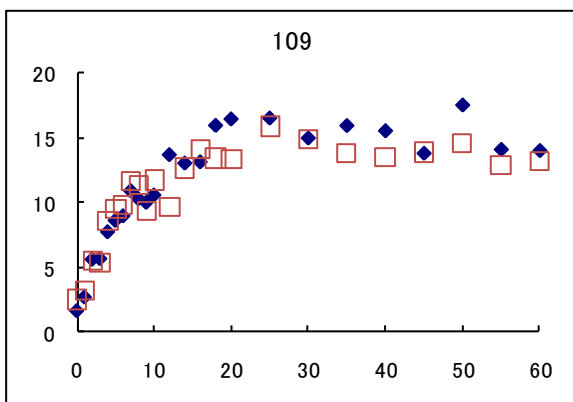
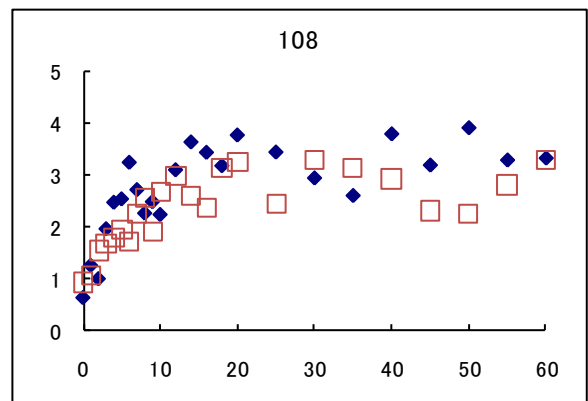
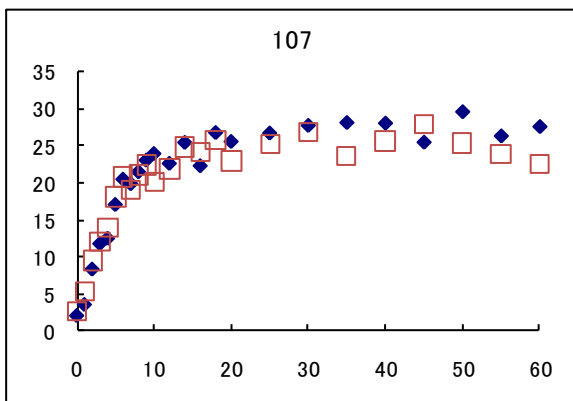
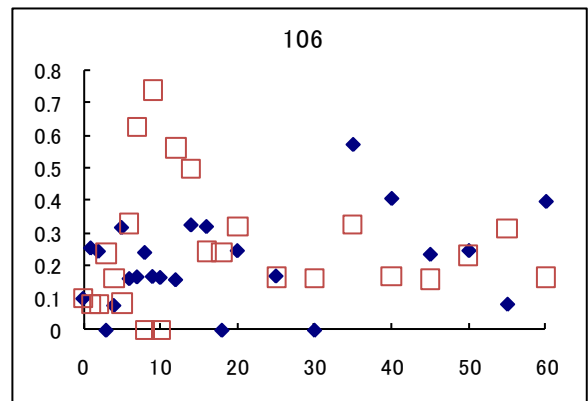
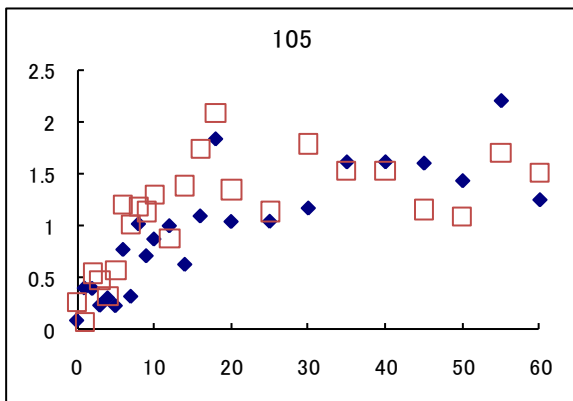
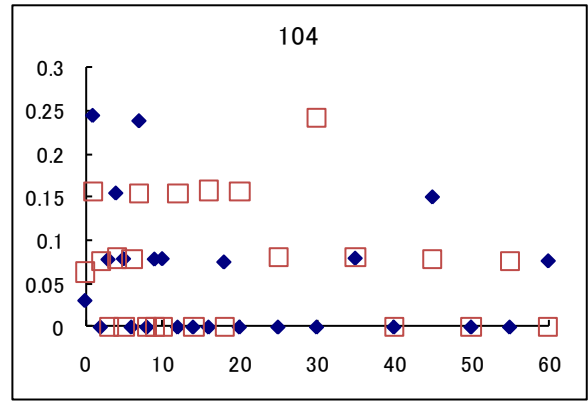
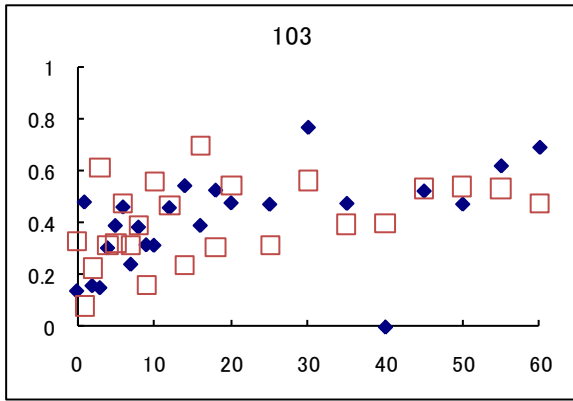


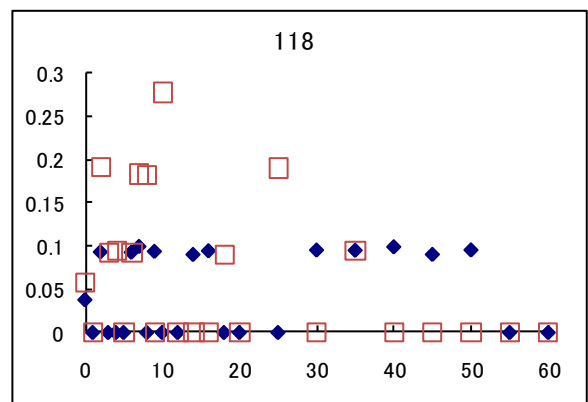
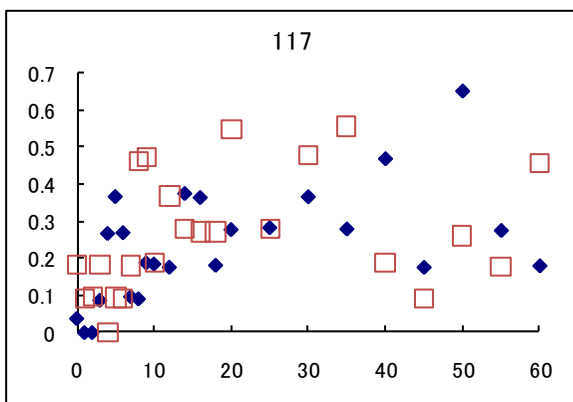
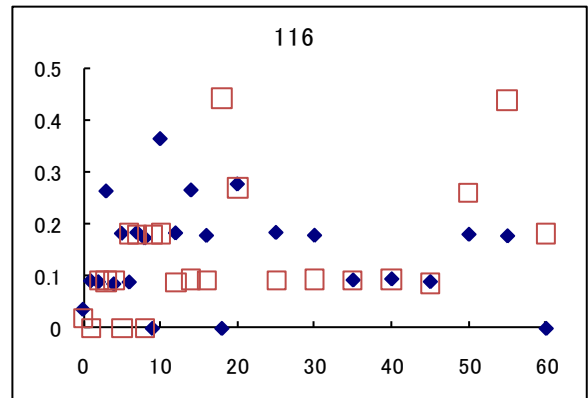
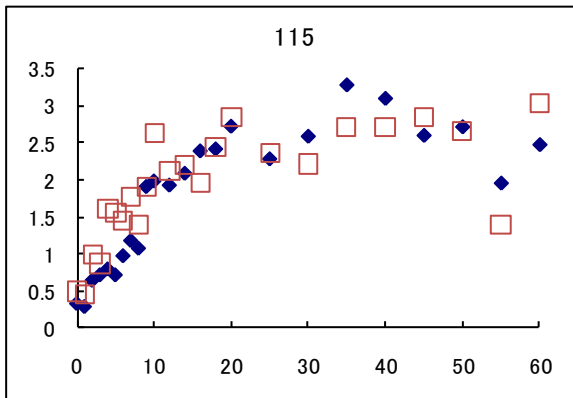
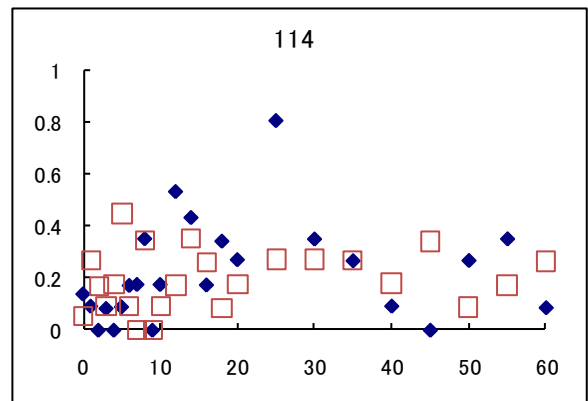
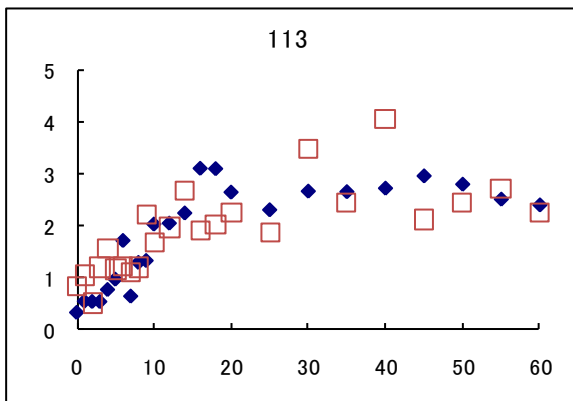
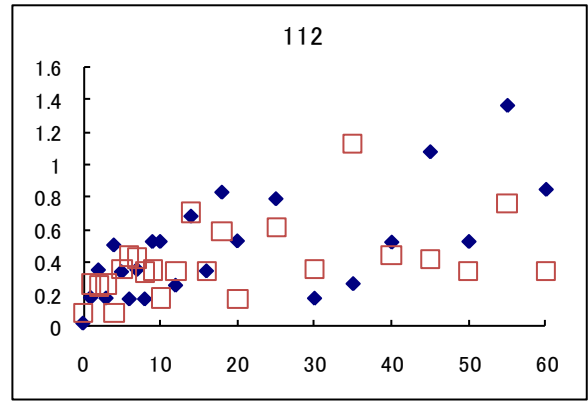
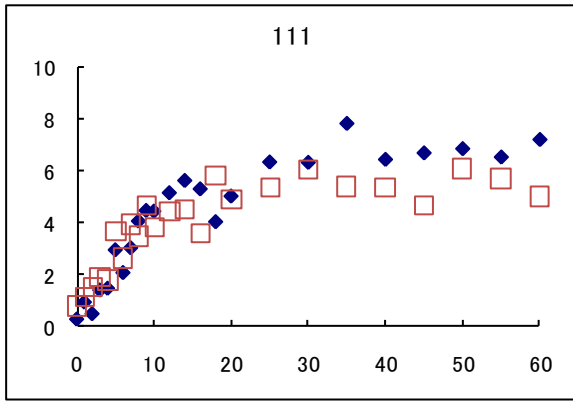


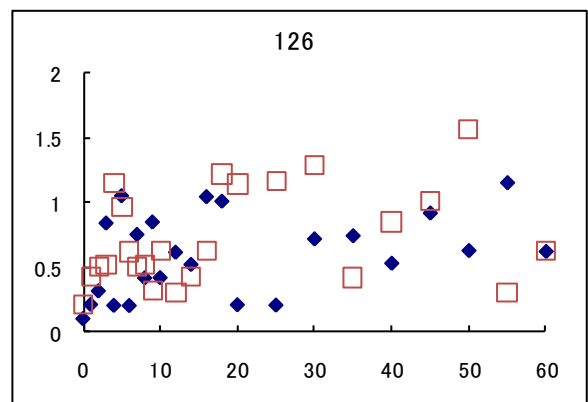
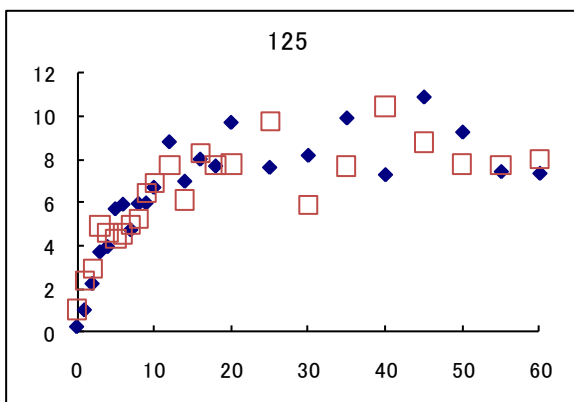
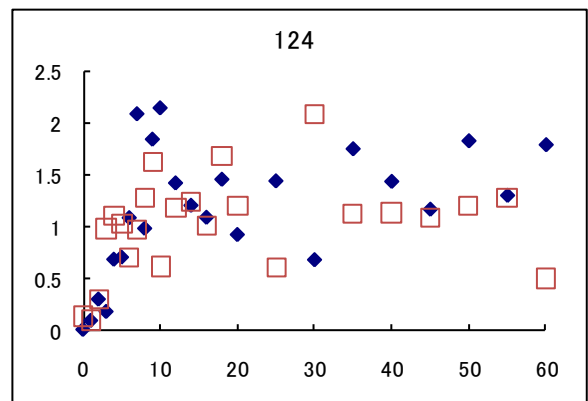
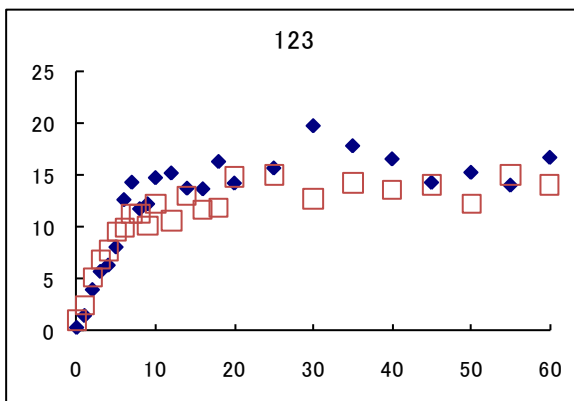
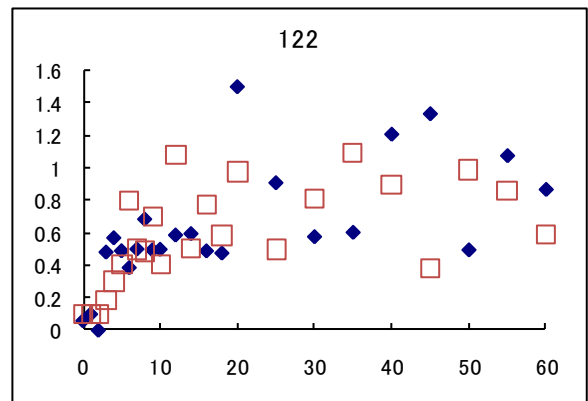
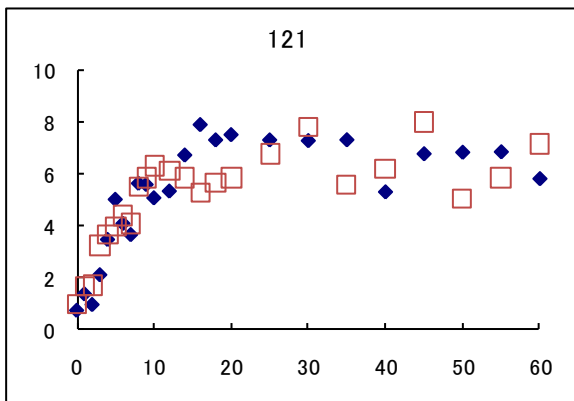
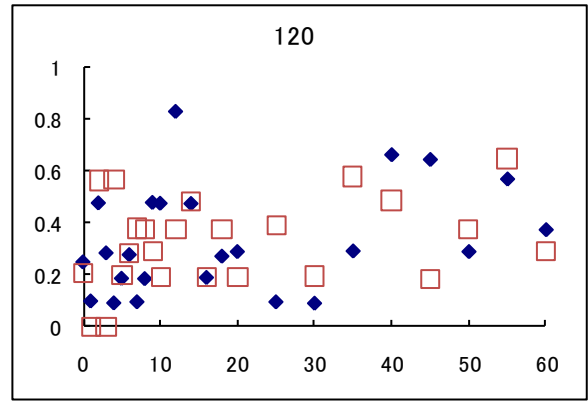
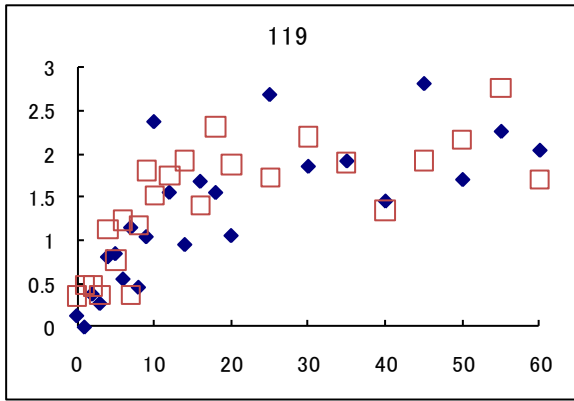


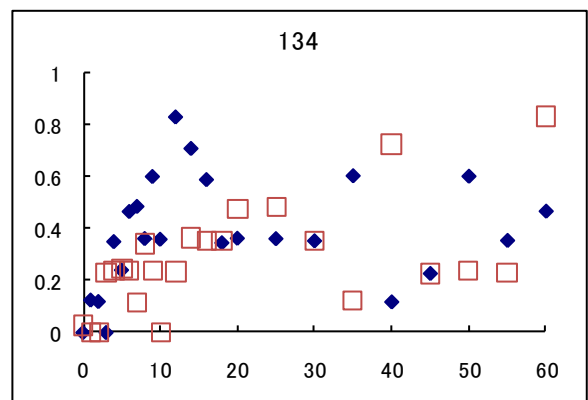
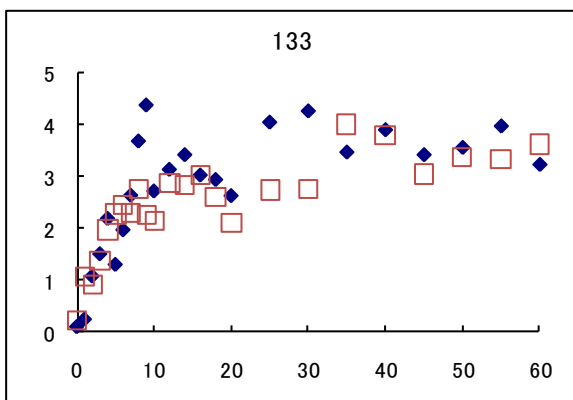
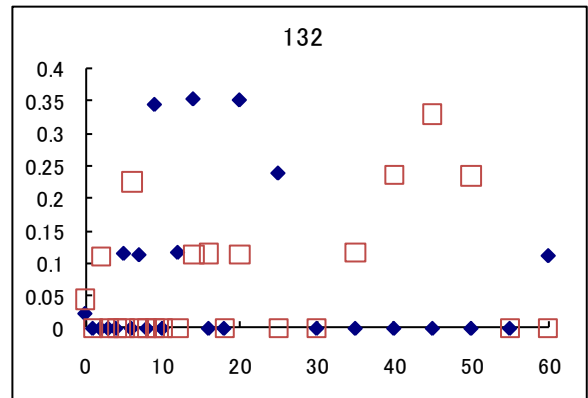
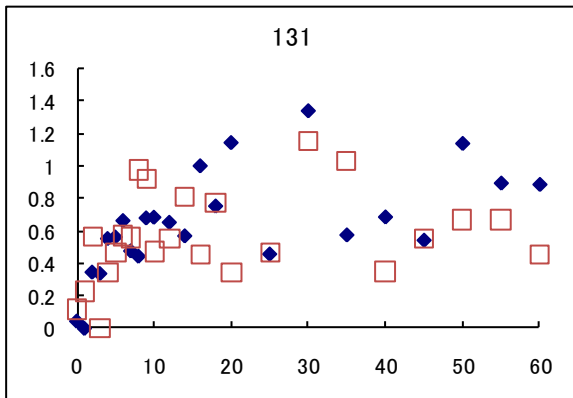
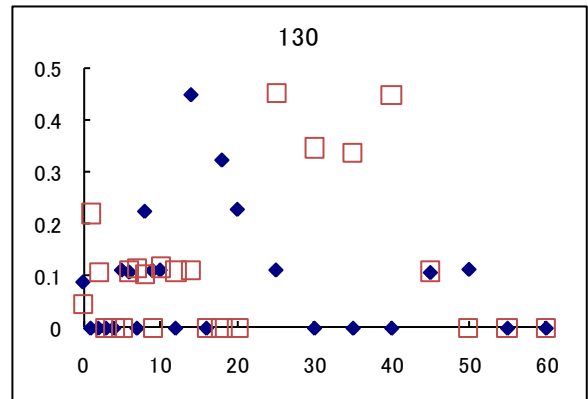
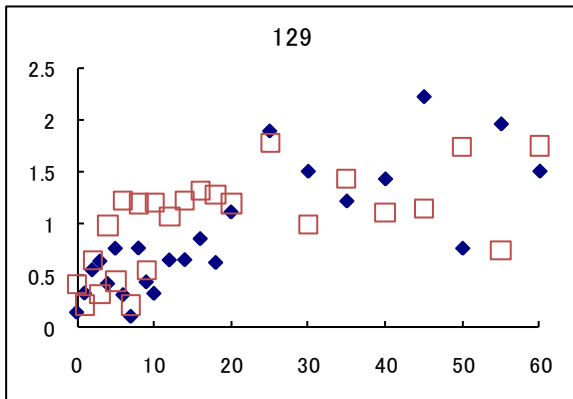
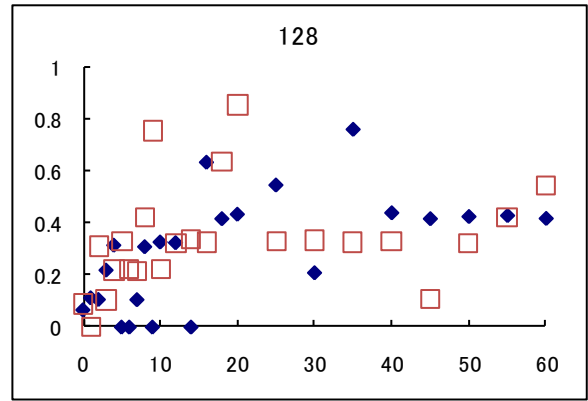
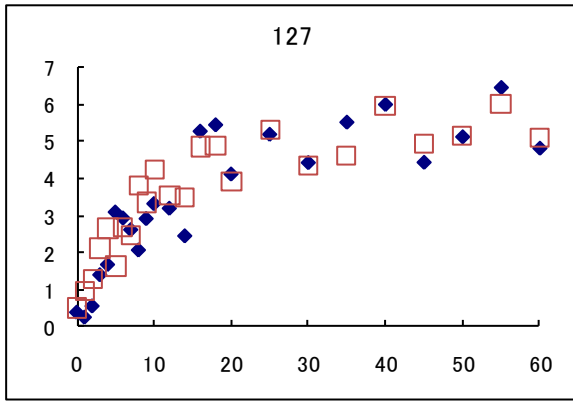


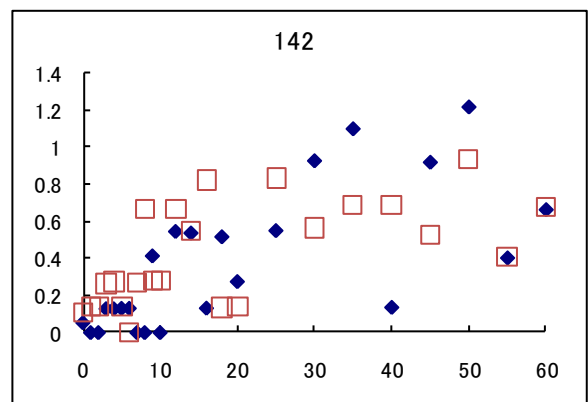
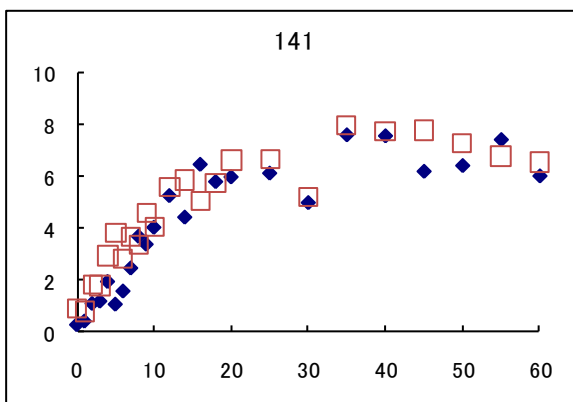
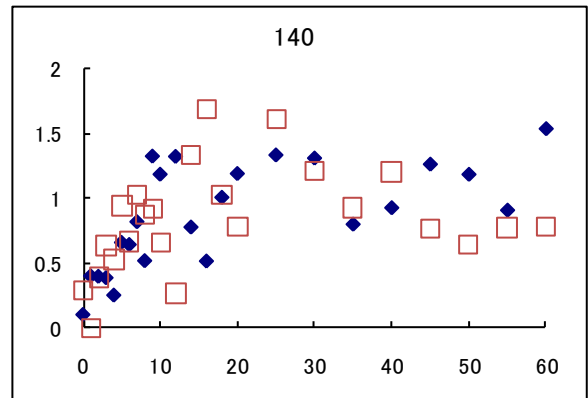
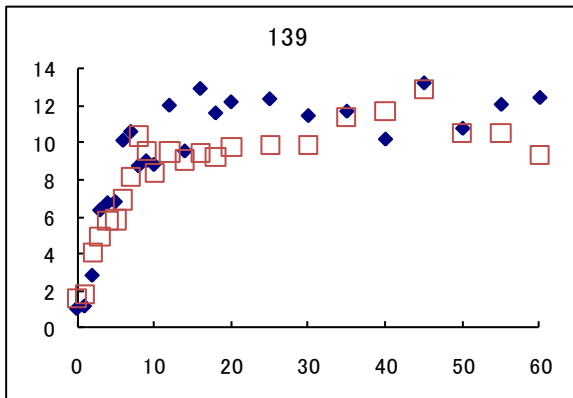
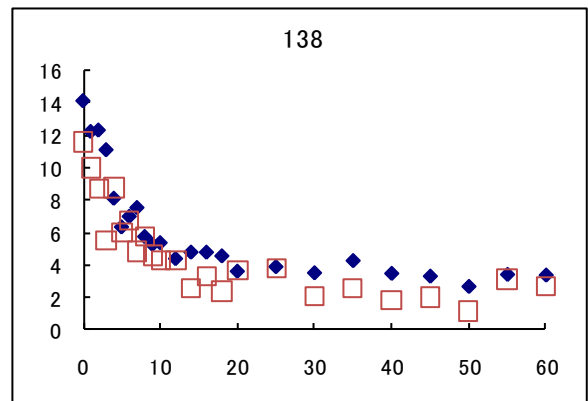
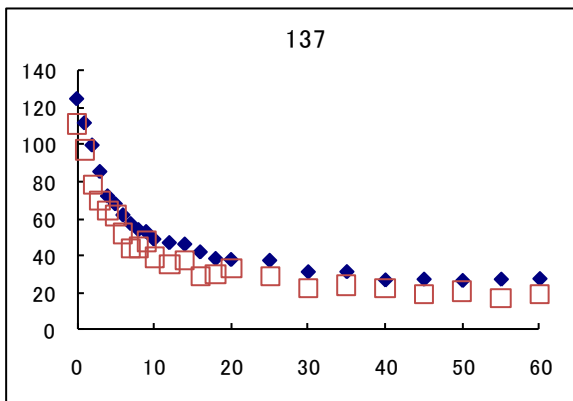
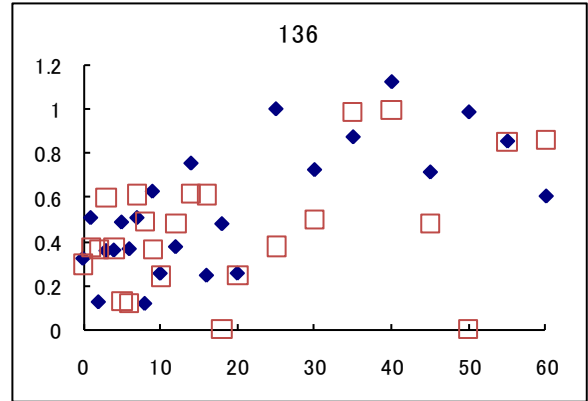
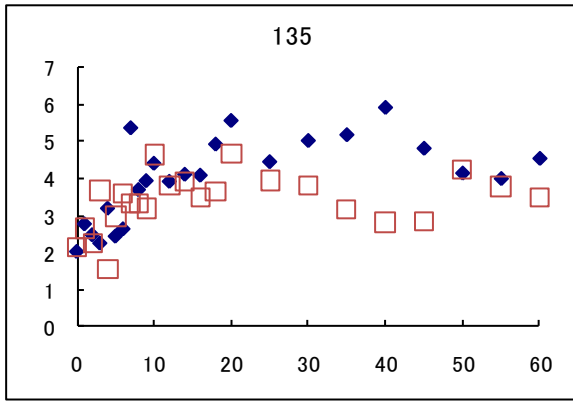


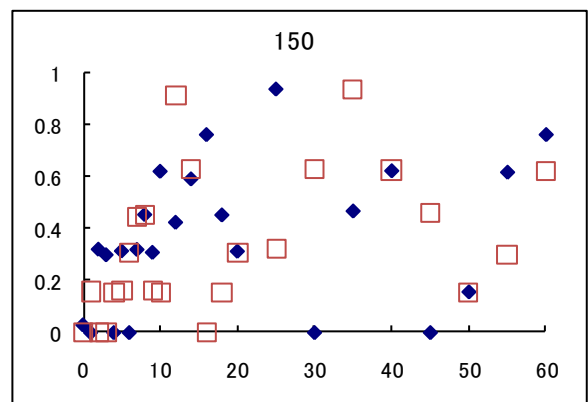
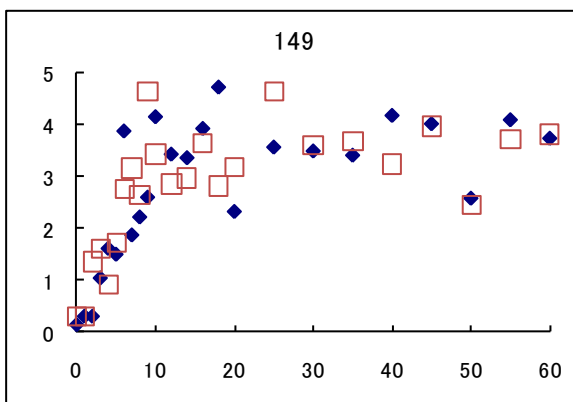
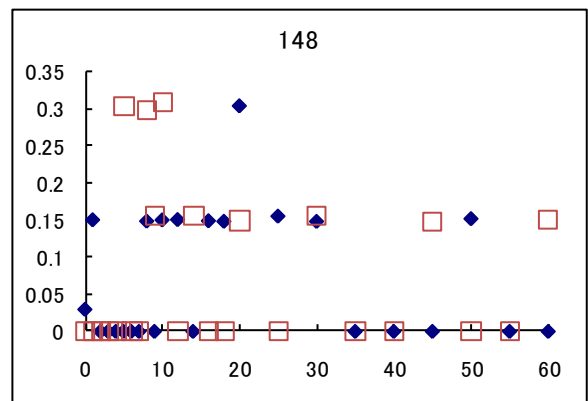
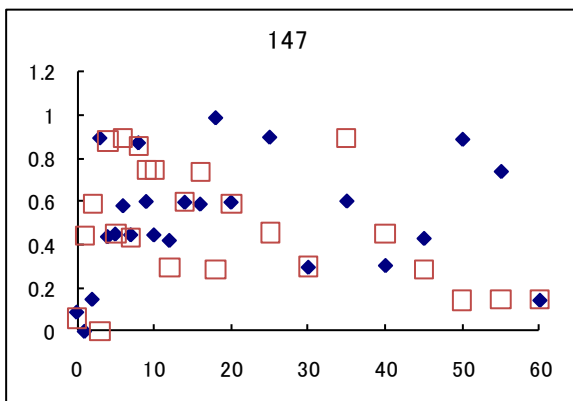
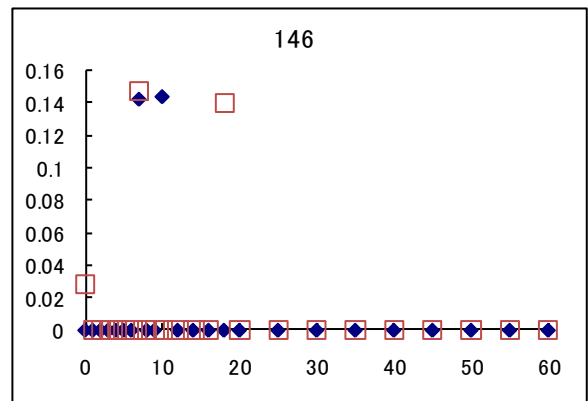
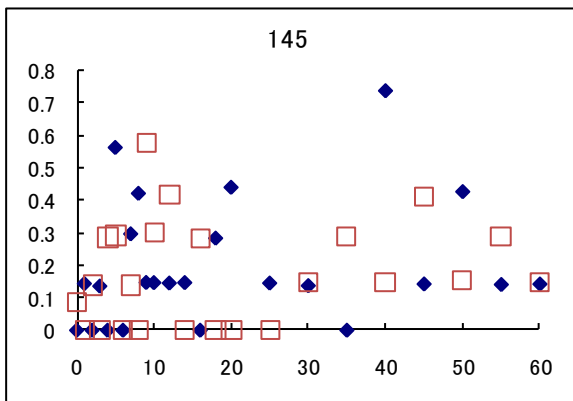
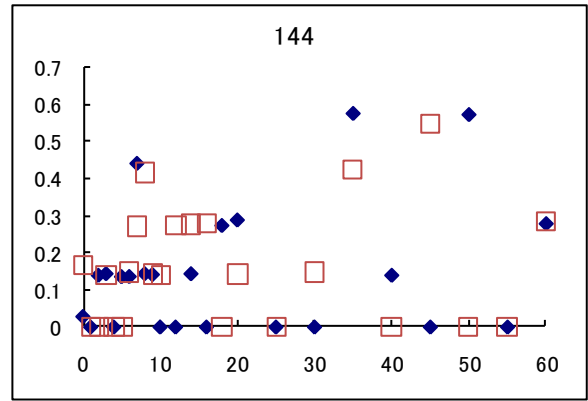
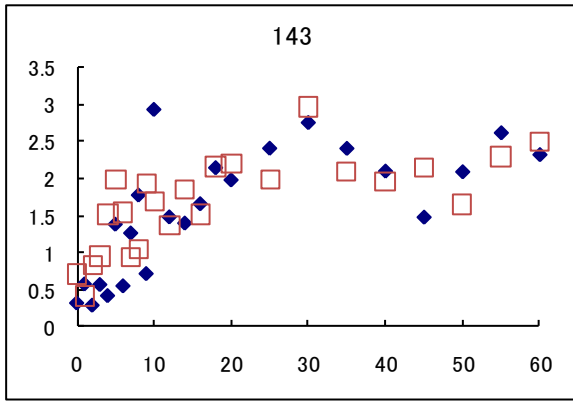


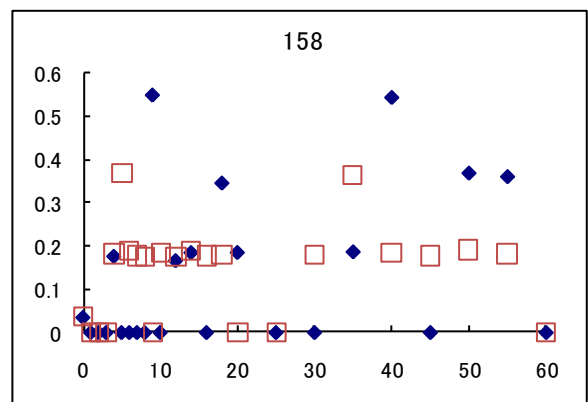
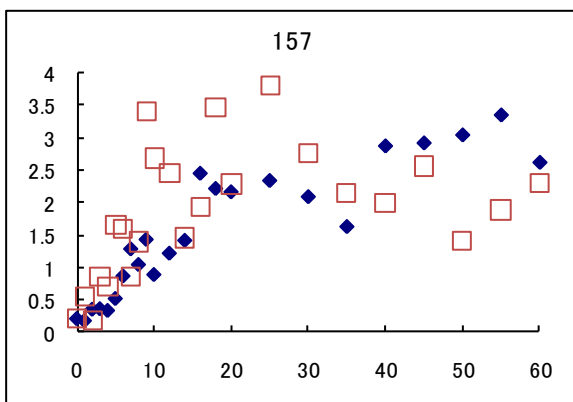
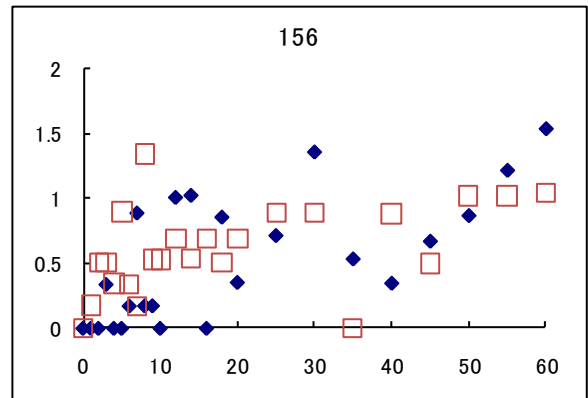
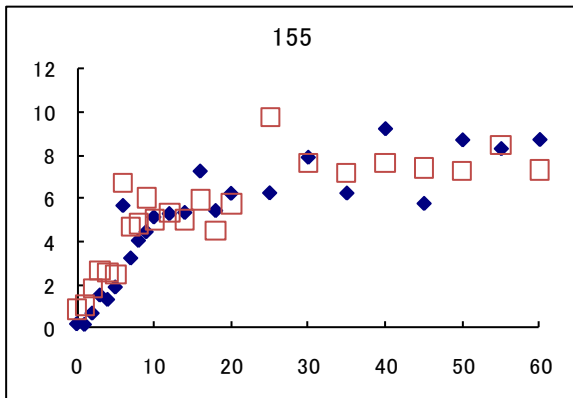
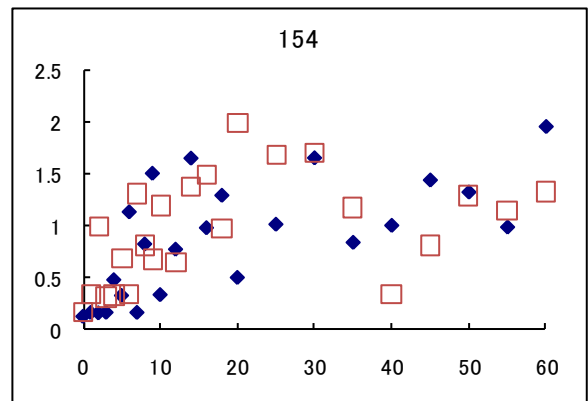
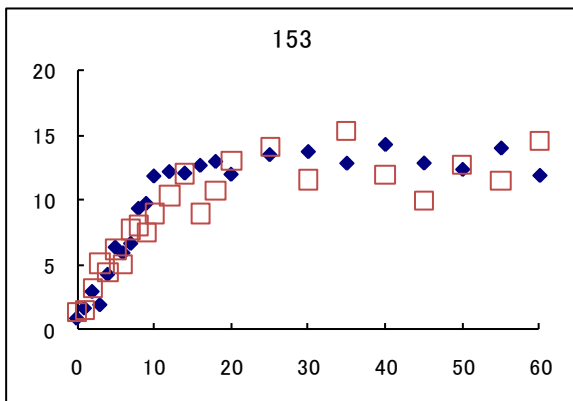
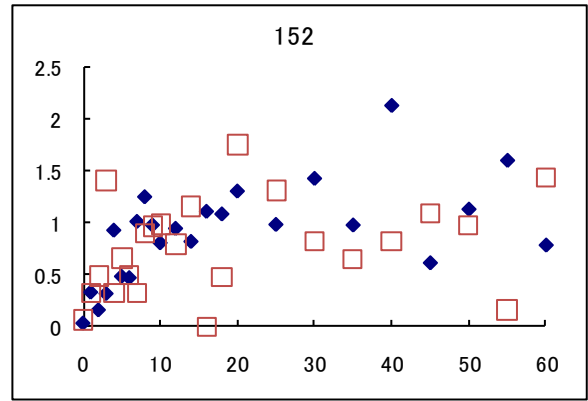
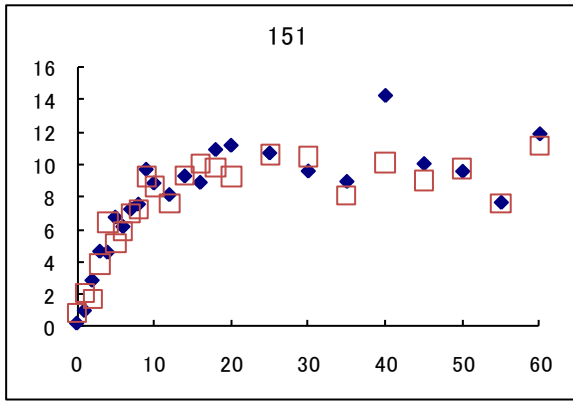


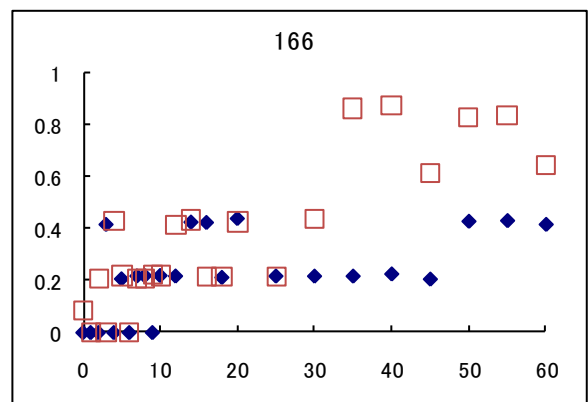
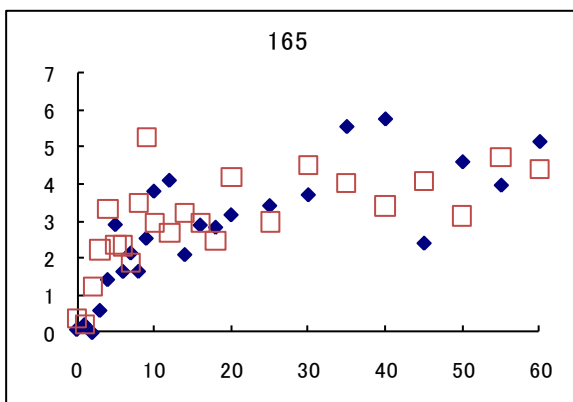
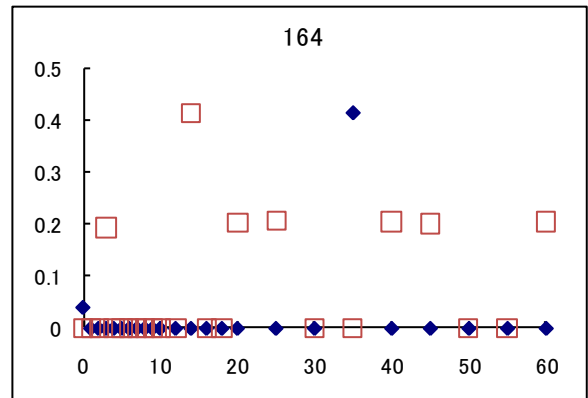
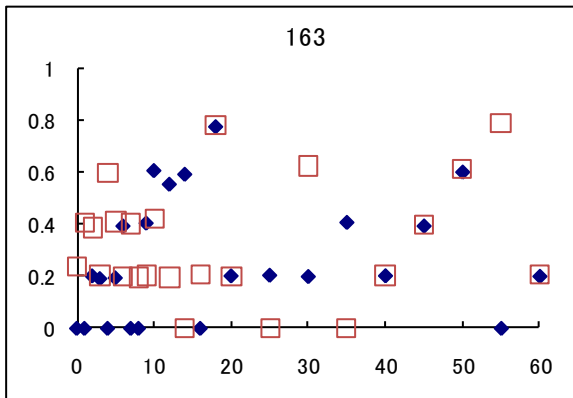
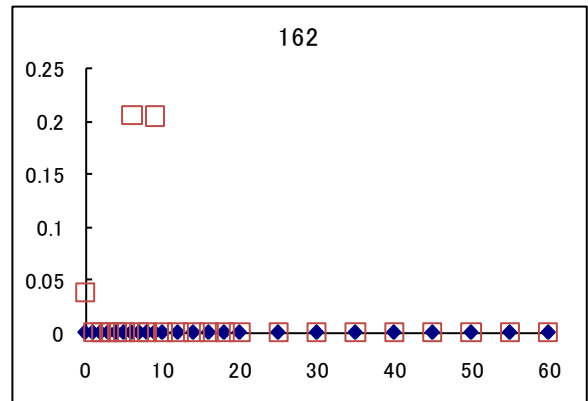
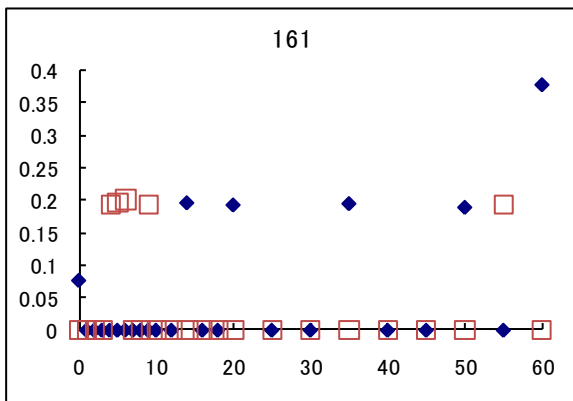
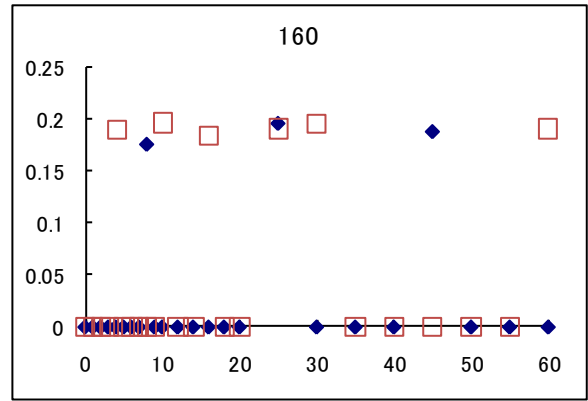
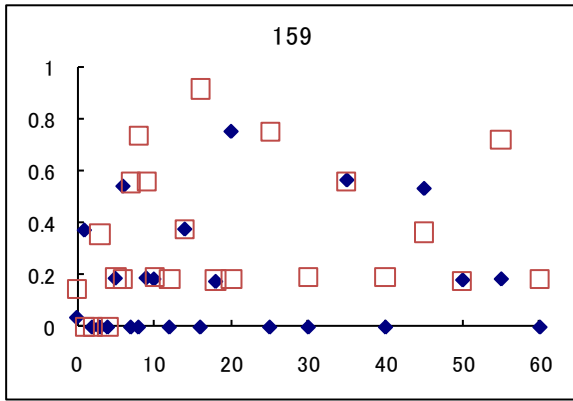


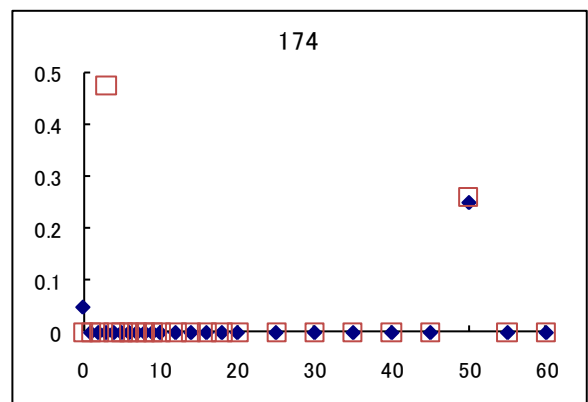
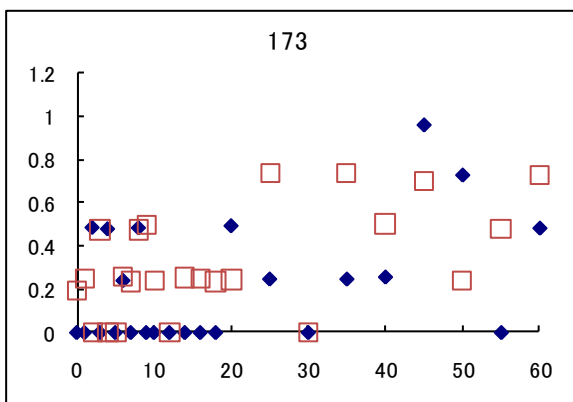
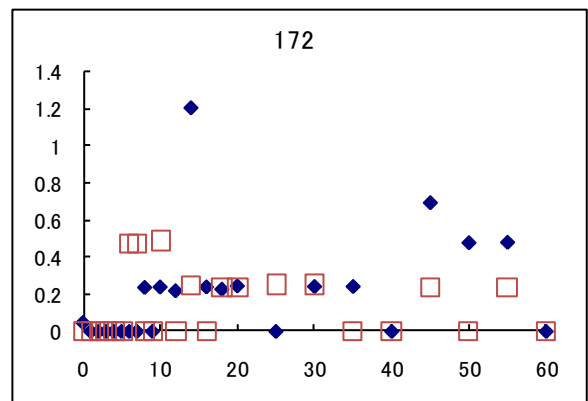
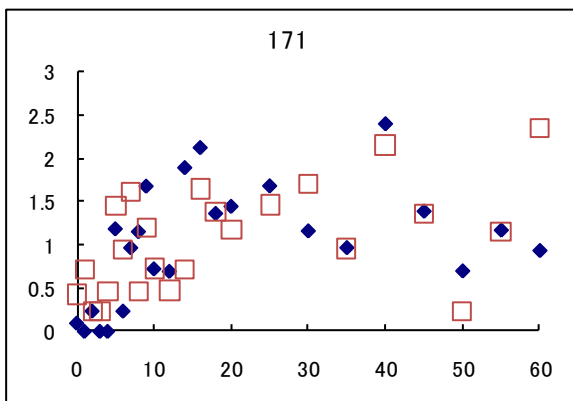
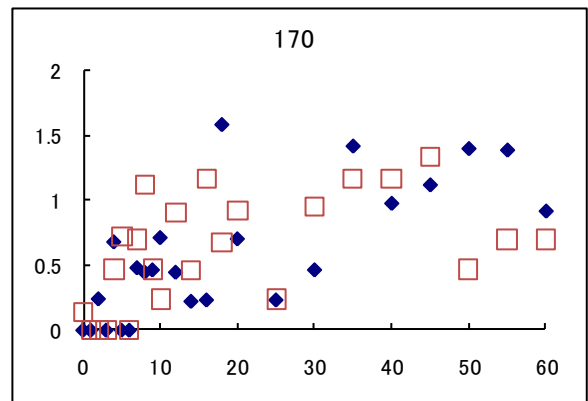
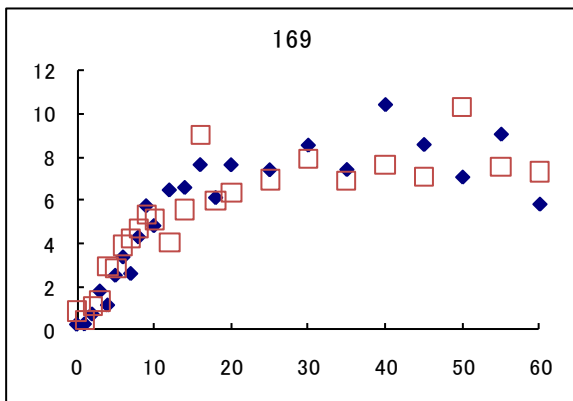
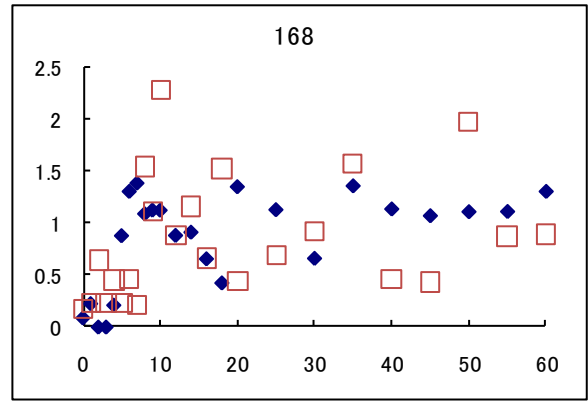
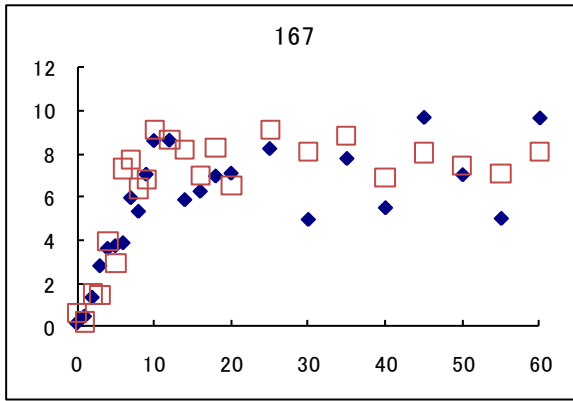


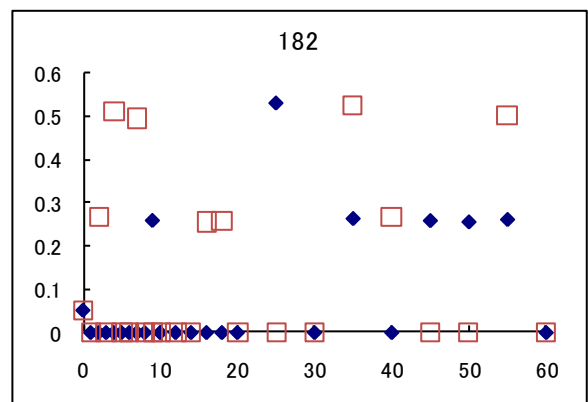
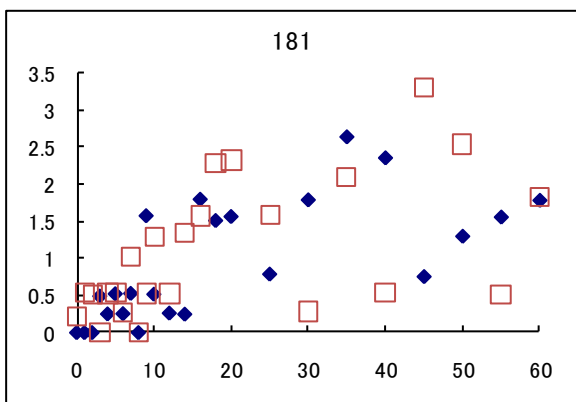
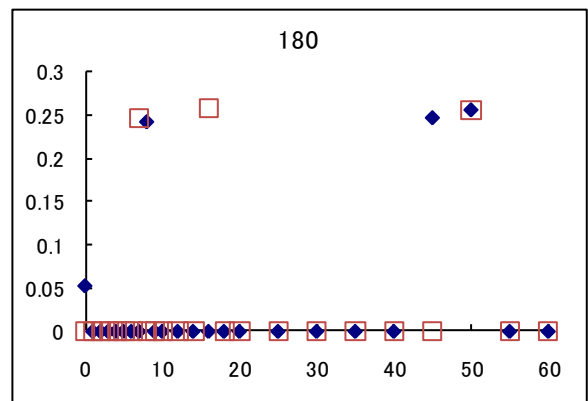
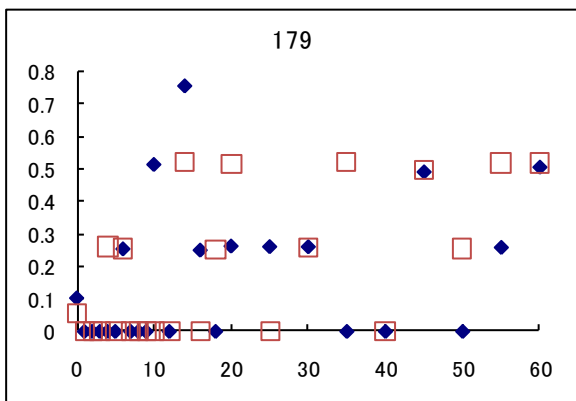
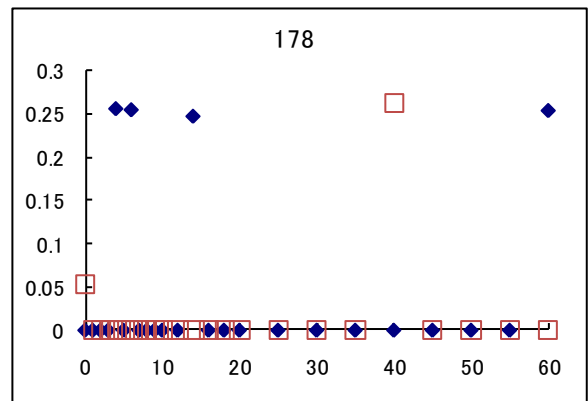
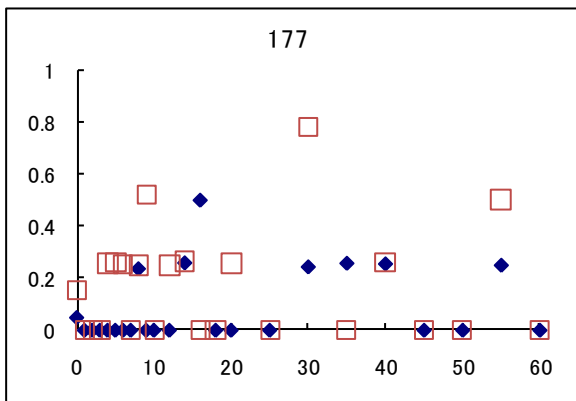
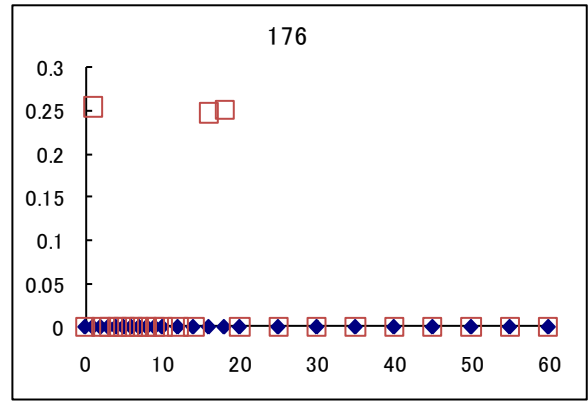
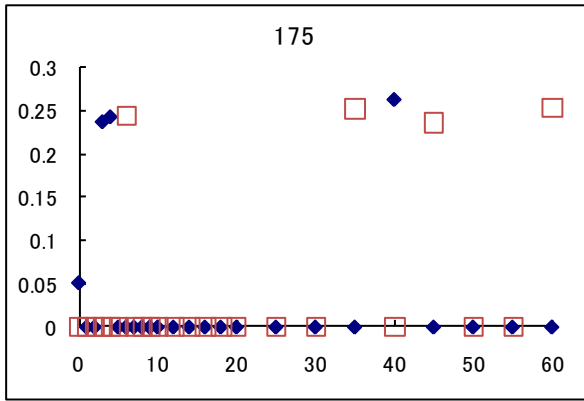


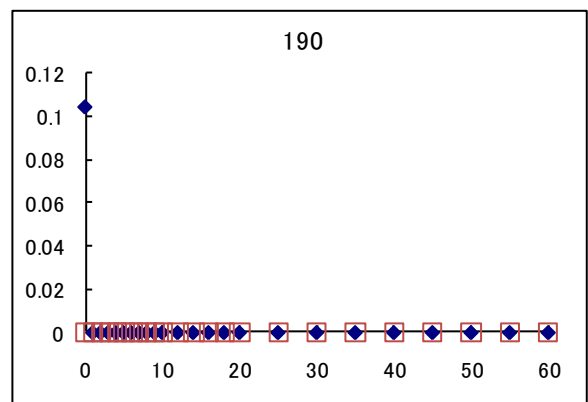
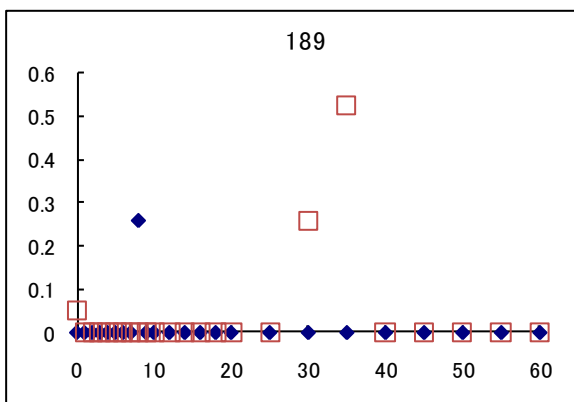
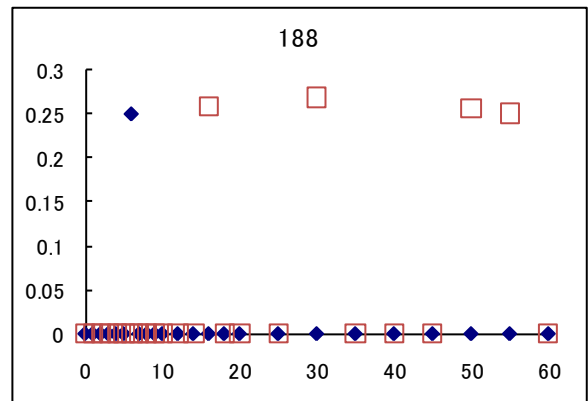
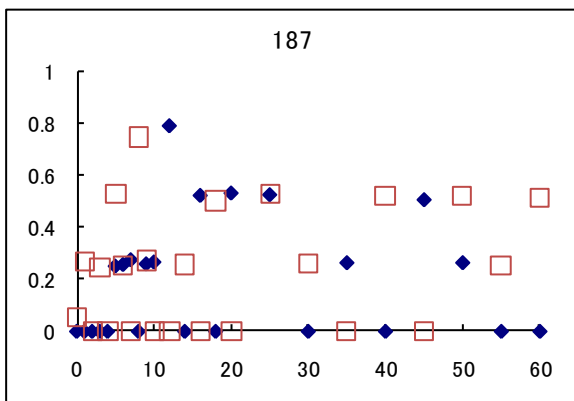
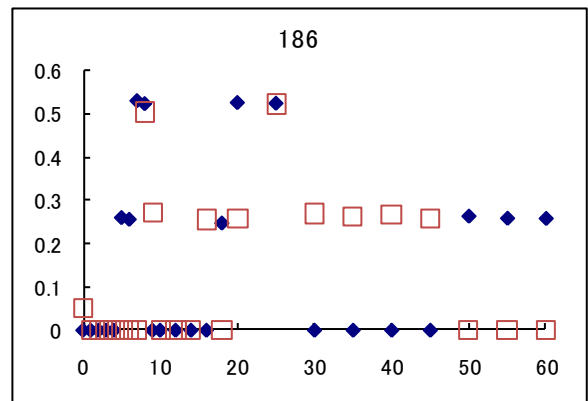
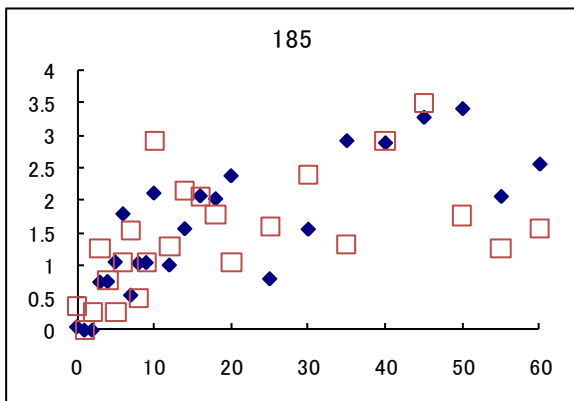
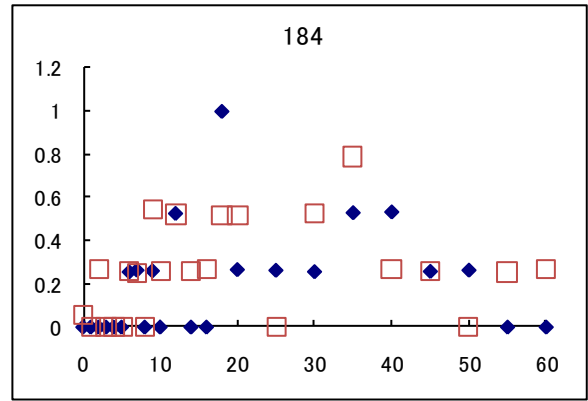
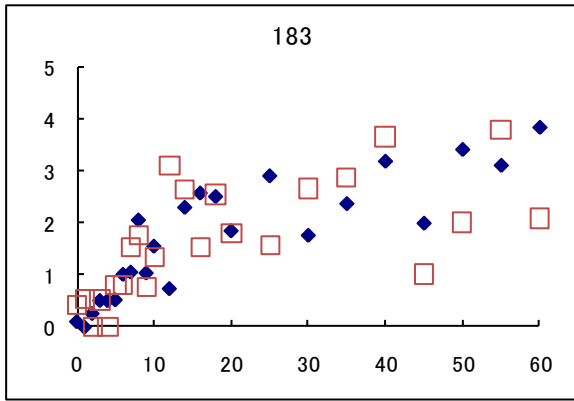


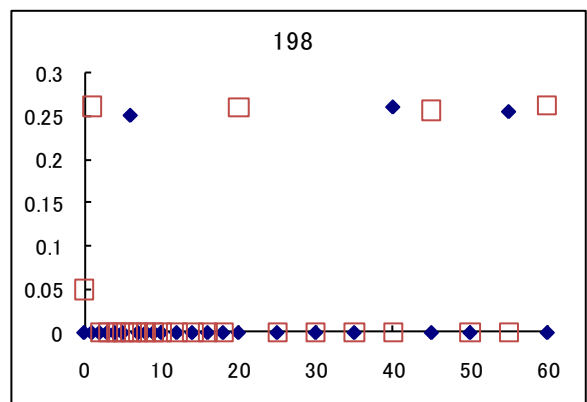
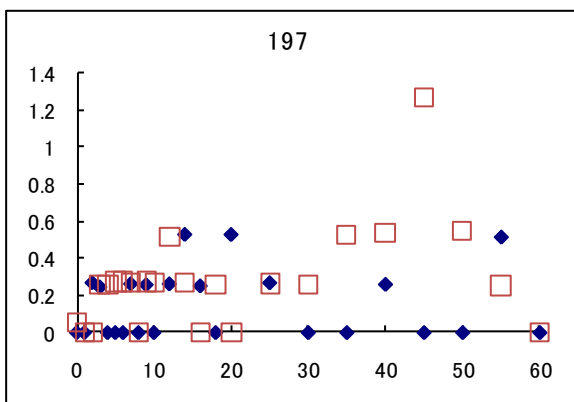
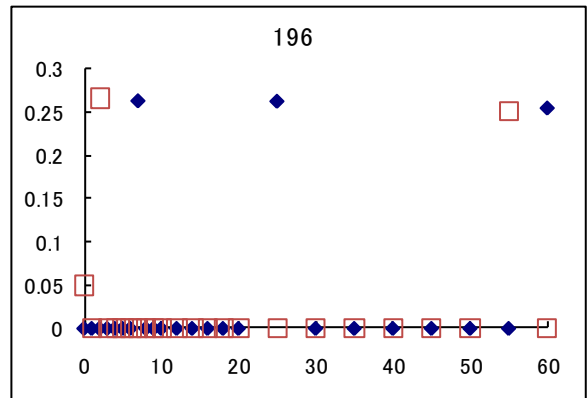
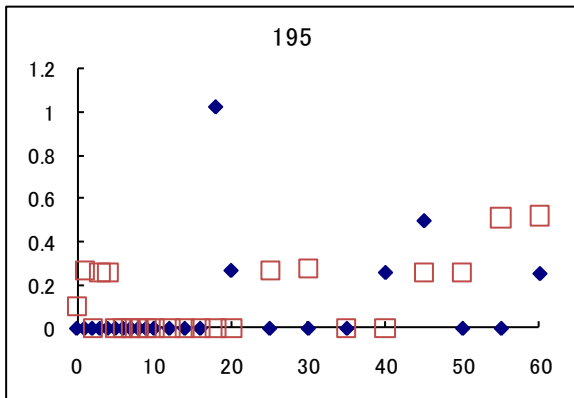
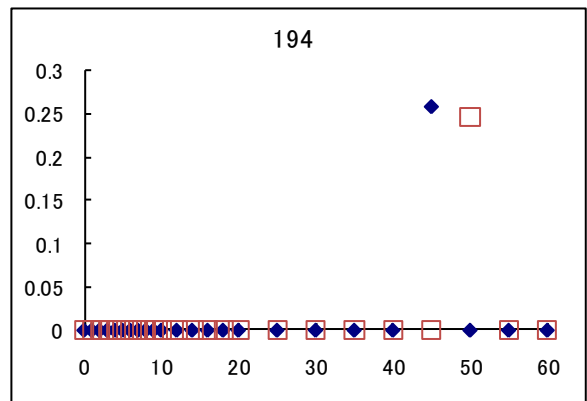
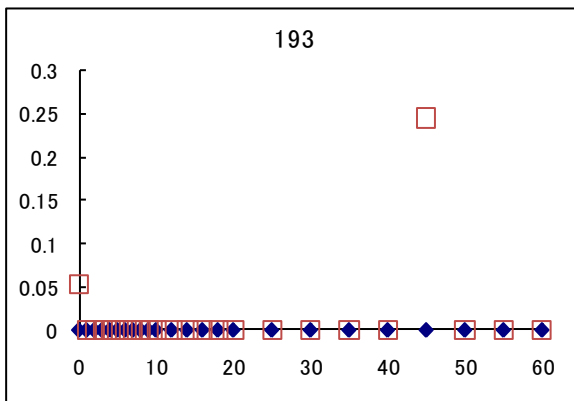
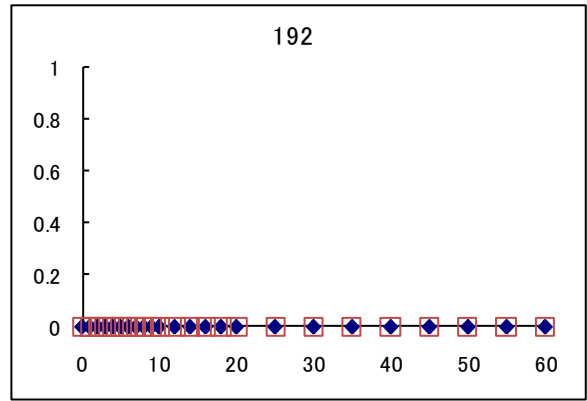
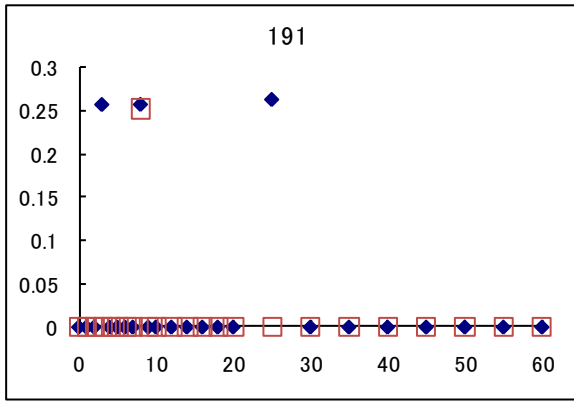


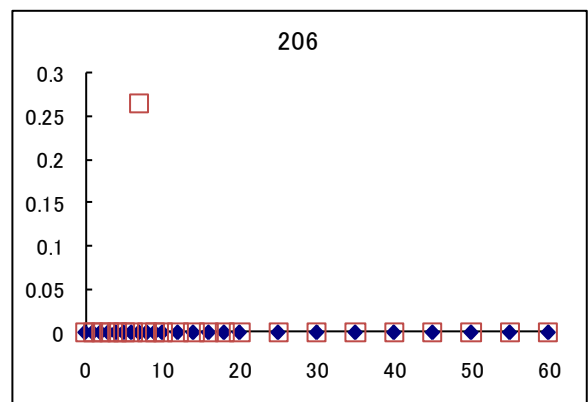
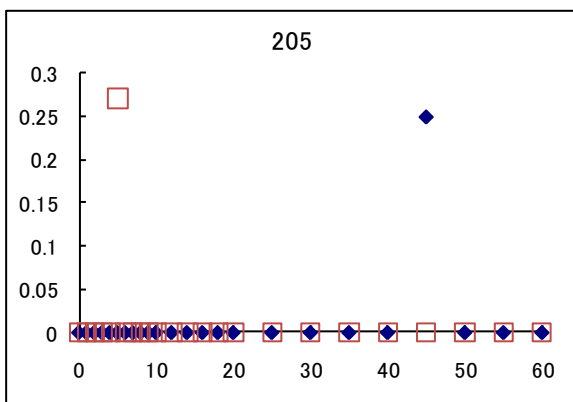
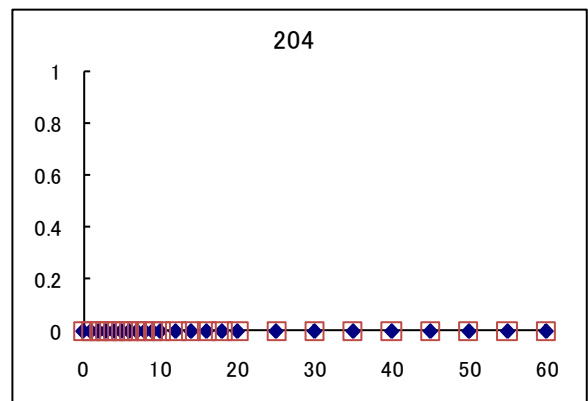
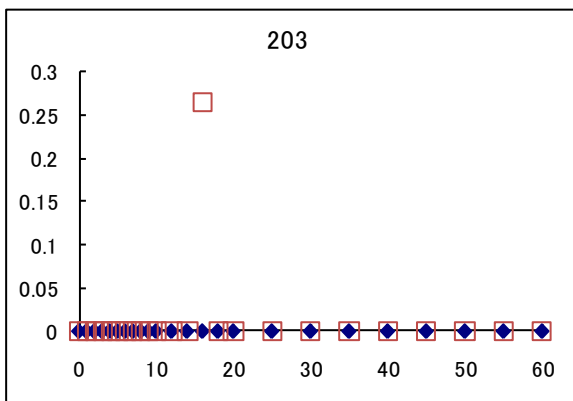
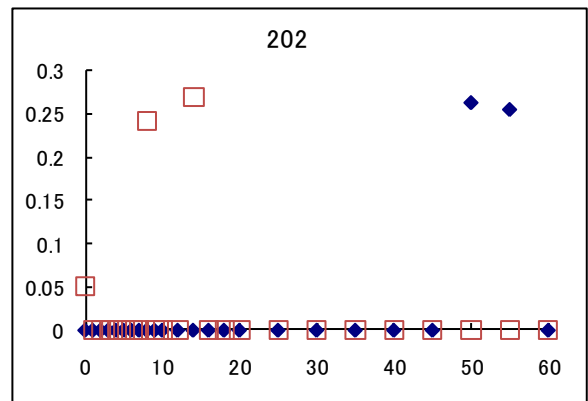
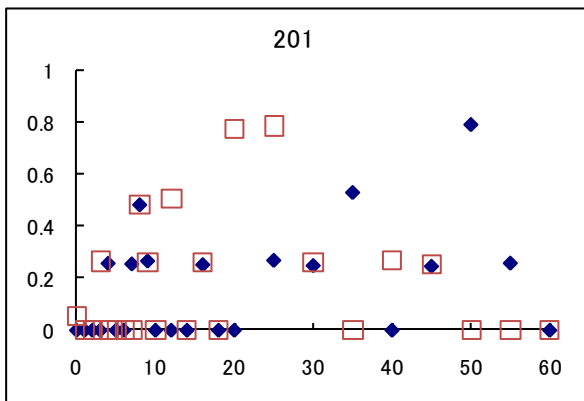
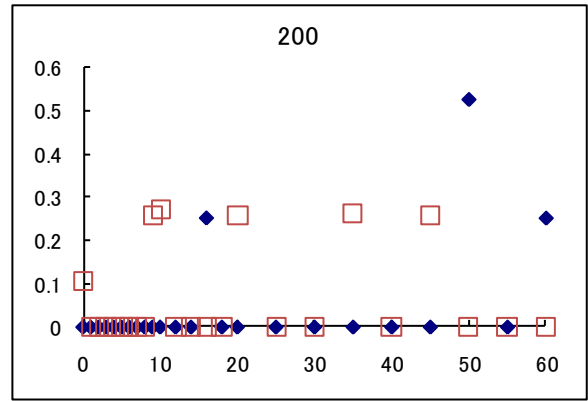
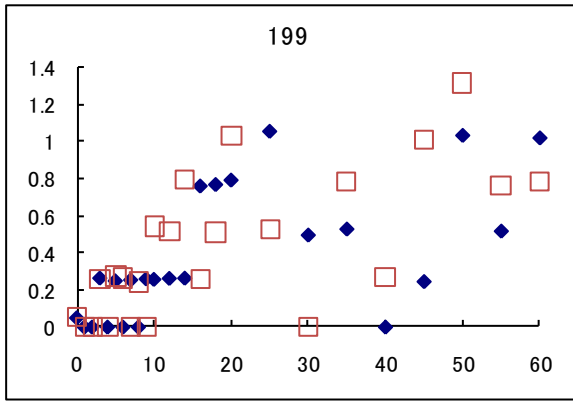


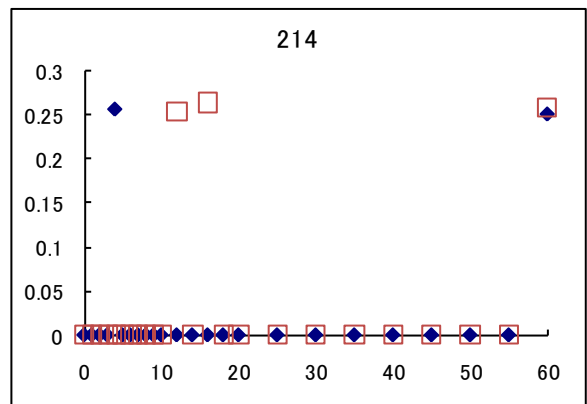
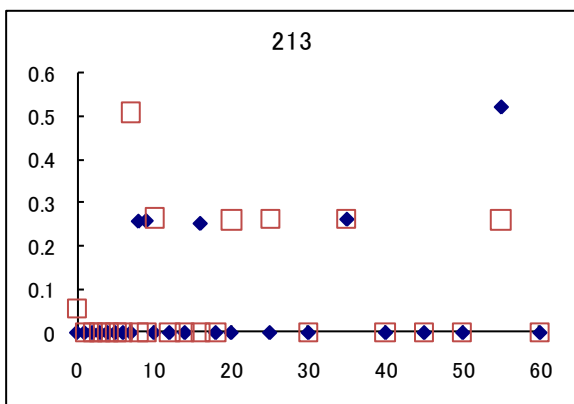
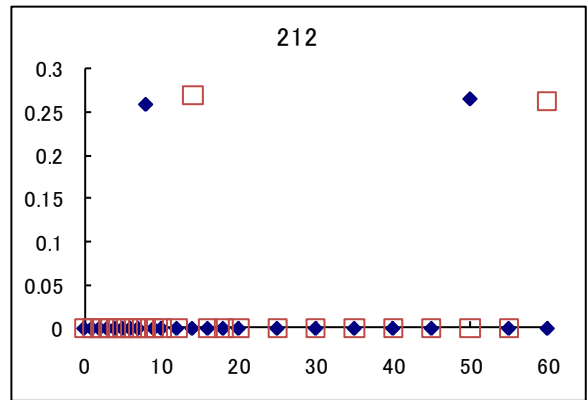
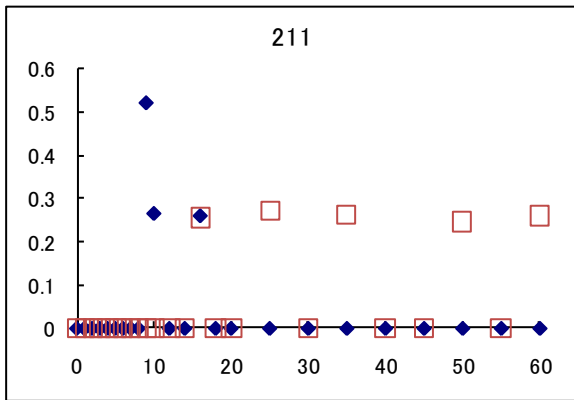
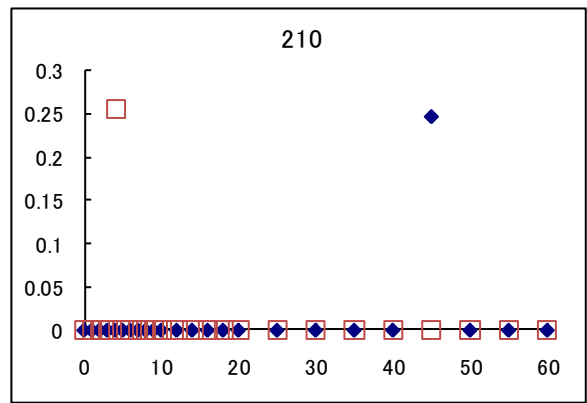
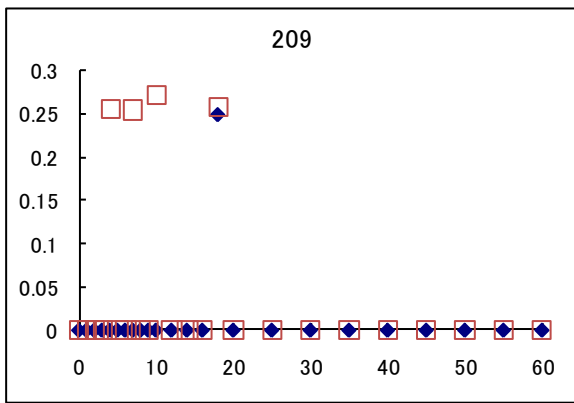
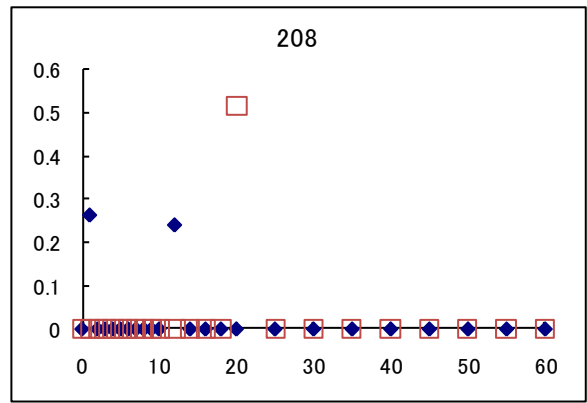
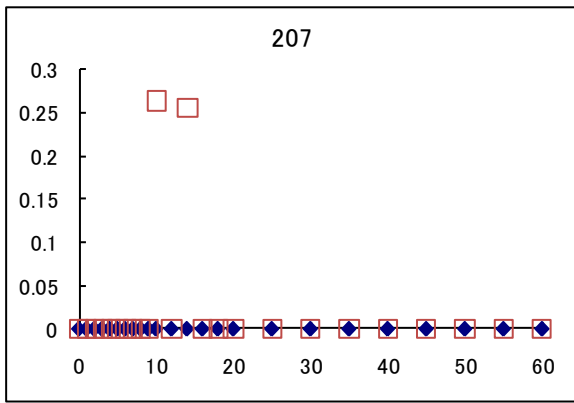








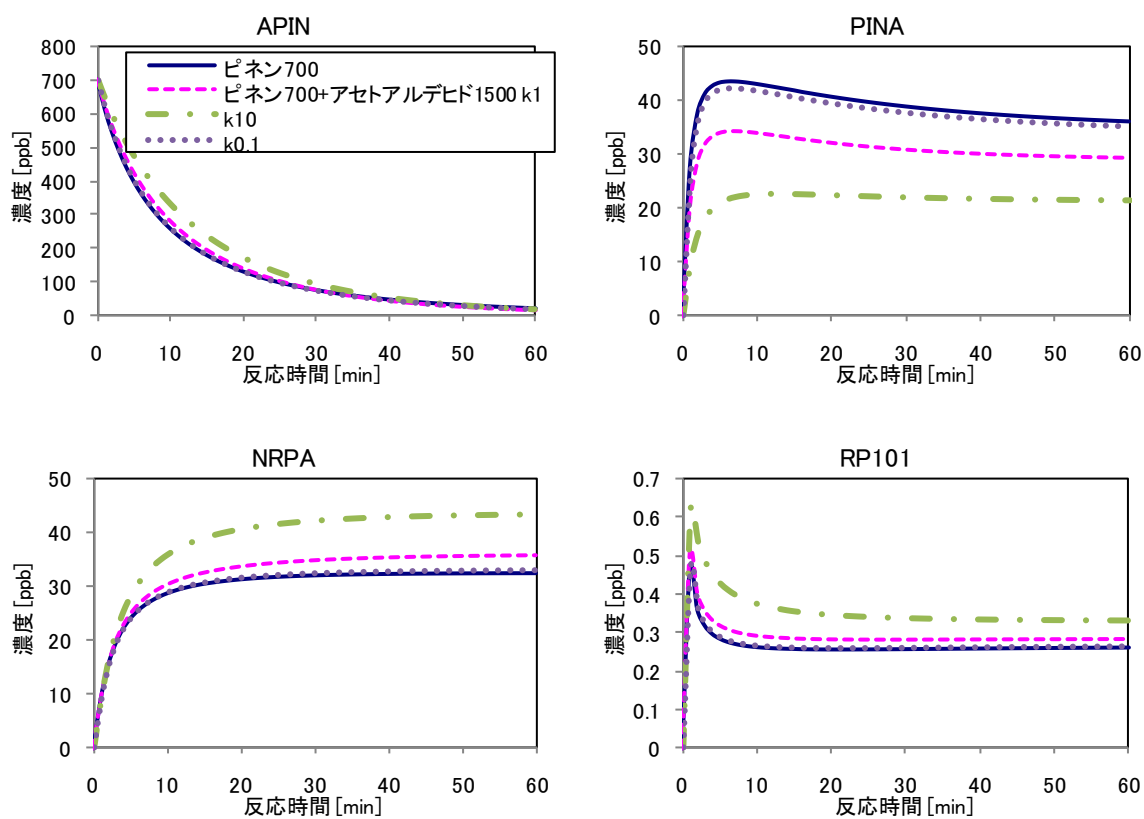


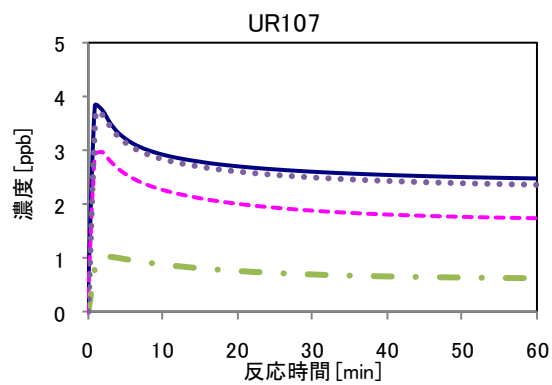
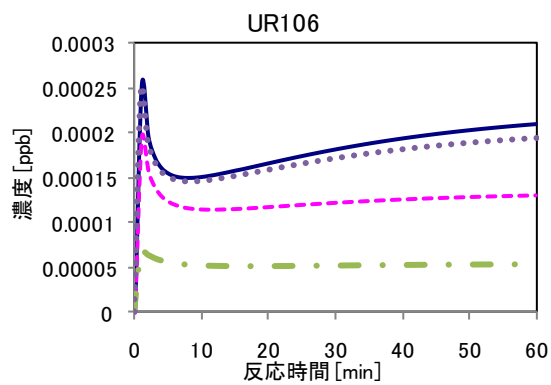
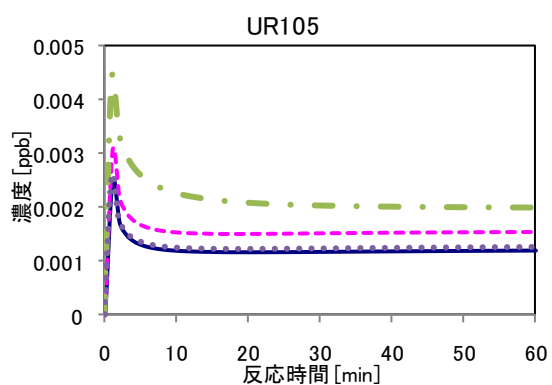
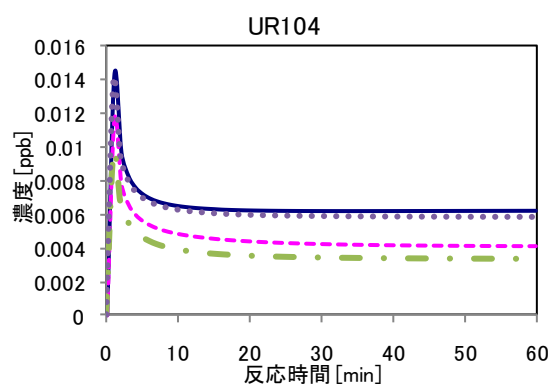
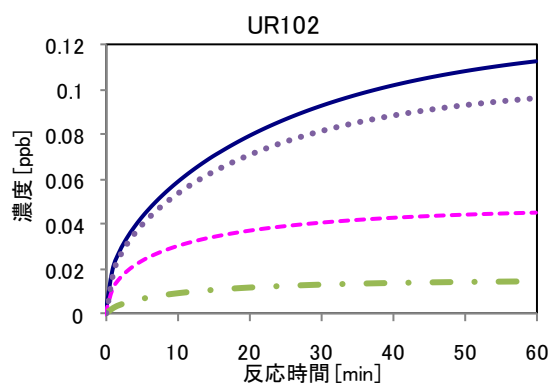
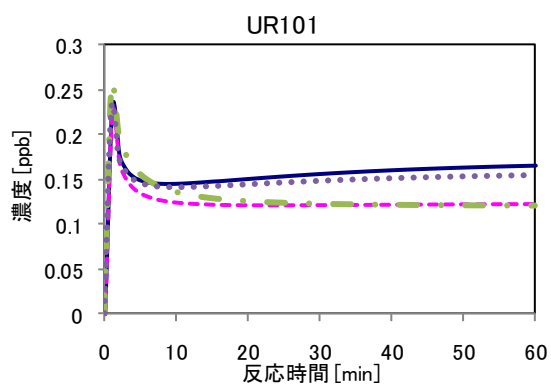
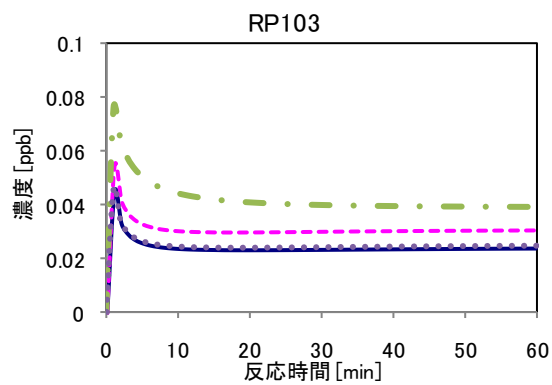
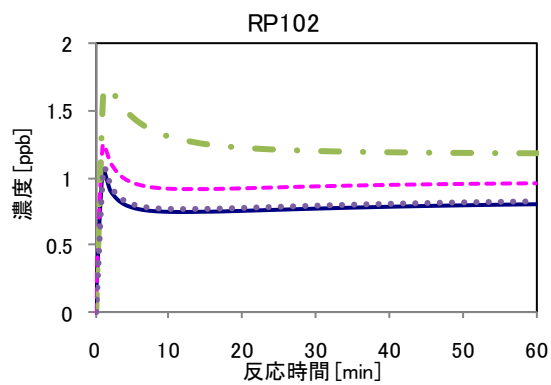


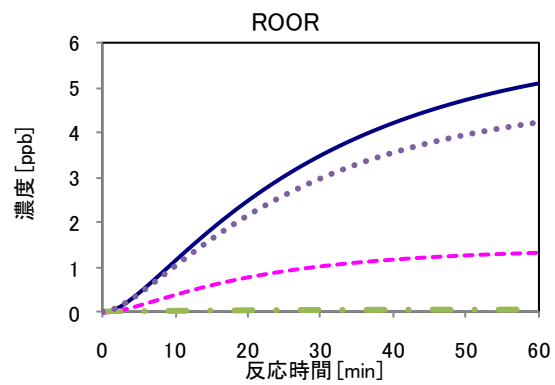
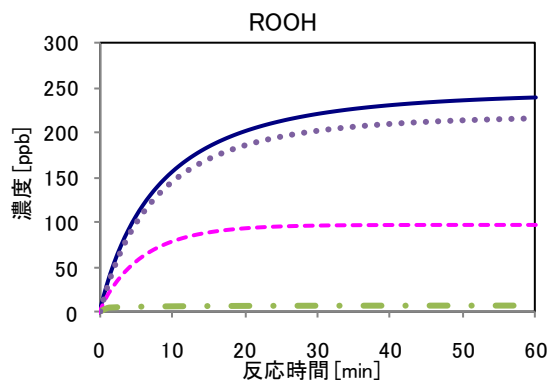
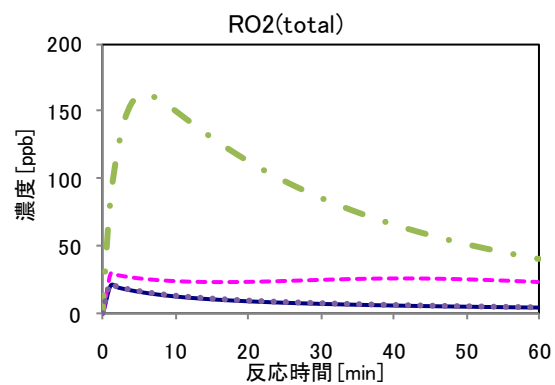
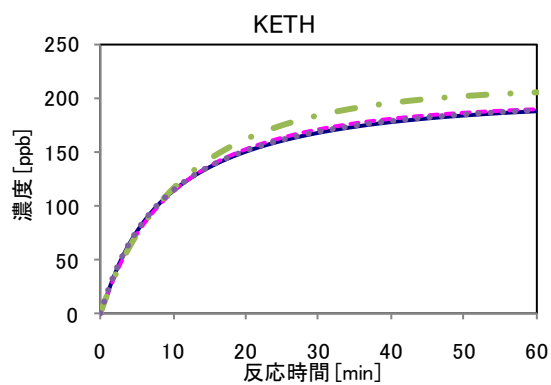
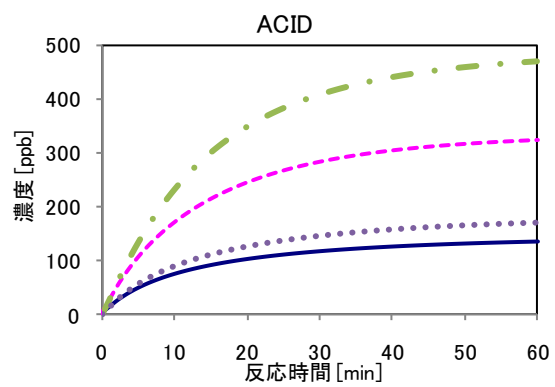
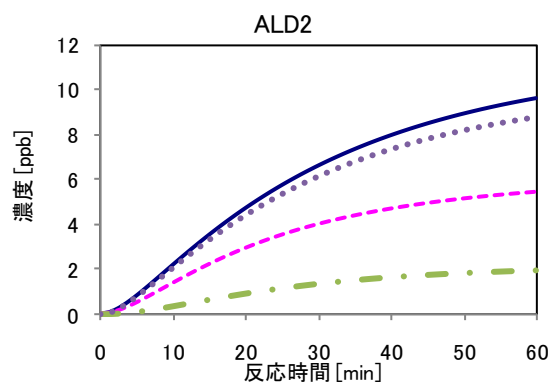
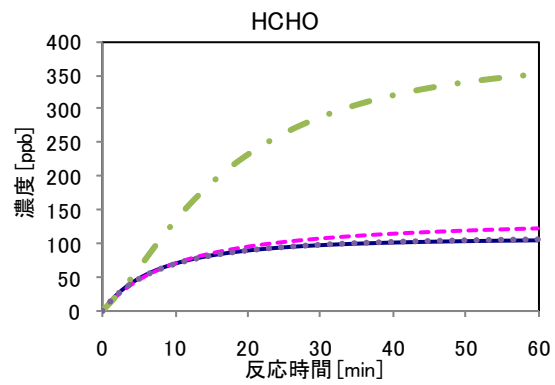
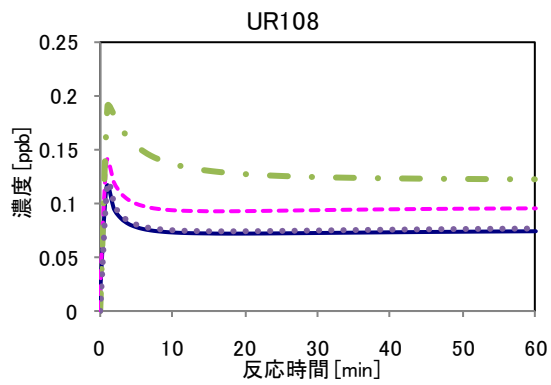
(B) シミュレーションの計算結果

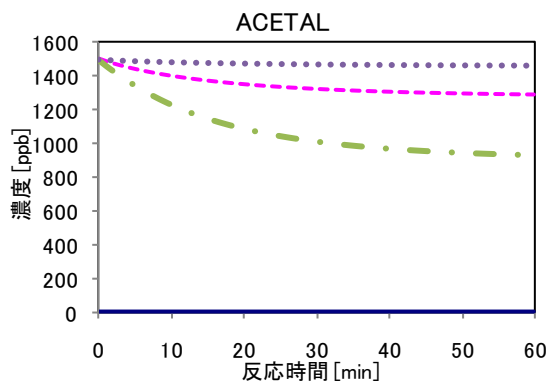
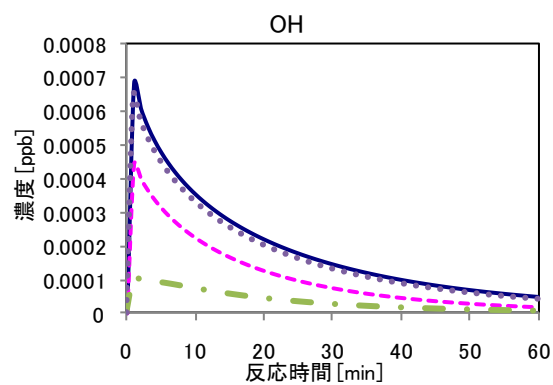
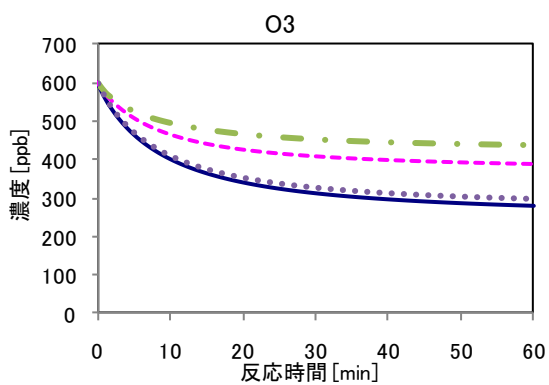
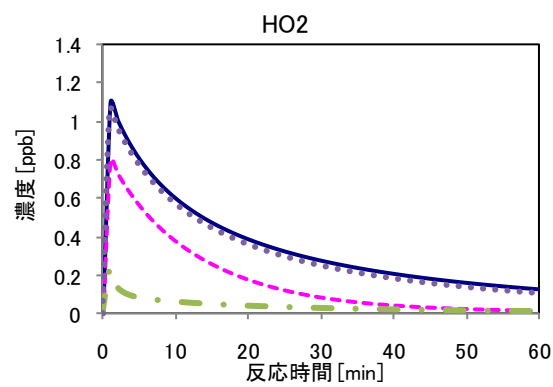
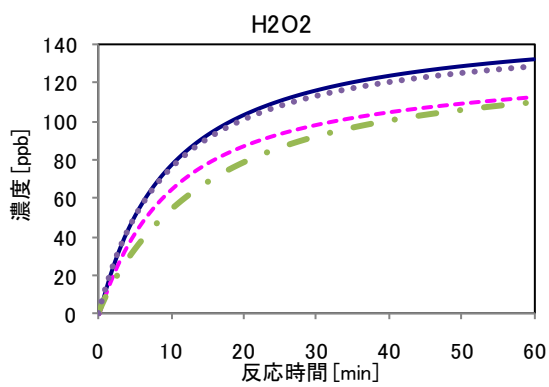
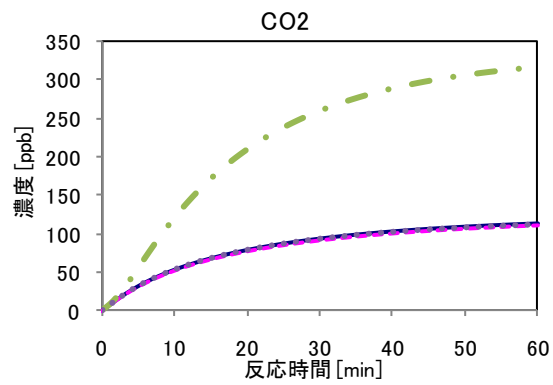
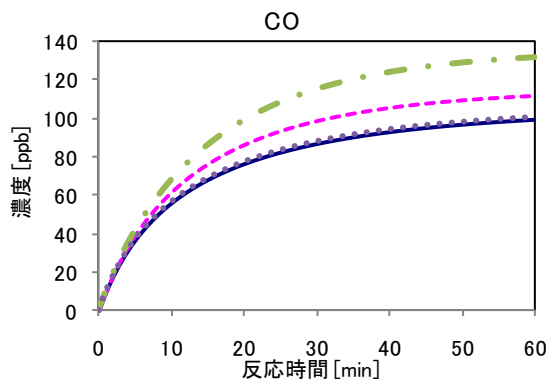
シミュレーションによる個々の物質の濃度変化の計算結果を以下に示す。掲載するデータは高濃度実験と同じ濃度条件にしたものであり、テルペン類のみの場合（テルペン 700）、テルペン類とアセトアルデヒドが共存した場合（テルペン 700+アセトアルデヒド 1500 k1）、そして、アセトアルデヒドが共存する場合にアセトアルデヒドと OH ラジカルの反応速度を 10 倍と 0.1 倍に変えた場合（k10、k0.1）の比較をしている。またシミュレーションに含まれている全ての物質ではなく、濃度変化が確認されたガス状酸化生成物およびオゾン、OH ラジカル、HO₂ラジカル、RO₂ラジカルの総計のみとした。グラフタイトルに示されているのは、その物質のシミュレーション上での名称である。

● α -ピネン









● リモネン

