

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	室内浮遊粒子へのSVOC吸着挙動解析と空気中からヒトへの曝露評価に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	近藤恒佑
Author(English)	Kousuke Kondou
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12431号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鍵直樹,横山裕,湯浅和博,浅輪貴史,大風翼
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12431号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

室内浮遊粒子への SVOC 吸着挙動解析と
空気中からヒトへの曝露評価に関する研究

2023 年

東京工業大学大学院 環境・社会理工学院
建築学系 建築学コース

近藤 恒佑

目次

第 1 章 序論	2
1.1. 研究背景	2
1.2. 室内環境中における SVOC とその動態	4
1.2.1. 室内環境中における SVOC	4
1.2.2. 本研究で対象とする SVOC	7
1.2.3. 室内環境中における SVOC の実測事例	12
1.2.4. 空気中の動態に関する知見と浮遊粒子への SVOC 吸着モデル	12
1.2.5. 浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデル	13
1.3. 研究目的	14
1.4. 本論文の構成	14
第 2 章 浮遊粒子への SVOC 吸着モデルのレビューと吸着挙動実験系の構築	24
2.1. 大気中浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデル	24
2.1.1. 気相における分子の挙動と吸着理論	24
2.1.2. 大気中浮遊粒子表面への SVOC 吸着・吸収モデル	39
2.2. 浮遊粒子への SVOC 吸着挙動実験系の構築	60
2.2.1. 実験装置の概要	60
2.2.2. 室内環境中に存在する浮遊粒子と実験に用いた試験粒子	63
2.2.3. 測定・分析方法	71
2.2.4. 実験装置と模擬浮遊粒子の特性検討	81
2.2.5. 試験粒子の比表面積および細孔の解析	118
2.3. まとめ	135
第 3 章 浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験	145
3.1. 室空間中湿度と吸着対象粒子の親疎水性に関する予備的検討	145
3.1.1. 建材上粉体粒子への SVOC 吸着挙動実験	145
3.1.2. 実験結果と考察	146
3.2. 浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験	150
3.2.1. 実験の概要	150
3.2.2. 浮遊粒子濃度の評価方法とその定義	152
3.2.3. 空間の温度と浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討	153
3.2.4. 空間の温度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響	154
3.2.5. 浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討	156

3.2.6. 浮遊粒子の表面特性と組成が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響.....	158
3.2.7. 浮遊粒子の滞留時間と DEHP 吸着量の関係.....	164
3.3. 浮遊粒子表面への SVOC 吸着機構に関する考察.....	167
3.3.1. SVOC 吸着予測モデルの室空間への適用のための検討.....	167
3.3.2. モデルと実験値の比較.....	178
3.3.3. 室内環境における SVOC 吸着予測モデルの提案.....	183
3.4. まとめ.....	189
第 4 章 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する基礎的検討.....	196
4.1. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する既往研究.....	196
4.1.1. 既往研究の概観.....	196
4.1.2. Shi らによる人体表面への浮遊粒子沈着モデル.....	197
4.2. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動実験.....	208
4.2.1. 実験の概要及び方法・手順.....	208
4.2.2. 粒子発生装置.....	208
4.2.3. 実験室.....	210
4.2.4. サーマルマネキン.....	212
4.2.5. 曝露評価用シリコンウエハと沈着粒子の計数方法.....	213
4.2.6. シリコンウエハのサーマルマネキンへの設置方法.....	214
4.2.7. 実験手順.....	218
4.2.8. 実験室内の環境条件.....	219
4.3. 実験結果及び考察.....	222
4.3.1. 実験再現性の確認とウエハへの粒子沈着状況.....	222
4.3.2. 沈着速度の実験値の算出.....	224
4.3.3. 人体への浮遊粒子沈着モデルによる各部位の粒子沈着速度の推算.....	225
4.3.4. 粒子沈着速度の実験値と理論値の比較.....	226
4.3.5. マネキン全身への粒子沈着速度の推算.....	229
4.4. まとめ.....	231
第 5 章 空気中からヒトへの SVOC 曝露評価.....	236
5.1. 室内空間中におけるヒトへの SVOC 曝露モデル.....	236
5.1.1. ヒトへの SVOC 曝露モデル.....	236
5.1.2. SVOC 曝露モデルを使用した曝露評価に関する既往研究.....	243
5.2. 室内空気中からヒトへの SVOC 曝露評価.....	245
5.2.1. 本研究における曝露評価方法.....	245

5.2.2. 曝露評価の結果と考察.....	256
5.3. 室内環境制御による空気中からの SVOC 曝露量の抑制の検討	273
5.4. まとめ.....	280
第 6 章 結論	291
6.1. 結論	291
6.2. 本研究の限界と今後の課題	295
6.2.1. 第 2～3 章：浮遊粒子への SVOC 吸着挙動について	295
6.2.2. 第 4 章：人体表面への浮遊粒子沈着挙動について.....	296
6.2.3. 第 5 章：空気中からのヒトへの SVOC 曝露評価について.....	297

研究業績

謝辞

第 1 章

序論

第 1 章 目次

第 1 章 序論.....	2
1.1. 研究背景.....	2
1.2. 室内環境中における SVOC とその動態.....	4
1.2.1. 室内環境中における SVOC	4
1.2.2. 本研究で対象とする SVOC	7
1.2.3. 室内環境中における SVOC の実測事例.....	12
1.2.4. 空気中の動態に関する知見と浮遊粒子への SVOC 吸着モデル.....	12
1.2.5. 浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデル	13
1.3. 研究目的.....	14
1.4. 本論文の構成.....	14

第1章 序論

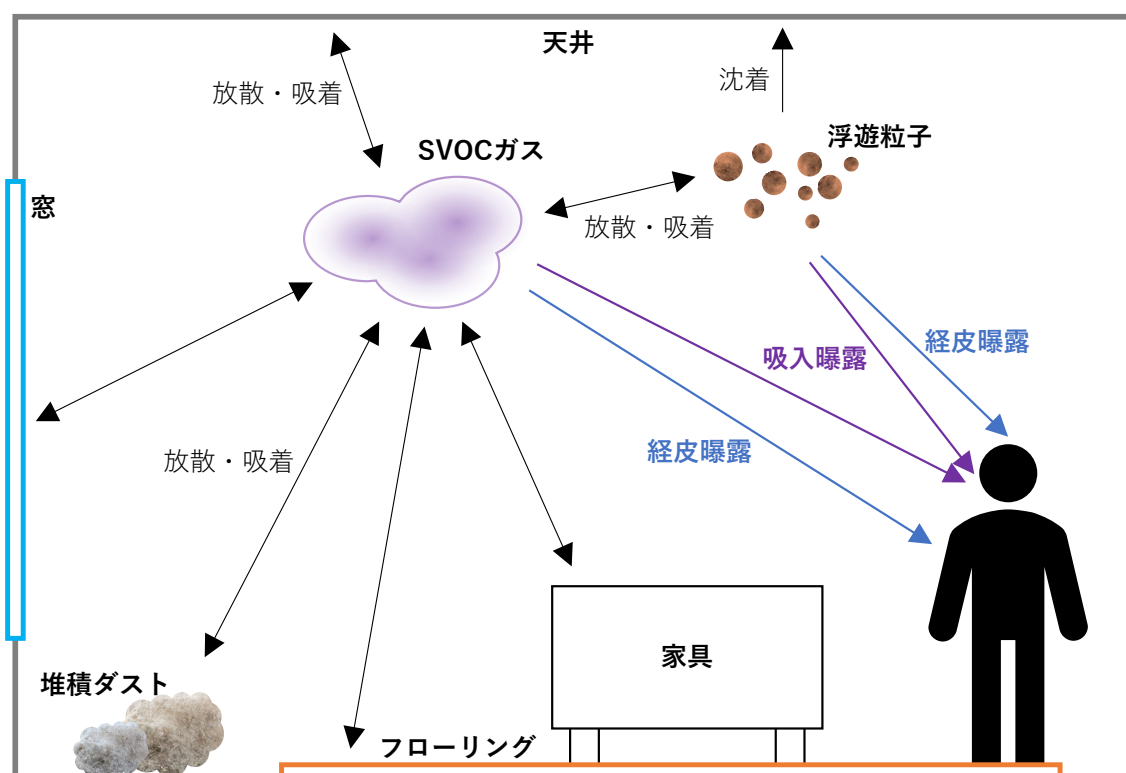
1.1. 研究背景

現代の日本人は90%以上の時間を屋内で過ごすと考え¹⁻¹⁾,世界的に見ても先進国で85%,発展途上国で70%の時間を屋内での滞在時間が占めるとされる¹⁻²⁾。さらに,科学の発展に伴い,建築物には接着剤,合成塗料,防菌・防腐剤,難燃剤など,さまざまな機能・効能を付与するため,多くの化学物質が用いられるようになった。また,プラスチック製品,合成繊維のテキスタイル製品,コンピューター・テレビ・洗濯機などの家電・電子機器は,近代化に伴い住宅・オフィスなどをはじめ,屋内に偏在するようになった¹⁻³⁾。これらの生活用品にも,多量の添加物(難燃剤,可塑剤,酸化防止剤,過フッ素化合物)が含まれている。これらの物質は室内空气中に次第に放散され,すでに室内環境において多量に検出されており¹⁻⁴⁾,近年の建築物の高気密・高断熱化や換気量の減少なども相まって,室内空気質の汚染が問題となっている。その代表ともいえる「シックビルディング症候群」は,1982年に世界保健機関(WHO)により定義され,日本国内でも1990年代より新築・改築住宅において,ホルムアルデヒドを中心とするカルボニル化合物やトルエン,キシレンなどの揮発性有機化合物(Volatile organic compounds; VOC)の汚染が顕在化し,「シックハウス症候群」として大きな社会問題となった^{1-5),1-6)}。これに対し,各省庁により室内濃度指針値の策定や建材・換気設備などに関する規制が敷かれるなど,対策が取られてきた。

VOCの中でも沸点が高く比較的揮発性の低い物質は,総称して準揮発性有機化合物(SVOC,沸点240~260°Cから380~400°C)として定義されている。SVOCもポリ塩化ビニル製の床材や壁紙,難燃剤,プラスチック中の可塑剤,塗料など,室内に多くの発生源を有し,近年世界的に注目が集まっているが,VOCに比べ未解明の点が多く今後も継続した研究が求められている¹⁻⁵⁾。SVOCに関しても曝露することで喘息・喘鳴,アレルギー,生殖異常などとの関連が見い出され,健康への様々な悪影響が報告されており,国内においても室内で頻繁に検出されるSVOCのうち,フタル酸ジブチル(DBP),フタル酸ジエチルヘキシル(DEHP)には室内濃度指針値も制定されている。

SVOCはその物理的・化学的特性のために,VOCのなかでも室内空間においてとりわけ複雑な挙動を示すことが知られている。室内におけるSVOCの動態のうち,いくつかの重要な挙動を示した模式図を図1-1に示す¹⁻⁸⁾。SVOCはその揮発性の低さゆえ,ガスとして発生源から放散したものが固体表面に再び吸着する性質を有し,床面に堆積したダスト(ハウスダスト)や室内空气中の浮遊粒子も吸着対象となる¹⁻⁹⁾。したがって,SVOCはガスと浮遊粒子に吸着した状態(粒子態)で室内空气中に混在しており,居住者はガスと粒子態,両方のSVOCに曝されることとなる。このような複雑な動態のため検討が必要な項目も多岐に渡り,これまで様々な研究が行われてきた。実測から,室内空气中・大気中の浮遊粒子¹⁻¹⁰⁾⁻¹⁻¹²⁾及びハウスダスト^{1-13),1-14)}へのSVOCの吸着が実際に確認されており,PAE,中でもDEHPやDBPは報告例が非常に多い。しかしながら,その全体像は未だ解明されておらず,今なお多様な側面から研究が盛んに行われている状況である。

SVOCの粒子態に関しては、浮遊粒子が存在することでSVOCの放散が促進され空気中の総量を増加させることが示されており¹⁻¹⁵⁾、粒子態は拡散係数が小さいことで肺の奥に侵入し健康被害が拡大する可能性、ひいては健康リスク評価の際の考慮の重要性が言及されている¹⁻¹⁶⁾。以上より、空気中SVOCの汚染評価ならびに健康影響の考慮にはガスとともに粒子態まで含めた挙動・実態把握が不可欠であるが、粒子態は測定自体が困難であり¹⁻⁸⁾、実験・分析環境の構築も難しいことから特に知見が不足しており、室内空気環境の改善のためその解明が待たれている状況である。



Weshlerらの既往文献を基に筆者が作成。気相（ガス）とそのほかの室内における収着要素（浮遊粒子、堆積ダスト、家具・窓・床などの表面、人体表面）との間の分配を示している。換気に関連する外気を含めたSVOC収支、発生源からの放散挙動については割愛している。

図 1-1 室内環境におけるSVOCの動態の模式図¹⁻⁸⁾

1.2. 室内環境中における SVOC とその動態

1.2.1. 室内環境中における SVOC

VOC は常温で液体や固体の形でも存在し得る蒸気圧の有機化合物で、日本国内において 1ppm 以上の濃度を示した VOC は 250 成分を超えており、更に 900 成分を超える VOC が同定されている¹⁻¹⁷⁾。WHO では、室内空気汚染源となる可能性のある有機化合物を沸点に応じて表 1-1 のように分類している¹⁻¹⁸⁾。このうち、沸点が 240~260°C から 380~400°C のものが、SVOC に分類される。

生活環境中においては、プラスチックに流動性を持たせるために添加される可塑剤（フタル酸エステル (PAE) 類、アジピン酸エステル類）、難燃性可塑剤（リン酸トリエステル類）、殺虫剤、抗酸化剤として使用されるほかに界面活性剤、殺虫剤などの原料となっているアルキルフェノール類に加え、多環芳香族炭化水素、直鎖状アルカン、ポリ塩素化ビフェニル (PVC)、シリコンなど、実に多くの SVOC が存在している^{1-13), 1-19), 1-20)}。これらは低揮発性であるが、添加母体のポリマー素材と共有結合を形成するわけではないため、様々な製品から空气中に放散される。

特に本研究では、厚生労働省により室内濃度指針値が設定され、健康被害や室内での検出例も多数報告されている DBP、DEHP をはじめとするフタル酸エステル類 (PAE) を対象とする。米国環境保護庁 (U.S. Environmental Protection Agency, US EPA) によれば、PAE だけで見ても世界で毎年 2 億キログラムを超える量が生産されている¹⁻²¹⁾⁻¹⁻²⁴⁾。図 1-2 には、可塑剤工業会によりまとめられた PAE 類の国内出荷実績を示す¹⁻²³⁾。国内で使用される可塑剤のうち 8 割は PAE 類が占めるとされるが、そのうち 2021 年では DEHP と DINP が半分程度を占めている。2010 年には DEHP が 7 割、DINP が 3 割程度であったことを踏まえると、徐々に DEHP から DINP へ置き換わりが生じていることが見て取れる。一方、PAE 類を含む SVOC は揮発性が低いことで長期間にわたり放出を続けることが知られており^{1-8), 1-24)}、過去に流通した可塑剤（いわゆる Legacy SVOC）が今日まで居住者に影響を及ぼしているとされる¹⁻²⁵⁾。国内で使用されている代表的な可塑剤の特徴と主な用途を表 1-2 に示す¹⁻²⁶⁾。DEHP や DBP は建材や内装材、装飾品などにも多く使用されていることがわかる。

表 1-1 WHOによるVOCの分類¹⁻¹⁸⁾

Name	Boiling point(°C)	Saturated vapor pressure (kPa, 25°C)	Example
Very Volatile Organic Compounds (VVOC)	<0~50-100	15~	Formaldehyde
Volatile Organic Compounds(VOC)	50-100~240-260	102~	Toluene, Benzene, Xylene, Styrene
Semi-volatile Organic Compounds (SVOC)	240-260~380-400	108~102	Bis (2-Ethylhexyl) phthalate, Dibutyl phthalate
Particulate Organic Matter (POM)	>380	-	Benzo[a]pyrene

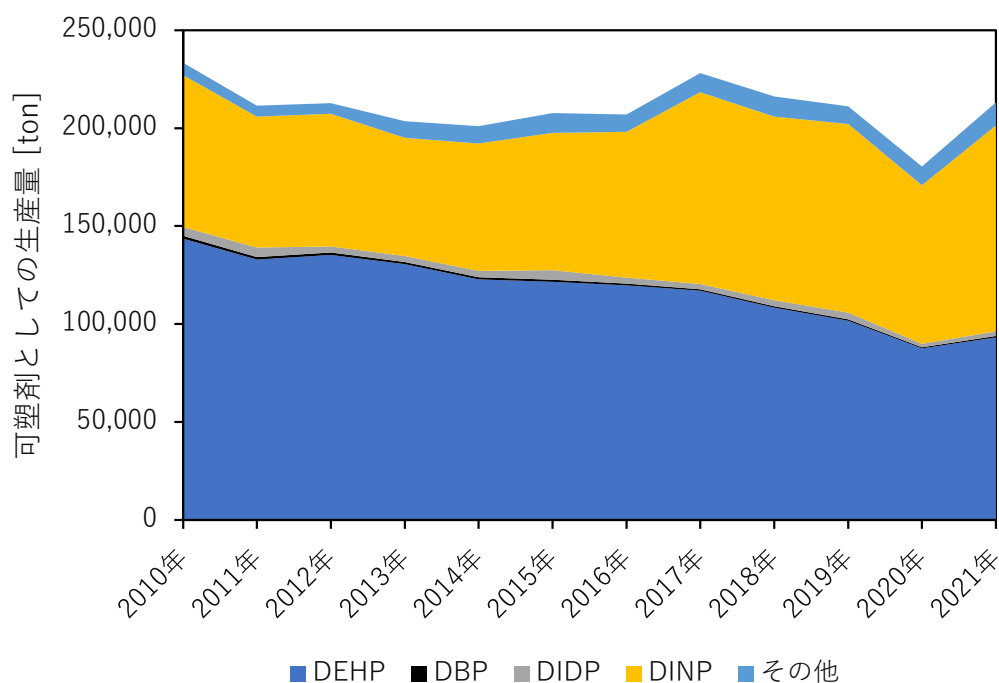


図 1-2 可塑剤工業会による国内出荷実績¹⁻²³⁾

表 1-2 代表的な可塑剤の特徴と主な用途¹⁻²⁶⁾

名称/略号	分子量	沸点 [°C] (常圧)	水への溶解性 [mg/L] (20°C)	主な用途
フタル酸ジメチル	194	282	430	ニトロセルロース樹脂用可塑剤 および有機過酸化物の希釈剤
DMP				
フタル酸ジエチル	222	298	1500	酢酸セルロース・メタクリル酸・ 酢酸ビニル・ポリスチレンの希釈剤
DEP				
フタル酸ジブチル	278	339	10 (25°C)	塗料, 接着性, 印刷インキ, セラミックス, オレフィン用重合触媒
DBP				
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	390	386	0.003	床材, 壁紙, 一般フィルム, シート等
DEHP				
フタル酸ジイソノニル	419	403	0.0006	フィルム, シート, 高級レザー, 電線
DINP				
フタル酸ジイソデシル	446	420	0.0002	電線, 車両及び家具用レザー, シャワーカーテン, 床材等
DIDP				
フタル酸ブチルベンジル	312	370	2.7	床壁用タイル, 塗料用, ペースト用, 人造皮革・室内装飾品用
BBP				

1.2.2. 本研究で対象とする SVOC

1.2.2.1. フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP)

以下では本研究の吸着挙動実験で対象とする SVOC として選定した DEHP について、その特徴を述べる。DEHP は室内に発生源が多く、未だに可塑剤としての生産量も多いこと、健康への悪影響も報告例が多く、さらに SVOC の中でも揮発性が低く粒子に吸着しやすいことなどから実験の対象として選定している。

1) DEHP の物理および化学特性¹⁻²⁹⁾

フタル酸ジエチルヘキシル

別名：1, 2-Benzenedicarboxylic acid bis(2-Ethylhexyl) ester; Benzenedicarboxylic acid; bis(2-ethylhexyl) ester; DEHP; DOP; Dioctyl phthalate; Di-n-Butyl phthalate; DEHP

DEHP は常温では無色あるいは黄味を帯びた油状の液体で、特徴的な臭いがある低揮発性の物質である。化学物質審査規正法の既存点検では分解性良好と判断されているが、推定される環境中での分解半減期は比較的長く、大気中：1 日、水中：15 日、土壌中：200 日、底質中 3400 日程度と推定されており、また疎水性であるため、様々な環境媒体や食品中で検出されている。

DEHP の構造を図 1-3 に、物理的及び化学的な性質を表 1-3 に示す。

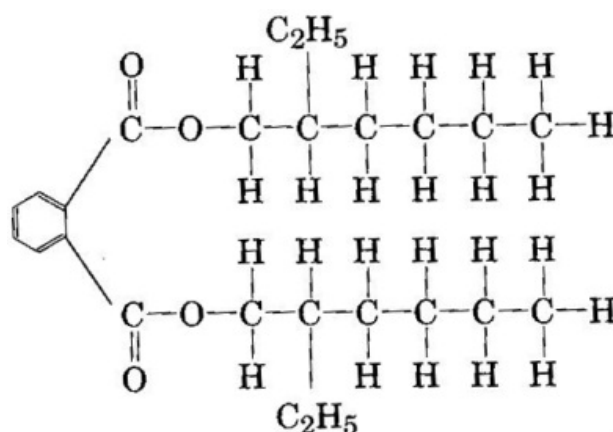


図 1-3 DEHP の構造式

表 1-3 DEHP の物性¹⁻²⁹⁾

分子式	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
分子量	390.6
密度	0.9732
融点	-55°C
沸点	386°C
比重 (水=1)	0.986
水への溶解性	DEHP/水 : 1 mg/L (25°C)
蒸気圧	3.04×10 ⁻⁵ (20°C) (Pa)
相対蒸気密度 (空気=1)	13.45
引火点	171°C
発火温度	350°C
爆発限界	0.1%(下限)
log Kow (オクタノール/水分配係数)	7.60
性質	特徴的な臭気のある, 無色～淡色の 粘稠液体

2) DEHP の健康影響と関係法規制 ¹⁻²⁷⁾

健康影響

アレルギーや喘息に関しては、DEHP が含まれるポリ塩化ビニル製の床材や壁紙の使用が有意に喘鳴、咳漱等の呼吸器系の症状リスクをあげること、浮遊粒子や堆積粉塵に含まれる DEHP 濃度が喘鳴、鼻炎、湿疹のリスクになることが報告された。また DEHP は、内分泌かく乱作用があるとされ、動物実験からは、抗アンドロゲン作用とテストステロン濃度の異常、性分化、特に男性生殖器の異常、出生体重低下や早産、アレルギーまたは免疫系へのアジュバント作用が報告されている。また、同じく実験動物において経口投与により下痢が、ヒトでは軽い胃腸障害と下痢がみられ、ヒトで中等度の皮膚刺激性と弱い感作性を示すことも報告されている。さらに、経口投与によりラットにおいて肝臓で重量の増加、肝細胞や胆管上皮の形態学的変化、ペルオキシゾームの増生、腎臓で重量の増加がみられている。ヒトでの発がんの報告はないが、動物実験の結果からヒトにおいても発がんの可能性があるとされている。また、実験動物で精巣の萎縮や奇形の出現がみられている。

国内における関係法規制 ^{1-27), 1-28)}

厚生労働省による室内空气中濃度指針値： 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

食品衛生法：器具・容器包装及びおもちゃの規格基準：DBP, DEHP, BBP は 0.1% を超えて含有してはならない

通知等：塩化ビニル製手袋の使用の自粛を促す厚生労働省の通知（ポリ塩化ビニル製の医療用具から溶出する可塑剤（DEHP）について）

消防法：危険物第 4 類 4 石油類

化学物質排出把握管理促進法：第一指定化学物質

労働安全衛生法：名称などを通知すべき有害物

水質管理目標設定項目：設定値 0.1 mg/L

1.2.2.2. フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)

次項の DEP と合わせて、5 章の曝露評価で DEHP との比較対象として選定した。DBP には厚生労働省による室内空气中濃度指針値 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) も設定されている。

1) 物理・化学特性

フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) は特徴的な臭気のある無色～黄色の粘稠液体である。流動、攪拌などにより、静電気が発生することがある。燃焼すると分解し、有毒で刺激性のフェーム (無水フタル酸) を生じる。DBP の基本的な性質を表 1-4 に示す。

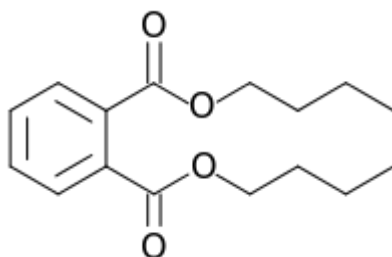


図 1-4 DBP の構造式

表 1-4 DBP の物性

分子式	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$
分子量	278.3
沸点	340 °C
融点	-35 °C
比重 (水=1)	1.05
水への溶解度	0.001 g/100ml (20°C)
有機溶媒	アルコール, エーテル, ベンゼン, アセトン等に易溶
蒸気圧	0.01 kPa (20°C)
生分解性	易分解 (BOD = 69 %, 14 日間)

2) 主な用途

プラスチックの可塑剤, 接着剤, レザー, 印刷インキ, 安全ガラス, セロハン, 染料, 殺虫剤の製造, 織物用潤滑剤, 雑貨に使われる。

3) 健康影響

エアロゾルの吸入, 経口摂取により体内に吸収される。20°C で気化したとき, 空気は汚染されても有害濃度には達しないか, きわめて遅く有害濃度に達する。眼を刺激し, 腹痛, 吐き気, 下痢, 嘔吐の原因となる。長期曝露により, 肝臓に影響を与え, 肝機能障害を生じることがある。動物試験では人の生殖に毒性影響を及ぼす可能性があることが示されている。

1.2.2.3. フタル酸ジエチル (DEP)

1) 物理化学的特性

フタル酸ジエチル (DEP) は無色で油状の液体である。可燃性であり、加熱や燃焼により分解し、有毒なフェームやガスを生じる性質をもつ。また、ある種のプラスチックを侵すとされている。DEP の基本的な性質を表 1-5 に示す。

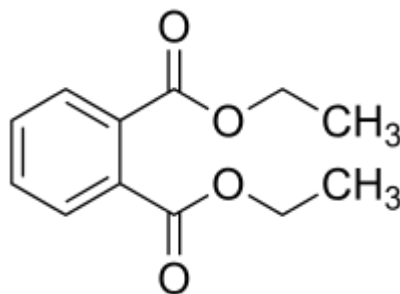


図 1-5 DEP の構造式

表 1-5 DEP の物性

分子式	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
分子量	222.24
沸点	295 °C
融点	- 40.5 °C
比重 (水=1)	1.12
水への溶解度	1.0 g/L (25 °C)
蒸気圧	0.28Pa (25 °C)
生分解性	易分解 (BOD = 88 %, 28)

2) 主な用途

酢酸セルロース、メタクリル酸、酢酸ビニル、ポリスチレン樹脂などの可塑剤、溶剤、香料の保留剤などに使われている。

3) 健康影響

体内へは吸入、経皮、経口により摂取され、吸入によるめまい、感覚鈍麻、経口摂取より腹痛、吐き気などを引き起こすとされている。US.EPA にてグループ D (ヒト発癌性に関して分類できない物質) に分類され、また、ACGIH (1998) にて A4 (発癌性物質として分類できない物質) とされている。IARC では発癌性評価がされていない。ヒトの内分泌系、生殖器系への影響に関する報告はない。また、性ホルモン受容体を解する内分泌かく乱作用を有する可能性は低いものと考えられている。

1.2.3. 室内環境中における SVOC の実測事例

室内環境中において SVOC の実測は既に多くなされている。金ら¹⁻³⁰⁾による日本の一般住宅及び児童福祉施設における空気・ハウスダスト中の SVOC 濃度測定では、数種の PAE をはじめとする SVOC が検出され、中でも 2E1H, D6, DBP, DEHP の空気中における検出率は 21 件の測定で 100%であった。さらに金らは同研究内で、特に DEHP に着目し、その気中濃度とハウスダスト中濃度の間に相関がみられたことを報告した。また Bergh¹⁻³¹⁾らはストックホルムのオフィスやデイケアセンター、Fromme¹⁻³²⁾らはベルリンの住宅や幼稚園などで採取されたハウスダストを分析し、全対象物件で DEHP や DBP のダストへの吸着を確認している。また、日本と海外での調査研究では、室内空気と外気を比較すると室内の方が外気に比べて数桁高いことが報告されている¹⁻³³⁾⁻¹⁻³⁵⁾。他にも、ハウスダストに含まれる SVOC や SVOC ガスを対象とした実測は複数の国・地域で様々な用途の建築物に対して数多くなされてきた^{1-24), 1-25), 1-36)-1-39)}。

粒子態のみを分離しての捕集・定量は難しく、実施例はガスやハウスダストに比べて限られるが、いくつか報告されている。Wang ら¹⁻¹⁰⁾は中国の住宅とオフィスにおいて、気相、浮遊粒子、ハウスダストに含まれる PAE の濃度を測定し、DEHP, DBP を含む 4 種の PAE の総濃度は、ガスよりも粒子態が 2 倍近く大きい結果を示した。Li ら¹⁻⁴⁰⁾は中国・上海のオフィスにおいて、SVOC のうち難燃剤に用いられるポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) を対象に、空気中のガスおよび PM_{2.5}, PM₁₀ に吸着した量を定量し、その結果を加味して PBDE 曝露のリスク評価を行っている。Min ら¹⁻⁴¹⁾は中国・杭州のオフィス 10 棟を対象に、空気中の PAE についてガス、粒子態それぞれの濃度を計測し、DEP, DBP, DEHP が検出頻度、検出量ともに多くを占めること、粒子態については PM_{2.5} に吸着した PAE は全体の 73%に上ることを報告している。

以上のように、ハウスダストやガスに比べ、粒子態を対象とした実測例は非常に少なく、ほとんどが後述する浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデルによる推定にとどまっている¹⁻⁴²⁾。

1.2.4. 空気中の動態に関する知見と浮遊粒子への SVOC 吸着モデル

Clausen らは実住宅及び実験室で FLEC (建材の上に設置して化学物質の放散速度を測定するセル型チャンバー) を利用して PVC シートからの DEHP 放散に対する室温の影響を検討し、温度が上昇するとチャンバー内壁面に DEHP が吸着しなくなり、定常状態の DEHP 濃度が大幅に増加することを示した¹⁻⁴³⁾。同様の結果は、大規模チャンバーや実験用住宅^{1-44), 1-45)}、小規模のチャンバー実験^{1-42), 1-46)}でも確認されている。温度変化に対する粒子態濃度の挙動については、温度上昇とともに減少したとする報告¹⁻⁴³⁾と、逆に増加したとするものがある¹⁻⁴²⁾が、検討例はほとんど見られない。湿度については発生源からの放散や空間のガス濃度にはほとんど影響しないとされる報告がいくつかなされている^{1-42), 1-47)}。

また、同じ条件であっても浮遊粒子が存在することで発生源からの SVOC の放散が促進され、空気中 SVOC の総量が増加することは多くの研究によって示されている。Benning

らは、粒子の質量濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $245 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に増加すると PVC シートの床材からの DEHP 放散速度が 3~8 倍増加することを実験から確認している¹⁻⁴⁸⁾。

吸着媒としての粒子の種類や組成に関する報告はほとんど見られない。Eriksson ら¹⁻⁴⁹⁾は硫酸アンモニウムからなる試験粒子と、実際の室内粒子を PVC シートで覆われた小規模チャンバー内に導入する実験を行い、室内粒子の方が硫酸アンモニウム粒子よりも DEHP が多く吸着したことを報告しており、その原因として室内粒子に含まれる有機物への吸収の関与を述べている。ただし、粒子濃度は質量で評価されており、一般に吸着現象を評価する際に用いられる吸着媒の表面積については触れられていない。

1.2.5. 浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデル

多くの研究者によって大気環境における SVOC を含む化学物質の分配の実測が行われている。Yamasaki らは、High Volume Sampler とガラス繊維フィルターを用いて大阪における多環芳香族炭化水素の実測を行った¹⁻⁵⁰⁾。さらに、大気環境中における SVOC の分配挙動を評価するためのモデルが海外の研究者によって提案されている¹⁻⁵¹⁾⁻¹⁻⁵⁴⁾。主なものとして、Junge¹⁻⁵¹⁾は Langmuir 吸着等温式と理想気体の状態方程式より、Mackay¹⁻⁵²⁾は Yamasaki の既往研究による経験則から、吸着現象を対象とした予測モデルをそれぞれ構築した。これらのモデルは空間の温度、浮遊粒子濃度、吸着質である化学物質の種類を考慮している。さらに Pankow^{1-53), 1-54)}は Junge の理論をもとに、SVOC が浮遊粒子表面の液状有機物膜へ溶解・吸収まで想定した分配予測モデルを構築した。Pankow のモデルでは先の 2 式で考慮している要因に加えて、浮遊粒子の有機物含有率をパラメータとして含んでいるという点で浮遊粒子の種類を考慮しているといえる。なお、吸着予測モデルについては 2 章でその導出過程とともに特徴を詳述する。

1.2.3 に示したように、空気中の SVOC のうち粒子態の濃度を正確に測定することは困難であり、室内空間を対象とした実測においても、粒子態の濃度はこれらのモデルを使用して推定している研究が多いのが実態である。しかしながら、これらのモデルの妥当性検証は不十分であり、1.2.4 で述べた通り、モデルで考慮されている環境要因の影響については未だ検討・解明されていない点も多く存在する。

1.3. 研究目的

以上の背景と現状の知見を踏まえ、本研究では以下の4点を研究の目的としている。

- 未だ解明されていない空气中 SVOC の浮遊粒子への吸着挙動を検証可能な実験系を構築し、その実験系から浮遊粒子への SVOC 吸着挙動を明らかにすること：2章，3章
- 実験結果に基づき、既往の大気中における SVOC 吸着予測モデルの妥当性を検証し、室内環境の実態に合わせて改良を行うこと：2章，3章
- 知見が不足している粒子態の経皮曝露の評価に先駆け、同じく未解明な点の多い人体表面への粒子状物質の沈着挙動を直接的に評価可能な実験系を構築し、その結果を踏まえて既往沈着モデルの妥当性を検証すること：4章
- 以上の知見を総合し、空气中 SVOC のヒトへの曝露評価を行い、空气中 SVOC の人への曝露挙動を詳細に評価すること：5章

1.4. 本論文の構成

以上の研究目的に対し、本論文は全6章から構成されている。本論文の構成フロー図を図1-6に示す。

第1章「序論」では、本研究の背景、SVOCに関する現状の知見の概観、そしてそれを踏まえた本研究の目的を明記した。SVOCの動態の中でも未解明な点の多い粒子態について、その健康影響、分配挙動、吸着予測モデル、曝露評価に関する現状の知見を述べるとともに、検討が不十分である点について言及し、本研究の位置付けを明らかにした。合わせて本研究で対象とするいくつかのSVOCについて、その物理・化学的性質、主な用途や生産状況、ガイドラインなどを整理した。

第2章「浮遊粒子へのSVOC吸着モデルのレビューと吸着挙動実験系の構築」では、まず、室内空气中のSVOCに関する既往研究をまとめ、特に本研究で重要となる空气中浮遊粒子へのSVOC吸着挙動モデルを整理し、特徴と課題を抽出する。さらに、3章で実際に浮遊粒子へのDEHP吸着挙動を検討するための予備検討として、模擬浮遊粒子表面へのDEHP吸着挙動実験装置の性能評価や特性試験を行う。具体的には、吸着媒となる模擬浮遊粒子の発生特性、曝露空間となるエイジングチャンバー内のDEHP濃度、湿度測定や浮遊粒子の透過率の検討、DEHPガス/粒子態の分離捕集のためのディフュージョンチューブの性能評価などを行う。またあわせて試験粒子の表面特性の測定に用いるAutosorbについてその特性や原理を述べ、実際に各種各銘柄の試験粒子の表面特性測定を行う。

第3章「浮遊粒子へのDEHP吸着挙動実験」では、第2章の後半で特性を把握した実験装置と試験粒子を用いて、実際に模擬浮遊粒子へのDEHP吸着実験を行う。特に室内環境におけるいくつかのパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、浮遊粒子の表面特性および滞留時間）に着目し、その違いが浮遊粒子へのDEHP吸着挙動に及ぼす影響を実際的に検討する。さらに、表面特性影響に関する検討結果を用いて、浮遊粒子濃度の評価方法についても考慮し、DEHP吸着挙動の評価指標として適している浮遊粒子濃度を検討する。さらに、既報のモデル式と実験結果との比較を行い、その精度の検証および問題点の抽出を行い、室内環境において浮遊粒子へのDEHP吸着挙動を評価するためにより適切なモデルについて検討する。

第4章「人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する基礎的検討」では、浮遊粒子状物質の人体への沈着挙動に関する既往研究をレビューしたうえで、浮遊粒子状物質の人体への沈着挙動を実際に実験により検討する。まず、疑似的な人体としてサーマルマネキンを用いて、粒子を沈着させる対象面としてシリコンウエハを使用する。そして、マネキン全身の複数の部位表面に固定したウエハへの沈着粒子数を、ウエハ表面検査計を用いて直接的に評価可能な実験系を構築する。さらに、実験により得た粒径ごとの沈着速度を既往の人体への粒子沈着モデルと比較してモデルの妥当性を検証し、5章にて行う空気中からのSVOC曝露評価への適用可能性を検討する。

第5章「空気中からヒトへのSVOC曝露評価」では、第3章で構築した浮遊粒子へのSVOC吸着予測モデルと、第4章で妥当性を検証した既存の人体表面への粒子沈着モデルを用いて、曝露モデルに基づく空気中からのSVOC曝露評価を行う。曝露評価に当たっては、室内環境におけるいくつかのパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、SVOCガス濃度など）の影響の検討を通じてその特性を明らかにするとともに、室内空気中からのSVOC曝露について、経路ごとの寄与を示し、空気中SVOCの粒子態考慮の重要性を述べる。

第6章「結論」では各章についてまとめ、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の課題について述べる。

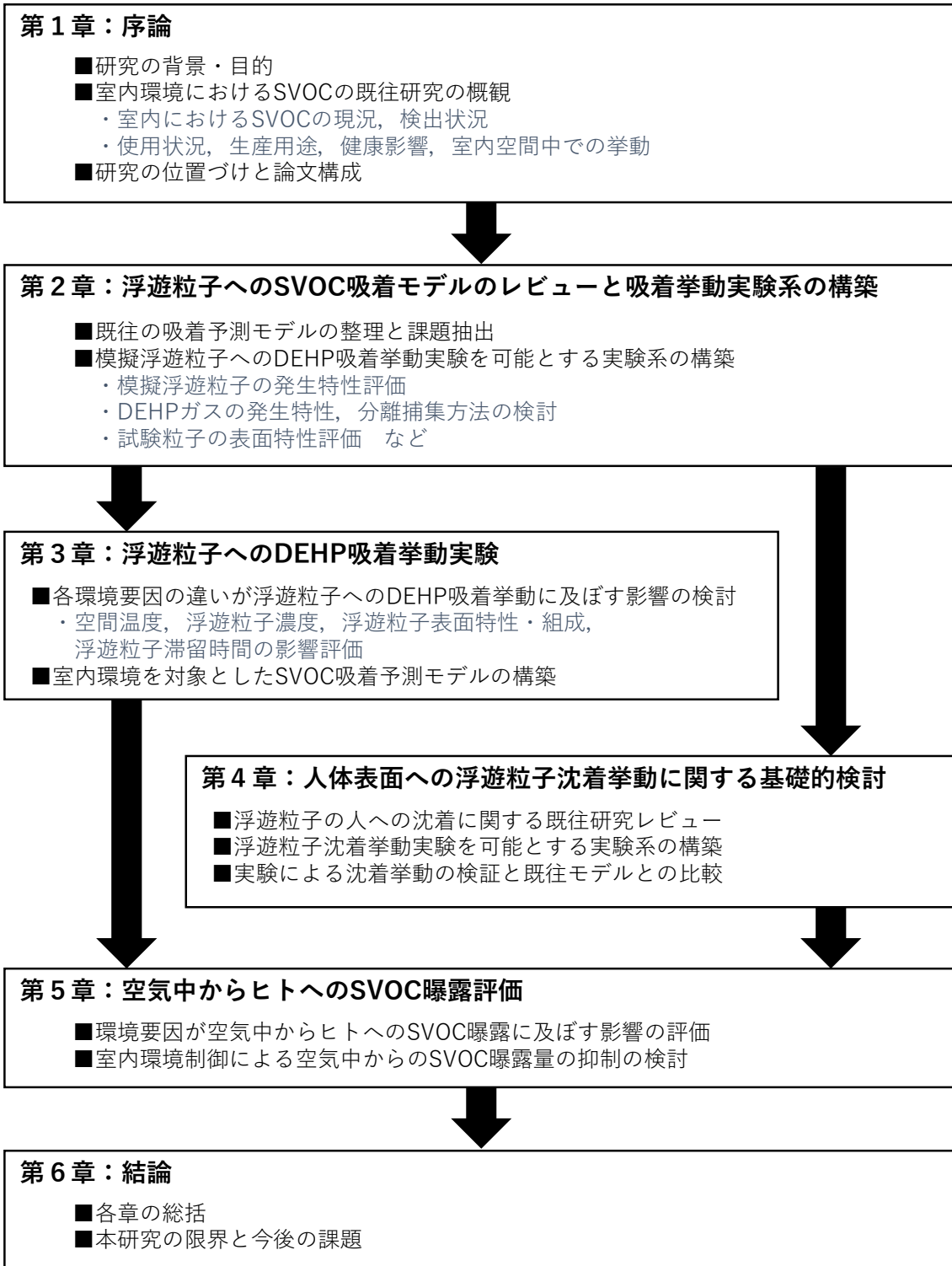


図 1-6 本研究の構成フロー図

第1章 参考文献

- 1-1) 塩津 弥佳, 吉澤 晋, 池田 耕一, 野崎 淳夫: 生活時間調査による屋内滞在時間量と活動量: 室内空気汚染物質に対する曝露量評価に関する基礎的研究 その 1, 日本建築学会計画系論文集, Vol.63, No.511, pp.45-52, 1998
- 1-2) 環境省: 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書-第3章-,2008
- 1-3) C.J. Weschler: Changes in indoor pollutants since the 1950s, *Atmos. Environ., Atmospheric Environment - Fifty Years of Endeavour*, Vol.43, pp. 153-169, 2009
- 1-4) W. D'Hollander, L. Roosens, A. Covaci, C. Cornelis, H. Reynders, K.V. Campenhout, P. Voogt, L. de, Bervoets: Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium, *Chemosphere*, Vol.81, pp. 478-487, 2010
- 1-5) 岸 玲子, 吉野 博, 荒木 敦子, 西條 泰明, 東 賢一, 河合 俊夫, 大和 浩, 大澤 元毅, 柴田 英治, 田中 正敏, 増地 あゆみ, 湊屋 街子, アイツバマイ ゆふ: 科学的根拠に基づくシックハウス症候群に関する相談マニュアル(改訂新版), 2017
- 1-6) 厚生労働省健康衛生局生活衛生課: 室内空気質健康影響研究会報告書: ~シックハウス症候群に関する医学的知見の整理~, 2004
- 1-7) 厚生労働省: 第15回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会資料, 2013
- 1-8) C.J. Weschler and W.W. Nazaroff: Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmos. Environ.*, Vol.42, pp. 9018-9040, 2008
- 1-9) O. Blanchard, P. Glorennec, F. Mercier, N. Bonvallot, C. Chevrier, O. Ramalho, C. Mandin, and B. Le Bot: Semivolatile organic compounds in indoor air and settled dust in 30 French dwellings, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.48, pp.3959-3969, 2014
- 1-10) X. Wang, W. Tao, Y. Xu, J. Feng, and F. Wang: Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, Vol. 87, pp. 146-152, 2014
- 1-11) C. Mandin, F. Mercier, O. Ramalho, J.P. Lucas, E. Gilles, O. Blanchard, N. Bonvallot, P. Glorennec, and B. Le Bot: Semi-volatile organic compounds in the particulate phase in dwellings: a nationwide survey in France, *Atmos. Environ.*, Vol.136, pp.82-94, 2016
- 1-12) Suresh Raja et al.:Particulate matter exposure and risk assessment in urban and rural areas of the San Joaquin Valley, Providence Engineering and Environmental Group LLC, 2014
- 1-13) C.J. Weschler and W.W. Nazaroff: SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors, *Atmos. Environ.*, Vol.44, No.30, pp.3609-3620, 2010
- 1-14) H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy and H. Ruden: Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and

- kindergartens in Berlin (Germany), *Indoor Air*, Vol.14, pp. 188-195, 2004
- 1-15) Ying Xu and John C. Little: Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, No.2, pp.456-461, 2006
- 1-16) Salthammer, T. et al.: *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*, Wiley-VCH, 2009
- 1-17) 野崎淳夫: 室内空気質改善策の現状と今後の展望, 第4回室内空気質計測シンポジウム 最新の室内空気質対策と環境要素測定, 2003
- 1-18) WHO: *Indoor Air Quality: Organic pollutants EURO Reports and Studies 111*, 1987.
- 1-19) Y. Kang, Y.B. Man, K.C. Cheung and M.H. Wong: Risk assessment of human exposure to bioaccessible phthalate esters via indoor dust around the Pearl River Delta, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.46, pp. 8422-8430, 2012
- 1-20) L. Lucattini, G. Poma, A. Covaci, J. de Boer, M.H. Lamoree and P.E.G. Leonards: A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: Occurrence in consumer products, indoor air and dust, *Chemosphere*, Vol.201, pp. 466-482, 2018
- 1-21) U.S. EPA. Phthalates Action Plan, [Online, Access:2022,12,04]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf
- 1-22) M.Y. Gong, Y.P. Zhang and C.J. Weschler: Measurement of phthalates in skin wipes: estimating exposure from dermal absorption, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.48, pp. 7428-7435, 2014
- 1-23) 可塑剤工業会: 国内出荷実績推移, [Online, Access:2022,12,04]. Available: <http://www.kasozai.gr.jp/wordpress/wp-content/uploads/2022/10/2022%E5%B9%B410%E6%9C%88%E5%8F%AF%E5%A1%91%E5%89%A4%E7%94%9F%E7%94%A3%E5%AE%9F%E7%B8%BE%EF%BC%88HP%E7%94%A8%EF%BC%89-1.pdf>
- 1-24) Z. Bu, Y. Zhang, D. Mmereki, W. Yu and B. Li: Indoor phthalate concentration in residential apartments in Chongqing, China: implications for preschool children's exposure and risk assessment, *Atmos. Environ. Times*, Vol.127, pp. 34-45, 2016
- 1-25) L. Melymuk, P. Bohlin-Nizzetto, S. Vojta, M. Krátká, P. Kukučka, O. Audy, P. Pribylová and J. Klánová: Distribution of legacy and emerging semivolatile organic compounds in five indoor matrices in a residential environment, *Chemosphere*, Vol.153, pp. 179-186, 2016
- 1-26) 可塑剤工業会: 代表的な可塑剤の主な用途, [Online, Access:2022,12,04]. Available: <http://www.kasozai.gr.jp/wordpress/wp->

[content/uploads/2021/06/%E4%BB%A3%E8%A1%A8%E7%9A%84%E3%81%AA%E5%8F%AF%E5%A1%91%E5%89%A4%E3%81%AE%E7%89%B9%E5%BE%B4%E3%81%A8%E4%B8%BB%E3%81%AA%E7%94%A8%E9%80%94.pdf](https://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/zantei_0.4/DEHP_0.4.pdf)

- 1-27) 産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター: 詳細リスク評価書 フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), 2005, [Online, Access:2022,12,04]. Available: https://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/zantei_0.4/DEHP_0.4.pdf
- 1-28) 経済産業省化学物質審議会管理部会・審査部会: 「内分泌かく乱作用を有すると疑われる」と指摘された化学物質の個別物質有害性評価書, 2002
- 1-29) 中西準子, 吉田喜久雄, 内藤航: フタル酸エステル: DEHP, 丸善, 2005
- 1-30) 金 炫兌, 田辺 新一: 住宅における空気・ハウスダスト中 SVOC 濃度測定, 日本建築学会環境系論文集, 第 81 巻, 第 720 号, pp.199-207, 2016
- 1-31) Bergh, C. et al.: Organophosphate and Phthalate Esters in Air and Settled Dust - a Multi - Location Indoor Study, *Indoor Air*, Vol.21, Issue 1, pp.67-76, 2011
- 1-32) Fromme, H. et al.: Occurrence of Phthalates and Musk Fragrances in Indoor Air and Dust from Apartments and Kindergartens in Berlin (Germany), *Indoor Air*, Vol.14, Issue 3, pp.188-195, 2004
- 1-33) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博: 室内空气中化学物質の実態調査(可塑剤, 殺虫剤及びビスフェノール A 等)-平成 13 年度, 東京都健康安全研究センター研究年報, No. 54, pp. 253-261, 2003
- 1-34) M. Wensing: Plastics additives in the indoor environment-flame retardants and plasticizers, *Sci. Total Environ.*, Vol. 339, pp. 19-40, 2005
- 1-35) H. Carlsson, U. Nilsson, G. Becker, and C. Östman: Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 10, pp. 2931-2936, 1997
- 1-36) W. Wei, C. Mandin, O. Blanchard, F. Mercier, M. Pelletier, B. Le Bot, P. Glorennec, and O. Ramalho: Predicting the gas-phase concentration of semi-volatile organic compounds from airborne particles: application to a French nationwide survey, *Sci. Total Environ.*, Vol.576, pp. 319-325, 2017
- 1-37) L. Wang, et al. Phthalates in dust collected from various indoor environments in Beijing, China and resulting non-dietary human exposure, *Build. Environ.*, Vol.124, pp. 315-322, 2017
- 1-38) J. Pei, Y. Sun, Y. Yin The effect of air change rate and temperature on phthalate concentration in house dust *Sci. Total Environ.*, Vol.639, pp. 760-768, 2018
- 1-39) Maud Pelletier, N. Bonvallot, O. Ramalho, C. Mandin, W. Wei, G. Raffy, F. Mercier, O. Blanchard, B. Le Bot, P. Glorennec Indoor residential exposure to semivolatile

- organic compounds in France, *Environ. Int.*, Vol.109, pp. 81-88, 2017
- 1-40) Y. Li, L. Chen, D.M. Ngoc, Y.P. Duan, Z.B. Lu, Z.H. Wen, and X.Z. Meng: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in PM_{2.5}, PM₁₀, TSP and gas phase in office environment in Shanghai, China: occurrence and human exposure, *PLoS One*, Vol.10, No.3, 2015
- 1-41) M. Song, C.C. Chi, M. Guo, X.Q. Wang, L.X. Cheng, and X.Y. Shen: Pollution levels and characteristics of phthalate esters in indoor air of offices, *J. Environ. Sci.*, Vol.28, pp. 157-162, 2015
- 1-42) X. Zhou, J. Lian, Y. Cheng, and X. Wang: The gas/particle partitioning behavior of phthalate esters in indoor environment: effects of temperature and humidity, *Environ. Res.*, Vol.194, pp. 110681, 2021
- 1-43) P.A. Clausen, Z. Liu, J. Little, and P. Wolkoff: Influence of temperature on the emission of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from PVC flooring in the emission cell FLEC, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.46, pp. 909-915, 2012
- 1-44) C. Bi, Y. Liang and Y. Xu: Fate and transport of phthalates in indoor environments and the influence of temperature: a case study in a test house, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.49, pp. 9674-9681, 2015
- 1-45) Y. Liang and Y. Xu Emission of phthalates and phthalate alternatives from vinyl flooring and crib mattress covers: the influence of temperature, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.48, pp. 14228-14237, 2014
- 1-46) J. Xiong, W. Wei, S. Huang and Y. Zhang: Association between the emission rate and temperature for chemical pollutants in building materials: general correlation and understanding *Environ. Sci. Technol.*, Vol.47, pp. 8540-8547, 2013
- 1-47) P.A. Clausen, X. Ying, V. Kofoed-Sørensen, and J.C. Little: The influence of humidity on the emission of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from vinyl flooring in the emission cell 'FLEC', *Atmos. Environ.*, Vol.41, pp. 3217-3224, 2007
- 1-48) J.L. Benning, Z. Liu, A. Tiwari, J.C. Little, and L.C. Marr: Characterizing gas-particle interactions of phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.47, No.6, pp. 2696-2703, 2013
- 1-49) A.C. Eriksson, C. Andersen, A.M. Kraus, J.K. Nøjgaard, P.-A. Clausen, A. Gudmundsson, A. Wierzbicka, and J. Pagels: Influence of airborne particles' chemical composition on SVOC uptake from PVC flooring—time-resolved analysis with aerosol mass spectrometry *Environ. Sci. Technol.*, Vol.54, pp. 85-91, 2020
- 1-50) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 4,

pp. 189-194, 1982

- 1-51) Junge.C.E: Mechanism of interaction between environments and mathematical modeling and the physical fate of pollutants, in Fate of pollutants in the air and water environments - Part1-, I.H.Suffet, Ed. American Chemical Society, pp. 7-26, 1977
- 1-52) D. Mackay and P. Sally: Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water, Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 8, pp. 810-816, 1986
- 1-53) J. F. Pankow: Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, Atmos. Environ., Vol. 21, No. 11, pp. 2275-2283, 1987
- 1-54) A. Finizio, D. Mackay, T. Bidleman, and T. Harner: Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, Atmos. Environ., Vol. 31, No. 15, pp. 2289-2296, 1997
- 1-55) 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 中川央絵, “室内空気中における種々の模擬浮遊粒子に対する svoc の吸着特性,” 第 31 回エアロゾル科学・技術討論会論文集 (データ), p. D03, 2014.
- 1-56) 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和, 藤井修二, “室内空気中の浮遊粒子表面における SVOC の吸着挙動と環境要因,” 第 30 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 193-195, 2013.
- 1-57) 経済産業省化学物質審議会管理部会・審査部会, “「内分泌かく乱作用を有すると疑われる」と指摘された化学物質の個別物質有害性評価書,” 2002.
- 1-58) Y. Cheng, K. B. He, F. K. Duan, M. Zheng, Y. L. Ma, and J. H. Tan, “Measurement of semivolatile carbonaceous aerosols and its implications: A review,” Environ. Int., vol. 35, no. 3, pp. 674-681, 2009.
- 1-59) 並木 則和, 鍵 直樹, 大澤 元毅, 西村 直也, “室内環境中における準揮発性有機化合物の実態把握に関する研究--分離測定によるガス・粒子・ハウスダスト中の分配特性,” 住宅総合研究財団研究論文集, no. 37, pp. 215-224, 2010.
- 1-60) 近藤精一, 吸着の科学. 丸善, 2001.

第 2 章

浮遊粒子への SVOC 吸着モデルのレビューと 吸着挙動実験系の構築

第 2 章 目次

第 2 章 浮遊粒子への SVOC 吸着モデルのレビューと吸着挙動実験系の構築	24
2.1. 大気中浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデル	24
2.1.1. 気相における分子の挙動と吸着理論	24
2.1.2. 大気中浮遊粒子表面への SVOC 吸着・吸収モデル	39
2.2. 浮遊粒子への SVOC 吸着挙動実験系の構築	60
2.2.1. 実験装置の概要	60
2.2.2. 室内環境中に存在する浮遊粒子と実験に用いた試験粒子	63
2.2.3. 測定・分析方法	71
2.2.4. 実験装置と模擬浮遊粒子の特性検討	81
2.2.5. 試験粒子の比表面積および細孔の解析	118
2.3. まとめ	135

第2章 浮遊粒子へのSVOC吸着モデルのレビューと吸着挙動実験系の構築

本章ではまず、室内空気中のSVOCに関する既往研究をまとめ、特に本研究で重要となる空気中浮遊粒子へのSVOC吸着挙動モデルを整理し、特徴と課題を抽出する。さらに、3章で実際に浮遊粒子へのDEHP吸着挙動を検討するための予備検討として、模擬浮遊粒子表面へのDEHP吸着挙動実験装置の性能評価や特性試験を行う。具体的には、吸着媒となる模擬浮遊粒子の発生特性、曝露空間となるエイジングチャンバー内のDEHP濃度、湿度測定や浮遊粒子の透過率の検討、DEHPガス/粒子態の分離捕集のためのディフュージョンチューブの性能評価などを行う。またあわせて試験粒子の表面特性の測定に用いるAutosorbについてその特性や原理を述べ、実際に各種各銘柄の試験粒子の表面特性測定を行う。

2.1. 大気中浮遊粒子へのSVOC吸着予測モデル

本節では既往の大気中浮遊粒子へのSVOC吸着予測モデルをレビューするにあたり、まずその基礎となる気体分子運動論と吸着理論について簡単に述べる。その後、多数の文献に跨る各SVOC吸着予測モデルの構築過程をまとめて記すとともに、それぞれのモデルの特徴を整理する。

2.1.1. 気相における分子の挙動と吸着理論

2.1.1.1. 空気中気体分子の挙動

(1) 気体分子運動論

気体分子の速度分布と平均速度

簡単のため、気体分子を剛体球であるとし、すべて同じ分子、温度および圧力は一定とする。また衝突は完全弾性とする。また x , y , z 空間を考える。すると、ある気体分子の速度は各方向の速度(u_x , u_y , u_z)に分解できる。Maxwellはこれに加え、以下の仮定の下で x , y , z 空間における気体分子の速度分布を統計学的処理と理想気体の状態方程式から導いた。

- ・分子の3方向(u_x , u_y , u_z)の成分は互いに独立である。
- ・独立な事象が同時に起きる確率はそれぞれの事象が起きる確率の積である。速度の x 成分だけの分布関数を $f_x(u_x)$ と表すと、

$$F(u_x, u_y, u_z) = f_x(u_x)f_y(u_y)f_z(u_z) \quad (2.1)$$

- ・気体は等方的である。したがって気体の速度分布は各方向の速度に個別に依存するので

はなく、速さ u だけで決まる。 $(u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2})$

この仮定の下で気体分子を巨視的に見れば、正規分布に基づき以下のMaxwell-Boltzmanの速度分布が得られる。

$$f(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{M}{2k_B T}\right)^3} u^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B}\right) du \quad (2.2)$$

$f(u)$: 分布関数, u : 分子の速度, M : 分子のモル質量[g/mole],

k_B : ボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg sec}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

また, 気体分子の平均速度 \bar{u} は分布関数の定義から

$$\bar{u} = \int_0^\infty u f(u) du = \int_0^\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{M}{2k_B T}\right)^3} u^3 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B}\right) du \quad (2.3)$$

である。したがってこれより

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (2.4)$$

気体分子の入射頻度

吸着・脱着は気体分子の平面への衝突によって生じることから, ある平面に気体分子が衝突する頻度は非常に重要な物理量といえる。

気体の分子は互いに, また他の物体と衝突を絶えず繰り返しながら空間を数 100 m/sec で運動しており, その衝突の平均は圧力に対応する。式(2.2)に示した通り, 気体分子の速度分布が与えられているため, 円筒形座標を考えることで, 気体分子の単位時間単位面積あたりの入射頻度 Γ は空間中の気体分子の物質量を n [mol]として, 以下の式で表せる。

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{u} \quad (2.5)$$

さらに, 理想気体の状態方程式から $P = nk_B T$ であり, ボルツマン定数はその定義から, 気体定数 R とアボガドロ数 N_A を用いて $k_B = R/N_A$ で表せる。これより Γ は, 式(2.4)とあわせ以下の形式でも表すことができる。

$$\Gamma = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (2.6)$$

(2) 拡散^{2-1),2-2)}

濃度が一様化する方向に特定の成分が移動する現象を拡散という。この原因は分子の運動であり, 推進力は濃度差である。濃度差があれば空間を通して必ず物質の移動が起こり, 単位面積・単位時間当たりの物質移動量である物質拡散流速は, 経験的に濃度差に比例し, そのポイント間の空間距離に反比例, 即ち濃度勾配に比例する。拡散には上述のように分子運動に基づく分子拡散と, 流体の乱れによる渦拡散があり, 本研究で議論を行うのは分子拡散についてである。

より一般的に、任意の位置 x の点線面を通して移動する成分 i の物質拡散流束 J_i を考えると、上記の関係から、以下の Fick の第一法則が成り立つ。

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (2.7)$$

D_i [m^2/sec] は拡散媒成分中における成分 i の拡散係数、 C_i は成分 i の質量濃度である。ただし、これは拡散質の物質移動が時間によらない状態、すなわち定常状態においてのみ成り立つ。

一方、実現象における拡散は時間変化に伴って物質移動量も変化することがほとんどであり、これを非定常拡散という。非定常状態では以下の Fick の第二法則が成り立つ。

$$\frac{dC_i}{dt} = -D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} \quad (2.8)$$

2.1.1.2. 非多孔性固体における完全平衡吸着理論²⁻³⁾⁻²⁻⁵⁾

吸着等温線²⁻³⁾

固体への気体吸着質の吸着質量 M は、絶対温度 T 、気体では圧力 P および固体と気体間の吸着相互作用ポテンシャル E の関数である。質量 M は単位吸着媒質量、単位表面積に対する質量、モル数、分子数などで縦軸に示され、横軸には平衡絶対圧 P または、 P_0 を吸着温度での吸着質の飽和蒸気圧として平衡相対圧 P/P_0 、混合ガスでは分圧などで表される。温度一定では、固体と気体の組み合わせが決まれば、吸着相互作用ポテンシャルは一定であると考え、吸着量は圧力 P のみの関数となり、それぞれを縦横軸にとって描かれる曲線を吸着等温線という。その形状は吸着質および吸着媒の組み合わせなどによって非常に多様である。Brunauer, L.S.Deming, W.E.Deming, Teller はいろいろな固体と気体について測定した数万の吸着等温線を 5 種の典型的な型に分類した。これは BDDT の分類と呼ばれ、これに VI のような階段状のものを加えた 6 種の分類が現在の吸着の議論に用いられている。それらを図 2-1 に示す。実際に測定される吸着等温線はこれらの型の混合系であることが多い。以下に各等温線について説明する。固体表面と第 1 層 (単分子層) 間の吸着相互作用エネルギーを E_1 、第 $n-1$ 層と第 n 層間の相互作用エネルギーを E_n とする。ただし、 $n > 1$ である。

I-A 型 ($E_1 \gg E_n$ の場合)

この型は単分子層吸着エネルギーが大きく、表面吸着サイトは反応活性度が高く、電子移動型の吸着相互作用を示すので吸着が非可逆の場合が多く化学吸着といわれる。例えば、金属と酸素、一酸化炭素、水素などの表面反応系で見られる。この等温線は、Langmuir によって解析され、Langmuir 型ともいい、後述する Langmuir 吸着等温式によって活性吸着サイト数を求めることができる。

I-B型 ($E_1 > E_n$ の場合)

後述する多孔体である活性炭，ゼオライトのようにスーパーマイクロ孔またはウルトラマイクロ孔を持ち，外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい固体への吸着でこのタイプの等温線が得られる。低圧部の立ち上がりの急な部分ではマイクロ孔内への吸着が起こり，平らになった部分では外部表面で吸着が起こる。マイクロ孔は吸着ポテンシャルが大きい。

II型 ($E_1 > E_n$ の場合)

この型は非多孔性の金属酸化物粒子への窒素，水蒸気などの吸着のように，非多孔性の固体表面で多分子層吸着が起こる，新液性表面相互作用の場合に多く見られる。相対圧 P/P_0 が約0.3以上で，等温線が凸に曲がったところで第1層目がほぼ完成し，相対圧が増加するに従い第2層目以上が形成され，飽和蒸気圧では層数は無限大になる。この等温線はBrunauer, Emmett, Tellerによって理論的に導かれ，BET吸着等温式ともいう。この式についても後に詳細に述べる。

III型 ($E_1 < E_n$ の場合)

グラファイト表面や表面を疎水化した非多孔性金属酸化物への水蒸気吸着のように，疎液性表面相互作用により多分子層吸着が起こる場合で，固体と吸着質の吸着相互作用が吸着質間のそれよりも小さい場合に得られる。したがって，低圧部では吸着量が少なく，高圧部になるほど増加する。

IV型 ($E_1 > E_n$ の場合)

II型のような表面相互作用を示し，メソ，マクロ孔を持つ，例えば，シリカゲルへの窒素，有機蒸気，水蒸気などの吸着で見られる。非多孔体のII，III型とは異なり，相対圧約0.4以上で吸着質の毛細管凝縮により等温線は急に立ち上がる。この部分では吸着ヒステリシスにより，脱着曲線と吸着曲線とは一致せず，脱着等温線が吸着等温線よりも上になる。この型の等温線では，高圧部で平らな部分が現れることが多いが，これはメソ孔への吸着が終わり，細孔内部表面に比べてずっと表面積の小さな外部表面にだけ吸着するようになるためである。マクロ孔への吸着により $P/P_0 = 1$ 近くで等温線は立ち上がる。

V型 ($E_1 < E_n$ の場合)

III型と同様な表面相互作用を示す多孔性固体，例えば，活性炭や疎水化したシリカゲルへの水蒸気吸着で見られる。

VI型

階段型等温線 (step-wise isotherm) ともいい，例えば，2700 °C以上でグラファイト化

したカーボンへの窒素，アルゴン，クリプトンの吸着の場合のように，無極性の吸着質が物理的，化学的に均一な表面を持つ非多孔性固体へ吸着するときに見られる。このような等温線は，二次元的な秩序構造をもつ第 1 層吸着が完成したあと，第 1 層目に影響された秩序構造を持つ第 2 層目への吸着が起こるために，等温線は階段状になる。また，吸着層の分子配列の相変化が起こる場合にも階段状になる。しかし，このときの階段は一つである。また，吸着平衡に必要な時間は長いが結晶水の形成による吸着でも顕著な階段構造が見られる。

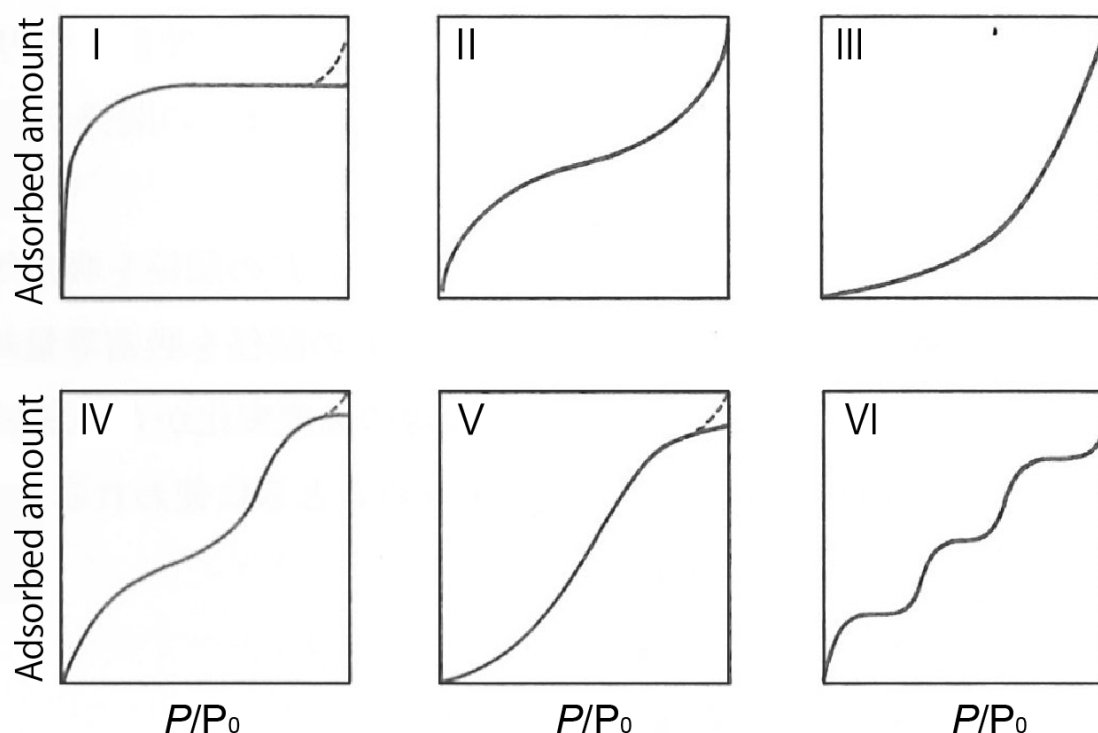


図 2-1 吸着等温線の型²⁻³⁾

吸着等温式

以上の吸着等温線のなかでも，多く見られる I，II，III型の等温線について，吸着等温式が提案されている。II，III型の代表的な理論である，以下の 2 つについて述べる。これらは非多孔性表面への吸着を対象としたものである。

(1) Langmuir 吸着等温式

Langmuir は，単分子層吸着の吸着等温式を次のように速度論的に導いた。固体表面には分子または原子が吸着できる座席があるとし，これを吸着サイトという。吸着平衡では，吸着サイトに入る毎秒あたりの分子数，つまり吸着速度 v_a は，吸着サイトから毎秒脱着する分子数，つまり脱着速度 v_d に等しい。吸着速度 v_a [sec⁻¹]および脱着速度 v_d [sec⁻¹]は，吸着質の蒸気圧 P [Pa]，表面に衝突した分子が実際に付着する割合，即ち付着確率 s [-]，及び吸

着媒表面の吸着サイトの被覆率 θ_L [-]を用いて、それぞれ式(2.9), (2.10)のようになる。

$$\gamma_a = k_a s(1 - \theta_L)P \quad (2.9)$$

$$\gamma_d = k_d \theta_L \quad (2.10)$$

ここで、 k_a [$\text{Pa}^{-1}\text{sec}^{-1}$] と k_d [sec^{-1}] はそれぞれ吸着及び脱着の速度定数である。 $s = 1$ として、吸着と脱着が同時に起きているときの被覆率 θ_L の時間変化は次式で表される。

$$\frac{d\theta_L}{dt} = k_a(1 - \theta_L)P - k_d\theta_L \quad (2.11)$$

吸脱着が完全平衡に達している場合、即ち、吸着する分子の数と脱着する分子の数が等しいとき、被覆率の時間変化は $d\theta_L/dt = 0$ であるので、 θ_L について式(2.11)を解けば、以下に示す Langmuir 吸着等温式を得る。

$$\theta_L = \frac{b_L P}{1 + b_L P} \quad (2.12)$$

$$b_L = k_a/k_d \quad (2.13)$$

(2) BET 吸着等温式

Brunauer, Emmett, Teller (1938) は、前節で説明した $E_1 \gg E_n$ の I 型等温線を示す吸着サイトへの Langmuir の単分子層吸着理論を、 $E_1 \gg E_n$ の弱い吸着相互作用による II 型等温線を示す多分子層吸着へ拡張し、古典統計論的に多分子層吸着理論を導出した。この理論は、表面相互作用は分子間相互作用よりは強いが、Langmuir 理論（化学的に不均一な表面が多い）の活性吸着サイトの相互作用よりはずっと弱い、化学的に均一な表面に適用される。

表面には分子が吸着するサイトがあり、図 2-2 のようにそれらのサイトに分子が多分子層に吸着するモデルが使われている。今、0, 1, 2, ..., i 層の吸着分子を吸着しているサイトの数を、それぞれ $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ とする。まず 1 層目では、Langmuir の理論と同じように、吸着平衡では、分子が吸着していない空のサイトへの吸着速度は、1 層目からの脱着速度に等しいので、

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) \quad (2.14)$$

となる。ここで、 P は気体の平衡圧、 E_1 は 1 層目の吸着熱、 a_1 と b_1 は定数である。吸着熱 E_1 と定数 a_1, b_1 は、1 層目に吸着している分子の数に依存しない、すなわち表面の吸着サイトはエネルギー的に常に等しいと仮定する。

2 層目の吸着平衡では、1 層目上への凝縮速度（吸着速度）、と 2 層目からの蒸発速度（脱着速度）が等しいとして、次式が得られる。

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 \exp(-E_2/RT) \quad (2.15)$$

ここで、 E_2 は 1 層目上への吸着熱で $E_2 < E_1$ であるが、吸着質分子間の相互作用エネルギー

一になるので、吸着質の凝縮エネルギー（液化熱）に近い。同様にして、 $(i-1)$ 層と i 層では次式のようなになる。

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i \exp(-E_2/RT) \quad (2.16)$$

全吸着量 v は $i s_i$ を全て加えたもので、次式で与えられる。

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (2.17)$$

また、 s_i を全て加えたものが全サイト数、つまり単分子層吸着量になる。これを v_m とすると、次式で与えられる。

$$v_m = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (2.18)$$

$v/v_m = \theta'$ とおくと、式(2.17)と式(2.18)から次式が得られる。

$$\theta' = v/v_m = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (2.19)$$

θ' が 1 以下のときは Langmuir 式と同様に表面被覆率ともいうが、1 以上では平均の吸着層数を表す。

吸着等温式を求めるには、式(2.19)の $\sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i$ を求める必要がある。ここで、計算を簡単にするために、次の仮定をする。2 層目以上に吸着した分子の吸着熱（吸着エネルギー） E_2, E_3, \dots は、液体の蒸発または凝縮熱 E_L に等しいと仮定する。

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (2.20)$$

また、2 層目以上では、固体表面からの吸着相互作用は 1 層目に比べて小さく、主として吸着分子間の相互によって吸着するので、定数 a_i, b_i の比は 2 層目以上では変わらず定数 g とおく。

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g = \text{const.} \quad (2.21)$$

さらに、

$$(P/g) \exp(E_L/RT) = x \quad (2.22)$$

$$(a_1 g / b_1) \exp\{(E_1 - E_L)/RT\} = b_B \quad (2.23)$$

とおく。

以上のような仮定に基づいて、 $\sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i$ を求めれば式(2.19)より次式を得る。

$$v/v_m = \frac{b_B x}{(1-x)(1-x+b_B x)} \quad (2.24)$$

吸着層数が無限大になるまで吸着できるような表面では、吸着質の飽和蒸気圧 P_0 において、吸着量が無限大になる。式(2.24)で、吸着量が無限大 ($v = \infty$) になるためには、 $x = 1$ でなければならない。このときの気体の圧力 P は飽和蒸気圧 P_0 に等しいので、式(2.22)で $x = 1$,

$P = P_0$ とおくと、次式が得られる。

$$(P_0/g)\exp(E_L/RT) = 1 \quad (2.25)$$

さらに、この式と式(2.22)の比から、

$$x = P_0/P \quad (2.26)$$

が得られ、これを式(2.24)に代入すると、吸着等温式として次式を得る。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{b_B P}{(P_0 - P)(1 + (b_B - 1)P/P_0)} \quad (2.27)$$

これを BET 吸着等温式といい、タイプ II の逆 S 字形といわれる等温線を与える。

相対圧が小さいとき ($P \ll P_0$)、等温式(2.27)は次のように簡単になる。

$$v = v_m b_B P / (P_0 + b_B P) \quad (2.28)$$

この式は Langmuir 式と同じ形である。

吸着層が層数 n を越えることができない場合、たとえば固体中の細孔、割れ目、毛細管などへの吸着では、式(2.19)の Σ の i は無限大ではなく、有限の値 n になる。この時の等温式は次のようになる。

$$v = \frac{v_m b_B x}{(1 - x)} \left\{ \frac{1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (b_B - 1)x - nx^{n+1}} \right\} \quad (2.29)$$

この式は $n = 1$ では Langmuir 式(2.12)に、 $n = \infty$ では細孔などのない表面での等温式(2.27)になる。

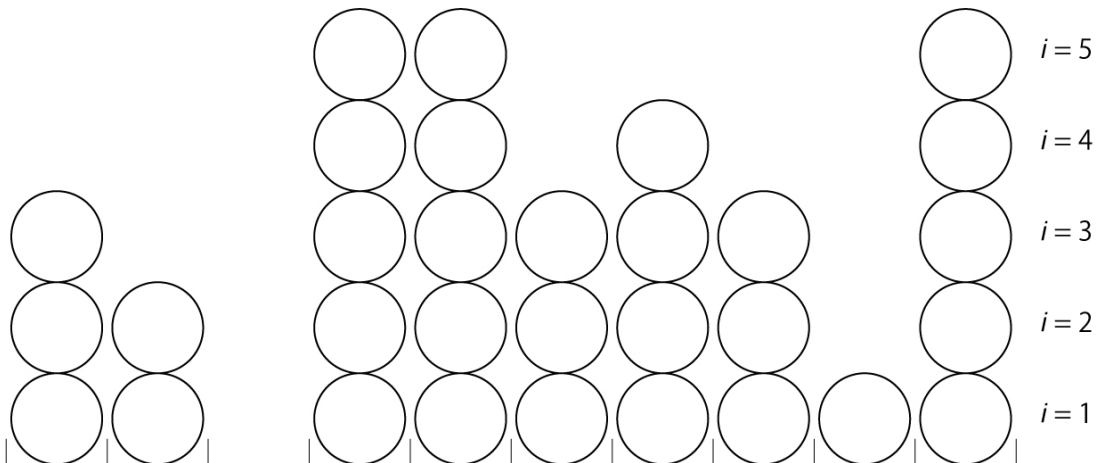


図 2-2 多分子層吸着モデル模式図²⁻³⁾

2.1.1.3. 非多孔性固体における吸着速度²⁻³⁾

前項にまでに扱ってきた吸着等温線に関する議論は、すべて吸着媒表面への吸脱着の平衡が前提であり、これを静的吸着という。特定の温度、圧力（濃度）の条件において、ある吸着媒に対する吸着質の平衡吸着量を求めることも重要であるが、室内環境では 2.1.2.5 に後述するように、その平衡吸着量に達するまでにどれだけの時間を要するかを知ることが重要な意味を持つ。Langmuir は定圧下における速度式を以下の式を導いた。

$$\frac{d\theta_L(t)}{dt} = k_a(1 - \theta_L)Ps - k_d\theta_L \quad (2.30)$$

ここで、 t は時間、 $\theta_L(t)$ は時刻 t における吸着媒の被覆率、 k_a 、 k_d は前項にも述べた吸着、脱着の速度定数である。この式は Langmuir 吸着等温式の導出にも用いられている。

2.1.1.4. 多孔性固体への拡散と吸着

(1) 多孔体と細孔^{2-3), 2-6)}

表面にはいろいろな原因で凹凸が形成されるが、凹部の深さが直径よりも大きい孔を細孔 (pore) という。細孔を持たない物質を非多孔体 (nonporous material)、細孔を持つ物質を多孔体 (porous material) という。多孔体にはいろいろな細孔直径 (pore diameter) および細孔径分布 (pore size distribution)、細孔容積 (pore volume) がある。

細孔への吸着の振舞いはその直径によって異なる。分子直径の数倍の細孔 (スーパーマイクロ孔 (supermicropore)、ウルトラマイクロ孔 (ultramicropore)) への吸着では、細孔の壁が吸着分子を取り巻くので、細孔内では van der Waals 吸着ポテンシャルが非常に強くなる。孔の直径が吸着分子直径の約 10 倍以上のメソ孔 (mesopore)、マクロ孔 (macropore) では古典的な毛細管凝縮が起きる。細孔の形状によって、吸着等温線と脱着曲線が飽和蒸気圧より低く、相対圧約 0.3 以上の範囲で、吸着平衡状態でも一致しない吸着ヒステリシスがみられることがある。細孔径の範囲の定義は、吸着質窒素分子の有効平均分子径を基準として、IUPAC, Manual of Symbols and Terminology (1972) で提案され、表 2-1 のように分類されている。このほかに、細孔には微粉体の充填による粒子間の空隙 (void) に基づく細孔がある。粒子径が小さく、充填密度が大きいと小さい細孔ができるが、大抵はマクロ孔である。さらに細孔には分子が外部から自由に侵入できる開孔 (open pore) のほかに、分子が侵入できない閉鎖孔 (closed pore) がある。また単位質量あたりの細孔の容積が細孔容積 (pore volume) として定義されている。

表 2-1 細孔の径範囲ごとの定義²⁻¹⁰⁾

Name		Pore Diameter	
Macro Pore		50nm <	
Meso Pore		2~50nm	
Micro Pore	Super Micro Pore	< 2nm	2~0.7nm
	Ultra Micro Pore		< 0.7nm

(2) 多孔体の密度²⁻⁶⁾

密度は単位体積当たりの質量であり，固体の体積と質量を測定すれば求めることができる。しかし，マクロ孔やマイクロ孔といった細孔を有する物体はその固体の外部体積の測定では真の固体部分の体積を測定していることにはならない。また，粒子間隙も体積に含まれてしまうことになる。このように多孔性固体は，体積の求め方の違いによって下記のようないくつかの密度の定義があり，用途によって使い分けする必要がある（図 2-3）。

真密度：1 粒の粒子内には表面に開口している空孔と閉じた空孔が存在するが，すべての空孔を除いた固体部分のみの体積を測定して求めた密度を真密度（true density）という。

粒子密度：真密度の計算に用いた体積（固体部分のみ）に閉じた空孔の体積を加えて計算した密度を粒子密度（particle density）という。

見掛け粒子密度：粒子密度の計算に用いた体積に，表面に開口している細孔の体積も加えた値を用いて計算した密度を見掛け粒子密度（apparent particle density）という。粒子表面の大きなくぼみや割れ目の体積は含まれる。この測定には液置換法が用いられるが，液体には細孔内部まで浸透しない水銀が使用される。

かさ密度：容積が既知の容器に試料を充填して測定される体積を用いて計算される密度をかさ密度（bulk density）という。見掛け粒子密度の計算に用いた体積に，粒子間隙の体積も加えた値を計算に用いている。充填密度（packed density）ともいう。この値を単に見掛け密度と呼ぶこともあり，見掛け粒子密度と混同しないように注意が必要である。かさ密度の値は充填方法によって異なり，軽く充填して求めた値を疎かさ充填密度，十分に充填して求めた値を密かさ充填密度という。容器の大きさや形状によっても変化するため，試料の種類によってそれぞれの業界の JIS で寸法が決められている。一般に容器の壁面部での粒子間隙のつき方は内部よりも多くなり，容器サイズは粒子サイズの 12 倍以上の直径を持ったものをしようすべきとされている。

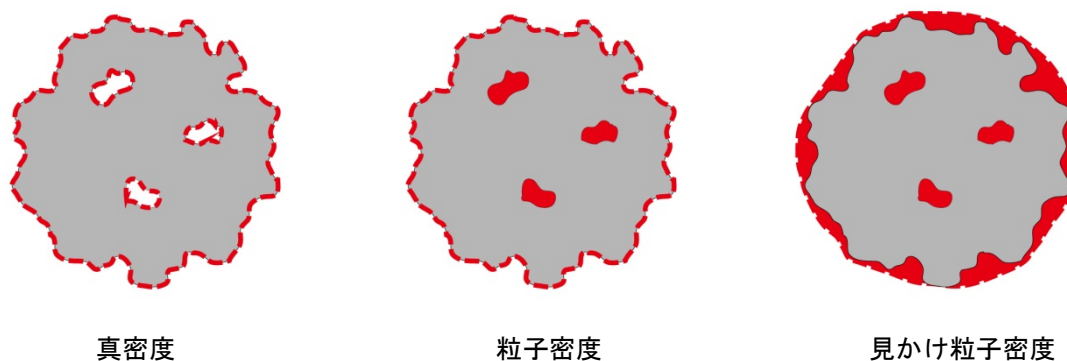


図 2-3 粒子の各密度定義の模式図²⁻⁶⁾

(3) 多孔体への拡散・吸着理論^{2-3), 2-7), 2-8)}

多孔性固体への吸着は複雑であり、その挙動は平滑固体とは大きく異なり、いくつかの素過程が含まれる。等温条件下における多孔性固体への吸着過程は図 2-4 に示すような 3 過程に分けて考えることができる。過程 (a) は粒子外表面に形成される流体境膜を通しての分子拡散である。過程 (b) は細孔内の気相での拡散（細孔拡散）と細孔壁に吸着された分子が吸着状態のまま壁の表面を拡散する表面拡散とがある。過程 (c) は細孔内の吸着サイトへの吸着である。したがって多孔体への吸着速度は、これら 3 つの吸着過程における各吸着速度によって支配される。

1. 吸着媒粒子の表面における流体境膜内の物質移動速度
2. 粒子内の拡散速度
3. 粒子内の細孔表面への吸着速度

通常、3. の真の吸着速度は迅速であり、総括的な吸着速度は(1)と(2)によって決定される。本研究で対象としている拡散・吸着媒である浮遊粒子は非常に微小でありその表面に形成される流体境膜もまたきわめて薄いと考えられる。そこで、過程 (a) は迅速であるとし、以下過程 (b) についてその拡散理論を述べる。

過程(b)はさらに、以下の 3 つに分けられる。

- | | |
|------------------|--------|
| (b.1) 通常の分子拡散 | } 気相拡散 |
| (b.2) Knudsen 拡散 | |
| (b.3) 表面拡散 | |

(b.1) は細孔が比較的大きい場合（ガス 1 気圧に対し半径数百 nm 以上の細孔）や、ガス圧が高い場合、細孔内が液体の場合などで支配的となり、分子同士の衝突によるランダムウォークによって細孔内を移動する。(b.2) は細孔が比較的小さい場合（ガス 1 気圧に対し 10 nm 以下の細孔）、またはガス圧が低い場合などで支配的となり、ガス分子は細孔壁と衝突を繰り返しながら拡散していく。また、これら両機構が寄与する遷移域も存在する。これに対し、(b.3) 表面拡散は固体表面のあるサイトに吸着した分子が隣のサイトに動くために生じる。固体表面への吸着量はその成分ガスの圧力が高いほど大きいから、吸着分子の表面移動により、圧力の高い方から低い方へ、全体として物質移動が行われることとなる。通常、表面拡散は気相吸着では大きな影響を及ぼさないとされる²⁻³⁾。

まず、単一の毛細管に着目すると、(b.1) 分子拡散領域において、定常状態では拡散速度は次式で表される。 J_A は拡散流束（速度）を表し、これは単位時間・単位面積あたりに流入する拡散質量である。

$$J_A = -D_{AB}(dC_A/dx) \quad (2.31)$$

ここで、 D_{AB} は分子拡散係数であり、A, B 二成分系では次の Gilliland の式(2.32)や藤田の式(2.33)、Chapman-Enskog の式(2.34)から推算できる。

一方、実際に多孔性吸着剤への細孔拡散を考える場合、その粒子内有効拡散係数 D_e の算出には吸着剤の細孔形状や分布の違いを考慮する必要がある。このような実際の細孔に近づけたモデルには代表的なものとしてパラレル孔モデルとランダム孔モデルとがある²⁻⁹⁾。

パラレル孔モデル

均一な半径 r をもつ毛細管が平衡に配列しているが、拡散方向に対して屈曲した形状をしており、拡散距離が直線距離 L よりも長い距離 L_e を持っていると考え、見かけの拡散流束 J_{AP} 、粒子内有効拡散係数 D_e は次式で表される。

$$J_{AP} = -D_e(dC_A/dx) \quad (2.40)$$

$$D_e = (\varepsilon/k^2)D_N = (\varepsilon/k^2)\{1/(1/D_{AB} + 1/D_{KA})\} \quad (2.41)$$

ただし、 $k^2 = (L_e/L)^2$: 屈曲係数[-] ε : 細孔率[-]

細孔がマクロ孔とマイクロ孔に大別できるとすると、

$$D_e = (\varepsilon_a/k^2)\{1/(1/D_{AB} + 1/D_{KAa})\} + (\varepsilon_i/k^2)\{1/(1/D_{AB} + 1/D_{KAi})\} \quad (2.42)$$

ここで、添字 a, i はそれぞれマクロ孔、マイクロ孔を表す。

ランダム孔モデル

このモデルでは、マイクロ孔を持った微小な粒体がランダムに集合して、その粒体の間隙がマクロ孔になると考える二元的なモデルである。図 2-5 にモデル模式図を示す。図のように孔同士の配列を見ると、①マクロ孔とマクロ孔の直列配列、②マイクロ孔とマイクロ孔の直列配列、③マクロ孔とマイクロ孔の直列配列のそれぞれを拡散していく 3 つの機構が並列に起こると仮定することで、有効拡散係数は次式で表される。

$$D_e = \{\varepsilon_a^2/(1/D_{AB} + 1/D_{KAa})\} + \{\varepsilon_i^2(1 + 3\varepsilon_a)/(1 - \varepsilon_a)\} \times \{1/(1/D_{AB} + 1/D_{KAi})\} \quad (2.43)$$

市販の吸着剤に対してはパラレル孔モデルの有用性が認められている。

球形粒子への気体分子の拡散

先述の単一毛細管は一元的な拡散を想定したため、拡散速度の方程式も式(2.7)に則ったものであった。一方、本研究で対象とした浮遊粒子を含め、実際の多孔質粒子はその表面から内部へ向かい多方向に拡散が生じる。ここでは粒子が球形であるとして、その非定常拡散方程式を示す。

式(2.8)は流れのない静止拡散場において、 x, y, z 空間の3次元に拡張することで以下の式を得る。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + W_i \quad (2.44)$$

ただし、 W_i は化学反応などによって系のなかに物質の発生（消失）が生じた場合の発生項（消失項）である。たとえば、本研究における、拡散質の吸着媒への吸着による消失などもこの項に含まれる。この式(2.44)が拡散現象の基礎方程式である。

さらにこの方程式は、座標変換により極座標や円筒座標、球座標に変換できる。球形状を仮定した場合の粒子内部への拡散現象は、球座標表示での議論が便利である。図 2-6 に示すような球座標 (r, χ, ψ) への変換をすれば、

$$x = r\sin\chi\cos\psi, \quad y = r\sin\chi\sin\psi, \quad z = r\cos\chi$$

であるから、式(2.44)は

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \chi^2} + \frac{\cot\chi}{r^2} \frac{\partial C_i}{\partial \chi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \chi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \psi^2} \right) + W_i \quad (2.45)$$

と変換でき、球座標における拡散方程式を得る。これを実現象に対し初期値境界値問題として解くことができれば、ある時刻のある球座標上における拡散質の濃度 $C_i(r, \chi, \psi, t)$ の解析解を導出できる。実際の多孔質粒子への適用には、その粒子の多孔度 ε を右辺第 1 項に乘じ、先述の粒子内有効拡散係数 D_e を算出し D_i に代入する必要がある。

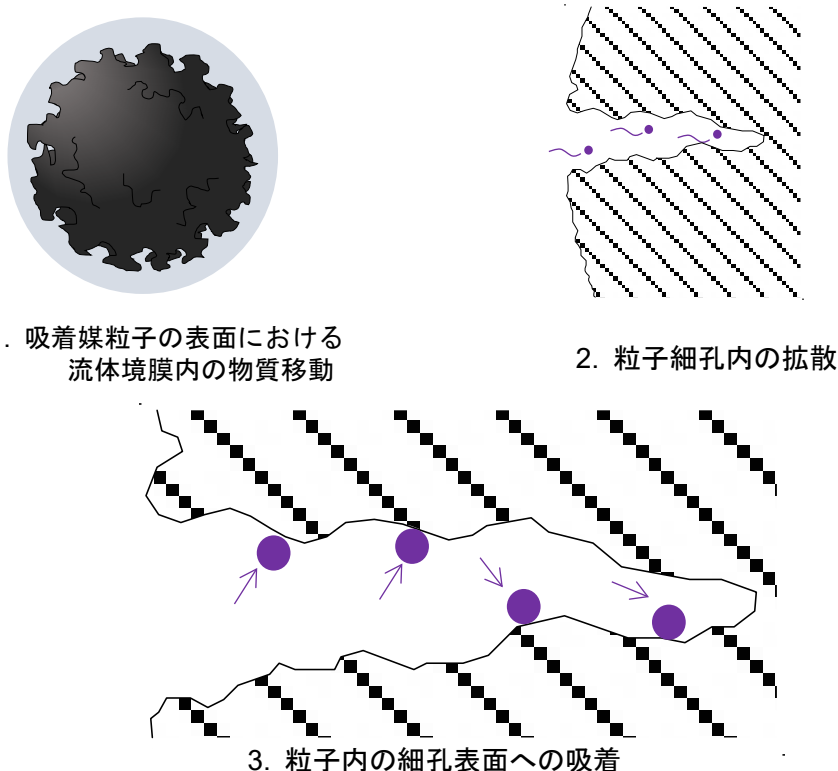


図 2-4 多孔質粒子への拡散・吸着過程の模式図²⁻³⁾

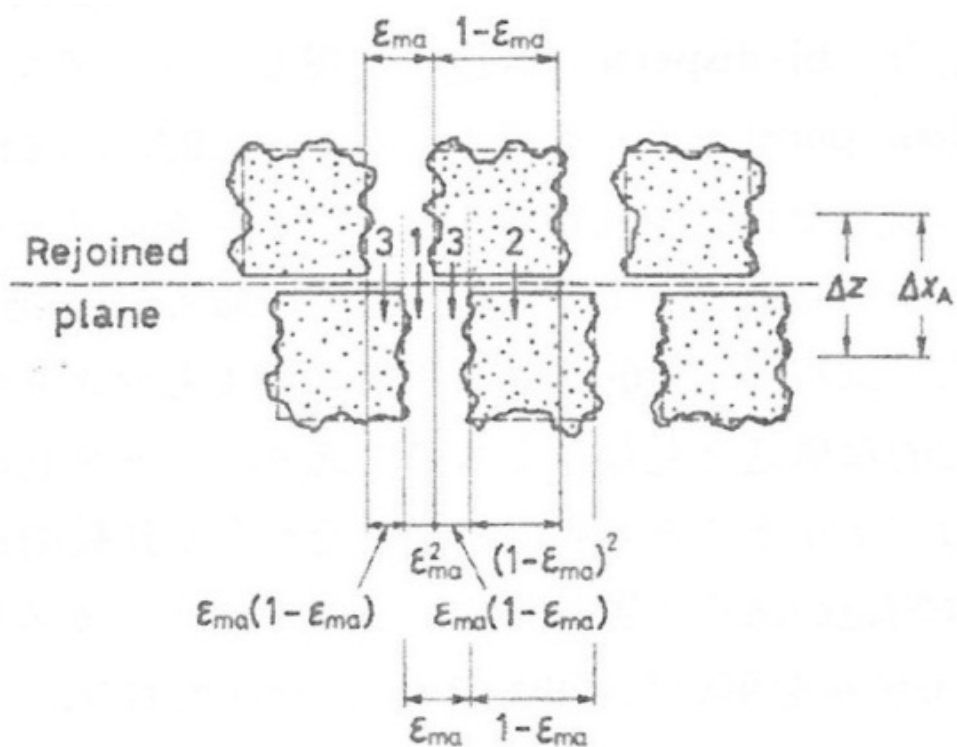


図 2-5 ランダム孔モデル模式図²⁻¹¹⁾ (図中で添字 ma はマクロ孔を示す)

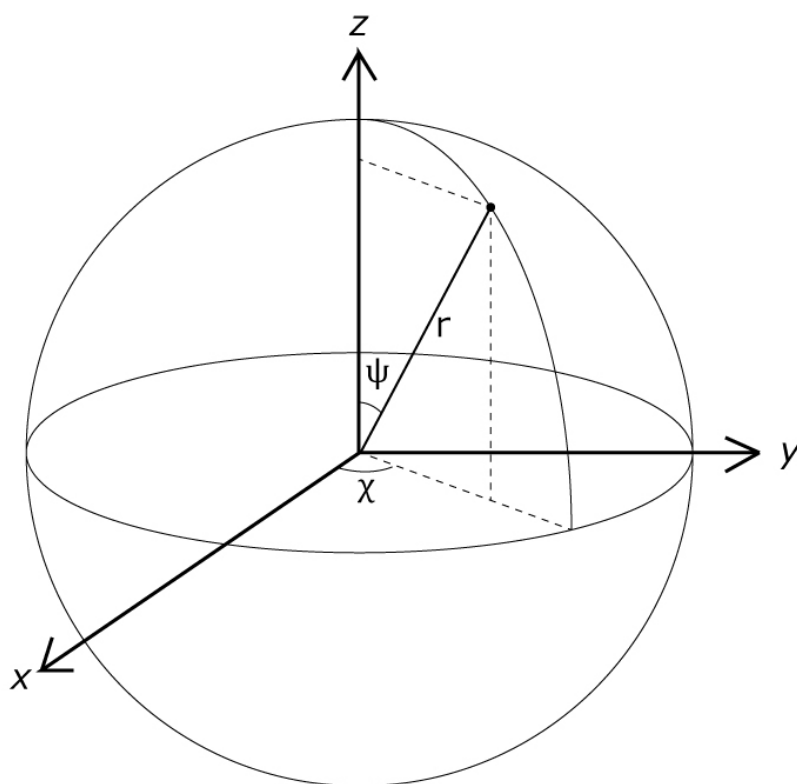


図 2-6 球座標系模式図

2.1.2. 大気中浮遊粒子表面への SVOC 吸着・吸収モデル

一定の容積の大気中にガス状物質として存在するある化学物質の濃度を C_{ag} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$], 浮遊粒子に吸着した化学物質の濃度を C_{ap} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$]とした場合, 大気中の化学物質総量のうち浮遊粒子に吸着している割合 (粒子態割合) ϕ は, 以下に示す式で定義される²⁻¹²⁾。

$$\phi = \frac{C_{ap}}{C_{ag} + C_{ap}} \quad (2.46)$$

この粒子態割合 ϕ の式を推定するための理論式は, 現在主たるもので 3 種類報告されている。ここでは, これら 3 種の理論についてその背景や導出過程を示し, 比較・検討したうえでそれぞれの特徴を抽出する。また, 各モデルで考慮されているいくつかの要因の変化が算出される理論値に及ぼす影響について述べる。

2.1.2.1. Junge による吸着モデル^{2-12), 2-13)}

Junge は化学物質の空気中での粒子態割合 ϕ を以下の式で推定した。

$$\phi = \frac{c_j \theta_j}{P_0 + c_j \theta_j} \quad (2.47)$$

ただし,

c_j : Junge 定数 [$\text{Pa} \cdot \text{m}$], Junge は化学物質により変わらないとし, 0.172 としている。

θ_j : 浮遊粒子の表面積濃度 [m^2/m^3]

P_0 : 化学物質の飽和蒸気圧 [Pa]

以後, 本論文中では Junge によるこの理論式を Junge 式と表記する。

Junge 式の導出過程

空気中の化学物質ガスのモル濃度 C_{ag-m} [$\text{mole}/\text{m}^3\text{air}$] は, 理想気体を仮定すると以下の式で表される。

$$C_{ag-m} = n_g/V = P/RT \quad (2.48)$$

n_g : ガス状化学物質のモル数 [mole] V : 空気の体積 [m^3]

一方, 浮遊粒子に吸着した化学物質 (粒子態) の空気中モル濃度 C_{ap-m} [$\text{mole}/\text{m}^3\text{air}$] は, 吸着サイトの被覆率 θ_A [-]を用いて以下の式で表される。

$$C_{ap-m} = \theta_A \theta_j N_s \quad (2.49)$$

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

N_s : 浮遊粒子上の単位面積当たりの吸着モル数 [mole/m^2]

よって粒子態割合 ϕ [-]は

$$\phi = \frac{C_{ap-m}}{C_{ap-m} + C_{ag-m}} = \frac{\theta_A \theta_j N_s}{\frac{P}{RT} + \theta_A \theta_j N_s} = \frac{\theta_A N_s RT \theta_j}{P + \theta_A N_s RT \theta_j} \quad (2.50)$$

化学物質の吸着が非競合の Langmuir 型の挙動を示すとき、(2.49)式より $\theta_A = \theta_L$ として以下の式を得る。

$$\phi = \frac{b_L N_S RT \theta_j}{1 + b_L N_S RT \theta_j} \quad (2.51)$$

Junge は、先述の BET 吸着等温式と Langmuir 吸着等温式とを以下の仮定の下で結びつけた。いま、吸着質ガスが低濃度である場合を考える。吸着質が SVOC の場合、その蒸気圧 P は非常に小さいことから、Langmuir 吸着等温式について $b_L P \ll 1$ とみなせると仮定する。すると、Langmuir 吸着等温式は線形となって以下のように表せる。これは Henry の吸着等温式と同様の形式である。

$$\theta_L = b_L P \quad (2.52)$$

つぎに、Langmuir の定数 $b_L = k_a/k_d$ について考える。吸着速度定数 k_a は分子運動論から求めることができる。まず分子の単位面積への単位時間当たりの衝突回数 *Collisions* が (2.145)より

$$\text{Collisions} [\text{m}^{-2} \text{sec}^{-1}] = \frac{P N_A}{\sqrt{2\pi(M/1000)RT}} \quad (2.53)$$

N_A : アボガドロ数 (= $6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$)

M : モル質量 [g/mole]

T : 絶対温度 [K]

R : 気体定数 (= $8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)

よって、

$$k_a [\text{Pa}^{-1} \text{sec}^{-1}] = \frac{N_A \sigma^0}{\sqrt{2\pi(M/1000)RT}} \quad (2.54)$$

σ^0 : 吸着サイト当たりの面積 [m^2]

脱着速度定数 k_d は Adamson (1982)²⁻¹⁴より以下の式で表される。

$$k_d = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_d}{R'T}\right) \quad (2.55)$$

τ_0 : 平均吸着時間に関する定数 (= $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ sec}$) E_d : 脱着の活性化エネルギー [kcal/mole]

R' : 気体定数 (= $0.00199 \text{ kcal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)

※なお、脱着速度定数は平均吸着時間 τ の逆数

$$\tau = 1/k_d = \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{R'T}\right) \quad (2.56)$$

よって、以上より Langmuir 吸着等温式の定数 b_L は以下のように表せる。

$$b_L = k_a/k_d = \frac{N_A \sigma^0 \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{R'T}\right)}{\sqrt{2\pi(M/1000)RT}} \quad (2.57)$$

利便性の為、 b_L のパラメータ中でも、数値の変化が b_L に大きな影響を及ぼさないものをまとめて b_{0L} とすると、以下のように表せる。

$$b_L = b_{0,L} \exp\left(\frac{E_d}{R'T}\right) \quad (2.58)$$

$$b_{0,L} = \frac{N_A \sigma^0 \tau_0}{\sqrt{2\pi(M/1000)RT}} \quad (2.59)$$

つぎに、BET 吸着等温式の被覆率（平均吸着層数） v/v_m は

$$\frac{v}{v_m} = \frac{b_B P}{(P_0 - P)\{1 + (b_B - 1)P/P_0\}} \quad (2.60)$$

v : 吸着媒表面に吸着した吸着質の濃度 [g/m²] v_m : 吸着媒の単一層全吸着量 [g/m²]

b_B : BET 吸着等温式の定数 [-]

b_B について、吸着媒表面からの蒸発エントロピーが液体状態の吸着質の蒸発エントロピーに近しい場合、以下の式で表せる。

$$b_B = \exp\{(E_d - Q_V)/RT\} \quad (2.61)$$

Q_V : 吸着質の純液からの蒸発熱（2 層目以上の吸着層における脱着熱）

化学物質の蒸気圧 P が低いときには、 v/v_m は比較的小さく、多分子層吸着を表す BET 吸着等温式を、単分子層吸着を想定した Langmuir 型の式に近似できる。式(2.58)、(2.61) から、以下の関係を得る。

$$b_L = b_{0,L} b_B \exp(Q_V/RT) \quad (2.62)$$

以下、吸着媒の表面がすべて液体の吸着質に覆われており、吸脱着が吸着媒の全表面で共に生じるものと仮定する。この仮定の下では、吸着質である化学物質の蒸気圧 P は飽和蒸気圧 P_0 に等しい。この状態における脱着速度定数 k_d を k'_d とおくと、吸着媒全表面より吸着と脱着が起こるので、以下の等式が成り立つ。

$$k'_d = k_a P_0 \quad (2.63)$$

また、このとき E_d は Q_V と同等であるので、以下の等式を得る。

$$b_{0,L} \exp(Q_V/RT) = k_a/k'_d = 1/P_0 \quad (2.64)$$

この結果と式(2.62)より、

$$b_L = b_B/P_0 \quad (2.65)$$

これは、Langmuir、BET 両吸着等温式で P が非常に小さいことを仮定しても導くことができる。以上から粒子態割合 ϕ は式(2.51)、(2.65)より BET 式の平衡定数 b_B を用いて、以下のように表現できる。

$$\phi = \frac{b_B N_S RT \theta_J}{P_0 + b_B N_S RT \theta_J} \quad (2.66)$$

Junge は $b_B N_S RT$ を Junge 定数 c_J ($= 0.172 \text{ Pa} \cdot \text{m}$) として以下の式(1.23)としてまとめた。

$$\phi = \frac{c_J \theta_J}{P_0 + c_J \theta_J} \quad (2.67)$$

Junge 式の特徴

- I. 浮遊粒子表面への SVOC の吸着挙動が Langmuir 吸着等温式に則ると仮定し、Langmuir 式を線形近似
 - 浮遊粒子への化学物質の吸着は完全平衡に達している。
 - 吸着質ガスの吸着媒への単分子層吸着を仮定している。
 - 吸着質のガス濃度は飽和濃度に比べ低濃度であることが前提となっている。
- II. Junge 定数 c_j を使用
 - 化学物質の大気中分配に関するデータから求めているが、その参照データには吸着質である化学物質の偏りがある。
 - PCBs (沸点 600°C 程度) などの実測データをもとにしており SVOC には適切な値でない可能性がある。
- III. 温度変化に対し飽和蒸気圧 P_0 で対応
 - 様々な化合物についてよく知られており汎用性が高い。一方、SVOC は飽和蒸気圧の正確な測定が困難であるため、何らかの理論式による推定が必要となる。
- IV. 浮遊粒子濃度として、吸着理論に対し一般的な表面積濃度を使用
 - 粒子態濃度が浮遊粒子表面積濃度に比例することを仮定している。
- V. 浮遊粒子の組成は考慮されていない。

2.1.2.2. Mackay による吸着モデル²⁻¹⁵⁾⁻²⁻¹⁶⁾

Mackay は Yamasaki らの既往研究をもとに、大気環境中における化学物質のガスおよび粒子態の分配を評価する実験式を導いた。

Yamasaki らによる既往研究

Yamasaki ら²⁻¹⁵⁾は多環芳香族炭化水素(PAH)の浮遊粒子への吸着について、実測とその結果を用いた実験式を検討した。Yamasaki らのモデルは、Junge 式と同様に吸着現象が線形の Langmuir 吸着等温式に則ること(式(2.52))を前提としている。また、被覆率 θ_L はその定義から、浮遊粒子に吸着した化学物質のモル数を全吸着サイトのモル数で除したものと表すことができる。この 2 つの値は化学物質の空气中粒子態質量濃度 C_{ap} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$]、浮遊粒子の質量濃度 TSP [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$] とそれぞれ比例関係があるとすれば、以下の式で表すことができる。

$$\theta_L = K_{OX}C_{ap}/TSP \quad (2.68)$$

また(2.52)式の P は理想気体の状態方程式から、こちらも温度変化を狭い範囲に限定することで、定数 K_{PX} を用いて以下の様に表せる。

$$P = K_{PX}C_{ag} \quad (2.69)$$

式(2.52)、(2.68)、(2.69)から以下の式を得る。

$$1/b_L = P/\theta_L = K_X \frac{C_{ag}}{C_{ap}/TSP} \quad (2.70)$$

$$K_X = K_{PX}/K_{OX} \quad (2.71)$$

Brunauer (1945)²⁻¹⁷⁾により b_L と温度 T には特有の関係があることが示されている。そこで、Yamasaki らは、実測した PAH の C_{ag} と C_{ap} をもとに、横軸に絶対温度の逆数 $1/T$ ，縦軸に $\log C_{ag}TSP/C_{ap}$ をとり、プロットしたところ、その間に負の傾きを有する直線関係を確認し、以下の実験式を得た。なお、 A 、 B は定数で、特に A は脱着熱に関わる項であり、Yamasaki らは化学物質ごとに A 、 B 二つの定数のデータ収集もあわせて行っている。

$$\log \frac{C_{ag}}{C_{ap}/TSP} = -A/T + B \quad (2.72)$$

Mackay 式の導出過程²⁻¹⁵⁾⁻²⁻¹⁶⁾

浮遊粒子の単位体積あたりに吸着した化学物質の質量濃度を C_{pp} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{particle}$]，浮遊粒子の体積濃度を θ_V [$\text{m}^3\text{particle}/\text{m}^3\text{air}$] とすると、 C_{ap} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$] は以下の式の通りである。

$$C_{ap} = C_{pp}\theta_V \quad (2.73)$$

よって化学物質の粒子態割合 ϕ [-] は、以下のように変形できる。

$$\phi = \frac{C_{ap}}{C_{ag} + C_{ap}} = \frac{C_{pp}\theta_V}{C_{ag} + C_{pp}\theta_V} = \frac{C_{pp}\theta_V/C_{ag}}{1 + C_{pp}\theta_V/C_{ag}} \quad (2.74)$$

ここで、 C_{pp}/C_{ag} を分配係数 K_{part} [-] とすると、

$$\phi = \frac{K_{part}\theta_V}{1 + K_{part}\theta_V} \quad (2.75)$$

さらに Yamasaki 式(2.72)から、

$$\frac{C_{ap}}{C_{ag}} = K_{part}\theta_V = TSP \times 10^{(A/T-B)} \quad (2.76)$$

これは浮遊粒子の密度を ρ_{part} [$\text{kg}/\text{m}^3\text{particle}$] とおけば、 $TSP = \rho_{part}\theta_V \times 10^9$ であるから、

$$K_{part} = \rho_{part} 10^{(A/T-B)} \quad (2.77)$$

また、気液平衡における Clapeyron-Clausius の式 (式(2.78)) において、 $V_g \gg V_l$ より V_l を無視し、さらに理想気体の状態方程式で近似することで以下の式(2.79)の関係が導かれることが知られている。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_L}{T(V_g - V_l)} \quad (2.78)$$

H_L : 潜熱 V_g : 気体のモル体積 V_l : 液体のモル体積

$$P_0 = 10^{\left(-\frac{H_L}{2.303RT} + C^v\right)} \quad (2.79)$$

したがって、式(2.77)と(2.79)から、分配係数 K_{part} は化学物質の飽和蒸気圧 P_0 に反比例することが予想され、ある比例定数を ζ と置けば、

$$K_{part} = \zeta / P_0 \quad (2.80)$$

とも表せる。式(2.77)と(2.80)より、比例定数 ζ は

$$\zeta = P_0 \rho_{part} 10^{(A/T-B)} \quad (2.81)$$

ここで、Mackay らは Yamasaki ら(1982)の実測の中で最も粒子態とガスの分配率が近いベンゾ [a] アントラセン ($\phi = 0.48$ at 25°C) のデータを用いて ζ の推定を試みた。その物性データを既往研究²⁻¹⁵⁾から参照すると、

$$P_0 : 6.2 \times 10^{-4} \text{ Pa} \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \quad A : 5826 \quad B : 24.89$$

であるから、これらの値に加え浮遊粒子の密度 $\rho_{part} = 2000 \text{ kg/m}^3$ とすると、比例定数 ζ は $5.7 \times 10^6 \approx 6.0 \times 10^6$ となり、(2.80)より次式を得る。

$$K_{part} = \frac{6.0 \times 10^6}{P_0} \quad (2.82)$$

式(2.75)と(2.82)が、Mackay が 1986 年にまとめた吸着予測モデルである。さらに、新たな分配係数 K_p を、 $K_p = K_{part} / \rho_{part}$ とおけば、次式のように浮遊粒子濃度として質量濃度 TSP を用いたモデルに帰着する。

$$\phi = \frac{K_p TSP}{1 + K_p TSP} \quad (2.83)$$

$$K_p = \frac{6.0 \times 10^6}{P_0 \rho_{part}} \quad (2.84)$$

この形は TSP から ϕ が分かるという点で実測には便利であるが、本研究のように浮遊粒子の密度が明確で、さらに試験粒子の種類や銘柄ごとに密度も変わる場合には体積濃度での評価が便利である。したがって、以降の検討では Mackay が導いた式(2.75)、(2.82)を Mackay 式として表現し体積濃度で評価することとする。

Mackay 式の特徴

- I. 浮遊粒子表面への SVOC の吸着挙動は Junge 式と同様に、Langmuir 式を線形近似している。
- II. 温度変化に対し飽和蒸気圧 P_0 で対応
- III. 浮遊粒子/ガス分配係数 K_{part} (K_p) を使用 (既往研究によるベンゾ [a] アントラセンの実測分配データから K_{part} (K_p) を近似的に算出)
 - ▶ ベンゾ[a]アントラセン ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) : 沸点 437.6°C , 融点 160°C , $P_0 = 6.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ at 25°C
- IV. 浮遊粒子濃度として吸着現象の評価には一般的でない体積濃度 θ_v または質量濃度 TSP を使用

- 吸着理論ではなく Yamasaki らの実測データの相関をもとにしている。
- 粒子態濃度がある比例定数と *TSP* の積で表現できると仮定している。

V. Junge 式と同じく浮遊粒子の組成が考慮されていない。

2.1.2.3. Pankow による吸着・吸収モデル^{2-13), 2-18)-2-23)}

Pankow の吸着式

Mackay(1986)は Yamasaki 式をもとに、実測結果を用いて吸着予測モデル(Mackay 式(2.75), (2.82))の導出を試みた。一方、Pankow(1987)は Yamasaki らの分析をもとに、Mackay とは異なり、気体分子運動論と Junge 式から理論的に吸着予測モデルを構築している。Yamasaki らによって、Langmuir 定数 b_L の逆数は

$$1/b_L = K_{PX}/K_{OX} \frac{C_{ag}}{C_{ap}/TSP} \quad (2.85)$$

で表される。Pankow は、式(2.85)を以下の式(2.86)に変形し、 K_Y の理論的導出を試みた。

$$\frac{C_{ag}}{C_{ap}/TSP} = \frac{K_{OX}}{K_{PX}b_L} = K_Y \quad (2.86)$$

まず θ_L はその定義から、浮遊粒子に吸着した化学物質のモル数を全吸着サイトのモル数で除したものと表すことができ、式(2.49)より次式を得る。

$$\theta_L = C_{ap-m}/(\theta_j N_s) \quad (2.87)$$

化学物質の空气中粒子態質量濃度を C_{ap} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$], 化学物質のモル質量を M [g/mole]とすると、化学物質の空气中粒子態モル濃度 C_{ap-m} [$\text{mole}/\text{m}^3\text{air}$]は

$$C_{ap-m} = C_{ap}/\{M(10^6[\mu\text{g}/\text{g}])\} \quad (2.88)$$

として表される。式(2.87), (2.88)より、被覆率 θ_L は

$$\theta_L = C_{ap}/\{M\theta_j N_s(10^6[\mu\text{g}/\text{g}])\} \quad (2.89)$$

さらに、浮遊粒子の表面積濃度 θ_j は浮遊粒子の比表面積 A_s [$\text{m}^2/\mu\text{g}$]と浮遊粒子の質量濃度 TSP [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$]を用いて、

$$\theta_j = A_s TSP \quad (2.90)$$

従って式(2.89), (2.90)より

$$\theta_L = C_{ap}/\{MA_s TSP N_s(10^6[\mu\text{g}/\text{g}])\} \quad (2.91)$$

ゆえに、式(2.91)の C_{ap} と TSP 以外をすべて定数としてまとめて K_{OX} として表すと式(2.68)となり、 K_{OX} は次式で表現できる。

$$K_{OX} = 1/\{MA_s N_s(10^6[\mu\text{g}/\text{g}])\} \quad (2.92)$$

また K_{PX} については、理想気体の状態方程式から次式を得る。

$$K_{PX} = \frac{RT}{\{M(10^6[\mu\text{g/g}])\}} \quad (2.93)$$

以上より、式(2.92)、(2.93)を式(2.86)に代入し、

$$K_Y = \frac{\{M(10^6[\mu\text{g/g}])\}}{RT\{MA_S N_S(10^6[\mu\text{g/g}])\}} \times \frac{1}{b_L} \quad (2.94)$$

よって、分配係数 K_Y は式(2.59)、(2.94)より、

$$K_Y = \frac{1}{A_S N_S N_A \sigma^0 \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{R'T}\right)} \sqrt{\frac{2(M/1000)\pi}{RT}} \quad (2.95)$$

さらに、両辺について常用対数を取ることで

$$\log K_Y = -\frac{E_d}{R'T} \log e + \log \frac{1}{A_S N_S N_A \sigma^0 \tau_0} \sqrt{\frac{2(M/1000)\pi}{RT}} \quad (2.96)$$

さらに、 $A = (E_d/R') \log e$ 、 $B = \log \{1/(A_S N_S N_A \sigma^0 \tau_0)\} \sqrt{2M\pi/(1000RT)}$ ととれば、式(2.72)に示す Yamasaki 式に帰着する。Yamasaki らは、式(2.72)を実際に実測値にフィッティングすることで定数 A、B を求めたが、実測値のプロットされた領域と対数軸の y 軸 ($T \rightarrow \infty$) の間に大きな距離があり、実測値から求められる y 切片、即ち B の値は傾きの影響を大きく受けやすい。一方で、式(2.96)による B の理論値は Yamasaki らの実測による B の値の中間値に近い値を取り、理論の妥当性が示されている。

さらに、Junge と同様に式(2.52)の近似を行い、式(2.59)とともに式(2.95)に代入すれば、以下の飽和蒸気圧を導入した Pankow の吸着モデルを得る。

$$K_Y = \frac{K_{OX}}{K_{PX} b_L} = \frac{P_0}{A_S R T N_S \exp\left(\frac{E_d - Q_V}{R'T}\right)} \quad (2.97)$$

また、 K_Y は Mackay 式における分配係数 K_P との間に $K_P = 1/K_Y$ の関係があるため、Pankow の吸着モデルにおける K_P は以下の式で表される。

$$K_P = \frac{A_S R T N_S \exp\left(\frac{E_d - Q_V}{R'T}\right)}{P_0} \quad (2.98)$$

さらに、式(2.52)の近似には浮遊粒子表面での吸着質の液状での付着と吸着媒全面からの揮発が前提となっている。この状況における吸着平衡の前提は、 $E_d = Q_V$ を意味する。したがって $\exp(E_d - Q_V)/R'T = 1$ であるので、式(2.98)はより簡単な形となり、

$$K_P = \frac{A_S R T N_S}{P_0} \quad (2.99)$$

を得る。しかし、Yamasaki²⁻²⁴⁾らが検討した結果、 $(E_d - Q_V)$ はフタル酸エステル類で +2~4 kcal/mol 程度であった。この場合、 $T = 293 \text{ K}$ で $\exp(E_d - Q_V)/R'T = 30 \sim 950$ となり、液状収着が生じているとは考えにくいことを Pankow は述べている²⁻¹³⁾。

Pankow の吸収式²⁻²¹⁾

Junge(1977), Yamasaki(1982), Mackay(1986), Pankow(1987)は, SVOC のガスと粒子態の分配を単純な物理吸着として扱うことで吸着予測モデルを検討したが, これは大気中浮遊粒子が主に鉱物から成り, 吸着は物理吸着が支配的であるという前提に基づいている。一方, 水中の有機化合物と水中浮遊粒子間における化学物質の分配は, 浮遊粒子中の有機物膜への吸収が支配的であるとされている²⁻²⁵⁾。大気中には植物性の蠟や排気中の非晶有機炭素, 二次生成粒子(SOA)など有機物を含む多様な粒子も存在するため, 大気中における SVOC の吸着分配もまた, 環境条件によっては吸収が支配的になることが考えられる。

Yamasaki ら(1982), Pankow(1991)などによって, ガス/粒子態分配について以下の式が示された。

$$K_p = \frac{C_{ap} TSP}{C_{ag}} \quad (2.100)$$

SVOC の分配が吸着現象のみの場合, K_p [$m^3/\mu g$]は以下の Pankow の吸着モデルで示される。

$$K_p = \frac{A_s R T N_s \exp\left(\frac{E_d - Q_v}{R'T}\right)}{P_0} \quad (2.101)$$

式(2.100)は, SVOC の種類と温度の条件が一致すれば, 郊外の浮遊粒子(Urban Particle Matter : UPM)への分配について, その値は概ね一致する結果が得られてきた。UPM への吸着において, $\log K_p$ と $\log P_0$ の間には以下の関係が高い相関で, 理論²⁻¹⁸⁾, 実測²⁻²⁶⁾両面から示されている。様々な吸着質に関する, Bidleman によって整理・報告されている傾き m_r と切片 b_r を表 2-2 に示す²⁻²⁷⁾。

$$\log K_p = m_r \log P_0 + b_r \quad (2.102)$$

式(2.101)について辺々対数を取ると, -1 の傾きを持つ直線となる。実測における式(2.102)の傾きもまた -1 に近い値となることが確認されているが, 吸収による分配についても K_p と P_0 は理論上反比例するため, どちらの現象が生じているのか, この結果からは結論付けることができず, また式(2.101)が実現象をとらえられているのか判断することもできない。そこで, Pankow²⁻²¹⁾は吸着式とあわせ, 液状有機物膜(有機相)への SVOC の吸収も考慮したモデルの構築を行った。

ある 1 種の対象 SVOC (以下 i) がガス相と有機相の間で平衡状態になっているとき, 両相での i の活量は等しく, したがって両相からの圧力も等しい。活量補正を考慮したうえで i に気液平衡が成り立つとすれば, ラウールの法則から,

$$P = X_{om} \gamma_{om} P_0 \quad (2.103)$$

X_{om} : i の有機相中のモル分率[-]

γ_{om} : i の有機相における活量係数(モル分率ベース)

従って Pankow 式も分配の平衡状態を前提としている。式(2.48)と i のモル質量 M より、
 空気中の i のガス質量濃度 C_{ag} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$]は

$$C_{ag} = C_{ag,m} M \times 10^6 = \frac{P}{RT} M \times 10^6 \quad (2.104)$$

さらに式(2.103)より、

$$C_{ag} = \frac{X_{om} \gamma_{om} P_0}{RT} M \times 10^6 \quad (2.105)$$

また、モル分率 X_{om} について

$$X_{om} = \frac{n_{svoc,om}}{n_{tot,om}} \quad (2.106)$$

$n_{svoc,om}$: 浮遊粒子の有機相に含まれる i の空気中モル濃度*1 [$\text{mole}/\text{m}^3\text{air}$]

$n_{tot,om}$: 有機相を構成する全有機化合物*2 の空気中モル濃度 [$\text{mole}/\text{m}^3\text{air}$]

*1 : 物理吸着している SVOC i は含まない

*2 : 有機相に吸収された SVOC i も含む

式(2.105), (2.106)より、

$$b_L = k_a/k_d C_{ag} = \frac{n_{svoc,om} \gamma_{om} P_0}{n_{tot,om} RT} M \times 10^6 \quad (2.107)$$

$$C_{ag} = \frac{n_{svoc,om} \gamma_{om} P_0}{n_{tot,om} RT} M \times 10^6 \quad (2.108)$$

$n_{svoc,om}$ は、有機相中の i の、空気に対する質量濃度 C_{ab} [$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{air}$]を用いて、

$$n_{svoc,om} = C_{ab}/M \times 10^6 \quad (2.109)$$

また、浮遊粒子全体に対する浮遊粒子中の有機相の重量比(有機物含有率)を f_{om} [-], 有機相を構成する有機物の平均モル質量を M_{om} [g/mole]とすれば、

$$n_{tot,om} = \frac{TSP f_{om}}{M_{om} \times 10^6} \quad (2.110)$$

式(2.109), (2.110)より、

$$\frac{n_{svoc,om}}{n_{tot,om}} = \frac{C_{ab} M_{om}}{TSP f_{om} M} \quad (2.111)$$

式(2.107), (2.111)より、

$$C_{ag} = \frac{C_{ab} M_{om} \gamma_{om} P_0 \times 10^6}{TSP f_{om} RT} \quad (2.112)$$

SVOC のガス/粒子態の分配がすべて有機相への吸収によるとき、分配係数 K_p は式(2.112)から、

$$K_p = \frac{C_{ab}/TSP}{C_{ag}} = \frac{f_{om} RT}{M_{om} \gamma_{om} P_0 \times 10^6} \quad (2.113)$$

となり、確かに分配係数 K_p は蒸気圧 P_0 に反比例する。

Pankow(1987)²⁻¹³⁾はさらに、式(2.102)を実測値と照らし合わせ、その妥当性を確認している。一般的には浮遊粒子への SVOC 分配は吸着、吸収どちらの寄与も考えられ、式(2.101)、(2.113)より、以下の式でその分配を示すことができる。

$$K_p = \frac{1}{P_0} \left\{ A_s RT N_s \exp\left(\frac{E_d - Q_v}{R'T}\right) + \frac{f_{om} RT}{M_{om} \gamma_{om} \times 10^6} \right\} \quad (2.114)$$

Finizio らによる検討²⁻²⁸⁾

(2.114)はその推定に SVOC の飽和蒸気圧 P_0 を必要とするが、常温で固体である化学物質の吸着を対象とした場合には、その物質の過冷却液の蒸気圧 P_0^l を求める必要がある。しかし、この測定は非常に困難であり、正確性に欠け、既報データも少ない。そこで Finizio らは実験的にも測定しやすく、すでに医学分野などで多く使用されていて既報データも多いオクタノール/空気分配係数 K_{OA} を K_p と関連付けた、簡便な推定方法の検討を行った。

オクタノール/空気分配係数 K_{OA} は、オクタノール溶媒と空気との 2 相系において、ある化学物質が各相に溶解または拡散した際の平衡量の比を表す値であり、知見の多い空気/水分配係数 K_{AW} とオクタノール/水分配係数 K_{OW} を用いて以下の式で定義される。

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}} \quad (2.115)$$

いま、対象とする空間と同環境条件下におけるオクタノール相と空気相間での SVOC の分配を考える。このとき、オクタノール/空気分配係数 K_{OA} は以下の式で表すことができる。

$$K_{OA} = \frac{C_{o,m}}{C_{ag,m}} \quad (2.116)$$

$C_{o,m}$: オクタノール相に吸収された SVOC のモル濃度 [mole/m³]

Pankow の吸収式の導出と同様に、SVOC の気液平衡がオクタノール相とガス相で成立しているとする、それぞれの相の分圧は等しい。ガス相の SVOC の分圧は $C_{ag,m} RT$ で表せる。また、オクタノール相の SVOC の分圧はオクタノールのモル質量 M_o [g/mole] とオクタノール相における SVOC の活量係数 γ_o [-]、オクタノールの密度 ρ_o [kg/m³] を用いて $C_{o,m} M_o \gamma_o P_0 / (10^3 \rho_o)$ で表せ、このそれぞれが等しいので、

$$C_{ag,m} RT = C_{o,m} M_o \gamma_o P_0 / \{ \rho_o (10^3 [\text{g/kg}]) \} \quad (2.117)$$

よって、オクタノール/空気分配係数 K_{OA} は

$$K_{OA} = \frac{C_{o,m}}{C_{ag,m}} = \frac{10^3 \rho_o RT}{M_o \gamma_o P_0} \quad (2.118)$$

これを P_0 について解くと、以下のようになり、飽和蒸気圧を K_{OA} で表現することができる。

$$P_0 = \frac{10^3 \rho_o RT}{M_o \gamma_o K_{OA}} \quad (2.119)$$

式(2.119)を用いて式(2.113)から P_0 を消去すると、Finizio らの式(2.120)を得る。

$$K_p = \frac{M_o \gamma_o f_{om} K_{OA}}{M_{om} \gamma_{om} \rho_o \times 10^9} \quad (2.120)$$

さらに, Bidleman ら(1998)²⁻²⁹⁾は $M_o \gamma_o / (M_{om} \gamma_{om}) = 1$ を仮定し, 20°Cにおけるオクタノールの密度 $\rho_o = 820 \text{ kg/m}^3$ を代入することで, 以下の式とした。

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{om} - 11.91 \quad (2.121)$$

Bidleman らによるこの仮定は, Chandramouli ら²⁻³⁰⁾によって $\gamma_o / \gamma_{om} \approx 2$, Lohmann²⁻³¹⁾らによって 20°Cで $M_o (130 \text{ g/mole}) < M_{om}$ (一般に 100~300 g/mole) が示されていることに, その根拠がある。さらに, 有機物含有率の体積比 f_{om-v} は, ρ_{part} と有機相を構成する有機物の平均密度 ρ_{om} を用いて

$$f_{om-v} = \frac{\rho_{part}}{\rho_{om}} f_{om} \quad (2.122)$$

であるから, 式(2.120)は以下の形で表せる。

$$K_p = \frac{M_o \gamma_o}{M_{om} \gamma_{om}} \times \frac{\rho_{om}}{\rho_o} \times \frac{f_{om-v} K_{OA}}{\rho_{part} \times 10^9} \quad (2.123)$$

Weschler²⁻³²⁾らは, 浮遊粒子中有機物相への分配率とオクタノール相への分配率が等しいことを仮定した。したがって, $M_o \gamma_o / (M_{om} \gamma_{om}) = 1$ に加えて, $\rho_{om} / \rho_o = 1$ が仮定され, 式(2.123)は以下の単純な式で表される。

$$K_p = \frac{f_{om-v} K_{OA}}{\rho_{part} \times 10^9} \quad (2.124)$$

吸収だけでなく吸着も生じる場合には式(2.114)から,

$$K_p = \frac{A_s RT N_s}{P_o} + \frac{f_{om-v} K_{OA}}{\rho_{part} \times 10^9} \quad (2.125)$$

また式(2.118)において, γ_o を除くすべてのパラメータは定数であるから以下で表せる。

$$\log K_{OA} = -\log P_o - \log \gamma_o + \text{const.} \quad (2.126)$$

デバイーヒュッケルの極限法則から γ_o の温度変化による影響は P_o の影響に比べ無視できるほど小さいとしてここで定数と近似すれば K_{OA} も P_o の関数となる。ここで, DEHP は 25°C (=298K)において $P_o = 5.82 \times 10^{-5} \text{ Pa} \leftrightarrow \log P_o = -4.24$, $\log K_{OA} = 12.56$ ²⁻³²⁾であるから $\text{const.} = 8.32$ である。これより $K_{OA} = 10^{8.32} / P_o$ で表せ, 以下の式を得る。

$$K_p = \frac{A_s RT N_s}{P_o} + \frac{f_{om-v} 10^{8.32}}{\rho_{part} P_o \times 10^9} = \frac{1}{P_o} \left(A_s RT N_s + \frac{f_{om-v}}{\rho_{part} \times 10^{0.68}} \right) \quad (2.127)$$

本研究では以降, 式(2.83)とあわせ, 式(2.99)を Pankow の吸着式, 式(2.124)を Pankow の吸収式, 式(2.127)を Pankow の吸着・吸収式と表現する。

Pankow の吸着式の特徴

- I. Junge 式と同様に Langmuir 吸着等温式を線形近似
- II. 浮遊粒子濃度は質量濃度 TSP を使用
 - 比表面積 A_s を TSP に乗じることで表面積濃度となる。
- III. $\exp(E_d - Q_v)/R'T = 1$ で近似
 - 浮遊粒子表面が液状吸着質で満たされていることを仮定している。
 - Yamasaki らの検討から、フタル酸エステル類においては $25\text{ }^\circ\text{C}$ で $\exp(E_d - Q_v)/R'T = 30\sim 950$ 程度であるため、この近似が適切でない可能性がある。

Pankow の吸収式の特徴

- I. 浮遊粒子の液状有機物膜への化学物質の吸収・溶解を仮定することで K_p' を算出する。
 - Pankow の吸着式とあわせて式(2.127)の形で双方の影響を考慮することができる。
- II. 空間の温度変化にはオクタノール/空気分配係数 K_{OA} に対応。
 - 吸収媒である液状有機物膜の性質をオクタノールで代表している。
 - K_{OA} は多くの化学物質についてその値が知られている。
- III. 粒子内部への吸収を仮定しているため浮遊粒子濃度として質量濃度 TSP を使用
- IV. 浮遊粒子の有機物含有率 f_{om} (または $f_{om,v}$) を使用している点で、浮遊粒子の組成を部分的に考慮している。
 - 本研究で使用したカーボンブラックなどの無機炭素については言及されていない。

表 2-2 式(2.102)における傾き m_r と切片 b_r の化学物質ごとの報告データ²⁻²⁷⁾

	測定地域	傾き m_r	切片 b_r	報告者
都市域				
多環芳香族炭化水素類	米国オレゴン州	-0.882	-5.38	Ligoeki ら, 1989
多環芳香族炭化水素類	米国コロラド州	-0.760	-5.10	Foreman ら, 1990
PCB 類	米国コロラド州	-0.946	-5.86	Foreman ら, 1990
多環芳香族炭化水素類	米国イリノイ州	-0.694	-4.61	Cotham ら, 1995
PCB 類	米国イリノイ州	-0.726	-5.18	Cotham ら, 1995
PCB 類	米国イリノイ州	-0.715	-5.14	Harner ら, 1999
多環芳香族炭化水素類	米国イリノイ州	-0.745	-4.66	Harner ら, 1999
多環芳香族炭化水素類	米国バージニア州	-1.09	-5.75	Gustafson ら, 1997
多環芳香族炭化水素類	英国ロンドン	-0.631	-4.61	Baek ら, 1991
多環芳香族炭化水素類	日本大阪	-1.04	-5.95	Yamasaki ら, 1982
多環芳香族炭化水素類	コンゴ, ブラザビル	-0.810	-5.31	Ngabe ら, 1992
塩素系農薬	コンゴ, ブラザビル	-0.740	-5.76	Ngabe ら, 1992
ダイオキシン類	米国インディアナ州	-0.775	-5.72	Bidleman ら, 1997
田園地帯				
多環芳香族炭化水素類	米国オレゴン州	-0.724	-4.94	Ligoeki ら, 1989
多環芳香族炭化水素類	スペリオール湖	-0.614	-4.25	Baker ら, 1990
多環芳香族炭化水素類	スペリオール湖	-0.586	-3.83	McVeety ら, 1988
多環芳香族炭化水素類	米国グリーン湾	-1.00	-5.47	Cotham ら, 1995
多環芳香族炭化水素類	米国バージニア州	-0.649	-4.43	Harner ら, 1999
多環芳香族炭化水素類	エリー湖, わつお湖	-0.580	-4.14	Hoff ら, 1996
塩素系農薬	エリー湖, わつお湖	-0.688	-5.06	Hoff ら, 1996
PCB 類, 塩素系農薬	ドイツ, バイロイト	-0.610	-4.74	Kaupp ら, 1992

2.1.2.4. 環境要因の変化が各モデルの推定値に理論的に及ぼす影響

(1) Antoine 式による飽和蒸気圧の推定

Junge 式, Mackay 式は式中に化学物質の飽和蒸気圧 P_0 を含み, 温度変化によりこの P_0 が変動することで温度の違いが粒子態割合 ϕ に及ぼす影響を評価する。また, Pankow 式はオクタノール/空気分配係数 K_{OA} で温度の影響を評価するが, こちらも先の式(2.127)から P_0 で表現することができる。

DEHP などの SVOC は, その蒸気圧の低さから, 飽和蒸気圧を測定することは非常に困難であるために知見が少なく, 理論的に求める必要がある。ある温度における飽和蒸気圧 P_0 を求める理論はいくつか提案されているが, 本研究では以下の Antoine 式を利用した。

$$\log P_0 [\text{mmHg}] = A - \frac{B}{T_s + C} \quad (2.128)$$

ここで, T_s はセルシウス温度, A, B, C は化学物質に固有の定数である。DEHP については Angela D. Kent(the University of Illinois)ら²⁻³³⁾が各文献値からまとめた蒸気圧データセットのうち, 20, 122, 153.2 °Cにおける DEHP の飽和蒸気圧のデータを基にカーブフィッティングを行い, 以下の値を得た。

$$A = 13.32 \quad B = 6969 \quad C = 329.0$$

この式を利用することで, 各モデル式は温度の関数として表せ, 温度変化が粒子態割合 ϕ に及ぼす影響について理論的に検討することができる。25 °Cでは 5.82×10^{-5} Pa となる。本研究では, 実際に模擬浮遊粒子に DEHP を吸着させる実験の多くを 25 °Cで行っているが, 理論検討での飽和蒸気圧にはこの値を用いている。

(2) 環境要因の変化が各モデルの推定値に理論的に及ぼす影響

2.1.2.1~2.1.2.3 で述べた各理論は, 浮遊粒子の濃度や温度変化による化学物質の蒸気圧の変化を反映できるように考えられており, これらのパラメータは SVOC の吸着挙動を把握する上で重要なファクターとなる。そこで, 温度や浮遊粒子濃度が変化することで, DEHP の吸着挙動に関して理論的に及ぼす影響を確認した。

図 2-7 に空間温度 T の変化が各理論の推算値に及ぼす影響を示す。ここでは, Junge 式, Pankow の吸着式において浮遊粒子の表面積濃度 $\theta_j = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$, Junge 定数 c_j を 20 °Cで 0.172 Pa · m, Pankow の吸収式においてオクタノール/空気分配係数 K_{OA} を 25 °Cで 3.63×10^{12} , f_{om-v} を Mackay²⁻¹⁶⁾が一般室内空気中の浮遊粒子に推奨する 0.4, Mackay 式および Pankow の吸収式において浮遊粒子質量濃度 $TSP = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 浮遊粒子密度 ρ_{part} を一般室内浮遊粒子の $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$, 全 3 モデルについて飽和蒸気圧 P_0 を 20 °Cで 3.04×10^{-5} Pa とし先述の Antoine 式を用いた。また Pankow の吸着式に用いる吸着媒単位表面積あたりの DEHP 吸着サイトモル数 $N_s (= 1/N_A \sigma^0)$ は後述の式(3.11)より 25 °Cの DEHP について $2.01 \times 10^{-6} \text{ mole}/\text{m}^2$ と求まる。ただしここでは液状 DEHP の密度は 25 °Cの値を代表している。この結果より, 各理論とも温度の上昇により粒子態割合 ϕ が減少する

推定となる。これは温度の上昇に伴い飽和蒸気圧 P_0 が大幅に増加するためであり、建築物環境衛生管理基準に定められている温度 18~28 °C の範囲では、推定値は Junge 式で $\phi = 0.89 \rightarrow 0.67$, Mackay 式で $0.94 \rightarrow 0.78$ と変化する結果となった。各モデルによる ϕ の推定値を比較すると、室温付近で Junge 式よりも Mackay 式の方が 0.1 ほど大きく、Pankow の吸収式ではさらに大きく DEHP の 9 割以上が粒子態であると評価されている。一方 Pankow の吸着式がモデルの中でも一際推定値が小さいのは、その導出過程に原因がある。Pankow の吸着式では、浮遊粒子の表面が液状の吸着質で覆われていること、さらに吸着質の脱離の活性化エネルギーが吸着質純液からの蒸発熱と等しいとしている。したがってこのモデルでは吸着質の脱離が容易に生じる場合を評価してしまっていることになる。Pankow の吸着式は Junge 式と同様の過程から来ているが、これを Junge 式の形に変えれば、Pankow の吸着式における Junge 定数にあたるパラメータの値は Junge 定数の 1/35 程度の $0.005 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ ということになる。

次に、浮遊粒子表面積濃度 θ_j による Junge 式および Pankow の吸着式の変化を図 2-8 に、浮遊粒子質量濃度 TSP による Mackay 式・Pankow 式の変化を図 2-9 に示す。温度 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、 $c_j = 17.2 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$, $K_{OA} = 3.63 \times 10^{12}$, $\rho_{\text{part}} = 1.0 \text{ g/cm}^3$, $f_{\text{om-v}} = 0.4$, $P_0 = 3.04 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ とした^{2-13), 2-34)}。まず、 θ_j による Junge 式の推定値の変化を見ると、吸着対象となる表面積の増加により ϕ も増加する評価となっている。これは Junge 式が、粒子態濃度が浮遊粒子の表面積濃度に比例するという仮定のもとで導出されているためである。Bidleman²⁻⁴⁰⁾が米国の都市域に対して推定する表面積濃度 $\theta_j = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 付近では、粒子態割合 ϕ は 0.85 程度となっており、DEHP はほぼ粒子態として存在するという評価になる。また、鍵ら²⁻³⁵⁾による東京の事務所ビルにおける浮遊粒子の実態調査から得られた球形近似による浮遊粒子表面積濃度の平均値 $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 付近では ϕ は 0.4~0.5 程度となっている。次に、 TSP による Mackay 式・Pankow 式の推定値の変化を見ると、こちらでも TSP の増加に伴い ϕ が増加する評価となっている。同じく、鍵らの実測による事務所ビル内の浮遊粒子の平均浮遊粒子質量濃度 $8.0 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近では Mackay 式は ϕ が 0.6 程度、Pankow 式では 0.9 以上となっている。なお、鍵らによる TSP の実測値は浮遊粒子を球形近似した体積に浮遊粒子密度として 1.0 g/cm^3 を乗じることで算出された値である。

次に、Pankow の吸着式について浮遊粒子の液状有機物の含有率である $f_{\text{om-v}}$ の違いが DEHP の ϕ に及ぼす影響を図 2-10 に示す。図から、体積にして 1% 分でも液状有機物の膜が表面に形成されていれば、粒子態濃度がガス濃度を超える評価となることがわかる。

最後に、DEHP と同様フタル酸エステル類の 1 種である DBP について、各モデルを用いて計算した、空間の温度 T による粒子態割合 ϕ の推定値の変化を図 2-11 に示す。なお $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で $K_{OA} = 6.76 \times 10^9$, $P_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, Antoine 式に用いる各定数は $A = 5.40$, $B = 1395$, $C = 109.8$ とした。結果から、DEHP における推定値と比べて、Pankow 式と Junge 式の推定値が非常に近い結果となった。これは DEHP が DBP などほかの SVOC に比べて、 P_0 に対し K_{OA} が大きいためであると考えられる。DBP などの SVOC では Pankow 式によ

る粒子態割合 ϕ の推定値が Junge 式などの推定値と比較的に近い値をとるため、液状有機物膜への吸収と浮遊粒子表面への吸着を同程度に見積もっていることになる。Bidleman と Harner は、多種のポリ塩化ビニフェル (PCBs) へ Mackay 式や Pankow の吸収式を使用した際には、実測に比べ Mackay 式で過大評価、Pankow の吸収式で過小評価となることを報告している²⁻³⁶⁾。また鈴木らが愛知県で測定された PCBs の粒子態割合について Junge 式および Pankow の吸収式と実測値を比較した際にも、Junge 式では過大評価、Pankow の吸収式では過小評価となったことが示されている²⁻³⁷⁾。Pankow の吸収式が DEHP ほど ϕ を大きく見積もる物質は SVOC の中でも僅かであり、DEHP の親油性の強さゆえであると考えられる。

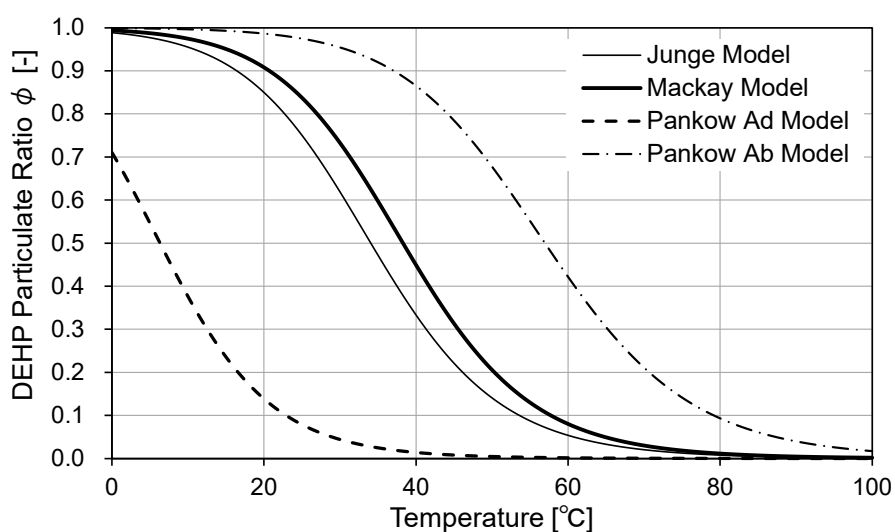


図 2-7 各モデルに基づく空間温度による DEHP 粒子態割合 ϕ の変化

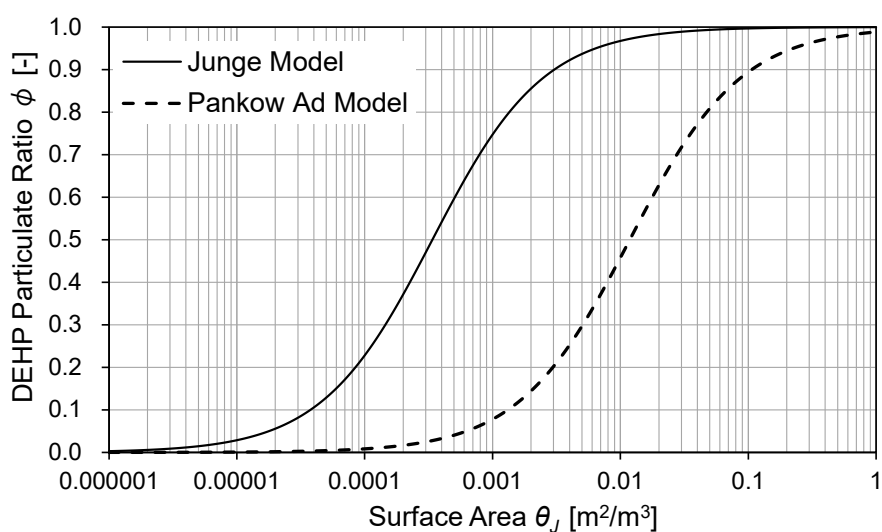


図 2-8 各モデルに基づく浮遊粒子表面積濃度 θ_j による DEHP 粒子態割合 ϕ の変化

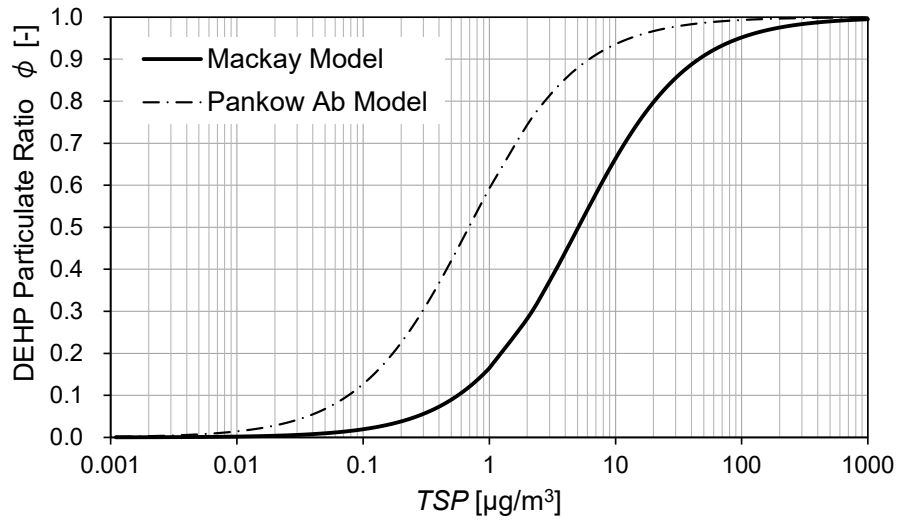


図 2-9 各モデルに基づく浮遊粒子質量濃度 TSP による DEHP 粒子態割合 ϕ の変化

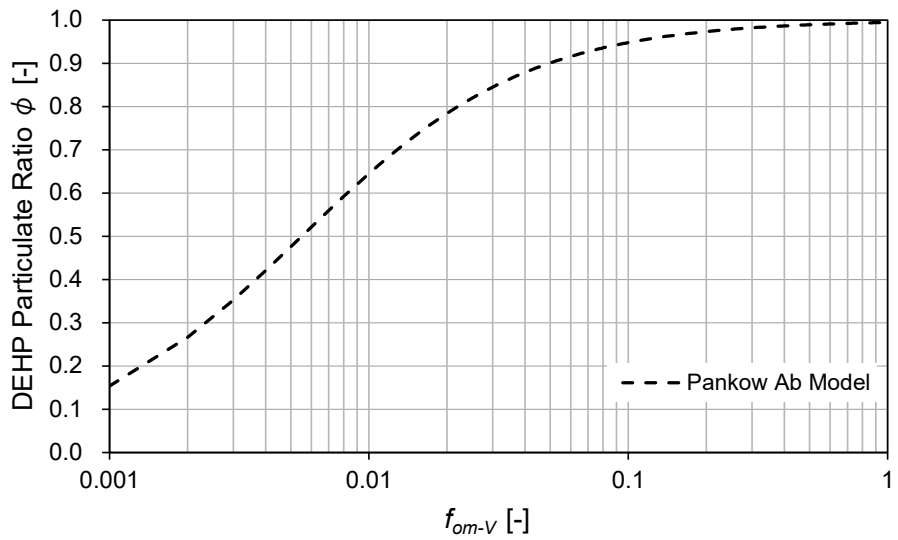


図 2-10 Pankow の吸収式に基づく f_{om-v} による DEHP 粒子態割合 ϕ の変化

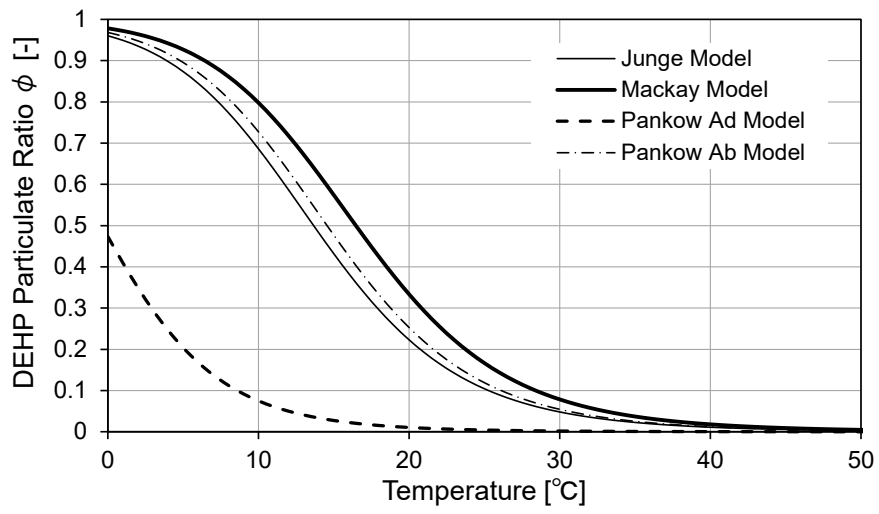


図 2-11 各モデルに基づく空間温度による DBP 粒子態割合 ϕ の変化

2.1.2.5. 室内空間への適用のための未検討条件

先述のモデルはすべて、大気環境を対象としている。そこで、室内環境中での浮遊粒子への SVOC 吸着挙動へ適用するためには、以下に述べる条件について検討する必要がある。

まず、室内環境における基本的なパラメータである空間の温度に関して検討を行う。住宅や特定建築物の温度は季節、時間帯、室用途により大きく異なるだけでなく、化学物質の放散や吸着挙動に大きく影響することが示されている^{2-38),2-39)}。

次に、浮遊粒子の表面特性の影響を考える必要がある。現在の3種の吸着モデルは、浮遊粒子濃度の評価方法が異なる。Junge 式は表面積濃度を使用するが、その評価方法について明確には述べられていない。都市域における浮遊粒子表面積濃度として、Junge²⁻¹²⁾は $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 程度を、Bidleman²⁻⁴⁰⁾によれば $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ の使用が推奨されているものの、これは浮遊粒子の粒径と個数から球形近似にて求められた濃度であり、粒子表面の凹凸を考慮できていない。Mackay 式は Yamasaki らの実測結果をもとに TSP と粒子態割合 ϕ を結び付けている経験式であり、ベンゾ[a]アントラセンの分配データを代表させている点が問題と言える。一方で Pankow の吸着式は浮遊粒子の比表面積 A_s と TSP からより正確な表面積濃度の使用を求めている。これら二点は、2.1.1.4 に示した細孔内拡散の影響から、相互に関連がある可能性も考えられる。

さらに、浮遊粒子の組成の違いが SVOC 吸着に及ぼす影響についても検討する必要がある。Junge 式、Mackay 式ではその考慮はみられない。Pankow の吸着式では脱離の活性化エネルギーを使用しているものの、これは汎用性に欠け、また実際の浮遊粒子への吸着現象についてその値は評価されていない。

また、浮遊粒子の滞留時間の影響も検討する必要がある。すべてのモデルは浮遊粒子への SVOC 吸着（吸収）の完全平衡が前提となっている。Junge 式、Mackay 式、Pankow の吸着式は Langmuir 吸着等温式を、Pankow の吸収式は気液平衡をもとに粒子態濃度を推定するが、Langmuir 式、気液平衡式ともに、吸着（吸収）媒と吸着（吸収）質間の完全平衡が前提である。しかし、室内環境は大気中と異なり、汚染される前の浮遊粒子が、SVOC ガスを多量に含む室内空間に導入され、ある滞留時間のもとで室内を浮遊し、換気設備などにより外気中へ再び排気される。日本でもシックハウス症候群などの空気質汚染の対策として、一般の住宅の居室では換気回数 0.5 h^{-1} 以上の換気能力を有する換気機械設備の設置が義務付けられている。オフィスなどでは 2 h^{-1} 、病院などでは 6 h^{-1} 程度が目安となり、さらに高い換気回数が求められており、建物の用途によって換気回数は様々である。したがって浮遊粒子の滞留時間も居室から高換気条件を要する厨房などの特殊な環境まで含めると、3～120 分におよぶ違いが考えられる。吸着現象が平衡に達するために要する時間がこの範囲内にある場合、浮遊粒子の滞留時間によって吸着の状態が異なり、したがって吸着量もまた異なることとなる。

また、空間の湿度影響についても浮遊粒子への SVOC の吸着現象において考慮が不十分であると考えられる。既往研究では、Thibodeaux らが室空間中浮遊粒子への SVOC と H_2O

の競合吸着理論について述べている²⁻⁴¹⁾。これは Junge 式をもとに、粒子態濃度の算出に BET 吸着等温式を競合吸着へ拡張したものを使用することで湿度影響を考慮したものであり、そのモデルと空間湿度の関係は図 2-12 のようになる。ただしここでは温度を 25 °C とし、浮遊粒子表面積濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ としている。湿度が 60 %RH 程度まで ϕ が小さくなるのは H₂O 分子との競合吸着で SVOC の吸着サイトが減るためであり、それ以上の湿度で ϕ が上昇する評価となるのは、H₂O 分子が浮遊粒子表面に形成する水膜中への SVOC の溶解が進むことを想定しているためである。しかしながら現在のところ、このモデルと室内環境における実測値・実験値との比較検証はなされていない。

実験から空气中 SVOC のガスと粒子態の分配を検討した事例としては、Zhou らによる先行研究がある²⁻⁴²⁾。Zhou らの実験では、本論第 3 章の DEHP 吸着挙動実験と近い実験系を組み、PVC 板より発生させた DEHP や DBP を含む様々なフタル酸エステル類を線香の粒子に吸着させる実験を行っており、パラメータとして空間の温度と湿度を検討している。結果として、相対湿度が高いことでいくつかの物質で粒子態割合 ϕ が上昇する結果が認められたものの、その傾向や影響の程度は物質ごとに異なっていて明確なものではなく湿度の影響に比べわずかであると結論付けている。またそのメカニズムについても不明であるとして言及されていない。

以上より、以降の章では浮遊粒子の比表面積や細孔分布といった表面特性、浮遊粒子の滞留時間、組成の違いによる SVOC 吸着への影響を実験室実験および理論から検討し、有効と考えられる室空間中浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデルを提案する。またこれらを検討するにあたり、まず簡易的に空間湿度影響の予備的な検討も行うこととした。

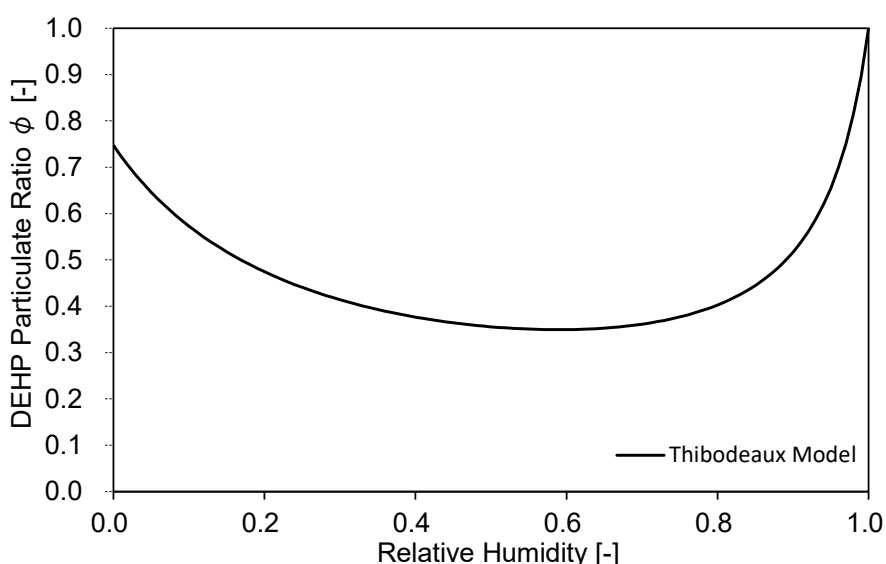


図 2-12 Thibodeaux モデルによる DEHP 粒子態割合 ϕ と湿度の関係²⁻⁴¹⁾

2.2. 浮遊粒子への SVOC 吸着挙動実験系の構築

2.2.1. 実験装置の概要

本研究で用いた、DEHP ガスの模擬浮遊粒子への吸着挙動検討のための実験装置の概要を図 2-13 に示す。装置は、おもに模擬浮遊粒子発生部、エイジングチャンバー、チャンバー通過後の空气中 DEHP ガス/粒子態の分離・捕集部から構成される。模擬浮遊粒子を発生させるための試験粒子は第 2 章にて選定、表面特性を解析した 2 種各 4 銘柄、計 8 試験体を使用する。

まず、エアコンプレッサーによって空気を装置へ導入し、ドライヤーで水蒸気を、活性炭フィルターで有機物質を、HEPA フィルターで微小粒子をそれぞれ取り除き、乾燥清浄状態とする。模擬浮遊粒子はコリソニアトマイザーにて発生させる。こちらの詳細については 2.2.4.1 にて述べる。試験粒子懸濁液を含むアトマイザー容器に先述の乾燥清浄空気を 0.3MPa 程度の圧力で導入することで、アトマイザーによって微小なミストとともに模擬浮遊粒子が発生する。この際、本研究中で使用したコリソニアトマイザーの場合、アトマイザー導入流量は 8 L/min 程度となる。

後段に送られたアトマイザー通過後の空気は、 ^{241}Am 中和器を通過する際に電氣的に中性となる。その後、空气中のミストは高温で加熱されたリボンヒーターで覆われたアルミ管を通過することで水蒸気となり、ディフュージョンドライヤーを通過する際にその水蒸気も取り除かれ、再び乾燥空気となる。

混合物として模擬浮遊粒子のみを含む空気は、インキュベーターにより一定温度 (25°C) に保たれた、室内を模擬したエイジングチャンバーに送り込まれる。エイジングチャンバーは図 2-14 に概要を示す内径 415mm、高さ 450mm の円筒型ステンレス製容器であり、容積は 60L である。内部には、底部から高さ 100mm の位置にあるパンチング板状に DEHP 原液を充填したシャーレが設置されている。模擬浮遊粒子を含む空気はチャンバーの側面下方 4 か所から供給され、頂部より排気される。チャンバー内にはシャーレから揮発した DEHP ガスが充満しており、ここで浮遊粒子は一定時間 DEHP ガスに曝される。

チャンバーから排気された浮遊粒子と DEHP ガスを含む空気は、後述のディフュージョンチューブ (DT) を通すことで、DEHP ガスのみ選択的に除去される。その後、DEHP の吸着した模擬浮遊粒子は石英フィルターに一定量捕集され、これより得られる DEHP 濃度を浮遊粒子に吸着していた DEHP の濃度、すなわち DEHP 粒子態濃度 C_{ap} とする。また、ガスの DEHP 濃度はチャンバー中の浮遊粒子の有無によらないという仮定のもと、乾燥清浄空気をチャンバー内に流し、通過後の空気を Tenax TA 吸着剤に通して捕集し、これより得られる DEHP 濃度を DEHP ガス濃度 C_{ag} とする。そして、両者のサンプリング試料中の DEHP 濃度を後述の GC/MS で定量することで、DEHP のガスと粒子態との分配を評価することができる。なお、装置の配管は、並木らによる既往研究²⁻⁴³⁾の知見から、導電性チューブとすることで、配管壁面における粒子損失を大幅に低減できることが示されているため、本研究においても同じ導電性チューブを用いた。

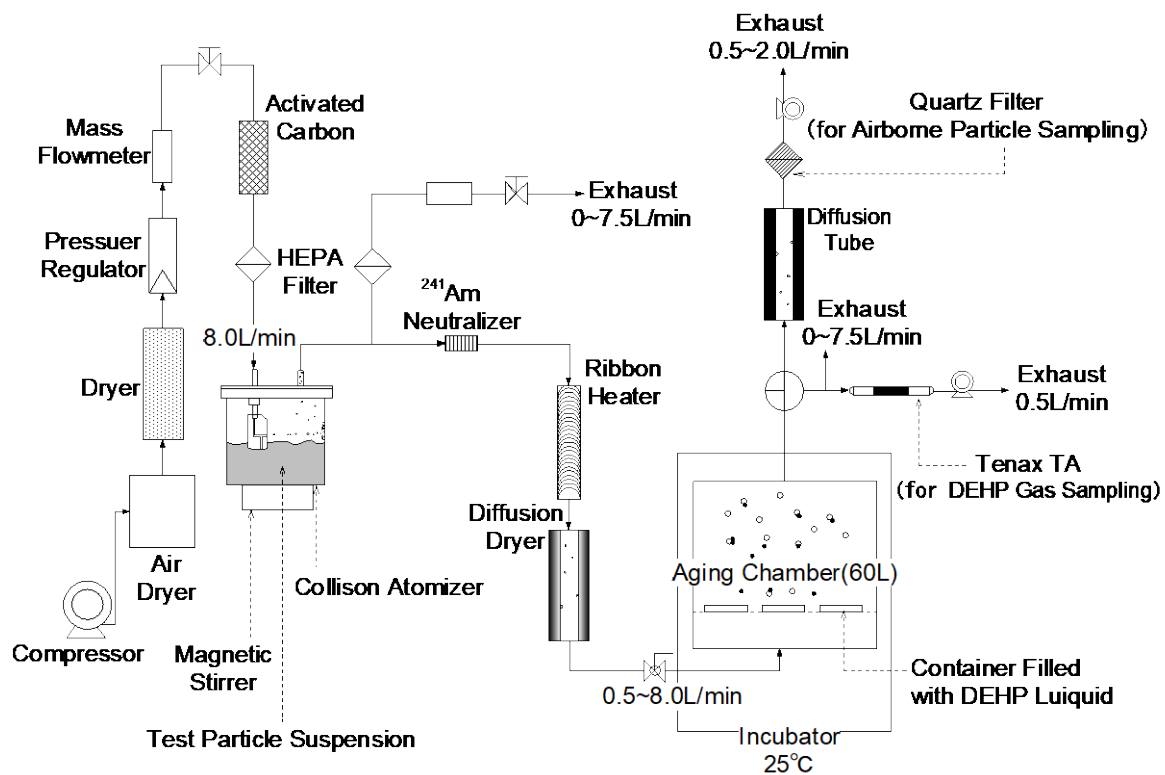


図 2-13 模擬浮遊粒子へのSVOC吸着挙動実験概要図

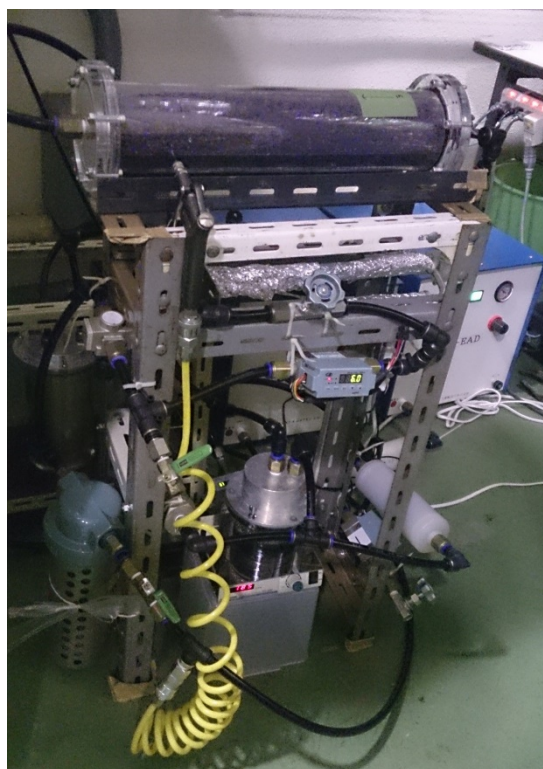


写真 2-1 模擬浮遊粒子発生部外観

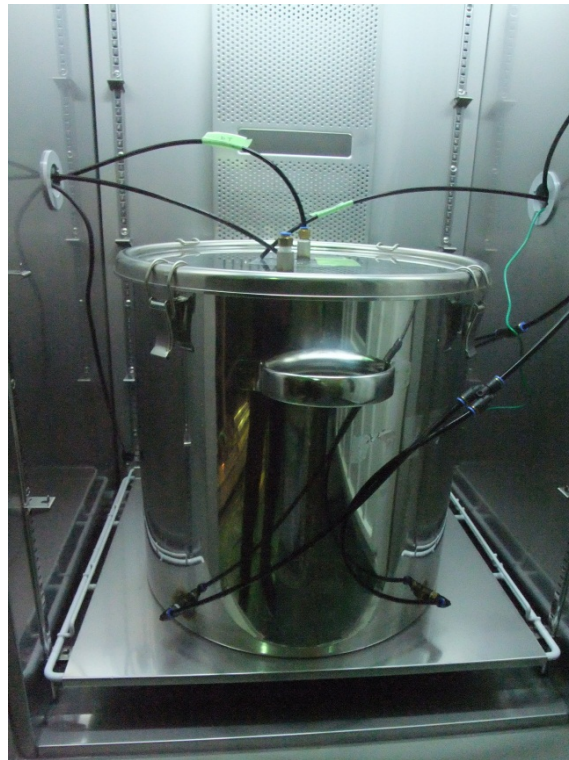


写真 2-2 エイジングチャンバー外観

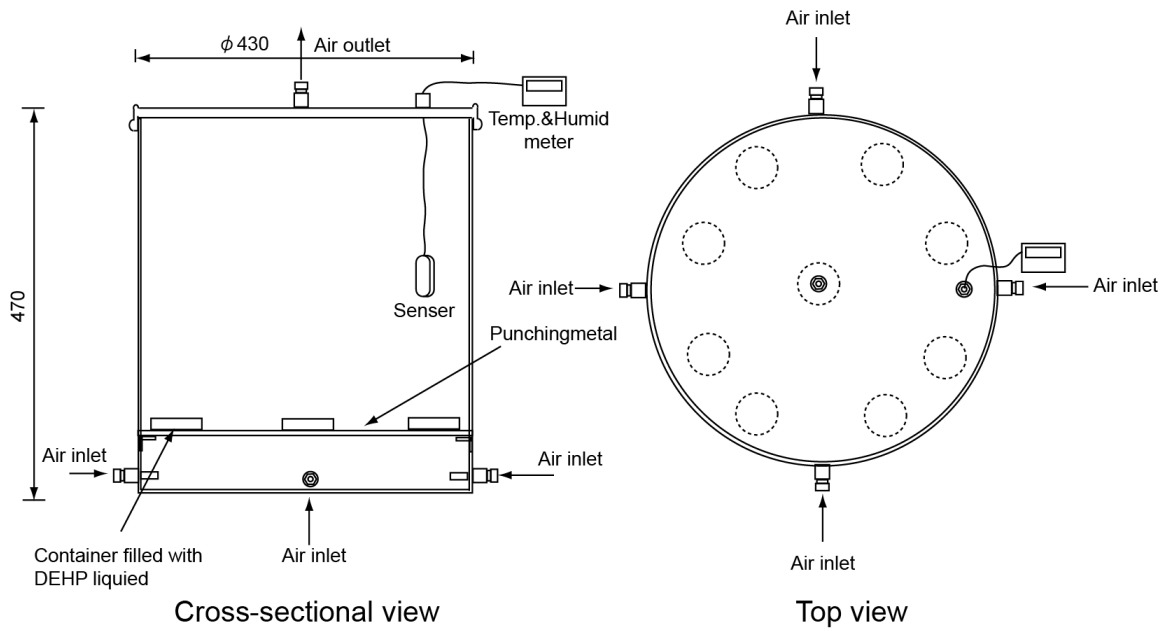


図 2-14 エイジングチャンバー詳細図

2.2.2. 室内環境中に存在する浮遊粒子と実験に用いた試験粒子

2.2.2.1. 室内環境中浮遊粒子の実測事例

室内環境中に存在する浮遊粒子の化学組成については、その把握を目的に国内外で様々な実測調査が行われている。

Parker ら²⁻⁴⁴⁾は、ソルトレイクシティの小学校の図書室において、室内外での PM_{2.5} 濃度のモニタリングを行うと共に、フィルター捕集した浮遊粒子の化学組成分析を行った。その結果、質量比で有機炭素、硝酸アンモニウム、地殻成分(Al, Si, Mg, Ca) の順に多いことを示した。

佃ら²⁻⁴⁵⁾は、外気条件や室内環境の変化が室内空气中浮遊粒子の性状に及ぼす影響の把握することを目的に、一般住宅において室内外浮遊粒子の粒径別濃度の測定と化学組成分析を行い、微小粒径の領域(2 μ m 程度)において Fe, Ca, Si が検出されたことを報告している。

Salma ら²⁻⁴⁶⁾は、ブダペストの大学講義室において、PM_{10-2.0}、PM_{2.0} の粒径群の粒子を1週間捕集し、その化学組成分析を行った。表 2-3 にその結果を示す。PM_{2.0} に着目すると、黒板に使用するチョークの成分として S, Ca が非常に高い濃度検出された一方で、Si や K についても比較的高濃度検出されたことが確認できる。

表 2-3 Salma らによるブダペストの大学講義室における浮遊粒子中の平均元素濃度²⁻⁴⁶⁾

Aerosol constituent	PM _{10-2.0} size fraction			PM _{2.0} size fraction		
	Conc.	Crustal EF	Indoor EF	Conc.	Crustal EF	Indoor EF
EC	—	—	—	1.7	—	0.95
OC	—	—	—	9.2	—	3.0
Al	130	0.7	—	21	0.4	—
Si	316	—	—	120	—	—
P	—	—	—	7.4	14.2	1.7
S	201	835	4.7	1282	11,785	4.0
Cl	63	524	3.2	5.6	100	0.5
K	66	2.7	2.3	158	14.3	4.2
Ca	1673	42	7.2	199	11.1	2.1
Ti	14.7	3.6	2.8	4.5	2.5	1.7
V	—	—	—	0.8	12.6	2.4
Mn	3.5	4.0	1.6	2.8	6.7	1.3
Fe	209	3.6	1.2	75	6.3	1.0
Cu	5.0	96	1.1	4.5	261	1.0
Zn	14.5	210	1.9	16.1	539	1.8
Sr	5.2	12.3	8.9	—	—	—
Ba	7.3	15.3	1.5	8.3	40	1.8
Pb	4.1	357	3.4	8.7	1827	2.0
PM	15.4	15.7	5.3	16.4	39	2.9

2.2.2.2. 試験粒子の選定およびその特徴

以上の既往研究をもとに、中川ら²⁻⁴⁷⁾はカーボンブラック (C)、シリカ (SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、酸化チタン (TiO₂)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化鉄 (III) (Fe₂O₃)、土壌由来の混合粒子である関東ロームを試験粒子として選定し、3章で示す本研究と同様の実験装置を用いて、それぞれの試験粒子から模擬浮遊粒子を発生させ、浮遊粒子の組成の違いが DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討した。本研究では試験粒子として、関東ローム粒子、カーボンブラック、シリカの 3 種を以降の検討の試験粒子として選定した。

関東ローム粒子は屋外由来の粒子ではあるが、日本国内の室内環境研究にも広く利用されていることから選定している。残りの 2 種についても、先述の既往研究から室内にその存在が確認できている。カーボンブラックは有機物で単体、シリカは無機物で化合物であるため組成が大きく異なること、それぞれに豊富な銘柄があり、カーボンブラックは弱い疎水性、シリカは強い親水性および強い疎水性と、水分に対する特性も選択可能であることなどから、2.1.2.5 に後述する、浮遊粒子への DEHP 吸着挙動の未検討要因の影響を検討する上で適していると考えられたためである。

以降で関東ローム粒子、カーボンブラック、シリカの基本的な特徴を述べる。関東ローム粒子としては後述する JIS11 種を使用した。また、カーボンブラックとシリカについては豊富な銘柄があるが、特徴の異なるものとして、カーボンブラック:MA220, MA100, MA8, #2600 (三菱化学)、シリカ:AEROSIL50, AEROSIL200, AEROSIL300, AEROSIL380 (日本アエロジル) をそれぞれ選定した。このうち、カーボンブラックとシリカの試験粒子の特徴と選定理由を表 2-4、表 2-5 に示す^{2-48), 2-49)}。これらを使用する際には以降のすべての検討の前に、関東ローム粒子:500°C、カーボンブラック:300°C、シリカ:500°Cで電気炉を用いて加熱処理を施し、表面の有機物質等の不純物を脱気させている。

表 2-4 本研究で選定したカーボンブラックとその使用目的²⁻⁴⁸⁾

銘柄	一次粒子径 [nm]	BET 比表面積 (メーカー公称値) [m ² /g]	DBP 吸収量 [ml/100g]	使用目的
MA100	24	110	100	標準実験
#2600	13	370	77	粒子径の小さいもの
MA220	55	36	93	粒子径の大きいもの
MA8	24	120	57	粒子径が同程度でストラクチャーが発達していないもの

表 2-5 本研究で選定したシリカの特性とその使用目的²⁻⁴⁹⁾

銘柄	一次粒子径 [nm]	BET 比表面積 (メーカー公称値) [m ² /g]	使用目的
AEROSIL200	12	200±25	標準実験
AEROSIL50	30	50±15	粒子径の大きいもの
AEROSIL300	7	300±30	粒子径の小さいもの
AEROSIL380	7	380±30	粒子径が AEROSIL300 と同程度で一次粒子表面が荒いもの

(1) 関東ローム粒子 (JIS11 種)

関東ロームは関東平野の台地のほぼ全域に分布する火山灰土であり²⁻⁵⁰⁾、自動車用の機械、電気部品などの対じん、防じん試験及び各種エアフィルターの性能試験用の粒子としても製品化され、その試験用粉体としての製法や特性は JIS により規格化されている (JIS Z 8901)^{2-51), 2-52)}。現在、試験用粉体として流通している関東ローム粒子は JIS7 種, JIS8 種, JIS11 種の 3 種類であり、その特性を表 2-6 に示す。関東ローム土を焼成した後にボールミルで粉砕し風力分級により粒径を制御して作られたものであるため、化学成分はすべて共通であり、いずれも酸化鉄が多く含まれているために褐色である²⁻⁵³⁾。それぞれは粒径分布が異なっており、本研究では最も構成粒径が細かい JIS11 種を使用した。JIS11 種の電顕写真を図 2-15 に示す。粒径分布は液相重力沈降法^{2-54), 2-55)}によって測定されているが、この方法では 1 μm 以上の粒子は計測ができないことから、表 2-6 でも 1 μm 以上の粒子しか累積頻度が示されていない。質量で見ると 1 μm 以上の粒子が 65±5% が占めるが、それ未満のサブミクロン粒子が 35% 程度を占め、個数や表面積で見るとさらにサブミクロン粒子の寄与が大きいものと考えられる。また、中高性能フィルターの性能試験においても JIS11 種からなる 0.3 μm 以上の粒子の捕集効率の評価が求められており、微小粒子も多く含まれている²⁻⁵¹⁾。

JIS7, 8, 11 種はいずれもその用途や出自から路上、屋外のダストとして規格化されたものであるが、近年は屋内外の一般環境に存在する粉塵を標準化したものとして各種試験に用途が広がっている²⁻⁵¹⁾。

表 2-6 JIS7 種, 8 種, 11 種の化学成分と粒径分布²⁻⁵¹⁾

成分	質量分率 %	オーバーサイズ (質量基準) %		
		7 種	8 種	11 種
		粒径 μm		
		1		65±5
		2		50±5
		4		22±3
SiO ₂	34~40	5	88±5	61±5
Fe ₂ O ₃	17~23	6	-	-
Al ₂ O ₃	26~32	8	-	-
CaO	0~3	10	76±3	43±3
MgO	0~7	20	62±3	27±3
TiO ₂	0~4	30	50±3	15±3
強熱減量	0~4	40	39±3	9±3
		75	20 以下	3 以下

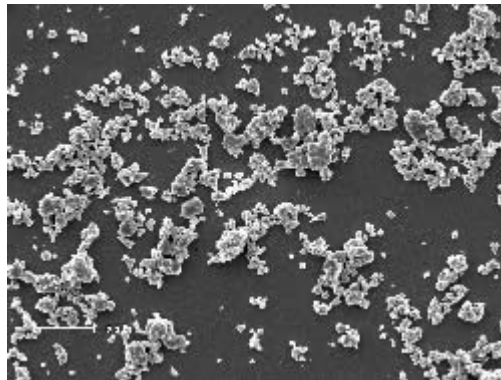


図 2-15 JIS11 種の電顕写真²⁻⁵¹⁾

(2) カーボンブラック粒子^{2-58), 2-56)}

カーボンブラックは、炭素主体の微粒子であり、油やガスを不完全燃焼することで、様々な特性をコントロールして製造される。カーボンブラック粒子を電子顕微鏡で観察すると、球状の粒子がいくつか凝集して複雑な構造を持っている様子が見て取れる。この一次粒子のつながりを「ストラクチャー」という。またカーボンブラックの表面には水酸基やカルボキシル基など各種の官能基が存在しており、これらの量や組成を「表面性状」という。

三菱化学ではカーボンブラックのこれら「ストラクチャー」「表面性状」「粒子径」をそれぞれの製品の特徴を表す基本的な特性としている。これに加えて、ストラクチャーの発達度合いの指標となる DBP 吸収量、粒子表面の粗さを表すラフネスについて、各文献^{2-48), 2-57)}からの引用を以下に示す。

ストラクチャー

カーボンブラックのストラクチャーの概要を図 2-16 に示す。カーボンブラックは粒子どうしが融着した状態で存在し、アグリゲートと呼ばれ、概念的には、鎖状や房状に例えられている。このアグリゲートの発達度合いをストラクチャーと呼び、ハイ(高)、ノーマル(中)、ロー(低)に分類される。一般にストラクチャーが大きくなると、分散が良好になる。また、ストラクチャーの大きなカーボンブラックは高導電性能を示す。

表面性状

カーボンブラックの表面には各種の官能基が存在している。一般的な製造方法で作られたカーボンブラックの表面は疎水性を示すが、酸化処理などを施すことでスルホン基を多く付与することができる。これにより、インキや塗料ワニスとの親和性が上がり、分散性も上昇する。

DBP 吸収量

個々のアグリゲート間の空隙率はストラクチャーと正の相関がある。そこで、空隙への DBP 吸収量(ml/100g)でストラクチャーを間接的に定量している。粒子間のつながり、また

は凝集による構造の程度を示す値である。DBP は SVOC の一種であるが、詳しくは JIS K6217-4 で規定されているようにオイル状の DBP を回転翼で混ぜられた試料に混ぜ込んで吸収量を測定するものであり、本研究における吸着・吸収現象とは大きく異なる。

表面粗度（ラフネス）

気体吸着法で測定した比表面積と電子顕微鏡で測定した平均粒子径から求めた比表面積との比をいい、多孔度ともいう。この値が大きい場合はカーボンブラックの表面に凹凸または細孔があることを示し、チャンネルブラック法や酸化処理したカーボンブラックは比較的値が大きい。

カーボンブラックの製造法²⁻⁴⁸⁾

カーボンブラックは、油や天然ガスなどの炭化水素を原料として、熱分解法や不完全燃焼させることで製造される。カーボンブラックは製造法によって、その特徴が大きく異なるため、製造法で分類されることもあり、たとえば現在主流のファーネス法で製造されたカーボンブラックは「ファーネスブラック」と呼ばれ、他の製法で作られたカーボンブラックと区別される。本研究で用いた三菱化学株式会社の製品もこのファーネス法で製造されている。

ファーネス法は高温ガス中に原料として石油系や石炭系の油を吹き込み、不完全燃焼させてカーボンブラックを得る方法で、収率が高く大量生産に向き、粒子径やストラクチャーなど広範囲にコントロールすることが可能である。ゴム補強用から着色用に至るまで、様々な用途に向けたカーボンブラックの生産に、現在最もよく用いられている方法(市場の 95%)である。ファーネスブラックの一次粒子には多孔性がほとんど見られず、またわずかな細孔も 2 nm 以下のマイクロ孔である。

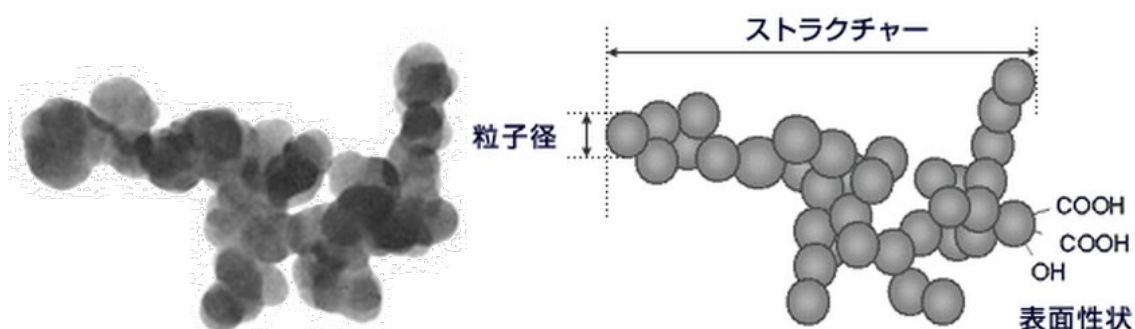


図 2-16 カーボンブラック電顕写真と凝集体模式図²⁻⁴⁸⁾

(3) シリカ粒子²⁻⁵⁸⁾

シリカ粒子は、二酸化ケイ素(SiO_2)粒子全般を指す俗称である。 SiO_2 は地球上でもっとも多く存在する無機物であり、原料が豊富であることと、熱・化学的に安定であることから極めて幅広く用いられる。

SiO_2 は多種類の構造をとり、結晶質のものと非晶質のものが存在するが、我が国では非晶質 SiO_2 のことを一般にシリカ粒子と呼ぶことが多い。

シリカ粒子の内部バルク構造は化学的に安定であるが、粒子表面状態は比較的容易に変化する。表面化学反応により、様々な機能性表面を持つシリカ粒子が合成される。超微粒子など表面積の大きな粒子ほど、粒子物性に対する表面状態変化の影響が大きく、分散性、流動性、吸着特性などの性質が変化する。純粋なシリカ粒子表面は、表面水酸基(surface hydroxyl group)およびシロキサン結合(siloxane bridge)から構成され、これらは様々な物質に対する不可逆吸着サイトとして作用する。また、これらサイトの反応性を利用して、化学的 surface 改質や触媒成分などの固定化が行われる。表面水酸基 SiOH は、シラノール基(silanol group)とも呼ばれる。表面水酸基は、水素結合性水酸基(水素結合を形成している状態のもの)、および非水素結合性水酸基に大別される。常温大気中では、粒子表面には水分子が吸着されており、大部分が水素結合系水酸基である。加熱により水酸基から水が脱離し、反応サイトとして作用する非水素結合性水酸基及びシロキサン結合が形成される。これら表面サイトの反応性は、加熱温度に依存する。一般的なシリカ粒子の性質を表 2-7 に示す。

AEROSIL の特徴^{2-49), 2-59)}

本研究におけるシリカ試験粒子は、すべて日本アエロジル株式会社製品であり、これらは“**AEROSIL**”の商標名で販売されている。**AEROSIL** (以下 **AS**) 製品の純度は 99.9%以上であり、沈降法の 98%に比べて高純度である。**AS50~300** は全て表面が滑らかで孔のないほぼ球形の粒子を一次粒子としており、比表面積の違いは一次粒子径の違いからなる。**AS380** は **AS300** と同程度の一次粒子径を有し、その表面が比較的荒く、また **AS300** よりも **TEM** 画像でも確認が難しい程度にその一次粒径が小さいため、その分、比表面積が大きい。各グレードの一次粒子の粒径分布を図 2-17 に示す。その一次粒子が網目構造を形成し、一次凝集物となっており、一次粒子が小さいほど凝集粒子・集塊粒子の形成が顕著になる。そのため一次粒子が小さい場合には分散性が落ちる。**AS** は約 10~200 μm の凝集粒子によって構成され、10~30 μm と 100 μm 前後のピークを持つ。一次粒子自体は非常に小さく、数 nm オーダーであり、100000 オーダーの SiO_2 からなる。

また **AS** はすべて親水性であり、疎水性の表面処理を施した製品として **AEROSIL;R** (以下 **ASR**) がある。親疎水性の違いは表面の官能基に依存し、親水性はシラノール基、疎水性はシロキサン基による。こちらは親水性のものに比べ分散性が高い一方で、炭素を含むため温度に対する安定性が低いが、100°C で 2 h での加熱では揮発性有機物は一切検出されない程度の性能は有する。疎水性のため水に浮くが、振動などで水滴を微細にすることで水同

士のまとまりを防ぐことができ、dry-water という粉末状の物質ができる。

シリカの製造法にはおもに乾式法と湿式法とがあり、AS および ASR は乾式法の 1 種である火炎加水分解法 (図 2-18) によって製造される。火炎加水分解法では、四塩化ケイ素を水素火炎中で燃焼させることにより二酸化珪素が生成され、一次粒子を形成する。一次粒子は火炎中で他の粒子と融着し、図 2-19 (左) に示すような複雑な形状の一次凝集物が形成される。この一次凝集物が粒子としての最小単位であり、これが冷えて他の凝集物と物理的に結合することで、二次凝集物が形成される (図 2-19 (右))。この二次凝集物は、強いシェアをかけて分散することにより、粉碎され、一次凝集物となる。火炎加水分解反応の条件を変えることでシリカの粒度、粒径分布、比表面積および表面性状を広い範囲で変化させることができる。

表 2-7 一般的なシリカ粒子の性質²⁻⁵⁸⁾

製造法	乾式	湿式	
原料	SiCl ₄	Na ₂ · nSiO ₂	
製品粒子	微粒子	微粒子	ゲル
SiO ₂ (wt%)	99.8	98	99.5
1 次粒子径(nm)	5-50	10-40	2-5
凝集態粒径(μm)	0.1-0.3	>5	>10
強熱減量水分(wt%)	1-2	2-6	2-6
かさ密度(g/cm ³)	0.1-0.2	0.2-0.3	0.4-0.8
比表面積(m ² /g)	50-500	50-300	100-700
細孔径(nm)	—	—	2-50

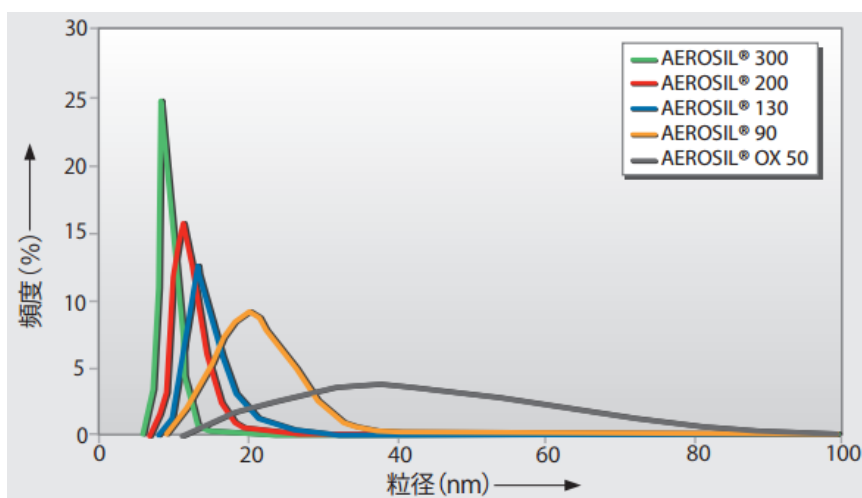


図 2-17 AEROSIL 各グレードの粒径分布²⁻⁴⁹⁾
(AEROSIL300 と 380 はほぼ同一の分布)

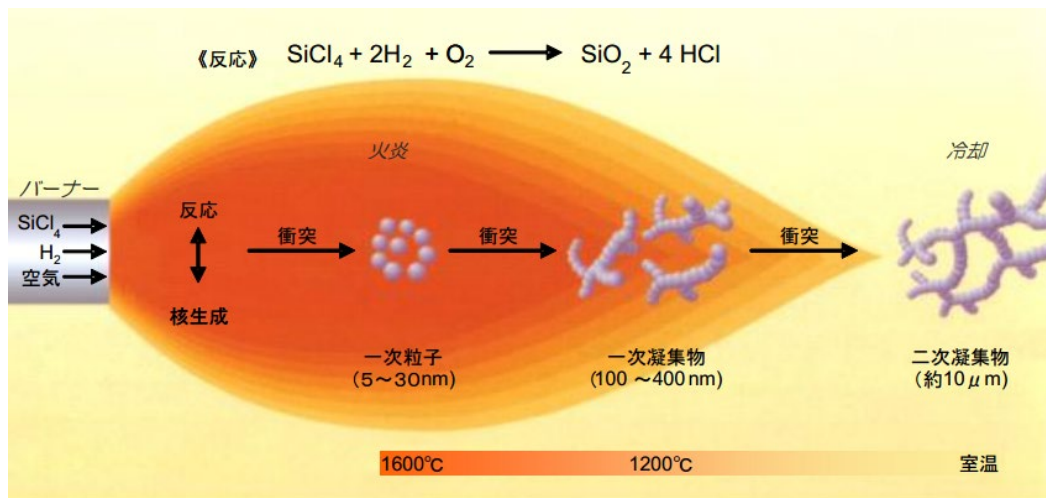


図 2-18 火炎分解法模式図²⁻⁶⁰⁾

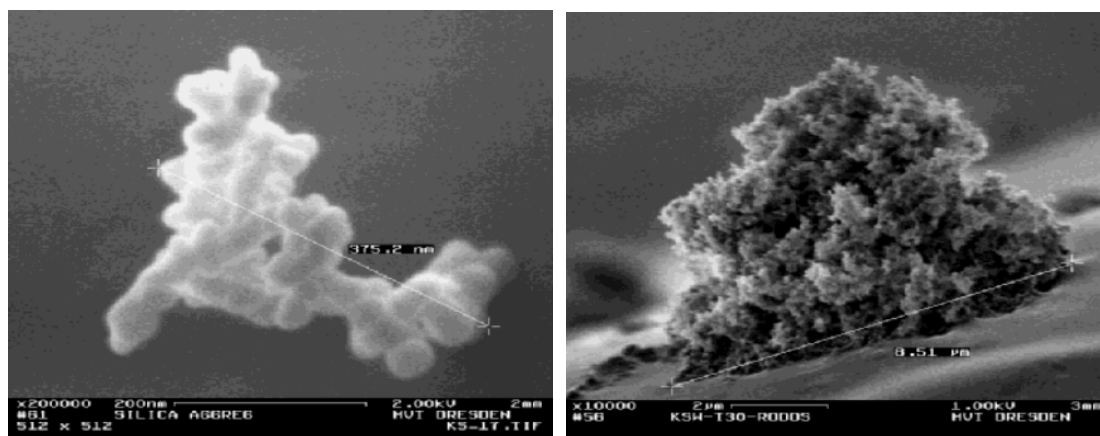


図 2-19 火炎分解法シリカ WACKER HDK の一次凝集物(左)と二次凝集物(右)²⁻⁶⁰⁾

2.2.3. 測定・分析方法

2.2.3.1. 模擬浮遊粒子の濃度測定方法

DEHP の浮遊粒子への吸着挙動を検討する上で、被吸着対象である模擬浮遊粒子の正確な粒径分布と濃度の測定は非常に重要となる。本研究では、コリソニアトマイザーによって発生させた模擬浮遊粒子の濃度および粒径分布の測定に、SMPS（走査型モビリティ粒径分析機：Scanning Mobility Particle Sizer, TSI Incorporated）を使用した。SMPS は、DMA（Differential Mobility Analyzer, TSI Incorporated Model 3081）と、CPC（Condensation Particle Counter, TSI Incorporated Model 3022）からなる。DMA は粒子を粒径ごとに分級し、CPC は粒径別に供給された粒子の数をカウントする装置である。本研究で使用した DMA(TSI Incorporated, Model 3080)の構成図を図 2-20 に、本研究で使用した CPC の構成図を図 2-21 に示す。

試験粒子は、吸入口から取り込まれると、まず大粒径の粒子のみインパクトに衝突し、除外される。次に、中和器を通過することにより、粒子は平衡荷電状態になる。このとき、粒子は+1, 0, -1 荷電のいずれかの状態となる。その後、粒子は DMA に進入し、電気移動度の違いによって粒径ごとに分級される。DMA の内部には清浄空気のシースイエアが流れている。中心部はマイナス電源に接続されており、負の電場を形成し、20~10000 VDC 間を走査する。そのため、マイナス荷電の粒子は壁面に移動し、シースイエアとともに排出され、プラス荷電の粒子のみが中心に向かう。プラス荷電粒子の中で、幅の狭い電気移動度を持った粒子のみが取り出され、CPC に導かれる。

CPC に吸引されたサンプルは、40℃で蒸発したブタノールを含む加熱したサチュレーターを通過し、ブタノール蒸気を飽和濃度まで含んで後段に送られる。その後サンプルは、10℃に冷却されたチューブ内へ送られることで、サンプル中の浮遊粒子を核としてブタノール蒸気が凝縮する。そして、凝縮によって粒径が大きくなった、微小な粒子を核とするこの液滴を光学検出器にかけることによって、サンプル中の粒子をカウントする。なお、SMPS は全体の測定システムをコントロールするソフトウェアによってサンプリングの頻度、時間の制御、データ演算、表示、保存を行う。

2.2.3.2. DEHP の分離捕集および分析方法

(1) DEHP の分離捕集

SVOC は、その揮発性の低さゆえ捕集および測定・分析が非常に困難な物質として知られており、その測定法だけでも数多くの研究²⁻⁶¹⁾が行われている。本研究では SVOC の分離捕集に一般的なディフュージョンチューブ/フィルター(DT/F)捕集法²⁻⁶²⁾を用いた。DT/F 捕集方法の概要を図 2-22 に示す。

一般に粒子態有機エアロゾルの捕集とその後の熱学的分析には石英フィルターなどの繊維フィルターが用いられる。しかし、SVOC はフィルターを通過する際、その蒸気圧の低さゆえガスまでもフィルター上に吸着されてしまうために、粒子態の量が過大評価されてし

まう。一方、フィルターに捕集された粒子態から SVOC が揮発してしまう場合には、粒子態の過小評価につながる。これらの誤差はポジティブアーティファクト、ネガティブアーティファクトとしてそれぞれ知られている。DT/F 捕集法は、SVOC のガスのみを選択的に除去できるディフュージョンチューブ (DT) と繊維フィルターに連続してガスと粒子態を含む空気を通すことで、SVOC 粒子態のみを捕集する方法である。またネガティブアーティファクトの対策として、フィルターから揮発してしまった SVOC を捕集するため、さらにその後段にフィルターや捕集剤を設ける方法²⁻⁶³⁾などがある。

本研究では DT として後に述べる活性炭吸着剤を使用したものを、また粒子態捕集フィルターとして石英フィルター (2500QAT-UP) を用いた。また、石英フィルター通過時の圧力欠損を補うためフィルター後段にてミニポンプ (柴田 MPΣ300) で捕集流量を吸引した。ネガティブアーティファクトについては、DEHP は SVOC の中でも特に沸点が高く、一旦浮遊粒子に吸着したものはフィルター上で捕集された後も容易に揮発しないとして、この影響は無視できるとした。捕集後の石英フィルターの一例 (MA220, 懸濁液中試験粒子濃度 0.02wt%, IPA0.0005%混入, 60L 程度捕集) を写真 2-4 に示す。

一方、DEHP ガスの捕集には Tenax TA 吸着剤を用いた。写真 2-3 に Tenax TA の実物と構成を示す。Tenax TA の吸着剤成分は 2,6-Diphenyl-p-phenylene oxide 樹脂であり、基本的には疎水性であるが、他のポリマーに比べてやや強い極性を持つ。しかし、樹脂表面積が小さいことから物質に対する保持力も全体として小さいため、結果として水の絶対的な保持量も少ないといった特徴がある。低極性の低分子物質に対しては大きな保持力を持たないため、多成分の捕集を目的とする場合には適切でないが、低分子極性化合物や中沸点以上の物質捕集に有効であるため、本研究ではこの Tenax TA を DEHP ガスの捕集剤として採用した。Tenax TA は 1000nm 以下の粒子を透過させ、気体の化学物質のみを捕集する吸着剤であるが、予備検討で浮遊粒子を含む空気を捕集した際には、捕集管内のガラス繊維フィルターが変色し、浮遊粒子も捕集してしまうことを確認した。これは、発生させた浮遊粒子に粗大なものが含まれていたためであると考えられる。そこで、本研究においても、Tenax TA を用いた捕集の際には、DEHP ガスの濃度はチャンバー内の浮遊粒子の有無によらないという仮定のもと、乾燥清浄空気をチャンバー内に流し、通過後の空気を Tenax TA に通して捕集し、これより得られる DEHP 濃度を実験条件下における DEHP のガス濃度とした。

なお、DEHP が吸着した浮遊粒子を捕集した石英フィルターは、図 2-23 に示すようにフィルターを半分にカットし、空の捕集管に一片ずつ入れ分析にかけた。

(2) GC/MS によるサンプルの分析^{2-64),2-65)}

捕集が完了した Tenax 吸着剤および石英フィルターに捕集されたガスおよび粒子態の DEHP の分析・定性には GC/MS (ガスクロマトグラフィー質量分析計) を用いた。

GC/MS

GC/MS は、物質の分離と分析を同時に行う方法として、分離能に優れるガスクロマトグラフ(GC)と、試料分子の質量測定、構造解析、微量定量測定などに広く使用されている質量分析計(MS)からなり、それぞれを接合することで、成分の分離・質量分析を同時に行うことが可能な装置である。GC は多成分の分離に対して有効な分析装置であるが、検出されたピークの定性については保持時間の情報しか与えない。一方、MS は多成分を分離する能力はないものの、高純度の試料についてはマススペクトルにより容易に定性が行える。これら二つの分析装置を統合した GC/MS は、単に GC で分離した成分を MS で定性するだけでなく、GC で分離できないピークを MS で分離できること、保持時間のほかにマススペクトルの情報を使ってピークの同定ができることから定量分析においても有効な装置である。また、本研究では GC/MS への試料導入装置として加熱脱着装置 ATD を使用した。以降に、ATD, GC, MS それぞれの特徴を述べる。

ATD

本研究では捕集剤やフィルターなどのサンプルからの被検成分の抽出に、加熱脱着法を選択した。この方法は不活性ガス気流中でサンプルを加熱し、揮発性成分を抽出するものであり、ATD はこの加熱脱着による抽出と、抽出した成分を GC/MS へ導入するための装置である。

ATD ではまず、サンプルを含むシステム全体のリークテストを行う。その後、酸素と水分を除去するためにサンプルチューブを室温でパージする。次に、サンプルは連続的に加熱され、揮発成分が抽出される。揮発成分は電子的に冷却された熱容量の小さいコールドトラップにて捕集・濃縮されたのち、再度瞬時に加熱されて幅の狭い分布体となり、同程度の温度で加熱されているトランスファーラインを通して GC のカラムに導入される。被検成分を濃縮してカラムに導入することで、カラムの高い分離性能を損なわずに分析することができる。

また本研究では、使用後の Tenax TA および石英フィルターを詰めるガラス管のコンディショニングも ATD で行っている。Tenax TA は吸着剤に吸着した試料を加熱処理で脱気させることで、繰り返し使用することができる。捕集サンプル中の試料は分析時に加熱されて全て抜けきることを前提としているが、試料の濃度が高いサンプルなどで残存がみられる可能性がある。そこで本研究では、ATD を用いて分析済みのものを、Tenax TA は 310°C、ガラス管は 330°C でそれぞれ 20 分間加熱処理をすることで吸着剤中の試料を完全に脱気させている。

GC

GCは、キャリアーガスボンベ、試料導入部に加え、分離カラム、検出器、記録計からなり、これにガス流量制御部、分離カラムや検出器の温度制御装置、検出器の信号を適当な大きさの電圧信号に変換して記録計に送る増幅部が加わっている。

高圧ガスボンベから適当に減圧されたのち連続的に一定流量で送られるキャリアーガスの流れに、サンプルから試料が導入される。試料分布体は、キャリアーガスに運ばれて分離カラムに入る。分離カラムではキャリアーガスと固定相が接触する境界面で気相から固体相への試料成分の溶解、あるいは固体相からキャピラリーガス中への気化が起こり、試料成分は両相に一定の割合で分配される。こういった分配を繰り返しながら、試料は徐々に成分ごとに分離されてカラムの出口へと移動し検出器で検出される。キャリアーガスと試料成分の物理的または化学的な性質の違いが、ここで電氣的な信号に変換され、さらに適当な大きさの電圧信号にされた後、記録計に送られる。試料注入と同時に記録計を走らせると、各成分はガウス型のピークを描き、クロマトグラムが得られる。

キャピラリーカラムは内径 0.1~1mm 程度の中空細管の内壁に固定相を塗布または化学的に結合させたものである。キャピラリーカラムでは充填カラムと異なり、固定相が管壁にあるため通気抵抗が小さく、カラム長さを極端に大きくすることができる。~100mと長いキャピラリーカラムを用いることにより、高い分解能で分離を達成することが可能である。その反面、固定相液相の量が小さく、カラムの容積も小さいことから、大量の試料は導入できない、といった特徴を持つ。カラムで分離した試料を次に示す MS で分析する。

MS²⁻⁶⁶)

質量分析法 (Mass Spectrometry) は、試料をイオン源に導入してイオン化させて、分析部に導入し、それらを電磁氣的な作用により質量電荷比 (I_m/z) に応じて分離し、検出する方法である。ここで、 I_m は質量数、 z は電荷数で、通常、 $z = 1$ である。

分子などをイオン化する方法として、電子イオン化 (electron ionization ; EI) 法、化学イオン化 (chemical ionization ; CI) 法などがある。このうち、EI 法は最も一般的な方法で、ガス状の試料分子に熱電子ビームをあてて、試料分子をイオン化する方法であり、本研究で使用した MS もこの EI 法を用いている。

イオン化の過程で、分子量が M の分子は、 $m/z = M$ の一価イオンとなる。これを分子イオンといい、 M^+ で表す。イオン化した分子はさらに開裂 (fragmentation) することにより、 M よりも m/z の小さいイオンとなることが多く、これをフラグメントイオンという。また、グラフの横軸に m/z を、縦軸にイオンの強度をとり、 M^+ ピークやフラグメントイオンピークを棒グラフとして示したものをマススペクトルという。

GC で分離された化合物分子などは MS でイオン化され、化合物ごとに特徴的なマススペクトルが得られる。このとき、各化合物の存在は全イオンクロマトグラム (TIC) などで確認できる。TIC は GC のガスクロマトグラムに相当するが、定量などには用いられない。

質量分析計は、イオンの分離方法により、磁場形、四重極形、飛行時間形などに分類される。本研究では四重極形質量分析計を使用している。四重極形質量分析計では、4本の金属棒を相対峙させ、相対する2組に、それぞれ直流電流 U と交流電流 $V\cos\omega t$ を重ね合わせて印加する。その4本の電極の中心に、イオン源でイオン化され、加速電圧 V で加速された質量 m 、電荷数 z のイオンが入ってくると、この4本の電極により形成された電場により、その条件にかなった m/z のイオンのみが電極間を通過し、検出器に到達する。 U/V を一定にして V を変化させると、 V の値に比例して通過できるイオンの m/z が変化するので、 m/z の異なるイオンを分離することができる。この装置は質量電荷比の走査範囲が狭く、分解能もそれほど高くないが、高速で質量電荷比を操作することが可能であるため、近年、環境測定に広く利用されている。

定量分析

クロマトグラム上の各ピーク面積はそれぞれの化学物質の成分量に対応する。ピーク面積と成分量の関係は、検出器の種類、操作条件、被検成分によって異なるが、通常比例関係にあるという仮定に基づいて定量分析を行う。この比例定数は濃度既知の標準試料溶液を分離カラムに導入してクロマトグラムを描き、ピーク面積と濃度の関係から検量線を作成することで得られる。

試料中の特定成分の定量法を絶対検量法という。分析対象となる成分の標準溶液や標準ガスを用意し、これらを一定量、分離カラムに導入し、描かれたクロマトグラムから対象成分のピーク面積を測定する。この成分について濃度とピーク面積の比例関係を得たのち、これを分析結果にあてはめてその成分の濃度を算出することができる。

本研究では、既知濃度の SVOC13 種標準混合溶液（各成分 1mg/1ml）を試料として、マイクロシリンジでその溶液から 1.0, 2.0, 3.0 μl の容量を取り出し、Tenax TA 捕集管に注入し GC-MS によって分析して検量線を作成した。注入後の標準溶液は揮発する恐れがあるため、注入後すぐに捕集管の分析を行った。そして、これによって得られたクロマトグラムの面積をそれぞれ測定し、検量線を求めた。なお、GC/MS がある検出する試料の量に対するピーク面積は検出器の電圧に大きく影響を受けるため、検出器の電圧が変わった際、例えば GC/MS の電源を落とした場合、などには再度検量線を引きなおす必要がある。本研究では電圧が変化する都度、検量線を引き直して定量した。

図 2-24 に検量線の一例を示す。この関係から、DEHP のガス濃度 C_{ag} は式(2.129)で求められる。粒子態濃度 C_{ap} は、フィルター1枚を半分に分けて片方ずつ分析したが、分析ミスなどで片側しか分析できなかった場合には式(2.130)で、両方分析できた場合には式(2.131)を使用して求めた。なお、本研究では次章で行う空間湿度影響に関する予備的検討の中でフタル酸ジブチル (DBP) についても GC/MS を用いて定量するため、DBP の検量線もあわせて示した。

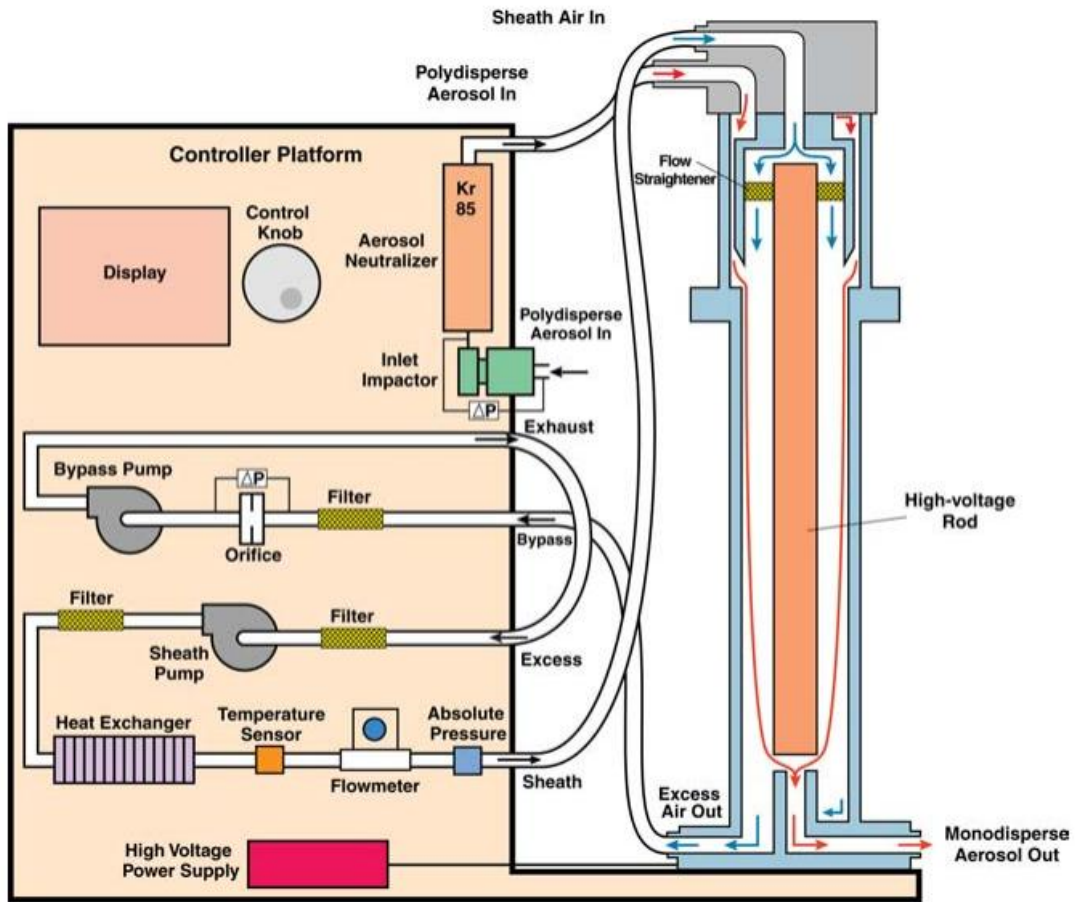


图 2-20 DMA 装置构成图²⁻⁶⁷⁾

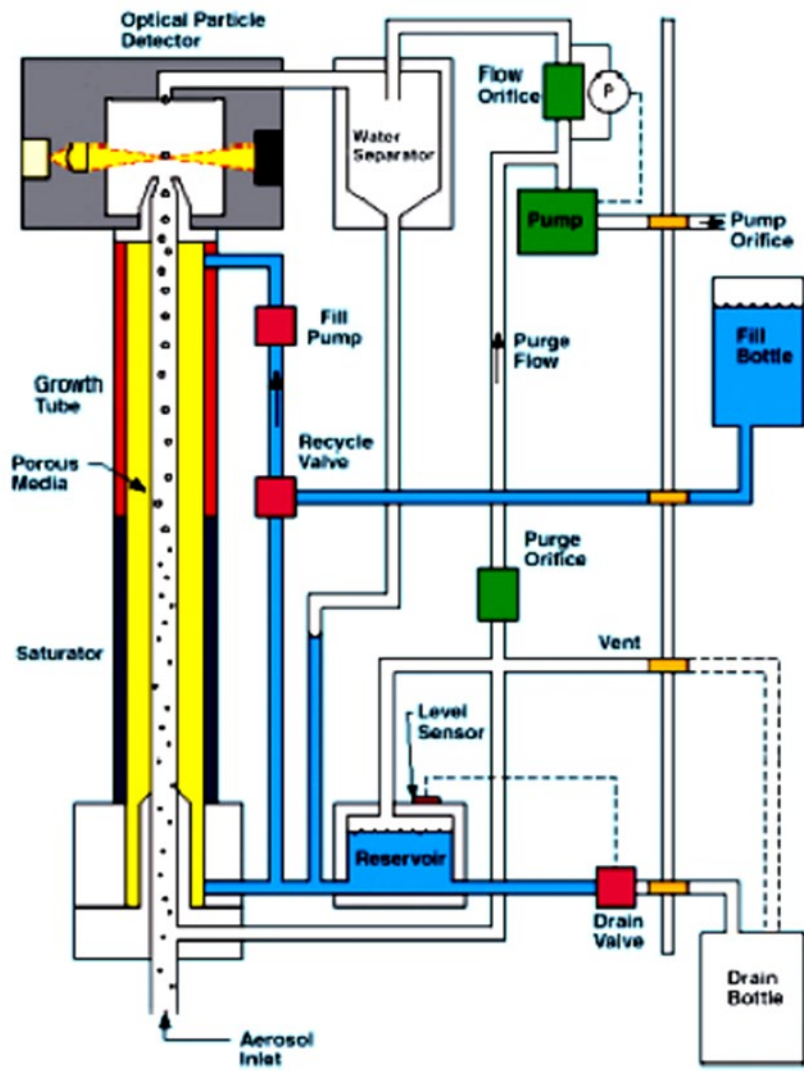


图 2-21 CPC 構成図²⁻⁶⁷⁾

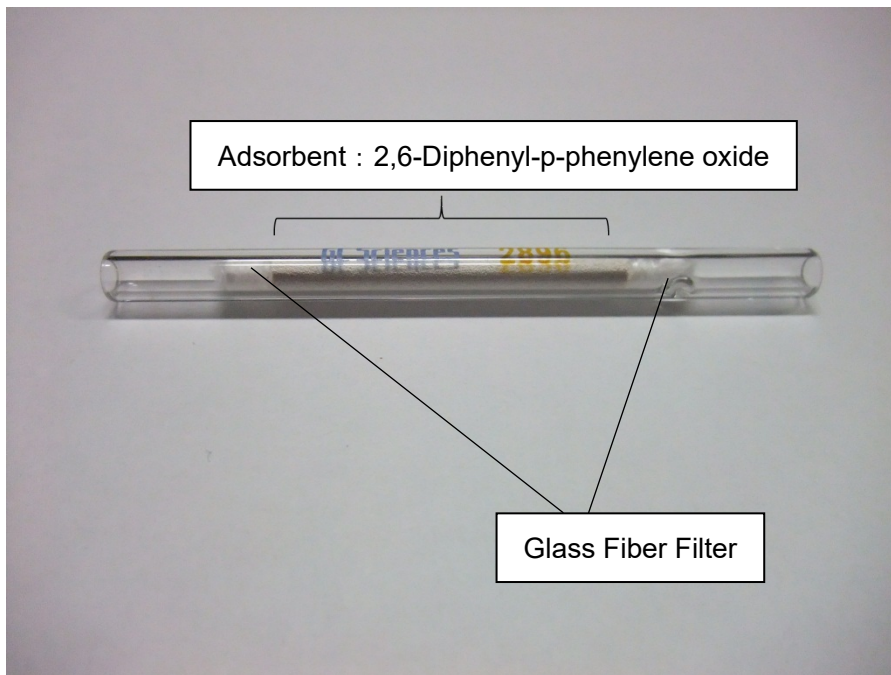


写真 2-3 Tenax TA 捕集管

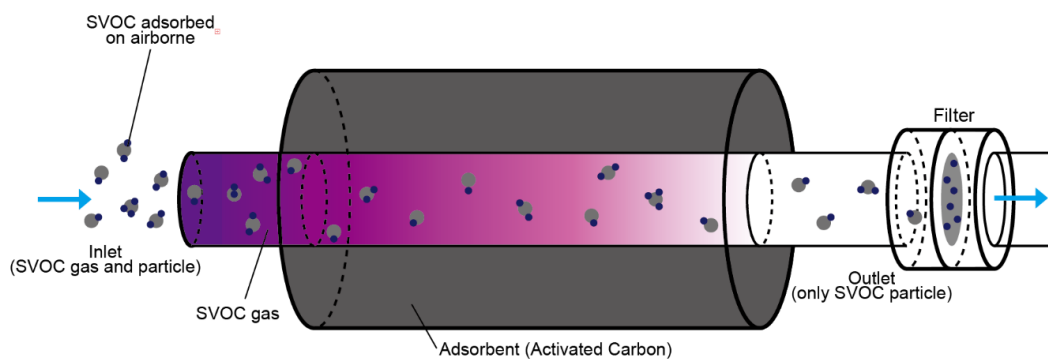


图 2-22 DT/F 捕集方法概要图 (2-62)



写真 2-4 捕集後の石英フィルター

(MA220, 懸濁液中試験粒子濃度 0.02wt%, IPA0.0005%混入, 60L 程度捕集)

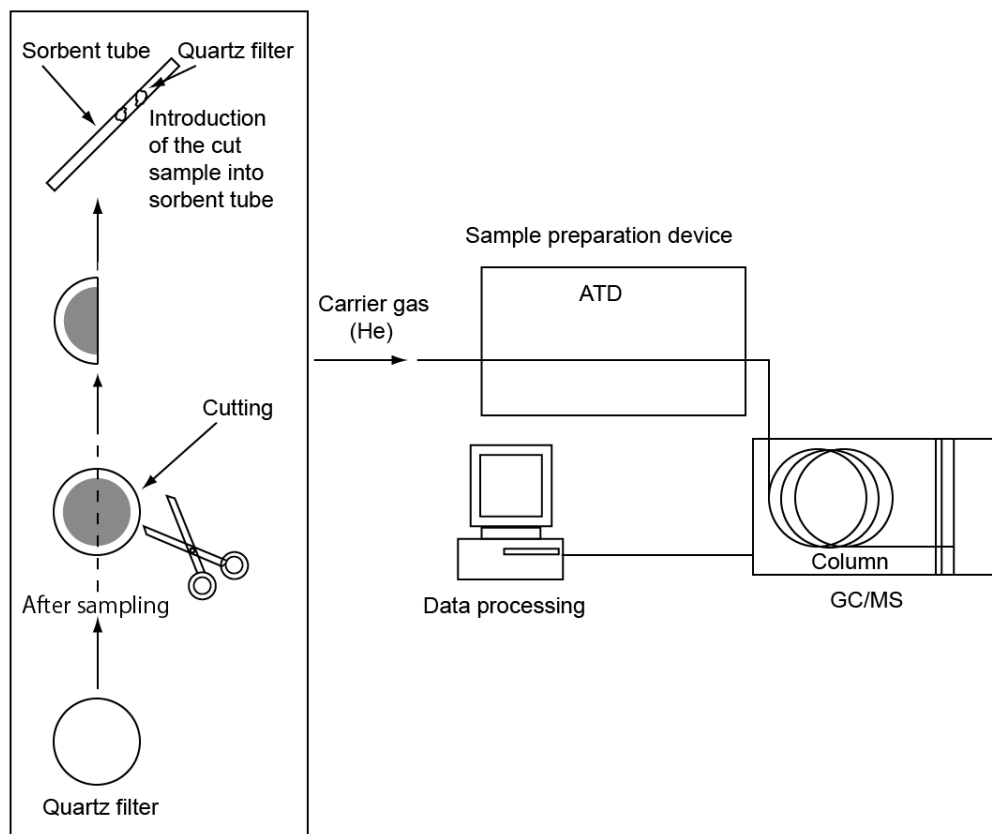


図 2-23 石英フィルターの分析前処理工程図

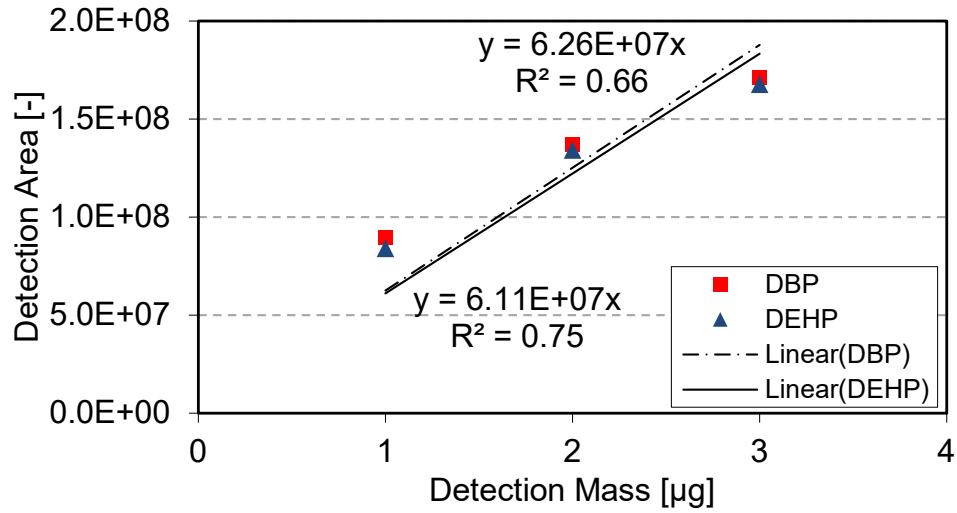


図 2-24 本研究で用いた DEHP と DBP の検量線の一例

$$C_{ag}[\mu g/m^3] = \frac{1000 \times A}{\text{Slope} \times V_{\text{sampling}}(L)} \quad (2.129)$$

$$C_{ap}[\mu g/m^3] = \frac{1000 \times A_1}{\text{Slope} \times V_{\text{sampling}}(L)} \times \frac{F_A}{F_{c1}} \quad (2.130)$$

$$C_{ap}[\mu g/m^3] = \frac{1000 \times (A_1 + A_2)}{\text{Slope} \times V_{\text{sampling}}(L)} \quad (2.131)$$

ただし、

A : 検出ピーク面積 [-]

V_{sampling} : サンプル空気捕集量 [L]

F_A : フィルター全体重量 [mg]

F_{c1}, F_{c2} : フィルターカット後の各片重量 [mg]

2.2.4. 実験装置と模擬浮遊粒子の特性検討

2.2.4.1. コリソンアトマイザーの特性検討

本研究では、模擬浮遊粒子の発生装置として既往研究と同様にコリソンアトマイザーを使用した²⁻⁶⁸⁾。アトマイザーの模式図と写真を図 2-25 に示す。

コリソンアトマイザーは医学分野で広く使用されてきた粒子発生装置である。加圧空気を供給しノズル部で空気を加速させることで、ノズル部は減圧状態になり、試料液体に浸した吸い上げ部より液が吸い上げられる。そして、加速された加圧空気と吸い上げられた液体を混合して、ノズルより噴霧することで液滴粒子を発生させる。大粒径の粒子は、そのまま慣性によりインパクターの役割をなす容器表面に衝突し除去され、微粒子のみが微小なミストとともに後段へと送られる。アトマイザー後段では、リボンヒーターによってミストが水蒸気となり、その水蒸気が次のシリカゲル吸湿剤を用いたディフュージョンドライヤーで除去される仕組みとなっている。発生させる模擬浮遊粒子の種類や特性は、容器内の試料液体として異なる試験粒子の懸濁液を使用することで変更が可能である。

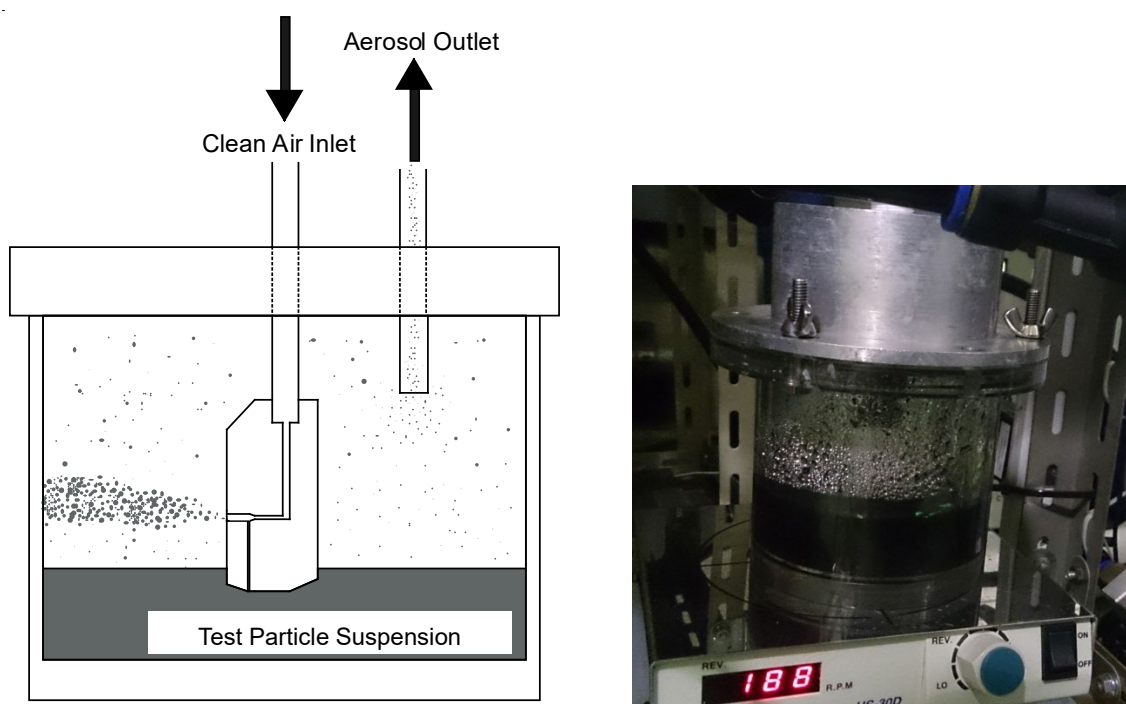


図 2-25 コリソンアトマイザー模式図と外観写真（模擬浮遊粒子発生時）

(1) コリソニアトマイザーから発生するミストの除去性能

本研究において、吸着媒となる模擬浮遊粒子濃度の正確な評価を行うためには、同時発生するミストを適切に除去する必要がある。また次章では粒子のチャンバー滞留時間を変えてその影響を検討するが、その際にチャンバーへの導入流量が 0.5~8.0 L/min まで変化し、ミスト除去部（加熱部とディフュージョンドライヤー）通過時もそれぞれの条件と同様の流量となる。したがって流量の増加に伴ってミストの除去効率が低下する可能性が考えられる。

そこで本研究では模擬浮遊粒子の発生特性を検討する前に、ミスト除去部によるミストの除去性能を検討した。加熱部とディフュージョンドライヤーの外観を写真 2-5 に示す。加熱部は、長さ 130cm 程度のアルミ管とそれを覆うリボンヒーターからなる。またディフュージョンドライヤーは、後述するディフュージョンチューブと同様のアクリル樹脂製の外筒内に金網の内管を通し、その間に除湿剤であるシリカゲルを充填させたものである。コリソニアトマイザーに 110mL の蒸留水を入れて模擬浮遊粒子発生時と同様の条件でミストを発生させ、ミスト除去部を 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 L/min の流量で通過させた後の空気を SMPS にて測定した。試験装置図を図 2-26 に、SMPS による測定結果 (2.0L/min) を、本項(2)に述べる本研究で発生させた模擬浮遊粒子の粒径分布の一例とともに図 2-27 (個数濃度分布)、図 2-28 (体積濃度分布) に示す。

図 2-27 に示す通り、粒径 10nm 付近に微小な粒子が確認された。しかし、この粒子の濃度や粒径分布はミスト除去部の通過流量と関連がみられなかった。したがってこれは、アトマイザーなどに付着した残渣物質からなるものと考えられる。さらに、粒径が小さいために体積濃度でみると、図 2-28 に示すようにこの粒子は模擬浮遊粒子に対しほぼ無視できることから、本装置でミストは十分に除去できていると考えられる。以上より本研究ではコリソニアトマイザーで発生したミストは、アトマイザー容器内壁とミスト除去部で SMPS の測定に影響を及ぼさないレベルまで除去できているものとして以降の検討を進めた。

水蒸気の除去性能は、実際にチャンバー内の湿度を測定することで検討した。こちらについては 2.2.4.3-(1)に詳しく述べる。

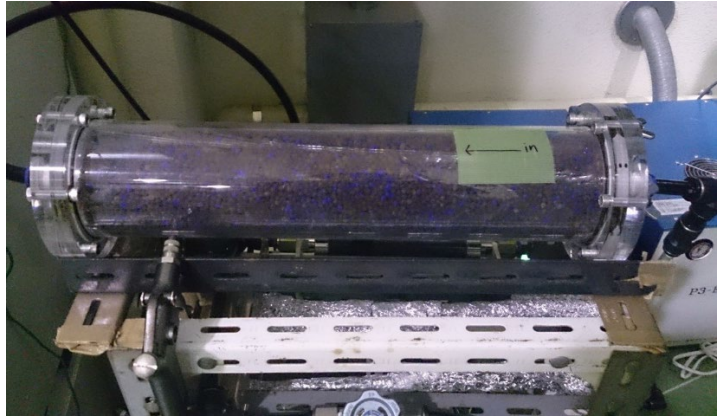


写真 2-5 ミスト含有空気加熱部（リボンヒーター）とディフュージョンドライヤー外観

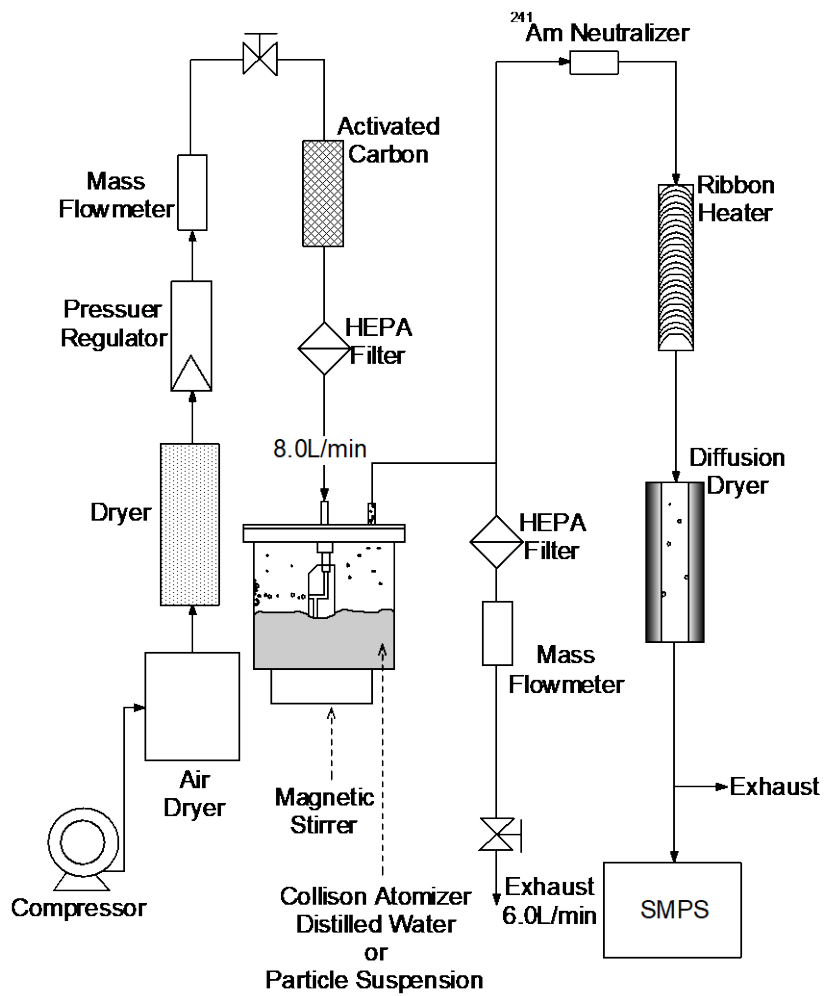


図 2-26 ミスト除去性能評価および模擬浮遊粒子発生特性検討装置模式図

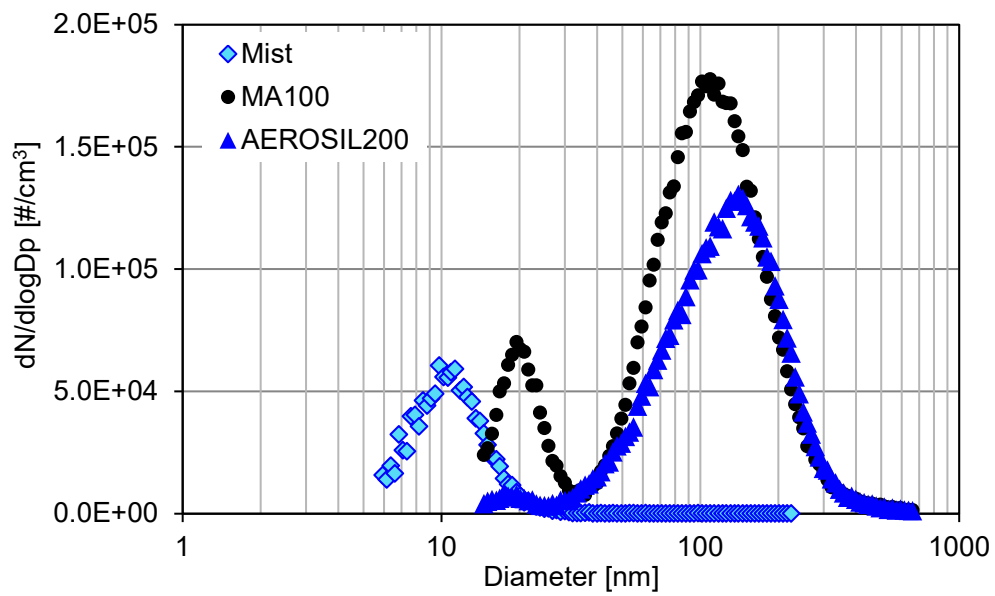


図 2-27 DD 直後のミストと模擬浮遊粒子の個数濃度分布の比較

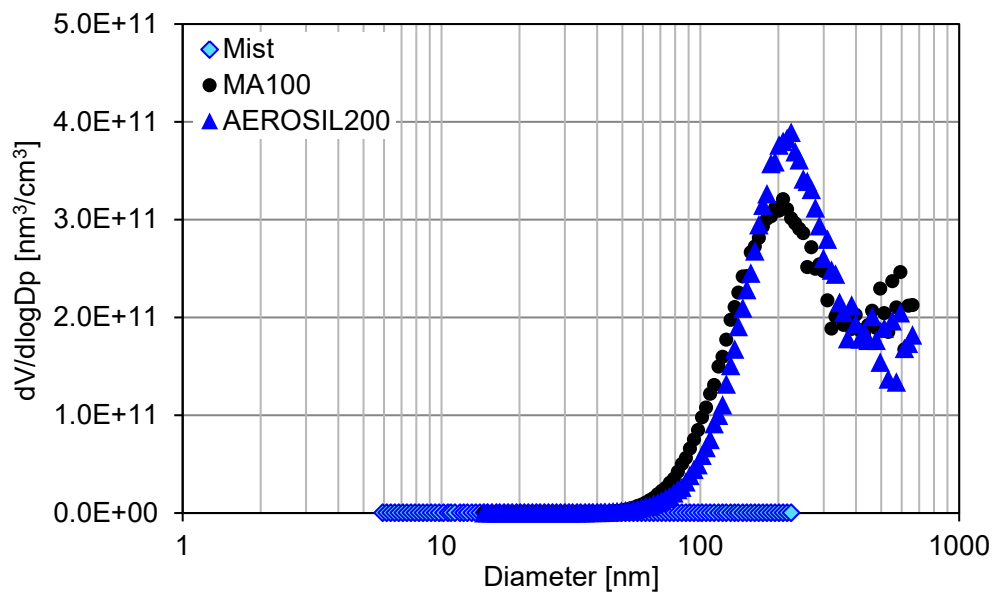


図 2-28 DD 直後のミストと模擬浮遊粒子の体積濃度分布の比較

(2) 模擬浮遊粒子の粒径分布と連続発生特性

浮遊粒子への DEHP 吸着実験を行うにあたり、発生した模擬浮遊粒子の発生濃度および粒径分布、連続発生特性を検討する必要がある。そこで、実際に本研究で使用する各種各銘柄の試験粒子懸濁液を作成し、その発生特性を検討した。

まず、関東ローム粒子である JIS11 種についてコリソナトマイザーによる発生特性を検討した結果として、その個数濃度分布の経時変化を図 2-29 に、また発生粒子の総個数濃度と総体積濃度の経時変化を図 2-30 にそれぞれ示す。個数濃度で見ると、JIS11 種からなる模擬浮遊粒子は 40 nm 付近に粒径のピークを持ち、20~100 nm に分布しており、その分布は 6 時間程度では大きく変わらないことが確認された。また、総個数、総体積粒子濃度で経時変化を見ると、徐々に増加していく傾向にあることが確認された。本実験では一貫して懸濁液中の粒子が液中で沈降させないようにマグネチックスターラにより攪拌を行っているが、この攪拌運動の影響で徐々に液温が上がり、最終的には 35°C 程度まで達することが確認されている。液温が上昇することで、その粘性が低下し、アトマイザーにより噴霧される液量が増加したことで粒子の発生量も上昇したものと考えられる。

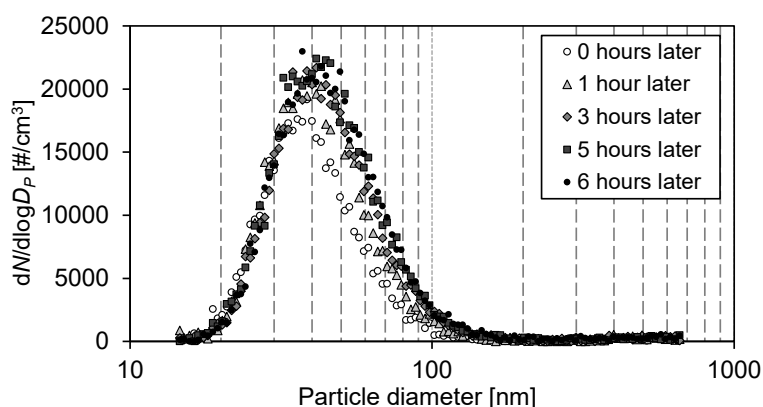


図 2-29 模擬浮遊粒子の個数濃度分布とその経時変化（関東ローム粒子：JIS11 種）

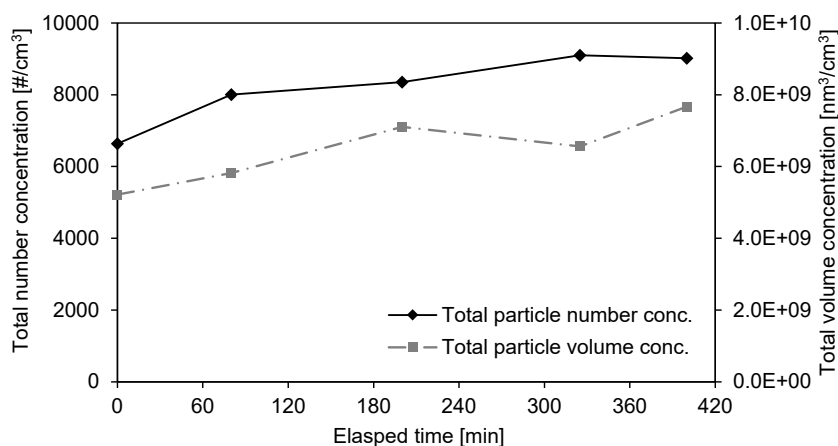


図 2-30 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその経時変化（関東ローム粒子：JIS11 種）

次に、試験的にカーボンブラックについて、標準試験体とした MA100、シリカについて AEROSIL300 を用いて、濃度 0.01 wt% の懸濁液を作成して模擬浮遊粒子を発生させ、ディフュージョンドライヤー後の空気を SMPS にて High Flow 設定（測定可能粒径 5.94~224.7nm）で測定した。それぞれの発生開始からの経過時間ごとの個数・体積濃度分布、総個数・体積濃度の連続発生特性を MA100 について図 2-31~図 2-33 に、AS300 について図 2-34~図 2-36 に示す。それぞれの試験粒子の物性データは前章表 2-4、表 2-5 に示す通りである。

粒径分布に関しては、カーボンブラックは一次粒子径の大きさが大きいほど、発生する模擬浮遊粒子のピーク粒径も大きくなる傾向が確認できた。また、各銘柄とも 10 nm 以下の微小粒子の体積濃度への寄与は非常に小さく、むしろ影響の大きい粗大粒径側に着目する必要があると考えられた。そこで、本研究では以後 SMPS による測定を Low Flow 設定（測定可能粒径 14.6~685 nm）にて行うこととした。また各図から、発生する浮遊粒子の粒径分布は時間の経過によって大きな影響を受けないことを確認した。

連続発生特性についてカーボンブラック MA100 は図 2-31~図 2-33 のとおり、時間の経過に伴う総粒子濃度の減少傾向を示した。本発生試験では、マグネチックスターラを用いて懸濁液を 180 rpm 程度で攪拌しているが、スターラの攪拌力では親水性の弱いカーボンブラックは凝集してしまい、発生粒子濃度の減少はこの凝集が原因と考えられた。そこで対策として、懸濁液に界面活性剤としてイソプロピルアルコール(以下 IPA)を混入させて、試験粒子の凝集低減を試みた。結果を図 2-37~図 2-39 に示す。IPA を混入させることで、時間経過に伴う模擬浮遊粒子の総粒子濃度の増加を確認した。また、シリカについては IPA の有無によらず時間経過に伴う増加傾向が確認でき、カーボンブラックに比べ発生する模擬浮遊粒子のピーク粒径が大きく、また個数濃度も高いことを確認した。

以上の検討を踏まえ、本研究で使用する残りのすべての試験粒子について発生特性を試験した。懸濁液は、試験粒子濃度を、カーボンブラックは 0.01 wt%、シリカは 0.005 wt% とし、それぞれにマイクロピペットを用いて 0.0005 % の IPA を混入させて作成した。懸濁液はビーカーで作成し、超音波洗浄機で 10 分間攪拌してから使用した。その粒径分布および連続発生特性を、カーボンブラックについて図 2-40~図 2-48 に、シリカについて図 2-49~図 2-60 に示す。6 銘柄すべてで時間経過に伴う発生量の増加傾向が確認できた。

実空間における室内浮遊粒子²⁻⁶⁹⁾の体積濃度は球形近似したもので $10^9 \sim 10^{10} \text{ nm}^3/\text{cm}^3$ オーダーであるが、上記の試験粒子濃度の結果から十分な浮遊粒子が発生することを確認した。また、浮遊粒子への DEHP 吸着を検討するにあたって、チャンバー内および供給空气中浮遊粒子濃度は本来一定であることが望ましいが、増加量が一定で安定して線形傾向であり、DEHP 粒子態捕集時間（1 または 2 時間）に対して増加量が著しく大きくないことから本実験において大きな支障はないと判断した。

また、今回使用したアトマイザーの場合、連続発生可能時間は蒸留水 100 ml に対する懸濁液量で 6~7 時間程度、110 ml に対する懸濁液量で 8~10 時間程度であることが確認で

きた。DEHP 吸着実験での試行時間を考えると 7 時間以上の発生が望ましい。

以上より, 本研究では以降, 蒸留水 110 mL に対し, 0.005~0.01 wt% の試験粒子に加え, IPA を 0.0005 % 混入させて試験液を作成し, 超音波洗浄機で 10 分間攪拌したものを標準懸濁液とした。

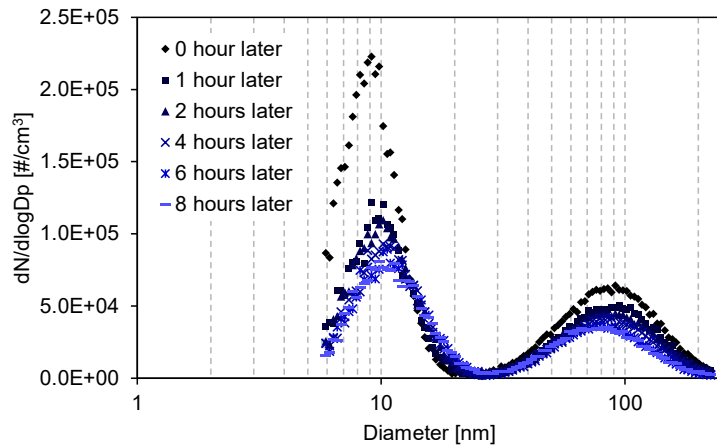


図 2-31 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化
(C : MA100, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

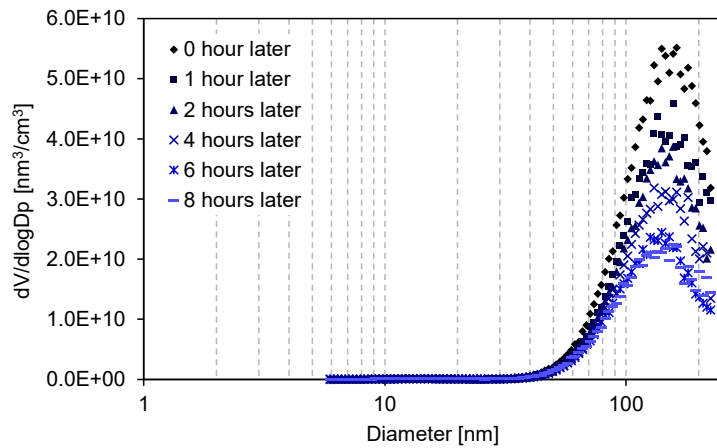


図 2-32 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化
(C : MA100, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

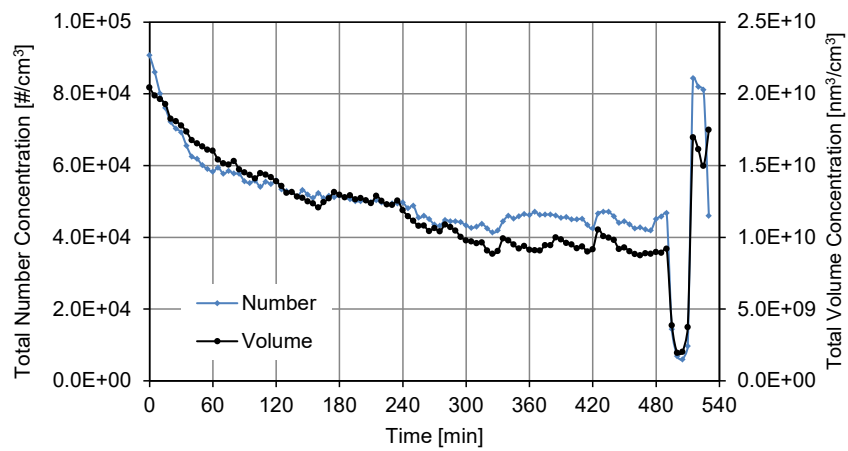


図 2-33 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化
(C : MA100, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

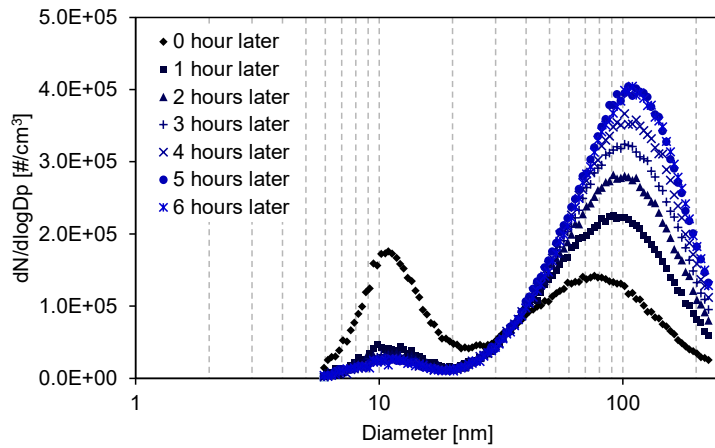


図 2-34 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化
(SiO₂ : AEROSIL300, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

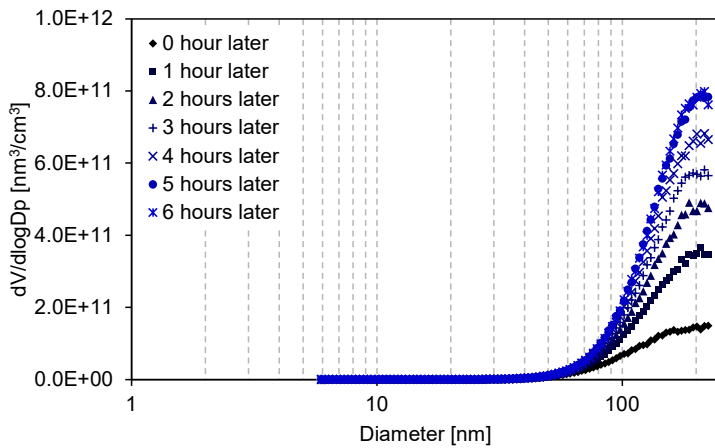


図 2-35 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化
(SiO₂ : AEROSIL300, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

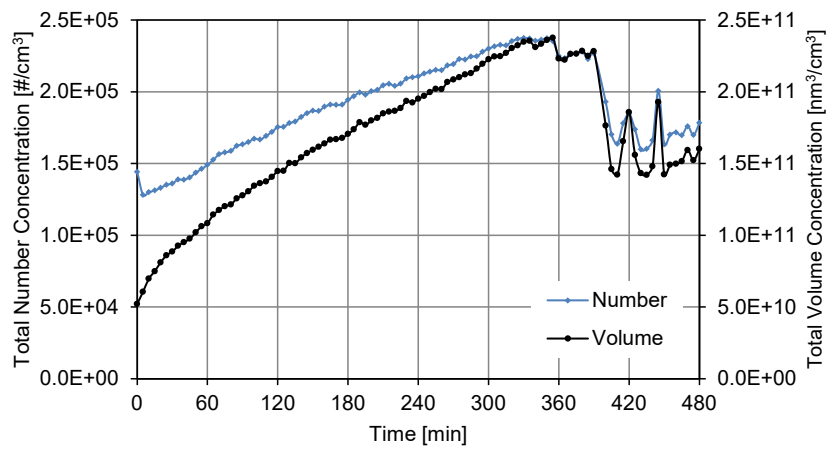


図 2-36 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化
(SiO₂ : AEROSIL300, IPA なし, SMPS : High Flow 設定)

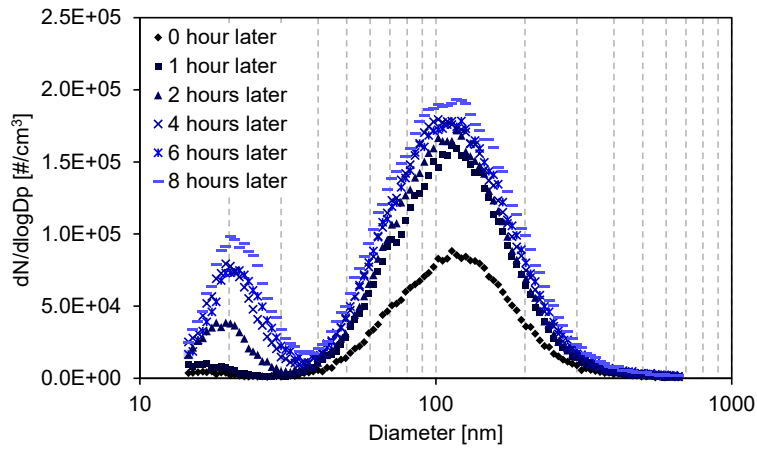


図 2-37 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化
(C : MA100, IPA 混入, SMPS : Low Flow 設定)

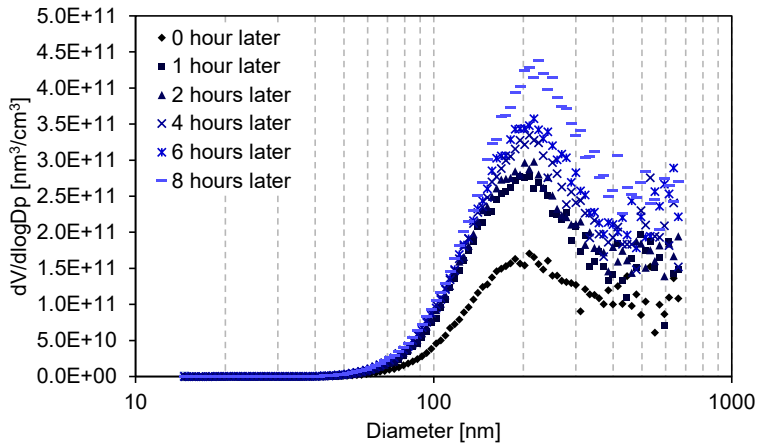


図 2-38 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化
(C : MA100, IPA 混入, SMPS : Low Flow 設定)

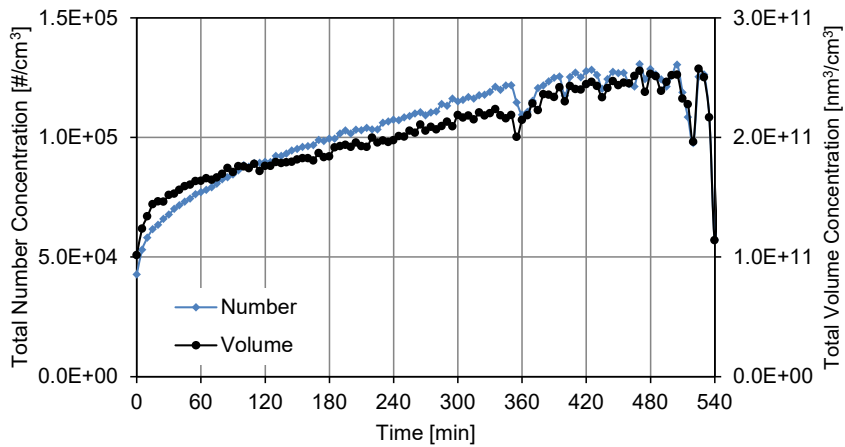


図 2-39 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化
(C : MA100, IPA 混入, SMPS : Low Flow 設定)

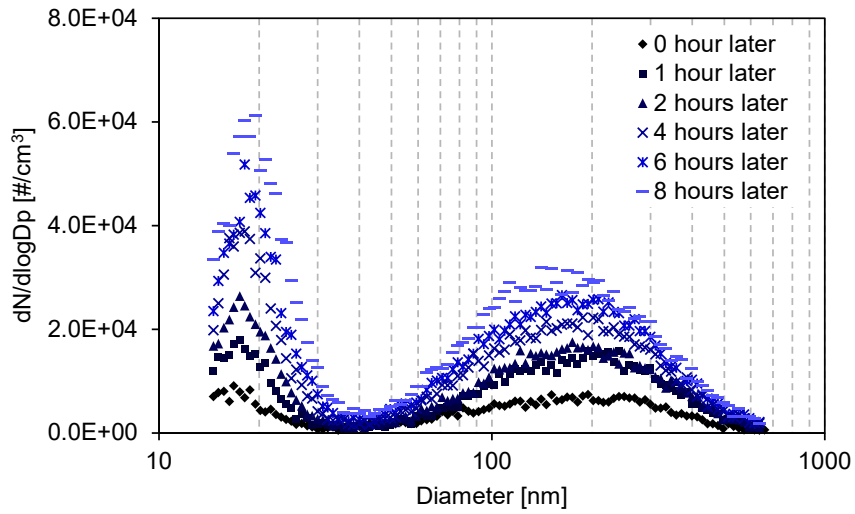


図 2-40 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 (C : MA220)

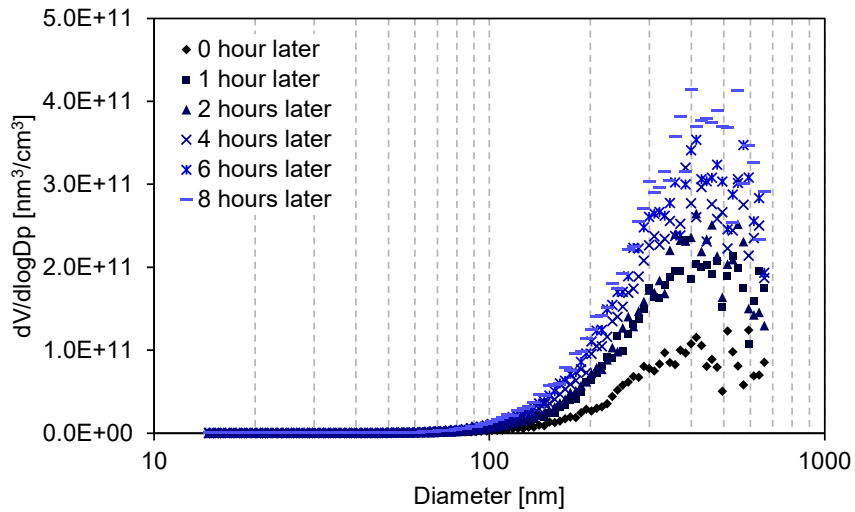


図 2-41 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 (C : MA220)

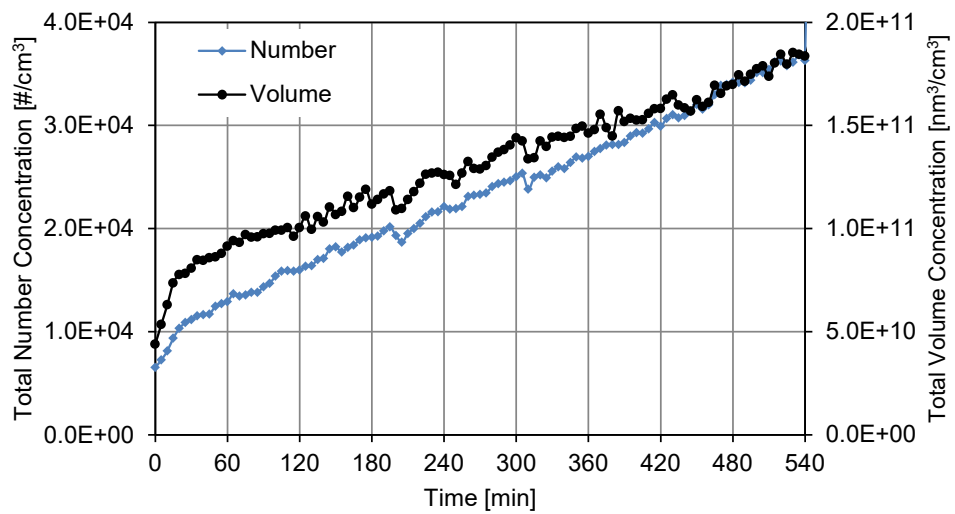


図 2-42 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化 (C : MA220)

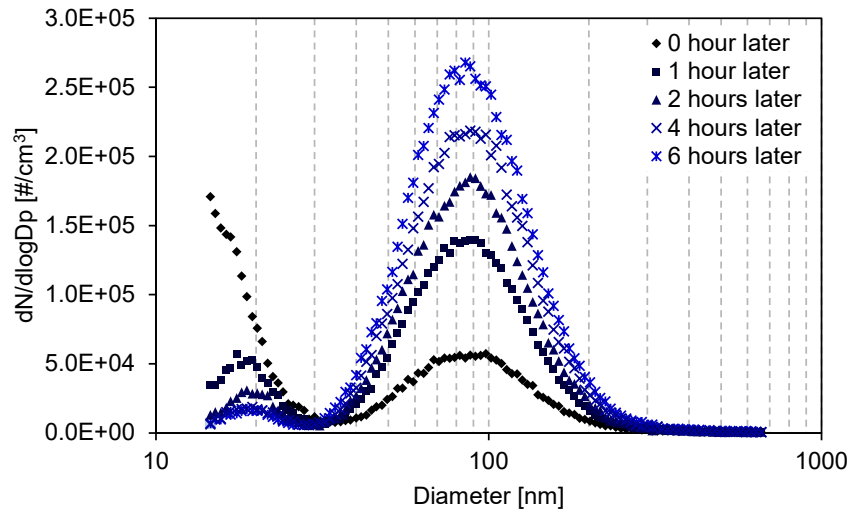


図 2-43 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその経時変化 (C : MA8)

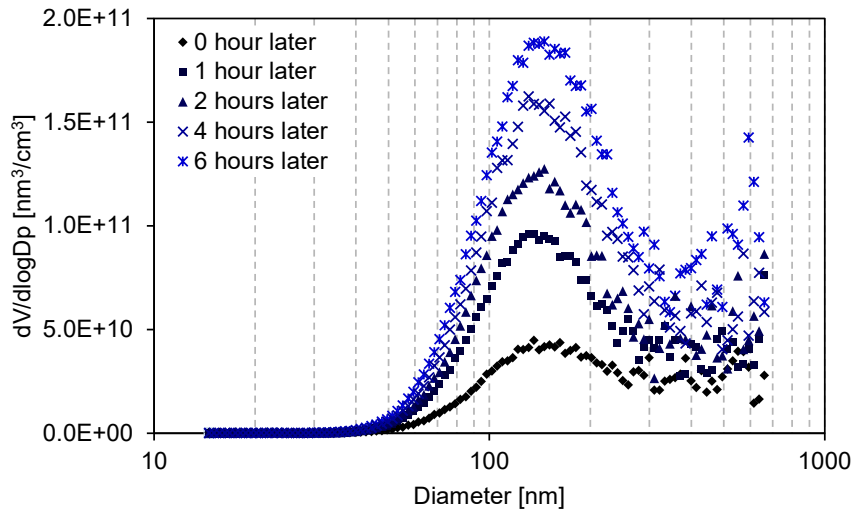


図 2-44 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその経時変化 (C : MA8)

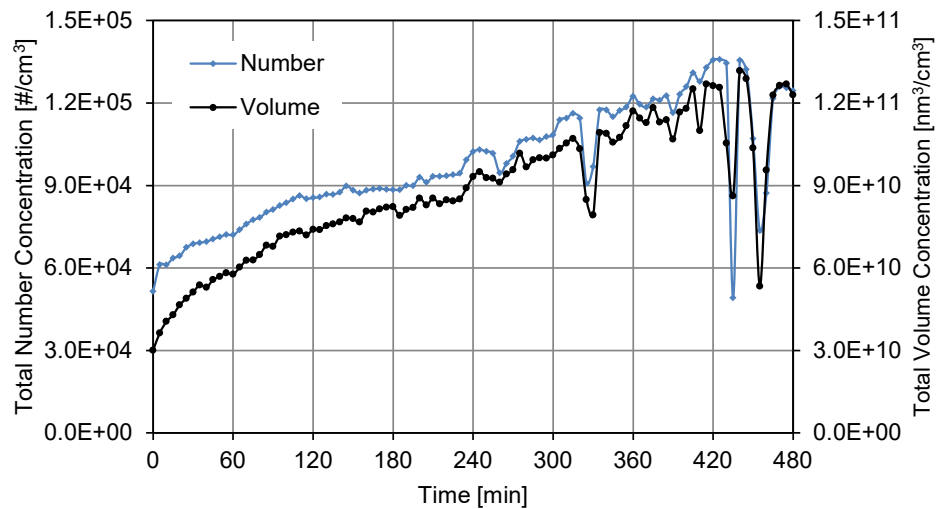


図 2-45 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその経時変化 (C : MA8)

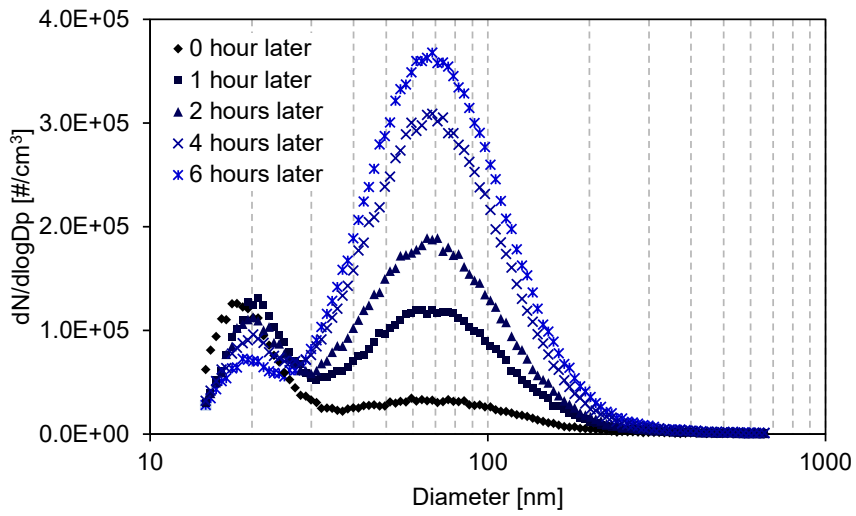


図 2-46 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその経時変化 (C : #2600)

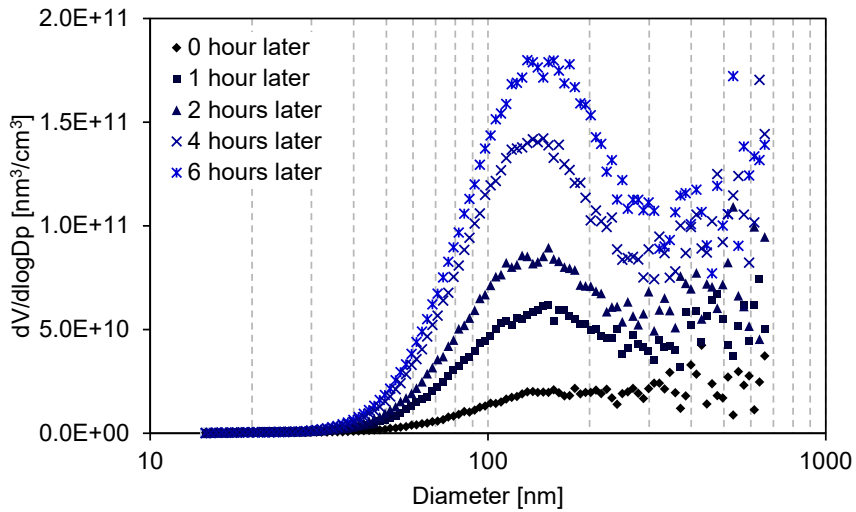


図 2-47 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその経時変化 (C : #2600)

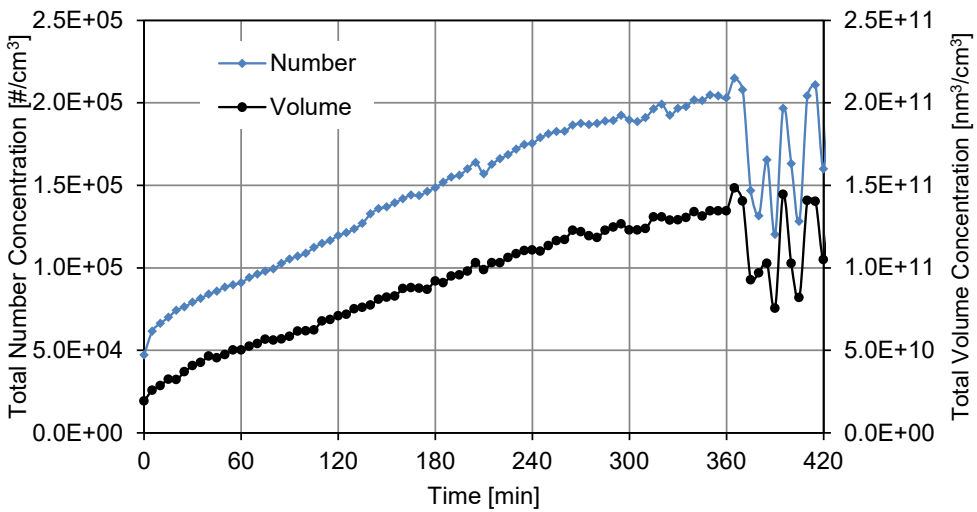


図 2-48 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその経時変化 (C : #2600)

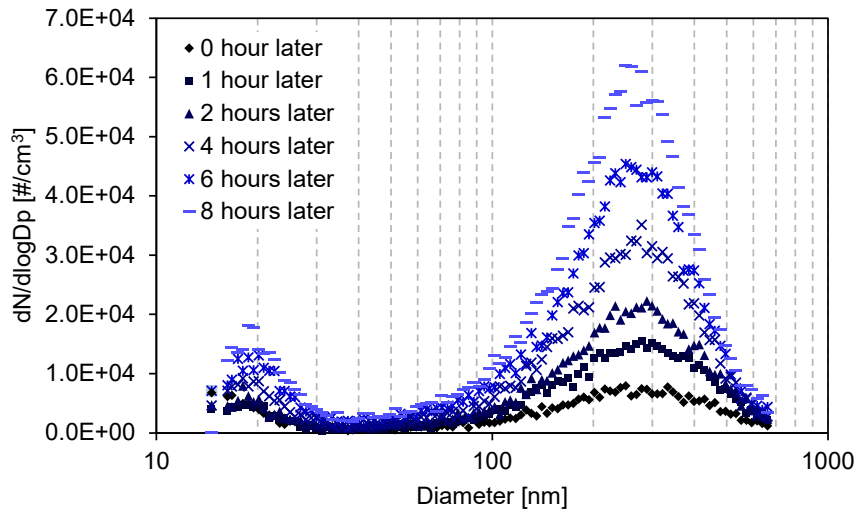


図 2-49 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS50)

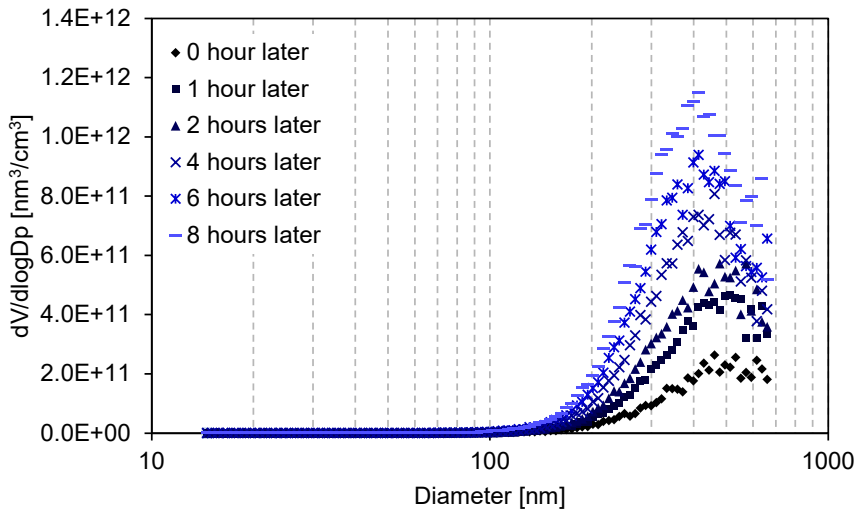


図 2-50 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS50)

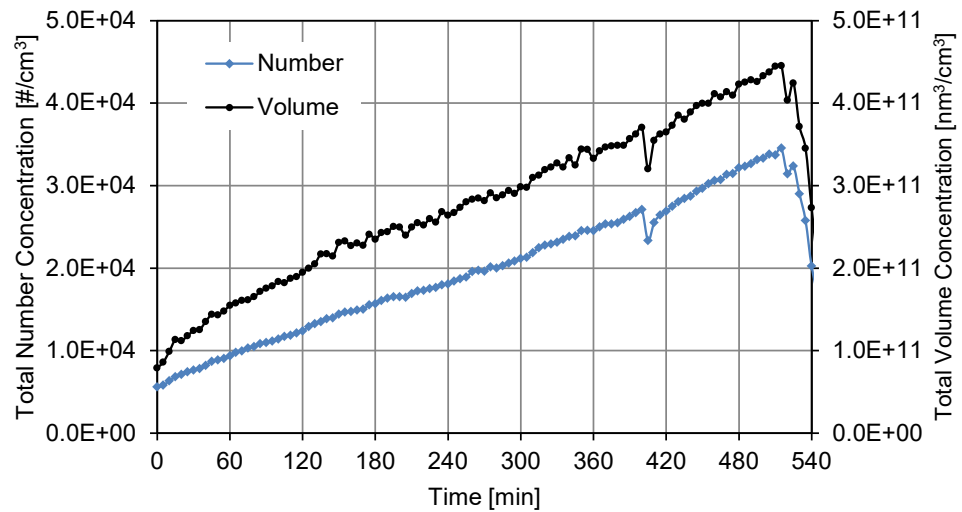


図 2-51 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化 (SiO₂ : AS50)

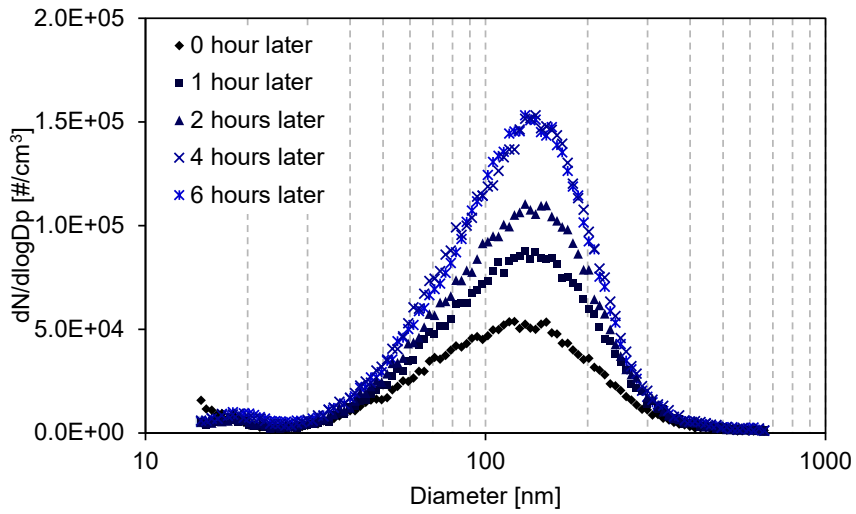


図 2-52 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS200)

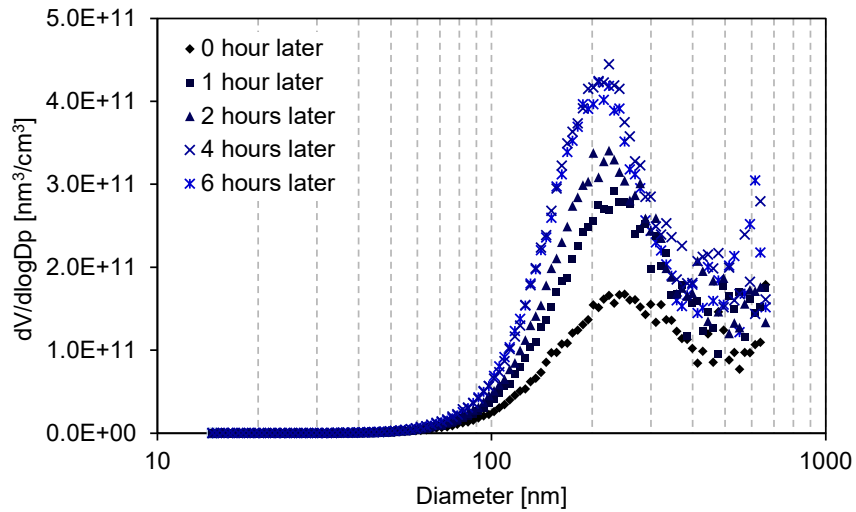


図 2-53 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS200)

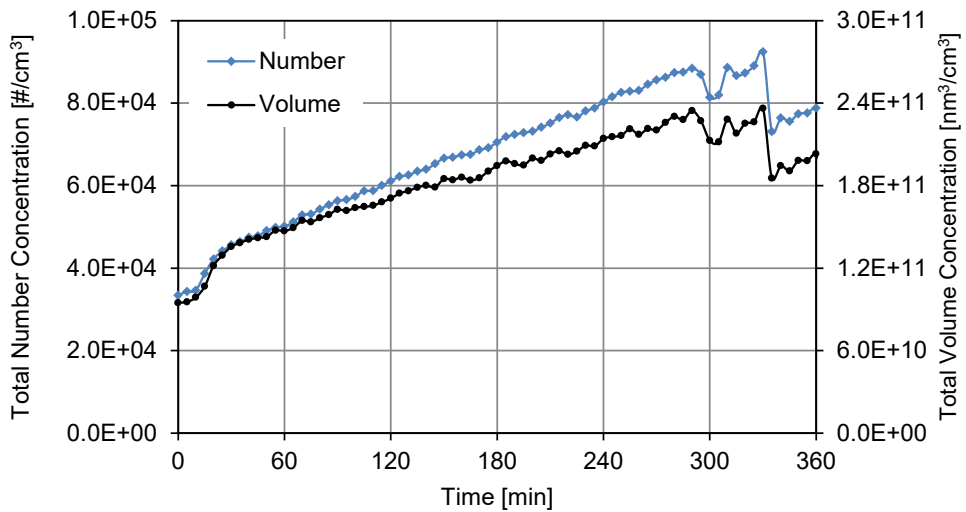


図 2-54 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化 (SiO₂ : AS200)

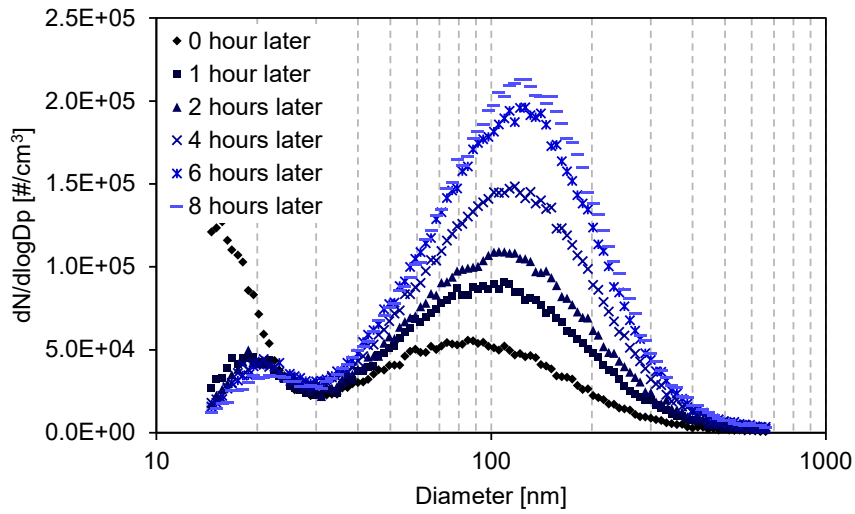


図 2-55 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS300)

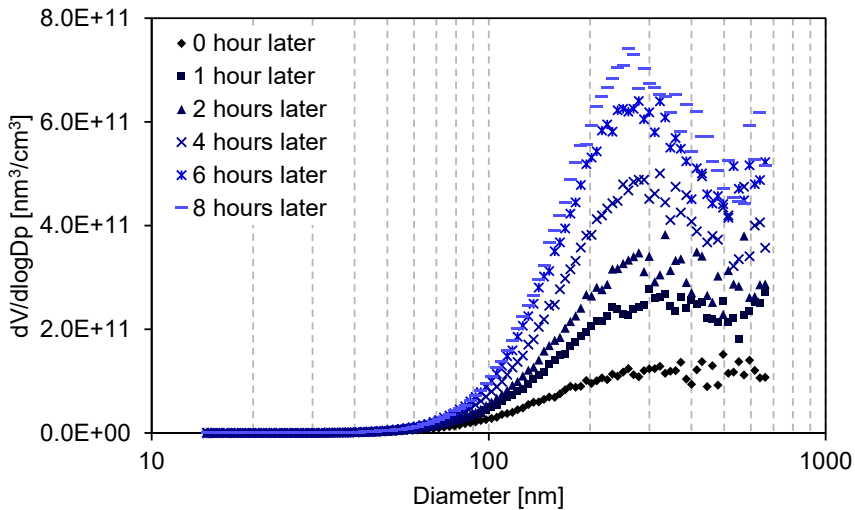


図 2-56 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS300)

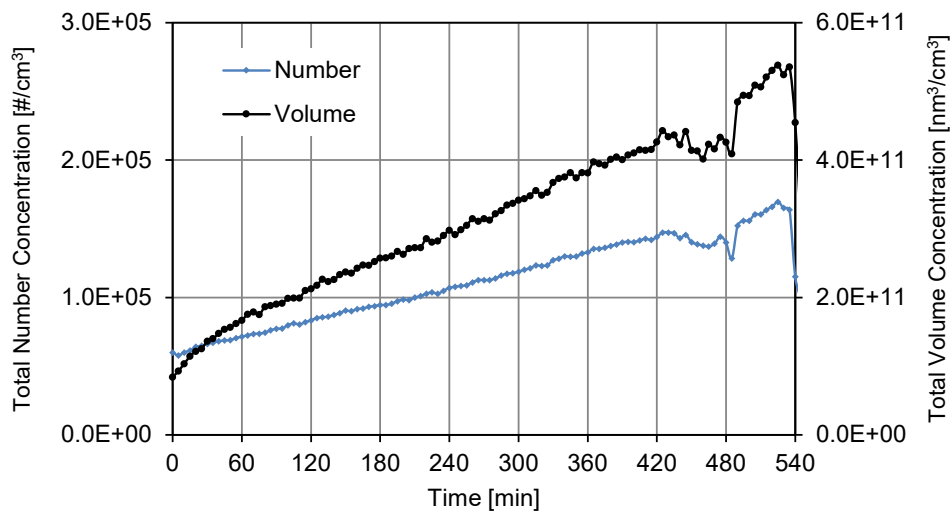


図 2-57 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化 (SiO₂ : AS300)

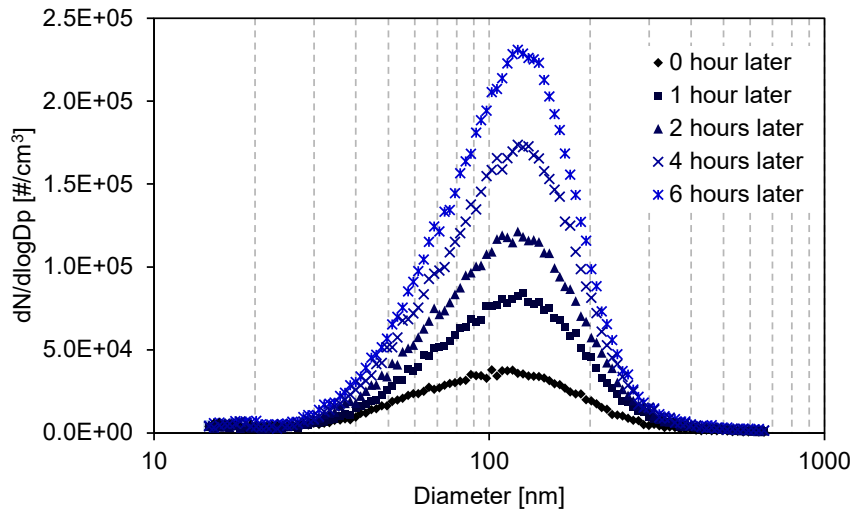


図 2-58 模擬浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS380)

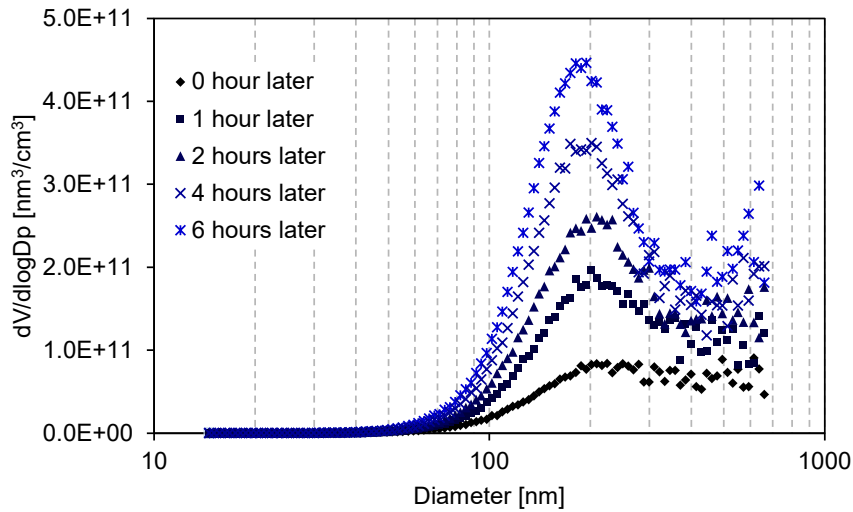


図 2-59 模擬浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 (SiO₂ : AS380)

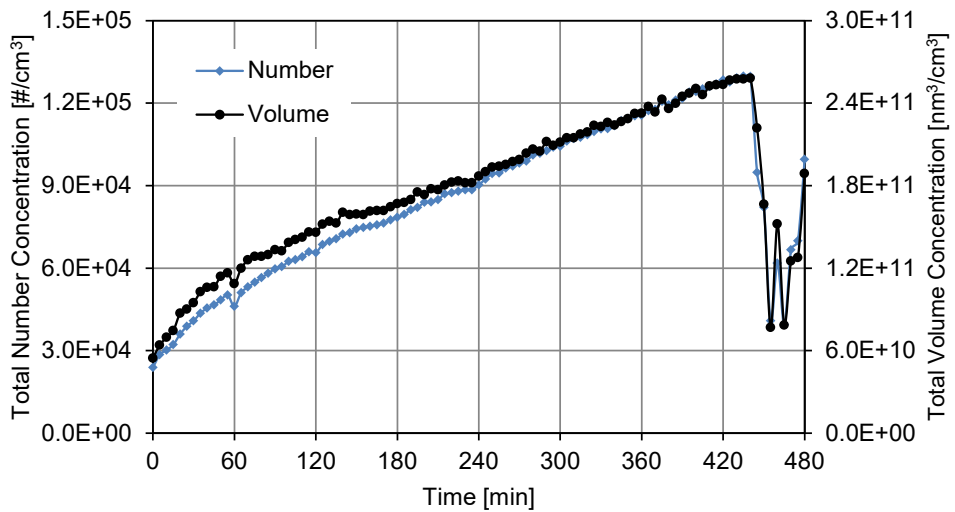


図 2-60 模擬浮遊粒子総個数/体積濃度とその継時変化 (SiO₂ : AS380)

2.2.4.2. エイジングチャンバーの浮遊粒子透過率の測定

エイジングチャンバーに供給された模擬浮遊粒子の透過率を検討するため、シリカ；AEROSIL300（AS300）の模擬浮遊粒子を発生させ、チャンバーの透過率評価試験を行った。AS300は先の検討から、アトマイザーからの発生濃度が時間の経過とともに上昇する。チャンバーへの供給空気中の浮遊粒子濃度が時間とともに上昇する場合、常にチャンバー内の空気の浮遊粒子濃度が供給空気と比べ低濃度になると考えられる。そこで評価にあたって、換気の式から完全混合を仮定した理論値を計算し、計測値と比較した。ただし、浮遊粒子の供給濃度が時々刻々上昇するため、理論値を求める際には供給濃度の上昇を線形近似した。

空間内部での粒子の発生や損失がない場合、換気時の物質収支式は以下の式(2.132)、(2.133)で示される。さらに、供給空気中の浮遊粒子濃度 C_s を式(2.133)のように一次関数で表す。これを、経過時間 $t = 0$ において $C(0) = 0$ の初期条件で解けば、チャンバー内浮遊粒子濃度の時間による変化が式(2.135)で表せる。

物質収支式

$$V_{\text{cham}} dC = (C_s - C(t)) \frac{60Q}{1000} dt \quad (2.132)$$

$$C_s = \alpha t + C_0 \quad (2.133)$$

初期条件

$$C(0) = 0 \quad [\text{チャンバー内空気は初期に清浄}] \quad (2.134)$$

時間によるチャンバー内浮遊粒子濃度変化

$$C(t) = \left(C_0 - \frac{1000\alpha V_c}{60Q} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{60Q}{1000V_c} t\right) \right\} + \alpha t + C(0) \exp\left(-\frac{60Q}{1000V_c} t\right) \quad (2.135)$$

$C(t)$: t 秒後におけるチャンバー内浮遊粒子濃度 t : 供給時間 [sec]

Q : 導入流量 (換気量) [L/min] V_{cham} : チャンバー容積 [m³]

α : t に対する供給空気中粒子の濃度変化の比例定数 C_0 : 供給空気中粒子の初期濃度

$C(0)$: 供給開始時($t = 0$)のチャンバー内初期濃度

チャンバー導入中は常に、チャンバー直前の供給空気の浮遊粒子濃度を5分ごとにSMPSにて測定し、導入後約1時間ごとにチャンバー通過後の濃度を測定した。換気回数 n_v は、3章で換気回数の標準条件として設定した $n_v = 2.0 \text{ h}^{-1}$ および、滞留時間影響の検討において最小の換気回数として設定した $n_v = 0.5 \text{ h}^{-1}$ とした。 $n_v = 2.0 \text{ h}^{-1}$ での測定結果を図2-61～図2-64に、 $n_v = 0.5 \text{ h}^{-1}$ での測定結果を図2-65～図2-68に示す。

$n_v = 2.0 \text{ h}^{-1}$ の条件では導入した浮遊粒子の多くがチャンバーを透過した。しかし、理論値に比べて粒子の損失がみられた。粒径分布ではサブミクロン粒子の損失が目立ち、結果と

して総体積濃度に比べ総個数濃度が理論値を大きく下回っている。これはチャンバー内において拡散係数の大きい微小粒子が壁面沈着したことが原因と考えられ、同様の傾向が $n_V = 0.5 \text{ h}^{-1}$ の条件においても確認できた。しかし、体積濃度でみると十分に透過していることから、この程度のチャンバーにおける浮遊粒子の損失は、のちに捕集・検出される DEHP 粒子態濃度に大きな影響を及ぼさないと判断し、チャンバー通過後にて測定された浮遊粒子濃度をチャンバー内の浮遊粒子濃度として扱うことで対応することとした。

また、チャンバー通過後の空気も導入後 1 時間以降は同様に線形に上昇していくことを確認した。これより 3 章の実験では、フィルターでの粒子態捕集時の前後において、SMPS にて 3 回ずつ測定し、それぞれの平均を捕集前後のチャンバー内浮遊粒子濃度とし、さらに捕集前後の濃度を平均したものを、そのサンプリング時におけるチャンバー内の浮遊粒子濃度として扱った。算出の一例を図 2-69～図 2-71 に示す。

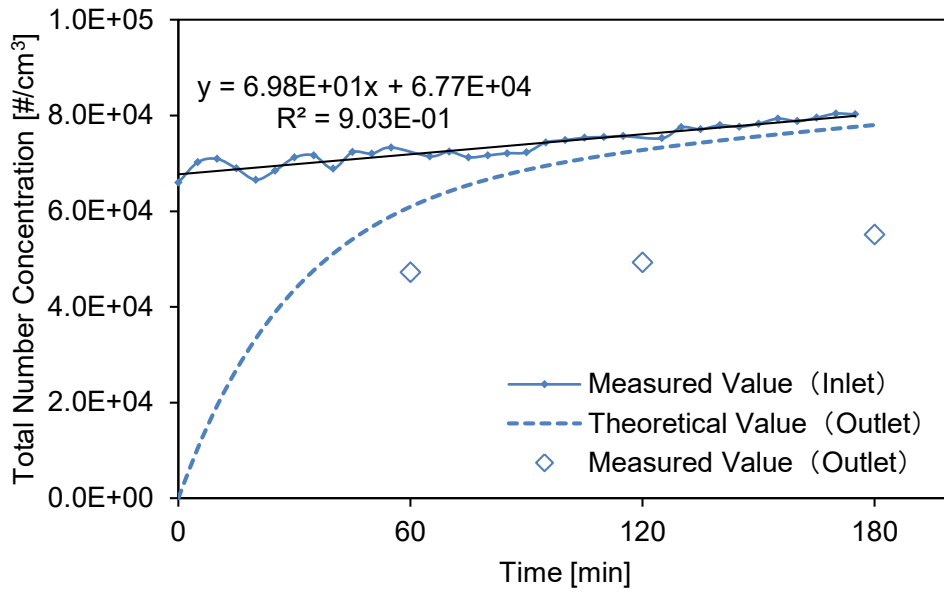


図 2-61 チャンバー前後の浮遊粒子総個数濃度とその継時変化 ($n_V=2.0h^{-1}$)

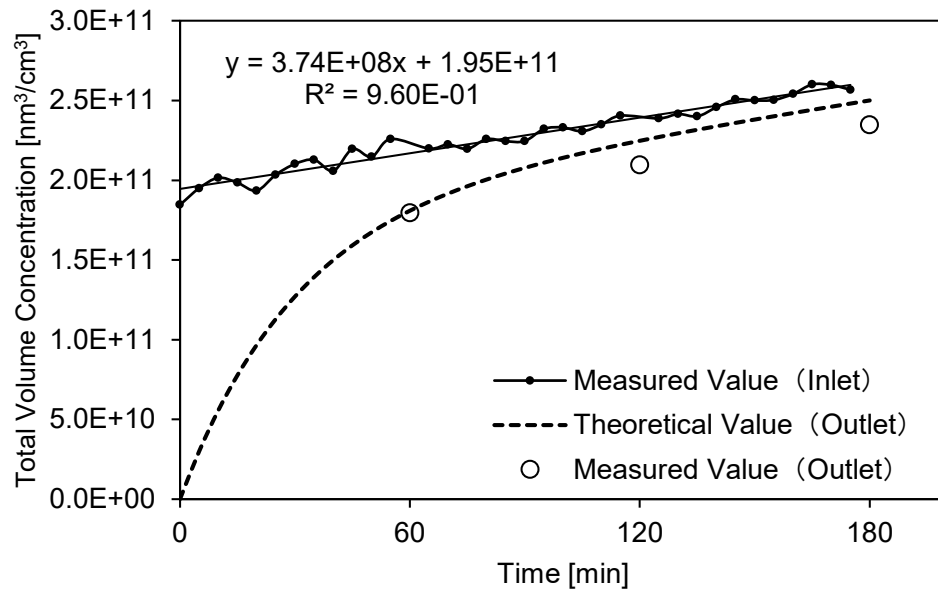


図 2-62 チャンバー前後の浮遊粒子総体積濃度とその継時変化 ($n_V=2.0h^{-1}$)

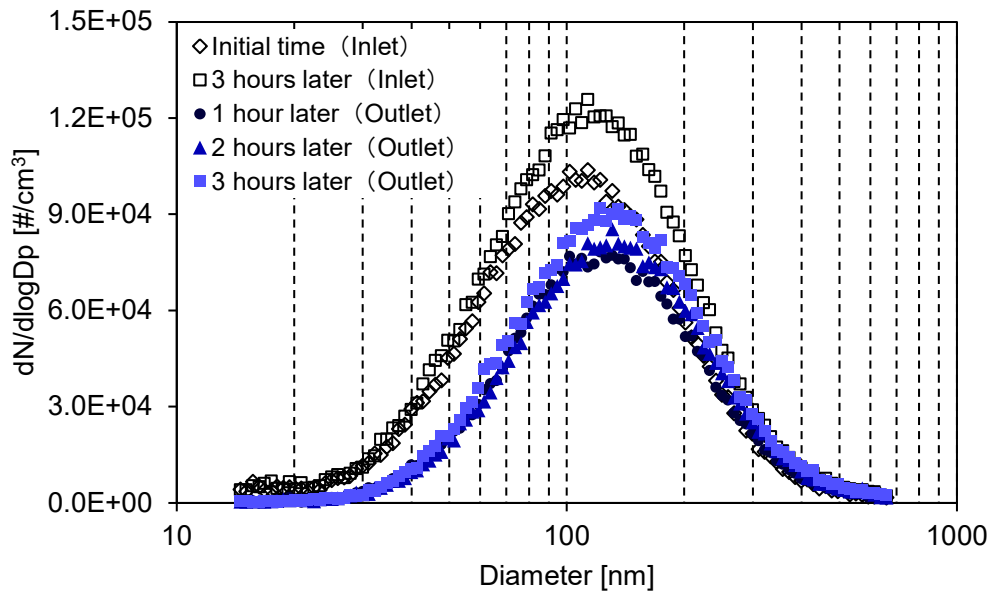


図 2-63 チャンバー前後の浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 ($n_v=2.0h^{-1}$)

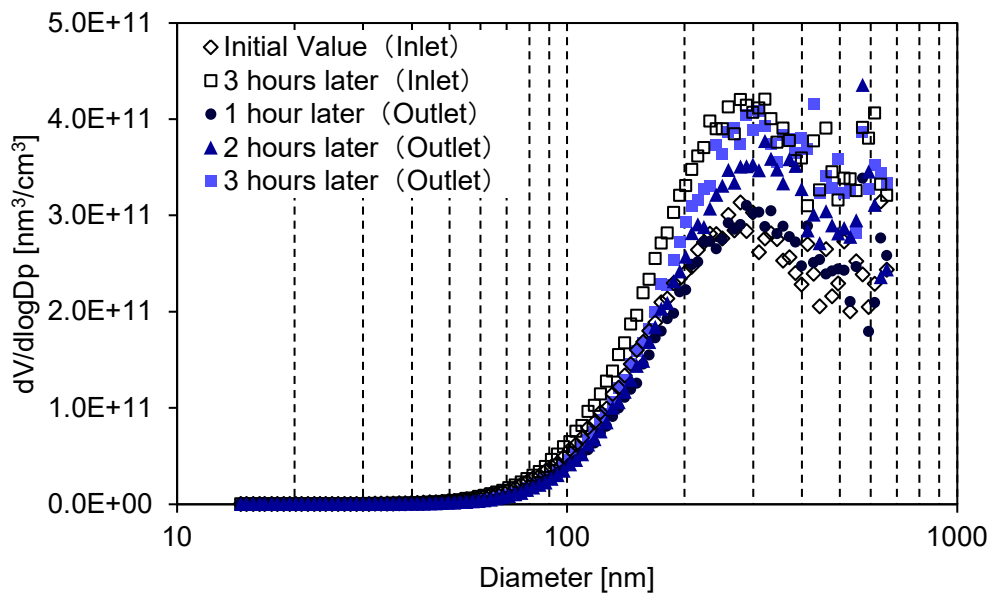


図 2-64 チャンバー前後の浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 ($n_v=2.0h^{-1}$)

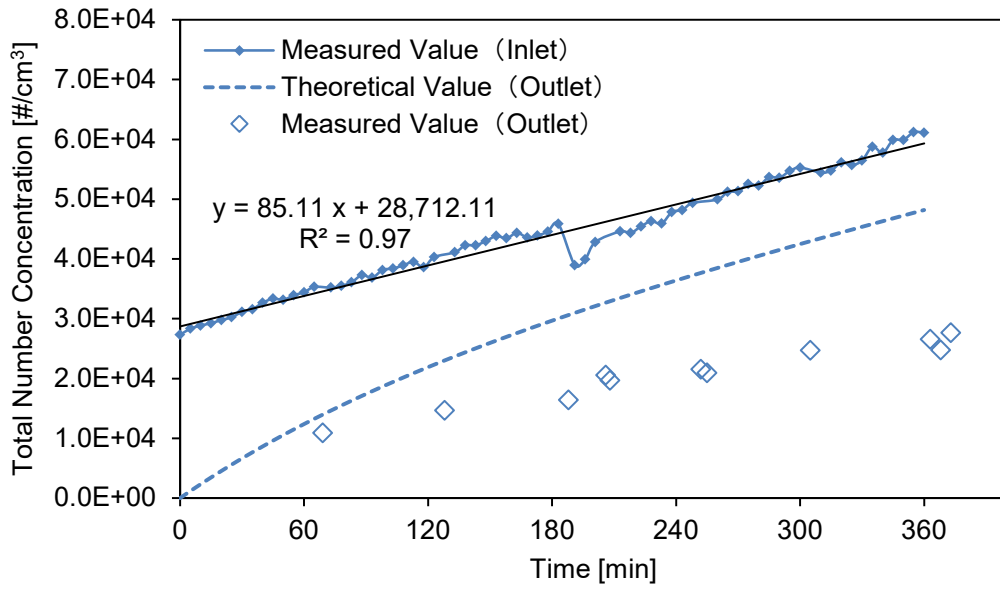


図 2-65 チャンバー前後の浮遊粒子総個数濃度とその経時変化 ($n_v=0.5h^{-1}$)

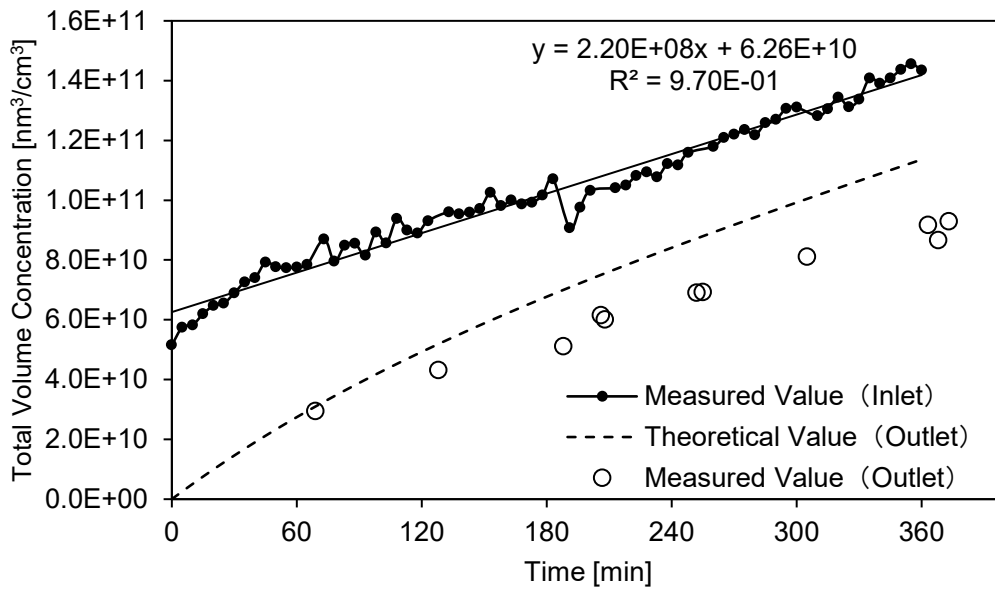


図 2-66 チャンバー前後の浮遊粒子総体積濃度とその経時変化 ($n_v=0.5h^{-1}$)

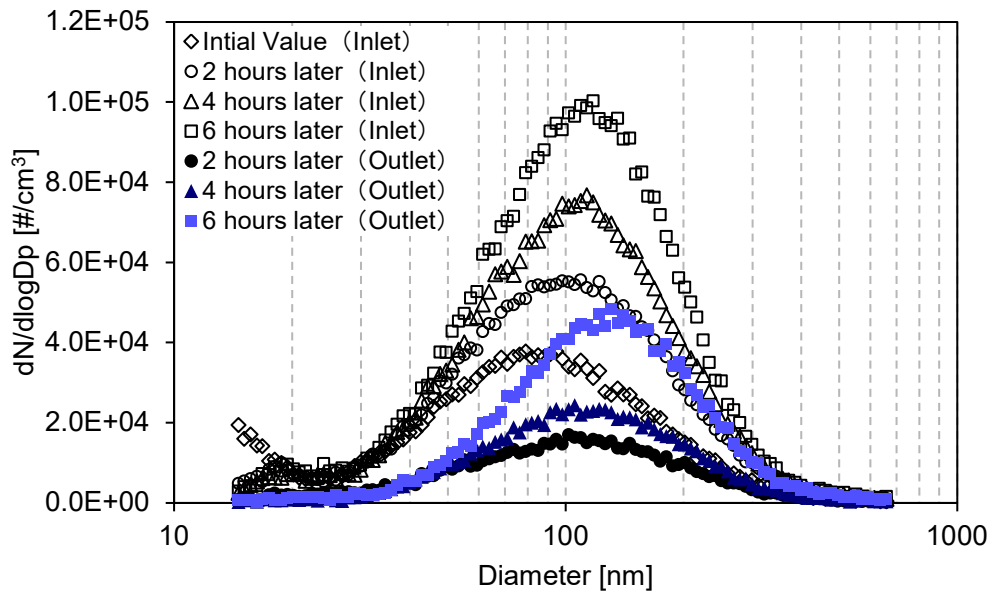


図 2-67 チャンバー前後の浮遊粒子個数濃度分布とその継時変化 ($n_v=0.5h^{-1}$)

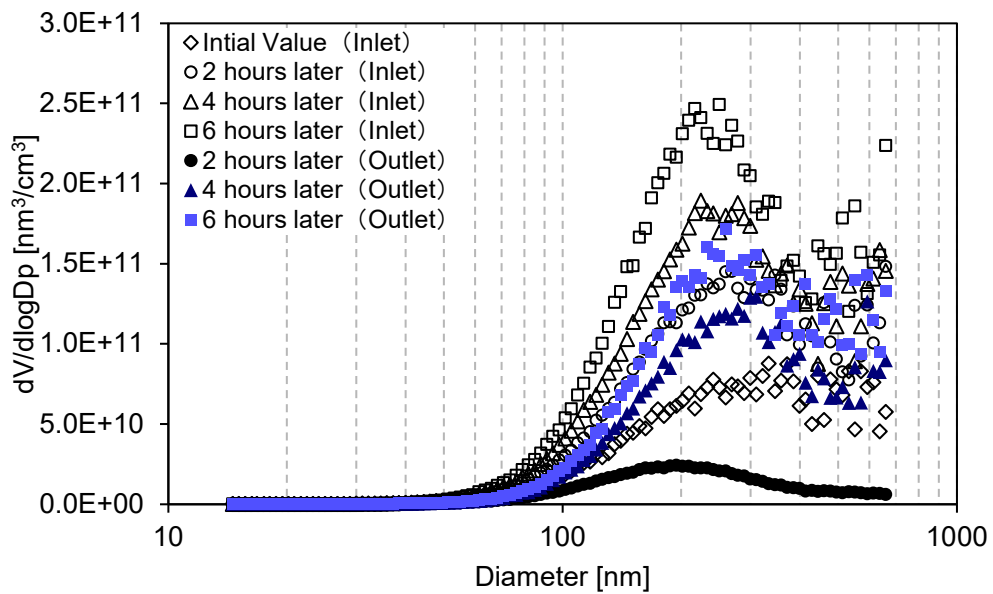


図 2-68 チャンバー前後の浮遊粒子体積濃度分布とその継時変化 ($n_v=0.5h^{-1}$)

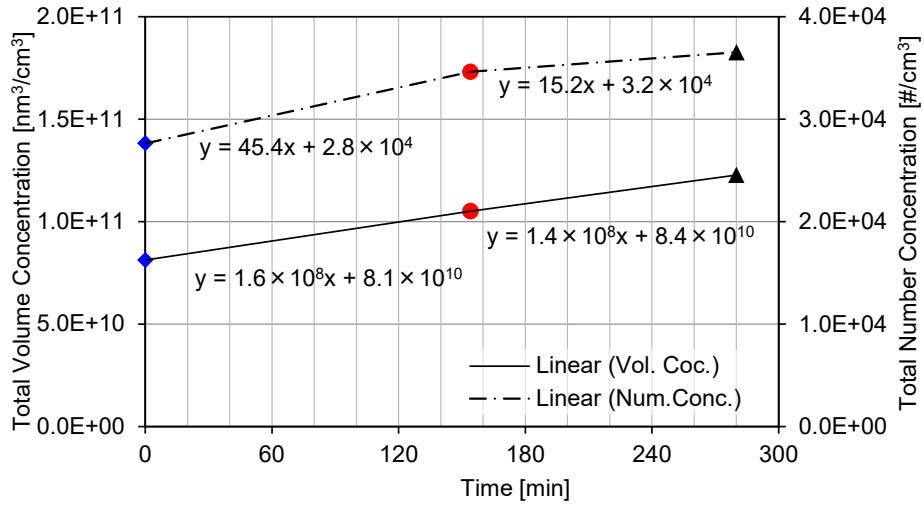


図 2-69 チャンバー通過後における浮遊粒子総個数・体積濃度の継時変化の一例

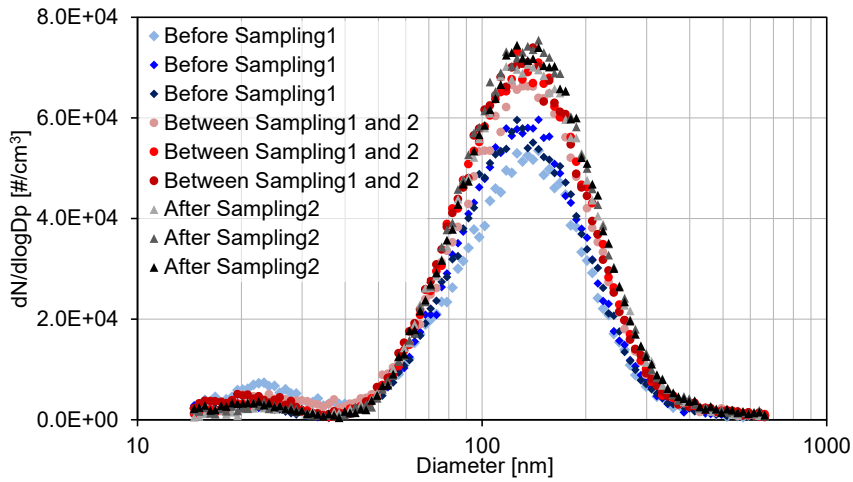


図 2-70 サンプル捕集前後の浮遊粒子個数濃度分布の一例

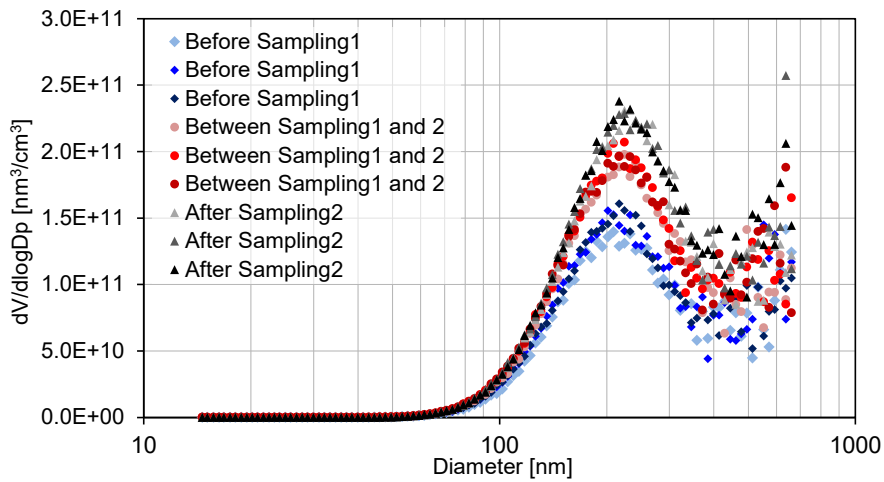


図 2-71 サンプル捕集前後の浮遊粒子体積濃度分布の一例

2.2.4.3. エイジングチャンバー内の温湿度および DEHP ガス濃度の測定

(1) チャンバー内の温湿度の測定

4 章での実験を進めるにあたり、DEHP が放散し模擬浮遊粒子に吸着する空間となるエイジングチャンバー内の環境を知ることは重要である。コリソニアトマイザーでは先に述べたとおり、模擬浮遊粒子発生時に不要なミストが同時発生する。ミストの除去性能は 2.2.4.1-(1)にすでに述べたが、リボンヒーターで水蒸気となったミストが、流量の増加によってディフュージョンドライヤー内で適切に除去されていない可能性が考えられる。また、図 2-13 の実験装置において、恒温槽内に設置されているチャンバー以外は全て温度が一定に保たれていない。したがって、時期によってエアコンプレッサーによって導入される空気の温度が異なり、それに伴ってチャンバー内の空気の温度も 25℃に保たれていない可能性が懸念される。またその場合ではチャンバー内温度は導入流量に大きな影響を受ける。そこで、図 2-14 の詳細図に示すようにチャンバーの蓋面に空いた直径 14mm のもう一つの排気口から温湿度測定器のセンサーを入れてアルミテープで密封して温湿度を常時計測できるようにした。センサーの位置はチャンバー内壁から 50mm であり、高さは蓋面から 200mm とした。

実験中の恒温槽外の空気温度は 8~20℃程度であったが、チャンバー内の温度は導入流量によらずほぼ一定の 25℃に保たれていた。これは流量が小さい場合には、リボンヒーターの通過時間が長いためにヒーターで高温となる一方で、その後恒温槽導入前に外気によって冷やされる時間も長く、また流量が大きい場合にはその逆となることによると考えられた。実際に外気温 13℃の条件でミスト除去部通過直後の空気の温度をセンサーを近づけて測定したところ 32℃程度であった。また恒温槽直前の空気の温度は恒温槽流量に大きな影響を受けず 22~24℃程度であり、その後チャンバー内に攪拌されることで 25℃を保てると考えられる。実験中は外気温度が大きく変化したがる、チャンバー内の空気温度は 25℃でよく保たれていた。

次にチャンバー内の湿度であるが、こちらはミスト除去部の通過流量が変わることで変化がみられた。具体的には、通過流量 0.5, 1L/min でチャンバーに導入した際にはチャンバー内は RH5%程度、2L/min では 7~10%、4L/min では RH10~20%程度、8L/min では 20~30%程度であった。コリソニアトマイザー導入前に空気は乾燥されているはずであるが、模擬浮遊粒子の発生に使用した外気の湿度が影響した可能性も考えられる。4 章での実験中も常時湿度の測定を行っていたが、その値には測定回によって上記の幅で若干の違いがみられた。ただし、一回のサンプル捕集中は一定であった。

(2) チャンバー内の DEHP 濃度の測定

先にも述べたとおり，チャンバー内の DEHP ガス濃度は浮遊粒子の有無によらない，との仮定の下で，チャンバーに乾燥清浄空気を一定流量で導入し，排気後の空気を Tenax TA にて 10 L (0.5 L/min×20 min) 捕集した。捕集の際の吸引には，ミニポンプ (GASTEC ; GSP-400FT) を使用した。測定時の様子を写真 2-6 に示す。チャンバーの換気回数は，4 章に述べる滞留時間変化実験と同様の $n_v = 0.5, 1, 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ とした。測定結果を図 2-72 に示す。換気回数によらず，DEHP 濃度がほぼ一定であることが確認でき，換気量に対し，シャーレからの揮発が十分であることがわかる。またこのことから，換気量の増加は DEHP の放散速度の上昇につながることもみて取れ，これは田辺らの既往研究においても報告されている挙動である²⁻⁷⁰⁾。また先の検討から換気量の変化はチャンバー内の湿度を変化させること，またその湿度は実験ごとに値が異なることを確認した。これについて，Clausen らによって空間の湿度は DEHP の放散速度に影響を及ぼさないことが報告されている²⁻⁷¹⁾。したがって，すべての実験条件でチャンバー内の DEHP 濃度は同じであると考えられる。

濃度の絶対量としては，Wang らが一般住宅にて実測したガス態 DEHP 濃度が $0.05 \sim 1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平均 $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対して，本実験では $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったことより，一般環境の平均値に比べて約 5 倍近い DEHP ガス濃度であることがわかる。しかしながら GC/MS での正確な定量のため，高濃度の方が本実験に適していることから，チャンバー内の DEHP ガス濃度は，測定された値の平均濃度 $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とし，後述の粒子態割合 ϕ の計算に使用した。ただし，DEHP は飽和濃度が小さい物質で，文献値の飽和濃度と比較すれば，チャンバー内 DEHP ガスの相対圧は 0.2~0.3 程度であり，次章以降の検討ではこれに注意する必要がある。

なお，小型チャンバー内における化学物質濃度などの不均一性は以前より議論されており，例えば Lim らは，酸化チタンを担持させた建材によるトルエンの濃度低減性能に関して小型チャンバー試験と CFD 解析からモデルパラメータを算出した結果，チャンバー内に速度場・濃度場の不均一が生じている可能性を示している²⁻⁷²⁾。しかしながら，本研究のチャンバー内には建材のような大きい物体が入れられていないこと，チャンバーへの空気の導入はチャンバー側面下部の 4 か所の給気口から均一に導入していること，さらに，DEHP 原液を入れたシャーレの設置と気流の整流を兼ねてパンチングメタル板を敷設していること，などの理由から混合は阻害されていないと考えられた。

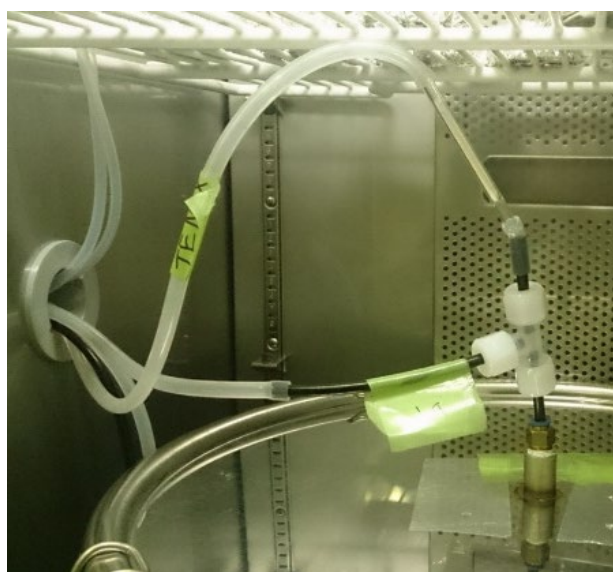


写真 2-6 DEHP ガス捕集時の様子

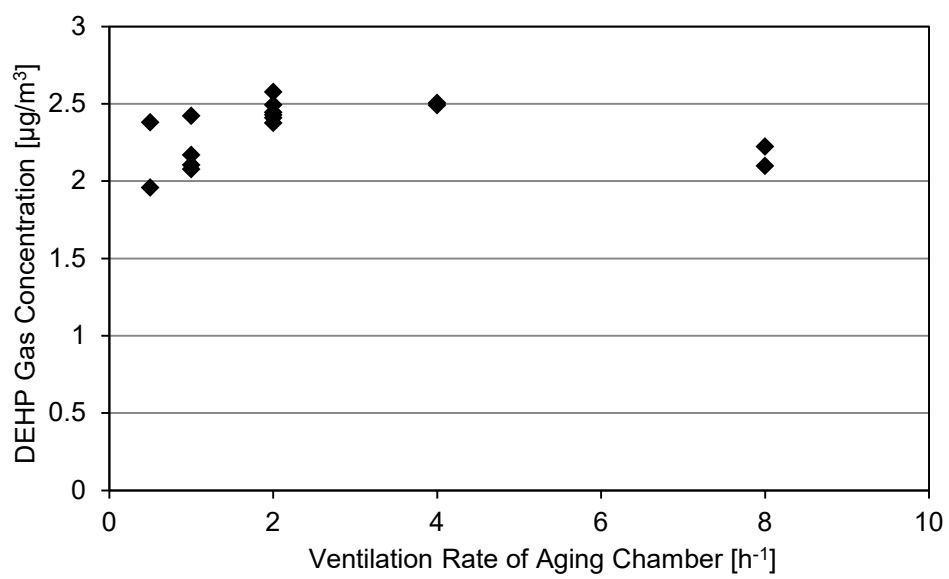


図 2-72 チャンバー内の DEHP ガス濃度と換気回数との関係

2.2.4.4. ディフュージョンチューブの性能評価

浮遊粒子への DEHP 吸着挙動を把握するためには、DEHP ガス、粒子態双方の正確な測定が必要となる。本研究では先に述べた粒子態捕集時のポジティブアーティファクトを解消するため、活性炭ペレットを吸着剤としたディフュージョンチューブ (Diffusion tube ; DT) を使用した。後述するように、DT は 1 気筒のもの と 4 気筒のものを使用している。外観を写真 2-7 に、模式図を図 2-73、図 2-74 にそれぞれ示す。

本研究で用いる DT は、吸着剤の活性炭ペレットを二重円筒の外筒部に充填しており、その吸着剤により拡散係数の大きいガス態の DEHP のみが捕集される²⁻⁴³⁾。DEHP 粒子態は拡散係数が小さいため、ペレットに吸着されずに DT を通過し、後の石英フィルターに捕集される。以上が、DEHP ガスの選択的除去の原理である。

円管内を層流で輸送される粒子やガスが円管の壁面で濃度が 0 となる (壁面へ到達した物質は壁面で瞬時に全て捕集される) という仮定のもとでは、円管通過時の有効長さを L_{DT} 、流量を Q 、対象物質の拡散係数を D とすると、以下の Gormley and Kennedy の式に従う²⁻⁷³⁾。図 2-75 に DT の原理図を示す。

$$Pe = \frac{\bar{C}(L_{DT})}{C_{in}} = 0.8191 \exp(-3.657\mu) + 0.0975 \exp(-22.3\mu) + 0.0325 \exp(-57\mu) + \dots [\mu \geq 0.0312] \quad (2.136)$$

$$Pe = \frac{\bar{C}(L_{DT})}{C_{in}} = 1 - 2.56\mu^{\frac{2}{3}} + 1.2\mu + 0.177\mu^{\frac{4}{3}} + \dots [\mu < 0.0312] \quad (2.137)$$

ただし、 $\mu = \pi D L_{DT}/Q$ である。

DT の外筒には外径 80 mm、全長 416 mm の円筒型アクリル樹脂製容器を使用した。さらに、その中に空気の流路として外径 14 mm のワイヤーメッシュの内筒を通し、外筒との間に吸着剤として活性炭ペレット (和光純薬工業株式会社製、034-02125) を充填した。充填層の有効長さ L は 374 mm である。この DT に対して、先ほどの Gormley and Kennedy の式を適用した結果を図 2-76 に示す。図では、各粒径 ($d_p = 1, 10, 100$ nm) における粒子と円管の透過率の流量依存性を示している。流量の増加に伴い透過率は上昇し、粒径が大きい (拡散係数が小さい) ほど低流量での透過率が高い傾向にある。今回検討の対象とする模擬浮遊粒子は粒径 14 nm 以上であり、図から粒径 10nm 以上の粒子は 0.5 L/min の流量において 9 割以上の透過が期待できる。さらに、気体分子の DEHP は $d_p = 1$ nm 程度の拡散係数を持つが、図から DT の流量が 0.5 L/min の際、9 割以上の DEHP ガスは除去されると考えられる。これより、チャンバー通過後の空気を 0.5 L/min で DT に通過させることで、DEHP ガスのみの選択的な除去が可能となることが期待される。4 気筒 DT にはワイヤーメッシュ管が 4 本通っており、これに 2 L/min で空気を導入することで 1 本あたりのメッシュ管を 0.5 L/min で空気が通過する計算となる。

(1) DEHP ガスの除去性能

製作した 1 気筒 DT, 4 気筒 DT に DEHP ガスを含む空気を, ワイヤメッシュ管 1 本あたり 0.5, 1, 2 L/min (4 気筒の場合, それぞれ合計 2, 4, 8 L/min) の流量で導入し, DT 通過前後の空気を Tenax-TA で捕集して DEHP ガス除去性能を評価した。

結果を図 2-76 に示す。DT への導入流量がワイヤメッシュ管 1 本あたり 1, 2 L/min の場合には, 3 割近くのガスが透過する結果となった。一方, 1 本あたり 0.5 L/min の流量では透過率は 7.4 %程度 (DEHP ガス除去効率 93 %) であり, 既往研究²⁻⁷⁴⁾で示されている同様の分離技術の除去効率が 90 数 %であることから, それらと比較して本 DT が十分な除去性能を有していることを確認した。

(2) 模擬浮遊粒子の透過性能

続いて, 1 気筒 DT および改良後 4 気筒 DT に模擬浮遊粒子を含む空気を通過させた際の粒子透過率を検討した。模擬浮遊粒子を発生させる試験粒子には, 4 気筒 DT 試験では AS300, 1 気筒 DT 試験では AS200 を使用した。結果を図 2-77, 図 2-78 に示す。どちらの DT も, 粒径 30nm 以下の粒子は若干透過率が落ちるが, それよりも大きな粒子については概ねの透過を確認し, 理論値と比較しても十分と考えられる。以上の検討をもって, 本研究では先の 2 種類の DT を用いて, 通過総流量 0.5 および 2 L/min にて DEHP ガスの選択的な除去が可能であると判断した。

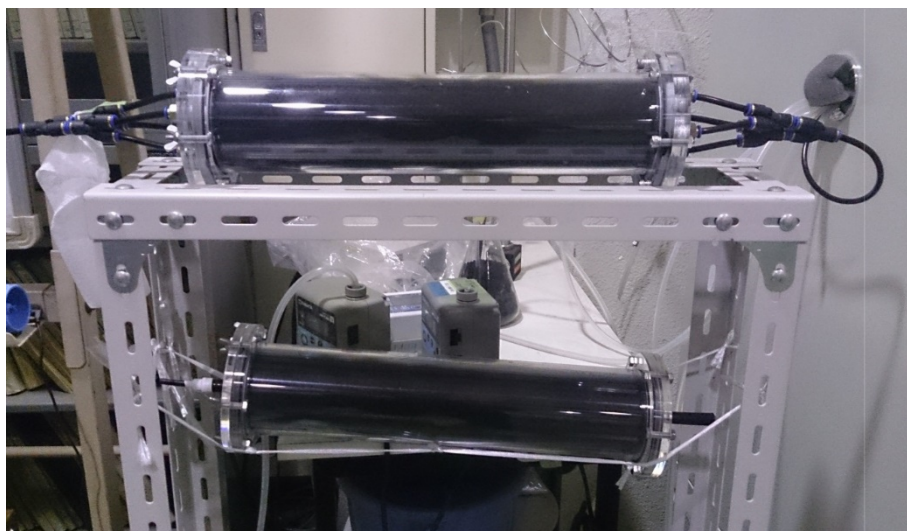


写真 2-7 ディフュージョンチューブ外観
 (上) 改良後4気筒DT, (下) 1気筒DT

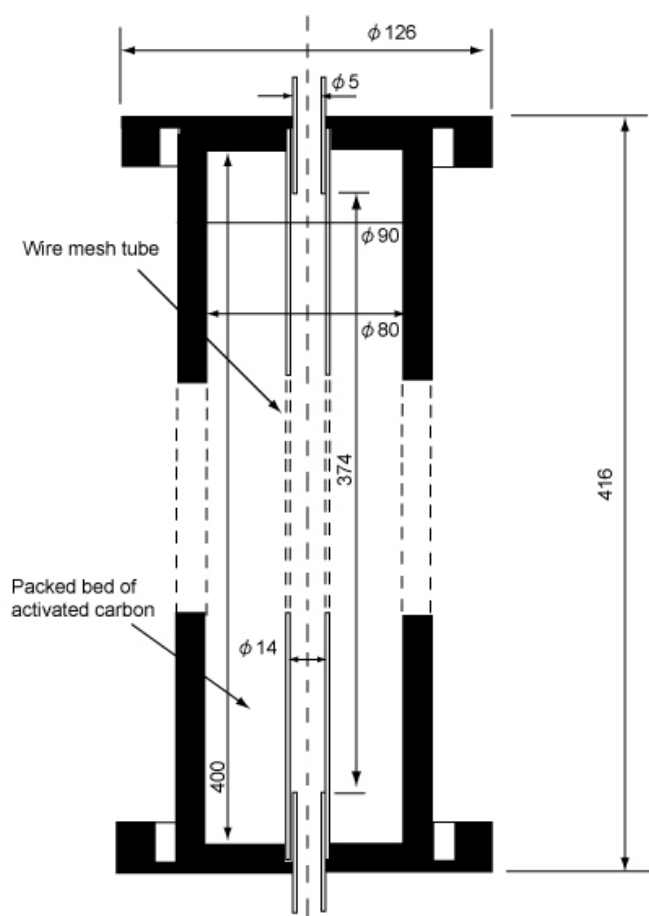


図 2-73 1気筒DT概要図

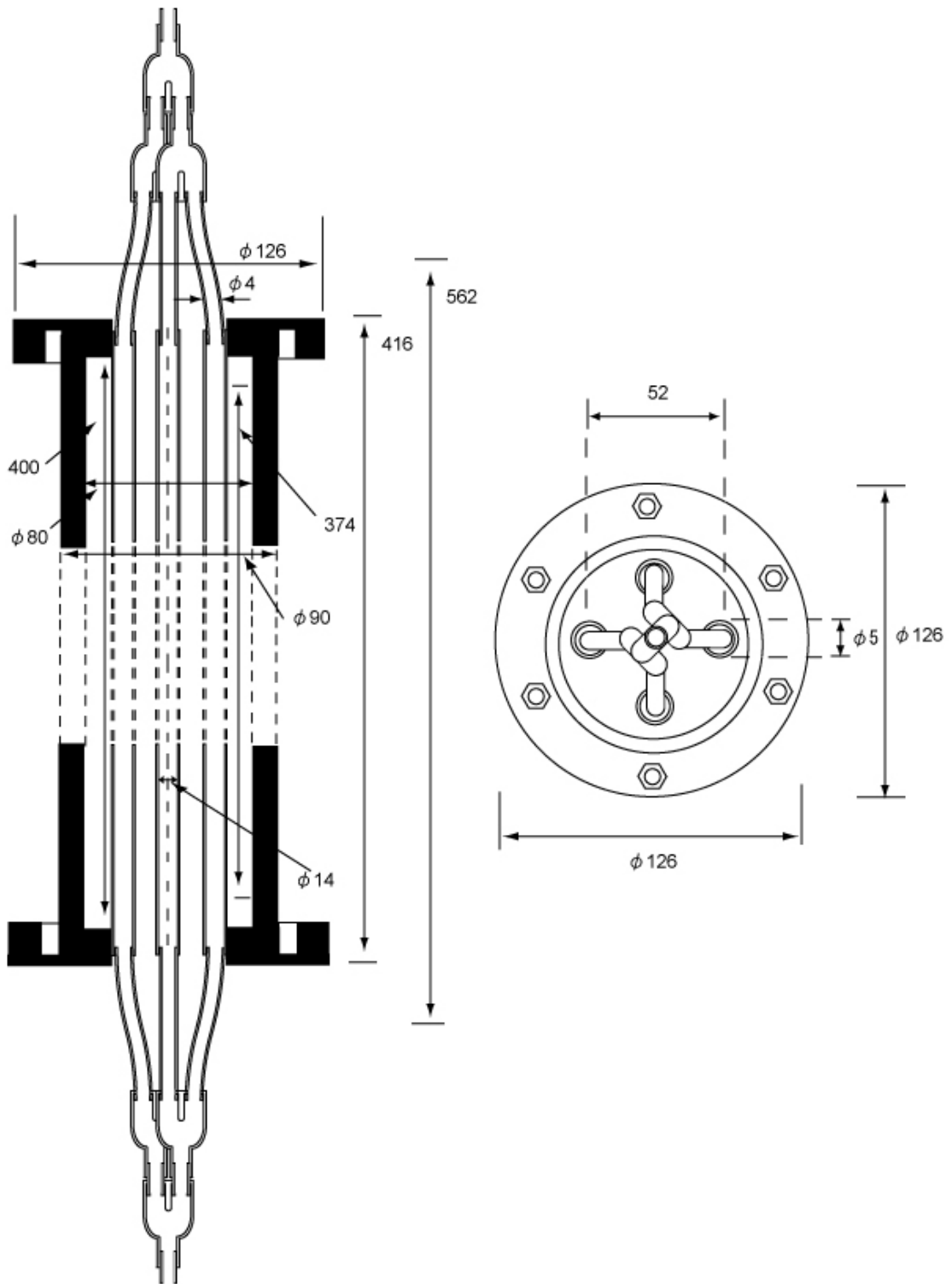


图 2-74 4 气筒 DT 概要图

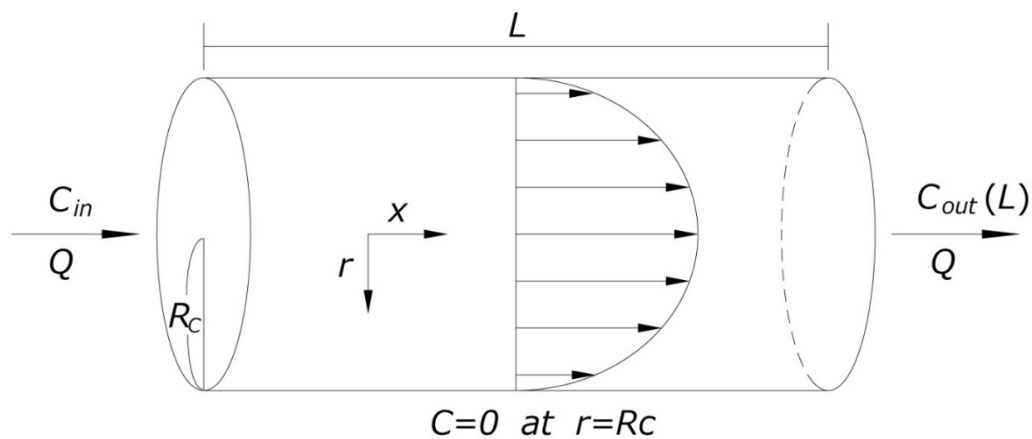


図 2-75 DT 原理図²⁻⁴³⁾

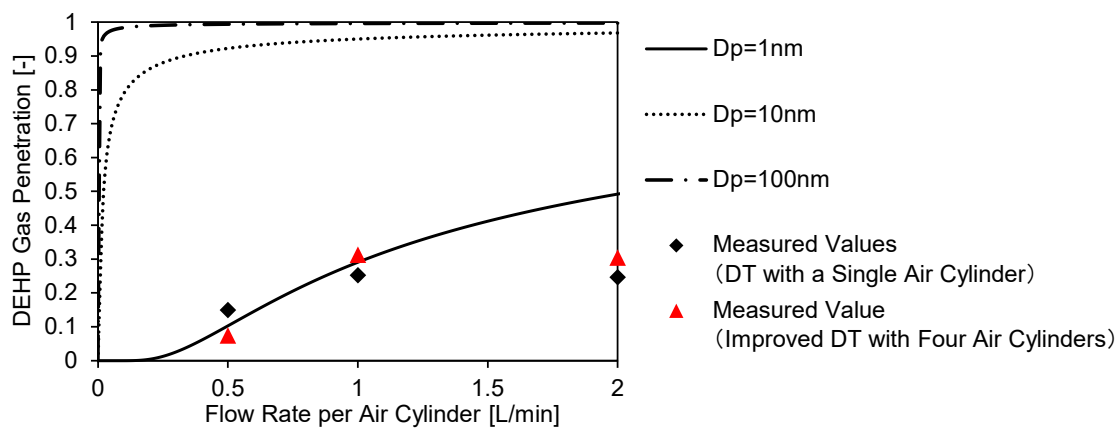


図 2-76 1 気筒および 4 気筒 DT による透過率の実測値と Gormley and Kennedy 式による理論値

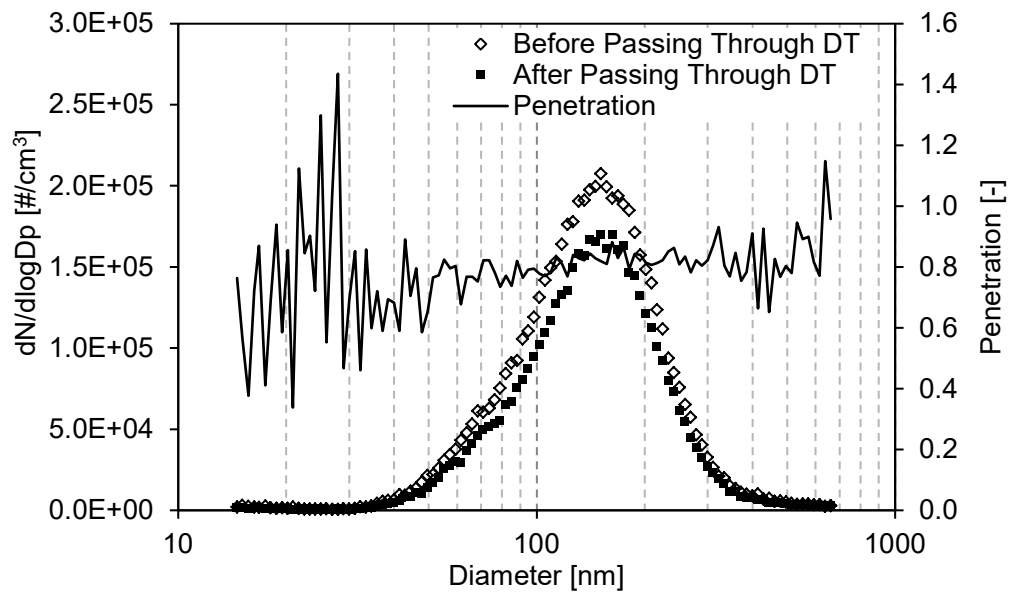


図 2-77 1 気筒 DT の粒径別浮遊粒子透過率

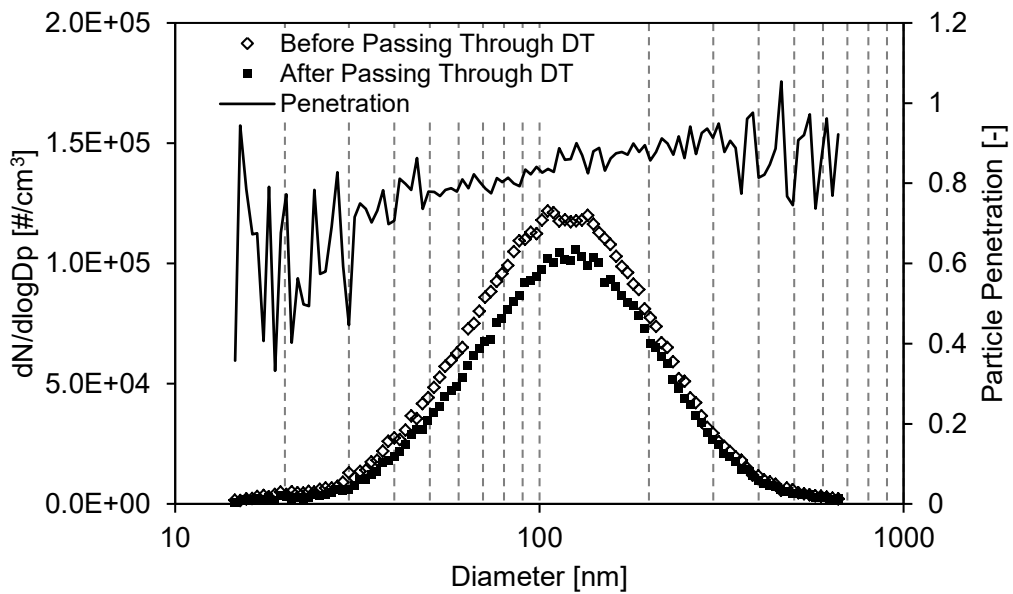


図 2-78 4 気筒 DT の粒径別浮遊粒子透過率

2.2.4.5. 模擬浮遊粒子の球形粒子密度の定義と測定

(1) 球形粒子密度の定義

SVOC の吸着現象にはその吸着媒の表面積が重要であり、浮遊粒子の場合は表面積濃度の正確な評価が必要となる²⁻⁷⁵⁾。本研究では表面積濃度をより詳細に評価するため、その算出にあたって試験粒子の比表面積を使用する。比表面積は先に述べた Autosorb にて正確な測定が可能であるが、同時に必要となる浮遊粒子の質量濃度についても正確な評価が求められる。

本研究では浮遊粒子の濃度測定に先述の SMPS を使用するが、SMPS では粒径と個数の情報しかわからないため、粒子を球形に近似して表面積や体積濃度を計算するのが一般的である。中川らの既往研究²⁻⁴⁷⁾では、この球形近似をした体積に試験粒子の真密度をかけることで浮遊粒子の質量を計算していた。しかし、粒子は実際には真球ではなく、また本研究で用いる粒子は粒径の小さい一次粒子が凝集して二次粒子を構成していると考えられるため、球形近似で求めた体積と真密度の積では質量の過大評価が懸念される。

そこで、本研究では図 2-79 にその定義の模式図を示す“球形粒子密度 (Spherical density)” ρ_{sd} を試験粒子の銘柄ごとに計測した。2.1.1.4 にも述べたとおり、粒子状物質の密度の定義は様々である。本研究では、以下に示す手順で実際に捕集した浮遊粒子の総質量を、捕集時に SMPS にて同時測定して球形近似で計算された浮遊粒子の総体積で除すことで得られる密度を球形粒子密度 ρ_{sd} と定義し、その測定を各種各銘柄の試験粒子からなる模擬浮遊粒子ごとに行った。これは図 2-3-5 に示した見かけ粒子密度の定義に近い。しかし、見かけ粒子密度算出の際の体積が体積を計るための水銀を圧入したときに水銀が侵入できない部分として定義されるのに対し、球形粒子密度算出の際の体積は SMPS で計測された粒径と同じ粒径を持つ完全な真球のものを指す。この密度により、第 4 章の浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験では SMPS にて球形近似で求まる浮遊粒子の体積濃度に球形粒子密度を乗ずることで正確な質量濃度が、さらに比表面積を乗ずることでより正確な浮遊粒子表面積濃度が評価できる。

(2) 球形粒子密度および測定と算出

模擬浮遊粒子を、先述のコリソニアトマイザーで発生させ、後段に 8 L/min 程度で送られる空気を除電・乾燥させ、うち 6 L/min を石英フィルターで 4~6 時間程度 (6.0L/min × 240~360 min = 1440~2160 L) 捕集した。捕集中は残りの約 2 L/min の空気を SMPS にて測定し、時々刻々と変わる捕集空気中の浮遊粒子体積濃度を測定した。また、捕集前後の石英フィルターの重量を 1 μg 単位まで測定可能な電子天秤で秤量し、その差をフィルターに捕集された浮遊粒子の質量とした。

フィルターの重量はフィルターに吸着している水分量に大きく依存する。本研究では、 ρ_{sd} の算出においても、石英フィルターに吸着している有機物質等の不純物を除くため、電気炉を用いて 500 °C で 2 h 以上の加熱処理を施すが、その際にはフィルター上に吸着した

水分も除かれる。また、 ρ_{sd} 測定のための模擬浮遊粒子捕集時には、リボンヒーターおよびディフュージョンドライヤー通過時の流量が 8 L/min であるため、2.2.4.3-(2)の測定から捕集空気は 30 %RH 程度であると考えられる。このように、フィルターの含水量は実験の過程の中で大きく変化することとなるが、正確な捕集前後のフィルター重量の測定には、フィルターの含水条件を捕集前後で同程度にする必要がある。そこでまず、密度算出の前に石英フィルターの重量変化について、簡易的な検討を行った。

まず、加熱処理後のフィルターの重量変化について検討した。本研究におけるフィルターの保管は、加熱処理したものを内径 60mm のステンレスシャーレに 1~3 枚ずつ入れ、一般的な居室空間（温度 15~23°C、相対湿度 10~40%）にて行った。保管中は 1 日ごとに室の相対湿度の測定とフィルターの計量をした。加熱処理後のフィルター重量の継時変化を図 2-80 に示す。フィルターははじめ、加熱処理によって水分が抜けているが、室に置かれてから 3 日目までは空気中の水分を吸い、重量が上昇する様子が確認され、またそれ以降は比較的安定していた。この結果をもとに、本研究では加熱処理後に保管室でフィルターを数日間計量し、安定を確認したのち数日間の平均重量をそのフィルターの捕集前重量とした。また、捕集後のフィルターの重量変化についても検討を行った。カーボンブラック MA100 の模擬浮遊粒子捕集後のフィルターの重量変化の様子を図 2-81 に示す。このフィルター保管時には保管室の湿度が 10~20%と低かったため、重量の低下がみられた。捕集後のフィルターも、保管室の湿度が安定していれば、捕集前と同様に 3 日程度で安定することが確認できた。以上の検討をもとに、捕集後のフィルターの重量は加熱処理、模擬浮遊粒子捕集後から 3 日以降で、保管室の相対湿度 30%以下の条件で計量されたものの平均値とした。これによって求めた捕集前後のフィルター重量の差から、より正確な浮遊粒子質量を求めることができる。

また、フィルターの捕集前後の重量から捕集した模擬浮遊粒子の質量を量るに当たり、その質量変化が電子天秤での測定限界値に対して十分でなくてはならない。先述の通り、フィルター重量の計量で用いた電子天秤は 1 μg までの秤量が可能であるが、正確な秤量のためには 100 μg 単位の重量変化が望ましい。そこで、懸濁液中の試験粒子濃度をカーボンブラックは全て 0.02 wt%，シリカは全て 0.01 wt%とし、より模擬浮遊粒子濃度の高い空気を捕集することで、捕集量を増加させた。

算出された模擬浮遊粒子の ρ_{sd} を銘柄ごとにそのほかの物性データとともに表 2-8 に示す。カーボンブラックは MA100 が 0.79 g/cm³、MA8、#2600 の 2 銘柄が約 1.1g/cm³ 程度となった一方、MA220 は 1.6 程度と、大きな値が算出された。またシリカについても、AEROSIL200、300、380 が同程度で約 0.6 となり、AEROSIL50 のみ約 1.2 と倍近い値となった。MA220 と AEROSIL50 の ρ_{sd} が同種の他の銘柄よりも大きくなった原因として、SMPS の測定上限値である粒径 661.2 nm を超える粗大粒子の寄与が考えられる。また、カーボンブラックに比べシリカの ρ_{sd} が小さい値を示したことから、シリカの方がよりゆるく凝集して模擬浮遊粒子を形成していると考えられる。

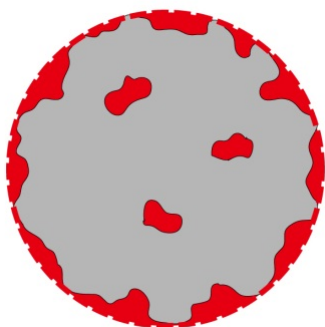


図 2-79 球形粒子密度の定義模式図

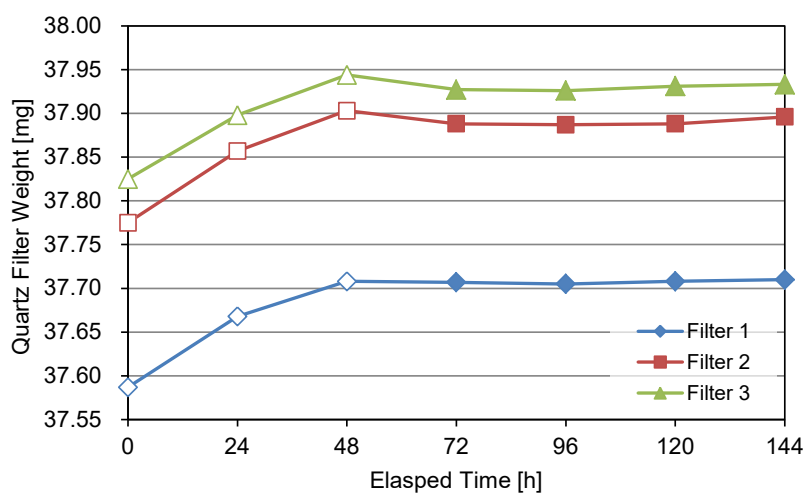


図 2-80 加熱処理後の石英フィルター重量の経時変化



写真 2-8 球形粒子密度算出のための模擬浮遊粒子捕集済み石英フィルター

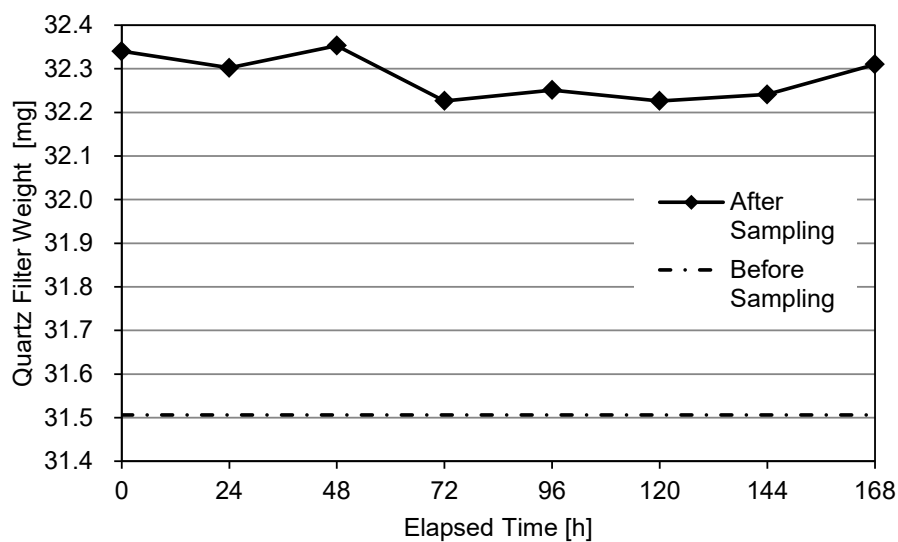


図 2-81 球形粒子密度算出のための捕集後石英フィルター重量継時変化の一例

表 2-8 各模擬浮遊粒子の球形粒子密度実測値

Particle Composition	Name	Primary Particle Diameter	True Density	Spherical Density	
		nm	g/cm ³	g/cm ³	n
Carbon Black	MA220	55	2.0	1.58	3
	MA100	24		0.79	1
	MA8	24		1.06	3
	#2600	13		1.05	2
Silica	AEROSIL50	30	2.2	1.18	2
	AEROSIL200	12		0.63	3
	AEROSIL300	7		0.63	3
	AEROSIL380	7		0.62	2

2.2.5. 試験粒子の比表面積および細孔の解析

2.2.5.1. Autosorb の特徴と解析理論

室内環境の浮遊粒子の表面積濃度を考える場合、粒子を球形に近似してその粒径から表面積を求めることが一般的である。一方、実際の室内浮遊粒子は球形状でない。

中国の大気中の PM_{2.5} に関して、粒子の細孔が占める体積の割合を示す“多孔度”が平均で 0.4 程度であることが報告されている²³⁾。大気中浮遊粒子については球形近似により比表面積が 1/6～1/3 ほど過小評価される可能性も示されている²⁴⁾。

また、Mu ら²⁻⁷⁶⁾は多孔性の PM_{2.5} に対する DEHP の拡散と吸脱着をシミュレーションし、細孔内への DEHP 分子の拡散を確認している。吸着現象は対象物質の表面において起こる現象であるため、吸着媒の表面積が重要な要因となる²⁻⁷⁵⁾。そこで、本研究ではガス吸着量測定装置 Autosorb を用いて、各試験粒子の吸脱着等温線の測定を行い、そのデータから試験粒子の比表面積と細孔分布を算出した。

(1) Autosorb の特徴

細孔径の測定方法には、電子顕微鏡や光学顕微鏡を用いて直接その細孔を観察し測定する直接法のほか、圧力を変化させながらガスや水銀を細孔内に充填させて、その挙動から評価を行う間接法が存在する（図 2-82）。比表面積や細孔分布の算出に用いる吸脱着等温線の測定には、ガス吸着法が広く用いられている。本研究では微細孔の解析も可能であるガス吸着法を用いた写真 2-9 に示す Autosorb-1（Quantachrome Instruments 製；以下、Autosorb）を使用して吸脱着等温線を測定した。ガス吸着法とは、測定対象（粉体や固体表面など）よりも十分小さく、かつ分子 1 つが占める面積（分子占有断面積）が既知のガス分子を対象の全表面に吸着させ、吸着したガス分子の量を測定することで得られる吸脱着等温線から比表面積や細孔の容積、分布などを求める手法である。

Autosorb では、測定対象試料にガスを吸脱着させ、前後のガス分子数の変化から吸着量を求める定量法を用いている。ガス吸着量の測定手法としては、一定容積内の圧力変化を検出する定容法を採用している。参考のため、表 2-9 にガス吸着量の測定手法による違いについて示す。また、本研究で用いる模擬粒子の測定については、図 2-83 に示す試料の比表面積と使用する吸着ガスの種類の関係より、十分に測定が行えると判断し、吸着ガスとして最も一般的な窒素ガスを使用した。

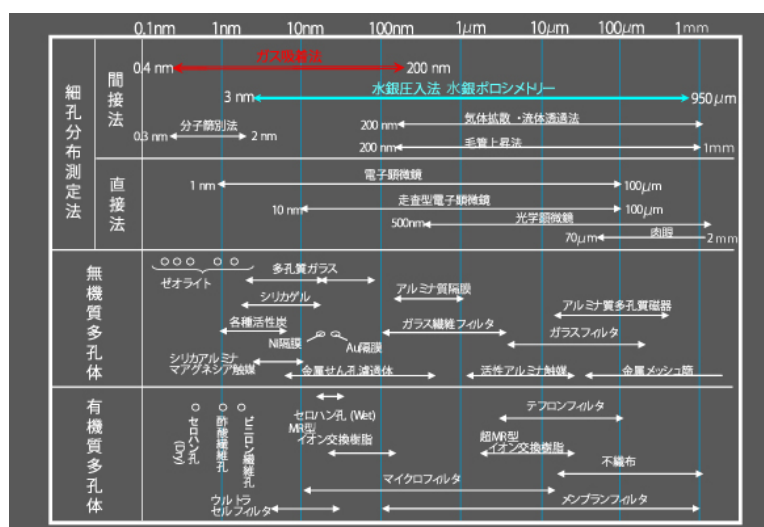


図 2-82 多孔質物質と細孔径および測定法 2-78)

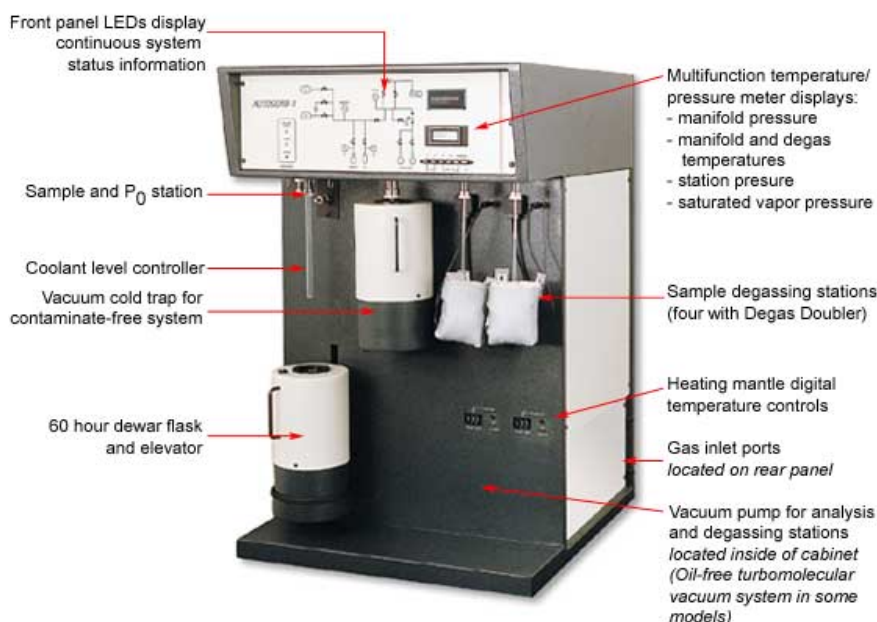


写真 2-9 Autosorb-1 本体と各部詳細

表 2-9 ガス吸着量測定手法の違い 2-79)

	容量法 (定容法、定圧法)	流動法	重量法
測定内容	圧力、温度、体積	ガスの濃度変化	試料重量変化
主な用途	吸脱着等温線 比表面積/細孔分布 各種応用測定	1点法比表面積、 短時間測定 パルス法、TPDなど	特殊な雰囲気下 特殊なガス・蒸気吸 着用、基礎研究向
試料セル	フラスコ型	U字型	不要、 雰囲気制御は必要
使用ガス	吸着ガス、 ヘリウム(体積測定)	吸着ガスとキャリア ガスの混合ガス	吸着ガス

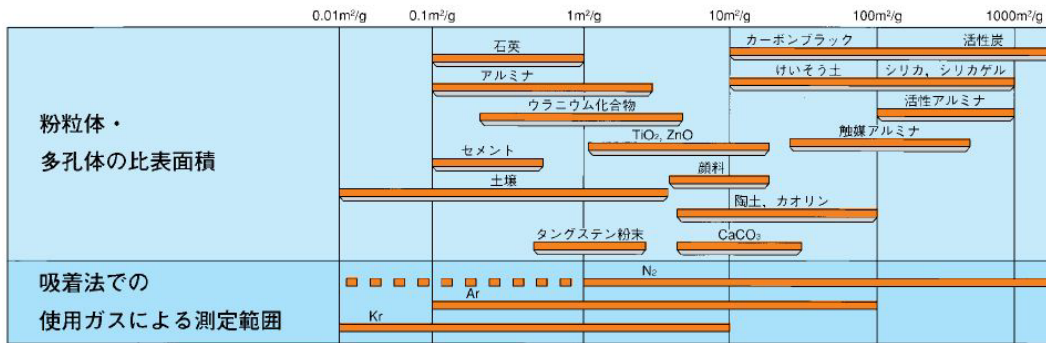


図 2-83 試料の比表面積と使用する吸着ガスの種類²⁻⁸⁰⁾

(2) 吸脱着等温線

一定温度で広い相対圧力 (P/P_0) の範囲で固体表面に吸着したガス量を測定すれば、吸着等温線が得られる。Autosorb では、既知量のガスを連続してサンプルセルに加えながら圧力を測定する操作を繰り返すことにより吸着等温線を測定する²⁻⁷⁷⁾。吸着の反対の過程を脱着（または脱離）といい、脱着過程の相対圧力に対するガス吸着量データを脱着等温線という。Autosorb では相対圧力 1 付近でサンプル表面に窒素ガスを吸着させた後、大気圧力より少し圧力の低いマニホールド内へガスを脱着させながら次の測定点を決めることで脱着側データを収集する。

測定対象がメソ孔を有する場合、吸着と脱着の過程が異なる場合がある。これをヒステリシス現象といい、後に詳しく述べる。

(3) 比表面積算出に用いられる BET 多点法

比表面積を算出するために本測定で用いた BET 多点法の理論について述べる²⁻³⁾。比表面積 A_s を持つ物体の表面に吸着質（ガス）を一層分だけ吸着させた時、次の式が成り立つ。

$$A_s = v_m N_A \sigma^0 / M \quad (2.138)$$

A_s : 比表面積 [m²/g]

v_m : 単分子層吸着量 [g/g]。単位質量固体の表面を吸着分子一層で完全に覆うのに必要な量

N_A : アボガドロ数

σ^0 : 分子占有断面積 [m²]

M : 吸着質の分子量

分子占有断面積 σ^0 は次のように表すことができる。なお、窒素分子の場合、77.4K において $\rho_{ad} = 0.808$, $\sigma^0 = 1.62 \times 10^{-19}$ である。

$$\sigma^0 = 1.091(M/dN_A)^{2/3} \times 10^{-18} \quad (2.139)$$

ρ_{ad} : 吸着質の吸着温度の液体状態での密度

また、ここでは固体表面への吸着現象において、2.1.1.2 (2)で述べた BET 吸着等温式が成り立つと仮定するので式(2.27)が成り立つ。 $S_0/S_T = v/v_m$ であることより、式(2.27)を変形すると以下の式が得られる。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m b_B} + \frac{b_B - 1}{v_m b_B} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.140)$$

P : 吸着質の蒸気圧

P_0 : 吸着質の飽和蒸気圧

v : 全吸着量

v_m : 単分子層吸着量

$P/v(P_0 - P)$ を相対圧 P/P_0 に対してプロットした時、直線となれば BET 式が成り立ち、以下の式より v_m , b_B が求まる。

$$\text{切片} : \frac{1}{v_m b_B} \quad \text{傾き} : \frac{b_B - 1}{v_m b_B}$$

なお、一般に BET 式が成り立つ範囲は、

$$0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35 \quad (\text{表面被覆率 } \theta = v/v_m \text{ は約 } 0.5 \sim 1.5)$$

であり、この範囲外では直線からずれる。 P/P_0 が 0.05 以下で BET 式が成り立たないのは、表面が物理的・化学的に不均一で、活性な吸着サイトが存在するためと考えられている。また、 P/P_0 が 0.35 以上では、吸着層数が無限であるという仮定が実際には成り立っていないことや、吸着質分子間の横の相互作用の無視などが原因であると考えられている。

以上より、求めた v_m を式(2.138)に代入することで比表面積が求まる。なお、Autosorb では、切片 0 の仮定の下で P/P_0 , v を 1 点測定して比表面積を求める BET 1 点法、3 点測定する BET 3 点法などのプログラムがあるが、本研究では細孔分布も測定するため、 $0.05 < P/P_0 < 0.35$ における測定点、12 点程度を用いて BET 多点法から比表面積を算出した。

(4) 細孔解析理論

細孔分布測定法

細孔径に対する細孔容積の分布を細孔容積という。ほとんどの多孔体はいろいろな大きさの細孔分布を持っており、それらの細孔分布を求めるには、主にガス吸着法、水銀ポロシメトリー、X 線・中性子線の回折と散乱法などがある。

Autosorb はガス吸着法による。ガス吸着法では先述の方法で得られた吸脱着等温線（脱着側の使用が望ましい）を用いて解析することで細孔分布を得る²⁻⁷⁷。本研究で細孔解析に最も一般的な BJH 法を使用した。ここではまず、解析理論の前提となる毛細管現象と Kelvin 式について述べたのち、BJH 法に加え同様に Kelvin 式を使用した解析手法である DH 法についてその解析に用いる理論の概要を述べる。

毛細管凝縮と Kelvin 式²⁻³⁾

Kelvin は、液体の示す飽和蒸気圧が表面張力により液体表面の曲率に依存すると考え、半径 β の液滴の示す飽和蒸気圧と液滴平面の示す飽和蒸気圧の間に以下の Kelvin 式を導いた。細孔（メソ孔・マクロ孔）では凹型のメニスカスが形成されるため、液体表面の曲率が小さいことで飽和蒸気圧が小さくなる。これにより Kelvin 式に従って、細孔内で平面よりも低い蒸気圧で凝縮が生じる（毛細管現象）。マイクロ孔では、細孔径が凝縮分子径に近いほど小さいため、壁や分子間で強い相互作用が働き、凝縮液体の構造・密度などが通常のバルク状態とは異なり、Kelvin 式は成り立たないとされ、一般には細孔直径 $2\text{nm} \leq$ で成立する。なお、Autosorb では吸着質ガスの圧力を変えて細孔の測定を行うが、ある相対圧 P/P_0 に対して飽和蒸気圧 P を示す曲率半径をもつ細孔についての解析を行うため、このそれぞれの飽和蒸気圧を Autosorb における理論および測定と同様の表記で以下のように表すこととする。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = 2V_m \gamma / RT\beta \quad (2.141)$$

P : 液体表面の曲率半径 ρ の液滴が示す飽和蒸気圧
 P_0 : 液体平面の示す飽和蒸気圧 V_m : 液体のモル体積
 γ : 液体の表面張力 β : 液体表面の曲率半径

ガス吸着法—BJH 法および DH 法—²⁻³⁾

メソ孔を持つ多孔体について、等温線の毛細管凝縮が起こっている部分から先述の Kelvin 式を使って細孔分布を計算することができる。一般には液体窒素温度(77.4K)での窒素吸着により細孔分布を求めることが多い。この場合、液体窒素が細孔表面を完全に濡らすとして、Kelvin 式の各パラメータに窒素の値を代入すると、次式が得られる。

$$r_k = 0.0414 / \log(P_0/P) \quad (2.142)$$

ここで、 r_k は相対圧 P/P_0 で凝縮が起こる細孔半径で、Kelvin 半径または臨界半径と呼ばれる。しかし、凝縮前には細孔表面にはすでに吸着層があるので、Kelvin 半径は実際の細孔半径より小さい。また、脱着（蒸発）は細孔壁に吸着層を残したまま起こるとされる。今、凝縮または蒸発が起こるときの吸着膜の厚さを λ [nm] とすると、実際の細孔半径 r_p は次式によって与えられる。

$$r_p = r_k + \lambda \quad (2.143)$$

λ は、吸着膜中の平均吸着総数 v/v_m と単分子層の厚さ λ_m の積で表される。

$$\lambda = (v/v_m) \lambda_m \quad (2.144)$$

窒素分子では、吸着膜中で六方最密充填していると仮定して求めた $\lambda_m = 0.354$ [nm] が用いられる。 v はある圧力 P における吸着量、 v_m は単分子層吸着量である。これは窒素分

子が表面に単分子層で広がっているとすると単純な仮定から求められる。

BJH 法, DH 法は細孔の長さに着目し, すべての細孔が両端の開いたシリンダー状細孔で, これらは互いに交差していないと仮定し, 窒素吸着の脱着過程から細孔分布が計算される。

脱着がある相対圧に対応したいくつかのステップで起こるとする。真の細孔半径 r_p は, Kelvin 式から求められる毛細管凝縮部分の半径 r_k に多分子層吸着部分の厚さ λ を足したものである。あるステップでの毛細管凝縮部分からの脱着量 ΔV_c とそれに相当する真の細孔容積 ΔV_p との関係は次のようになる。

$$\Delta V_p = \{r_p / (r_k + \Delta\lambda)\}^2 \Delta V_c \quad (2.145)$$

脱着等温線上のプロットから ΔV_p を累積すれば, 全細孔容積を知ることができる。また円筒形の近似より, ΔV_p や V_p と r_p から細孔表面積や細孔深さを容易に知ることができる。BJH 法と DH 法では ΔV_c の求め方が異なる。BJH 法がより実測データに依存するのに対し, DH 法ではより単純に, 累積計算の段階から細孔を円筒形近似することで ΔV_c を算出する。

BJH 法や DH 法で用いる吸着厚さ λ には複数の計算方法があり, Autosorb1 の解析ソフトでは数種から選択することができる。本研究では最も一般的な以下に示す de Boer の式²⁷⁾を選択した。

$$\lambda = \left\{ \frac{0.14}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right\}^{0.5} \quad (2.146)$$

ヒステリシス²⁻³⁾

多孔体において吸着等温線と脱着等温線の挙動が一致しない現象をヒステリシスといい, 脱着等温線の方が, 吸着等温線よりも上側にあり, 図 2-84 左のようになる。図中 b-d 区間でヒステリシスがみられ, この区間をヒステリシスループと呼ぶ。ヒステリシスもまた吸着質と吸着媒の細孔の程度によって図 2-84 右に示すように様々なタイプを示す。ヒステリシス-タイプ A は両端の開いたシリンダー状細孔, タイプ B はスリット形細孔と平行平板の隙間, タイプ C は両端の開いたくさび形細孔, タイプ D は MacBain が提案した bottle-neck 形細孔でそれぞれ認められる (図 2-85)。ヒステリシスの原因には様々な解釈がなされているが, Foster と Cohan による図 2-86 のような説明が一般的である。これは, 両端の開いた円筒型細孔モデルを使い, 吸着の時のメニスカスの形成と脱着の時のメニスカスの消滅とは異なった過程で起こるとするものである。図 2-86 に示すように, まず細孔壁面に薄い吸着質の膜ができ, それが図の (a) のようなシリンダーの内側の形をしたメニスカスになる。吸着量が増えるにしたがって, 図の (a) → (b) → (c) のように吸着膜は厚くなり, ある相対圧で突然 (d) のような分厚い凹レンズ状の液相ができる。脱着が始めると凹レンズ状の液相は徐々に薄くなり, (e) のように薄い液膜を挟む二つのメニスカスが

できる。このように、吸着と脱着ではメニスカスのでき方が異なり、吸着媒上の吸着質の量が同じ相対圧でも異なるため、ヒステリシスを生じる。このほかにも **Karmer** と **McBain** の考案した **bottle-neck** モデルなどもあり、特定のヒステリシスを説明するための理論がいくつかあるが、すべてのヒステリシス現象を説明できる理論はまだ報告されていない。

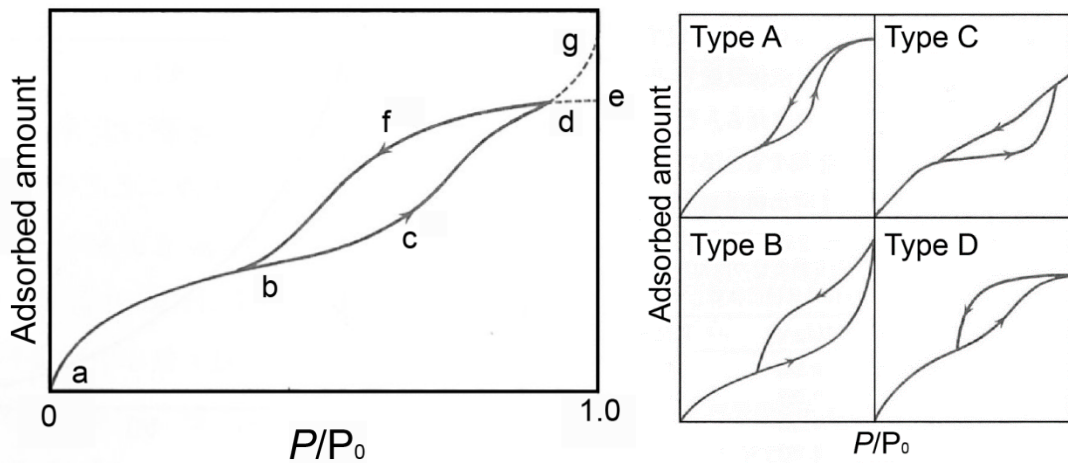


図 2-84 ヒステリシスを示すIV型の吸脱着等温線とヒステリシスのタイプ²⁻³⁾

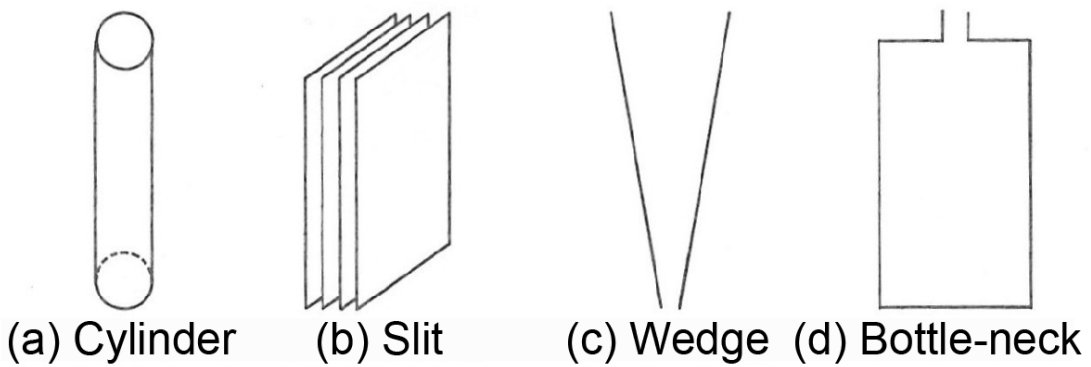


図 2-85 細孔の形状モデル²⁻³⁾

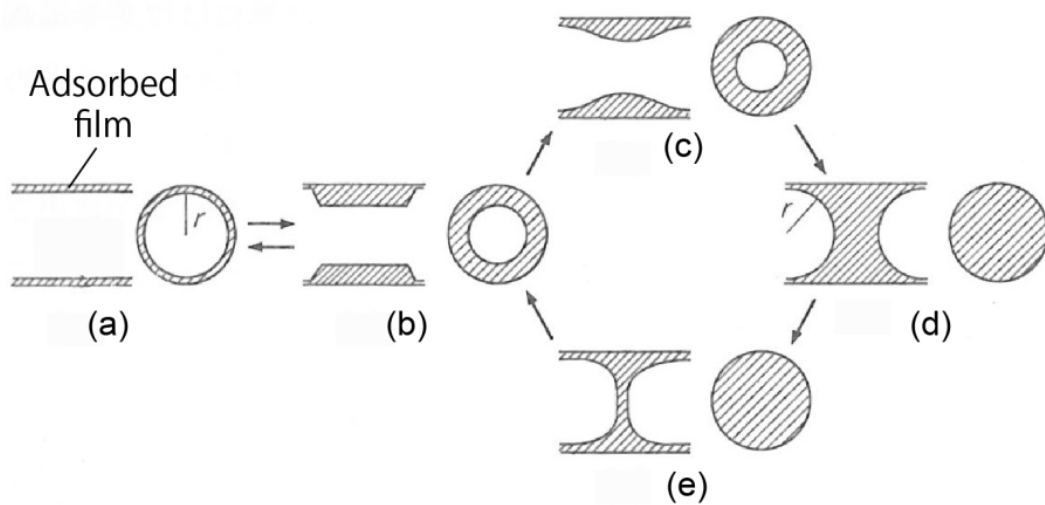


図 2-86 Foster と Cohan のシリンダー形細孔によるヒステリシスの機構²⁻³⁾

2.2.5.2. Autosorb による対象試験粒子の吸着等温線測定および比表面積と細孔の解析

(1) 測定手順^[16]

秤量と封入

測定対象である試験粒子を秤量し、専用のガラスセルに封入する。本研究ではガラスセルに、写真 2-10 に示す微粉末用のパウダーセル(1mm 径セルステム+球状試料室 10×28mm)を使用した。まず、ガラスセル表面の汚れなどを落とすために無水エタノールで洗浄し、乾燥炉で 100℃に到達後 5 分の条件で加熱し、乾燥させた。自然冷却後に密閉性確保のための高真空グリース(東レ・ダウコーニング製)を薄く塗り、付属のばねでセルの両部品を固定し、電子天秤にて質量を測定した。次に、試料をセルに封入し、再度質量測定を行い、この前後の差分を封入した試料の質量とした。

加熱処理

次に、本測定前に試料表面に既に吸着しているガスや汚れなどを取り除くため前処理を行う。試料の入ったガラスセルを、電熱線の通った厚手の布袋(マントル)に入れ、断続的に高電圧を加えることで試料を加熱する。セル内は加熱前にはほぼ真空状態となり、加熱によって排出されたガスや汚れは、途中、液体窒素を用いて除去される。この加熱処理温度はサンプルが変質しない範囲で高いほうが望ましいが、使用した真空グリースの耐熱温度上限が 200℃であったことから、本測定では 1 サンプルにつき 180℃で 1 時間の加熱処理を行った。また、各試料にはカーボンブラックと疎水性シリカは 300℃、親水性シリカは 500℃で事前に別の電気炉を用いて 2 時間以上の加熱処理を施したものを使用した。

Autosorb による吸着等温線測定

マントルでの加熱処理の後、対象試料の比表面積や細孔の特性を解析するための吸脱着等温線を測定する。Autosorb ではこの測定に定容法を採用している。定容法では、吸着ガスの液化温度(窒素の場合 77.4K)で、測定試料を入れたガラスセルへ既知量の吸着ガスを導入または排気して吸着量を計測する。吸着や脱着現象があれば、サンプルセル内の圧力は平衡になるまで変化する。吸着平衡圧力のもとで吸着や脱着したガス量は、サンプルセルに導入又は排気したガス量から、サンプルを除く空間(死容積)を充満させるために必要な(無効吸着)ガス量を差引計算して求められる。

比表面積解析のためには、先述のように $0.05 < P/P_0 < 0.35$ の範囲について吸着量の測定を行えばよい。また、先の図 2-87 に示す Kelvin 式を用いた相対圧と細孔解析範囲の関係から、BJH 法、DH 法でのメソ孔の解析には $P/P_0 \leq 0.96$ の範囲で測定を行えばよいことがわかる。これ以上の径を持つ細孔の解析はガス吸着法では誤差が大きくなるうえ、相対圧 1.0 付近では圧力の安定が難しく、測定に非常に時間がかかる。また、2.2.4.1 に示した模擬浮遊粒子の粒径分布から、模擬浮遊粒子が 50 nm 以上の細孔径を有することは考えにくい。そこで、本研究では測定する細孔について特にメソ孔に着目し、 $0.025 \leq P/P_0 \leq 0.96$ の範

囲で吸脱着等温線を作成することとした。測定間隔に関しては、 $0.025 \leq P/P_0 \leq 0.80$ の範囲は $P/P_0 = 0.025$ 刻みで吸脱着各側 32 ポイント測定した。 $0.80 \leq P/P_0 \leq 0.96$ は圧力が飽和状態に近いのでガスの凝縮が大きく進む範囲であり、したがって毛細管凝縮が起こる細孔も広範囲にわたる。そこで、詳細な細孔分布を測定するため、この範囲は $P/P_0 = 0.01$ 刻みで 16 ポイント測定した。

毛細管凝縮を利用した細孔解析では、ヒステリシスの影響から脱着等温線を用いた解析が望ましいが、脱着等温線は相対圧を 1 付近まで上昇させたのち、圧力を低下させて測定するため、吸着等温線よりも測定に時間を要する。そこで、それぞれの試験粒子について BET 比表面積解析の目的も兼ねて吸着側のみの等温線測定を数回行ったところ、同一の試験粒子におけるサンプルごとの大きな誤差はみられなかった。したがって本研究では、BET 比表面積測定のための吸着等温線のみの測定を 2 回、各試験粒子のヒステリシスの程度の確認と細孔解析のための吸着脱着両側の測定を 1 回行った。

それぞれの吸脱着等温線のうち、代表として JIS11 種、カーボンブラック MA100、シリカ AS300 の結果を図 2-88~図 2-90 に示す。AS300 のみ、 $P/P_0 = 0.97, 0.98, 0.995$ の点も試験的に測定しているため、吸着量の最大量が大きくなっている。これより、どの銘柄でも図 2-84 右に示したタイプ A のヒステリシスが生じていることがわかり、両端の空いたシリンダー状の細孔の存在が窺える。また、シリカでは各銘柄とも $P/P_0 \leq 0.1$ においてわずかながら立ち上がりが見られたことから、マイクロ孔も存在していると考えられる。



写真 2-10 パウダーセル（各写真中の上部：セルシステム，下部：球状試料室）

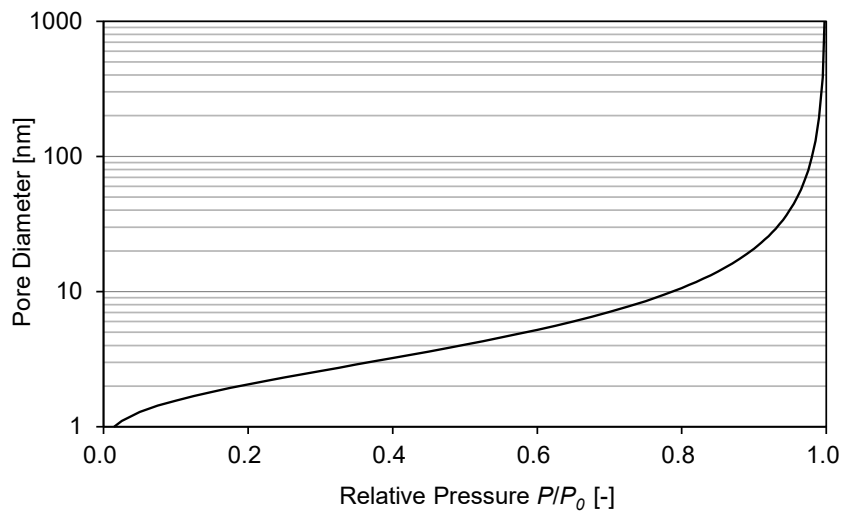


図 2-87 窒素ガス相対圧と測定細孔径の関係（Kelvin 式）

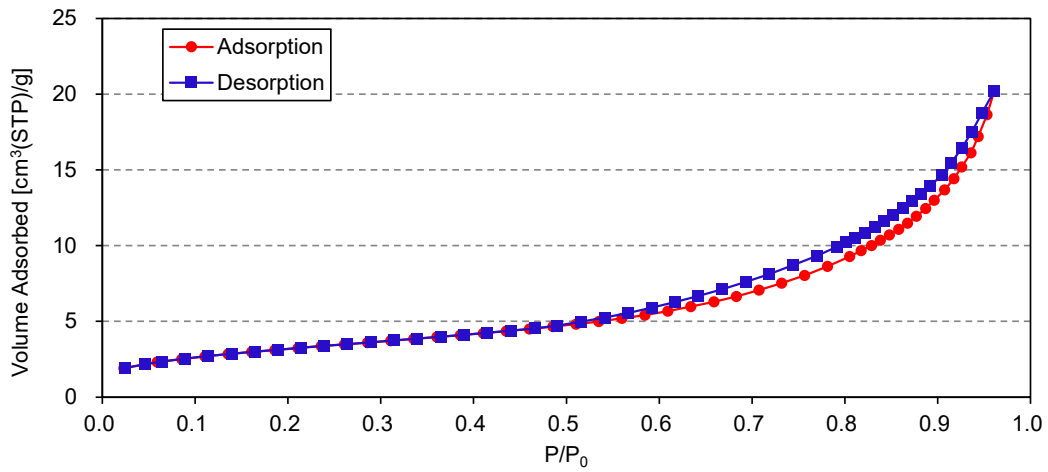


図 2-88 吸脱着等温線（関東ローム粒子：JIS11 種）

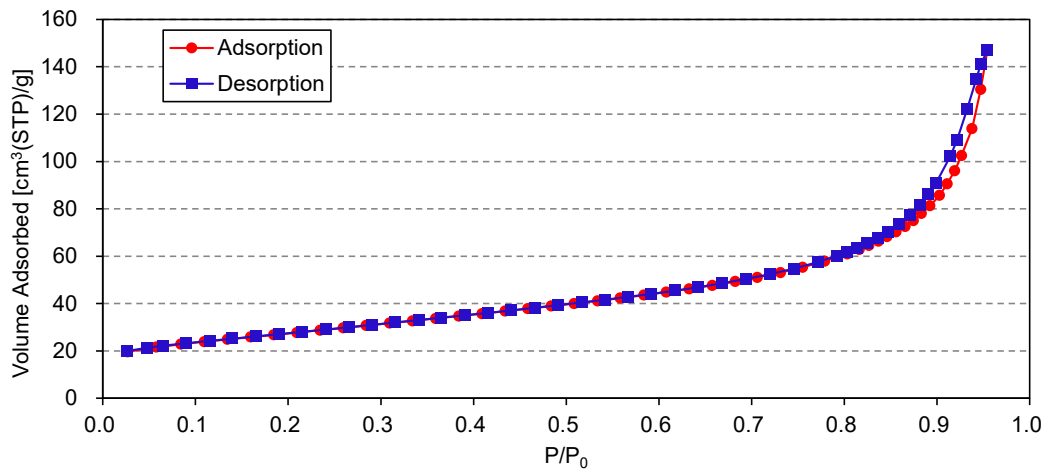


図 2-89 吸脱着等温線（カーボンブラック：MA100）

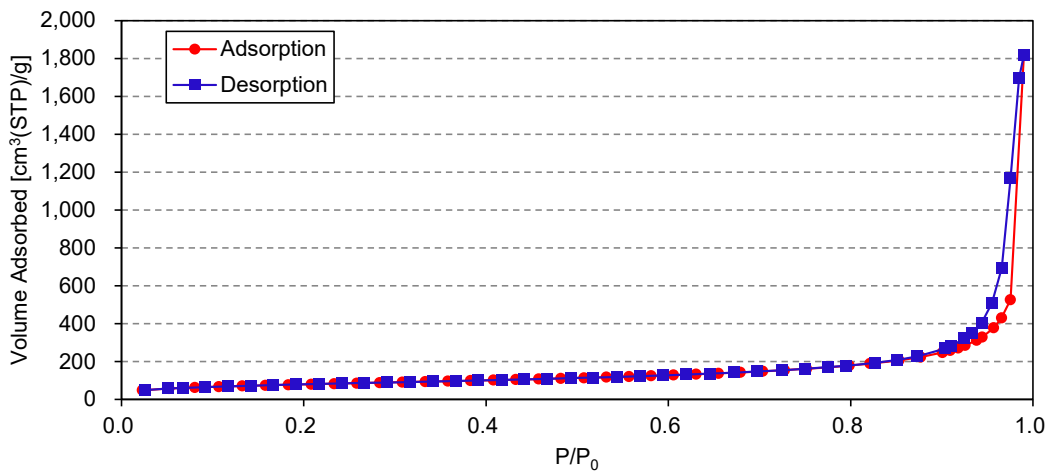


図 2-90 吸脱着等温線（シリカ：AS300）

(2) 各試験粒子の比表面積の測定結果

本研究では、作成した吸着等温線をもとに、 $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ の範囲のプロットを用いて BET 多点法より比表面積解析を行った。また、細孔分布については脱着等温線から BJH 法を用いて解析した。まず、各試験粒子の比表面積の測定値を図 2-93 に示す。

カーボンブラックとシリカについては、どの試験粒子もメーカー公称値に近い値を取り、中川ら²⁻⁴⁷⁾によって測定された MA100, AS300 については本研究での測定値の方が公称値に近い結果となった。しかし、全体として公称値よりも値が小さく、試料表面に残った汚れやガスの影響に加え、セル内側にはみ出したグリースに試験粒子が付着してしまうことによる損失などの影響と考えられた。また、図にはあわせて誤差を載せている。MA100 では唯一公称値よりも明らかに大きな値が得られ、ばらつきも他銘柄よりやや大きい。全体として各試料とも値のばらつきは少なく正確な測定が行えていた。

JIS11 種については、日本粉体工業技術協会からは比表面積に関する情報は開示されていない。今回は 3 回計測し、 $12.15 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、ばらつきの少ない結果となった。また、カーボンブラックとシリカの各試験粒子よりも小さい値となった。関東ローム粒子は、関東平野全域に広がる非常に身近な土壌由来の粒子であるが、極めて特異な物性を有するとされ²⁻⁸¹⁾、比表面積に関する知見も多い。関東ローム粒子(立川ローム)の粘土鉱物の形状は、アロフェンと呼ばれる粒径約 50 nm の微細な点状粒子とその集合体からなる構造物であることが倉林・土屋により報告されている²⁻⁸²⁾。そして、この最小単位である 50 nm の粒子を小球と見立てて土壌粒子の外部表面積を計算すると、その表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ となるとされている²⁻⁸³⁾。一方、東大、宇都宮大、茨城大の研究チームが各々で関東ローム粒子の比表面積を BET 水分吸着法で計測しており、それぞれ東大 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 、宇都宮大 $320 \sim 330 \text{ m}^2/\text{g}$ 、茨城大 $114 \sim 257 \text{ m}^2/\text{g}$ となっている²⁻⁸⁴⁾。アロフェンには多数の細孔が存在するとされており、このことから、関東ローム粒子への水分子の吸着はアロフェンの外表面だけでなく、内部の細孔にも生じているものと考えられる²⁻⁸⁴⁾。一方、このアロフェンは熱処理により様相が変化し、 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ までは内部の水分や有機物の脱気により、細孔がクリーニングされて比表面積が増加すること、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上ではアロフェンの結晶化²⁻⁸⁵⁾により細孔が消失して比表面積が著しく減少することが知られている²⁻⁸⁴⁾、²⁻⁸⁶⁾。JIS11 種は製造段階で $800 \text{ }^\circ\text{C}$ にて加熱処理されたものであることから、既往の文献値に対して $1/10 \sim 1/20$ まで小さくなったものと考えられる。また、既往文献ではいずれも水分子を吸着ガスに用いて比表面積を計測しており、本研究の窒素分子の吸着挙動と傾向が異なる可能性も考えられる。

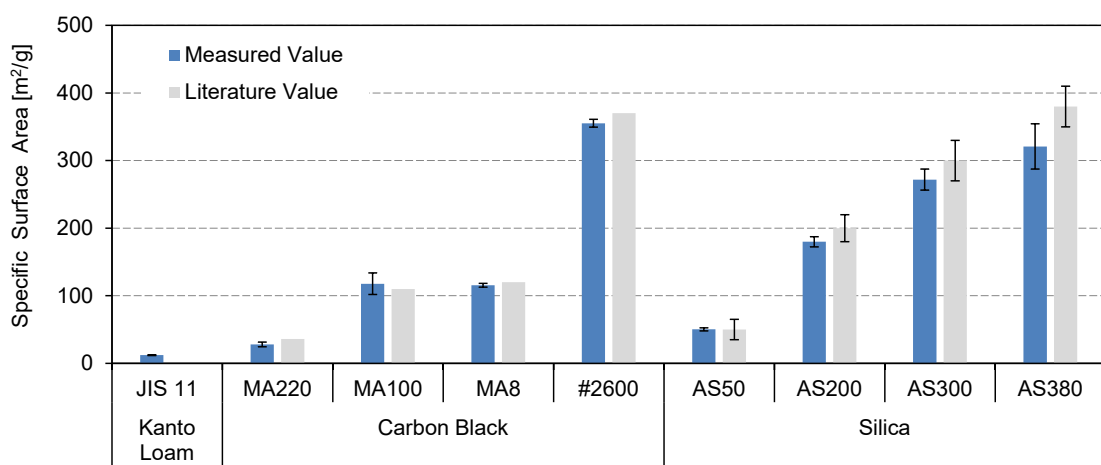
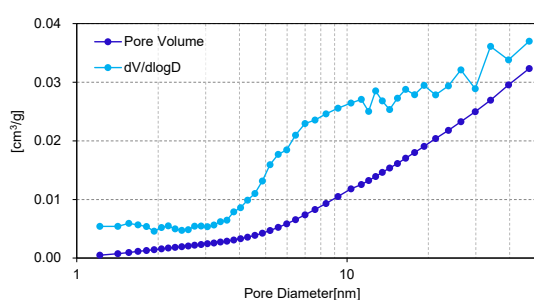


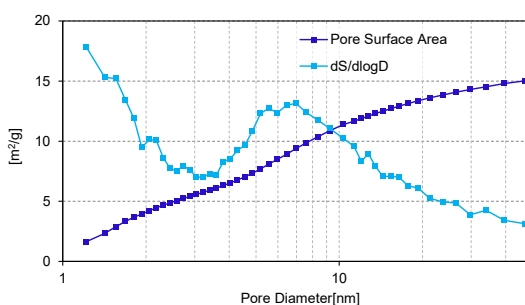
図 2-91 各試験粒子の比表面積と標準偏差

(3) 各試験粒子の細孔分布の測定結果

次に、図 2-92～図 2-100 に各試験粒子の細孔分布の一例を示す。細孔分布には様々な表現方法があるが、本研究では累積細孔容量と対数微分細孔容積を重ねてプロットしたもの、および累積細孔表面積と対数微分細孔表面積を重ねてプロットしたものを各銘柄一例ずつ示す。細孔容積で見ると、関東ローム、カーボンブラック、シリカともメソ孔のなかでも大きな径のものゝ寄与率が高い。細孔の表面積をみると、対数微分細孔表面積分布から、カーボンブラックは2～3 nmにピークがみられる。また、例えば#2600ではその分布が広範囲にわたっていることが分かる。関東ローム粒子、シリカではどの銘柄でも微小な細孔の寄与が高い。シリカではAS300のみ分布の形状が異なるのは先述の通り高い相対圧力まで測定しているためである。なお、この細孔表面積の累積値がBET多点法による比表面積を上回るのは、算出の際に円筒形の近似をするBJH法の性質によるものであり、あくまで参考値である。実際にDEHPが吸着する際の議論にはBET多点法による比表面積の使用が望ましい。

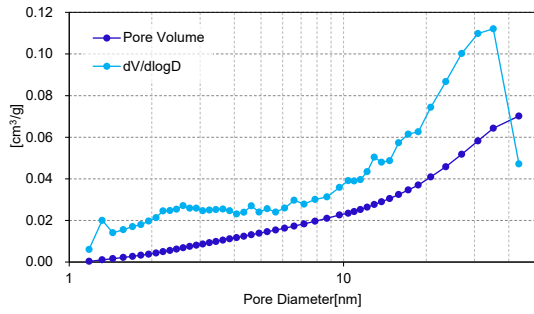


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

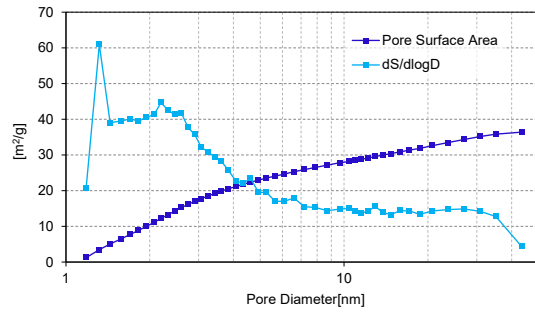


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-92 細孔分布解析結果 (関東ローム粒子 : JIS11 種)

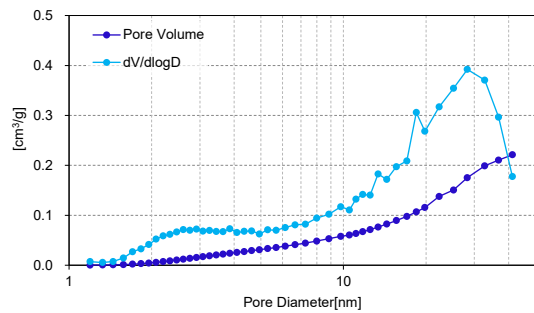


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

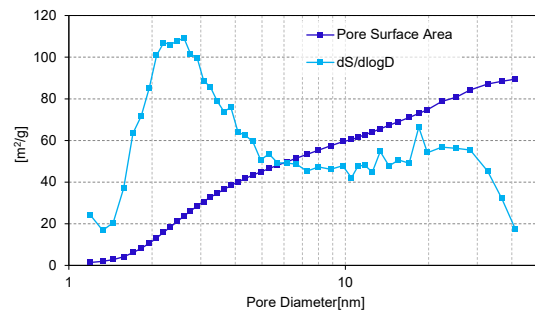


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-93 細孔分布解析結果 (カーボンブラック : MA220)

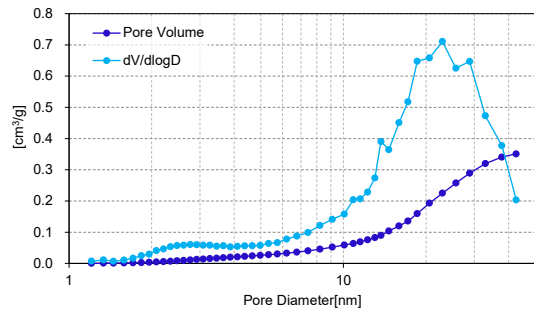


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

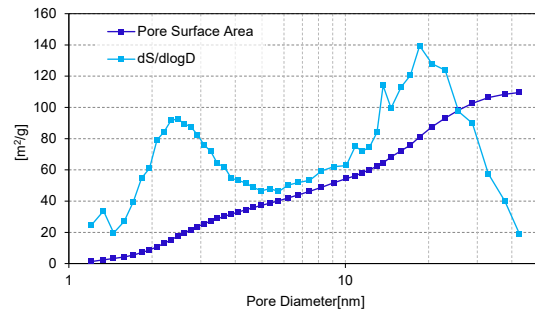


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-94 細孔分布解析結果 (カーボンブラック : MA100)

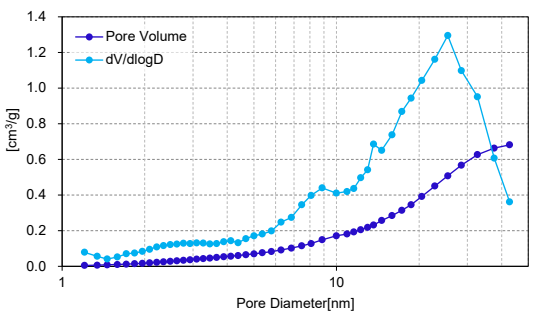


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

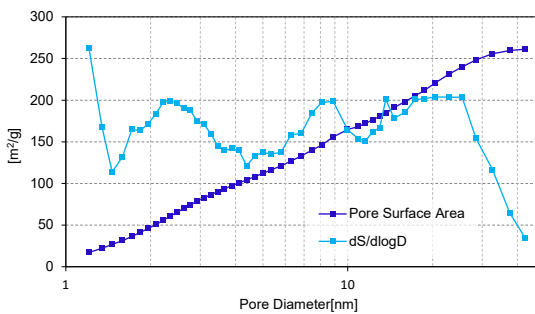


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-95 細孔分布解析結果 (カーボンブラック : MA8)

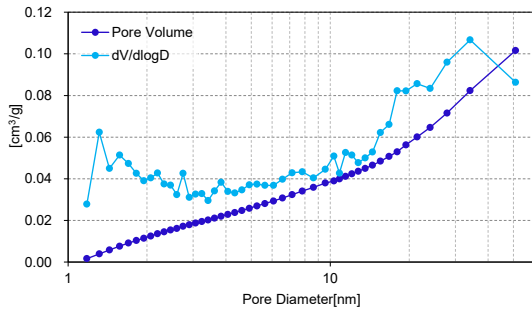


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

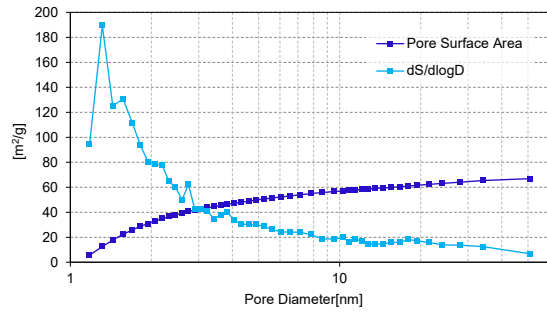


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-96 細孔分布解析結果 (カーボンブラック : #2600)

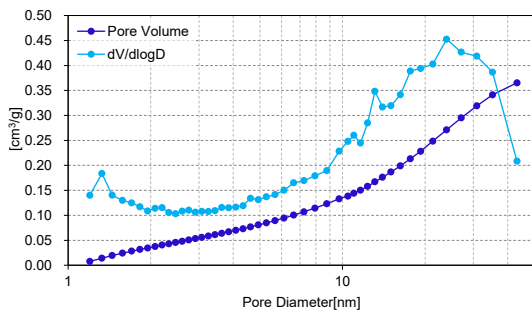


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

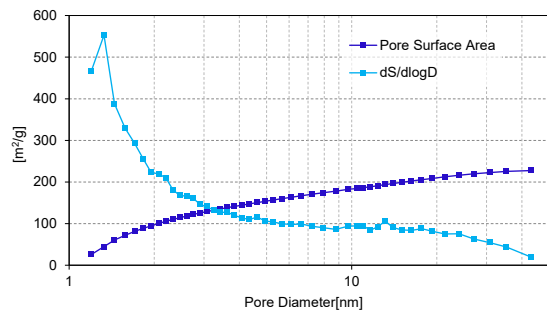


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-97 細孔分布解析結果 (シリカ : AS50)

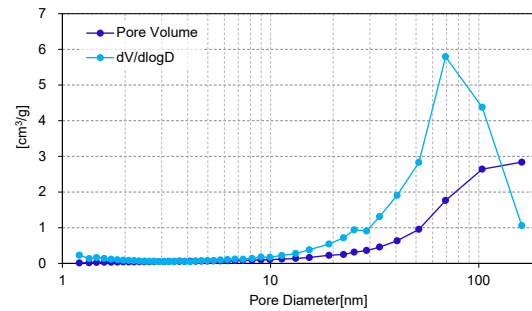


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

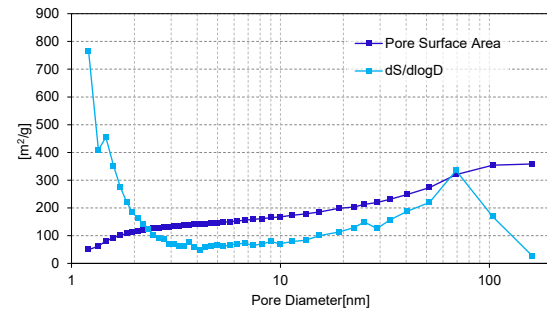


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-98 細孔分布解析結果 (シリカ : AS200)

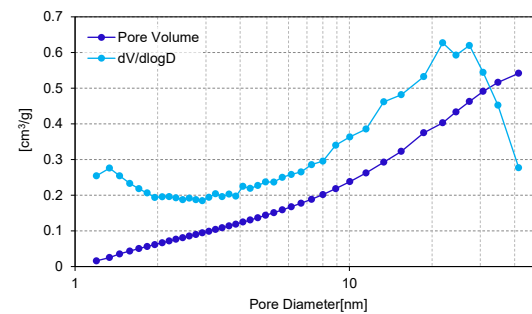


累積細孔容積と対数微分細孔容積分布

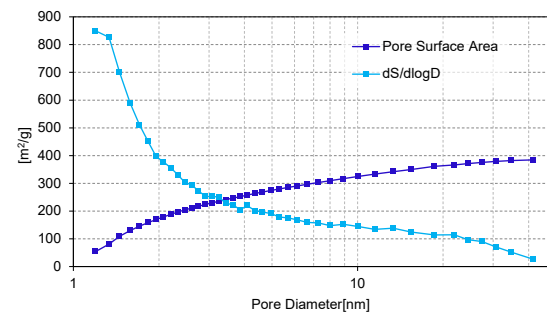


累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-99 細孔分布解析結果 (シリカ : AS300)



累積細孔容積と対数微分細孔容積分布



累積細孔表面積と対数微分細孔表面積分布

図 2-100 細孔分布解析結果 (シリカ : AS380)

2.3. まとめ

本章では、まず、気相における分子・粒子の力学的挙動、細孔内の拡散理論について基礎的なところを述べた。それを踏まえ、既往の大気環境中浮遊粒子への化学物質の吸着挙動に関するモデルの導出過程について述べ、室内環境における SVOC への適用の観点から各モデルの特徴および未検討課題を抽出した。本章の後半では、次章で浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動について検討するための準備として、室内を模擬したエイジングチャンバーで浮遊粒子と DEHP を共存させるための装置について、装置全体を構成する各装置の性能評価を行った。また、DEHP のガスと粒子態の分離・捕集方法について述べるとともに、模擬浮遊粒子の濃度や捕集後の DEHP を定量する方法について述べた。さらに、実験に使用する試験粒子の表面特性を測定するための Autosorb とその理論について述べ、各種の試験粒子の表面特性を測定した。以下に本章で得られた知見をまとめる。

- 1) 気相において気体分子の力学的振る舞いや拡散現象、完全平衡吸着理論や吸着速度、多孔質粒子への拡散と吸着について述べ、4 章以降での浮遊粒子への SVOC 吸着挙動を理論的に考察するための基礎理論をまとめた。気体分子の振る舞いには、純粋な統計力学に基づくものと経験的な拡散理論によるものがある。また、多孔質固体への吸着現象は、固体表面の境膜中移動、細孔内拡散、細孔表面への吸着の素過程より構成され、一般的な平滑面への吸着現象とは異なる。
- 2) 既報の大気環境下における浮遊粒子表面への SVOC 吸着モデルについて、その導出過程をたどり、それぞれのモデルの前提条件や特徴を抽出した。
- 3) 浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動の検討のため、主に模擬浮遊粒子発生部、DEHP ガス曝露チャンバー、DEHP ガス・粒子態分離・捕集部からなる実験装置を構築した。
- 4) 模擬浮遊粒子を発生させるためのコリソンアトマイザーについての検討を行った。まず、浮遊粒子発生時に同時発生してしまうミストと水蒸気の、後段のリボンヒーターとデオフィュージョンドライヤーにおける除去性能を検討し、水分の除去を確認した。次に、コリソンアトマイザーにて実際に模擬浮遊粒子を発生させた。カーボンブラックの懸濁液はスターラの攪拌のみでは粒子が凝集してしまい、時間の経過とともに発生粒子濃度の低下がした。この問題に対し、懸濁液に一定量の IPA を混入させることで、懸濁液中の粒子の凝集が抑えられることを確認し、すべての粒子は単調増加で発生粒子が増えていくこと、それらの粒径分布は時間の経過によらないことを確認した。
- 5) エイジングチャンバー内の環境について、特性評価を行った。まず、エイジングチャンバー内の温湿度の測定を行った。恒温槽外の気温や導入流量によらず、チャンバー内は

25°Cで一定に保たれていることを確認した。一方、湿度については導入流量の影響を受けることを確認した。次に、模擬浮遊粒子透過率チャンバー壁面への拡散沈着によりサブミクロン粒子は損失してしまい、個数で見るとチャンバー通過後空気中の濃度は理論値よりも減少傾向が確認されたが、比較的粗大な粒子は多くがチャンバーを透過し、体積濃度で見れば十分な透過率であることを確認した。さらに、エイジングチャンバー内の換気回数を変えて DEHP ガス濃度を測定した。ガス濃度は換気回数によらず 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり、したがって換気量の増加は DEHP の放散速度の上昇につながるものと考えられた。

- 6) 活性炭吸着剤を使用した Diffusion tube (DT) を製作し、所定の条件で DEHP ガスと粒子態の混合空気を通過させることで、対象空気中から DEHP ガスのみを選択的に除去できることを確認した。
- 7) 各銘柄の模擬浮遊粒子に対し、次章以降の検討で用いる球形粒子密度 ρ_{sp} を定義し、その測定を行った。カーボンブラックに比べ、シリカの方がその値は小さくなり、よりゆるく凝集していると考えられた。
- 8) 試験粒子の表面特性を測定するための装置、Autosorb について、その原理と測定・解析理論を述べた。次に、実際に Autosorb を用いて各種各銘柄の試験粒子の吸着等温線を測定し、比表面積および細孔分布を解析した。比表面積は昨年の本研究室での測定値と比較して、メーカーの公称値に近く、またばらつきも少ない結果となった。

第2章 参考文献

- 2-1) 小林清志, 飯田嘉宏: 移動論-新版, 朝倉書店, 1989
- 2-2) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻泰, 堀越源一: 真空の物理と応用, 裳華房, 1975
- 2-3) 近藤精一: 吸着の科学, 丸善, 2001
- 2-4) 小野嘉夫, 鈴木勲: 吸着の科学と応用, 講談社, 2003
- 2-5) 近藤保, 小谷正博, 幸田清一郎, 染田清彦: 大学院講義物理化学, 東京化学同人, 1997
- 2-6) 吉田弘之: 多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム, 2005
- 2-7) 若尾法昭: 細孔内のガス拡散, 化学工学, Vol. 28, No. 6, pp. 561-566, 1964
- 2-8) 藤田重文: 気相中の拡散係数について, 化学機械, Vol. 15, No. 5, pp. 234-236, 1951
- 2-9) 河添邦太郎: 多孔質体の有効拡散係数について, 化学工学, Vol. 30, No. 11, pp. 1007-1012, 1966
- 2-10) IUPAC: Manual of Symbols and Terminology, 1972
- 2-11) 近江宗一, 碓井建夫, 中島敬治: 二元的な細孔構造を有する多孔質体の等圧系有効拡散係数とそれに及ぼす希釈ガスの影響に関する理論, 鐵と鋼, 日本鐵鋼協會々誌, Vol. 66, No. 5, pp. 449-458, 1980
- 2-12) Junge.C.E: Mechanism of interaction between environments and mathematical modeling and the physical fate of pollutants, in Fate of pollutants in the air and water environments -Part1-, I.H.Suffet, Ed. American Chemical Society, pp. 7-26, 1977
- 2-13) J. F. Pankow: Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, Atmos. Environ., Vol. 21, No. 11, pp. 2275-2283, 1987
- 2-14) A. W. Adamson: Physical chemistry of surfaces, 4th Edition, J. Wiley, 1982.
- 2-15) H. Yamasaki, K. Kuwata, and H. Miyamoto: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Sci. Technol, Vol. 16, No. 4, pp. 189-194, 1982
- 2-16) D. Mackay and P. Sally: Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water, Environ. Sci. Technol, Vol. 20, No. 8, pp. 810-816, 1986
- 2-17) S. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton University Press, 1945
- 2-18) J. F. Pankow: Common y-intercept and single compound regressions of gas-particle partitioning data vs 1/T, Atmos. Environ., Vol. 25, No. 10, pp. 2229-2239, 1991
- 2-19) J. F. Pankow: Application of common y-intercept regression parameters for log Kp vs 1/T for predicting gas-particle partitioning in the urban environment, Atmos.

- Environ., Vol. 26, No. 14, pp. 2489-2497, 1992
- 2-20) J. F. Pankow, J. M. E. Storey, and H. Yamasaki: Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, No. 10, pp. 2220-2226, 1993
- 2-21) J. F. Pankow: An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, Vol. 28, No. 2, pp. 185-188, 1994
- 2-22) C. Liang and J. F. Pankow: Gas / Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds To Model Inorganic , Organic , and Ambient Smog Aerosols, Vol. 31, No. 11, pp. 3086-3092, 1997
- 2-23) J. F. Pankow: Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients, *Atmos. Environ.*, Vol. 32, No. 9, pp. 1493-1497, 1998
- 2-24) 山崎裕康, 桑田一弘, 久下芳生: 多環芳香族炭化水素類の過冷却液体状態の蒸気圧およびそれらの粉じんへの吸着現象, *日本化学会誌*, No. 8, pp. 1324-1329, 1984
- 2-25) S. Karickhoff, D. Brown, and T. Scott: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, Vol. 13, No. 3, pp. 241-248, 1979
- 2-26) J. F. Pankow and T. F. Bidleman: Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure -I. theory and analysis of available data, *Atmos. Environ.*, Vol. 26, No. 6, pp. 1071-1080, 1992
- 2-27) 産業技術総合研究所, 環境における化学物質の動態, [Online, Access:2022,12,04]. Available: <https://unit.aist.go.jp/riss/crm/fate/1.html>
- 2-28) A. Finizio, D. Mackay, T. Bidleman, and T. Harner: Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, *Atmos. Environ.*, Vol. 31, No. 15, pp. 2289-2296, 1997
- 2-29) T. F. Bidleman: Octanol - air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, No. 10, pp. 1494-1502, 1998
- 2-30) B. Chandramouli, M. Jang, and R. M. Kamens: Gas-particle partitioning of semi-volatile organics on organic aerosols using a predictive activity coefficient model: analysis of the effects of parameter choices on model performance, *Atmos. Environ.*, Vol. 37, No. 6, pp. 853-864, 2003
- 2-31) R. Lohmann and G. Lammel: Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons : state of knowledge and recommended parametrization for modeling, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, No. 14,

pp. 3793-3803, 2004

- 2-32) C. J. Weschler and W. W. Nazaroff: Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmos. Environ.*, Vol. 42, No. 40, pp. 9018-9040, 2008
- 2-33) KentLab, Vapor Pressure Datasets. [Online, Access:2022,12,04]:
<https://physics.nyu.edu/kentlab/info.html>
- 2-34) M. Wensing: Plastics additives in the indoor environment-flame retardants and plasticizers, *Sci. Total Environ.*, Vol. 339, pp. 19-40, 2005
- 2-35) 鍵 直樹, 西村 直也, 柳 宇: 事務所ビルにおける室内浮遊粒子の特性と PM2.5 濃度の実態調査, *日本建築学会技術報告集*, Vol. 18, No. 39, pp. 613-616, 2012
- 2-36) D. Mackay and Robert S. Boethling: Sorption to aerosols, in *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental Health Sciences*, CRC Press, 2000
- 2-37) 鈴木敦, 内藤宏孝: 環境大気中のポリ塩化ビフェニルのガス/粒子分配, *愛知県環境調査センター所報*, No. 39, pp. 17-25, 2012
- 2-38) 林 基哉, 金 勲, 開原 典子, 小林 健一, 鍵 直樹, 柳 宇, 東 賢一: 特定建築物における空気環境不適率に関する分析, *日本建築学会環境系論文集*, Vol.84, No.765, pp. 1011-1018, 2019
- 2-39) 住宅における良好な温熱環境実現推進フォーラム 普及啓発部会, 伊香賀俊治監修: 良好な温熱環境による健康生活ハンドブック ～適切な温度で健康住宅に～, 2020
- 2-40) T. E. Bidleman: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 4, pp. 361-367, 1988
- 2-41) L. J. Thibodeaux, K. C. Nadler, H. Waste, and B. Rouge: The effect of moisture on volatile organic chemical gas-to-particle partitioning with atmospheric aerosols - competitive adsorption theory predictions, *Atmos. Environ.*, Vol. 25A, No. 8, pp. 1649-1656, 1991
- 2-42) X. Zhou, J. Lian, Y. Cheng, et al.: The gas/particle partitioning behavior of phthalate esters in indoor environment: effects of temperature and humidity, *Environ. Res.*, Vol.194, Article 110681, 2021
- 2-43) 並木 則和, 鍵 直樹, 大澤 元毅, 西村直也: 室内環境中における準揮発性有機化合物の実態把握に関する研究 — 分離測定によるガス・粒子・ハウスダスト中の分配特性,” *住宅総合研究財団研究論文集*, No. 37, pp. 215-224, 2010
- 2-44) J. L. Parker, R. R. Larson, E. Eskelson, E. M. Wood, and J. M. Veranth: Particle size distribution and composition in a mechanically ventilated school building during air pollution episodes, *Indoor Air*, Vol. 18, No. 5, pp. 386-393, 2008
- 2-45) 佃 憲哉, 湯浅 和博, 藤井 修二, 杉山 彰: 住宅における浮遊微粒子の粒径別濃度と

- 組成, 2000 年度日本建築学会学術講演梗概集, pp. 787-788, 2000
- 2-46) I. Salma, K. Dosztály, T. Borsós, B. Söveges, T. Weidinger, G. Kristóf, N. Péter, and Z. Kertész: Physical properties, chemical composition, sources, spatial distribution and sinks of indoor aerosol particles in a university lecture hall, *Atmos. Environ.*, Vol. 64, pp. 219-228, 2013
- 2-47) 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 中川央絵: 室内空気中における種々の模擬浮遊粒子に対する SVOC の吸着特性, 第 31 回エアロゾル科学・技術討論会論文集(データ), p. D03, 2014
- 2-48) 三菱化学, [Online, Access:2022,12,04] Available: <http://www.carbonblack.jp/>
- 2-49) 日本アエロジル株式会社, *Technical Bulletin Fine Particles Number11*, 2004
- 2-50) 軽部重太郎, 安富六郎: 茨城県南部関東ロームの物理・工学的特徴, 茨城大学農学部学術報告, Vol.23, pp. 81-87, 1975
- 2-51) (社)日本粉体工業技術協会: JIS 試験用粉体 1 説明書, 2010
- 2-52) 日本工業規格 JIS Z 8901 試験用粉体及び試験用粒子, 2006
- 2-53) 瀧澤清一: JIS 11 種 関東ローム層粉体を用いたフィルタ捕集効率の評価 -ISO / TC 142 / WG 3 におけるフィルタ評価法の標準化-, エアロゾル研究, Vol.24, No.1, pp.12-17, 2009
- 2-54) 日本工業規格 JIS Z 8820-1, 液相重力沈降法による粒子径分布測定方法—第 1 部: 測定的一般原理及び指針, 2002
- 2-55) 日本工業規格 JIS Z 8820-2, 液相重力沈降法による粒子径分布測定方法—第 2 部: ヒペット法, 2004
- 2-56) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫: 活性炭 基礎と応用 (新版), 講談社, 1992
- 2-57) Rubber Station, [Online, Access:2022,12,04] Available: <http://www.rubberstation.com/carbonblack1.htm>
- 2-58) 日本エアロゾル学会: エアロゾル用語集, 京都大学学術出版会, 2004
- 2-59) 経済産業省: ナノマテリアル情報提供シート, 2014
- 2-60) 旭化成 WACKER カタログ, WACKER HDK® 高分散シリカ
- 2-61) Y. Cheng, K. B. He, F. K. Duan, M. Zheng, Y. L. Ma, and J. H. Tan: Measurement of semivolatile carbonaceous aerosols and its implications: A review, *Environ. Int.*, Vol. 35, No. 3, pp. 674-681, 2009
- 2-62) M. Ablat, S. Fujii, and N. Kagi: Studies on sampling method for partitioning the gaseous and particulate phases of phthalic acid esters by VOC denuder in indoor air, *Indoor Environ.*, Vol. 16, No. 1, pp. 3-13, 2013
- 2-63) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto, E. Pollution, and E. Section: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons,

- Environ. Sci. Technol., Vol. 16, No. 4, pp. 189-194, 1982
- 2-64) 日本分析化学会近畿支部: ベーシック機器分析化学, 化学同人, 2008
- 2-65) 田中龍彦: 化学分析の基礎と実際, 日本規格協会, 2008
- 2-66) 及川紀久雄, 北野大, 保母敏行, 赤堀有美: 環境と安全の科学, 三共出版, 2007
- 2-67) TSI: Series 3080 Electrostatic Classifiers Operation and Service Manual, 2009
- 2-68) 大谷吉生, 瀬戸章文: 工業ナノ粒子のフィルタ性能試験に関する手順書, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 研究プロジェクト (P06041)「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」報告書, 2009
- 2-69) 鍵 直樹, 西村 直也, 柳 宇: 事務所ビルにおける室内浮遊粒子の特性と PM2.5 濃度の実態調査, 日本建築学会技術報告集, Vol. 18, No. 39, pp. 613-616, 2012
- 2-70) 川村 聡宏, 波多野 弘和, 金 炫兌, 金 勲, 田辺 新一: マイクロチャンバー法における換気量変化が DEHP 放散に及ぼす影響, Vol. 78, No. 683, pp. 25-30, 2013
- 2-71) P. A. Clausen, Y. Xu, V. Kofoed-Sørensen, J. C. Little, and P. Wolkoff: The influence of humidity on the emission of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from vinyl flooring in the emission cell 'FLEC', Atmos. Environ., Vol. 41, No. 15, pp. 3217-3224, 2007
- 2-72) Eunsu, Lim ら: 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測: 第1報-小形チャンバーを用いた濃度低減性能試験と濃度依存性を考慮した光触媒反応モデルの提案, 空気調和・衛生工学会論文集, No.224, pp.19-27, 2015
- 2-73) P. G. Gormley and M. Kennedy: Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, Proc. Roy. Irish, Acad., 52-A, pp.163-169, 1949
- 2-74) Wang, X., Bi, C. and Xu, Y.: Modeling and Analysis of Sampling Artifacts in Measurements of Gas-particle Partitioning of Semivolatile Organic Contaminants Using Filter-sorbent Samplers, Atmos. Environ., Vol.117, pp.99-109, 2015
- 2-75) Tomoaki Okuda: Measurement of the specific surface area and particle size distribution of atmospheric aerosol reference materials, Atmos. Environ., Vol. 75, pp. 1-5, 2013
- 2-76) Mu, Y. et al.: Pore-scale Modelling of Dynamic Interaction between SVOCs and Airborne Particles with Lattice Boltzmann Method, Building and Environ., Vol.104, pp.152-161, 2016
- 2-77) カンタクローム, autosorb iQ および ASiQwin ガス吸着量測定装置操作マニュアルバージョン 1.0, 2010
- 2-78) YUASA IONICS Autosorb Seminar PDF, [Online, Access:2022,12,04]. Available: http://www.mono.titech.ac.jp/file/autosorb_seminar.pdf
- 2-79) SIGMA-ALDRICH 「材料化学の基礎 第5号 ナノ粒子 (粒度分布, 比表面積) 測定,

[Online, Access:2022,12,04]. Available:

<https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/campaigns/materials-science-basic>

2-80) 島津製作所, 粉体測定機器総合カタログ, [Online, Access:2022,12,04]. Available:

http://www.an.shimadzu.co.jp/powder/products/powcat_all.pdf

2-81) 竹中 肇: 関東ロームの物理的性質について, 第四紀研究, Vol.7, No.3, pp. 109-115, 1968

2-82) 倉林 三郎, 土屋 竜雄: 関東ローム中の粘土鉱物について(3), 地質学雑誌, Vol.66, No.780, 1963

2-83) 多田 敦, 竹中 肇, 相馬 恒一, 黒部 隆, 端山 好和: 関東ロームの構成粒子特性, Vol.1963, No.7, pp. 14-21, 1963

2-84) 飯竹 重夫, 金井 太一: 関東ロームの粒子表面特性とその工学的性質に及ぼす影響について土木学会論文報告集 Vol.1982, No.328, pp. 69-76, 1982

2-85) 浅川美利・星野佳久: 加熱処理した関東ロームの性質の変化について, 第22回土木学会年次学術講演会講演概要集, III-108, 1967

2-86) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック, 技報堂, pp. 373-380, 1966

第3章

浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験

第 3 章 目次

第 3 章 模擬浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験	145
3.1. 室空間中湿度と吸着対象粒子の親疎水性に関する予備的検討	145
3.1.1. 建材上粉体粒子への SVOC 吸着挙動実験	145
3.1.2. 実験結果と考察	146
3.2. 浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験	150
3.2.1. 実験の概要	150
3.2.2. 浮遊粒子濃度の評価方法とその定義	152
3.2.3. 空間の温度と浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討	153
3.2.4. 空間の温度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響	154
3.2.5. 浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討	156
3.2.6. 浮遊粒子の表面特性と組成が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響	158
3.2.7. 模擬浮遊粒子の滞留時間と DEHP 吸着量の関係	164
3.3. 浮遊粒子表面への SVOC 吸着機構に関する考察	167
3.3.1. SVOC 吸着予測モデルの室空間への適用のための検討	167
3.3.2. モデルと実験値の比較	178
3.3.3. 室内環境における SVOC 吸着予測モデルの提案	183
3.4. まとめ	189

第3章 浮遊粒子へのDEHP吸着挙動実験

本章では、第2章の後半で特性を把握した実験装置と試験粒子を用いて、実際に模擬浮遊粒子へのDEHP吸着実験を行う。特に室内環境におけるいくつかのパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、浮遊粒子の表面特性および滞留時間）に着目し、その違いが浮遊粒子へのDEHP吸着挙動に及ぼす影響を実際的に検討する。さらに、表面特性影響に関する検討結果を用いて、浮遊粒子濃度の評価方法についても考慮し、DEHP吸着挙動の評価指標として適している浮遊粒子濃度を検討する。

さらに、既報のモデル式と実験結果との比較を行い、その精度の検証および問題点の抽出を行い、室内環境において浮遊粒子へのDEHP吸着挙動を評価するためにより適切なモデルについて検討する。

3.1. 室空間中湿度と吸着対象粒子の親疎水性に関する予備的検討

3.1.1. 建材上粉体粒子へのSVOC吸着挙動実験

2章における検討より、換気回数が増えることでステンレスチャンバー内の湿度も5~30%RH程度の範囲で変化することが確認された。湿度の変化はDEHPの放散過程に影響を及ぼさないことが示されているが、浮遊粒子への吸着挙動に対する影響について述べた研究は少なく、明確にその影響は示されていない。

そこで本研究では、まず予備的な検討として、可塑剤にDEHPとDBPを含むPVCシート上にシリカの試験粒子を散布し、PVCシートから試験粒子へSVOCを吸着させる実験を、空間の湿度を変えて行った。本実験では、原料としてDEHPを多く含み、建材として使用されるポリ塩化ビニル製のフィルムシート（日本ウェーブロック；以下、PVCシート）上にシリカ（親水性：AEROSIL200（AS200）、疎水性：AEROSILR972（ASR972）Autosorbによる比表面積90.9 m²/g）の試験粒子を散布し、DEHPを吸着させる実験を行った。

まず、PVCシートを4×4 cm角に切り出し、目開きサイズ355 μmのステンレスふるいを用いてシート上に模擬粒子を散布した。シートは表面のDEHPの状態を試験片ごとにできるだけ均等にするため、メタノールをしみこませたパルプ紙（キムワイプ）で拭き取っている。散布量が1 m²あたり4 g程度となるよう0.006 gを試験片上に散布した。その後、模擬粒子が堆積したPVCシートを図4-1-1のようにアルミホイルからなる箱に入れ、気流などの影響で粒子が飛ばないように簡易的なふたで覆った状態で、25℃、60%RHに保たれたチャンバーに放置した。また低湿度条件での曝露は10%RH程度の恒温槽で行った。72時間後、PVCシート上から回収した粒子に吸着したDEHP量を分析する。10%RHの条件ではAS200とASR972を、60%RHの条件ではAS200の曝露を行った。分析にはGC/MSを使用し、回収した粒子の一部（約0.1~0.3 mg程度）を石英ウールの中に挟んでガラス管に詰め、粒子に吸着したガスをATDで加熱脱着したものの定量分析を行った。なお、粒子を詰める石英ウールとガラス管は、既に吸着しているガスなどを除去するため、あらかじめ加熱処理して脱気させている。

PVC シートから発生する DEHP 量の確認

本実験で使用した PVC シートの成分は、PVC : $64 \pm 5\%$ 、DEHP : $34 \pm 5\%$ 、添加剤 : 8%以下で構成されている。野村らは本実験で使用したものと同様の PVC シートを使用し、発生する DEHP ガス量の指標として、シート表面の DEHP のブリーディング量を以下の手順で確認した³⁻¹⁾。まず、先に述べたものと同じアルミホイル容器に 4×4 cm の PVC シートを入れ、一定時間 25°C で保たれたチャンバー内に放置した。シート表面の DEHP のブリーディング量を以下の手順で確認した。まず、石英フィルターを半分にカットし、メタノールを染み込ませた後、 4×4 cm の PVC シート表面を図 3-2 の手順で拭き取る。拭き取った石英ウールを室温 25°C の室内で 3 日間乾燥させ、GC-MS で分析した。なお、PVC シートはすべて、容器に入れる前に図 3-2 と同様の手順でメタノールをしみこませたパルプ紙（キムワイプ）で表面をふき取っている。恒温槽内に設置する時間は $0.25 \sim 120$ h であった。

分析結果を図 3-3 に示す。PVC シート表面からは非常に高い DEHP 量が検出されることがわかる。また、DEHP とともに高濃度の DBP が検出された。どちらについても、ブリーディング量が試験を行った時間に対し比較的即座に平衡に達していることがわかる。なお、ブリーディング量の測定は様々な湿度条件下 ($5 \sim 50\%$ RH) で行ったが、Clausen ら³⁻²⁾ が示す通り放散量に湿度の影響は確認できなかった。

3.1.2. 実験結果と考察

実験の結果を図 3-4 に示す。縦軸には「検出された SVOC 質量」を「試験粒子の散布質量と比表面積の積で求まる試験粒子表面積」で除した、試験粒子表面積あたりの SVOC 吸着量としている。ブリーディング試験では DEHP の方が多く検出されたが、試験粒子への曝露試験では DBP の方が DEHP よりも高濃度で検出され、吸着量も多い結果となった。これはメタノールを含んだフィルターで PVC シートを拭うことと、試験粒子への PVC シートからの曝露の過程が異なることが原因と考えられる。前者は放散よりむしろメタノールへの SVOC の溶解として見るができる。その場合にはより極性の強い DEHP が PVC シートからフィルターへ溶解する可能性が考えられる。一方、試験粒子への曝露は、PVC シートからいったん空気中に放散した SVOC がその先にある試験粒子表面に吸着する現象、もしくはブリーディングしてきた SVOC が直接試験粒子に吸着する現象として見て取れる。この場合には DEHP と DBP の吸着速度定数や脱着速度定数の違い、PVC シートのそれぞれの物質の含有率にもよるが、より沸点が低く放散速度が速い DBP が多く試験粒子に吸着した可能性が考えられる。

10% RH と 60% RH で、また試験粒子の親疎水性によらず、同程度の DEHP および DBP の吸着が確認でき、空間の水分が SVOC の吸着挙動に及ぼす影響は確認できなかった。3.2 以降で使用する試験粒子は、カーボンブラックが弱い疎水性、関東ローム、シリカが親水性を示すが、親疎水性の影響もみられなかった。水分が飽和濃度に近い場合には 2 章に述べ

た毛細管凝縮などが生じて吸着サイトが消失する可能性も考えられるが、この予備検討の結果からは室空間程度の湿度の変化は粒子表面への SVOC の吸着に影響を及ぼさないと考えられる。

また、2章の式(2.139)から求めた DEHP と DBP の占有断面積 (DEHP : 0.826, DBP : 0.634 at 25°C) を用いて、ダスト表面の被覆率 (DEHP と DBP の合計) を計算したところ、0.25 程度であった。田中ら³⁻³⁾の検討による模擬ダスト JIS15 種への同様の曝露実験の結果から、20 日経過後も DEHP の吸着量が飽和に達していないことが示されており、72 h では DEHP や DBP と H₂O との競合が明確に吸着量に反映されるほど表面が被覆していない可能性も考えられる。しかしながら、チャンバー内の湿度の変化は 5~30 %RH とこの実験条件よりも小さい範囲ではあることから、吸着挙動実験における湿度の違いは浮遊粒子への SVOC 吸着挙動に大きな影響を及ぼさないと判断し、以降の検討を進めることとした。

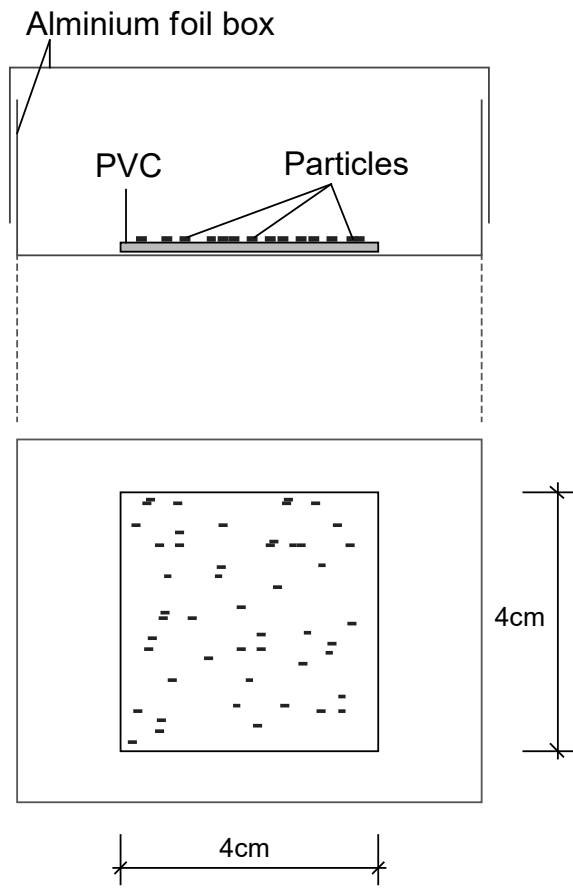


図 3-1 PVC シート上から粉体試験粒子への曝露時の模式図³⁻³⁾

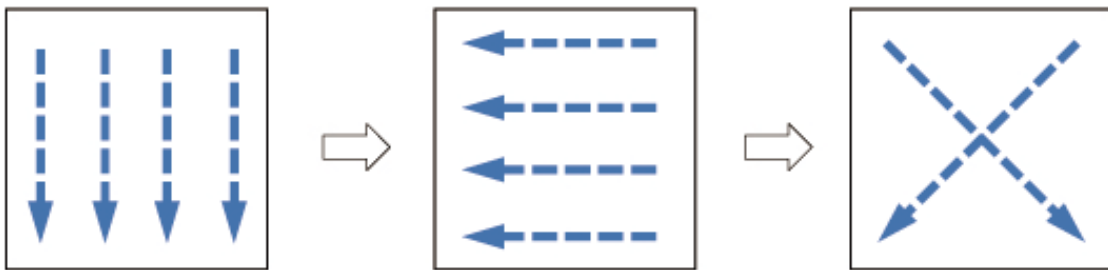


図 3-2 PVC シート表面の拭き取り手順³⁻³⁾

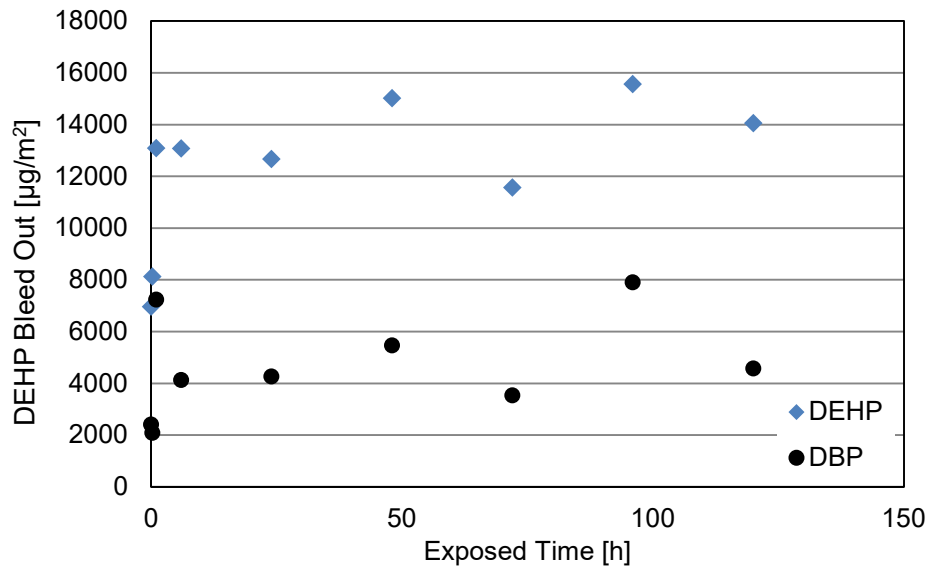


図 3-3 PVC シートからのブリーディング量とその経時変化

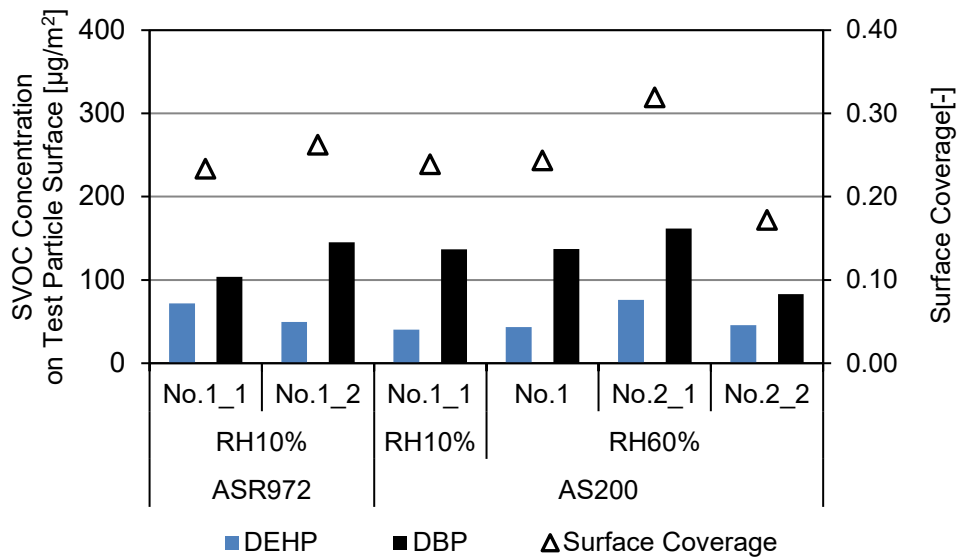


図 3-4 PVC シートからの粉体試験粒子への吸着量と空間湿度の関係

3.2. 浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験

3.2.1. 実験の概要

本研究における模擬浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動実験は第 2 章にてその特性・性能を評価したに示す実験装置を使用する。DEHP のガス濃度についてはあらかじめ第 2 章で測定した値を使用し、ここでは模擬浮遊粒子に吸着した DEHP 粒子態の捕集および分析を行う。実験は、「空間の温度」、「浮遊粒子濃度」、「浮遊粒子の組成・表面特性」、「換気回数（浮遊粒子の滞留時間）」をそれぞれパラメータに実験を行っている。以下では各実験に共通する事項を中心に、実験の大まかな手順を述べる。

まず、各実験の準備として、その実験で設定している換気回数と温度の条件で乾燥清浄空気を導入することを最短 12 時間前から実施した。したがって、同じ換気回数・同じ温度条件の実験は基本的に 1 日 1 ケースのみの実施となる。実験開始の際は、2 章に示した要領で試験粒子懸濁液を作成し、コリソニアトマイザーで模擬浮遊粒子を発生させる。2 章で示したように、時間の経過に伴い発生粒子濃度は上昇していくが、特に発生開始から 2 時間程度までは急激に濃度が上昇するため、上昇の程度が落ち着くまで 2 時間程度待った。その間、ディフュージョンドライヤー通過後の浮遊粒子濃度を SMPS にて測定し、実験ごとに粒子濃度が同程度になるまで、また濃度上昇が安定するまで発生させ続ける。この際、試験粒子ごとに比表面積や密度が異なることから、球形近似した表面積濃度で値が同程度となるよう調整した。適切な濃度になったことを確認したのち、実験条件の換気回数に応じた時間だけ模擬浮遊粒子を含む空気をチャンバーに導入し、空気を置換する。置換時はチャンバー排気側にもミニポンプを設置し、導入流量と同量で吸引する。十分に模擬浮遊粒子を充満させたあと、チャンバー通過後の浮遊粒子濃度 (Sample.1 捕集前の浮遊粒子濃度) を SMPS で測定する。実験条件により異なるが、ディフュージョンチューブ (DT) 通過後の浮遊粒子を 1~2 h 程度石英フィルターで捕集する。以上で 1 条件の実験が完了する。したがって 1 条件に要する時間は条件にもよるが最長 6 時間程度となる。なお、実験中以外は次に予定している実験の換気回数条件で乾燥清浄空気をチャンバー内に導入し、チャンバー排気側から設定換気回数に応じた流量でミニポンプを使って吸引し続けた。

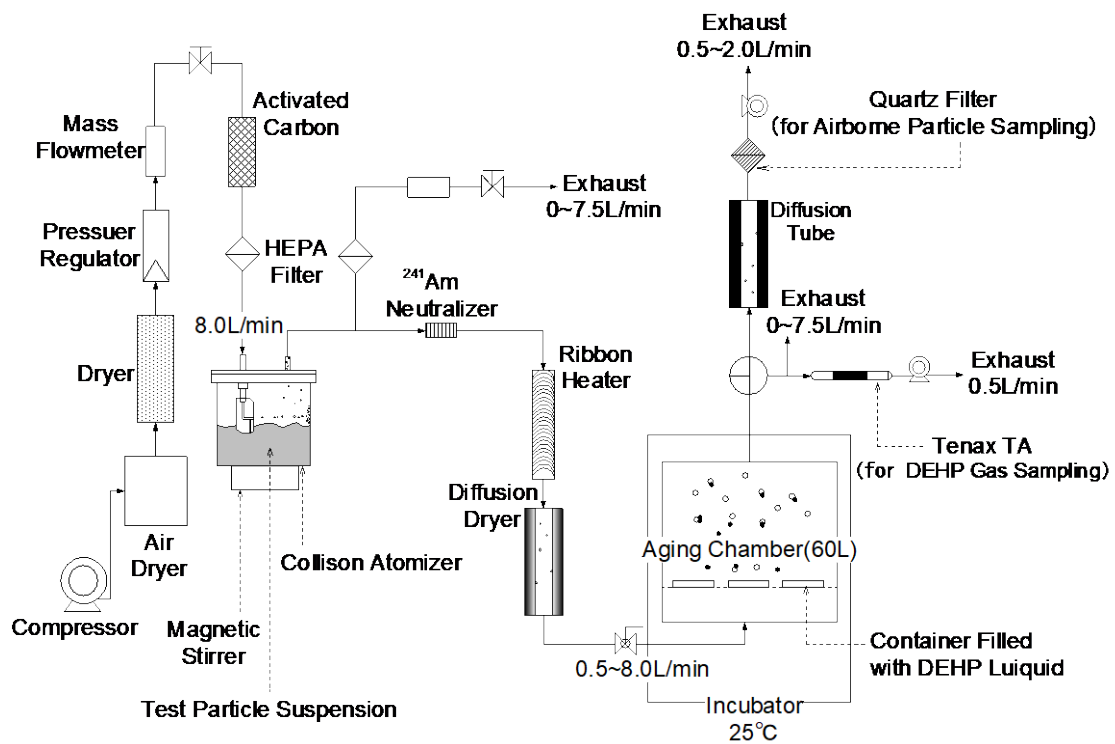


図 3-5 浮遊粒子への SVOC 吸着挙動実験装置の概要

3.2.2. 浮遊粒子濃度の評価方法とその定義

実験に先駆け、浮遊粒子濃度の評価方法について検討を行った。浮遊粒子濃度は個数、表面積、体積、質量など様々な指標が考えられる。先述の通り、固体表面へのガスの吸着現象に重要となるパラメータは吸着媒の表面積であることから、表面積濃度と DEHP 吸着量の比較することは本研究においても重要な意味を持つ。加えて Mackay 式では体積濃度で粒子態割合を評価するため、体積濃度での吸着量の評価も必要である。さらに、浮遊粒子表面積濃度は浮遊粒子の密度の扱いや表面の凹凸考慮の有無によっても大きく異なってくる。そこで、DEHP の単位濃度あたりの吸着量を評価するため、以下の 5 つの指標を定義した。以降ではこれらの指標を用いて模擬浮遊粒子に吸着した DEHP の吸着量を評価する。

浮遊粒子体積濃度 θ_V

a. 球形近似した体積濃度

SMPS にて測定した粒径ごとの浮遊粒子個数に、浮遊粒子を同粒径の球状とみなした際の体積を乗じたものの和をとることで求まる濃度であり、以下の表面積濃度 d, e の算出にも使用する。

$$\theta_V = \sum_{D_p} N(D_p) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \quad (3.1)$$

b. 模擬浮遊粒子表面の開孔および内部空隙を考慮した体積濃度

球形近似体積濃度に 2 章で求めた模擬浮遊粒子の球形粒子密度 ρ_{sd} と真密度 ρ_{td} の比を乗じて求まる体積をもとにした濃度である。これは実際に浮遊粒子を構成している試験粒子そのものの質量に近く、細孔・空隙を考慮しているため球形近似体積よりも小さい値を示す。

$$\theta_V = \sum_{D_p} N(D_p) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \times \frac{\rho_{sd}}{\rho_{td}} \quad (3.2)$$

浮遊粒子表面積濃度 θ_J

c. 球形近似した表面積濃度

SMPS にて測定した粒径ごとの浮遊粒子個数に、浮遊粒子を同粒径の球状に近似した際の表面積を乗じたものの和をとることで求まる濃度であり、粒径分布さえわかれば算出できるため測定が簡易である。ただし、粒子の表面の凹凸・細孔を無視してしまっている。

$$\theta_J = \sum_{D_p} N(D_p) \times 4\pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 \quad (3.3)$$

d. 球形体積濃度と試験粒子真密度と比表面積の積

球形近似をして求まる質量濃度に比表面積を乗じたもので、中川ら^{3,4)}が既往研究で使用している。比表面積を使用しているため、浮遊粒子表面の凹凸を考慮している。一方で、粒子の質量自体は空隙を無視した材料そのものの真密度を使用するため、粒子の多孔度によっては実際の表面積よりも過大評価する可能性が考えられる。

$$\theta_j = \sum_{D_p} N(D_p) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \times \rho_{td} \times A_s \quad (3.4)$$

e. 球形体積濃度と試験粒子の球形粒子密度と比表面積の積

球形体積濃度に、前章で求めた空隙を考慮した球形粒子密度を乗じ、さらに比表面積との積をとることで求まる濃度である。浮遊粒子の空隙を考慮することで、その浮遊粒子を構成する材料そのものの絶対量をより正確に把握でき、したがってそこから求まる質量濃度もより実際に近い。その質量に比表面積を乗じるため、Autosorb で実際に窒素分子が吸着した表面積に最も近い値と考えられる。

$$\theta_j = \sum_{D_p} N(D_p) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \times \rho_{sd} \times A_s \quad (3.5)$$

以降の検討では、特に浮遊粒子の表面積濃度に着目する。そこで、簡便のため、上記3種の表面積濃度をそれぞれ、c: 球形近似値, d: Td (True density) 値, e: Sd (Spherical density) 値と表現する。

3.2.3. 空間の温度と浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討

空間の温度および3.2.5に後述の「浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討」については、試験粒子として2章に記載の関東ローム粒子を使用した。これらの実験では、標準実験条件を、チャンバー内温度 T_c : 25 °C, 相対湿度 RH : 10%, 浮遊粒子の質量濃度 TSP : 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (上記の式(3.1)で算出した体積濃度と密度の積), 表面積濃度 θ_j : $8.2 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{m}^3$ (上記の式(3.3)で算出), 試験粒子種: 関東ローム JIS11 種とした。浮遊粒子濃度については、Bidleman⁴⁰⁾により測定された様々な大気環境における浮遊粒子の表面積濃度及び体積濃度を基に設定した。また、ここでは TSP 算出の際の浮遊粒子密度として、一般的な室内浮遊粒子の密度⁴¹⁾とされる $1.0 \text{g}/\text{cm}^3$ を使用した。また、模擬浮遊粒子は $2.0 \text{L}/\text{min}$ でチャンバーに導入し、2時間かけてチャンバー内の空気を置換した。また石英フィルターによる DT 通過後の空気の捕集量は、 $2.0 \text{L}/\text{min}$ で2時間、計 240L とした。すべての条件で実験は2回ずつ実施し、以降の考察ではその平均を実験値として使用した。

3.2.4. 空間の温度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響

3.2.4.1. 実験方法と設定条件

空間の温度が浮遊粒子への DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討するため、上記の標準実験に対し、チャンバー内温度 $T_c = 15, 35$ °C とする条件を設定し、3 条件で同様の実験を行い比較した。なお T_c を変更した際には、DEHP ガスの発生量が変わり、チャンバー内のガス濃度も変化した。そこで本研究では恒温槽の温度を変更後、2.0 L/min で乾燥清浄空気を 24 時間導入し続け、ガス濃度を一定にしたのち実験に着手した。さらに 15, 35 °C の条件においても、2 章と同様の手順でガス濃度を測定した。15 °C の条件についてはガス濃度が非常に低いことから、Tenax-TA での捕集量を 120 L (0.50 L/min × 240 min) として対応した。

3.2.4.2. 実験結果と考察

図 3-6 にチャンバー内温度 T_c と DEHP ガス及び粒子態濃度の関係を示す。空間温度が上がることで DEHP のガス濃度は著しく増加し、浮遊粒子への吸着量も増加する傾向が確認された。温度及びガス濃度の上昇により、吸着質である DEHP ガス濃度が増加するだけでなく、DEHP 分子と吸着媒である浮遊粒子表面の衝突頻度が増加したためと考えられる。また 35 °C の条件下におけるガスと粒子態の総量は、25 °C の結果に対し約 4 倍、15 °C の結果に対し約 17 倍となった。

次に粒子態割合 ϕ について、実験値と既往の吸着予測モデルによる推定値を比較した。なお、モデルの適用に際し Mackay 式、Pankow 式で必要となる ρ_p は 1.0 g/cm³、また Pankow 式中の $f_{m,p}$ は Mackay が一般の室内浮遊粒子に対して推奨する 0.4 とした²⁾。さらに本検討では、温度が上昇すると DEHP の飽和蒸気圧 P_0 も変化するため、2 章に示した Antoine 式を利用して各温度の P_0 を求めた。

図 3-7 に温度を変化させた際の粒子態割合 ϕ の実験値を各予測モデルとともに示す。温度が 25 °C から 35 °C に上昇することで ϕ は減少し、35 °C ではガスの方が粒子態よりも高濃度となった。粒子態は温度上昇によって濃度が増加する一方で、粒子表面からの脱着も進んでいるものと考えられる。予測モデルと比較すると、この 2 点の温度における ϕ の実験値は、浮遊粒子濃度を表面積濃度で評価する Junge 式とよく一致した。15 °C における Junge 式の推定値は実験値よりもやや過大評価となったが、この原因は 15 °C の温度条件下で DEHP ガス濃度が他の温度に比べ低く、ばらつきが大きくなってしまったことによるものと考えられる。

一方、浮遊粒子濃度を質量濃度で評価した Mackay 式、Pankow 式では、いずれも実験値に対して過大評価の傾向がみられた。まず Mackay 式による評価が過大となった原因としては、浮遊粒子/ガス分配係数 K_p の算出方法に問題があることが考えられる。Mackay 式の K_p には比例定数 6.0×10^6 が含まれるが、これは大気中浮遊粒子へのベンズアントラセンの吸着に関するわずかな実測データが基となっている。したがって吸着質及び吸着媒の特

性が本実験条件と異なるために、この比例定数が適切でない可能性が考えられる。Pankow 式については、想定している現象が浮遊粒子の液状有機物膜への溶解・吸収であるのに対し、本実験では浮遊粒子表面への吸着現象を対象としていたことが過大評価につながった原因と考えられる。Pankow 式では、SVOC の粒子態の形成には有機物膜への吸収が主に寄与するとして吸着現象を無視しているが、DEHP を対象とした本検討から、吸着現象も粒子態形成に大きく関係しており、実空間においても無視できるものではない可能性が示された。

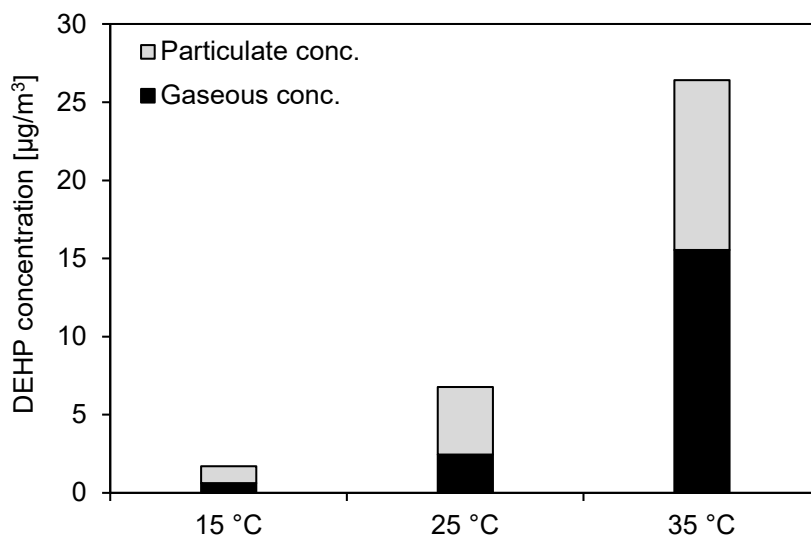


図 3-6 空間温度と DEHP ガスおよび粒子態濃度の関係

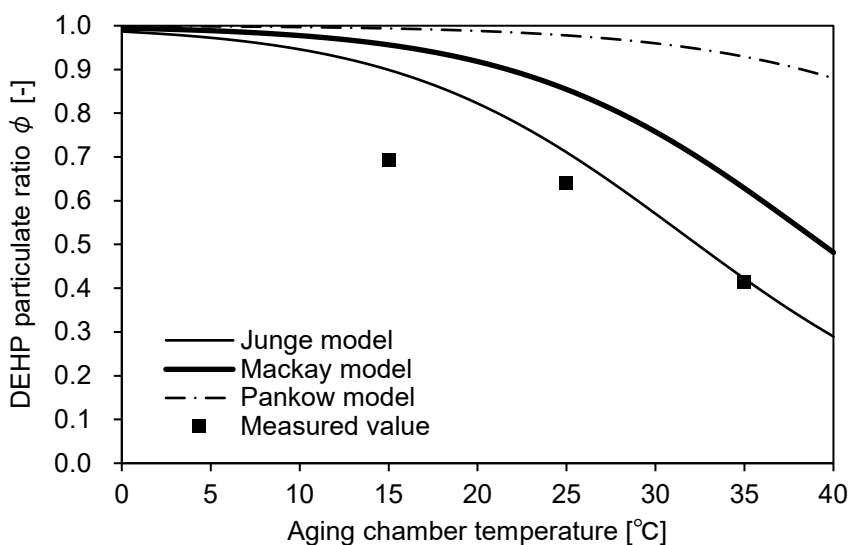


図 3-7 空間温度と粒子態割合 φ の関係及び各モデルによる推定値との比較

3.2.5. 浮遊粒子濃度が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響の検討

3.2.5.1. 実験方法と設定条件

浮遊粒子濃度の違いが DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討するため、同じ試験粒子である関東ローム JIS11 種を使用して、上記の標準実験に対し表 3-1 のように浮遊粒子濃度を変更して同様の実験を行った。同表には参考として比表面積を用いて求めた表面積濃度 (3.2.2 における式(3.4)の計算方法) も示したが、ここではまず球形近似により求めた表面積濃度と TSP で議論する。なお、Case 2 が先述の標準条件に当たる。

表 3-1 浮遊粒子濃度変更実験における設定条件

評価濃度	単位	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
表面積濃度 (球形近似) $\times 10^{-4}$	[m^2/m^3]	4.70	8.15	10.4	21.6
質量濃度: TSP (球形近似)	[$\mu g/m^3$]	30	57	70	154
表面積濃度 (比表面積使用) $\times 10^{-4}$	[m^2/m^3]	3.77	6.93	8.51	18.7

3.2.5.2. 実験結果と考察

図 3-8 に浮遊粒子濃度と DEHP のガス及び粒子態濃度の関係を示す。ここで、ガス濃度は浮遊粒子濃度の全条件で、2 章で計測した $2.4 \mu g/m^3$ で一定としている。浮遊粒子濃度の上昇に伴い、DEHP の粒子態に増加傾向が認められた。これは浮遊粒子濃度が上昇することで、吸着対象となる浮遊粒子の表面積が増加したためと考えられる。TSP が $30 \mu g/m^3$ から $154 \mu g/m^3$ と約 5.1 倍、浮遊粒子表面積濃度 θ_f が $4.70 \times 10^{-4} m^2/m^3$ から $2.16 \times 10^{-3} m^2/m^3$ と約 4.6 倍となることで、粒子態濃度は 2.1 倍程度まで増加した。

次に、浮遊粒子濃度を変更した際の粒子態割合 ϕ の実験値を、各モデルによる推定値とともに図 3-9 に示す。浮遊粒子濃度の上昇によって粒子態濃度が増加することで、 ϕ も増加する傾向となった。実験値と推定値を比較すると、Junge 式は実験値に比較的よく一致しており、浮遊粒子濃度の増減による ϕ の変化におおむね対応できていると考えられる。Bidleman⁴⁰⁾によれば現代の都市域の大気では $\theta_f = 1.1 \times 10^{-3} m^2/m^3$ 程度であり、この濃度では DEHP は 7 割程度が粒子態で存在することを示す結果となった。一方で、 θ_f が大きくなるにつれて、Junge 式の推定値に過大評価の傾向が生じた。Junge 式は θ_f と粒子態濃度に比例関係を仮定したモデルであるが、実験では比例関係は認められず、 θ_f が上昇するにしたがって単位表面積あたりの DEHP 吸着量は小さくなる傾向となった。このような違いから、実験値と推定値との間の誤差が徐々に大きくなっていったものと考えられる。Mackay 式、Pankow 式に関しては、温度変化実験と同様に過大な評価となった。

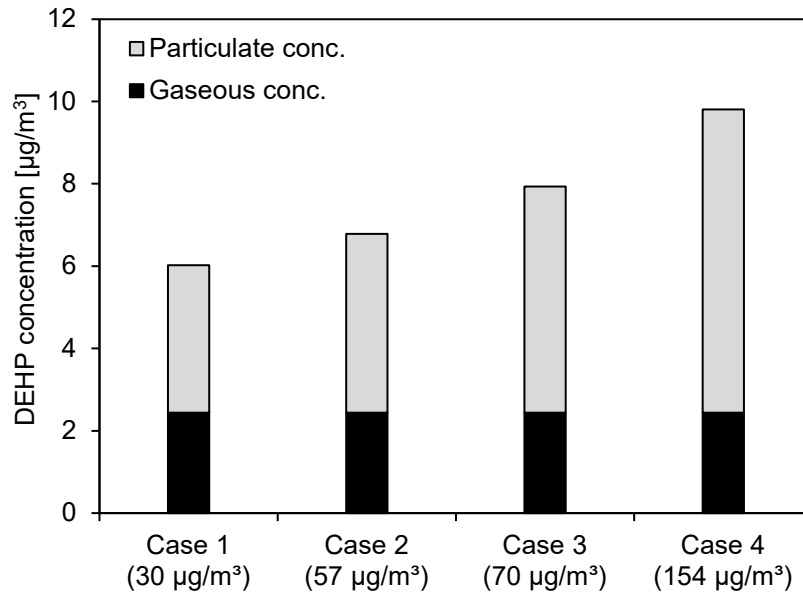


図 3-8 浮遊粒子濃度 (TSP) と DEHP ガスおよび粒子態濃度の関係

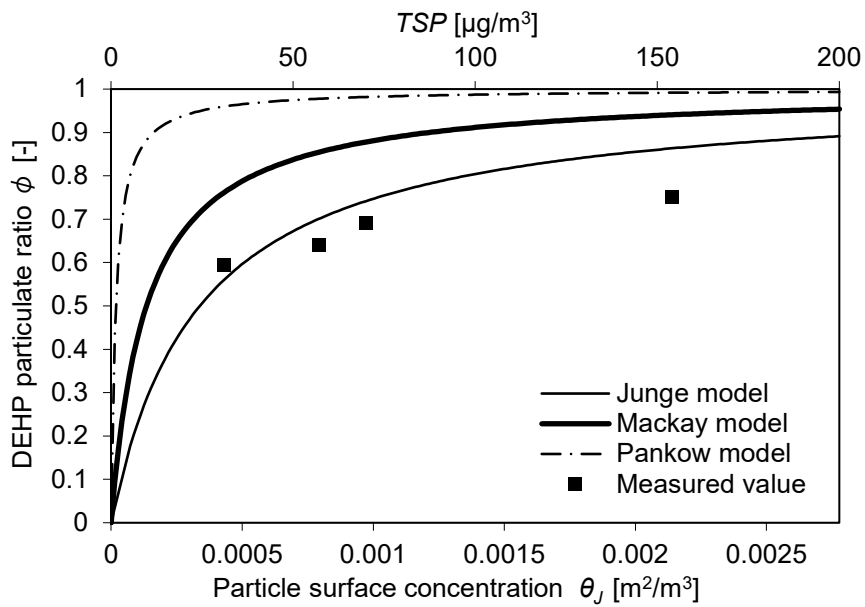


図 3-9 浮遊粒子濃度と粒子態割合 ϕ の関係及び各モデルによる推定値との比較

3.2.6. 浮遊粒子の表面特性と組成が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響

カーボンブラック，シリカの 2 種を対象に，表面特性（比表面積，細孔分布）の異なる模擬浮遊粒子に対し DEHP 吸着実験を行うことで，その違いが DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討した。さらに，浮遊粒子濃度の評価指標について検討すべく，3.2.2 に定義した各浮遊粒子濃度について単位濃度あたりの DEHP 吸着量を比較した。また粒子種の違いによる DEHP 吸着挙動への影響についても考察した。

3.2.6.1. 実験方法と設定条件

図 3-5 中の粒子発生部であるコリソニアトマイザー内の試験液に懸濁させる試験粒子の銘柄を変更することで，表面特性の異なる浮遊粒子を発生させた。試験粒子には第 2 章にて選定，表面特性を解析した各種 4 銘柄，計 8 試験体を使用した。

実験条件として，曝露チャンバーの温度 T_c を 25 °C，換気回数 n_v を 2.0 h⁻¹ で一定とした。チャンバー通過後空気の捕集量は 120 L (2 L/min×60 min) を目安とした。チャンバー通過後の空气中 DEHP ガスの除去に用いる DT には 4 気筒のものをを用い，2 L/min で空気を導入した。したがってこの実験ではチャンバー通過後の空気は排気されずすべて DT に導入し，石英フィルターで捕集している。捕集は 120 L (2.0 L/min×60 min) を目安に行った。

コリソニアトマイザー内の懸濁液の作成方法および分量については 2 章でも簡単に述べたが，ここでは銘柄ごとに分量を変更した。具体的には，作成時の蒸留水は 110 mL であり，懸濁液中の試験粒子濃度については，カーボンブラック MA8, MA100, #2600 の 3 銘柄は，蒸留水に対し 0.01 wt% とした。MA220 は，同条件で実験を行ったところ，GC/MS による DEHP 検出値の絶対量が僅かであり，正確な計測のために検出量を上げる必要があった。そこで捕集する浮遊粒子の量を増やすため，懸濁液に使用する試験粒子濃度を倍の 0.02 wt% として対応した。その結果，捕集後の石英フィルターから GC/MS のブランクに対し十分な量の DEHP の検出を確認した。シリカについて，AEROSIL200, AEROSIL300, AEROSIL380 は蒸留水に対し 0.005wt% とした。AEROSIL50 は MA220 と同様の理由から倍の 0.01wt% とした。これらに IPA を 0.0005% の分量で混入させて，超音波洗浄機で 10 分間攪拌したものを以降の検討において使用することとした。

3.2.6.2. 実験結果

実験結果として，DEHP 粒子態濃度を図 3-10 に示す。実験時の浮遊粒子濃度が同銘柄でも実験ごとに違うため，その絶対量は大きく異なるが，概ね 1~20µg/m³ 程度の DEHP 粒子態がチャンバー内空气中に存在していたことが分かる。この DEHP 濃度のデータと，サンプル捕集時に測定した SMPS による浮遊粒子濃度，および 2 章で測定した試験粒子銘柄ごとの物性データを用いて，以降で浮遊粒子の表面特性が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響について考察する。

3.2.6.3. 浮遊粒子濃度の評価指標に関する考察

DEHP 吸着量と浮遊粒子濃度の関係について、3.2.2 にて設定した体積濃度と表面積濃度を用いて検討した。

まず、図 3-11～図 3-15 に、それぞれの計算方法で算出した浮遊粒子濃度で DEHP 粒子態濃度を除した値、すなわち浮遊粒子の単位体積および表面積あたりの DEHP 吸着量に関して、銘柄ごとの結果を示す。評価指標が変わることで試験粒子銘柄ごとの吸着量の傾向や序列に違いが見られる。まず図 3-11 と図 3-12 より、浮遊粒子の単位体積で DEHP 吸着量を見ると、空隙考慮の有無によらず、粒子種、銘柄ごとに吸着量に大きな違いが見られる。全体の傾向として、同じ粒子種においては比表面積が大きい粒子により多くの DEHP 吸着が確認された。

浮遊粒子の単位表面積で DEHP 吸着量をみると、図 3-13 の球形近似値では銘柄ごとの差が若干小さくなったが、依然として吸着量に大きな違いがみられ、序列も同様である。一方、図 3-14、図 3-15 のように比表面積を考慮して比較すると、その差はより小さくなり序列に変化が見られた。

図 3-14、図 3-15 では計算の際に使用する粒子の密度が異なる。図 3-14 に示す浮遊粒子の球形近似体積濃度に真密度と比表面積を乗じた表面積濃度“真密度値 (Td (True density) 値)”では、比表面積の大きな銘柄は除数がかかなり大きくなるため吸着量が小さく評価された。逆に比表面積が小さい MA220 や AS50 は他の銘柄よりも 2 倍近い吸着量となっている。一方、浮遊粒子の密度に 2.2.4.5 に定義した球形粒子密度を使用した表面積濃度“球形粒子密度値 (Sd (Spherical density) 値)”を使用すると、図 3-15 のようにそれぞれのカーボンブラック、シリカについて同程度の吸着量となった。Sd 値で評価した吸着量について銘柄ごとの平均値を図 3-16 に示す。仮に $n_V = 2.0 \text{ h}^{-1}$ の条件で DEHP の吸着が平衡に達しているとする、同種の浮遊粒子には銘柄によらず同程度の DEHP が吸着するものと考えられる。したがって以降の検討で $n_V = 2.0 \text{ h}^{-1}$ の条件で DEHP の吸着が平衡に達していることが示されれば、カーボンブラックとシリカで同程度の DEHP が吸着していることとなるため、浮遊粒子の組成が DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさない可能性を示唆する結果となる。

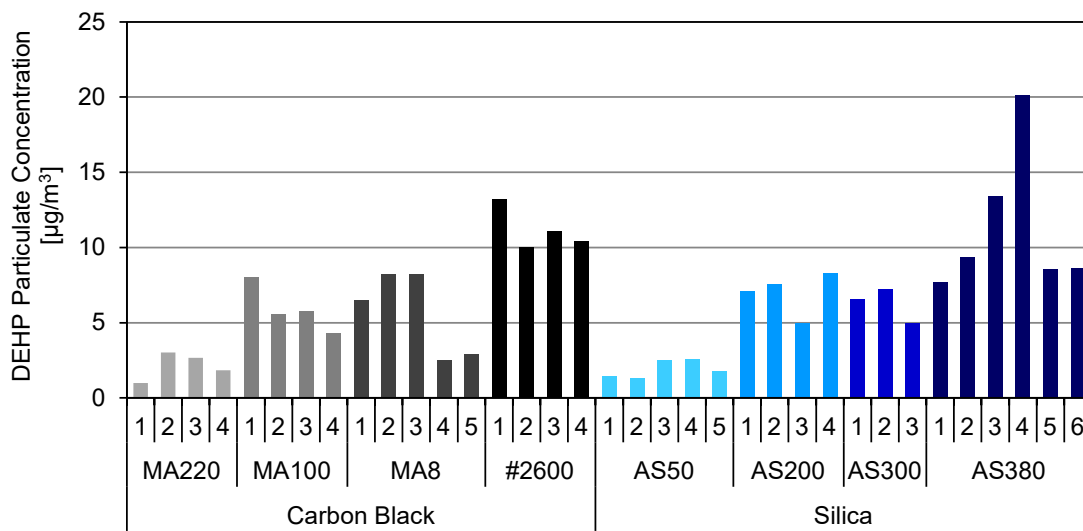


図 3-10 試験粒子の銘柄ごとに測定された DEHP 粒子態濃度 ($n_v=2 \text{ h}^{-1}$)

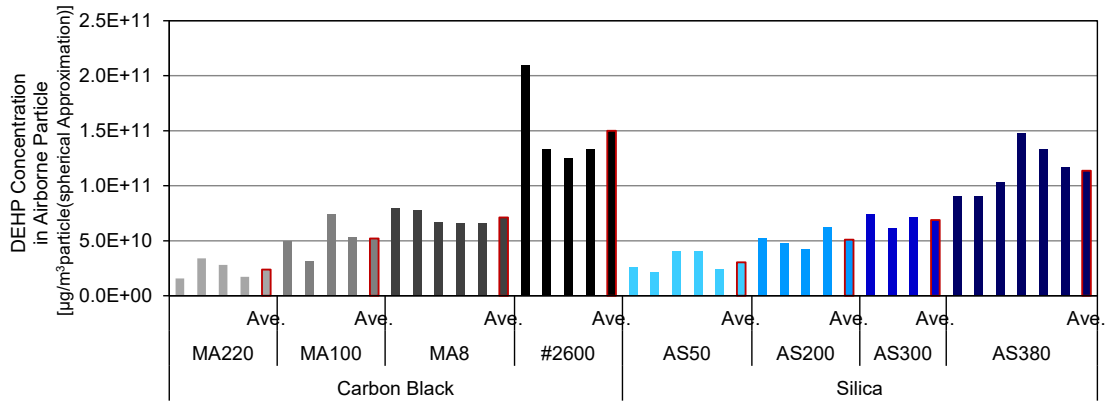


図 3-11 浮遊粒子の単位体積あたりの DEHP 吸着量
(球形近似体積濃度, ※3.2.2 における式(3.1)で算出)

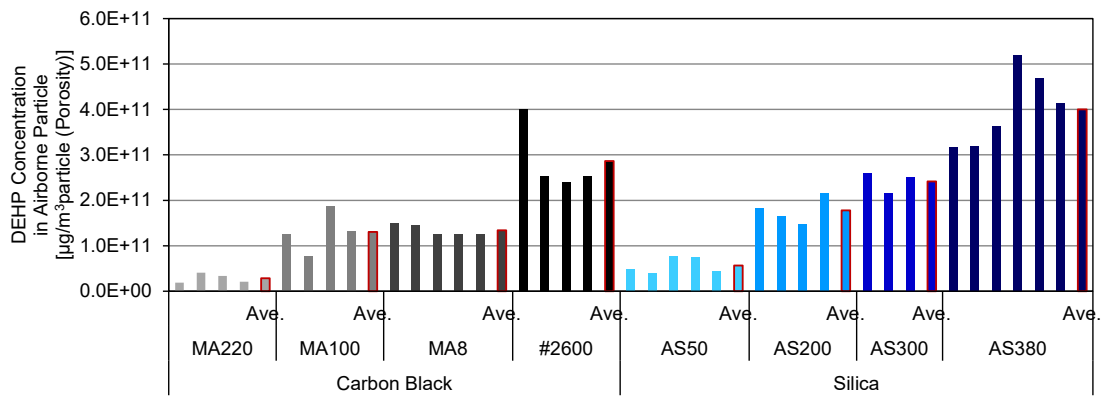


図 3-12 浮遊粒子の単位体積あたりの DEHP 吸着量
(浮遊粒子の空隙を考慮した体積濃度, ※3.2.2 における式(3.2)で算出)

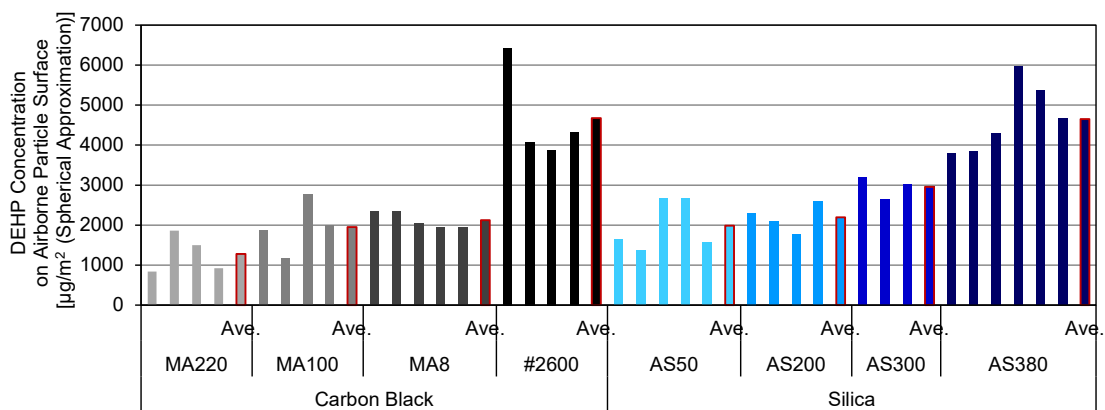


図 3-13 浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量
(球形近似値, ※3.2.2 における式(3.3)で算出)

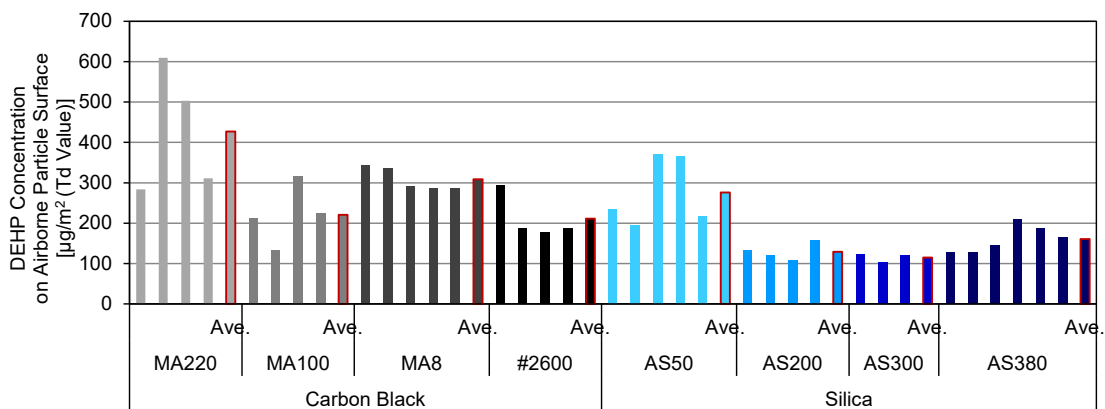


図 3-14 浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量
(Td 値, ※3.2.2 における式(3.4)で算出)

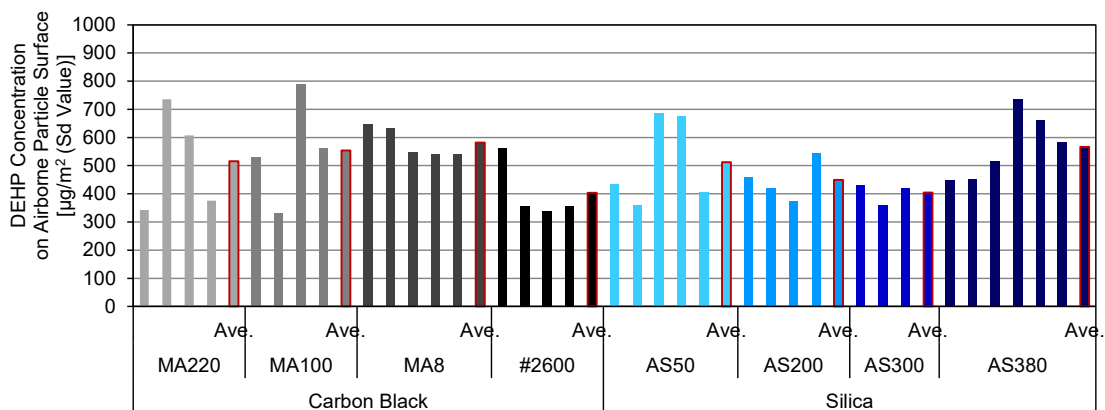


図 3-15 浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量
(Sd 値, ※3.2.2 における式(3.5)で算出)

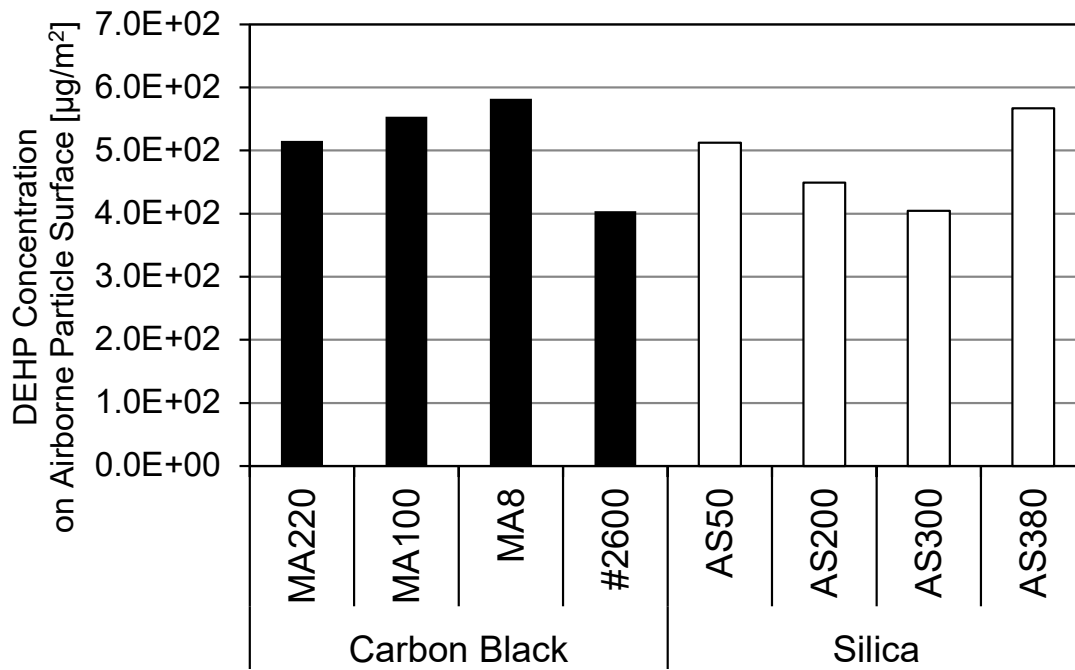


図 3-16 浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量の銘柄ごとの平均値
 (Sd 値, ※3.2.2 における式(3.5)で算出)

3.2.7. 浮遊粒子の滞留時間と DEHP 吸着量の関係

模擬浮遊粒子のチャンバー滞留時間を変え、その違いが DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討した。また、懸濁液作成に使用する試験粒子を変えることで浮遊粒子の銘柄も変え、表面特性による滞留時間影響の程度の把握も試みた。

3.2.7.1. 実験方法と設定条件

図 3-5 のチャンバーへの導入流量およびそれに付随した換気回数 n_V を $n_V = 0.5, 1, 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ と変えることで、模擬浮遊粒子のチャンバー滞留時間 t を $t = 120, 60, 30, 15, 7.5 \text{ min}$ と変化させた。それぞれの t にてチャンバー通過後の模擬浮遊粒子を捕集し、DEHP の粒子態濃度を測定した。また、懸濁液を作成するための試験粒子には、3.2.6 でも用いたカーボンブラック 4 銘柄を対象とした。

その他の実験条件として、チャンバー内の温度 T_C は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で一定とし、DEHP ガスを選択的に除去するディフュージョンチューブには、 $n_V = 0.5, 1 \text{ h}^{-1}$ の条件では 1 気筒、 $n_V = 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ では 4 気筒のものを使用した。チャンバー通過後空気の捕集量は $n_V = 0.5, 1 \text{ h}^{-1}$ では 60 L ($0.5 \text{ L/min} \times 120 \text{ min}$)、 $n_V = 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ では 120 L ($2 \text{ L/min} \times 60 \text{ min}$) を目安とした。チャンバーへの空気の置換は、 $n_V = 0.5 \text{ h}^{-1}$ で 120 min 、 $n_V = 1, 2 \text{ h}^{-1}$ で 90 min 、 $n_V = 4 \text{ h}^{-1}$ で 60 min 、 $n_V = 8$ で 30 min 以上行った。 $n_V = 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ での実験については連続して行うことがあったが、その際には 1 回目と 2 回目の実験の間で乾燥清浄空気を実験条件の換気回数になるよう導入した。その際、乾燥清浄空気は 2 時間以上を流し続け、1 回目の際に導入した模擬浮遊粒子を完全に排気したのち、2 回目の実験に臨んだ。また、3-3 に述べたとおり、エイジングチャンバー内の DEHP ガス濃度と温度は換気回数によらず、相対湿度は $n_V = 0.5, 1 \text{ h}^{-1}$ では 5% 程度、 $n_V = 2 \text{ h}^{-1}$ では 7% 程度、 $n_V = 4 \text{ h}^{-1}$ では 10% 台、 $n_V = 8 \text{ h}^{-1}$ では 20~30% 程度であることを確認した。なお、 $n_V = 2 \text{ h}^{-1}$ の実験については 3.2.6 の結果で代用している。

3.2.7.2. 実験結果

浮遊粒子の滞留時間と浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量の関係を図に示す。なお、浮遊粒子の表面積濃度には 3.2.6 の検討で高い相関が得られた Sd 値を用いている。

3.2.7.3. 滞留時間影響と DEHP 吸着の平衡状態に関する考察

浮遊粒子の滞留時間を変更した際の DEHP 吸着量の変化を図 3-17 に示す。まず浮遊粒子の単位表面積あたりの DEHP 吸着量を求め、最も滞留時間が長い $t = 120 \text{ min}$ の結果を 1 とした場合の相対的な吸着量を比較することで、滞留時間の違いが DEHP 吸着量に及ぼす影響を評価している。

MA220, MA100, MA8 の 3 種類には滞留時間 t によらずほぼ一定の DEHP 吸着量が確認された。一方、#2600 では滞留時間が短くなることで吸着量が低下する傾向が得られ、 t

= 7.5 min の条件では $t = 120$ min の際の吸着量の 4 割ほどとなった。

以上より MA220, MA100, MA8 の模擬浮遊粒子について滞留時間の全条件で吸着はほぼ平衡状態であると判断できる。また #2600 は $t = 60, 120$ min では他の 3 種類と同様の吸着状態と考えられる。

#2600 のみこのような挙動がみられた原因について、以下の二つが考えられる。まず、滞留時間が短くなることで DEHP の吸着が平衡に達していない可能性である。#2600 は第 3 章での表面特性の測定結果から、4 銘柄の中でも特に一次粒子径が小さく微小な細孔を有している。2 章に述べた通り、細孔内の拡散は空气中に比べ時間がかかるため、複雑な細孔を持つ粒子ほどより吸着平衡に要する時間がかかると考えられる。そのため、微細孔を持つ #2600 のみこのような挙動がみられた可能性がある。

もう一つの可能性として、浮遊粒子表面の水分の影響が考えられる。2 章で示した Kelvin 式が示す通り、気体の毛細管凝縮は細孔径が小さいほど小さな相対圧で生じる。そのため毛細管凝縮で細孔がふさがれ、吸着サイトそのものがつぶれてしまっている可能性がある。カーボンブラックは一般に疎水性を示すが、これについて矢野ら³⁻⁵⁾は、シリカゲル、活性炭、ゼオライトへのシロキサンの吸着挙動を検討し、シロキサンを含むベースガス中の湿度があるレベルを超えると疎水性の活性炭においても毛細管凝縮により吸着サイトがつぶれて低湿度条件よりも早く吸着剤が破過してしまうことを報告している。さらに矢野らはその対策として細孔の大きい樹脂吸着剤と同様の検討をしたところ湿度によらずシロキサンをよく除去し、これを細孔径が大きくなったことによる水の毛細管凝縮の軽減によるものと結論付けている。また同じ水分の影響でも、チャンバー空気中からの毛細管凝縮ではなく、一次粒子径が小さいことで細孔や二次粒子の形状が複雑であるために単純にコリソニアトマイザーで発生した模擬浮遊粒子の含水率が高く、それが大きい流量でリボンヒーター加熱部を通過する際に適切に細孔中の水分を除去できていない可能性も考えられる。

以上が #2600 のみ高換気回数条件で吸着量が小さくなったことに対する考え得る原因であるが、いずれも #2600 の一次粒子径が小さく微細孔を持つことに起因する。3.1 で空間の湿度影響を検討した際に使用した試験粒子は一次粒子径が AS200 が 12 nm, ASR972 が 16 nm であり、#2600 の 13 nm と同程度であるが、比表面積は AS200 : 179.8 m²/g, ASR972 : 90.9 m²/g と #2600 の 355 m²/g に比べ小さい。こういった表面特性の違いから #2600 には湿度影響がみられた可能性も考えられる。以上から、これらのデータと他の実験条件によるものをまとめて評価することは適切でないと考え、以降の検討では #2600 の $n_V = 2, 4, 8$ h⁻¹ の実験条件での結果は除外することとした。

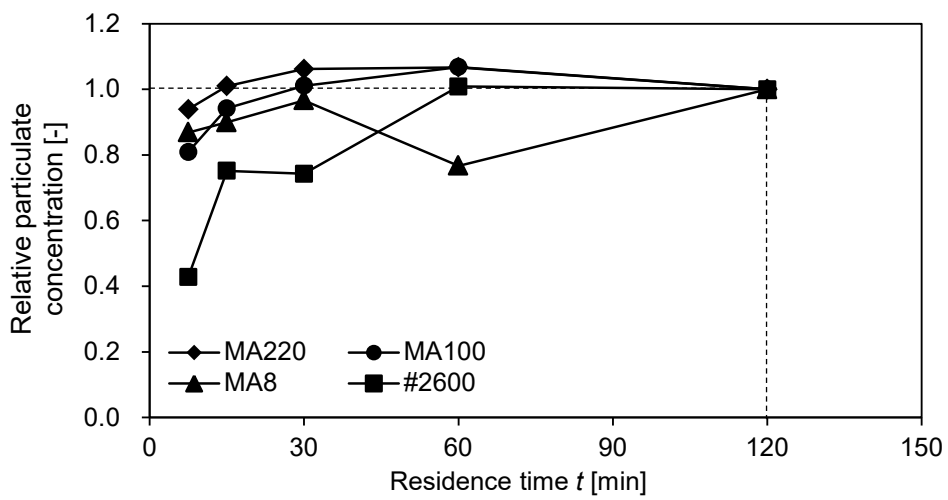


図 3-17 浮遊粒子滞留時間と DEHP 吸着量の関係

3.3. 浮遊粒子表面への SVOC 吸着機構に関する考察

以降では 3.2 で行った実験結果のうち、3.2.5、3.2.6 のデータを対象に模擬浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動実験の結果を受けて、その挙動を理論的に検討する。浮遊粒子の表面特性影響については、3.2.6 の検討から多くの試験粒子間で滞留時間によらず同程度の吸着を確認したことから、カーボンブラックは#2600 の $n_V = 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ の結果のみ除いたすべてのデータを用いて DEHP の吸着量と浮遊粒子表面積濃度との相関を検討する。浮遊粒子の滞留時間影響については、拡散方程式から多孔質粒子内の拡散速度を、Langmuir 吸着速度式から浮遊粒子表面への吸着速度を理論的に検討し、3.2.6 で得られた結果についてその妥当性を検証するとともに、理論的見地から浮遊粒子の滞留時間考慮の必要性の程度についても検討する。さらに、既報のモデル式と実験値との比較を行い、その精度の検証および問題点の抽出を行い、室内環境において浮遊粒子への DEHP 吸着挙動を評価するためにより適切なモデルについて検討する。

3.3.1. SVOC 吸着予測モデルの室空間への適用のための検討

3.3.1.1. 浮遊粒子表面特性影響の理論検討

(1) 浮遊粒子表面積濃度と DEHP 吸着量の関係

Junge 式では SVOC 粒子態濃度と浮遊粒子表面積濃度との間に、Macaky 式と Pankow 式では粒子態濃度と浮遊粒子体積（質量）濃度との間にそれぞれ比例関係を仮定している。一方、実験の結果からは、表面積濃度の中でも、特に Sd 値と DEHP 吸着量の間に強い相関関係が期待できる。そこで、横軸に浮遊粒子濃度、縦軸に DEHP 粒子態濃度を取りその関係を検討した。ここでは浮遊粒子の表面積のみに着目し、先に定義した球形近似値、Td 値、Sd 値の 3 つの浮遊粒子濃度を使用し、カーボンブラックとシリカの全銘柄をプロットした。図中では#2600 は先の滞留時間影響の検討から $n_V = 2, 4, 8 \text{ h}^{-1}$ のデータは除き、そのほかの各種各銘柄はすべての換気回数条件での実験データを使用している。浮遊粒子濃度指標ごとに評価した結果をカーボンブラックについて図 3-18～図 3-20 に、シリカについて図 3-21～図 3-23 に示す。また、浮遊粒子濃度と DEHP 粒子態濃度の比例関係を検討するため、各図にはそれぞれの関係を切片 0 で線形近似した直線とその式および決定係数 Rc^2 をあわせて示した。

まず、カーボンブラックの結果については、表面積濃度のうち球形近似値に中程度の相関が認められた（図 3-18）。銘柄ごとに見ると、発生する粒径が小さい#2600 などで誤差が目立つ。一方で、比表面積を用いた Td 値と Sd 値にはよい比例関係が確認できた（図 3-19、図 3-20）。カーボンブラックについては Td 値が $Rc^2 = 0.74$ 、Sd 値が $Rc^2 = 0.84$ とどちらも高い決定係数が得られ、とくに Sd 値の相関が強い。シリカについては、カーボンブラックよりも球形近似値と粒子態濃度の相関が強くなった（図 3-21）。比表面積を使用した二つの指標では Td 値が $Rc^2 = 0.81$ 、Sd 値が $Rc^2 = 0.82$ と、ともに同程度の高い相関を確認した（図 3-22、図 3-23）。シリカではカーボンブラックと異なり、Td 値も Sd 値と同様の相

関を示した。しかし、先の図 3-14 と図 3-15 の単位表面積あたりの吸着量の評価から、Sd 値を用いた場合は、4 銘柄の中で極端に比表面積の小さい AS50 についても同程度の DEHP が吸着していると評価できる一方で、Td 値の場合は AS50 のみ浮遊粒子単位表面積あたりの DEHP 吸着量が 2 倍程度大きく評価されてしまっている。

Td 値と DEHP 粒子態濃度とのあいだにより相関が得られた理由としては、シリカ粒子の真密度は 2.2g/cm^3 で一律としているが、AS200, 300, 380 においては球形粒子密度の値もそれぞれの銘柄で違いが僅かであることが考えられる。また図 3-22 において AS50 については、比表面積が小さいために見積もられる浮遊粒子表面積濃度も小さく、プロットがグラフの原点近くにあり、そのずれは相関係数に大きな影響を及ぼさない。こういった理由から Td 値も Sd 値と同程度の高い相関を示したものと考えられるが、図 3-14 と図 3-15 の結果から、シリカにおいても Td 値よりも Sd 値の方が DEHP 吸着量の評価に適していると考えられる。

次に、シリカとカーボンブラックを同グラフ内で検討する。以降、浮遊粒子表面積濃度の中でも比表面積を使用した Td 値と Sd 値のみで評価を行う。図 3-19, 図 3-20 のカーボンブラックと図 3-22, 図 3-23 のシリカを同図にプロットすると、Td 値では線形近似の傾きが粒子の種類ごとに大きく異なり、一つの式ではその吸着挙動を表せないのに対し、Sd 値では傾きがほぼ一致しているため、シリカとカーボンブラックでは単位表面積あたり同程度の吸着量の評価となる。これまでの検討から、表面積濃度として Sd 値の使用が最も適していると考えられることから、シリカとカーボンブラックへの DEHP 吸着量に違いがみられないというこの結果は、DEHP の浮遊粒子への吸着挙動を評価するにあたり浮遊粒子の種類を考慮する必要がない可能性を示している。

また、Sd 値はより実際に近い粒子の質量に比表面積を乗じることで求められる。つまりこの Sd 値は、Autosorb による吸着等温線測定の際に実際に窒素分子が吸着した面積に最も近いものである。2 章に示したとおり、試験粒子の銘柄ごとにメソ孔内壁表面積およびその分布には大きな違いを確認している。それにもかかわらず、メソ孔まで含めた全表面積濃度との間に相関がみられることから、DEHP 分子はメソ孔内部にも吸着しており、その拡散および吸着速度も 30 分という滞留時間に対して十分に迅速である可能性が考えられる。窒素分子の分子径は 0.4 nm 程度、DEHP 分子は 0.826 nm 程度であり、いずれも 2 nm 以上のメソ孔に拡散し、吸着していると考えられる。この細孔内部の拡散速度については、次節で理論的検討を行い、考慮の必要性を考察する。

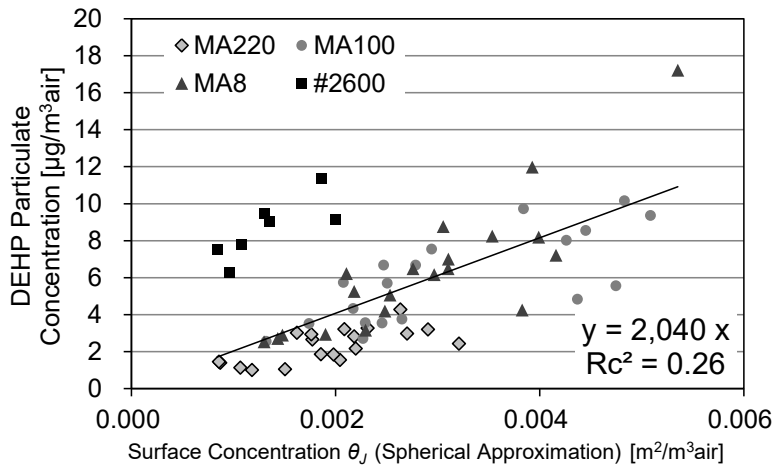


図 3-18 カーボンブラック浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係（球形近似値）

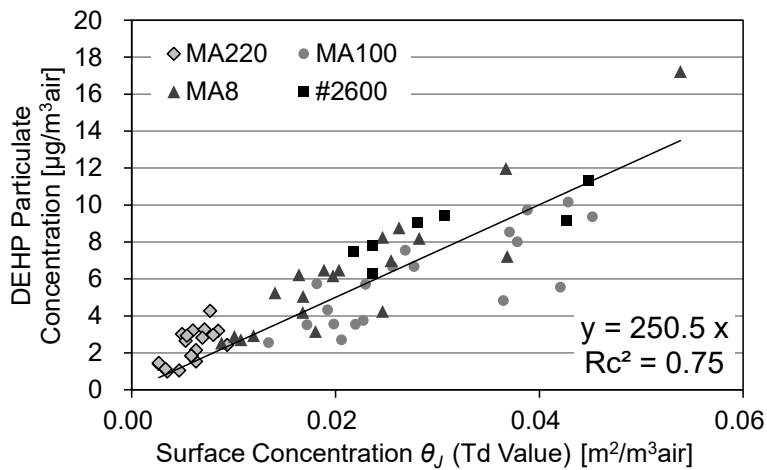


図 3-19 カーボンブラック浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係（Td 値）

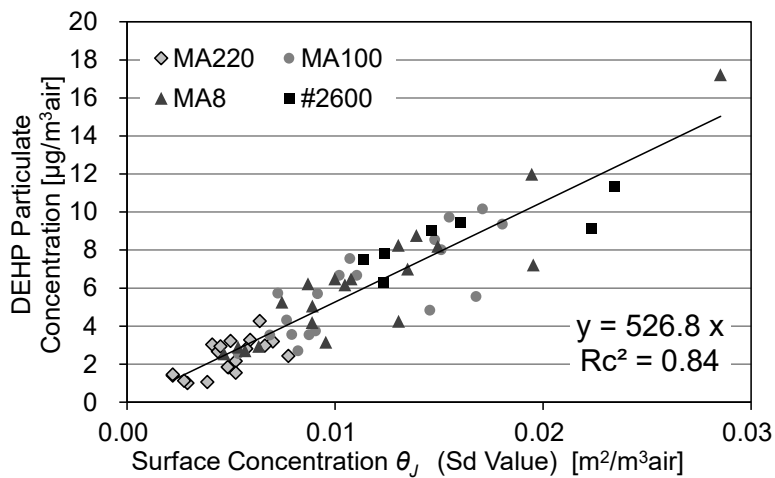


図 3-20 カーボンブラック浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係（Sd 値）

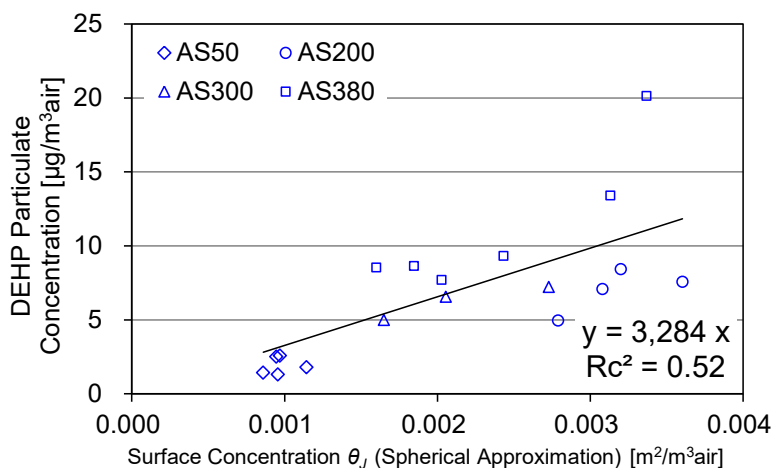


図 3-21 シリカ浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (球形近似値)

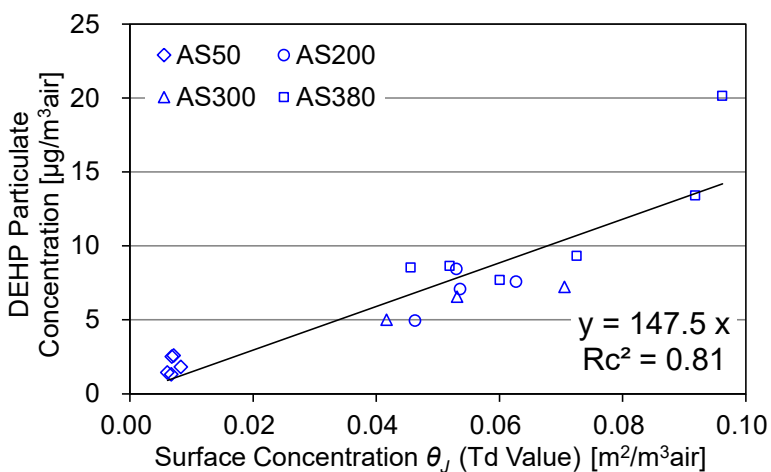


図 3-22 シリカ浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (Td 値)

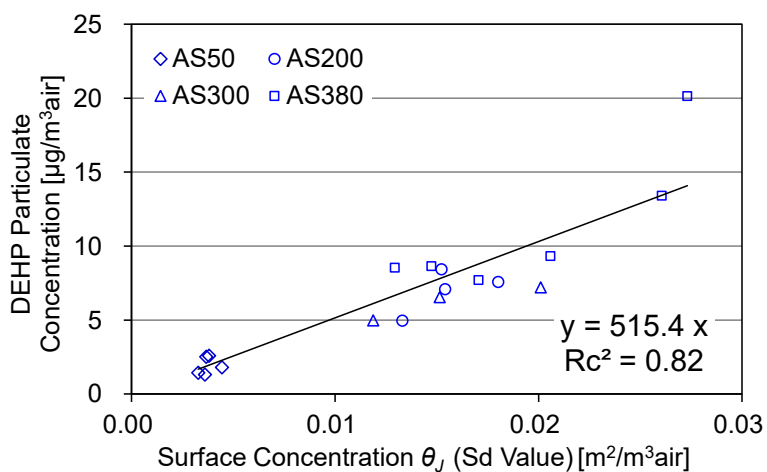


図 3-23 シリカ浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (Sd 値)

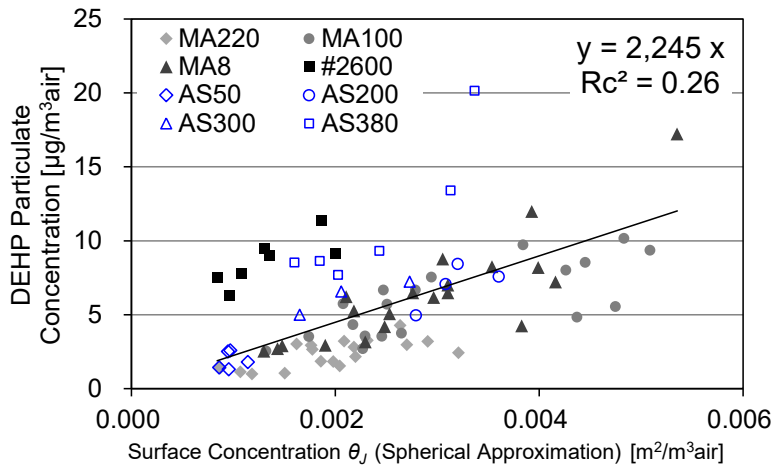


図 3-24 浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (球形近似値)

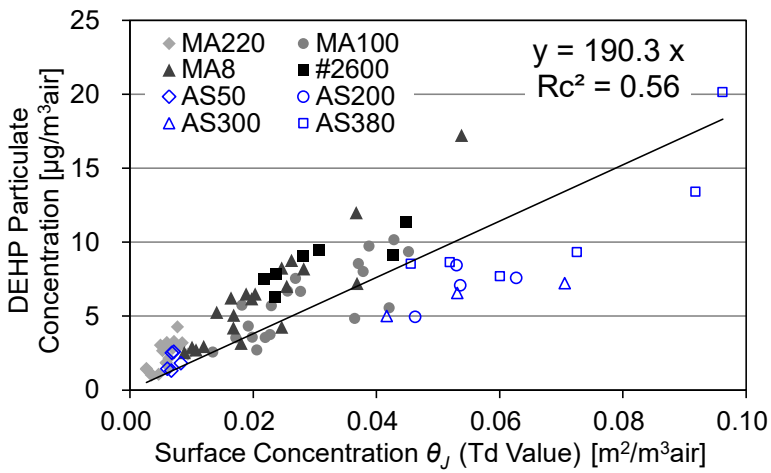


図 3-25 浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (Td 値)

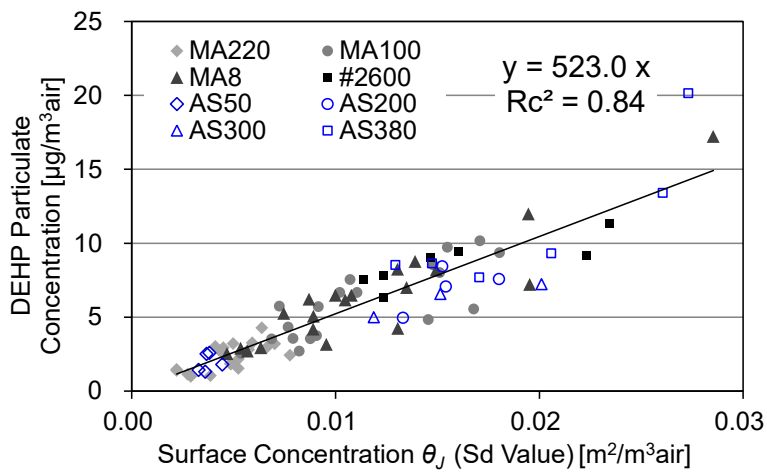


図 3-26 浮遊粒子表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の関係 (Sd 値)

(2) DEHP による浮遊粒子表面被覆率の検討

本研究における表面積濃度で評価した図 3-18～図 3-26 の各グラフの傾きは、単位表面積当たりの DEHP 吸着量を表す。一方、単分子層吸着量の理論値は式(3.11)から求まる分子占有断面積 σ^0 とアボガドロ定数 N_A 、DEHP の分子量 $M = 391$ を用いて $786 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 程度と求められるため、図 3-18～図 3-26 の傾きから球形近似値では平均してカーボンブラックで 3 層程度、シリカで 4 層程度の多分子層吸着をしている評価となる。一方で真密度値、球形粒子密度値では平均するとその吸着量は 1 層分にも満たず、Td 値の場合はカーボンブラックで被覆率 $\theta = 0.32$ 、シリカで 0.19 程度、Sd 値はカーボンブラック、シリカともに $\theta = 0.67$ 程度吸着していることになる。

一方、Langmuir 吸着等温式による被覆率 θ_L は式(2.12)で求めることができる。この式から被覆率を算出するには空間中吸着質の蒸気圧に加え DEHP の Langmuir 定数を必要とする。Langmuir 定数 b_L を求めるためには、昇温脱離によって脱離（脱着）の活性化エネルギー E_d を得て脱着速度定数を求め、式(2.55)から求まる吸着速度定数との比より求める方法や、対象としている吸着質と吸着媒の吸着挙動が Langmuir 型を示すことがわかっている場合には吸着質の吸着等温線を引き、そこからカーブフィットして求める方法などがある。並木ら³⁻⁶⁾は超音波アトマイザーを用いて発生させた $TSP = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （ただし、粒子を球形近似した体積に真密度を乗じたもの）の関東ローム（日本粉体技術工業会：JIS11 種）の模擬浮遊粒子に対し、本研究と同じ 60 L のエイジングチャンバー内で 25°C 、 $n_V = 2 \text{h}^{-1}$ の条件で DEHP のガス濃度を $C_{ag} = 1.1 \sim 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で変えて曝露させた際の吸着等温線から b'_L を求めた。ただし、 b'_L は濃度ベースの Langmuir 定数を表し、単位は $[\text{m}^3/\mu\text{g}]$ である。並木らによって得られた DEHP の吸着等温線を図に示す。 $C_{ag} = 1.1 \sim 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で吸着量が大きく変わることが確認でき、この範囲は DEHP の相対圧で 0.1～0.8 程度の領域である。並木らは $b'_L = 0.864$ と求めたが、本研究ではより正確な測定ができていると考えられる低濃度の測定点 ($C_{ag} = 1.1 \sim 3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を使用し、カーブフィットして $b'_L = 0.934 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の値を得た。これを圧力ベースの b_L に単位換算すれば、 $b_L = 1.47 \times 10^5 \text{Pa}^{-1}$ となる。本研究とは吸着媒が異なるが、3.2.6 の結果から DEHP の吸着は浮遊粒子の種類によらないと示唆されているため、この値を 25°C における DEHP の Langmuir 定数として以降で使用する。

この値と、実験条件の DEHP ガス濃度（圧力） $2.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から、Langmuir 吸着等温式による被覆率 θ_L の理論値は $\theta_L = 0.69$ となり、Sd 値による被覆状態と非常に近い結果が得られた。並木らの検討により DEHP の吸着挙動は Langmuir 吸着等温式に則ることが確認されているので、この結果は、Sd 値があるガス濃度の空間における DEHP の浮遊粒子への吸着量を正しく評価できていることを示している。

3.3.1.2. 浮遊粒子の滞留時間影響の理論検討

3.2.7 の検討結果から、実環境で想定される程度の浮遊粒子滞留時間の違いは DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさないことが示唆された。この点について、細孔内における非定常拡散方程式と Langmuir の吸着速度論から、滞留時間が SVOC 吸着に及ぼす影響を理論的に考察する。

(1) 細孔内拡散速度の検討

2 章で述べたように、粒子が多孔性である場合、吸着は単純な速度論としては考えられず、Langmuir の吸着速度式のみではその挙動を表すことができない。そこでまず、ここでは粒子を球形として、多孔性固体が有する微細孔気相中の SVOC の拡散を対象とし、いくつかの仮定のもとでその拡散モデルを導出し、その拡散速度の程度を検討する。

球形粒子への拡散

2 章で示したとおり、球座標の場合の成分 i の拡散方程式は以下の式で示される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \chi^2} + \frac{\cot \chi}{r^2} \frac{\partial C_i}{\partial \chi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \chi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \psi^2} \right) - W_i \quad (3.6)$$

粒子が完全な球であり、中心から同距離の面は一様な性質を持つとすれば、気相からの拡散は半径方向のみに生じると考えられるので、 r についての一次元として取り扱えばよい。したがって基礎方程式は式(3.6)より以下の式で示される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - W_i \quad (3.7)$$

以下、細孔内拡散の速度、すなわち第 2 章で示した図 2-4 内の 2 の影響だけを検討するため、流体境膜と吸着の影響を無視し、以下の条件で $C_i(r, t)$ について拡散方程式を解く。なお、細孔内有効拡散係数を D_e 、多孔性粒子の多孔度を ε とおく。また座標は図 2-6 のように設定し、粒子の直径を a で定数とする。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \frac{\varepsilon}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad [\text{吸着による細孔気相中化学物質の消失を無視}] \quad (3.8)$$

初期条件

$$C_i(r, 0) = 0 \quad 0 < r < a \quad [\text{粒子細孔内の気相は初期に濃度 0}] \quad (3.9)$$

境界条件

$$C_i(0, t) \neq \pm \infty \quad 0 < t \quad [\text{粒子中心において濃度は有限}] \quad (3.10)$$

$$C_i(a, t) = C_0 \quad 0 < t \quad [\text{粒子外表面の SVOC ガス濃度は } C_0 \text{ で一定}] \quad (3.11)$$

以上の条件で式(3.8)を解けば、以下の式(3.12)となる。

$$C_i(r, t) = \varepsilon C_0 + \frac{2\varepsilon C_0 a}{r\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_e}{a^2} t\right) \sin\left(\frac{m\pi r}{a}\right) \quad (3.12)$$

ある時刻 t の細孔中の全拡散質の質量 $M_t(t)$ は式(3.4)を球で積分した式(3.13)である。

$$M_t(t) = \frac{4\pi\varepsilon C_0}{3} a^3 - \frac{8\varepsilon C_0}{\pi} a^3 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_e}{a^2} t\right) \quad (3.13)$$

さらに飽和拡散質量 $M_\infty = 4\pi\varepsilon C_0 a^3/3$ で割れば、時刻 t における飽和拡散質量に対する拡散質量 $M_t(t)/M_\infty$ は以下の式で表される。

$$M_t(t)/M_\infty = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_e}{a^2} t\right) \quad (3.14)$$

式(3.14)から求めた粒子内 DEHP 拡散速度を、直径 $a = 1 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ の多孔質粒子について図 3-28 に示す。なお、グラフ描画ソフトには GClac-Plus³⁷⁾を用い、級数和を $m = 1 \sim 1000$ までとした。拡散係数は 2.1.1.4 で示したいずれかの理論から求めることもできるが、本研究で使用した試験粒子は細孔分布に明確なピークを持つものがみられなかったため、文献値³⁸⁾を参考に細孔内有効拡散係数 $D_e = 1.0 \times 10^{-6}$ (一般的な活性炭ペレット中の細孔拡散係数)を設定した。

図 3-28 から、細孔内の気相拡散は瞬時に平衡に到達することがわかる。直径 $100 \mu\text{m}$ は実際の室内浮遊粒子に比べ非常に大きなものであるが、それでも細孔内拡散は迅速である。また、今回使用した細孔内有効拡散係数 D_e は室内空気中に浮遊している粒子より複雑な細孔を持つ吸着剤のもので、その値はかなり小さい。そのため実際の浮遊粒子への細孔内拡散はさらに素早く生じるものと考えられる。Mu ら³⁹⁾は多孔性かつ液状有機物膜を持った粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の粒子を対象に DEHP の細孔内拡散の挙動を検討しており、本研究と同程度のオーダーの時間で DEHP がメソ孔内に拡散することを示している。

以上から、拡散方程式からも、浮遊粒子表面の細孔の構造や量、細孔径の違いは、吸着質の吸着速度に影響を及ぼさないとしてよいと考えられる。

(2) 吸着速度の検討

細孔内拡散が瞬時であることが確認できたため、次に SVOC の吸着速度について速度論より検討する。3.3.1.1 の結果より、DEHP の浮遊粒子への吸着はその表面積濃度が重要であることが示唆された。そこで Langmuir の吸着速度式から求まる、吸着平衡の到達に要する時間と先の実験で設定していた浮遊粒子の滞留時間とを比較する。

2章に示したとおり、Langmuir 吸着速度式において吸着の非定常状態を仮定すれば、吸

着媒の被覆率 $\theta_L(t)$ の時間微分は以下のように示される³⁻¹⁰⁾。

$$\frac{d\theta_L(t)}{dt} = k_a(1 - \theta_L)sP - k_d\theta_L \quad (3.15)$$

これを初期条件 $\theta_L(0) = 0$ にて解けば、以下の式となる。

$$\theta_L(t) = \frac{sPb_L}{1 + sPb_L} [1 - \exp \{-(k_d + k_aPs)t\}] \quad (3.16)$$

以降、ここでは単純化のため付着確率 $s = 1$ とおく。吸着平衡時の被覆率 $\theta_L(\infty)$ は、

$$\theta_L(\infty) = \frac{Pb_L}{1 + Pb_L} \quad (3.17)$$

であり、式(3.16)を式(3.17)で除すことである時刻 t における被覆率の平衡到達率 $\theta_L(t)/\theta_L(\infty)$ を求めることができる。

b_L は並木らの既往研究から $b_L = 1.47 \times 10^5 \text{ Pa}^{-1}$ であり、吸着速度定数 k_a は以下の式で求められる。この各パラメータに DEHP の場合の値を用いれば、 $k_a = 6.38 \times 10^3$ となる。

$$k_a = \frac{N_A \sigma^0}{\sqrt{2\pi(M/1000)RT}} \quad (3.18)$$

σ^0 : 吸着質分子 1 個の占有断面積 [m^2] (DEHP は 298 K(25 °C)で 8.26×10^{-19})
 N_A : アボガドロ数 [mole^{-1}] M : 吸着質モル質量 [g/mole]
 R : 気体定数 (= $8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) T : 空気温度 [K]

脱着速度定数は $k_d = b_L/k_a$ より $k_d = 0.043 \text{ sec}^{-1}$ であるので、25 °Cにおける吸着媒の曝露時間と被覆率の平衡到達率 $\theta_L(t)/\theta_L(\infty)$ は空間の DEHP ガス濃度ごとに図 3-29 のような関係となる。図には本研究の実験条件に加え、Wang ら³⁻¹¹⁾による DEHP ガスの実測結果 ($C_{ag} = 0.05 \sim 1.86 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) の代表値 ($C_{ag} = 0.05$ (実測最低値), 0.47 (実測平均値) $\mu\text{g/m}^3$)、また参考として、Wang らの実測最低値からさらに 1 オーダー低い $C_{ag} = 0.005 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ とした場合の被覆率の変化もあわせて示す。この図より、 $\theta_L(t)/\theta_L(\infty) = 0.9$ となるまでに本研究での実験条件では 15 sec 程度、最も時間のかかる Mackay らの推定ガス濃度 $C_{ag} = 0.005 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ の条件でも、60 sec 程度しか要さない結果となる。理論的な知見からも、実験条件はもとより、一般的な DEHP 濃度でも換気回数 $n_V \leq 8 \text{ h}^{-1}$ (滞留時間 7.5min) の条件でほぼ吸着平衡に達していると考えられる。 $C_{ag} = 0.05 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ と $0.005 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ のケースを比較するとわかるように、DEHP 濃度が低くなることで理論値はある曲線に収束していく。これは吸着速度定数と DEHP 圧力の積 $k_a P$ すなわち衝突頻度が、理論上 DEHP 濃度に比例するのに対し、脱着速度定数は DEHP 濃度によらず一定の値を取ることで、DEHP 濃度が減少することで式(3.4)の指数部分が k_d に収束するためである。この値が小さい場合には Langmuir 定数は大きくなり、それに伴い、ある DEHP 濃度における表面被覆率も大きくなり、また吸着平衡に達するまでの時間は長くなる。

以上の理論的検討と、3.2.7の実験結果から、一般的な室内環境の換気条件を考えた場合、SVOCの浮遊粒子への吸着は平衡に達しているとして差し支えないものと考えられる。このことから#2600にみられた高換気回数におけるDEHP吸着量の低下は、吸着が平衡に達していないのではなく、水分影響による吸着サイトの消失が生じ、平衡吸着量そのものが変化している可能性が考えられる。

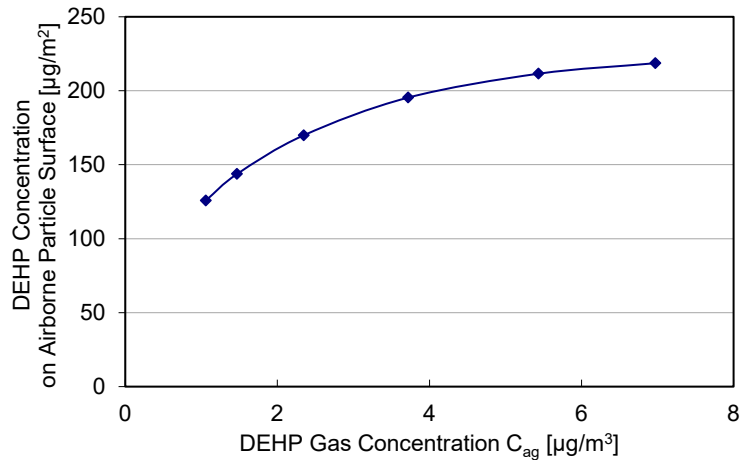


図 3-27 DEHP ガス濃度と浮遊粒子への吸着量の関係³⁻⁶⁾

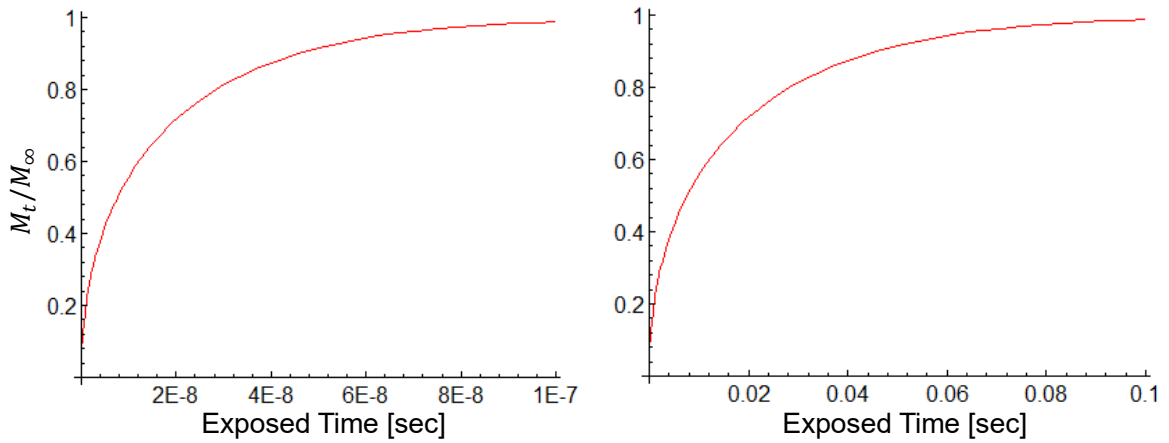


図 3-28 多孔性浮遊粒子への拡散速度（左：粒径 1 μm ，右：粒径 100 μm ）

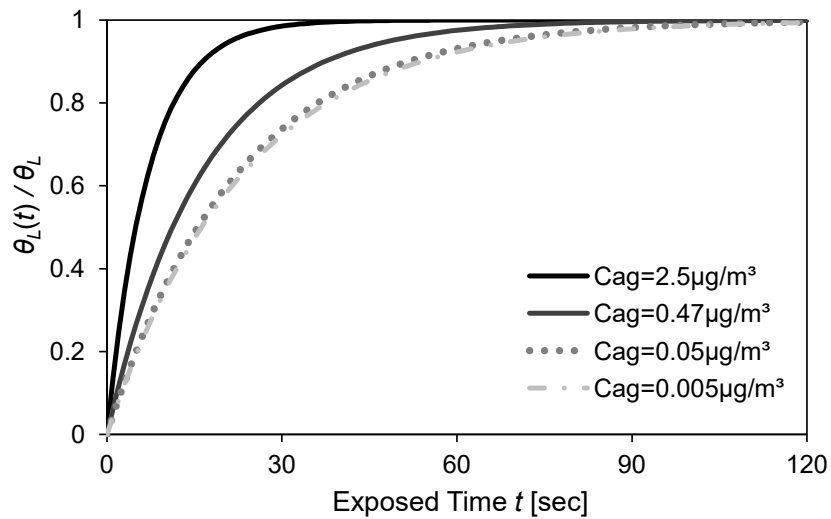


図 3-29 Langmuir 吸着速度式による滞留時間と吸着平衡到達率の関係

3.3.2. モデルと実験値の比較

本章で行った実験結果から算出した DEHP の粒子態割合 ϕ と、既報の吸着予測モデルについて比較を行い、その精度について検討する。また既報モデルの課題を抽出し、より室内環境の SVOC 吸着予測を行うことに適したモデルを導出する。

3.3.2.1. Junge 式との比較

3.2.6, 3.2.7 における実験結果と Junge 式^{3-12), 3-13)}との比較を図 3-30 に示す。浮遊粒子の表面積濃度には、3.3.1.1 の検討から Sd 値を用いている。Junge 式による粒子態割合 ϕ の推定値は、浮遊粒子表面積濃度の上昇に伴い $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$ 程度まで急激に増加し、その後緩やかに 1 に収束していく評価となる。Junge³⁻¹²⁾や Bidleman³⁻¹⁴⁾が提唱している都市域の空气中浮遊粒子表面積濃度が Junge: $3.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$, Bidleman: $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$ 程度であるため、この濃度に従えば Junge 式による ϕ の推定値は都市域で 0.5~0.9 で見積もられる。一方、本研究における表面積濃度は Sd 値で $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$ の範囲に分布する。また粒子態割合 ϕ は 0.3~0.8 の値を取る。実験値の ϕ も浮遊粒子表面積濃度の増加に伴う上昇を見せ、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$ までで ϕ が急激に増加する傾向も Junge 式に一致している。これは、Junge 式において粒子態濃度 C_{ap} の算出に $C_{ap} = \theta N_s \theta_j$ という表面積濃度 θ_j との比例関係を仮定しているのに対し、実験値においても 3.3.1.1 で示したように DEHP の粒子態濃度と浮遊粒子表面積濃度 (Sd 値) に比例関係が成立していたことによるためである。しかしながら、Junge 式による推定値は本研究においては 0.8~0.99 程度で見積もられ、実験値を大きく上回っており、過大評価となっている。以上から、浮遊粒子表面積濃度に粒子態濃度が比例する仮定は実現象に合っているものの、Junge 定数とそれを構成するパラメータが本研究中の実験条件に合っていないものと考えられる。

3.3.2.2. Mackay 式との比較

Junge 式と同様に、3.2.6 における実験結果と Mackay 式³⁻¹⁵⁾を比較したものを図 3-31 に示す。なお、Mackay 式は浮遊粒子濃度として質量濃度 TSP を使用するが、浮遊粒子の密度もパラメータに含むため、球形粒子密度では銘柄ごとに、真密度でもカーボンブラックとシリカでは異なるため、銘柄ごとにその評価も異なる。そこで先述の通り、Mackay 式の評価は式(2.75)と(2.82)を用い、横軸に浮遊粒子の体積濃度をとって評価した。実験値の浮遊粒子体積濃度には 3.2.2 の式(3.2)に定義した、浮遊粒子の空隙を考慮した体積濃度を使用した。

図から、Junge 式に比べ Mackay 式は粒子態割合 ϕ の傾向を掴めていないことがわかる。Mackay 式はある比例定数を用いて粒子態濃度と TSP (または体積濃度) との比例関係を仮定しているが、先の検討から実験ではそのような比例関係は確認できなかったため、実験値が体積濃度に対し大きく散らばってしまっている。本研究では様々な表面特性を有する

試験粒子を使用した。Mackay 式の比例定数は大気中浮遊粒子へのベンゾ[a]アントラセンの吸着に関するわずかな実測データ³⁻¹⁶⁾から求められており、吸着質および吸着媒の特性が本実験条件と大きく異なる可能性が考えられる。銘柄ごとにみれば、浮遊粒子の体積濃度と表面積濃度の間には一定の関係があるため、ある程度の傾向はつかめていることも分かり、浮遊粒子の表面特性が本研究のように大きく変わらない場合には大まかな傾向は表せると考えられる。

3.3.2.3. Junge 式のガス高濃度領域への拡張と実験値との比較

先の項で既報の吸着モデルについて実験値との比較検討を行ったが、Mackay 式よりも Junge 式の方がより粒子態割合 ϕ の傾向を掴んでいること、Junge 式は実験値に比べ ϕ を過大評価することを確認した。

Junge 式の導出過程に立ち返れば、本研究での実験条件と Junge 式の前提における大きな違いは、吸着質 (DEHP ガス) 濃度の条件であると考えられる。Junge 式が吸着質ガスの極低濃度下における使用を前提としているのに対し、本研究の実験における DEHP ガス濃度は絶対量で見ればごくわずかであるが、飽和濃度に対する相対濃度 (相対圧) は 0.26 程度となる。Junge 式は導出の際に $Pb_L \ll 1$ より Langmuir 吸着等温式の線形性を仮定したうえで、BET 吸着等温式が単分子層吸着と仮定できることから両式を結びつけている。そこで、本研究の実験条件で $Pb_L \ll 1$ の仮定が成立するか検討すると、実験の際の DEHP ガス圧力が 1.54×10^{-5} Pa 程度であったことを考えると $Pb_L = 2.26$ 程度であり、 $Pb_L \ll 1$ の仮定が適用できるほど本研究の DEHP ガス濃度は低くないものと考えられる。また BET 吸着等温式の定数 b_B は、Thibodeaux らによって一般的な SVOC に対し $b_B = 35$ が推奨されている³⁻¹⁷⁾。

これら定数を用いて、Langmuir 吸着等温式と BET 吸着等温式およびそれらを線形近似した場合の被覆率は、それぞれ以下の式で示される。

$$\theta_L = \frac{b_L P}{1 + b_L P} \quad [\text{Langmuir 式 (非線形)}] \quad (3.19)$$

$$\theta_L' = b_L P \quad [\text{Langmuir 式 (線形)}] \quad (3.20)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P}{(P_0 - P) \{1 + (b_B - 1)(P/P_0)\}} \quad [\text{BET 式 (非線形)}] \quad (3.21)$$

$$\theta_B' = \frac{b_B P}{P_0} \quad [\text{BET 式 (線形)}] \quad (3.22)$$

これらを用いて Junge 式と同様の導出を再度行えば、以下の 4 式となる。

$$\phi = \frac{b_L N_s RT \theta_J}{(1+b_L P)+b_L N_s RT \theta_J} \quad [\text{Langmuir 非線形モデル}] \quad (3.23)$$

$$\phi = \frac{b_L N_s RT \theta_J}{1+b_L N_s RT \theta_J} \quad [\text{Langmuir 線形モデル}] \quad (3.24)$$

$$\phi = \frac{b_B N_s RT \theta_J}{(P_0-P)\{1+(b_B-1)(P/P_0)\}+b_B N_s RT \theta_J} \quad [\text{BET 式非線形モデル}] \quad (3.25)$$

$$\phi = \frac{b_B N_s RT \theta_J}{P_0+b_B N_s RT \theta_J} \quad [\text{BET 式線形モデル (Junge 式)}] \quad (3.26)$$

式(3.4)は Junge 式そのものである。Junge は先にも述べたとおり、式(3.4)中の $b_B N_s RT$ を Junge 定数 c_J としてまとめ、大気中における化学物質の粒子態割合の実測結果から $0.172 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ としており、この値は吸着質や吸着媒によって大きな変化はないとしている³⁻¹²⁾。一方、DEHP の吸着を想定して $b_B = 35$ 、また式(3.11)から求まる $N_s = 2.01 \times 10^{-6}$ を代入すれば、 25°C ($T = 298 \text{ K}$) において $c_J = 0.174$ となり、その値は Junge が提唱する値とほぼ同程度である。

これら式(3.23)~(3.25)と Junge 式による粒子態割合 ϕ の推定値を、本研究における実験値と共に示す。先述の通り、式(3.4)は Junge 式の定数を $c_J = 0.174$ としただけであるため、Junge 式の推定値とほぼ同じ評価となることからここでは除いた。そのほかの式は Junge 式の推定値を下回り、線形近似していないもの、とくに式(3.23)は実験値によい一致を示した。Langmuir 吸着等温式を線形近似している Junge 式では、吸着サイトの存在を考慮しておらず、吸着質濃度の上昇に比例して粒子態濃度も増加する場合を推定することになってしまう。一方で式(3.23)は吸着サイトの被覆を考えた Langmuir 式そのものを用いて DEHP の粒子態濃度を評価するため、吸着質の濃度が高くなるに従い吸着媒表面のサイトが埋まり、被覆率が飽和に近づいていく挙動を反映しているが、本研究の実験でも同じような挙動が起きている可能性がある。このことから、吸着質が高濃度条件であっても、Langmuir 吸着等温式そのものに立ち返って粒子態濃度を評価することで、 ϕ を正確に評価できると考えられる。

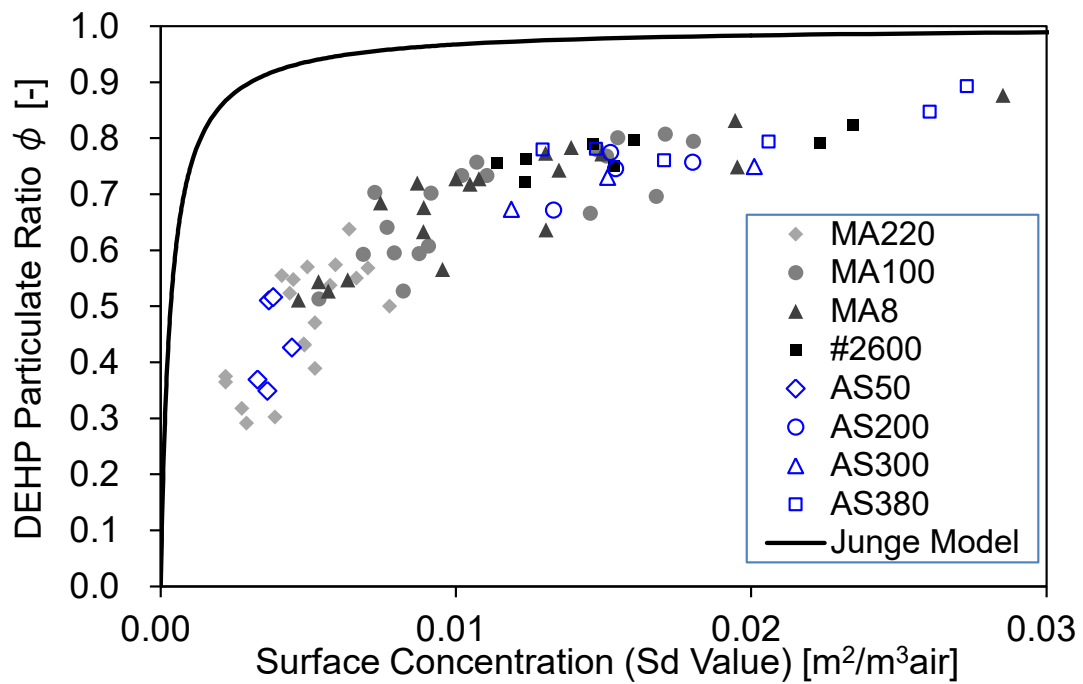


図 3-30 Junge 式と実験値の比較

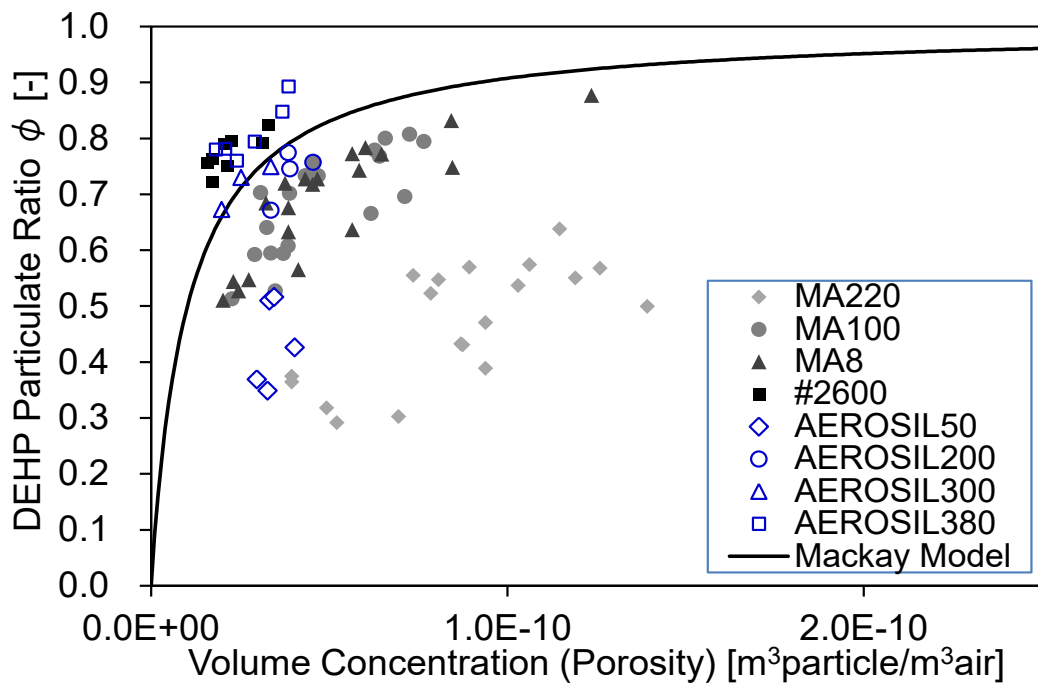


図 3-31 Mackay 式と実験値との比較

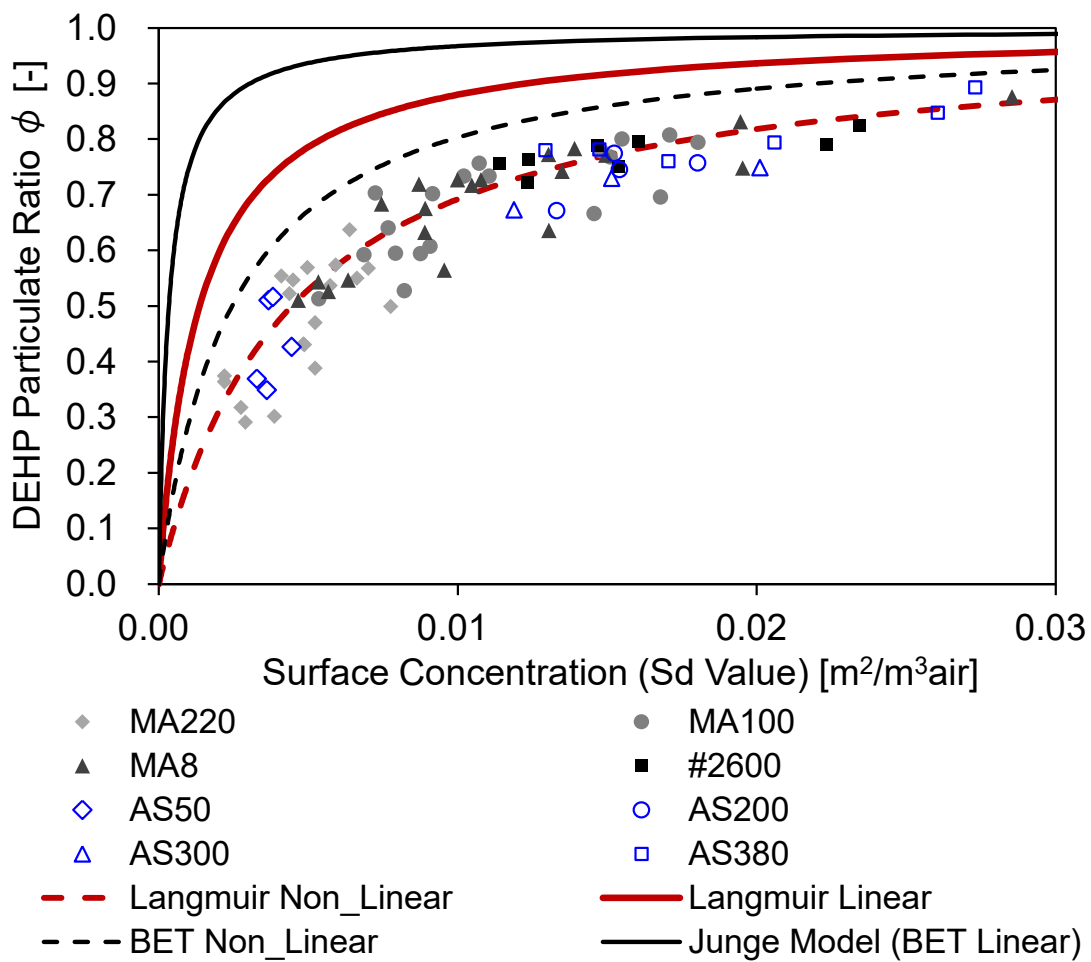


図 3-32 導出した各吸着モデルおよび Junge 式と実験値との比較

3.3.3. 室内環境における SVOC 吸着予測モデルの提案

以上の検討から、本研究のような吸着質の高濃度領域下では Junge 式は過大評価につながることを確認した。そこで、次に実際の室空間において DEHP に対して Junge 式の適用可能性を検討した。図 3-33 に、上記 4 式と粒子態割合 ϕ の推定値と DEHP ガス濃度との関係を示す。この計算に使用するパラメータの各値は、浮遊粒子表面積濃度 θ_j は Bidleman が推奨している $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3\text{air}$ 、空間温度 $T = 298 \text{ K}$ 、飽和蒸気圧 $P_0 = 5.82 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ としている。

図の通り、線形近似をしている式(3.24)と式(3.4)はどちらも DEHP ガス濃度に粒子態濃度が比例する評価となるため、粒子態割合 ϕ を計算した際にはガス濃度によらず一定となる。Langmuir 吸着等温式をそのまま利用した式(3.23)は、はじめは線形と同様の挙動を示すが、ガス濃度の上昇に伴い ϕ の値が小さくなることがわかる。BET 吸着等温式をそのまま利用した式(3.25)は、 $C_{ag} = 4.0 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度から急激に ϕ が上昇を始めるが、これは多分子層形成を評価する BET 吸着等温式の性質のためであり、この濃度あたりから多分子層の形成が一気に進むことを評価している。また、本研究の実験条件である $C_{ag} = 2.4 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近辺では、式(3.23)と式(3.25)の ϕ が最も近づくため、図 3-32 に示すようにそれぞれの評価が近く、したがってどちらも実験値に近い傾向を示した。しかし、 C_{ag} が低濃度の場合には式(3.25)による評価は式(3.23)に比べ非常に大きな値を取るため、チャンバー内の DEHP ガス濃度がほぼ一定であった本研究での実験結果と比較した図 3-32 のみからその誤差は小さいとは結論できない。この点については、並木らの実験で DEHP 濃度を $7.0 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度とかなり高濃度まで上げて実験したにもかかわらず BET 型のような凝縮（多分子層吸着）は見られず Langmuir 型の吸着挙動を示したことや、先述の被覆率の検討からも Langmuir 式を用いた式(3.23)が DEHP の吸着挙動を表すためにもっとも適していると考えられる。並木らが検討した濃度よりも高い値、特に飽和状態の付近では BET 型の吸着等温線にみられる吸着量の立ち上がりが生じる可能性も考えられるが、実際の空間でこういった値を DEHP 濃度がとることは考えにくい。

また、このグラフから、オリジナルの Junge 式は DEHP のガス濃度が低濃度（横軸 0 近辺）であっても式(3.23)に比べ評価が過大となっていることがわかる。これは Junge 式中のパラメータ、Junge 定数が DEHP の挙動にそぐわないためであると考えられる。Junge 定数の値はポリ塩化ビニフェル（PCBs）やジクロロジフェニルトリクロロエタン（DDT）、水銀（Hg）の実測による分配データを用いて算出されている^{3-12),3-18)-3-21)}。Junge 式は大気粉塵への化学物質の吸着を予測するために構築されたため、これらの実測は大気粉塵への吸着を対象に行われたものであり、特に Hg はハワイの火山灰への吸着を対象としている。ここに二つの問題が考えられる。まず一つは、その実測データの多くが PCBs や Hg を対象としていることである。PCBs は常温で揮発性が高いわけではなく、産業活動などで高温で熱せられるなどして大気中に混入する。沸点は $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度と非常に高く、SVOC の中でも沸点の高い DEHP ($385 \text{ }^\circ\text{C}$) よりも空気中で浮遊粒子へ吸着・凝縮しやすいと考えられる。

Bidleman らによれば実測の PCBs のなかでもポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) の粒子態割合 ϕ は 0.74~0.99 程度であり、多くが 0.9 以上であった。Hg とその化合物の沸点もまた 350~600 °C 程度と高い。またもう一つの問題として、Hg については吸着媒側の表面特性の影響が考えられる。火山灰はその生成の過程で微細孔を多く含み、比表面積が非常に大きいことで知られている。雨宮らの火山灰の比表面積実測からは、40~180 m²/g の値が得られている。一方、Junge がもとにした Eshleman ら³⁻¹⁸⁾の実測はあくまで空気中にどの程度 PCBs が漂っているかを測定することに重点を置いており、浮遊粒子の細孔まで考慮して吸着挙動を検討したものではない。一方で本研究から DEHP はメソ孔内部まで吸着していることが示されているため、微細孔にも PCBs が吸着していることを考えられる。比表面積が実際の都市域の浮遊粒子よりも大きいと考えられる火山灰を対象として、表面積濃度を球形近似で求めてしまうと、浮遊粒子への化学物質の吸着量を過大評価してしまう可能性がある。また、水銀化合物は火山灰とともに発生するため、純粋な吸着現象とは異なる可能性がある。Junge 式の過大評価は都市域の大気中浮遊粒子への PCBs の吸着挙動にも実際にみられている。鈴木ら³⁻²²⁾はハイボリュームエアサンプラーを用いて愛知県の大気環境中の PCBs を採取し、ガス態と粒子結合態に分けて測定し、その結果を Junge 式および Pankow の吸収式と比較した。その結果、2つのモデルとの比較は図 3-34、図 3-35 のようになり、Junge 式は実験値に比べ推定値が過大評価となることを示している。したがって、単純に DEHP と PCBs といった吸着質の違いだけでなく、Junge 定数算出に使用した実測データの表面特性の違いが影響している可能性がある。以上のような、非常に吸着しやすい吸着質と、多くの微細孔を有すると考えられる吸着媒のそれぞれが影響して Junge 定数が室内環境で SVOC の吸着挙動を推定する際には大きく見積もられてしまっていると考えられる。

また線形モデルの適用範囲について考えるために、式(3.23)と(3.24)の誤差をみると、図 3-33 から $C_{ag} = 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度までは線形モデルでも十分に正確な評価が可能であるが、それ以上になると誤差が大きくなる。Wang ら³⁻¹¹⁾によって実測された室内空気中 DEHP ガス濃度は表 3-2 に示す通りであり、これより実空間においても DEHP ガス濃度の値次第では ϕ の過大評価が懸念される。これは SVOC のガス濃度が大気環境中と室内空間とで大きく異なることに起因すると考えられる。Junge 式は大気環境中での使用を想定して構築されたため、吸着質のガス濃度を無条件に低濃度と仮定しているが、室内環境中 SVOC にはこの前提が成り立たないことを考えると、既存の Junge 式をそのまま室内空間における SVOC の吸着挙動の推定に適用することはふさわしくないと考えられる。

以上から室内空間で DEHP の粒子態割合を評価する場合には式(3.23)の方が Junge 式よりも適していると考えられる。この式の利点をまとめると、実験から得られた DEHP そのものの吸着特性を反映した Langmuir 定数 b_L を使用しているため、より SVOC の評価に適した物性値となっていると考えられること、吸着質ガスの高濃度条件下で吸着サイトが埋まってしまう挙動を反映していることである。一方で式(3.23)の問題点として、空気中

DEHP の圧力（濃度）を知る必要があることがあげられる。Junge 式は BET 吸着等温式と Langmuir 吸着等温式を線形近似し、結びつけているために空間中吸着質の蒸気圧の項を消去しているが、式(3.23)はその項について詳細に評価をすることで精度を高めている。そのため、ある空間の粒子態割合 ϕ を評価するために、まず空間中の DEHP ガス濃度を測定しなければならないことに注意が必要であり、Junge 式に簡便性の点で劣ることに課題がある。また、温度が変わることで b_L が大きく変化することも考慮しなければならない。 b_L は吸着速度定数と脱着速度定数から以下の様に表される。

$$b_L = \frac{\tau_0 N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(\frac{E_d}{R/T}\right) \quad (3.27)$$

式(3.4)より b_L は温度 T に強く依存することがわかり、空間の温度が変わる場合には定数ではない。本研究では DEHP の吸着等温線をカーブフィットで引くことで 25°C における b_L を求めたが、より汎用性を求めるためには昇温脱離から DEHP の E_d を求め、 b_L を温度の関数として表す必要があると考えられる。これらは今後の課題とする。

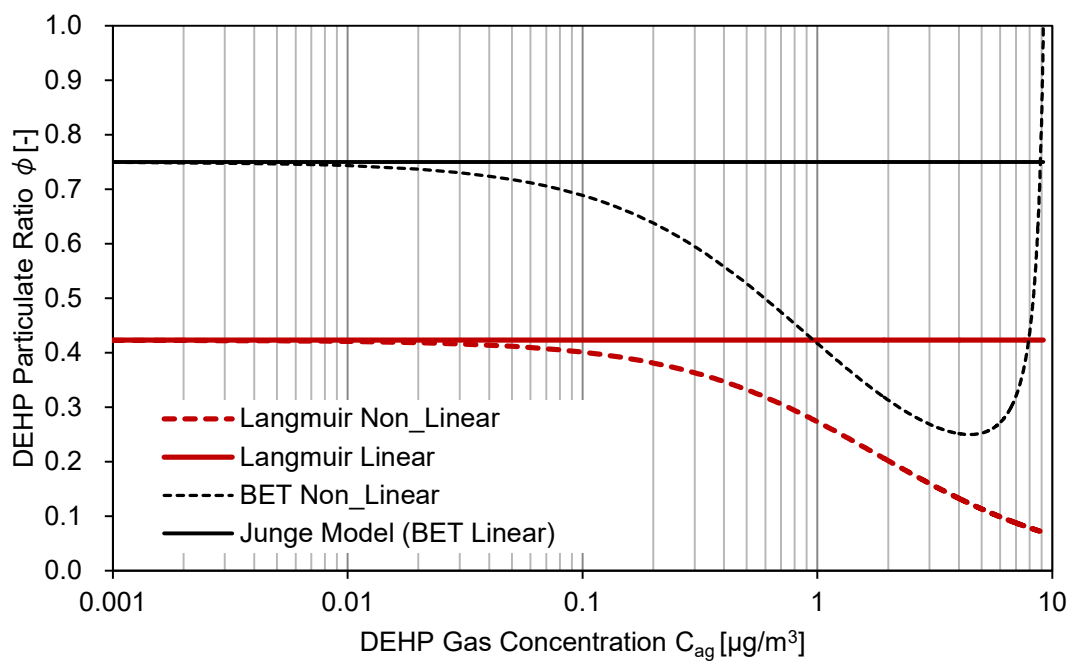


図 3-33 線形近似モデルおよび非線形モデルと DEHP ガス濃度の関係

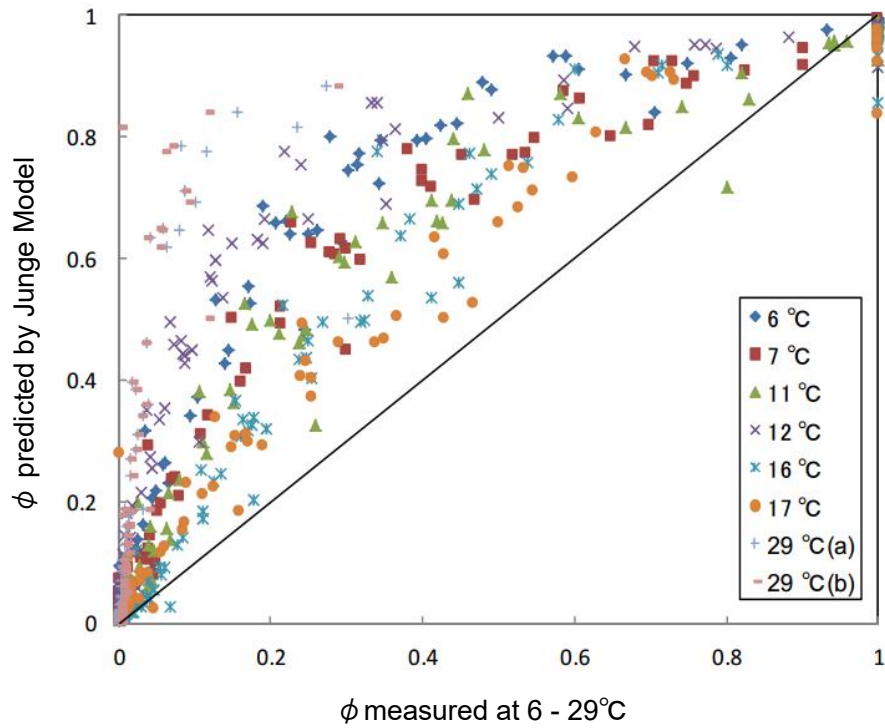


図 3-34 大気中 PCBs の粒子態割合 ϕ の実測値と Junge 式との比較³⁻²²⁾

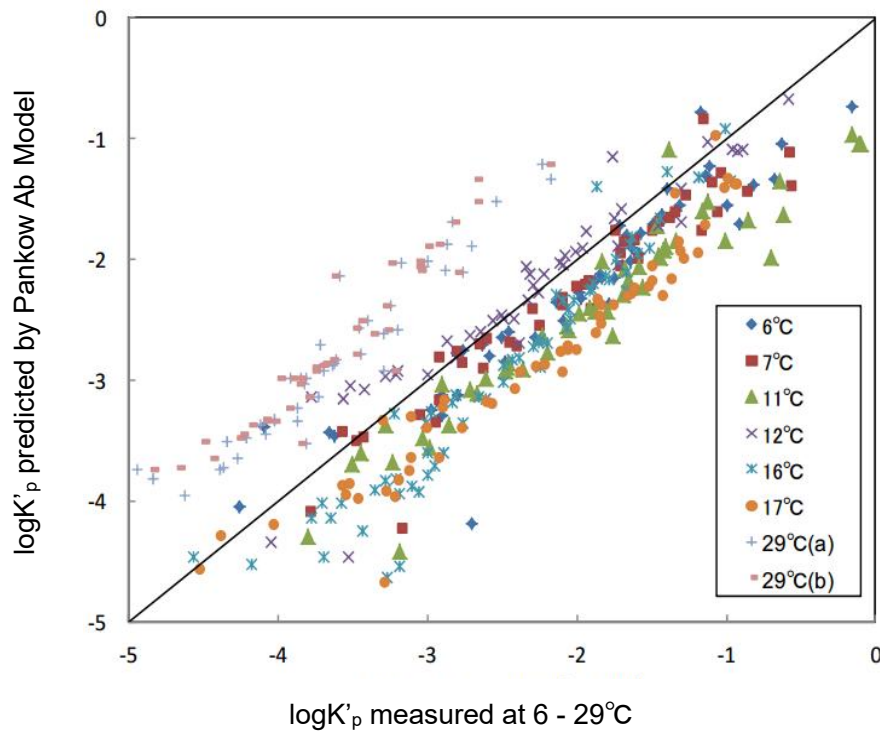


図 3-35 大気中 PCBs の粒子態割合 ϕ の実測値と Pankow の吸収式との比較³⁻²²⁾

表 3-2 Wang らによる一般室空間中の SVOC の実測事例³⁻¹¹⁾

Concentrations of phthalate esters indoors ($n = 28$).

Phthalates	Phase	Mean	Median	Min	Max	Standard deviation	Detection frequency %
DMP	Gas ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.51	0.22	LOD ^a	2.46	0.69	57
	Particle ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.10	ND	LOD	1.75	0.36	14
	Dust ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.66	ND	LOD	68.84	15.49	14
DiBP	Gas ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.00	0.52	LOD	6.17	1.52	82
	Particle ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.62	0.72	LOD	7.97	2.12	79
	Dust ($\mu\text{g g}^{-1}$)	900.98	233.80	LOD	7228.34	1723.31	82
DnBP	Gas ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.59	0.28	LOD	2.15	0.68	93
	Particle ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.06	0.55	LOD	4.92	1.36	96
	Dust ($\mu\text{g g}^{-1}$)	447.78	134.77	3.64	4357.32	912.30	100
DEHP	Gas ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.47	0.34	0.05	1.86	0.42	100
	Particle ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.04	0.56	0.09	4.16	1.10	100
	Dust ($\mu\text{g g}^{-1}$)	798.61	581.50	67.06	3475.73	810.60	100
Total phthalates	Gas ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.58	1.77	0.20	8.29	2.20	100
	Particle ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3.83	2.85	0.09	14.77	3.48	100
	Dust ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2153.03	1149.20	122.88	9504.38	2282.16	100

^a LOD means below limit of detection.

3.4. まとめ

本章では、第 2 章で特性を把握した実験装置と試験粒子を用いて、実際に模擬浮遊粒子への DEHP 吸着実験を行った。具体的には、浮遊粒子の表面特性および滞留時間に着目し、その違いが浮遊粒子への DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討した。さらに、表面特性影響に関する検討結果を用いて、第 3 章に定義した浮遊粒子濃度ごとに DEHP 吸着量を評価し、DEHP 吸着挙動の評価指標として適している浮遊粒子濃度を検討した。また滞留時間影響に関する検討の結果をもとに、浮遊粒子の DEHP 吸着の平衡状態についても言及し、5 章でより詳細に本章の結果と既報モデルを考察するための予備的な検討を行った。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 湿度を変えた空間中にて PVC シート上で親疎水性のシリカ試験粒子の粉体に SVOC を曝露させ、空間湿度と試験粒子の親疎水性が DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、すべての実験条件で同程度の DBP, DEHP の吸着を確認し、どちらの因子も DEHP の吸着に大きな影響を及ぼさないと考えられた。
- 2) 浮遊粒子の表面特性を変えて DEHP 吸着実験を行ったところ、チャンバー内ですべての銘柄の試験粒子からなる浮遊粒子に対して DEHP の吸着を確認し、その粒子態濃度はガス濃度 $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し $1.0\sim 20.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。
- 3) 得られた DEHP 粒子態濃度と本章内で定義した浮遊粒子濃度をもとに浮遊粒子の単位濃度あたりの DEHP 吸着量を検討した。体積濃度および表面積濃度（球形近似値）を指標とすると試験粒子ごとの比表面積の違いに大きな影響を受ける一方、比表面積を考慮した表面積濃度（Td 値, Sd 値）では各銘柄での吸着量の差異が小さくなり、特に Sd 値では粒子種、銘柄によらずほぼ同程度の吸着量を確認した。
- 4) 浮遊粒子の滞留時間を変えて DEHP の吸着挙動を検討したところ、MA220, MA100, MA8 では滞留時間によらずほぼ一定の吸着量を得た。これにより、 $n_V = 2$ の条件のみで検討した際によい結果を得た Sd 値のさらなる優位性が示された。一方、#2600 では滞留時間の増加に伴う吸着量の増加を確認した。これについて、#2600 が有する微細孔による影響の可能性を述べ、その影響に対する理論的な検討の必要性を示した。

本章では 4 章での模擬浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動実験の結果を受けて、その挙動を理論的に検討した。浮遊粒子の表面特性影響については、DEHP の吸着量と浮遊粒子表面積濃度との相関を検討した。浮遊粒子の滞留時間影響については、多孔質粒子内の拡散速度および浮遊粒子表面への吸着速度を理論的に検討し、第 4 章で得られた結果についてその妥当性を検証するとともに、理論的見地から浮遊粒子の滞留時間考慮の必要性の程度に

についても検討した。さらに、既報のモデル式と実験値との比較を行い、その精度の検証および問題点の抽出を行い、室内環境において浮遊粒子への DEHP 吸着挙動を評価するためにより適したモデルについて検討した。以下に本章で得られた知見をまとめる。

- 1) DEHP 吸着量と浮遊粒子表面積濃度の関係を検討したところ、比表面積を用いて算出した表面積濃度、とりわけ Sd 値との間に高い相関の比例関係が得られた。カーボンブラックとシリカで同程度の吸着量評価となり、浮遊粒子の単位表面積あたり $520\mu\text{g}/\text{m}^2$ 程度の吸着量が算出された。Td 値ではカーボンブラック、シリカについてそれぞれではよい比例関係が得られた一方で、それぞれの吸着量は異なりカーボンブラックの方がシリカよりも多く吸着する評価となった。
- 2) 既往研究から得られた Langmuir 定数を用いて Langmuir 吸着等温式で被覆率を検討したところ、本実験条件では浮遊粒子の表面が 7 割程度 DEHP で被覆されている評価となった。また各浮遊粒子表面積濃度で評価した際の被覆率では、Sd 値で推定値に非常に近い値が得られた。様々な細孔分布を有する試験粒子からなる模擬浮遊粒子に対し同様の吸着量および被覆率が得られたことから、DEHP はメソ孔内まで侵入し吸着していることを確認した。
- 3) 浮遊粒子の滞留時間が DEHP 吸着挙動に大きな影響を及ぼさなかったことを受け、多孔質粒子表面の細孔内拡散速度と浮遊粒子表面への吸着速度についてそれぞれ理論検討を行った。その結果どちらも浮遊粒子の一般的な滞留時間に対して瞬時であり、理論的な見地からも浮遊粒子滞留時間を考慮する必要がないことを示した。
- 4) 既報の吸着予測モデルの中でも、化学物質の吸着現象を対象としている Junge 式、Mackay 式について、吸着挙動実験の結果と比較した。Junge 式は浮遊粒子表面積濃度と粒子態割合 ϕ の傾向を掴んでいる一方で評価が過大となった。また Mackay 式については体積濃度と ϕ の間に明確な相関がみられないため適切な評価が不可能であった。
- 5) Junge 式の問題点として、導出の際の Langmuir 吸着等温式の線形近似と Junge 定数の算出方法に問題があることを述べた。これについて実際に線形近似をする前の Langmuir 吸着等温式と BET 吸着等温式を用いて予測式を再構築し、実験値と再度比較した。その結果、Langmuir 吸着等温式を線形近似せずに導入した式が実験値とよく一致することを確認した。
- 6) 導出した線形近似モデルや Juneg 式、非線形モデルと DEHP ガス濃度との関係について考察した。その結果、線形モデルは空間の吸着質濃度を知る必要がないことにその利

点があるが、DEHP の場合は 25°C において $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上になると Junge 式を含む線形近似モデルでは粒子態濃度を過大評価してしまう可能性があることを示した。これは現在の室内空間で DEHP が十分にとりうる濃度である。

- 7) 室内環境で DEHP の粒子態割合を評価するにあたり、Junge 式よりも式(3.23)の方が正確な評価を行ううえで優れていることを述べた。一方で式(3.23)にも問題がある。1つは空間の吸着質ガス濃度を測定する必要がある点で Junge 式などの既報モデルよりも簡便性に欠けることである。もう一つは Langmuir 定数が空間の温度影響を強く受ける可能性があり、この点について考慮が不十分なことである。

第3章 参考文献

- 3-1) 野村 佳緒里, 鍵 直樹, 篠原 直秀: 室内環境中におけるハウスダストへの DEHP 吸着特性及び吸着予測モデルの構築, 日本建築学会環境系論文集, 第 86 巻, 第 780 号, pp. 167-174, 2021
- 3-2) P. A. Clausen, Y. Xu, V. Kofoed-Sørensen, J. C. Little, and P. Wolkoff: The influence of humidity on the emission of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from vinyl flooring in the emission cell 'FLEC', *Atmos. Environ.*, Vol. 41, No. 15, pp. 3217-3224, 2007
- 3-3) 田中佑佳, 鍵直樹, 並木則和, 藤井修二: DEHP の模擬ダストへの吸着経路と吸着特性, 2014 年日本建築学会学術講演梗概集, pp. 947-948, 2014
- 3-4) 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 中川央絵, “室内空気中における種々の模擬浮遊粒子に対する SVOC の吸着特性,” 第 31 回エアロゾル科学・技術討論会論文集 (データ), p. D03, 2014.
- 3-5) 矢野聡, 山田紀夫, 足立貴義: シロキサン除去装置, エバラ時報, No. 209, pp. 8-11, 2005
- 3-6) 並木 則和, 鍵 直樹, 大澤 元毅, 西村直也: 室内環境中における準揮発性有機化合物の実態把握に関する研究—分離測定によるガス・粒子・ハウスダスト中の分配特性, 住宅総合研究財団研究論文集, No. 37, pp. 215-224, 2010
- 3-7) GCalc-Plus の紹介, [Online, Access:2022,12,04]. Available: <http://homepage3.nifty.com/Sadabo/GCalc.html>
- 3-8) 河添邦太朗, 鈴木康夫: 炭化水素類の活性炭による排出防止, 生産研究, Vol. 29, No. 11, pp. 561-566, 1977
- 3-9) Mu, Y. et al.: Pore-scale Modelling of Dynamic Interaction between SVOCs and Airborne Particles with Lattice Boltzmann Method, *Building and Environ.*, Vol.104, pp.152-161, 2016
- 3-10) 近藤精一: 吸着の科学, 丸善, 2001
- 3-11) X. Wang, W. Tao, Y. Xu, J. Feng, and F. Wang: Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, Vol. 87, pp. 146-152, 2014
- 3-12) Junge.C.E: Mechanism of interaction between environments and mathematical modeling and the physical fate of pollutants,” in *Fate of pollutants in the air and water environments -Part1-*, I.H.Suffet, Edition, American Chemical Society, pp. 7-26, 1977
- 3-13) J. F. Pankow: Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmos.*

- Environ., Vol. 21, No. 11, pp. 2275-2283, 1987
- 3-14) T. E. Bidleman: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 4, pp. 361-367, 1988
- 3-15) D. Mackay and P. Sally: Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water, Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 8, pp. 810-816, 1986
- 3-16) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., Vol. 16, No. 4, pp. 189-194, 1982
- 3-17) L. J. Thibodeaux, K. C. Nadler, H. Waste, and B. Rouge: The effect of moisture on volatile organic chemical gas-to-particle partitioning with atmospheric aerosols - competitive adsorption theory predictions, Atmos. Environ., Vol. 25A, No. 8, pp. 1649-1656, 1991
- 3-18) A. Eshleman, S. M. Siegel, and B. Z. Siegel: Is mercury from Hawaiian volcanoes a natural source of pollution?, Nature, Vol. 233, No. 5320, pp. 471-472, 1971
- 3-19) S. C. Wroblewski, T. M. Spittler, and P. R. Harrison: Mercury concentration in the atmosphere in Chicago. A new ultrasensitive method employing amalgamation, J. Air Pollut., Control Assoc., Vol. 24, No. 8, pp. 778-781, 1974
- 3-20) C. W. Stanly, J. E. Barney, M. R. Helton, and A. R. Yobs: Measurement of atmospheric levels of pesticides, Environ. Sci. Technol., Vol. 5, No. 5, pp. 430-435, 1971
- 3-21) G. R. Harvey and W. G. Steinhauer: Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic, Atmos. Environ., Vol. 8, No. 8, pp. 777-782, 1974
- 3-22) 鈴木敦, 内藤宏孝: 環境大気中のポリ塩化ビフェニルのガス/粒子分配, 愛知県環境調査センター所報, No. 39, pp. 17-25, 2012

第4章

人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する 基礎的検討

第 4 章 目次

第 4 章 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する基礎的検討	196
4.1. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する既往研究	196
4.1.1. 既往研究の概観	196
4.1.2. Shi らによる人体表面への浮遊粒子沈着モデル	197
4.2. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動実験	208
4.2.1. 実験の概要及び方法・手順	208
4.2.2. 粒子発生装置	208
4.2.3. 実験室	210
4.2.4. サーマルマネキン	212
4.2.5. 曝露評価用シリコンウエハと沈着粒子の計数方法	213
4.2.6. シリコンウエハのサーマルマネキンへの設置方法	214
4.2.7. 実験手順	218
4.2.8. 実験室内の環境条件	219
4.3. 実験結果及び考察	222
4.3.1. 実験再現性の確認とウエハへの粒子沈着状況	222
4.3.2. 沈着速度の実験値の算出	224
4.3.3. 人体への浮遊粒子沈着モデルによる各部位の粒子沈着速度の推算	225
4.3.4. 粒子沈着速度の実験値と理論値の比較	226
4.3.5. マネキン全身への粒子沈着速度の推算	229
4.4. まとめ	231

第4章 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する基礎的検討

SVOC 曝露に関する既往研究では、SVOC 粒子態の経皮曝露の検討がほとんどなされていない。これは、SVOC のみならず浮遊粒子状物質の人体表面への沈着挙動に関する知見が不足していることにも起因している。

そこで本章では、浮遊粒子状物質の人体への沈着挙動に関する既往研究をレビューしたうえで、浮遊粒子状物質の人体への沈着挙動を実際実験により検討する。疑似的な人体としてサーマルマネキンを、粒子を沈着させる対象面としてシリコンウエハを使用する。そして、マネキン全身の複数の部位表面に固定したウエハへの沈着粒子数を、ウエハ表面検査計を用いて直接的に評価可能な実験系を構築する。さらに、実験により得た粒径ごとの沈着速度を既往の人体への粒子沈着モデルと比較してモデルの妥当性を検証し、次章にて行う空気中からの SVOC 曝露評価への適用可能性を検討する。

4.1. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する既往研究

4.1.1. 既往研究の概観

人体表面への粒子沈着に関する既往の検討は多くないものの、1990年代より実験を中心に報告されている。Gudmundsson らは眼球の模型を装着した上半身のみのマネキンを風洞内に設置し、粒径 2~32 μm のアルミナ粒子を散布して眼球模型表面へ沈着させ、光学顕微鏡で測定することで、その沈着速度を算出した⁴⁻⁵⁾。Schneider らは Gudmundsson らの実験結果に基づき、人の顔の皮膚や眼球表面への浮遊粒子の沈着速度に関して、気流と電気泳動の影響を考慮した半経験モデルを提案した⁴⁻⁶⁾。Fogh らは放射性物質の人体への沈着挙動を実験的に検討する目的で、室内環境を模擬した微風速 (0.25 m/s) の試験室で粒径 1~8 μm の粒子を沈着させる実験を行っている。また、風洞で風速 2 m/s, 4 m/s の屋外環境を再現し、同様の実験を行っている。Fogh らの実験では部屋の壁などよりも皮膚への沈着量が有意に多いことが示され、これは熱泳動よりも人体のサーマルプルームによる乱流が沈着量の増加に寄与したものと結論付けている。Andersson らは実験室内で発生させたトレーサー粒子を実際に被験者に曝露させ、皮膚に沈着した粒子を拭き取って回収し、蛍光粒子計測器で計数する実験を、特定粒径 (0.7, 2.5, 5.0 μm) を対象に行っている⁴⁻⁹⁾。しかしながら、これらの研究はいずれもヒトの身体全体ではなく、人体の特定部位への粒子沈着を対象としている。また、人体表面への粒子沈着挙動に影響を与える他のメカニズム、例えば熱泳動や拡散泳動などは理論的には研究されていなかった。その後、2006年にはCFDを用いて人体表面への粒子沈着を計算するフィージビリティスタディがイギリス安全衛生庁 (The Health and Safety Executive) 附属の研究機関である Health and Safety Laboratory によって行われている。その中で、さまざまな条件下での粒子沈着の検討に関してのCFDの重要性が言及されている一方で、そのための人体への粒子沈着に関する知見が圧倒的に不足しており、さらなる研究が必要であることが述べられている。

比較的近年の研究として、Shi らは疑似的な人体としてサーマルマネキンを使用し、チャ

ンバー内に設置したマネキン全身への粒子沈着速度を、マネキンの有無によるチャンバー内の濃度差から間接的に推定した^{4-1),4-2)}。また、熱泳動や拡散泳動を加味して構築した沈着予測モデルとの比較を試みている。このモデルについては、以降でその詳細を述べる。Assaadらはサーマルマネキン近傍の粒子濃度を連続計測し、その減衰曲線から粒子の沈着速度を推定する実験を行い、マネキンが着用した衣服のしわの形状が粒子の沈着挙動に及ぼす影響を評価している⁴⁻⁴⁾。また浮遊粒子だけでなく咳による飛沫も対象とした例として、Xuら⁴⁻¹⁰⁾は2体のサーマルマネキンを用いて、片方のマネキンから咳マシンにより大腸菌(直径0.4~0.8 μm, 長さ1~4 μmの桿菌)を含んだ液滴を発生させ、もう片方のマネキンの身体に設置したシリコンシートへの付着菌を培養法で定量する実験を行っている。以上のように、いくつかの方法で定量的な評価に向けたアプローチがなされているものの、実際に空間中から人体やマネキン表面への粒子の沈着挙動を検討した実験はいまだ限定的である。特に、沈着した粒子を直接計数する実験系の構築は複雑で、先の既往研究のように、身体の部位や粒子の粒径を限定しての検討^{4-5),4-9)}、もしくは間接的な評価^{4-1),4-2),4-4),4-9),4-10)}しかなされていなかった。

そこで本研究では、より詳細な空气中SVOCのヒトへの曝露量評価に向けた前段として、浮遊粒子状物質の人体表面への沈着挙動を明らかにすることを目的に、定量的・直接的に沈着挙動を評価可能な実験系を構築した。さらに、実際に模擬浮遊粒子を発生させ、粒子沈着速度の評価を試みた。具体的には、疑似的な人体としてサーマルマネキンを、粒子を沈着させる対象面としてシリコンウエハを使用した。そして、マネキン全身の複数の部位表面に固定したウエハへの沈着粒子数を、ウエハ表面検査計を用いて直接計数し沈着速度を算出することで評価・検討した。

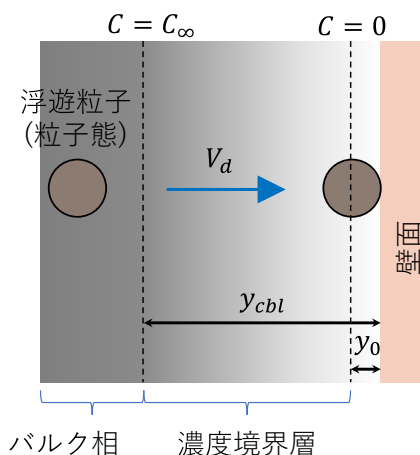
4.1.2. Shiらによる人体表面への浮遊粒子沈着モデル

ここでは、4.1.1に上げた既往研究のうち、Shiらにより提案されている人体表面への粒子沈着モデルについて詳細を述べる。本章の後半で、このモデルによる推定値と本研究での実験値との比較を試みる。このモデルはLaiら⁴⁻¹¹⁾による3層モデルに基づくZhaoらのモデル⁴⁻¹²⁾をベースに、さらにいくつかの粒子沈着に関するモデルをまとめることで構築されており、参照文献が多岐に渡る。以下でその構築過程を述べ、整理することとした。

4.1.2.1. 人体表面への粒子沈着モデルの概要

Laiら⁴⁻¹¹⁾は、3層モデルを用いて粒子沈着速度を推定するために、ブラウン拡散と乱流拡散、および重力沈降を考慮した壁面への粒子沈着モデルを開発した。3層モデルで仮定されている、空間から皮膚表面までの浮遊粒子の挙動を表した模式図を図4-1に示す。Zhaoら^{4-12),4-13)}は、換気ダクト内の粒子沈着速度を予測するためにターボフォレシスの項を組み込むことで、この3層モデルを改良した。さらに、人体表面への粒子沈着の場合には人体表面と外気との間には温度差がある。また、皮膚表面の湿度は周囲の空気の湿度とは異なる場

合がある。このような状況下では、粒子沈着速度に対して後述する熱泳動や拡散泳動が発生することから、Shiらのモデルではその影響が加味されている。



V_d : 沈着速度, C : 浮遊粒子濃度 (C_∞ : バルク相の濃度)
 y_{cbl} : 濃度境界層厚さ, y_0 : 沈着面 (滑面の場合, 粒子半径)

図 4-1 3層モデルの模式図

4.1.2.2. 改良3層モデルの沈着フラックス

Shiらによる人の皮膚の特性を持つ平坦な表面上への浮遊粒子沈着フラックス J_P は、次の式(4.1)で記述されている。

$$J_P = -(D + \varepsilon_p) \frac{\partial C}{\partial y} - (V_s \cos \theta - V_t - V_{th} - V_{dif}) C \quad (4.1)$$

上式の右辺は、それぞれ以下を表している。 C は浮遊粒子濃度である。

- 第1項：ブラウン拡散・乱流拡散による沈着フラックス
- 第2項：重力沈降による沈着フラックス
- 第3項：ターボフォレシス（乱流泳動）による沈着フラックス
- 第4項：熱泳動による沈着フラックス
- 第5項：拡散泳動による沈着フラックス

(1) ブラウン拡散・乱流拡散

Fickの拡散第1法則からブラウン拡散 J_{PF} に関するフラックスは以下のように示される。

$$J_{PF} = -D \frac{\partial C}{\partial y} \quad (4.2)$$

D は拡散係数 [m^2/s]で、以下の式から求められる。

$$D = \frac{k_B T C}{3\pi\mu d_p} \quad (4.3)$$

k_B : ボルツマン定数(1.380649×10^{-23}) [-]

T : 絶対温度 [K]

μ : 空気の粘性係数 [Pa · s]

d_p : 粒径 [m]

さらに、粘性係数はサザーランド(Sutherland)の式により、温度と以下の関係がある。

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T_0 + S_c}{T + S_c} \quad (4.4)$$

T_0 : 基準温度(= 293.15) [K]

μ_0 : T_0 での粘性係数(= 1.822×10^{-5} at 20°C) [Pa · s]

S_c : サザーランドの定数(通常の空気に対しては 117) [K]

乱流拡散フラックス J_{PE} は濃度勾配に比例したフラックスで、確率論的な分子移動に伴う拡散現象である。この確率論的な分子移動について、分子のブラウン運動でなく流体の乱流による不規則運動によって物理量が広がっていく現象を乱流拡散と呼ぶ。

乱流現象自体が未だ記述できていないため、乱流拡散も理論的な表現は不可能であるが、Fick の第 1 法則のアナロジーに基づき、乱流拡散による物質移動量は以下のように定式化することが一般的である。

$$J_{PE} = -\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial y} \quad (4.5)$$

ε_p : 乱流拡散係数 [m²/s]

ε_p を求める式は複数存在するが、Zhao らは Hinze⁴⁻¹⁴による以下の式を利用している。

$$\frac{\varepsilon_p}{\nu_t} = \left(1 + \frac{\tau_p}{\tau_L} \right)^{-1} \quad (4.6)$$

ν_t : 乱流粘性係数 [m²/s]

τ_p : 粒子の緩和時間 [s]

τ_L : Lagrange のタイムスケール [s]

緩和時間 τ_p は以下のように表される⁴⁻¹⁵。緩和時間は粒子の質量と移動度のみによって決まり、粒子に作用する外力の種類や大きさの影響は受けない一方、粘性とすべり補正の係数が含まれているため、気体の温度や圧力の影響を受ける。

$$\tau_p = \frac{C_c \rho_p d_p^2}{18\mu} \quad (4.7)$$

ρ_p : 粒子の密度 [kg/m³]

C_c : カニングガムの補正係数 [-]

C_c は以下の式で表される⁴⁻¹⁵。

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left\{ 2.514 + 0.800 \times \exp\left(-\frac{0.55d_p}{\lambda}\right) \right\} \quad (4.8)$$

λ は分子の平均自由行程で、20℃の空気においては 0.066 μm とされている⁴⁻¹⁵⁾。

また τ_L については Johansen⁴⁻¹⁶⁾により以下の式で与えられる。

$$\tau_L = \frac{v_t}{\overline{V_y'^2}} \quad (4.9)$$

$\overline{V_y'^2}$: 壁面法線方向の空気の速度変動強度の空間平均 [m/s]

(2) 重力沈降

重力沈降速度 V_s については、以下の式で求められる。

$$V_s = \left\{ C_c \frac{4g \cdot d_p (\rho_p - \rho_a)}{3 C_D \rho_a} \right\}^{1/2} \quad (4.10)$$

式中の抗力係数 C_D は以下の式で求められる。

$Re_p \leq 1$ において、

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (4.11)$$

$1 < Re_p < 1000$ において、

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left(1 + \frac{Re_p^{2/3}}{6} \right) \quad (4.12)$$

また、静穏な気流環境において粒子に関するレイノルズ数 Re_p は

$$Re_p = \frac{V_s d_p}{\nu} \quad (4.13)$$

ν : 動粘性係数 (= μ/ρ_p) [m²/s]

ここでは粒子のレイノルズ数を $Re_p < 1$ として、式(32)と(33)より、

$$V_s = \frac{C_c (\rho_p - \rho_a) d_p^2 g}{18 \rho_a \nu} = \frac{C_c (\rho_p - \rho_a) d_p^2 g}{18 \mu} \quad (4.14)$$

ρ_a : 空気の密度 [kg/m³]

(3) 熱泳動

式(4.1)の第 4 項は熱泳動 (人体表面の温度勾配による粒子輸送として定義される) によって引き起こされる粒子沈着フラックスである。熱泳動速度 (V_{th}) は、以下の式を用いて推定することができる⁴⁻¹⁷⁾。

$$V_{th} = - \frac{6\pi d_p \mu^2 C_s (K_m + C_t K_n)}{\rho_a (1 + 3C_m K_n) (1 + 2K_m + 2C_t K_n) m_p T_a} \frac{1}{\partial y} T_a \tau_p \quad (4.15)$$

C_s : 熱クリープ係数 (=1.17) [-]
 C_t : 温度ジャンプ係数 (=2.18) [-]
 C_m : 速度スリップ係数 (=1.14) [-]
 K_n : クヌーゼン数 ($=\lambda/L$, L は代表長さ) [-] 粒子の場合は $K_n = 2\lambda/d_p$
 K_m : 周囲流体と粒子の熱伝導率の比 ($=k_a/k_p$) [-]
 k_a : 空気の熱伝導率 [W/m/K]
 k_p : 粒子の熱伝導率 [W/m/K]
 m_p : 粒径 d_p の粒子の質量 [kg]

Shi らは k_p を北京での大気中浮遊粒子の主要な化学組成である炭素の熱伝導率である 4.2 W/m/K としており、本研究でもこの値を使用した⁴⁻¹⁸⁾。また、粒子の質量を球形近似から求めれば、 V_{th} は以下の形式で表せる。質量を求める際の粒子の密度 ρ_p は τ_p にも含まれておりキャンセルされるため、 V_{th} は粒子の密度に依らない。

$$V_{th} = -\frac{2\nu C_s (K_m + C_t K_n) C_c}{(1 + 3C_m K_n)(1 + 2K_m + 2C_t K_n)} \frac{1}{T_a} \frac{\partial T_a}{\partial y} \quad (4.16)$$

(4) 拡散泳動

式(4.1)の右辺の第5項は 拡散泳動 (拡散移動による粒子輸送として定義される) とステファン流の複合効果によって引き起こされる粒子沈着速度である。

ヒトの皮膚表面の湿度と周囲の空気の湿度との間に差が生じると、人体表面では水蒸気の蒸発や凝縮が生じ、皮膚表面近傍の浮遊粒子は拡散泳動力と空気の力学的流れ (ステファン流) の組み合わせの影響を受ける。その結果生じる速度は、次の式で推定することができる⁴⁻¹⁵⁾。

$$V_{dif} = -1.9 \times 10^{-7} \frac{dp_w}{dy} \quad (4.17)$$

p_w : 空気中の水蒸気分圧

(5) ターボフォレシス

式(4.1)右辺の V_t はターボフォレシスによる沈着速度で、Caporaloni ら⁴⁻¹⁹⁾によって以下の式が提案されている。ターボフォレシスは、非一様な乱流中で、乱流の揺らぎ速度成分の勾配(乱流強度)と粒子の慣性により発生する粒子輸送機構とされる^{4-12),4-13)}。

$$V_t = -\tau_p \frac{d\overline{V_{py}^2}}{dy} \quad (4.18)$$

$\overline{V_{py}^2}$: 壁面法線方向の粒子変動速度の平方根アンサンブル平均 [m/s]

また、 $\overline{V'_{py}{}^2}$ は以下の式で表される⁴⁻¹⁶⁾。

$$\overline{V'_{py}{}^2} = \overline{V'_y{}^2} \left(1 + \frac{\tau_p}{\tau_L}\right)^{-1} \quad (4.19)$$

この式が適用できる範囲については Johansen により $\tau_p^+ \leq 138$ であることが示されている⁴⁻¹⁶⁾。図 4-2 に、無次元緩和時間 (式(4.24)に後出) と粒子径、摩擦速度の関係を示す。摩擦速度が大きくなると、粒径の大きい粒子で適用範囲上限の $\tau_p^+ = 138$ を超過することが見て取れる。ただし、室内の静穏環境下では一般に摩擦速度は最大でも 0.1 程度であり、粗大粒子まで本式を適用できると考えられる。

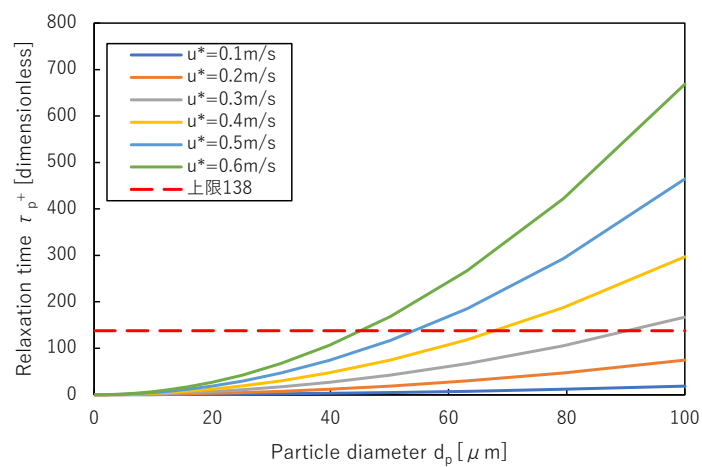


図 4-2 無次元緩和時間 τ_p^+ と粒子径 d_p ・摩擦速度 u^* の関係 (空気温度 20°C)

4.1.2.3. 人体表面への沈着速度の推定

粒子の沈着フラックス J_p と、乱流境界層よりも表面から離れた位置における粒子濃度 C_∞ を用いて、沈着速度は以下で表される。

$$V_d = \frac{J_p}{C_\infty} \quad (4.20)$$

さらに、取り扱いを容易にするため、モデルの各パラメータを以下のように乱流境界層外の粒子濃度 C_∞ 、摩擦速度 u^* 、動粘性係数 ν により無次元化する。また、拡散係数は動粘性係数で無次元化したシュミット数 S_c で表す。

$$C^+ = \frac{C}{C_\infty} \quad (4.21)$$

$$y^+ = \frac{yu^*}{\nu} \quad (4.22)$$

$$V_d^+ = \frac{V_d}{u^*} \quad (4.23)$$

$$\tau_p^+ = \tau_p \frac{u^{*2}}{\nu} \quad (4.24)$$

$$\overline{V_{py}^{\prime 2}}^+ = \frac{\overline{V_{py}^{\prime 2}}}{u^{*2}} \quad (4.25)$$

$$\overline{V_y^{\prime 2}}^+ = \frac{\overline{V_y^{\prime 2}}}{u^{*2}} \quad (4.26)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D} \quad (4.27)$$

$$v_t^+ = \frac{v_t}{\nu} \quad (4.28)$$

結果として、以下を得る。

$$V_d^+ = \frac{dC^+}{dy^+} \left[\frac{\tau_L \times v_t^+}{\tau_p + \tau_L} + \frac{1}{S_c} \right] + \left\{ V_s^+ \cos\theta + \tau_p^+ \frac{d \left[\left(\frac{\tau_L}{\tau_p + \tau_L} \right) \overline{V_y^{\prime 2}}^+ \right]}{dy^+} - \frac{V_{th} + V_{dif}}{u^*} \right\} C^+ \quad (4.29)$$

式(4.29)を解くため、 v_t^+ と $\overline{V_y^{\prime 2}}^+$ に関する既往文献の推定式を用いる。まず v_t^+ について、Laiら⁴⁻¹¹⁾はKimら⁴⁻²⁰⁾による直接数値シミュレーション(DNS; direct numerical simulation)の結果に基づき、以下の経験式を提案している。これらの式は滑らかな表面に関するものである。

$$v_t^+ = 7.669 \times 10^{-4} (y^+)^3 \quad 0 \leq y^+ \leq 4.3 \quad (4.30)$$

$$v_t^+ = 1.00 \times 10^{-3} (y^+)^{2.8214} \quad 4.3 \leq y^+ \leq 12.5 \quad (4.31)$$

$$v_t^+ = 1.07 \times 10^{-2} (y^+)^{1.8895} \quad 12.5 \leq y^+ \leq 30 \quad (4.32)$$

また、粗面に対しては **Johansen**⁴⁻¹⁶⁾により以下の式が別途提案されている。

$$v_t^+ = \left(\frac{y^+}{11.15}\right)^3 \quad 0 \leq y^+ \leq 3 \quad (4.33)$$

$$v_t^+ = \left(\frac{y^+}{11.4}\right)^2 - 0.049774 \quad 3 \leq y^+ \leq 52.108 \quad (4.34)$$

$$v_t^+ = 0.4y^+ \quad 52.108 \leq y^+ \quad (4.35)$$

また **Guha** によって、無次元法線速度の変動強度 $\overline{V_y'^2}^+$ については、壁からの無次元距離 y^+ との間に以下の関係が得られている⁴⁻²¹⁾。

$$\overline{V_y'^2}^+ = \left(\frac{0.005y^{+2}}{1 + 0.002923y^{+2.128}}\right)^2 \quad (4.36)$$

Lai ら、**Johansen** による v_t^+ の推定式の挙動を図 4-3 に示す。また、図 4-4 には **Guha** による $\overline{V_y'^2}^+$ の推定式の挙動を示す。

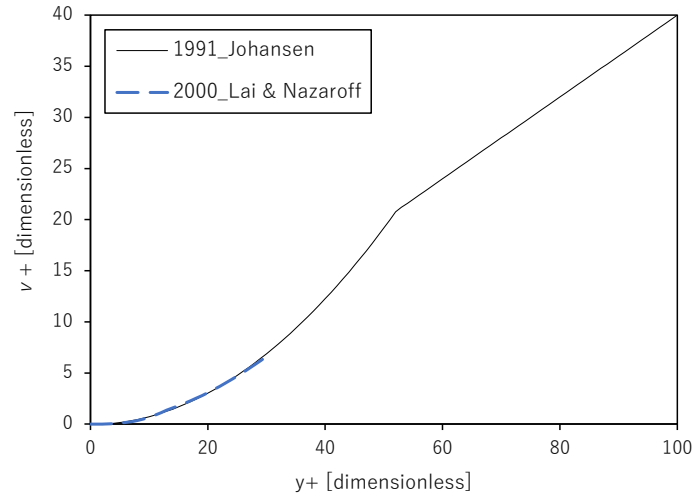


図 4-3 Johansen および Lai & Nazaroff による v_t^+ の推定式

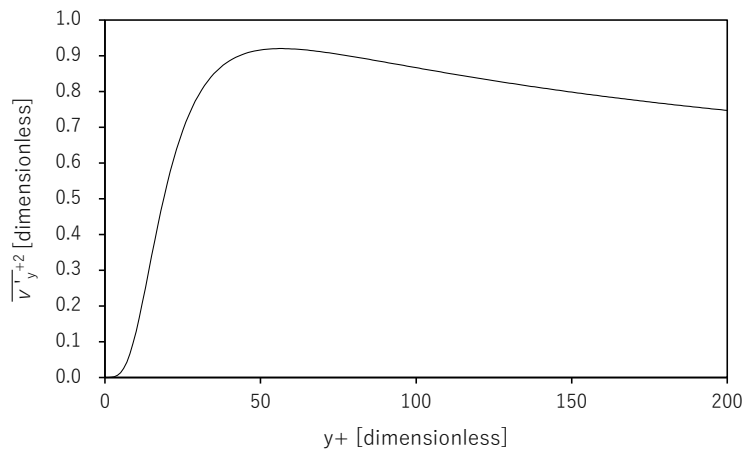


図 4-4 Guha による $\overline{V_y'^2}^+$ の推定式

さらに式(4.29)を変形して

$$V_d^+ \times \left[\frac{\tau_L \times v_t^+}{\tau_p + \tau_L} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} = \frac{dC^+}{dy^+} + \left\{ V_s^+ \cos\theta + \tau_p^+ \frac{d \left[\left(\frac{\tau_L}{\tau_p + \tau_L} \right) \overline{V_y'^2}^+ \right]}{dy^+} - \frac{V_{th} + V_{dif}}{u^*} \right\} \times \left[\frac{\tau_L \times v_t^+}{\tau_p + \tau_L} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} C^+ \quad (4.37)$$

さらに, $\tau_L/(\tau_L + \tau_p)$ の項は u^*/v を分母分子に掛ければ無次元化され,

$$V_d^+ \times \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} = \frac{dC^+}{dy^+} + \left\{ V_s^+ \cos\theta + \tau_p^+ \frac{d \left[\left(\frac{\tau_L^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} \right) \overline{V_y'^2}^+ \right]}{dy^+} - \frac{V_{th} + V_{dif}}{u^*} \right\} \times \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} C^+ \quad (4.38)$$

なお, τ_L^+ については式(4.13), Johansen(1991)の式 36より

$$\tau_L^+ = \frac{v_t^+}{\overline{V_y'^2}^+} \quad (4.39)$$

分子, 分母とも式(4.30)~(4.35), (4.36)より y^+ の関数である。この式について, 以下のよう
に置き換える。

$$g(y^+) = \frac{dC^+}{dy^+} + p(y^+)C^+ \quad (4.40)$$

ただし,

$$g(y^+) = V_d^+ \times \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} \quad (4.41)$$

右辺は V_d^+ , S_c , τ_p^+ は y^+ に影響されず, τ_L^+ , v_t^+ は y^+ の関数である。また $p(y^+)$ は以下の式で
示される。

$$p(y^+) = \left\{ V_s^+ \cos\theta + \tau_p^+ \frac{d \left[\left(\frac{\tau_L^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} \right) \overline{V_y'^2}^+ \right]}{dy^+} - \frac{V_{th} + V_{dif}}{u^*} \right\} \times \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c} \right]^{-1} \quad (4.42)$$

式(4.40)は1階線形非同次微分方程式より A を積分定数として,

$$C^+ = \frac{\int_{y_0^+}^{y_0^+ \text{upper}} \exp \left(\int_{y_0^+}^{y^+} p(y^+) dy^+ \right) g(y^+) dy^+ + A}{\exp \left(\int_{y_0^+}^{y_0^+ \text{upper}} p(y^+) dy^+ \right)} \quad (4.43)$$

ここで, 積分範囲の下限 y_0^+ は壁面に形成される速度プロファイルの原点から沈着粒子の
中心までの距離である。この距離は, 滑らかな表面においては粒子の半径 $d_p/2$ そのもので,
これを摩擦速度と動粘度で無次元化した $d_p^+/2$ が y_0^+ となる。一方, 沈着表面が粗い場合には

表面の凹凸が乱流構造を変化させ、速度プロファイルの原点がシフトする。このシフト距離 e_d について、Wood⁴⁻²²⁾は Grass⁴⁻²³⁾の実測データを用いて、有効表面粗さ (の高さ) k から、 $e_d = 0.55 k$ と表現した。粒子の粗面への沈着は表面の有効粗さに粒子が到達した際に生じるものと仮定することが一般的である。したがって、 y_0^+ は以下の式(4.44)で表される。ここで、右辺それぞれは無次元化された粒子直径、有効粗さ、速度プロファイルの原点シフト距離で、いずれも摩擦速度 u^* と粘度 ν の比 u^*/ν を乗じたものである。特に、 k^+ はラフネスレイノルズ数と呼ばれる。

$$y_0^+ = d_p^+ / 2 + k^+ - e_d^+ \quad (4.44)$$

表面粗さの区分については Wan により以下のようにクラス分けされている⁴⁻¹³⁾。

$k^+ < 3$	hydraulically smooth
$3 < k^+ < 70$	transition
$70 < k^+$	completely rough

Zhao ら⁴⁻¹³⁾は Wan, Grass による実験結果を基にフィッティングを行い、 k^+ と e_d^+ の関係を以下の式(4.45)～(4.48)のように近似した。Zhao らによって作成された、式(4.45)～(4.48)の推定モデルと、Wan, Grass らの実験値との比較の図を図 4-5 に示す。同図には Dou による推定モデルも併せて示されており、 k^+ が小さい領域において Dou らのモデルよりも Wan の実験値によく合うとされている。

$$\frac{e_d^+}{k^+} = 0 \quad k^+ < 3 \quad \text{hydraulically smooth} \quad (4.45)$$

$$\frac{e_d^+}{k^+} = 0.3219 \ln(k^+) - 0.3456 \quad 3 < k^+ < 30 \quad \text{transition} \quad (4.46)$$

$$\frac{e_d^+}{k^+} = 0.0835 \ln(k^+) + 0.4652 \quad 30 < k^+ < 70 \quad \text{transition} \quad (4.47)$$

$$\frac{e_d^+}{k^+} = 0.82 \quad 70 < k^+ \quad \text{completely rough} \quad (4.48)$$

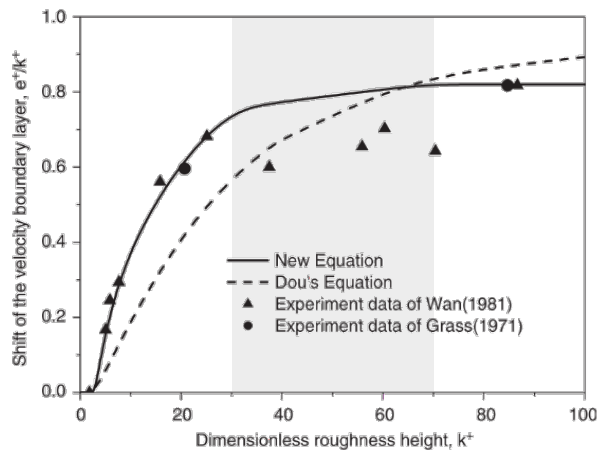


図 4-5 速度プロファイルの原点シフト距離とラフネスレイノルズ数

以上より、境界条件 B.C.(積分区間)は、

■滑面の場合

$$\text{B.C.1} \quad y^+ = y_0^+ = d_p^+/2 \quad \text{で} \quad C^+ = 0$$

$$\text{B.C.2} \quad y^+ = y_{upper}^+ = 30 \quad \text{で} \quad C^+ = 1$$

■粗面の場合

$$\text{B.C.1} \quad y^+ = y_0^+ = d_p^+/2 + k^+ - e_d^+ \quad \text{で} \quad C^+ = 0$$

$$\text{B.C.2} \quad y^+ = y_{upper}^+ = 200 \quad \text{で} \quad C^+ = 1$$

B.C.1 より、式(4.43)は

$$0 = \frac{\int_{y_0^+}^{y_0^+} \exp\left(\int_{y_0^+}^{y^+} p(y^+) dy^+\right) g(y^+) dy^+ + A}{\exp\left(\int_{y_0^+}^{y_0^+} p(y^+) dy^+\right)} \quad (4.49)$$

分子第1項は0、分母は1となるので、 $A=0$ を得る。

また、B.C.2 より式(4.43)から

$$1 = \frac{\int_{y_0^+}^{y_{upper}^+} \exp\left(\int_{y_0^+}^{y^+} p(y^+) dy^+\right) V_d^+ \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c}\right]^{-1} dy^+}{\exp\left(\int_{y_0^+}^{y_{upper}^+} p(y^+) dy^+\right)} \quad (4.50)$$

したがって、以下の式により V_d^+ が求まる。

$$V_d^+ = \frac{\exp\left(\int_{y_0^+}^{y_{upper}^+} p(y^+) dy^+\right)}{\int_{y_0^+}^{y_{upper}^+} \exp\left(\int_{y_0^+}^{y^+} p(y^+) dy^+\right) \left[\frac{\tau_L^+ \times v_t^+}{\tau_p^+ + \tau_L^+} + \frac{1}{S_c}\right]^{-1} dy^+} \quad (4.51)$$

この式の解析解を得ることは困難であり、数値積分より V_d^+ を求める。

4.2. 人体表面への浮遊粒子沈着挙動実験

4.2.1. 実験の概要及び方法・手順

本研究では、コリソンアトマイザーで発生させた模擬浮遊粒子を、サーマルマネキンを設置したステンレスチャンバー（以降、実験室）内に導入し、マネキン表面への粒子沈着速度を検討した。沈着速度の評価は、マネキンに固定したシリコンウエハを粒子に一定時間曝露させて、ウエハ上の粒子をウエハ表面検査装置で計数することで行った。サーマルマネキンについては、本体を発熱させずに環境と同じ温度とした場合と、人間が熱的中立条件にある場合の平均皮膚温とされる $33^{\circ}\text{C}^{4,24)}$ に設定した場合の 2 条件とした。

本章では粒子発生装置、実験室、ウエハ及び設置用ホルダー、サーマルマネキンなどの実験設備とともに、実験の手順について述べる。

4.2.2. 粒子発生装置

実験室に導入する粒子を発生させるための一連の装置概要を図 4-6 に示す。基本的に、2, 3 章に示した浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験における、模擬浮遊粒子発生部と同じものである。本実験においては、実験室への導入流量を 2.5 L/min とした。本研究では一般的な室内空間の浮遊粒子を模擬するため、試験粒子として単成分のカーボンブラック (C, MA100; 三菱化学) を使用した。粒子発生中における実験室内の浮遊粒子の粒径分布を図 4-7 に示す。計測には SMPS (Scanning mobility particle sizer; DMA TSI 3081 and CPC TSI 3022; TSI) 及び OPS (Optical particle sizer 3330; TSI) を使用した。約 $0.1\ \mu\text{m}$ 付近にピークを持つ分布となっており、大型の実験室内でも、3 章で示した粒径分布と大きな違いは認められなかった。図には既往研究^{4,25)}で計測された、都内の一般的なオフィスビルにおける室内空気中浮遊粒子の粒径分布を合わせて示している。実験時、浮遊粒子の総個数濃度は最大で $500\ \text{個}/\text{cm}^3$ 程度に調整した。

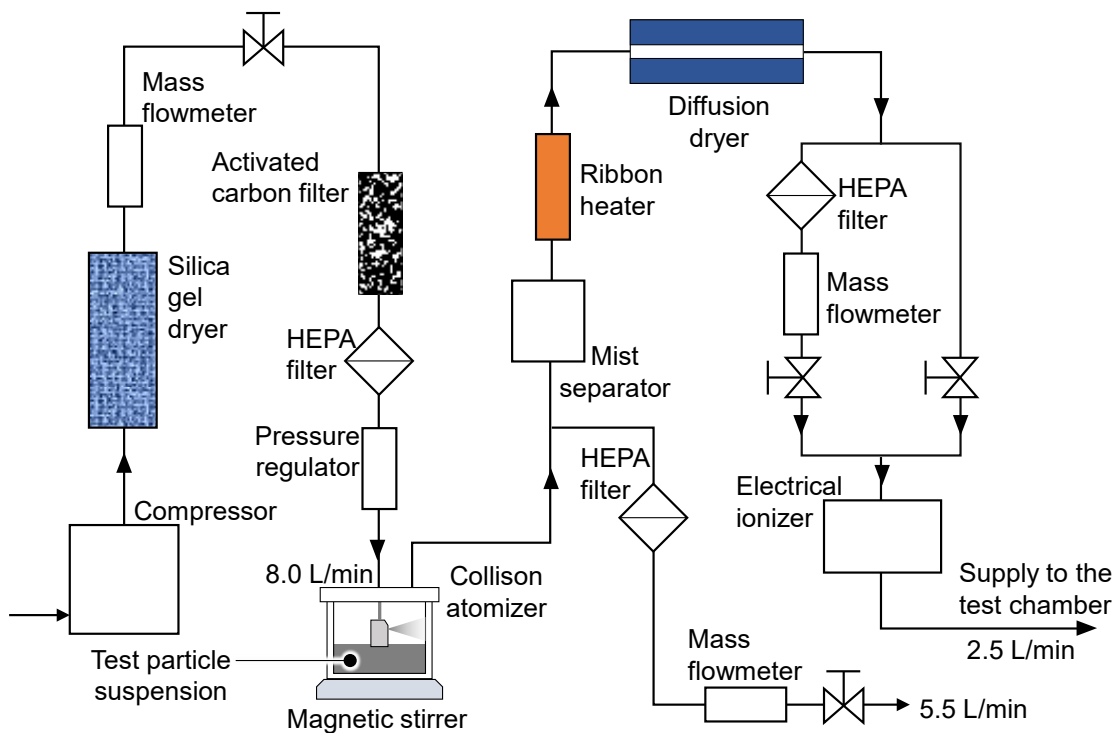


図 4-6 粒子発生装置のセットアップ

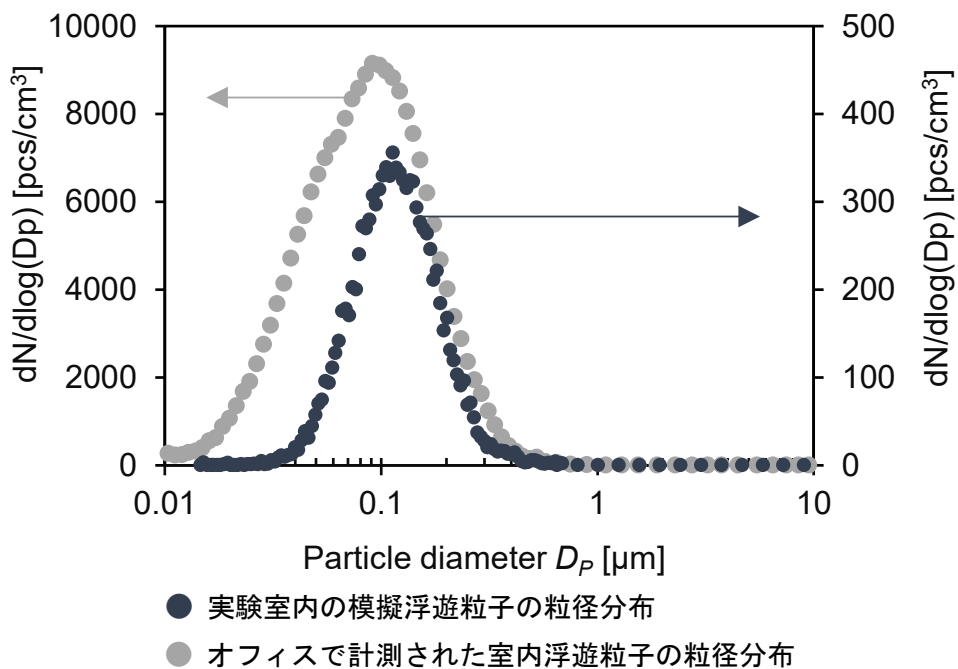
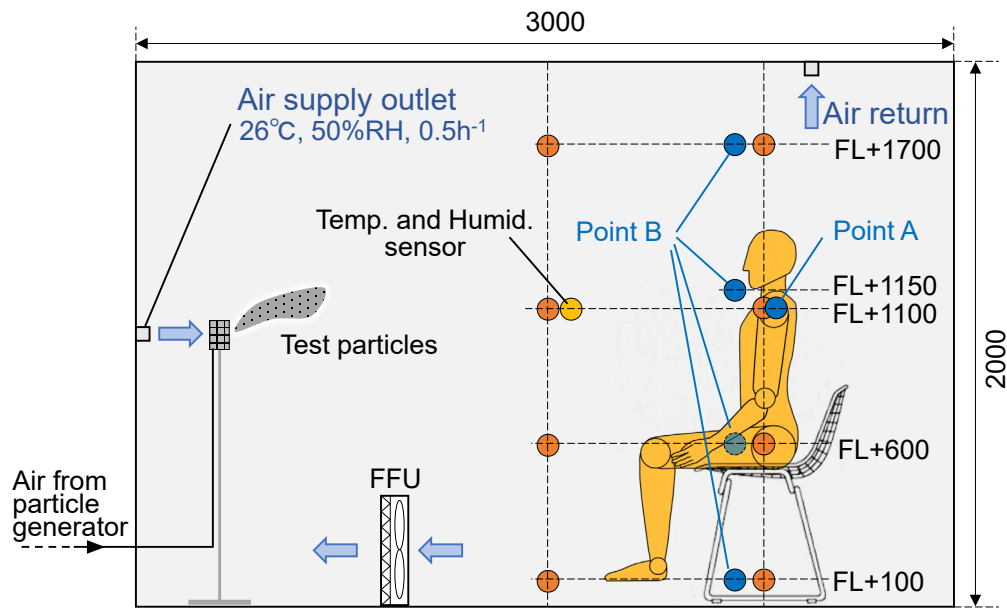


図 4-7 模擬浮遊粒子の粒径分布の比較

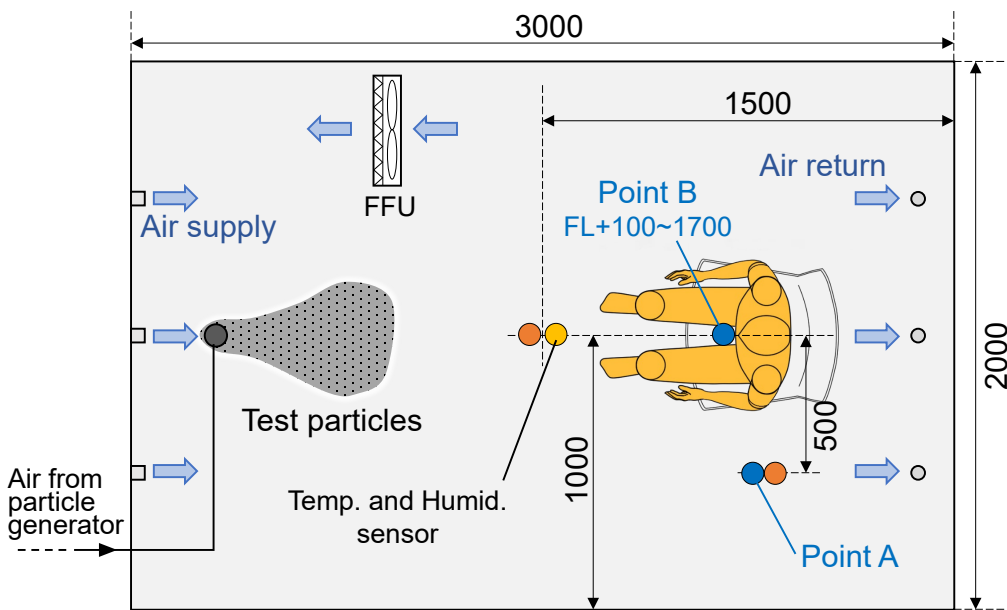
4.2.3. 実験室

実験室の概要を図 4-8 に示す。実験室は 2 m×3 m×H2 m (12 m³)のステンレスチャンバー (Espec; VOC 120 放散チャンバー) で、ISO Class 6 相当のクリーンルーム内に設置されている。実験室内にはφ50 mm の給気口が壁面に 3 つあり、HEPA フィルタを通った清浄な空調空気が供給される。また、給気口の反対に位置する壁近傍の天井には同径の排気口が 3 つあり、給気と同流量の空気が排気される。実験室には粒子発生装置による模擬浮遊粒子を導入するための発じん口 (FL+1000 mm) が設置されており、2.5 L/min の流量で粒子を含んだ空気を供給した。また実験室の換気設備とは別に小型のファンフィルターユニット (FFU) を設置した。FFU の設置目的と使用方法は 4.2.7 に後述する。

実験室にはステンレスワイヤーの椅子を設置し、サーマルマネキンを着座させた。また、実験室内の環境を確認するため、熱電対、温湿度センサを設置した。加えて、空気中の粒子濃度と粒径分布を確認するため空気のサンプリング口を設け、ここから吸引した空気を SMPS と OPS にて計数した。サンプリング口は Point A (FL+1100 mm), Point B (FL+100, 600, 1150, 1700 mm) とし、実験中はサーマルマネキンの口元である Point B ; FL+1150 mm で連続計測を行った。計測間隔は SMPS では 3 分、OPS では 1 分とした。



a) 断面図



b) 平面図

● 温度計測点 (熱電対), ● 粒子濃度計測点

図 4-8 実験室のセットアップ

4.2.4. サーマルマネキン

本研究では疑似的な人体としてサーマルマネキン(P.T.Teknik 社製)を使用した。サーマルマネキンは実際の人体への粒子沈着挙動を完全に再現することはできないが、人体の複雑な形状や熱泳動の影響など、実際の人体に共通する主要な特徴を再現することができる。使用したサーマルマネキンはアジア人の男性型、身長 175 cm で、25 部位の温度を別々に制御できるものである。

実験ではすべての部位が 33°C一定となるよう PI 制御を行った。電源投入後から定常状態になるまでには 1~1.5 時間要し、定常到達後におけるサーマルマネキンの発熱量は 50 W/m²程度であった。サーマルマネキンの設置位置は図 4-8 に示す通りで、姿勢は椅坐位とした。今回は基礎的な実験として、椅子の形状の違いによる気流などへの影響を排除する目的で、ステンレスワイヤーからなる椅子(ワイヤーチェア; ハリー・ベルトイア)を使用した。また実際の居住者は衣類を着用しており、全身の皮膚が露出しているわけではないが、本研究ではマネキンに衣類は着用させなかった。近年、衣類と SVOC に関する研究も盛んに行われており、それらによれば、衣類の存在は皮膚への粒子の沈着・曝露をバリアするだけでなく、汚染物質を蓄積、放出する媒体としても機能し、その挙動をより複雑にしているとされる⁴⁻²⁶⁾。本研究ではあくまで人体全身への粒子の沈着挙動の基礎的な検討を目的とし、衣類の影響を除外することとして実験を行った。

4.2.5. 曝露評価用シリコンウエハと沈着粒子の計数方法

本研究では粒子の沈着対象面として、2インチ($\phi 50.0\text{ mm}$)のシリコンウエハを使用した(写真 4-1)。シリコンウエハはヒトの皮膚を再現したものではないが、本研究ではあくまでサーマルマネキンの使用による人体形状や発熱特性の再現に重きを置いていること、またウエハを使用することで、専用の表面検査計で粒径ごとの沈着粒子数を直接的かつ迅速に計数できることから、曝露対象面として選定した。使用したウエハの性能表を表 4-1 に示す。

また、沈着粒子の計数にはウエハ表面検査装置 (Topcon; WM-7, 写真 4-2) を用いた。ウエハ表面検査装置では検体のウエハにレーザーを照射し、散乱光強度やパターンを検出して粒子ごとに粒径を検出する。これをウエハを回転させながら行い、ウエハ上の粒子の粒径と座標情報を出力する装置である。測定可能粒径範囲は $0.087 \sim 6.3\ \mu\text{m}$ である。



写真 4-1 実験で使用した2インチウエハ

表 4-1 使用したシリコンウエハの性能表

項目	内容
直径	$50.0 \pm 0.5\text{mm}$
導電型	P型(Boron)
厚さ	$280 \pm 25\ \mu\text{m}$
抵抗率	$1 \sim 100\ \Omega\text{cm}$
表面仕上げ	鏡面
裏面仕上げ	エッチド
OF幅	$17.5 \pm 2.5\text{mm}$
パーティクル	$0.3\ \mu\text{m} \leq 10$ 個未満



写真 4-2 使用したウエハ表面検査装置

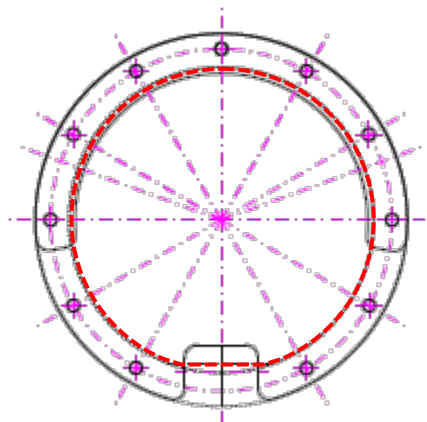
4.2.6. シリコンウエハのサーマルマネキンへの設置方法

ウエハをマネキンに設置するため、マネキンに装着できる専用のホルダーを製作した(図 4-9)。ホルダーは SUS430 製、 $\phi 61 \text{ mm}$ で、2 インチのシリコンウエハ用に製作しており、ウエハをスライドさせて挿入することで保持できるものである。実物の写真を写真 4-3 に示す。静電気の影響を除くため端部にアースをとった。また、ホルダー裏面には $\phi 50 \text{ mm}$ 、厚さ 0.2 mm のアルミフィルムヒーター (AL-C100-30; heatlab (株)) が貼られており、ウエハをマネキンと同じ温度に暖められるようになっている。ヒーターの温度制御用に熱電対も合わせて取り付け、温度調節器 (KT4R; パナソニック) でマネキンと同じ温度にそれぞれ制御できるようになっている。

ホルダーのマネキンへの設置状況の写真を写真 4-4 に示す。“b) 裏面” はホルダーを設置位置で裏返して撮影している。ホルダーは 10 セット製作し、マネキンの各部位に図 4-10 のように設置した。同図中の表に記した θ はホルダー及びウエハ設置時の傾斜角度で、0 が水平上向き、90 が鉛直、180 が水平下向きを表す。

実際に、ホルダーにウエハを設置してヒーターで加温した際の、ヒーターとウエハ表面温度の経時変化を図 4-11 に示す。ヒーターに電源を投入してからおよそ 3 分で定常状態となった。ウエハを水平下向き設置にした場合ではヒーターとウエハの温度差が大きくなっている。ホルダーの挿入部にはウエハ挿入時に 0.1 mm に満たない遊びができるようになっており、ウエハが若干重力でホルダー底板と離れたことが影響したものと考えられる。後述の粒子沈着実験では、ウエハごとに温度を計測しマネキン表面温度と同じ値となるようホルダーごとのヒーター設定温度を微調整した。

図 4-12 に実際にマネキンにホルダーを設置し、マネキンとウエハ表面が $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$ となるよう制御した際のウエハを、熱画像カメラ (CPA-T500; CHINO) で撮影した様子を示す。どの部位のウエハも、表面がサーマルマネキン表面と同等の温度になっていることが確認できる。なお、シリコンウエハ自体は赤外線を透過することから熱画像の撮影ができないため、撮影時のみウエハ表面を覆うようにマスキングテープを貼り付けている。

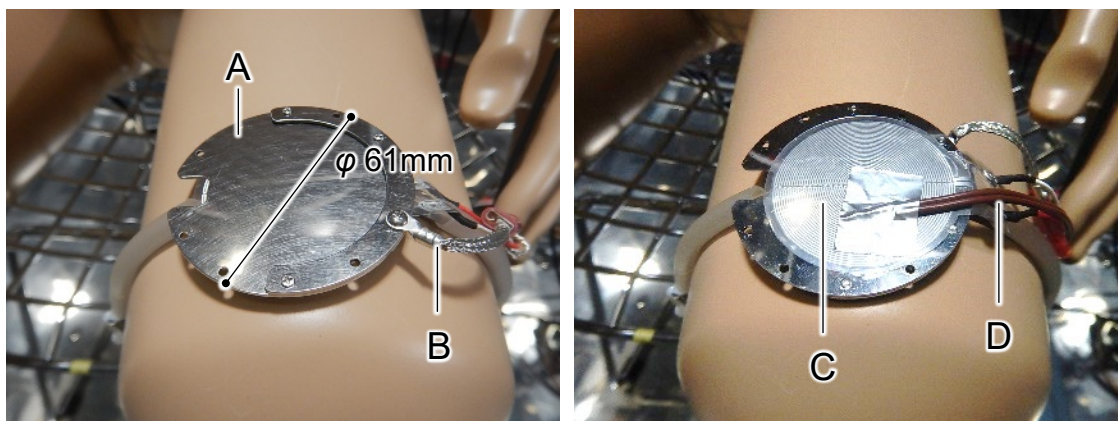


a) 平面図

図 4-9 シリコンウエハホルダー



写真 4-3 シリコンウエハホルダー(左：ホルダーのみ, 右：ウエハ設置時)



a) 表面

b) 裏面

A : ウエハホルダー本体

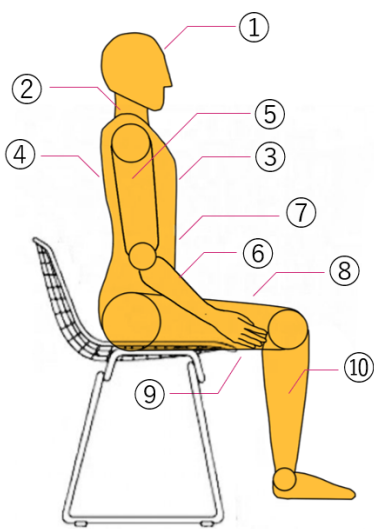
C : アルミフィルムヒーター

B : アース線

D : 熱電対 (ヒーター温度制御用)

※裏面は一時的に裏表を逆にして撮影

写真 4-4 マネキンへのシリコンウエハホルダー設置イメージ



ID	Position	θ [°]
①	Forehead	73.9
②	Shoulder	17.3
③	Chest	84.0
④	Back	96.9
⑤	Upper arm	81.4
⑥	Forearm	43.0
⑦	Abdomen	97.0
⑧	Thigh (Top)	5.3
⑨	Thigh (Bottom)	179.0
⑩	Lower limb	88.0

図 4-10 サーマルマネキンに対するシリコンウエハの設置位置と設置角度 θ

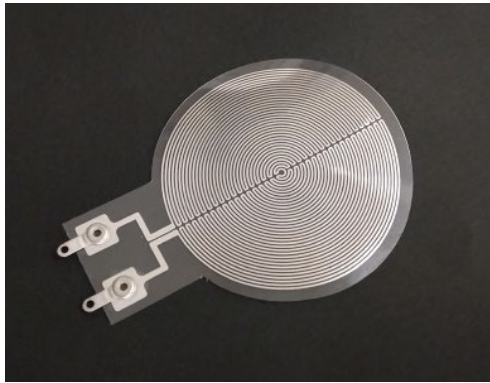


写真 4-5 アルミフィルムヒーター（AL-C100-30, heatlab ホームページより転載）

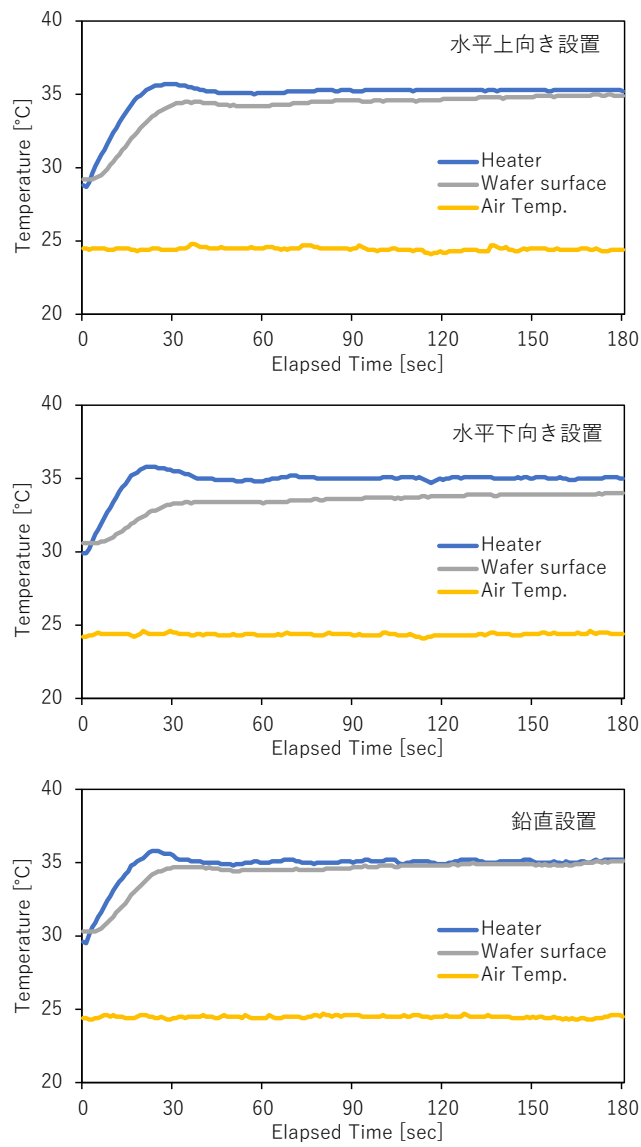


図 4-11 ヒーターとウエハ表面温度の経時変化

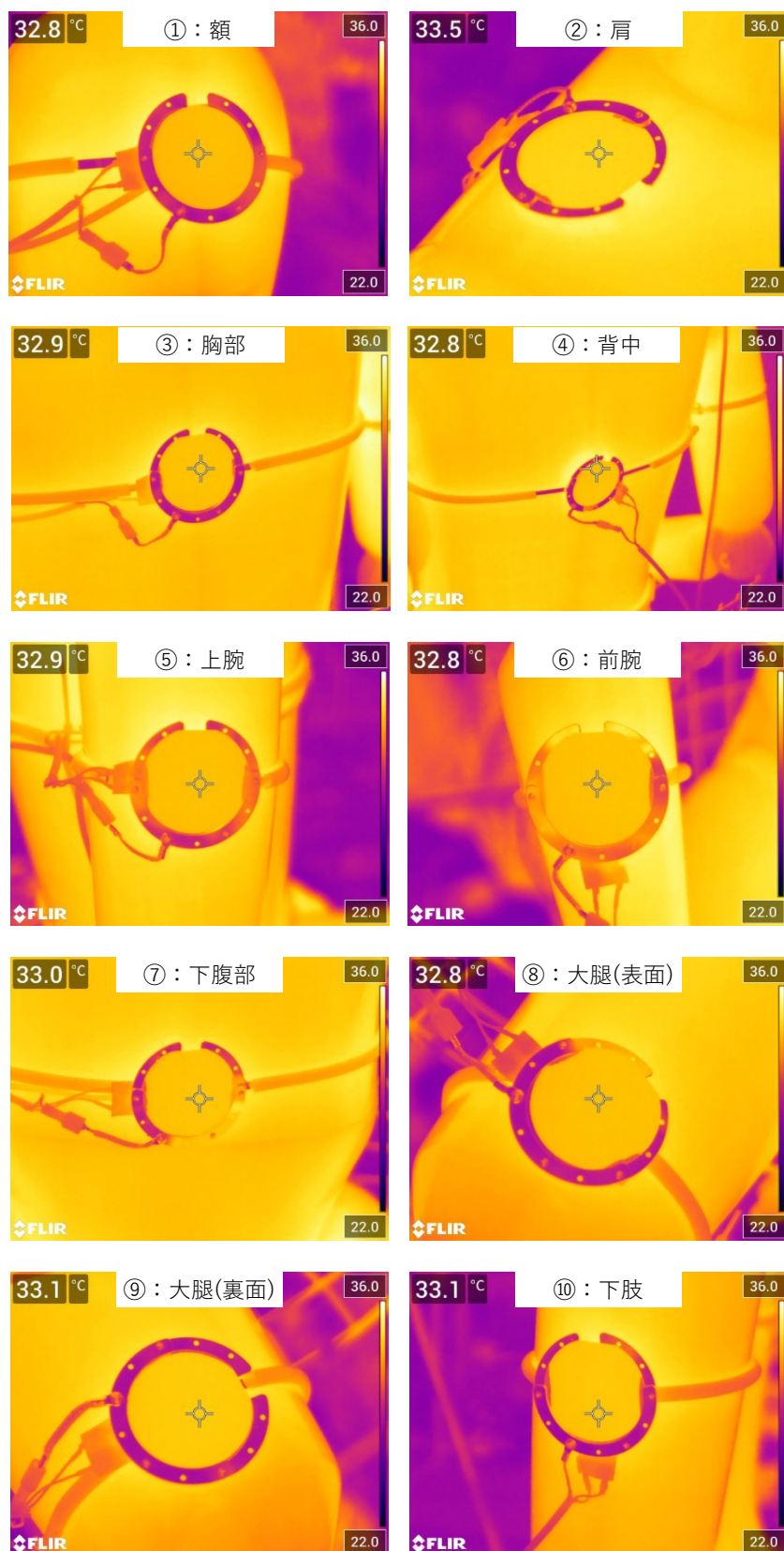


図 4-12 サーマルマネキンとウエハホルダーの熱画像

4.2.7. 実験手順

粒子沈着実験はこれら一連の設備・装置により以下の手順で行った。実験室内の粒子濃度の経時変化とともに、実験の大まかなスケジュールを図 4-13 に示す。横軸の時刻はウエハ曝露開始時を 0:00 としている。マネキンを発熱させる条件では、実験開始 1.5 時間前にマネキンとウエハホルダーのヒーターの電源を投入し、皮膚温と投入熱量の安定を待った。この間、先述の FFU の循環により実験室内の空気を清浄化し、空气中に粒子がほとんど含まれない環境 (SMPS で粒子未検出レベル) とした。その後、FFU を運転させたまま ISO Class 5 対応の無じん衣を着用した実験者が、専用のステンレス製搬送容器に入れた評価用ウエハとともに実験室内に入室し、清浄環境下でウエハを専用のピンセットでそれぞれのホルダーに設置した。退室後、実験者の操作により生じた僅かな浮遊粒子を除去するため、FFU を運転させた状態を約 10 分間継続し、濃度の減衰を待った。入室前と同等まで粒子濃度が低下したことを確認したうえで FFU の電源を落とし、気流が安定するまで 5 分間待ったのち、アトマイザーより発生させた粒子を 2.5 L/min の流量で導入した。導入開始から停止までの時間は 30 分間とした。停止後は、実験室の空調設備により清浄空気では換気されていることから、粒子濃度は徐々に低下していった。濃度が十分に低下したタイミングで FFU の電源を再投入して室内の浮遊粒子を除去したのち、実験者がウエハ回収のため再度実験室に入室した。そして、回収したウエハをクリーンルーム内に設置されたウエハ表面検査装置で測定した。表面検査計は粒径 0.087~6.30 μm の粒子を検出・計数でき、本計測ではウエハの外周縁 5 mm を計測範囲外とし、ウエハ中心から半径約 20.4 mm (13.1 cm^2) を検査対象領域とした。

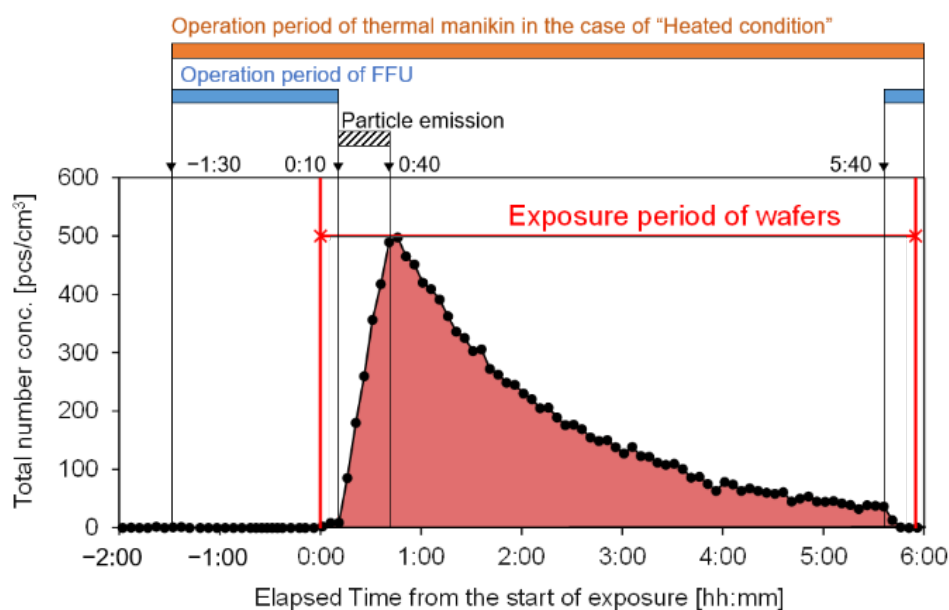


図 4-13 実験スケジュールとチャンバー内総粒子濃度の経時変化

4.2.8. 実験室内の環境条件

実験室の空調機設定は温度 26 °C, 湿度 50 %RH, 換気回数 0.5 h⁻¹とした。実験中の実験室中心と Point A の上下温度分布を図 4-14 に示す。マネキン発熱なし条件では上下温度分布は形成されておらず, 25.9 °C 程度の環境であった。発熱あり条件では実験室中心, Point A とも上下温度分布が形成されているものの, 実験室中心のマネキン足元の高さ(FL+100 mm; 25.8 °C)と口元の高さ(FL+1100 mm; 26.2 °C)で約 0.4 °C の差であった。また, 発熱なし条件との差も口元で 0.3 °C 程度と僅かであった。実験室中心の FL+1100 mm で計測した実験中の温湿度は, 発熱なし条件で 25.9 ± 0.1 °C, 47.8 ± 0.4 %RH, 発熱あり条件で 26.2 °C ± 0.1 °C, 46.8 ± 0.4 %RH であった。マネキンの電源を投入した前後における, 実験室中心の FL+1100 mm の温湿度変化を図 4-15 に示す。相対湿度に大きな影響はなく, 室温も電源投入から 1 時間程度で安定した。

マネキン周囲における粒子濃度分布と, マネキンの発熱が及ぼす影響を確認するため, 先述の図 4-8 に示した Point A (FL+1100 mm), Point B (FL+100, 600, 1150, 1700 mm)にて, SMPS で各所 3 回ずつ粒子濃度の計測を, マネキン発熱あり・なしの 2 条件で行った。この計測は本実験とは別に実施しており, 換気や粒子の導入による粒子濃度の変動の影響を排除する目的で, 粒子導入を止めずに継続し, 十分に時間が経って濃度変化が定常に達したことを確認したうえで計測した。計測結果として, 3 回の平均値を図 4-16 に示す。図中のエラーバーは標準偏差を表す。マネキン周囲では極端な濃度差は形成されておらず, また発熱の有無にもよらないことを確認した。

室内の気流性状については, 熱線風速計(Testo 440 + マルチプローブ; Testo)で Point B 各高さで計測し発熱なし条件では平均 0.1m/s 程度で静穏な環境であった。発熱条件ありの場合にはサーマルマネキンの発熱による上昇流が発生しており, マネキン周囲で 0.2~0.25 m/s 程度となっていた。

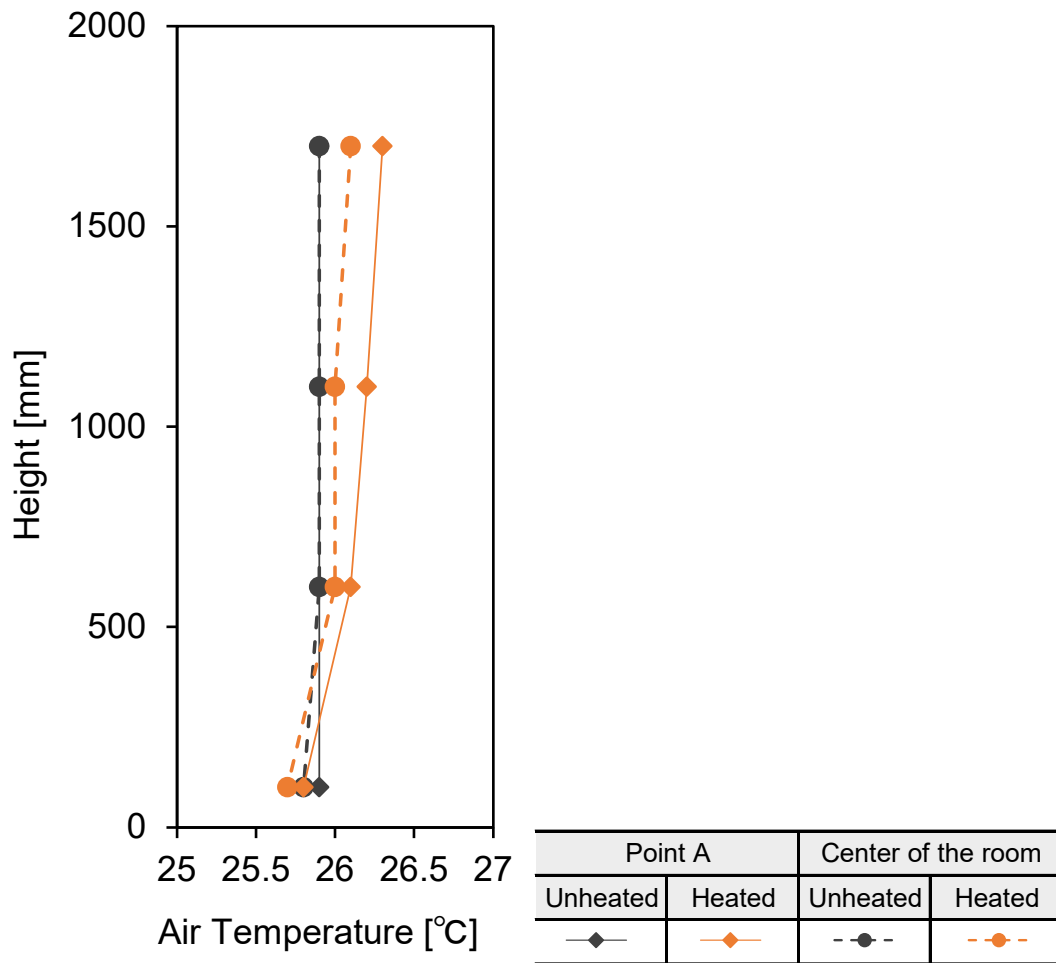


図 4-14 実験中の実験室内の温度分布

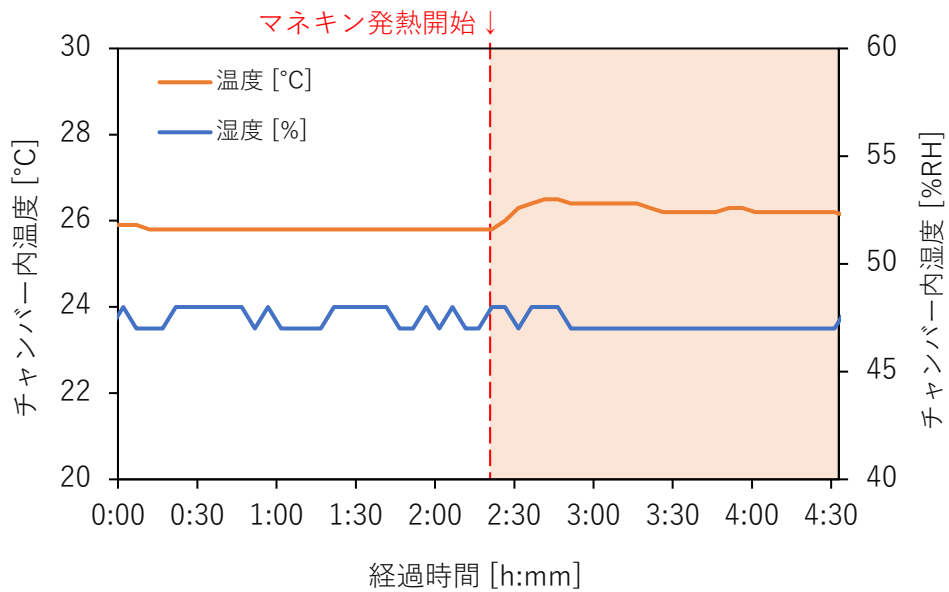


図 4-15 サーマルマネキン発熱に伴う実験室内の温湿度の変化

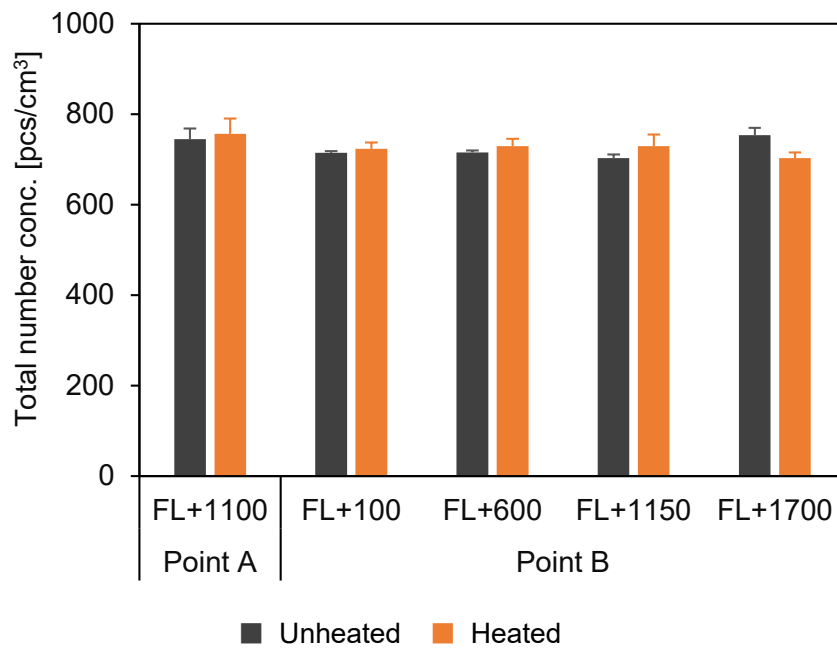


図 4-16 サーマルマネキン周囲の粒子濃度分布

4.3. 実験結果及び考察

4.3.1. 実験再現性の確認とウエハへの粒子沈着状況

実験再現性の確認のため、先述の実験手順に沿って後述の本実験と同じ設備・環境条件にて、(1) 実験室内に粒子を導入したケース、(2) 粒子を導入せず清浄な環境を維持したケースの2条件でウエハを空間に曝露させる実験を各3セット行った。(1)では同条件下でのばらつきを確認する目的で3回ともマネキンの胸部にウエハを設置し、(2)では設置向きの影響を確認する目的で額、胸部、大腿上部の3か所にウエハを設置した。いずれの条件もマネキン及びウエハに発熱は与えなかった。

各ウエハ上の沈着粒子の総数について、3回の平均値を条件ごとに図4-17に示す。図中のエラーバーは標準偏差を表す。図には新品のウエハ3枚を測定した結果も示した。(1)の条件では、3回の実験結果に大きなばらつきはなく、6055～6431個の粒子が検出された。一方、(2)の条件では空間に粒子がほぼ存在しないことから、ウエハ上でも粒子の検出量はわずかであり、(1)の結果に比べ2オーダー以上小さい結果となった。後述の本実験でも数千個オーダーの粒子が検出されていたことから、実験操作による汚染の影響は粒子の総個数で見れば無視できるレベルであることを確認した。また新品のウエハは(2)の結果よりもさらに小さい値を取り、3枚の結果は12～24個であった。

ウエハ上の沈着粒子の検出状況の例として、マネキン胸部に取り付けて曝露させたウエハを表面検査計で測定した結果について図4-18に示す。表面検査計ではウエハ上の粒子の粒径と座標が検出結果として出力されることから、同図ではそのデータを基にウエハ上にプロットしている。粒径ごとにいくつかの区間で区切り、色別に示している。ウエハ上に偏りなく粒子が沈着している様子が確認できる。

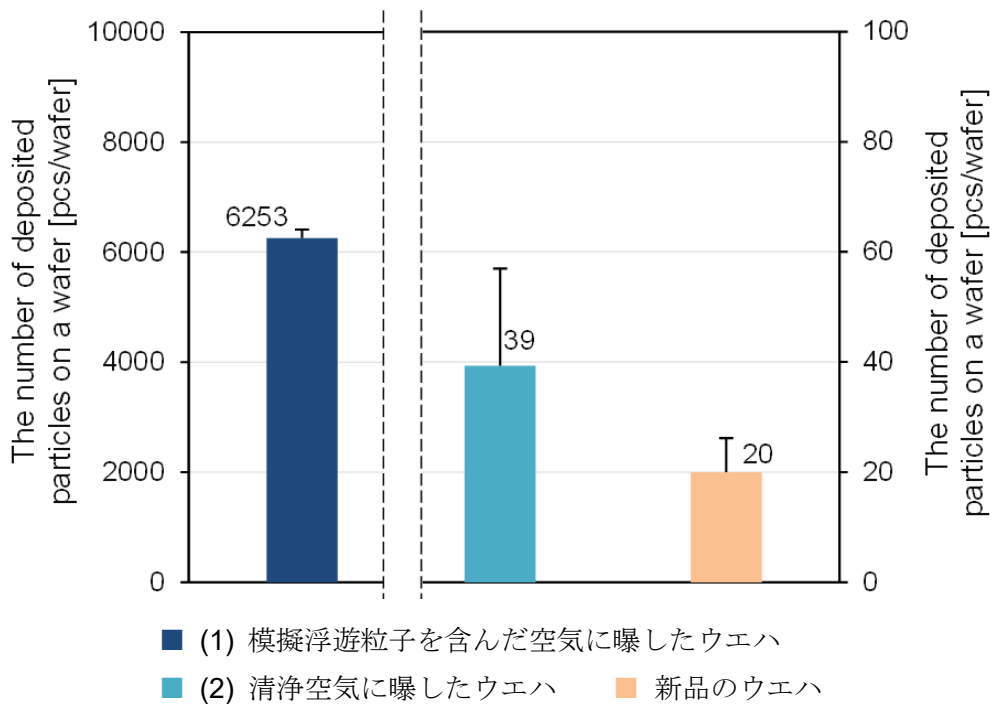


図 4-17 沈着実験の再現性とフィールドブランクの程度

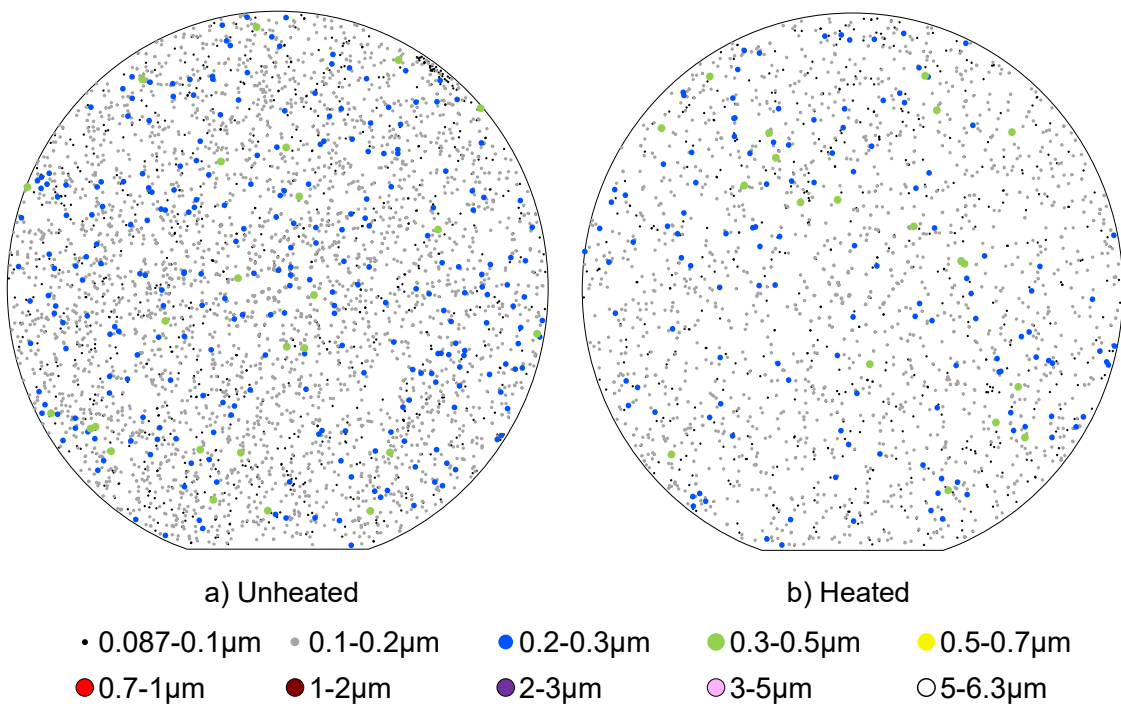


図 4-18 各条件のウエハで検出された沈着粒子: 胸部

4.3.2. 沈着速度の実験値の算出

実験中に計測した粒径ごとの浮遊粒子濃度と、表面検査計で計測した粒径ごとの沈着粒子数をもとに、粒子の沈着速度を算出した。さらに、既往の人体への粒子沈着モデルとの比較を行った。

各粒径における浮遊粒子の沈着速度 V_d を算出するためには、粒径ごとの粒子の沈着フラックスと空間濃度が必要となる。本検討では、ウエハへの沈着フラックスについては表面検査計の結果を基に算出することとした。対象粒径は $0.087\sim 6.30\ \mu\text{m}$ である。一方、実験中の空間の浮遊粒子濃度については、SMPS 及び OPS で計測可能な粒径 $0.014\sim 9.02\ \mu\text{m}$ の範囲となる。したがって、沈着速度が算出可能な粒径範囲は、沈着フラックス、粒子濃度ともにデータが利用可能な $0.087\sim 6.30\ \mu\text{m}$ の範囲となる。この粒径範囲のデータを用いて以下の式(4.52)～(4.55)から沈着速度を粒径 D_p ごとに算出した。式(4.52)はフラックスと沈着速度に関する基礎式である。本検討では図 4-13 に示したように空間の浮遊粒子濃度が時間とともに変化し、合わせてフラックスも変動するため、式(4.52)ではそれぞれを時間の関数で表している。式(4.53)は総曝露時間 $t_{Exp.}$ で両辺を積分したもので、ウエハ単位面積当たりの総曝露時間における粒子の沈着数を表す。図 4-13 における赤塗りで示した面積が右辺の積分項に相当する。これにウエハの検査対象面積を乗じれば、表面検査計で検出される沈着粒子数となる(式(4.54))。以上より沈着速度 V_d について整理すれば式(4.55)となる。

$$J(t) = C(t) \times V_d \quad (4.52)$$

$$\int_0^{t_{Exp.}} J(t) dt = \int_0^{t_{Exp.}} C(t) dt \times V_d \quad (4.53)$$

$$N = S_{wafer} \int_0^{t_{Exp.}} J(t) dt \quad (4.54)$$

$$V_d = \frac{N}{S_{wafer} \int_0^{t_{Exp.}} C(t) dt} \quad (4.55)$$

- D_p : 粒径 [μm],
- t : 時間 [s]
- S_{wafer} : ウエハ表面積(検査対象面積) [m^2/wafer]
- V_d : 粒子の沈着速度 [m/s]
- $C(t)$: 時刻 t における粒子の個数濃度 [pcs/m^3]
- $J(t)$: 時刻 t における粒子沈着フラックス [$\text{pcs}/\text{m}^2/\text{s}$]
- $t_{Exp.}$: ウエハ総曝露時間 [s]
- N : ウエハ当たりの粒子沈着数 [個/wafer]

4.3.3. 人体への浮遊粒子沈着モデルによる各部位の粒子沈着速度の推算

先述の Shi ら⁴⁻¹⁾による人体への浮遊粒子沈着モデルと実験値との比較を行った。具体的には、式(4.51)により沈着速度 V_d^+ を求め、先の実験結果から求めた沈着速度と比較した。

モデルの使用に際しての諸条件は表 4-2 にまとめている。このうち、粒子の密度については Shi ら⁴⁻¹⁾の文献でも使用されている $1,000\text{kg/m}^3$ を設定した。この値は実験で使用したカーボンブラックの真密度（比重 1.8）よりも小さいが、今回は試験粒子の懸濁液からコリソナトマイザーで浮遊粒子を発生させており、一次粒子径(24nm, メーカー公称値)と計測された粒径分布などを踏まえても、発生させた粒子は樹枝状の凝集粒子となっていると考えられた。このことより、実際のカーボンブラック浮遊粒子のかさ密度も、真密度より小さくなっているものと推測され、 $1,000\text{kg/m}^3$ としてもおおよそ妥当と判断して計算に使用した。またウエハの有効表面粗さ k については、ウエハ表面を完全に滑らかな平面とみなし $0\ \mu\text{m}$ とした。またそれに伴い、無次元境界層厚さも滑らかな平面に推奨される $y^+ = 30$ とした。なお、先の実験は拡散泳動の影響を再現できないことから、モデル使用に際しても $V_{dif} = 0$ として計算した。

表 4-2 人体への粒子沈着モデルにおける設定パラメータ

Parameter	Symbol	Unit	Value	
			Unheated	Heated
Particle density	ρ_P	kg/m^3	1000	
Air speed around	u_∞	m/s	0.10*	0.25*
Friction velocity	u^*	m/s	0.047**	0.13**
Roughness height of a wafer surface	k	μm	0	
Air temperature	T_{Air}	$^\circ\text{C}$	25.9*	26.2*
Dimensionless vertical distance from a wafer surface	y^+	-	30	
Particle thermal conductivity	k_P	W/m/K	4.2***	
Wafer temperature	T_{sk}	$^\circ\text{C}$	25.9*	33.0*
Characteristic length of the sitting manikin	L	m	1.3****	

* 実測値

** 実測値に基づく計算値⁴⁻¹¹⁾

*** 既往研究における大気中炭素粒子の実測値⁴⁻¹⁸⁾

**** 摩擦速度を算出する際に用いる代表長さ⁴⁻¹⁾

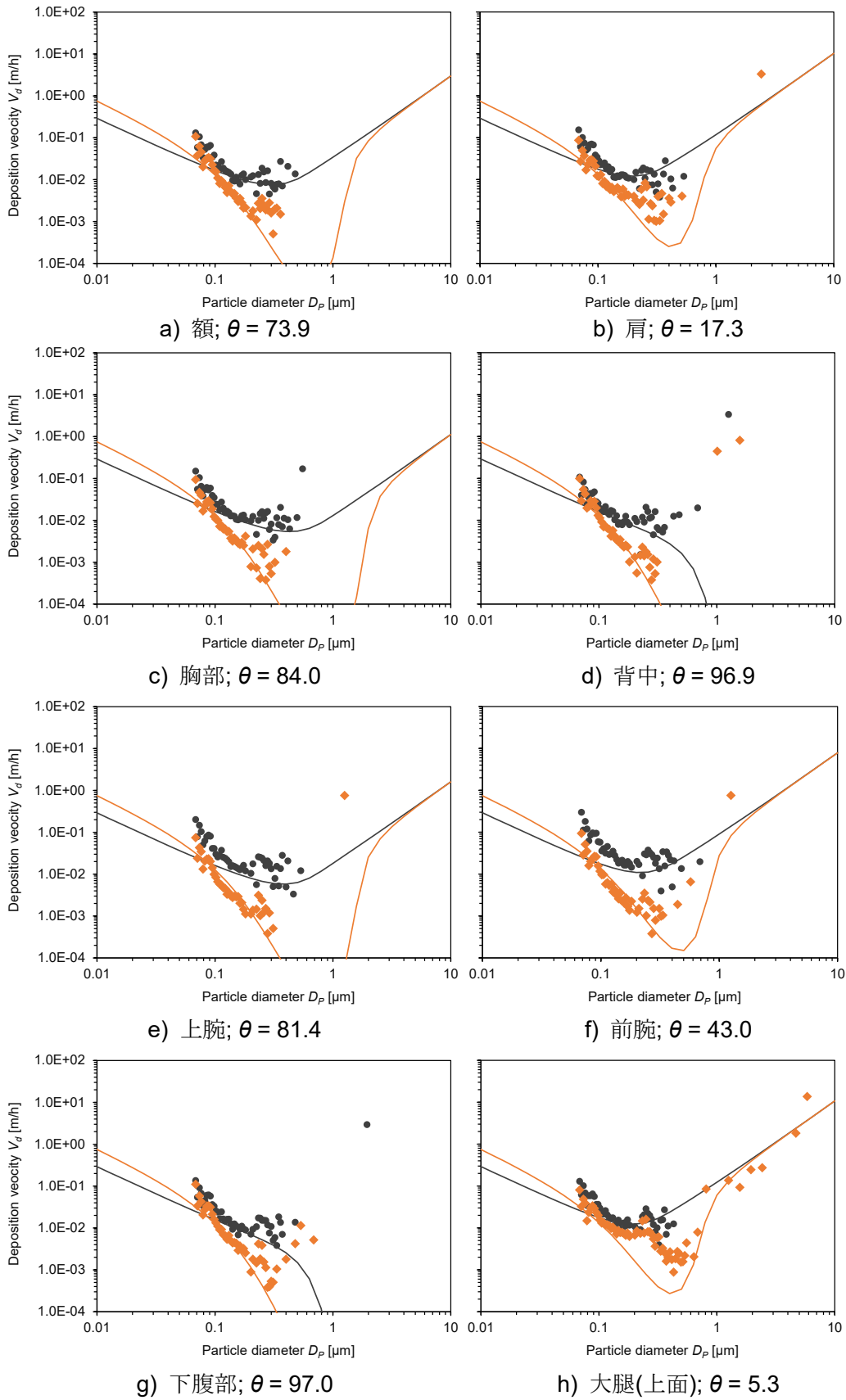
4.3.4. 粒子沈着速度の実験値と理論値の比較

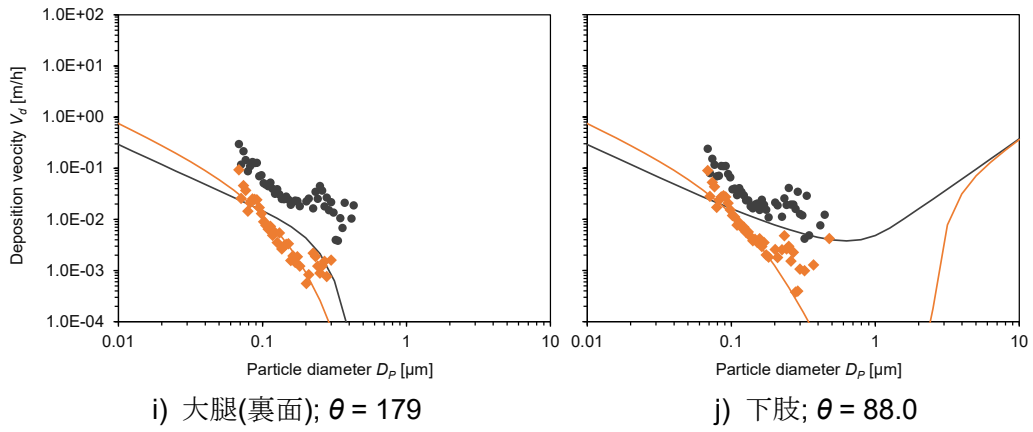
マネキン発熱なし・発熱ありの両条件について、Shiらのモデルと、本実験で得た各部位の沈着速度 V_d を比較したものが図 4-19- a)~ j) である。モデルによる理論値も発熱あり・なしの両条件で計算した。

理論値を概観すると、発熱なしの条件では d) 背中, d) 下腹部, i) 大腿裏面を除き、0.3~0.5 μm を底とした、粒子の沈着理論に一般的な V 字型の挙動を示している。 V_d が最小値を取る粒径の違いは、部位ごとの設置時の傾斜角 θ に依存している。 θ が小さく水平に近い部位 (図 4-19-b) 肩, h) 大腿上面) では重力沈降により粒径の大きい粒子の沈着速度が増し、 V_d の最小値を取る粒径はより微小粒径側にシフトしている。また、 θ 及び重力の影響は粒径 1.0 μm 以上の粗大粒径側で大きく表れ、 θ が小さい部位ほど全体的に V_d が大きい値を取っている。逆に θ が 90°よりも大きく、沈降粒子が沈着しない部位については、理論値は 0.3~0.5 μm で急激に降下し、以降は粒径が大きくなるにつれて重力沈降の影響で負の無限大に発散する。

発熱なし条件について実験値を理論値と比較すると、粒径 0.1 μm 未満で実験値が理論値をやや上回っているが、おおよその傾向は一致し、0.2~0.3 μm 付近を最小とした挙動を示している。粒径 0.3 μm 以上で値がばらついているが、曝露させた模擬浮遊粒子の粒径分布 (図 4-7) の影響と推察される。本研究では室内空気中の粒径分布を想定して発生させた模擬浮遊粒子を実験に使用したため、0.3 μm 以上の粒子濃度が低く、数個の粒子の検出が沈着速度に大きく影響したと考えられる。部位ごとに比較すると、大腿裏面ではほかの部位よりもやや高い値が検出されたが、全体としては部位ごとの大きな違いは見受けられなかった。一方、発熱あり条件の理論値は発熱なし条件と大きく異なり、いくつか特徴が見られる。まず 0.1 μm 未満の微小粒径側の沈着速度が発熱あり条件でやや大きいのは、マネキンが形成する熱上昇流の影響をモデル使用時に加味したためである (表 4-2)。マネキン周囲の流速が発熱なし条件と比較して高いことを反映したことで乱流拡散の影響が高まり、微小粒径側で沈着速度がやや大きくなった。また、発熱あり条件では粒径 0.1~2.0 μm で沈着速度が大きく低下しているが、熱泳動により温度が高いウエハから温度が低い空間側へ働く斥力の影響が反映されるためである。 θ が小さく水平に近い部位では重力沈降が熱泳動の影響を打ち消すように働くため、最低でも 1.0×10^{-4} m/h オーダーであるが、傾斜角が鉛直に近い部位では粒径 1.0 μm 程度で最小 2.0×10^{-7} m/h と非常に小さい値を取った。

発熱あり条件の実験値を理論値と比べると、0.2 μm を超えると実験値の方が大きな値を取る傾向があり、発熱なし条件と同様に浮遊粒子の粒径分布が影響したと考えられる。一方、0.2 μm 以下の領域では概ね一致した。部位ごとに比較すると、大腿上面ではほかの部位よりもやや高い値が検出されたが、それ以外の部位では同程度であった。





● 実験値; Unheated ◆ 実験値; Heated
 — 理論値; Unheated — 理論値; Heated

図 4-19 各部位に対する粒子沈着速度の比較

4.3.5. マネキン全身への粒子沈着速度の推算

次に、実験で設定した 10 部位と対応するようにサーマルマネキンを図 4-20 のように分割した。各部位の表面積はマネキンのメーカー公称値に基づいている。そして、各表面積に基づいて沈着速度の実験値・理論値を部位ごとに重み付けし、平均した。

結果を図 4-21 に示す。発熱なし条件では、粒径 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の粒子を除けば概ね理論値と実験値は似た挙動を示している。発熱ありの条件でも $0.2\ \mu\text{m}$ 以上で実験値と理論値の差が大きくなったが、オーダーは一致しており、モデルの妥当性を確認できた。

なお、計算に際して、粒径によっては全 10 部位のうちいくつかの部位で粒子が未検出の場合があった。未検出は主に重力沈降が支配的な $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の粒径で生じており、本研究ではある粒径の粒子が検出されなかった部位において、その粒径の沈着速度を 0 として扱うこととした。したがって、図 4-21 においてこれらの部位では沈着速度が過小評価されている可能性がある。一方で、この粒径範囲については重力が沈着を妨げるように働く部位 ($\theta \geq 90^\circ$ の部位) では沈着速度が非常に小さく、沈着部位に比べほぼ 0 とみなせる。また、本研究の最終的な目的は SVOC 粒子態の沈着挙動の評価であり、室内の浮遊粒子の大部分を占める $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子⁴⁻²⁵⁾の挙動に着目している。したがって、本仮定を用いても大まかな傾向は捉えられていると考えられる。

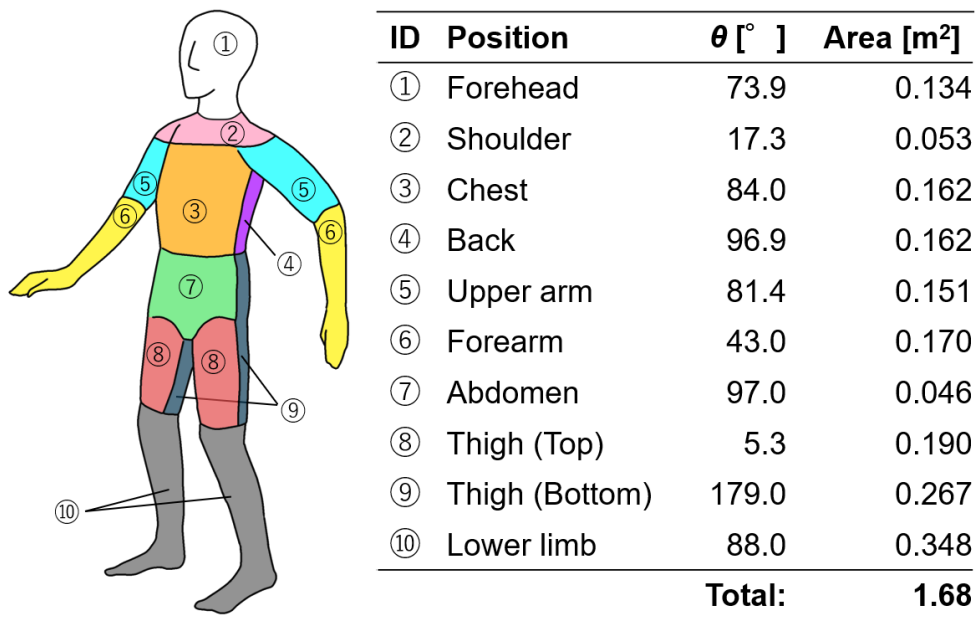


図 4-20 全 10 部位に対応する体表面積

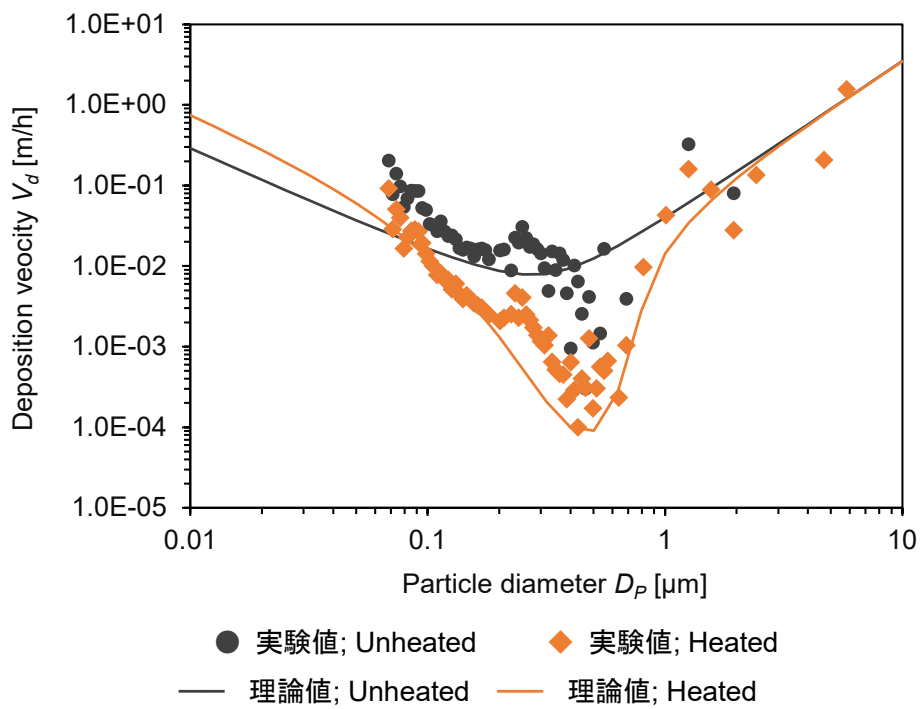


図 4-21 サーマルマネキン全身に対する粒子沈着速度の推定値(実験値と理論値の比較)

4.4. まとめ

本章では、SVOCの曝露量評価に関するこれまでの研究において、SVOC粒子態の経皮曝露がほとんど検討されてこなかったことに着目し、より詳細に空气中SVOCの曝露量を評価するための前段として、浮遊粒子状物質の人体表面への沈着挙動に関する検討を行った。

具体的には、SVOC粒子態に限らず、浮遊粒子状物質の人体表面への沈着挙動に関する既往の研究をレビューし、人体の様々な部位を対象に直接的に粒子沈着挙動を評価した事例がないことを述べるとともに、すでに提案されている人体表面を対象とした粒子沈着モデルを整理した。

次に、模擬の人体としてサーマルマネキンを用い、また曝露対象面としてシリコンウエハを使用し、定量的・直接的に沈着挙動を評価可能な実験系を構築した。さらに、実際に模擬浮遊粒子を発生させ、人体への浮遊粒子の曝露挙動に関して定量的な評価を試みた。そして、マネキンの複数の部位表面に固定したウエハへの粒子の沈着挙動を、ウエハ表面検査計を用いて直接計数することで評価・検討することを目的とした。そして、マネキン全身の複数の部位表面に固定したウエハへの沈着粒子数を、ウエハ表面検査計を用いて直接計数し、沈着速度を算出することで評価・検討した。

実験ではマネキンの発熱の有無をパラメータに、部位ごとの粒子沈着速度を算出するとともに、既往の人体への粒子沈着モデルを用いた沈着速度の推定値と実験値を比較した。

以上、得られた結果・知見は以下の通りである。

- 1) サーマルマネキンとシリコンウエハを用いて構築した実験系により、実際に人体と同程度の発熱状態・形状の表面のウエハに粒子が沈着することを確認した。また、粒径ごとの沈着粒子数・沈着速度を高い再現性で評価可能であることを確認した。
- 2) サーマルマネキンに発熱を与えることで、マネキンと浮遊粒子周囲の空気との間の温度差によって熱泳動力が作用し、沈着速度は減少することが確認された。その差は粒径0.4～0.5 μm のところで大きく乖離しており、2オーダー程度の違いであった。
- 3) 本実験で曝露させた0.01～1 μm ほどの粒径分布の範囲においては、部位ごとの沈着速度に大きな違いは認められなかった。一方、重力沈降がより強く作用する粗大粒径側では部位ごとの差が顕著に見られた。
- 4) 既往の人体への粒子沈着モデルによる沈着速度の理論値と実験値は、粒径ごとに多少の違いは見られるものの、値のオーダーや傾向はおおむね一致し、モデルの妥当性が確認できた。

第 4 章 参考文献

- 4-1) S. Shi and B. Zhao: Deposition of Indoor Airborne Particles onto Human Body Surfaces: A Modeling Analysis and Manikin-Based Experimental Study, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 47, No. 12, pp. 1363-1373, 2013
- 4-2) S. Shi, Y. Li and B. Zhao: Deposition velocity of fine and ultrafine particles onto manikin surfaces in indoor environment of different facial air speed, *Build. Environ.* Vol. 81, pp. 388-395, 2014
- 4-3) D. Licina et al.: Human convection flow in spaces with and without ventilation: personal exposure to floor-released particles and cough-released droplets, *Indoor Air*, Vol. 25, Issue 6, pp. 672-682, 2015
- 4-4) D. Al Assaad, K. Ghali, N. Ghaddar and E. Shammas: Modeling of indoor particulate matter deposition to occupant typical wrinkled shirt surface, *Build. Environ.*, Vol. 179, No. 15, pp. 106965, 2020
- 4-5) A. Gudmundsson et al.: Deposition of airborne particles onto the human eye: wind tunnel studies of the deposition velocity onto the eyes of a manikin, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 28, pp. 1085-1100, 1997
- 4-6) Schneider T., Bohgard M. and Gudmundsson A.: A Semiempirical Model for Particle Deposition onto Facial and Eyes - Role of Air Currents and Electric-Fields, *J. Aerosol. Sci.*, Vol. 25, pp. 583-593, 1994
- 4-7) Fogh C.L., Byrne M.A., Andersson K.G., Bell K.F., Roed J., Goddard A.J.H., Vollmair D.V., Hotchkiss S.A.M.: Quantitative measurement of aerosol deposition on skin, hair and clothing for dosimetric assessment: final report, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1999
- 4-8) A. Garrard, N. Gobeau, D. Mark: Feasibility study of Modelling Particle Deposition onto a Person using Computational Fluid Dynamics, Reports of Health and Safety Laboratory, HSL/2006/82, 2006
- 4-9) Andersson K. G. et al.: Deposition of contaminant aerosol on human skin, *J. Environ. Radioactivity*, Vol. 85, pp. 182-195, 2006
- 4-10) J. C. Xu, C. T. Wang, S. C. Fu, K. C. Chan and Christopher Y. H. Chao: Short-range bioaerosol deposition and inhalation of cough droplets and performance of personalized ventilation, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 55, No. 4, pp. 474-485, 2021
- 4-11) K. Lai Alvin C. and Nazaroff W. W.: Modeling Indoor Particle Deposition from Turbulent Flow onto Smooth Surfaces, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 31, Issue 4, pp. 463-476, 2000
- 4-12) Bin Zhao and Jun Wu: Modeling particle deposition from fully developed turbulent

- flow in ventilation duct, *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. 457-466, 2006
- 4-13) Bin Zhao and Jun Wu: Modeling particle deposition onto rough walls in ventilation duct, *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. 6918-6927, 2006
- 4-14) Hinze J.O.: *Turbulence*, second ed., McGraw-Hill, New York, 1975
- 4-15) W. C. Hinds: *Aerosol Technology - Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, Wiley, New York, 1982
- 4-16) S.T. Johansen: The deposition of particles on vertical walls, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 17, Issue 3, pp.355-376, 1991
- 4-17) Talbot L., Cheng R., Schefer R. and Willis D.: Thermophoresis of particles in a heated boundary layer, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol.101, part 4, pp.737-758, 1980
- 4-18) Cao J. J. et al.: Winter and Summer PM_{2.5} Chemical Compositions in Fourteen Chinese Cities, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 62, No. 10, pp. 1214-1226, 2012
- 4-19) Caporali M., Tampieri F., Trombetti F., and Vittori O.: Transfer of particles in nonisotropic air turbulence, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol.32, pp.565-568, 1975
- 4-20) Robert D Moser, John Kim, and Nagi N Mansour: Direct numerical simulation of turbulent channel flow up to Re 590, *Physics of Fluids*, Vol. 11, No. 4, pp. 943-945, 1999
- 4-21) Abhijit Guha: A unified Eulerian theory of turbulent deposition to smooth and rough surfaces, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 28, Issue 8, pp.1517-1537, 1997
- 4-22) Wood, N.B.: A simple method for the calculation of turbulent deposition to smooth and rough surfaces, *Journal of Aerosol Science*, Vol.12, pp.275-290, 1981
- 4-23) Grass, A.J.: Structural features of turbulent flow over smooth and rough boundaries, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol.50, No.2, pp.233-255, 1971
- 4-24) Gagge A. P.: Comfort and Thermal Sensations and Associated Physiological Response during Exercise at Various Ambient Temperatures, *Environmental Research*, Vol. 2, pp. 209-229, 1969
- 4-25) 鍵 直樹, 西村 直也, 柳 宇: 事務所ビルにおける室内浮遊粒子の特性と PM_{2.5} 濃度の実態調査, *日本建築学会技術報告集*, Vol. 18, No. 39, pp. 613-616, 2012
- 4-26) Glenn C. Morrison et al.: Role of clothing in both accelerating and impeding dermal absorption of airborne SVOCs, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, Vol. 26, No. 1, pp. 113-118, 2016
- 4-27) Shiyi Sun, Jing Li and Jie Han: How human thermal plume influences near-human transport of respiratory droplets and airborne particles: a review,

Environmental Chemistry Letters, Vol.19, pp.1971-1982, 2021

4-28) C. Voelker et al.: Measuring the human body's microclimate using a thermal manikin, Indoor Air, Vol. 24, Issue 6, pp. 567-579, 2014

第 5 章

空気中からヒトへの SVOC 曝露評価

第 5 章 目次

第 5 章 空気中からヒトへの SVOC 曝露評価	236
5.1. 室内空間中におけるヒトへの SVOC 曝露モデル	236
5.1.1. ヒトへの SVOC 曝露モデル	236
5.1.2. SVOC 曝露モデルを使用した曝露評価に関する既往研究	243
5.2. 室内空気中からヒトへの SVOC 曝露評価.....	245
5.2.1. 本研究における曝露評価方法	245
5.2.2. 曝露評価の結果と考察.....	256
5.3. 室内環境制御による空気中からの SVOC 曝露量の抑制の検討	273
5.4. まとめ.....	280

第 5 章 空気中からヒトへの SVOC 曝露評価

本章では、第 3 章で検討した浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデルと、第 4 章で妥当性を検証した既存の人体表面への粒子沈着モデルを用いて、曝露モデルに基づく空気中からの SVOC 曝露評価を行う。曝露評価に当たっては、室内環境におけるパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、SVOC ガス濃度など）の影響の検討を通じてその特性を明らかにするとともに、室内空気中からの SVOC 曝露経路ごとの寄与を示し、空気中 SVOC の粒子態考慮の重要性を述べる。

5.1. 室内空間中におけるヒトへの SVOC 曝露モデル

5.1.1. ヒトへの SVOC 曝露モデル

5.1.1.1. 気中 SVOC（ガス+粒子態）の吸入曝露

空気中 SVOC の呼吸による吸入の曝露量は以下の式(5.1)で与えられる。

$$DD_{inh-air} = \frac{(C_{ap} + C_{ag}) \times IR \times f_{inh_acs} \times EF}{BW} \quad (5.1)$$

C_{ap} : SVOC 粒子態濃度 [ng/m³air]

C_{ag} : SVOC ガス濃度 [ng/m³air]

IR (inhalation rate) : 個人の 1 日あたりの呼吸量 [m³/day]

f_{inh_acs} : 呼吸器における SVOC のバイオアクセシビリティ [-]

EF : 24 時間における曝露時間 (割合) [-]

BW (Body weight) : 体重 [kg]

呼吸器における SVOC バイオアクセシビリティ f_{a_acs} は、吸入された SVOC のうち、実際に呼吸器で吸収される質量分率を示すパラメータである。 f_{a_acs} は文献値が少なく安全側の評価のため $f_{a_acs} = 1$ とする文献が多いが、フタル酸エステル (PAE) 類については Yoshida ら⁵⁻³⁾は Kumagai ら⁵⁻⁴⁾のデータを用いて $f_{a_acs} = 0.6$ として計算している。また、 f_{a_acs} はガスと粒子態によって異なり、さらに粒子態はその粒径ごとに異なる。加えて、呼吸器内は室内環境とは異なり温度が高いため、吸収に至るまでに粒子態から気相への SVOC の脱着も起こるとされる。Liu ら⁵⁻¹⁾は、呼吸器を上気道、気管支、肺泡領域に単純化し、吸入された後の呼吸器内での SVOC の振る舞いを、粒子態からの脱着と呼吸器粘膜への沈着・吸着を加味してモデル化している。脱着については、粒径が小さい粒子ほど脱着量が大きく 0.5 μm 以上ではほとんど脱着する前に粒子態の状態で沈着すること、分配係数 $\log K_{part}$ が 10 程度の SVOC は 0.05 μm の超微粒子で呼吸器への沈着までに 5 割程度の SVOC がガスとして脱着することを報告している。一方で、 $\log K_{part} = 12$ 以上の場合には超微粒子においても 10%未満の違いであることも述べている。Liu らのモデルでは粘膜内の SVOC 濃度

を0として計算しているが、Weiら⁵⁻²⁾はこの点についてLiuらのモデルを改良し粘膜内との物質収支を解く形式でモデルを構築し直しており、モデルを用いてフタル酸のアクセシビリティを計算し、PAE類・PBDE類で0.71~0.79、PCB類で0.48~0.56、PAH類で0.48~0.90といった値を得ている。PAE類についてはKumagaiらの値よりやや大きいものの、概ね近い値となっており、吸入されたPAE類のうち6~8割程度が取り込まれるものと考えられる。本研究ではWeiらの先行研究に基づき、 $f_{a,acs} = 0.75$ として吸入曝露の計算を行った。

5.1.1.2. 気中SVOCガスの経皮曝露

2012年にはWeshlerとNazaroff⁵⁻⁵⁾により、SVOCの人への経皮曝露を推定するモデルの提案と、その考慮の重要性に関する言及がなされ、以降の研究に波及していった。WeshlerとNazaroffによって提案され、現在SVOCの経皮曝露評価に最も広く用いられているモデルを式(5.2)に示す。また、モデル構築の際に想定されたSVOC皮膚浸透モデル図を図5-1に、参考として人体の皮膚の構造を図5-2に示す。図5-1は、バルク空気相(Room air; 室中心の空気)、皮膚表面の境界層(Boundary layer)、皮膚表面脂質(Skin surface lipids)、表皮の角質層(Stratum corneum)、角質層以外の表皮(Viable epidermis; 生きた表皮かりゅうそう ゆうきよくそう きていそう、顆粒層、有棘層、基底層)、真皮の乳頭層(Papillary dermis)に分画されており、これは図5-2の通り実際の皮膚構造に基づいている。なお、真皮には毛細血管が張り巡らされており、最外部の乳頭層に到達した化学物質は毛細血管に取り込まれて曝露⁵⁻⁷⁾となるため、モデルでは乳頭層までしか再現されていない。

k_{p-g} はバルク空気相から毛細血管までのSVOCガスの経皮透過係数(直列回路の合成抵抗)であり、その定義から式(5.3)により求められる。また、式中の複合表皮透過係数 k_{p-b} は角質層と生きた表皮内の物質移動に関する係数であり、式(5.4)で求められる。したがって、 k_{p-g} を求めるためには k_{p-cb} を知る必要があるが、SVOCの k_{p-cb} と k_{p-eb} に関する知見は見られない。そこで、WeshlerとNazaroffは k_{p-b} を以下の式(5.5)で推定している。 K_{aw} は空気と水間の平衡分配係数であり、フタル酸エステル類などのSVOC含め、様々な物質でデータが揃っている。また、異なる温度の K_{aw} の値は式(5.6)のヘンリーの法則から推定できる。 k_{p-w} については、 $1/k_{p-b}$ と同様に考えればその定義から式(5.7)のように表現できる。また、Bungeら^{5-8), 5-9)}により、 k_{p-cw} と k_{p-ew} の比を求める式(5.8)が提案されている。 k_{p-cw} はMitragotriら⁵⁻¹⁰⁾により式(5.9)で求められ、以上より k_{p-b} を算出することができる。

$$DD_{derm-gas} = \frac{C_{ag} \times k_{p-g} \times BSA \times AE \times EF}{BW} \quad (5.2)$$

k_{p-g} : バルク空気相から毛細血管までのSVOCガスの経皮透過係数 [m/day]

BSA(Body surface area): 体表面積 [m²]

AE: 全身の皮膚のうち、SVOCが沈着し得る皮膚の露出面の割合 (0~1) [-]

$$1/k_{p,g} = 1/v_{d,g} + 1/k_{p,b} \quad (5.3)$$

$v_{d,g}$: バルク空気相から皮膚表面の境界層までの SVOC ガスの物質移動係数 [m/day]

$k_{p,b}$: SVOC の複合表皮透過係数 [m/day]

$$1/k_{p,b} = 1/k_{p,cb} + 1/k_{p,eb} \quad (5.4)$$

$k_{p,cb}$: バルク空気相から表面脂質・角質層を介して生きた表皮に至るまでの透過係数 [m/day]

$k_{p,eb}$: 角質層から生きた表皮から真皮乳頭層に至るまでの透過係数 [m/day]

$$k_{p,b} = k_{p,w}/K_{aw} \quad (5.5)$$

$k_{p,w}$: 皮膚表面の水に溶解した SVOC の真皮乳頭層に至るまでの透過係数 [m/day]

K_{aw} : 空気-水分配係数 [-]

$$K_{aw} = \frac{H}{RT} \quad (5.6)$$

H : ヘンリー定数 [Pa · m³/mole]

R : 気体定数 (= 8.314 Pa · m³/mole/K)

T : 絶対温度 [K]

$$1/k_{p,w} = 1/k_{p,cw} + 1/k_{p,ew} \quad (5.7)$$

$k_{p,cw}$: 皮膚表面水分相から表面脂質・角質層を介して生きた表皮に至るまでの透過係数 [h⁻¹]

$k_{p,ew}$ (= $k_{p,eb}$) : 角質層から生きた表皮から真皮乳頭層に至るまでの透過係数 [h⁻¹]

$$\frac{k_{p,cw}}{k_{p,ew}} = \frac{k_{p,cw} \times MW^{0.5}}{2.6} \quad (5.8)$$

MW : SVOC のモル質量 [g/mole]

$$\log k_{p,cw} = 0.7 \log K_{ow} - 0.0722 MW^{\frac{2}{3}} - 5.252 \quad (5.9)$$

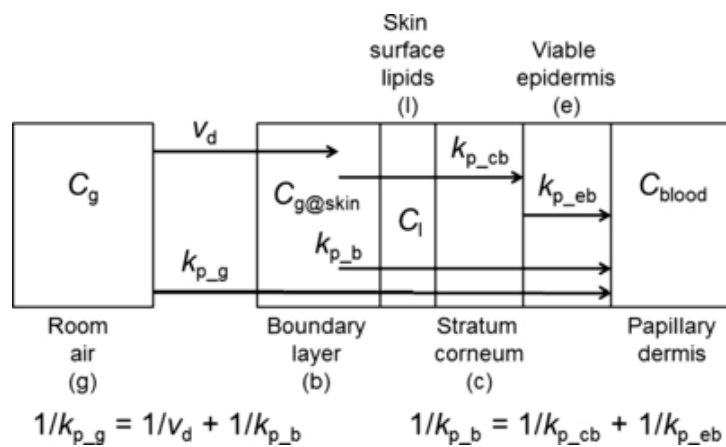


図 5-1 Weshler と Nazaroff によるバルク空気から毛細血管に至る皮膚浸透モデル図⁵⁻⁵⁾

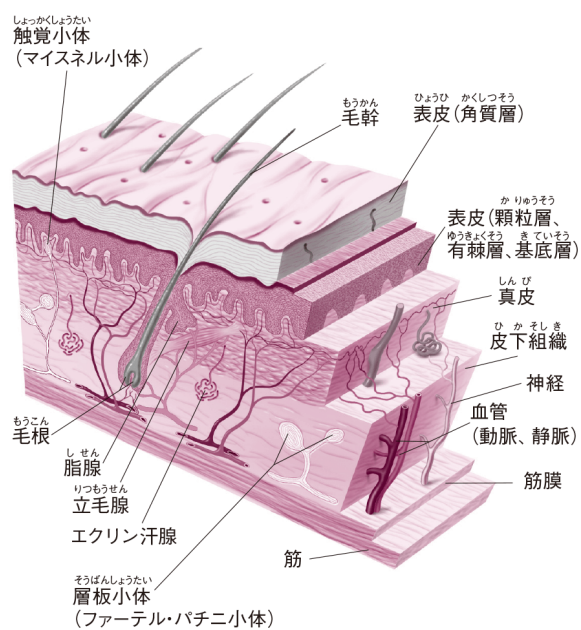


図 5-2 人体皮膚の構造⁵⁻⁶⁾

5.1.1.3. 気中 SVOC 粒子態の経皮曝露

空気中の粒子態の経皮曝露モデルについても、ガスの経皮曝露モデルと同様に考えることができる。粒子態が沈着したあとの真皮乳頭層に至るまでの透過係数 $k_{p,b}$ をガスと同じであると仮定すれば、式(5.10)において異なるのはバルク空気相から皮膚表面への粒子態の沈着速度のみとなり、式(5.11)で書き表せる。 $v_{d,p}$ は室内環境条件、ヒト側のパラメータ、また粒径ごとに異なり、4章で妥当性を検証した Shi らのモデルで推定できる。

$$DD_{\text{derm-part}} = \frac{C_{ap} \times k_{p-p} \times BSA \times AE \times EF}{BW} \quad (5.10)$$

$$1/k_{p,g} = 1/v_{d,p} + 1/k_{p,b} \quad (5.11)$$

k_{p-p} : バルク空気相から毛細血管までの SVOC 粒子態の経皮透過係数 [m/day]

$v_{d,p}$: バルク空気相から皮膚表面までの SVOC 粒子態の物質移動係数 [m/day]

5.1.1.4. その他の経路の曝露モデル

本章では評価の対象としていない SVOC ダスト態による曝露に関しても、参考として経口摂取曝露と経皮曝露の推定モデルを以下に示す。なお、ほかに再飛散したダスト態の吸入曝露モデルも存在する⁵⁻¹⁸⁾が、風速の大きい屋外環境を対象としたものであることからここでは割愛する。

(1) SVOC ダスト態の経口摂取曝露

ハウスダストに吸着した SVOC (ダスト態) には経口摂取曝露と、皮膚に付着したダスト態からの経皮曝露の 2 経路が主に扱われる。式(5.12)に経口摂取によるダスト態の曝露量の推算式を示す⁵⁻¹⁷⁾。経口摂取によって体内に侵入したダスト態はすべてが人体に取り込まれるわけではなく、バイオアクセシビリティとバイオアベイラビリティ、それぞれの係数が乗じられる。いずれも 0 以上 1 以下の値を取り、薬学では服用した薬物が循環器系に到達する割合を表す語として兼ねてより用いられている。一方、バイオアクセシビリティは消化器官における SVOC のダストからの脱離率であり、その積を乗じた量の SVOC が実際に体内に取り込まれ曝露したものと定義されている⁵⁻¹⁷⁾。

$$DD_{ing-dust} = \frac{C_{dust} \times DIR \times f_{ing_d_acs} \times f_{ing_d_ava} \times EF}{BW} \quad (5.12)$$

C_{dust} : SVOC ダスト態濃度 [ng/g]

DIR (Dust ingestion rate) : 1 日あたりダスト摂取量 [g/day]

$f_{ing_d_acs}$: ダストからの SVOC のバイオアクセシビリティ (0~1) [-]

$f_{ing_d_ava}$: 咽喉中の SVOC バイオアベイラビリティ (0~1) [-]

EF : 1 日あたりの住宅内の滞在時間 (0~1) [-]

BW (Body weight) : 体重 [kg]

(2) SVOC ダスト態の経皮曝露

次に、SVOC ダスト態の経皮曝露量の推定式を式(5.13)に示す⁵⁻¹⁷⁾。このうち、 f_{derm_d} は先のバイオアクセシビリティとバイオアベイラビリティの積に対応するパラメータである。

$$DD_{derm-dust} = \frac{C_{dust} \times BSA \times AE \times M_{derm_d} \times f_{derm_d} \times EF}{BW} \quad (5.13)$$

M_{derm_d} : 皮膚表面のハウスダスト沈着量 [g/m²]

f_{derm_d} : ダスト中 SVOC の皮膚への吸収率 [-]

5.1.1.5. 各曝露モデルで使用されるパラメータ

以上の各曝露モデル式にて使用されているパラメータに関して、主要な既往文献で使用されている値を表 5-1 にまとめて示す。本研究では、DEP、DBP、DEHP を対象に曝露評価を行うため、物質ごとに異なるものについては個別に示している。また、ヒトは年齢ごとに体重、呼吸量などのパラメータも異なるため、曝露評価に際しては年代ごとにグループを分けて評価することが一般的である。本研究では Guo と Kannan ら⁵⁻¹⁴⁾の曝露評価を参考に 5 つのグループに分けて評価した。

このうち、皮膚に付着したダストの吸収率 $f_{derm,d}$ 、体表面積当たりのダストの付着量 $M_{derm,d}$ 、SVOC ガスの物質移動係数 $v_{d,g}$ については、文献により大きく値が異なっていることから、いずれも示している。

表 5-1 各曝露モデルで使用されるパラメータ

Symbol	Unit	Age															Ref.
		<1			1~3			4~10			10~18			18<			
		DEP	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP	
<i>IR</i>	m ³ /day	4.5			7.6			10.9			14			13.3			5-13)-5-14)5-15)
<i>f_{inh,acs}</i>	-	0.75															5-2)
<i>DIR</i>	g/day	0.02			0.1			0.05			0.05			0.05			5-13)~5-15)
<i>f_{ing,d,acs}</i>	-	0.25	0.09	0.08	0.25	0.09	0.08	0.25	0.09	0.08	0.25	0.09	0.08	0.25	0.09	0.08	5-17)
<i>f_{ing,d,ava}</i>	-	0.75															5-17)
<i>f_{derm,d}</i>	-	0.002051	0.001556	0.000106	0.002051	0.001556	0.000106	0.002051	0.001556	0.000106	0.002051	0.001556	0.000106	0.001026	0.000778	0.000053	5-11), 5-14)
		0.0414	0.0314	0.0021	0.0414	0.0314	0.0021	0.0414	0.0314	0.0021	0.0414	0.0314	0.0021	0.0414	0.0314	0.0021	5-11), 5-19)
		-	0.1	0.09	-	0.1	0.09	-	0.1	0.09	-	0.1	0.09	-	0.1	0.09	5-20),5-23),5-24)
<i>M_{derm,d}</i>	g/m ²	0.96															5-14),5-15),5-19)
		0.04															5-16),5-20), 5-23),5-24)
<i>EF</i>	-	0.88 (21 h/day)			0.79 (19 h/day)			0.79 (19 h/day)			0.88 (21 h/day)			0.88 (21 h/day)			5-13)-5-14)5-15)
<i>BSA</i>	m ²	0.3204			1.0256			1.2268			1.4768			1.846			5-13)-5-14)5-15)
<i>AE</i>	-	0.3															5-16),5-20), 5-23),5-24)
<i>v_{d,g}</i>	m/h ⁻¹	6															5-5)
		4.12	3.74	3.23	4.12	3.74	3.23	4.12	3.74	3.23	4.12	3.74	3.23	4.12	3.74	3.23	5-21)
<i>k_{p,b}</i>	m/day	81.6	115.2	139.2	81.6	115.2	139.2	81.6	115.2	139.2	81.6	115.2	139.2	81.6	115.2	139.2	5-5),5-14),5-19)
		67.2	72	76.8	67.2	72	76.8	67.2	72	76.8	67.2	72	76.8	67.2	72	76.8	5-21),5-24)
<i>BW</i>	kg	5			16			29			52			65			5-13)-5-14)5-15)

5.1.2. SVOC 曝露モデルを使用した曝露評価に関する既往研究

SVOC 曝露評価に関する研究はすでに多く行われている。本研究では、ここではそれらをレビューすることで、曝露評価の基本的な考え方を示すとともに、本章で行う検討の位置付けを述べる。

既往の SVOC 曝露評価に関する研究のなかでも、室内空気中からのフタル酸エステル類の曝露を対象としているものを表 5-2 にまとめている。堆積ダストの経皮曝露については後述の推定式がすでに提案されており、ダストのみを対象とした研究では経皮曝露まで含めた検討が多くなされている。一方で、浮遊粒子態については空気中に含まれる量は既存モデルである程度推定できるものの、その先の沈着挙動についての知見が少ないことから、検討された事例は限られている。しかしながら、4 章で示した Shi ら⁵⁻³⁷⁾による人体への粒子沈着モデルが提案されたことで、表内に示した Shi ら自身による文献⁵⁻²²⁾のほか、近年相次いで SVOC 粒子態の経皮曝露を推定した結果が報告されている⁵⁻³⁸⁾⁻⁵⁻⁴²⁾。しかしながらこれらの文献では Shi ら⁵⁻³⁷⁾による文献中での推定値を簡易な多項式に変換したものがそのまま使用されており、実際の環境を反映していないだけでなく、モデルの感度解析なども不足している。

そこで以降では、これまでの知見を踏まえ、気中での SVOC の分配とその後の曝露に関して、粒子態の経皮曝露まで踏まえた詳細な検討を行うことで、空気中からの SVOC 曝露の程度やそれぞれの態・経路の曝露の寄与を検討する。したがって、以降で対象とする SVOC の態はこれまで通り空気中に存在するガス・粒子態の 2 態のみ、曝露経路は吸入曝露、経皮曝露の 2 経路とした 2 態・2 経路の曝露量を対象とする。

表 5-2 室内空気中からの SVOC 曝露評価に関する研究（主にフタル酸エステル類）

●：該当する項目

No.	発表年	著者	対象SVOC				存在状態と曝露経路								
			DEHP	DBP	DEP	その他	ガス		浮遊粒子態		堆積ダスト		フィルム		その他
						吸入	経皮	吸入	経皮	経口	経皮	経口	経皮		
1	2011	Trudel et al.	—	—	—	PBDEsが対象	●	—	—	—	●	●	●	●	摂食，土壌からの経皮曝露を含む。
2	2011	Guo et al.	●	●	●	他にDMP, DIBP, BzBP	●	—	●	—	●	●	—	—	摂食，土壌・日用品からの経皮曝露を含む。
3	2013	Bekö et al.	●	●	●	他にDIBP, BzBP	●	●	●	—	●	●	—	—	
4	2014	Gaspar et al.	●	●	●	他にDIBP, BzBP	●	●	●	—	●	●	—	—	
5	2014	Shi et al.	●	—	—	他にphenanthrene, pyrene, benzo(a)pyrene, benzo[g,h,i]perylene	●	●	●	●	—	—	—	—	
6	2016	Z. Bu et al.	●	●	●	他にDMP, DIBP	●	●	●	—	●	●	—	—	
7	2017	Wang et al.	●	●	—	他にDIBP	●	●	●	—	●	—	—	—	
8	2017	Maud et al.	●	●	●	評価対象として全32種	●	●	●	—	●	—	—	—	
9	2018	Fan et al.	●	●	—		●	●	●	—	●	●	—	—	
10	2018	Giovanoulis et al.	●	●	●	他にDMP, DiBP, BBzP, DiNP, DiDP, DPHP, DINCH	●	●	●	—	●	●	—	—	
11	2019	Z. Bu et al.	●	●	●	他にDMP, DIBP	●	●	●	—	●	—	—	—	
12	2020	S. Bu et al.	●	●	●	他にDMP, DIBP, BzBP	●	●	●	—	●	—	—	—	
13	2020	Meng et al.	●	●	—	他にDMEP, DBEP, DiBP, DMP	●	—	●	—	—	—	—	—	
14	2020	Wang et al.	●	●	—	他にDiBP	●	●	●	—	●	—	—	—	
15	2021	Huang et al.	●	●	●	他にDMP, DIBP, BBzP, DCHP, DNOP	●	●	●	—	●	●	—	—	
16	2022	Duan et al.	●	●	—	他にDMEP, DBEP, DiBP, BBzP, DMP, DnOP	●	●	●	—	—	—	—	—	

5.2. 室内空気中からヒトへの SVOC 曝露評価

5.2.1. 本研究における曝露評価方法

本研究では特に SVOC の態として空気中に存在するガス・粒子態の 2 態に着目し、曝露経路は吸入曝露、経皮曝露の 2 経路とした 2 態・2 経路の曝露量を対象とする。したがって、前項までで示してきた曝露モデルのうち、式(5.1)、式(5.2)、式(5.10)を利用する。また、これらの式は本来単位が g/kg/day と、体重当たり・一日当たりの曝露量で示されるが、ここでは体重で除すことはせず、1 人当たりの曝露量として扱う。また、通常は曝露量評価においては日常生活のシナリオを想定し、室内外の滞在時間などを基にこれらの式中の EF を設定するが、ここではより基礎的なデータとして、1 時間当たりの曝露量を推算し示すこととした。したがって、各曝露量の単位は $\mu\text{g}/\text{h}/\text{body}$ となる。特に断りのない限り、以降では body を省略し、曝露量の単位を $\mu\text{g}/\text{h}$ で統一する。

また、粒子態濃度はこれまでの検討から Junge 式ではやや過大評価となることがわかったが、ここでは感度解析を行う際の使いやすさから、粒子態割合および粒子態濃度を Junge 式で推算することとした。

以降では、まず粒子態の存在状態を設定するため、室内の浮遊粒子濃度分布を設定する。次に、粒子態やガスの存在状態ならびに人への曝露挙動に影響を及ぼす室内環境の条件、曝露対象となる人体側の条件を設定する。これらの基準条件とし、いくつかのパラメータを変更させた際の曝露挙動への影響を評価する。

5.2.1.1. 室内粒子濃度

粒子態の曝露評価を行うにあたり、室内空気中の粒子濃度分布を設定する必要がある。そこで、本研究では Liu ら⁵⁻⁴³⁾が浮遊粒子により SVOC の放散フラックスの増加を検証した文献と Nazaroff の室内浮遊粒子の動態に関するレビュー論文⁵⁻⁴⁴⁾を参考に、室内における浮遊粒子の物質収支式に基づいて室内の浮遊粒子濃度分布を設定した。

室内のモデルを図 5-3 として表すと、室内空気中の浮遊粒子濃度の収支式は式(5.14)で示される。この式を粒径ごとに解いていくことで、室内の浮遊粒子の粒径分布を得ることができる。

$$C_i = \frac{E + C_0\{Q_S(1 - \eta_S) + Q_N + Q_L P\}}{Q_F(1 - \eta_F) + \beta V + (Q_S + Q_N + Q_L)} \quad (5.14)$$

ここで、個数濃度 [$\text{個}/\text{m}^3$] を対象とすれば、

E : 室内発生源からの発生量 [$\text{個}/\text{s}$]

C_0 : 屋外粒子濃度 [$\text{個}/\text{m}^3$]

Q_S : 機械換気による換気量 [m^3/s]

η_S : 換気システムのフィルタ効率 (0~1) [-]

Q_N : 自然換気による換気量 [m^3/s]

Q_L : 漏気流量 [m^3/s]

P_e : 隙間からの粒子透過率 (0~1) [-]

Q_F : 循環流量 [m^3/s]

η_F : 循環機器のフィルタ効率 (0~1) [-]

β : 室内表面への沈着・沈降による損失率 [1/s]

V : 空間容積 [m^3]

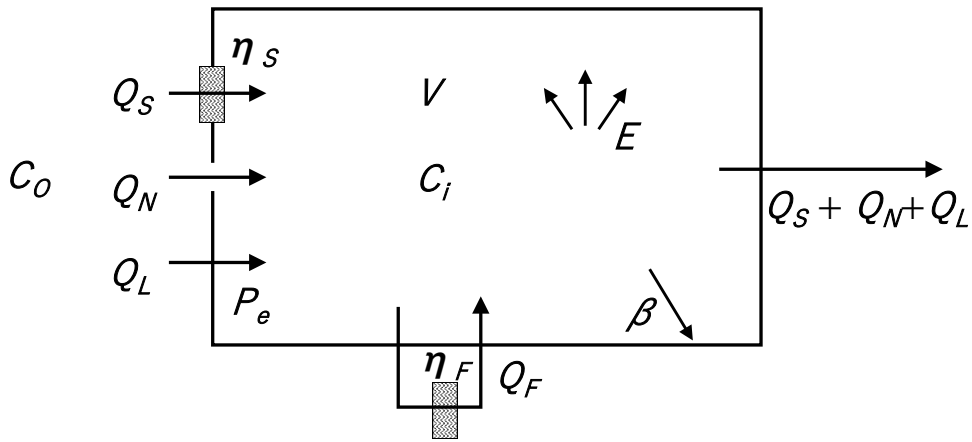


図 5-3 室内空气中浮遊粒子の動態・物質収支の模式図⁵⁻⁴⁴⁾

本研究では Nazaroff と同じく $V = 300 \text{ m}^3$ の住宅を想定し，換気量として $Q_s = Q_F = 0$ ， $Q_N = Q_L = 90 \text{ m}^3/\text{h}$ を設定した。また，大気中浮遊粒子の粒径分布には Seinfeld ら⁵⁻⁴⁶⁾によってまとめられ，ISO16890⁵⁻⁴⁷⁾で都市域の大気中における標準粒径分布として設定されているものを使用した。Seinfeld らの粒径分布は，以下の式(5.15)により三峰対数正規分布で表現される。各パラメータを表 5-3 に，その体積濃度分布を図 5-4 にそれぞれ示す。体積濃度のピークは $0.32 \mu\text{m}$ と $16.2 \mu\text{m}$ の二山存在する。なお，Seinfeld はこのほかに郊外の粒子濃度分布のパラメータも整理しており，こちらも ISO16890 の中で農村地域の大气中粒径分布として設定されている。

Seinfeld によるこの分布は，Jaenicke の都市域と農村地域の大气中粒径分布をまとめた 1993 年発表の文献⁵⁻⁴⁸⁾に基づいている。そして都市域の分布については出自が不明であり，農村地域の分布については 1960 年代，1970 年代の文献に基づくものであることが近年 Brent により報告されている⁵⁻⁴⁹⁾。Brent は ISO16890 で用いられているこの分布を現代の空気環境分野の研究に用いることの妥当性を検証するため，2014 年に Azimi ら⁵⁻⁵⁰⁾によりまとめられた，北米，欧州を対象とした 194 の 1 年以上の長期観測データと Seinfeld の分布を比較している。結果として，Seinfeld の分布は Azimi らによる分布よりもやや大きいオーダーが変わるほどではないこと，ピークの粒径などは一致することを報告している。

$$\frac{dN}{d \log d_p} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma_{g,i}} \exp \left\{ -\frac{(\log d_p - \log \overline{d_{pg,i}})^2}{2(\log \sigma_{g,i})^2} \right\} \quad (5.15)$$

i : 三峰対数正規分布のモード ($i = 1 \sim 3$)

N_i : モード i の総粒子濃度

$\overline{d_{pg,i}}$: モード i の幾何平均直径

$\sigma_{g,i}$: モード i の幾何標準偏差

表 5-3 Seinfeld らによる都市域の大気中粒子濃度分布の三峰分布パラメータ⁵⁻⁴⁶⁾

モード	Mode 1			Mode 2			Mode 3		
パラメータ	N_1	d_{pg_1}	σ_{pg_1}	N_2	d_{pg_2}	σ_{pg_2}	N_3	d_{pg_3}	σ_{pg_3}
単位	個/cm ³	μm	-	個/cm ³	μm	-	個/cm ³	μm	-
設定値	99300	0.013	0.245	1100	0.014	0.666	36400	0.050	0.337

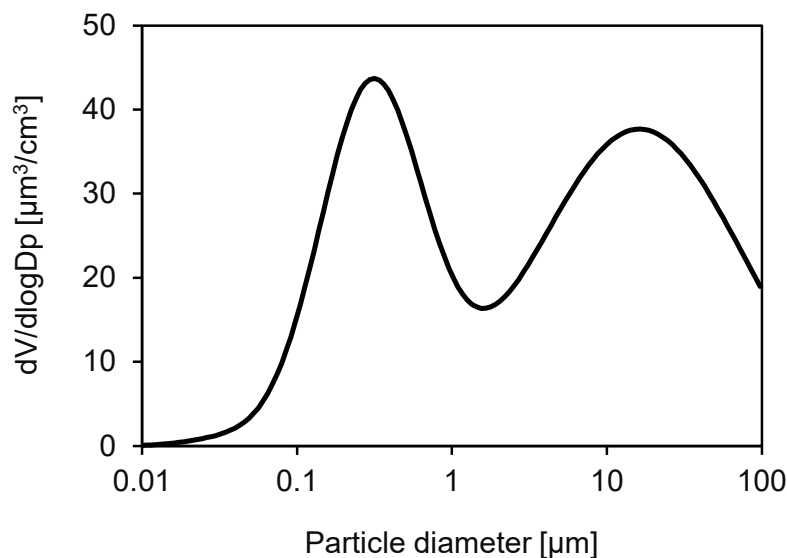


図 5-4 Seinfeld による都市域の大気中浮遊粒子の体積濃度分布^{5-46), 5-47)}

次に、建物外壁の小さな亀裂や隙間（クラック）から室内への粒子の侵入は、以下の透過係数を用いて計算される。この、建物の隙間からの粒子侵入の挙動については、Liu らにより詳細にまとめられている⁵⁻⁵¹⁾。粒子の隙間からの侵入は、重力沈降、拡散、クラック内のクランクでの衝突、以上3つの機構により妨げられる。このうち、衝突については慣性の影響が大きいですが、衝突で補足される粒子のほぼすべてが重力沈降によっても捕捉されるため、基本的に重力沈降を加味した透過係数 $P_{e,g}$ と拡散の影響を加味した透過係数 $P_{e,d}$ を考えればよいとされる⁵⁻⁴⁴⁾。

まず、拡散を加味した透過係数 $P_{e,d}$ は Marcus らにより以下の式が提案されている⁵⁻⁵³⁾。また、その妥当性は拡散の影響が大きい $0.3 \mu\text{m}$ 以下の粒子について、Thomas らによって確認されている⁵⁻⁵²⁾。

$$P_{e,d} = 0.915 \exp(-1.885\omega) + 0.0592 \exp(-22.3\omega) + 0.026 \exp(-152\omega) + \dots \quad (5.16)$$

$$\omega = \frac{4Dz_c}{d_c^2 U_c} \quad (5.17)$$

D : 粒子の拡散係数 [m²/s]

z_c : クラックの深さ [m]

d_c : クラックの幅 [m]

U_c : クラック内の平均風速 [m/s]

他に, Lee と Gieseke により以下の推定式が提案されており, 同じパラメータから $P_{e,d}$ を推定することができる⁵⁻⁵⁴). なお, 式(5.18)は式(5.19)よりやや大きい透過率を与えるが, ほぼ同程度の値と傾向を示す。本研究では Marcus らのモデルを使用した。

$$P_{e,d} = \exp\left(-\frac{1.967Dz_c}{d_c^2 U_c}\right) \quad (5.18)$$

クラック内を流れる粒子の重力沈降を加味した透過係数は以下の式で表される⁵⁻⁴⁴). クラックの深さ z_c を通過する時間 U_c/z_c 以内に重力沈降で d_c だけ降下してしまう粒子は, クラック内で捕捉されることを表した式である。 V_s は粒子の重力沈降速度で, 4章で示した式で粒径ごとに求めることができる。

$$P_{e,g} = 1 - \frac{V_s z_c}{d_c U_c} \quad \text{if } V_s z_c < d_c U_c, \text{ else } P_g = 0 \quad (5.19)$$

また, 式(5.17)~(5.19)に含まれるクラック内の平均風速 U_c は, クラックの形状に応じて以下の3式で表される⁵⁻⁵⁵). 直線のクラックに対して式(5.20), L字のクラックに対して式(5.21), 2度直角に曲がるクラック(Z型)に対して式(5.22)が与えられている。本研究では Nazaroff⁵⁻⁴⁴)と同じく, 直線のクラックを想定し, $\Delta P = 4 \text{ Pa}$, $d_c = 1 \text{ mm}$, $z_c = 100 \text{ mm}$ を用いて式(5.20)から U_c を計算した。これにより, 式(5.20)から $U_c = 0.182 \text{ m/s}$ を得る。

$$U_c = \sqrt{1.1064\Delta P + \left(\frac{1.208 \times 10^{-4}}{d_c^2} z_c\right)^2} - \frac{1.208 \times 10^{-4}}{d_c^2} z_c \quad (5.20)$$

$$U_c = \sqrt{0.9644\Delta P + \left(\frac{1.053 \times 10^{-4}}{d_c^2} z_c\right)^2} - \frac{1.053 \times 10^{-4}}{d_c^2} z_c \quad (5.21)$$

$$U_c = \sqrt{0.4744\Delta P + \left(\frac{5.178 \times 10^{-5}}{d_c^2} z_c\right)^2} - \frac{5.178 \times 10^{-5}}{d_c^2} z_c \quad (5.22)$$

この $P_{e,d}$ と $P_{e,g}$, それぞれの計算値を図 5-5 に, また両透過率に基づく正味の透過率 $P = P_{e,d} \times P_{e,g}$ を図 5-6 に示す。0.1 μm 以下の超微粒子はブラウン拡散, 1.0 μm 以上の粗大粒子は重力沈降によって除かれている様子が反映されている。

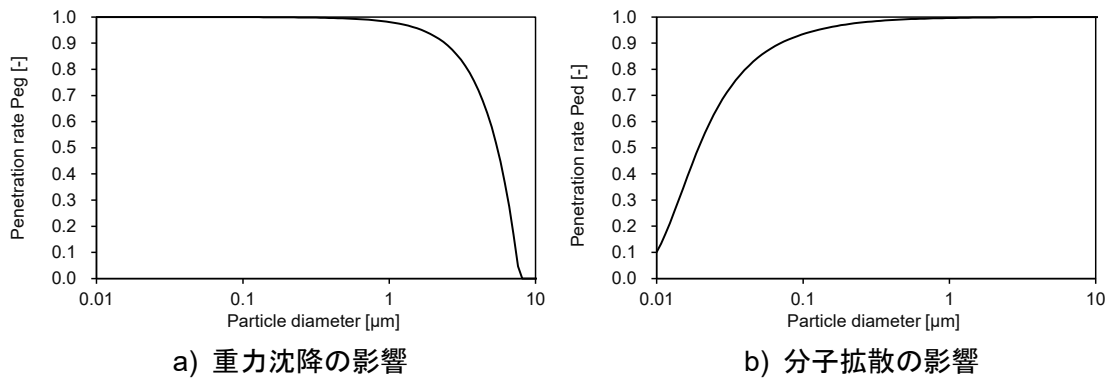


図 5-5 重力沈降，分子拡散による損失を加味したクラックの粒子透過率

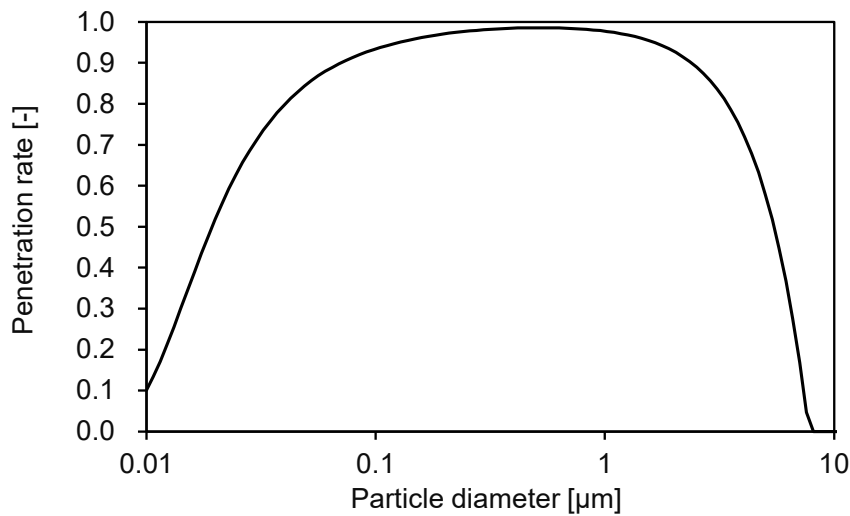


図 5-6 重力沈降と分子拡散の両方による損失を加味したクラックの粒子透過率

次に，室内表面への沈着による損失を考える。沈着による粒子損失率 β は，基本的に 4 章で示した壁面への粒子沈着と考え方は同様であり，本研究では Lai と Nazaroff による滑らかな壁面への粒子沈着モデル⁵⁻⁵⁶⁾を用いている。このモデルは式(5.14)の物質収支式を解くうえで，多くの既往研究で用いられている。本研究では，一般的な室内環境⁵⁻⁵⁷⁾を想定し，室温 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，風速 $u=0.1\text{ m/s}$ ，粒子密度 $\rho_p=1.0\text{ g/cm}^3$ を設定し沈着速度を計算した。Lai と Nazaroff の沈着モデルから求めた沈着速度に基づき， β は式(5.23)で求められる。式(5.23)をより簡易に扱うため，計算に際して室形状は Thatcher らの先行研究⁵⁻⁵⁸⁾に倣い，室表面の方向について，水平上向き面（床面）25%，水平下向き面（天井面）25%，鉛直向き面（周囲壁面）50%とそれぞれの面積比を設定した。また，家具・什器のある室において空間の容積と表面積の比として 3.0 m^{-1} が典型的な数値として知られている⁵⁻⁵⁹⁾。この各面の面積比と容積・表面積比を式(5.23)に代入すれば式(5.24)となる。以上に基づき計算した沈着損失率を図 5-7 に示す。人体への粒子沈着モデルと同様に， $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 付近を谷とする V 字型の挙動を示す。なお，この沈着損失率の算出に当たっては，人体への沈着損失分は無視している。

$$\beta = \frac{v_{du}A_u + v_{dd}A_d + v_{dv}A_v}{V_{room}} \quad (5.23)$$

v_{du} : 水平上向き面への沈着速度 [m/h] A_u : 水平上向き面の面積 [m²]
 v_{dd} : 水平下向き面への沈着速度 [m/h] A_d : 水平下向き面の面積 [m²]
 v_{dv} : 鉛直向き面への沈着速度 [m/h] A_v : 鉛直向き面の面積 [m²]
 V_{room} : 室容積 [m³]

$$\beta = 3(0.25v_{du} + 0.25v_{dd} + 0.5v_{dv}) \quad (5.24)$$

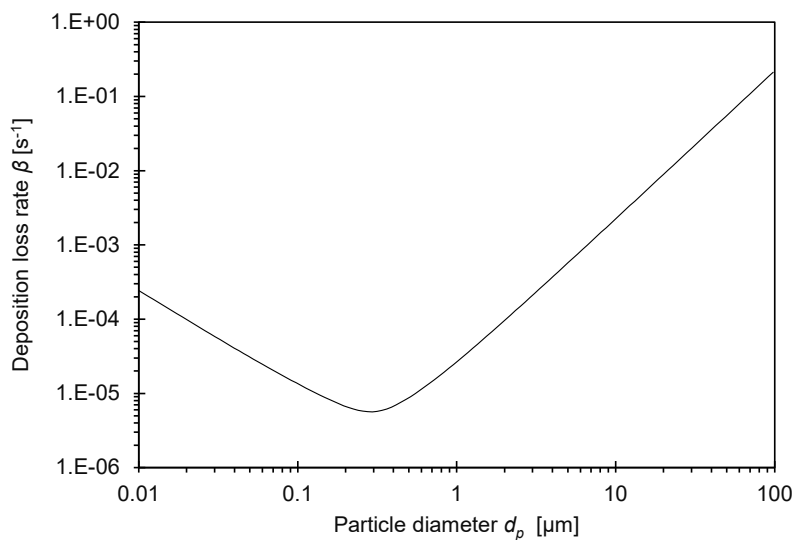


図 5-7 粒径ごとの室内表面への沈着損失係数

室内での粒子発生量 E について、Nazaroff⁵⁻⁴⁴⁾はタバコの喫煙による粒子を設定している。具体的には、Klepeisら⁵⁻⁶⁰⁾の計測結果を基に1本あたり12mgの粒子が発生するものとし、これを1日で10本、計120mgの発塵が起こるものとして、それを終日24時間で平均して室内の粒径分布を計算している。また、同じ仮定をLiuら⁵⁻⁴³⁾も用いている。一方で、室内での禁煙は現代においては考えにくい。喫煙以外では、Géhinら⁵⁻⁶¹⁾によっていくつかの室内発生源からの粒子の粒径分布が整理・計測されている。また同文献内でGéhinらは、Seinfeldと同様にこれらの発生粒子の粒径分布を三峰分布で表現できるよう各パラメータを示している。本研究では室内発生源の種類や強度をパラメータとし、室内での発生を0とした条件を基準条件に設定することとした。

以上より、室内発生源を0とし、得られた各パラメータを式(5.14)に粒径ごとに適用すれば、図5-8、図5-9に示す粒径分布を得る。図5-4に示した大気中の浮遊粒子のうち、0.01 μm に近い微小粒子と、10 μm に近い粗大粒子が除かれていることが分かる。さらに、Junge式により推定されるDEHP粒子態濃度を、図5-9に示した浮遊粒子の表面積濃度

分布を基に粒径ごとに按分して求めた粒子態濃度分布 $dC_{ap}/d\log(d_p)$ を図 5-10 に示す。Junge 式の利用に際しては、後出の表 5-4 に示す環境条件で計算を行っており、これにより得られる粒子態濃度 C_{ap} は $1.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。浮遊粒子の表面積濃度分布で C_{ap} を按分しているため、当然のことながら粒子態濃度分布 $dC_{ap}/d\log(d_p)$ は浮遊粒子濃度分布と同じ形状となる。経皮曝露量の算出や、後出の 5.2.2.5 における呼吸器内の粒子態沈着挙動の計算においては、粒子態の粒径分布が必要となる。以降の検討では主としてこの分布を使用した。

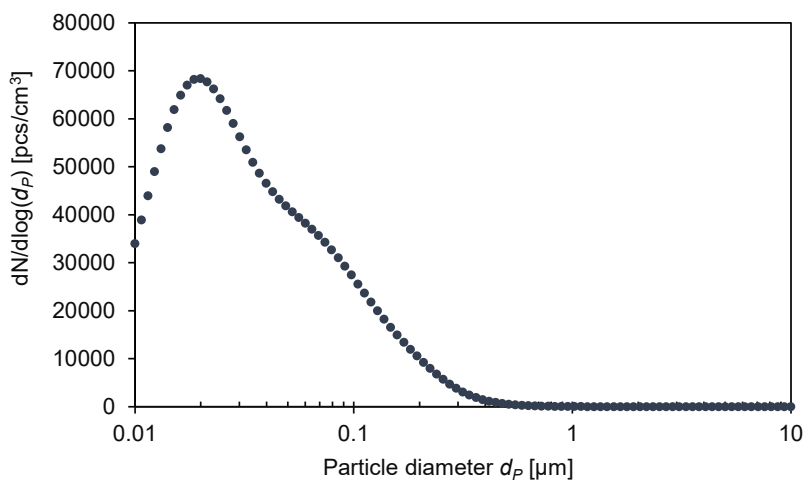


図 5-8 モデル化された室内浮遊粒子の個数濃度分布

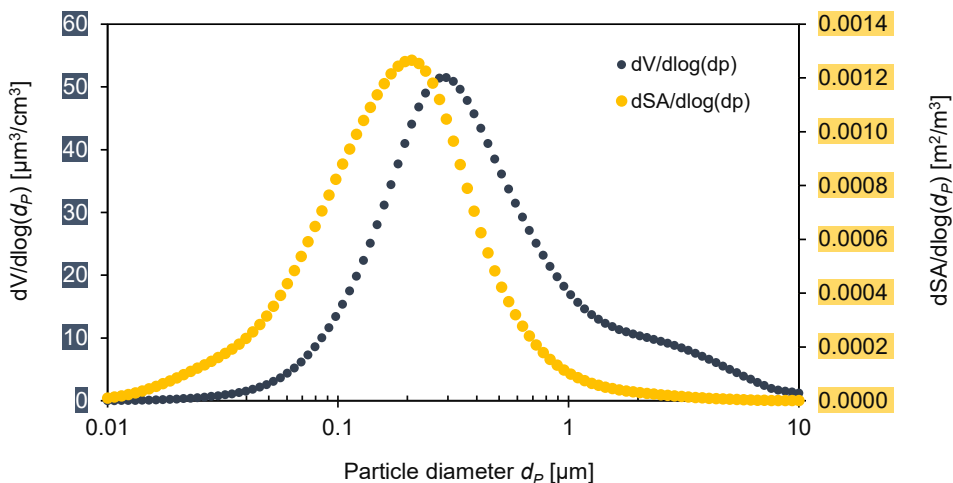


図 5-9 モデル化された室内浮遊粒子の表面積・体積濃度分布

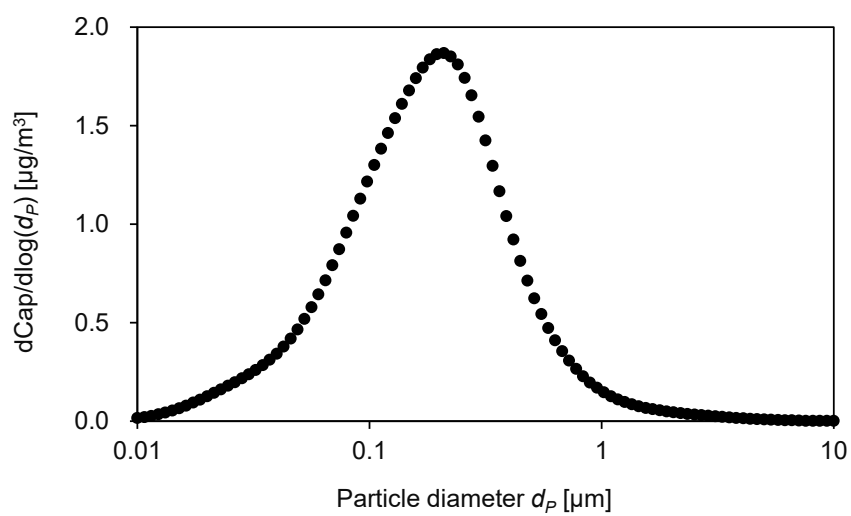


図 5-10 モデル化された室内浮遊粒子の表面積濃度と Junge 式に基づく
 粒径ごとの DEHP 粒子態濃度分布

5.2.1.2. 曝露空間の室内環境の設定

粒径分布以外の曝露空間の室内環境条件については、表 5-4 に示す条件を基準条件として設定し、それぞれのパラメータが曝露量に及ぼす影響を検討する目的で、個別に設定値を変更して検討した。設定に当たり、風速については鶴飼ら⁵⁻⁵⁷⁾が複数の事務所建築で大規模な計測を行っており、その平均として報告している値を使用した。浮遊粒子濃度については、Nazaroff による先述の粒径分布について、“室内の発生源なし”とした場合の分布から球形近似で求めた表面積濃度を基準値として設定した。化学物質 (SVOC) としては室内で高頻度、多量に検出される DEHP を設定し、そのガス濃度は Wang ら⁵⁻⁶²⁾により報告されている北京の住宅での実測値の平均である $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。

表 5-4 曝露評価における室内環境パラメータの設定条件

パラメータ	単位	基準条件
室温	°C	25
相対湿度	%RH	50
周囲の風速	m/s	0.10
浮遊粒子濃度(表面積濃度)	m^2/m^3	0.0011
化学物質種	-	DEHP
ガス濃度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.47

5.2.1.3. 曝露対象となるヒトの設定

最後に、曝露対象となる人側のパラメータとして、表 5-1 に既出の年齢 18 歳以上の成人のパラメータを選定した (表 5-5)。ただし、経皮曝露を評価するにあたり、体表面積 (*BSA*) や角度については Shi ら⁵⁻³⁷⁾が設定した以下のモデルのうち、椅坐位 (*Sitting*) のものを使用している。いくつかの角度を持つ多面体の組み合わせで人体を再現しており、同図右の表のように、角度ごとに面積が与えられている。体表面積の合計は 1.7 m² 程度であり、US EPA⁵⁻¹⁶⁾の成人の体表面積 (=1.846 m²) と比較しても同程度と考えられたため、この値を使用した。

呼吸器内における吸入したフタル酸エステル類のバイオアクセシビリティ f_{inh_acs} については、Yoshida らを参考に 0.6 を設定した。以降の検討では全体を通じてガス・粒子態ともにこの値を使用した。後出の 5.2.2.5 において粒子態の粒径の違いによる呼吸器内における沈着挙動への影響を考慮した検討も行った。

また、経皮曝露において重要なパラメータである *AE* については、US EPA でも設定されており、先行研究で広く使用されている 0.3 を用いた。これは単純に体表面積のうち、30% が露出しており、残りの 70% は着衣に覆われていることを表したパラメータであり、衣類を纏った部位はガスも粒子態も全く透過せず、曝露が生じないという前提に基づいている。一方で、衣類はその状態によって、ヒトを SVOC から保護する“バリア”、SVOC を貯留する“シンク”、さらに SVOC を発生させる“ソース”となり得ることが多くの先行研究で示されている⁵⁻⁶³⁾。たとえば、Morrison ら⁵⁻⁶⁴⁾はフタル酸ジエチル (DEP) とフタル酸ジ-n-ブチル (DnBP) の空気中からの曝露について、清潔な衣服とフタル酸濃度の高い部屋に 9 日間曝された衣服を用意し、被験者に着用させてフタル酸エステル類を含む空気に暴露させる実験を行っている。結果として、清潔な衣服を着用することで DEP、DnBP の経皮曝露量は 1/6~1/3 に低減されたが、汚染された衣服を着用すると逆に経皮曝露量が DEP で 3 倍、DnBP で 6 倍増加したことを報告している。また、Bekö ら^{5-65), 5-66)}によってニコチンについても同様の結果が得られている。また、ガスについては化学物質によって衣類の防護作用に違いがあること^{5-67), 5-68)}、粒子状物質の衣類の浸透については衣類の繊維径や風速の影響も受けること⁵⁻⁶⁹⁾などが先行研究で報告されている。

以上のことから、空間からの化学物質・粒子状物質の曝露に衣類が及ぼす影響に関しては非常に複雑な様相を呈しており、より正確な曝露量の推定には、衣類衣類を対象としたさらなる研究とそれを踏まえた明確な曝露シナリオの設定が必要であると考えられる。本研究では、SVOC 粒子態の経皮曝露量推定の基礎資料を提供するという立ち位置のもと、衣類の詳細な検討は対象外とし、あくまでヒトの皮膚と空間との SVOC のやり取りのみに着目する前提で研究を行っており、衣類の影響については今後の課題として第 6 章にまとめている。

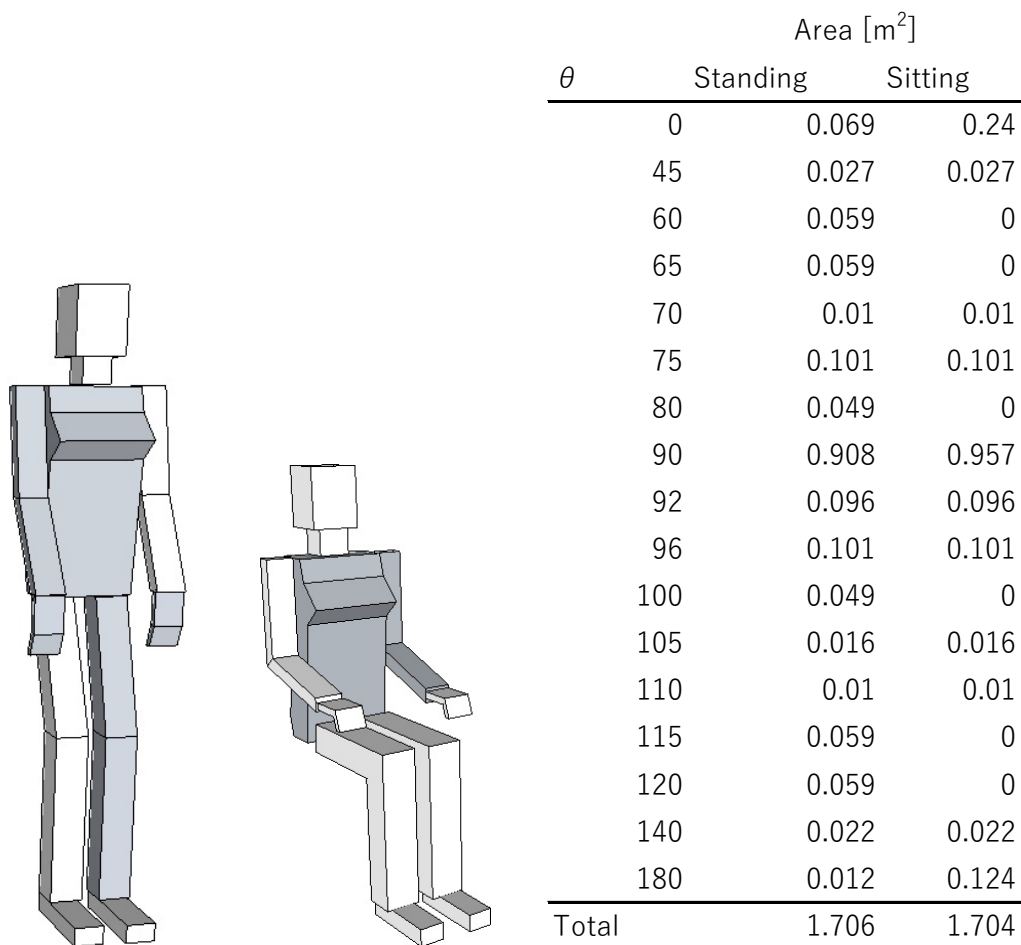


図 5-11 Shi らによる人体の多面体モデル⁵⁻³⁷⁾

表 5-5 曝露評価で実際に用いたパラメータ (表 5-1 の抜粋)

Symbol	Unit	Age : 18<			Reference
		DEP	DBP	DEHP	
<i>IR</i>	m ³ /day	13.3			5-13)~5-15)
<i>f_{inh,acs}</i>	-	0.75			5-2)
<i>EF</i>	-	0.88 (21 h/day)			5-13)~5-15)
<i>BSA</i>	m ²	1.7			5-37)
<i>AE</i>	-	0.3			5-16),5-20), 5-23),5-24)
<i>v_{d,g}</i>	m/h ⁻¹	4.12	3.74	3.23	5-21)
<i>k_{p,b}</i>	m/day	81.6	115.2	139.2	5-5),5-14),5-19) 5-21),5-24)
		67.2	72	76.8	
<i>BW</i>	kg	65			5-13)~5-15)

5.2.2. 曝露評価の結果と考察

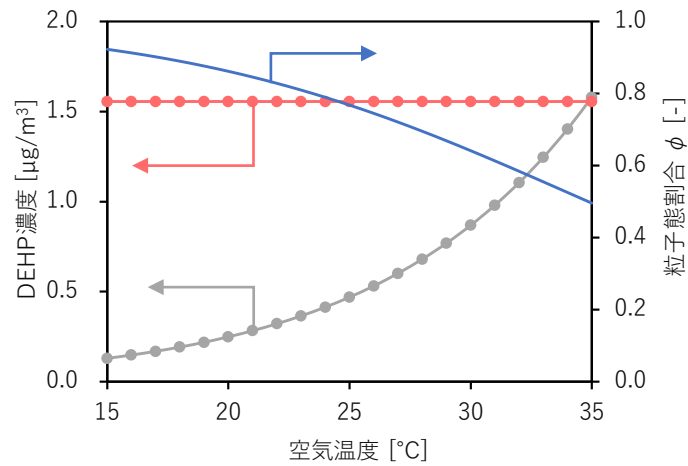
5.2.2.1. 空間温度の影響

室温を 15～35℃で変更した場合の結果について以下に示す。まず、図 5-12 は Juneg 式に基づいて計算した粒子態割合 ϕ 、および ϕ から推定した粒子態濃度・ガス濃度と、室温の関係を示したものである。ガス濃度については、理想気体の状態方程式に従い分圧一定で変化するものとして計算した。室温の上昇に伴い、Junge 式では ϕ が小さくなる。一方でガス濃度は上昇するため、気中の粒子態濃度は一定となる。温度が上昇するとガス分子の衝突が増える分、表面からの脱着も進む挙動が表現されている。本検討では、ガス濃度が理想気体の状態方程式に従うものとしているが、Junge 式もまた状態方程式に基づいており、この一致によりガス濃度が増えたとその分圧が変わらないことで粒子態濃度は一定で推算されている。したがって実際にはこの理想気体との挙動の乖離により、多少の際は生じるものと考えられるが、大まかな傾向は 3 章の実験結果と一致しており、再現できていると考えられる。

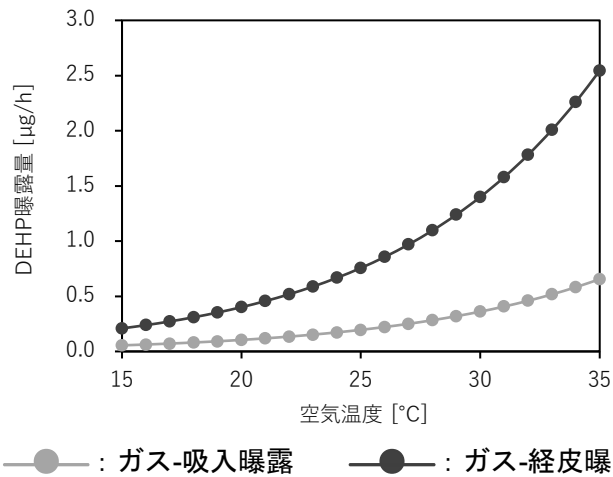
このガス、粒子態濃度を用いて計算した曝露量の推算値を、ガスについて図 5-13 に、粒子態について図 5-14 に示す。ガスの曝露量は、気中のガス濃度に応じて増加する挙動を示している。室温が高いほど気中のガス濃度が増え、15℃から 35℃で 12.3 倍にも増加した。粒子態の曝露量は気中の濃度が一定のため吸入曝露量は変わらないが、経皮曝露量は温度の上昇に伴い増加していく。これは室温が高く体温との差が小さい場合には、熱泳動による斥力が働くなり、粒子の沈着速度が上昇するためである。

空気中からの曝露経路、すなわち、粒子態-吸入曝露、粒子態-経皮曝露、ガス-吸入曝露、ガス-経皮曝露の DEHP 曝露量を積算したグラフが図 5-15 であり、15℃では 1.0 $\mu\text{g}/\text{h}/\text{body}$ であるのに対し、35℃では 4.0 $\mu\text{g}/\text{h}/\text{body}$ と 4 倍まで増加した。また、各室温におけるそれぞれの態・それぞれの曝露経路の、空気中からの DEHP 曝露総量に対する寄与率を示したものが図 5-16 である。室温が低い場合はガス濃度も低いことで粒子態の寄与が大きく 72%程度である。室温が高くなるにつれ、徐々にガスの寄与が増えていき、25℃ではガス：粒子態の曝露量の比率は百分率でおよそ 57：43、35℃ではおよそ 80：20 となった。どの室温においても、ガスは経皮曝露、粒子態は吸入曝露の方が支配的であり、これはそれぞれの空間中における人体表面への物質移動速度および沈着速度の違いが影響している。各態・各経路で寄与率が最大となった温度は、粒子態-吸入：15℃(92%)、粒子態-経皮：25℃(4.8%)、ガス-吸入：35℃(16.4%)、ガス-経皮：35℃(63.6%)であった。

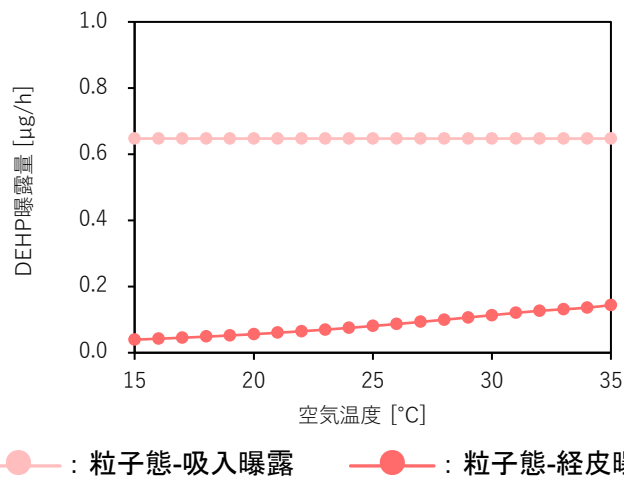
以上より DEHP の場合、温度が低い条件ほど粒子態の曝露への寄与は大きく、相対的には無視できないものとなった。一般的な室内環境の温度条件では、今回の設定条件において粒子態はおよそ 4～5 割程度の寄与率であり、既往の実測とも傾向が一致している⁵⁻⁶²⁾。



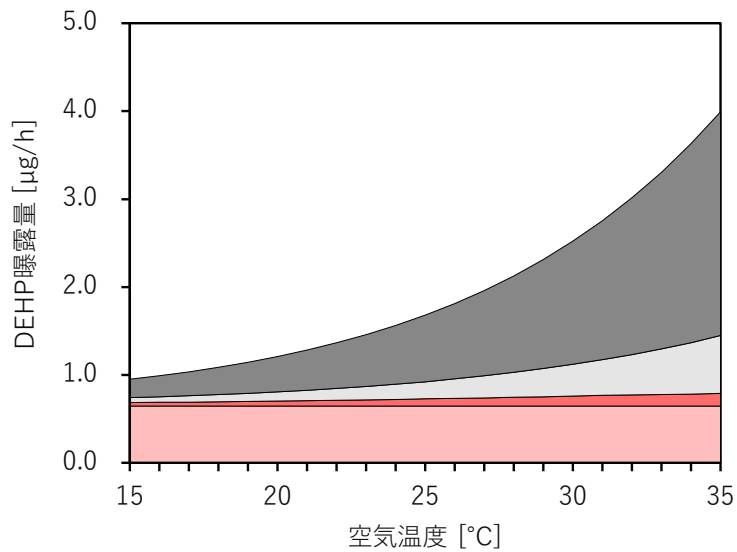
● : ガス濃度 ● : 粒子態濃度 — : 粒子態割合 φ
 図 5-12 室温と粒子態割合 φ, ガス濃度, 粒子態濃度の関係 (DEHP)



● : ガス-吸入曝露 ● : ガス-経皮曝露
 図 5-13 室温とガスの吸入曝露量, 経皮曝露量の関係 (DEHP)

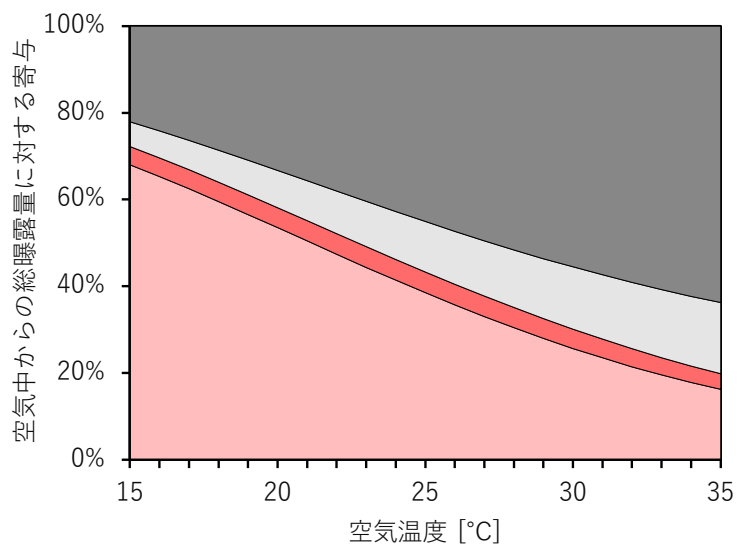


● : 粒子態-吸入曝露 ● : 粒子態-経皮曝露
 図 5-14 室温と粒子態の吸入曝露量, 経皮曝露量の関係 (DEHP)



□ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-15 室温とガス・粒子態の吸入・経皮の総曝露量の関係 (DEHP)



□ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-16 空気中からの総曝露量に対する各態・各経路の寄与率と室温の関係 (DEHP)

5.2.2.2. DEHP ガス濃度の影響

DEHP ガス濃度を 0~2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で変更した場合の結果について以下に示す。まず、図 5-17 は Juneg 式に基づいて計算した粒子態割合 ϕ 、および ϕ から推定した粒子態濃度と、DEHP ガス濃度の関係を示したものである。Junge 式はガス濃度に比例して粒子態濃度も増加するモデルであることから、ガス濃度の上昇に伴い、粒子態濃度も線形に単調増加する挙動を示す。また、ガス濃度と粒子態濃度が比例関係にあることから、Junge 式では ϕ はガス濃度の変化に対して一定となる。

次に、ガス濃度とガス曝露量の関係を図 5-18 に、ガス濃度と粒子態曝露量の関係を図 5-19 に示す。空間のガス濃度は曝露モデルの係数に影響を与えないことから、ガスの曝露量は気中のガス濃度に比例して増加する。粒子態の曝露モデルの諸係数も空間のガス濃度に依らず、また粒子態濃度は先述の通りガス濃度に比例するため、吸入・経皮曝露ともガス濃度に比例して増加していく。

次に、粒子態-吸入曝露、粒子態-経皮曝露、ガス-吸入曝露、ガス-経皮曝露の DEHP 曝露量を積算したグラフが図 5-20 であり、すべての経路の曝露量がガス濃度に比例して増加する挙動を示す。ガス濃度に対する空気中からの DEHP 総曝露量の比例定数は 3.55 $\mu\text{g}/\text{h}/\text{body}/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ となった。また、それぞれの態・それぞれの経路からの曝露量について、空気中からの DEHP 曝露総量に対する寄与率を示したものが図 5-21 である。いずれの態・経路からの曝露量もそれぞれの比は一定であることから、ガス濃度に依らず常に同じ値を取り、粒子態-吸入曝露：38.4%，粒子態-経皮曝露：4.7%，ガス-吸入曝露：11.7%，ガス-経皮曝露：45.2%となった。室内発生源の増加などによって空気中の DEHP ガス濃度が上昇すれば、ガスだけでなく粒子態の濃度も増加し、結果としてガス・粒子態は経皮・吸入により同程度の量が人へ曝露することとなる。なお、DEHP ガス濃度が 0 の場合は、すべての態・経路の曝露量が 0 となるためこの寄与率を算出できないが、図 5-21 には同じ値を示している。

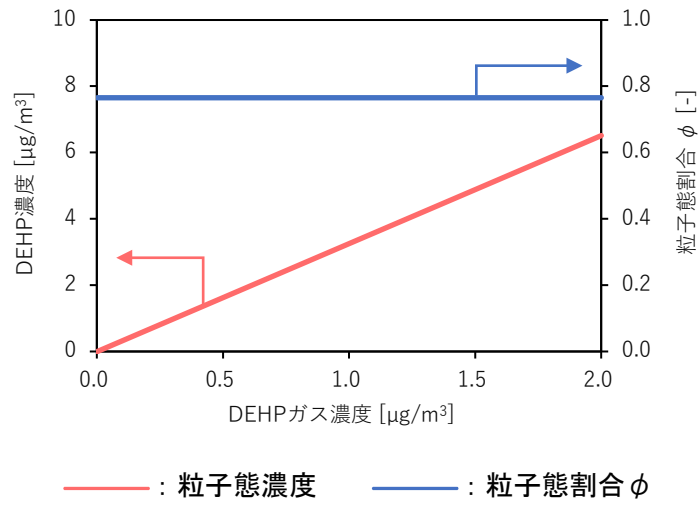


図 5-17 ガス濃度に対する粒子態割合 φ，粒子態濃度の関係 (DEHP)

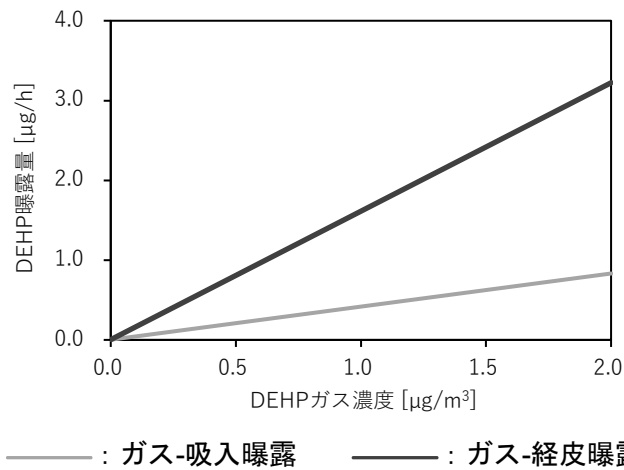


図 5-18 ガス濃度に対するガスの吸入曝露量，経皮曝露量の関係 (DEHP)

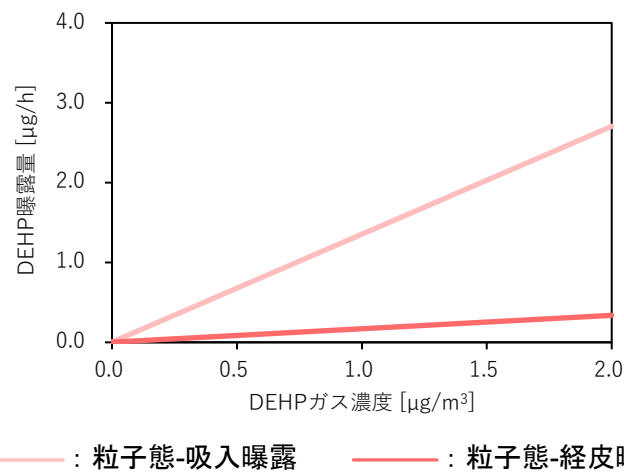
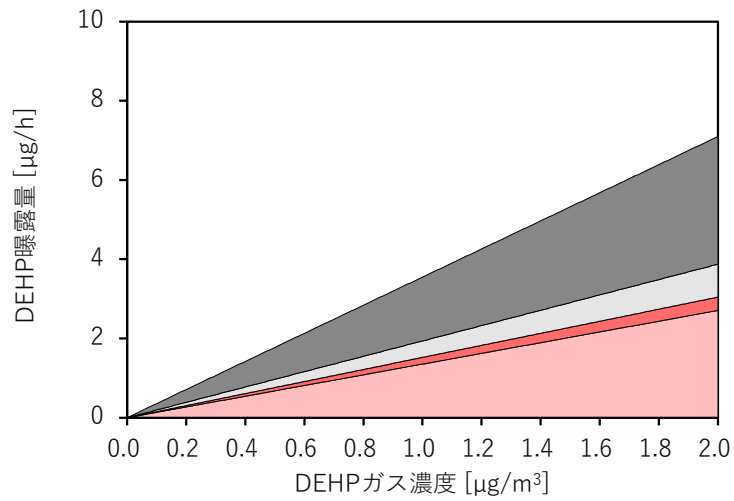
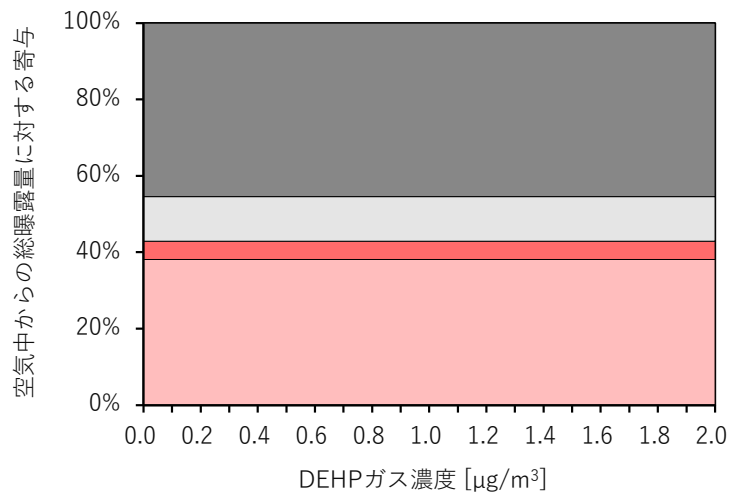


図 5-19 ガス濃度に対する粒子態の吸入曝露量，経皮曝露量の関係 (DEHP)



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-20 ガス濃度に対するガス・粒子態の吸入・経皮の総曝露量の関係 (DEHP)



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

※DEHP ガス濃度が0の場合はすべての態・経路の曝露量が0となるためこの寄与率を算出できないが、ここでは DEHP ガス濃度 $C_{ag} > 0$ と同じ値をグラフ上に表現している。

図 5-21 空気中からの総曝露量に対する各態・各経路の寄与率とガス濃度の関係 (DEHP)

5.2.2.3. 浮遊粒子濃度の影響

浮遊粒子濃度を表面積濃度基準で、 $0.0001\sim 0.01\text{ m}^2/\text{m}^3$ で変更した場合の結果について以下に示す。いずれのグラフも、横軸は対数スケールで表現している。また、ガス濃度は浮遊粒子濃度に依らず基準条件の $0.47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ で一定とした。まず、図 5-17 は Junge 式に基づいて計算した粒子態割合 ϕ 、および ϕ から推定した粒子態濃度と、浮遊粒子表面積濃度の関係を示したものである。図中の縦に走る青い破線は、それぞれ既往研究で計測された室内外の浮遊粒子表面積濃度（いずれも個数粒径分布のデータから球形近似で算出）を示しており、詳細は以下の表 5-6 に示す通りである。Junge 式は浮遊粒子の表面積濃度に比例して粒子態濃度も増加するモデルであることから、浮遊粒子濃度の増加に伴い、粒子態濃度も単調増加する挙動を示す。また、Junge 式による粒子態割合 ϕ は室内環境レベルでは 0.4 前後となる。

次に、浮遊粒子濃度と粒子態曝露量との関係を図 5-19 に示す。粒子態濃度は先述の通り浮遊粒子の表面積濃度に比例するため、吸入・経皮曝露とも浮遊粒子濃度に比例して増加する。また、ガスの曝露量は浮遊粒子表面積濃度によらず、ガス-吸入： $0.195\text{ }\mu\text{g}/\text{h}$ 、ガス-経皮： $0.757\text{ }\mu\text{g}/\text{h}$ であった。

粒子態-吸入曝露、粒子態-経皮曝露、ガス-吸入曝露、ガス-経皮曝露の DEHP 曝露量を積算したグラフが図 5-20、空気中からの DEHP 総曝露量に対する各態・各経路の寄与率を示したグラフが図 5-21 である。粒子態とガスの総曝露量への寄与率がそれぞれ 50% になる表面積濃度は $0.00138\text{ m}^2/\text{m}^3$ であった。またこの時、粒子態-吸入曝露：44.3%，粒子態-経皮曝露：5.7%，ガス-吸入曝露：10.2%，ガス-経皮曝露：39.8% となった。

3 章にて、空気中において DEHP と浮遊粒子の吸着は即座に生じる結果となったこと、浮遊粒子への吸着によって空気中の DEHP 濃度が減少すると、すぐさま放散が促進されることに鑑みると、浮遊粒子の濃度が増えるほど DEHP 濃度も増加することとなる。したがって、DEHP、ひいては同様の性質を持つ SVOC の空気質汚染の対策には浮遊粒子を適切に除去することも重要と考えられる。

表 5-6 図中に示した浮遊粒子表面積濃度の詳細

ID	参照文献	浮遊粒子表面積濃度 [m^2/m^3]	備考
(a)	鍵ら ⁵⁻⁷⁰⁾	1.7×10^{-4} : 全 15 棟の最大値	東京都内のオフィス
(b)	鍵ら ⁵⁻⁷⁰⁾	6.8×10^{-4} : 全 15 棟の平均値	東京都内のオフィス
(c)	Wehner et al. ^{5-71),5-72)}	2.6×10^{-4}	北京市農村部の大気
(d)	Bidleman ⁵⁻⁷³⁾	1.1×10^{-3}	米国の都市域
(e)	Cai et al. ^{5-71),5-74)}	2.7×10^{-3}	北京市都市部の大気

※鍵らの計測結果の最小値は $3.1 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、各図には示していない。

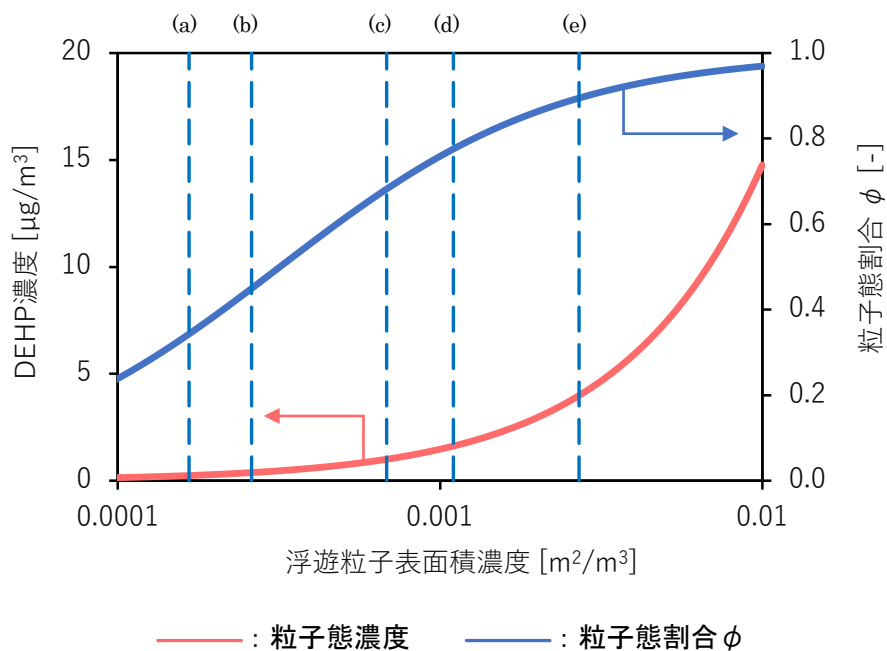


図 5-22 浮遊粒子表面積濃度に対する粒子態割合 φ，粒子態濃度の関係 (DEHP)

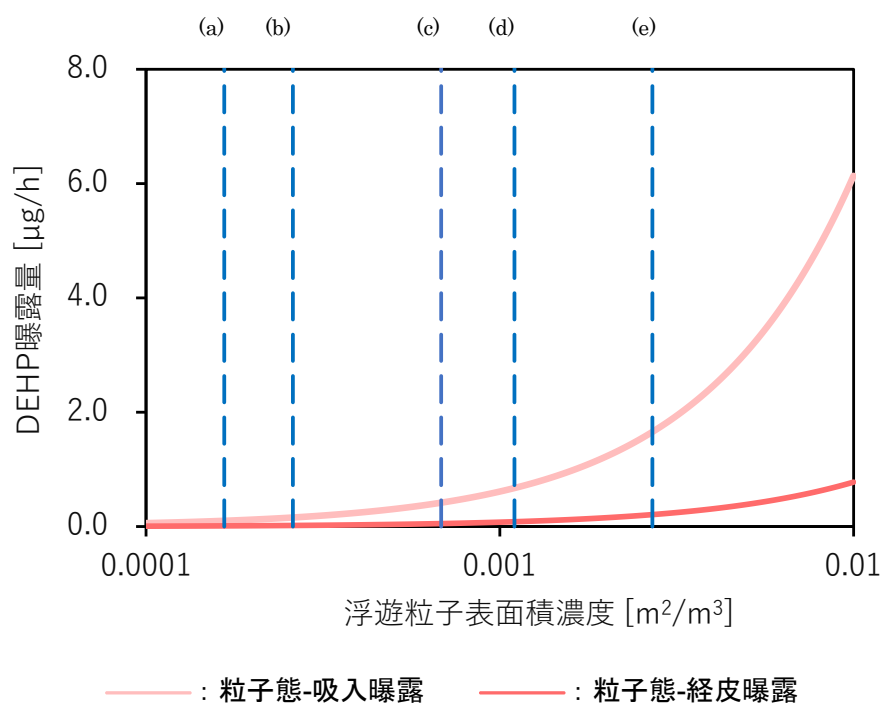
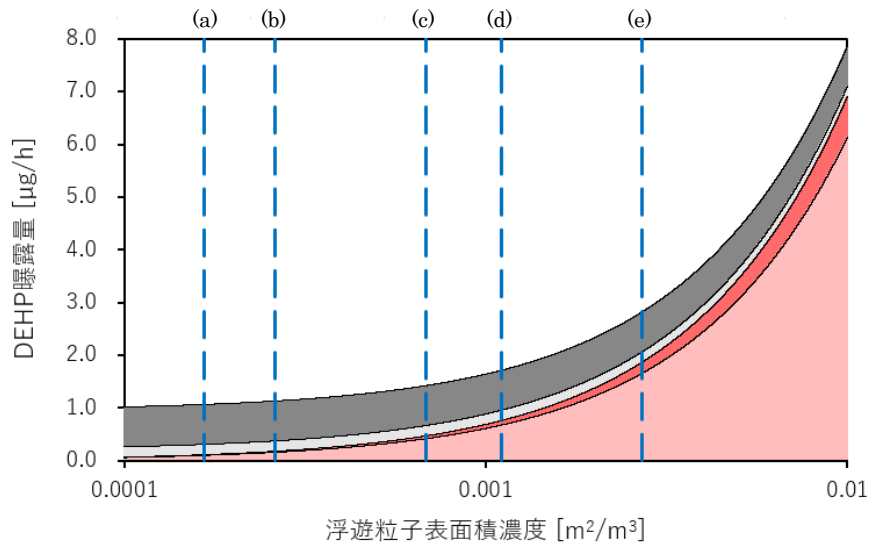
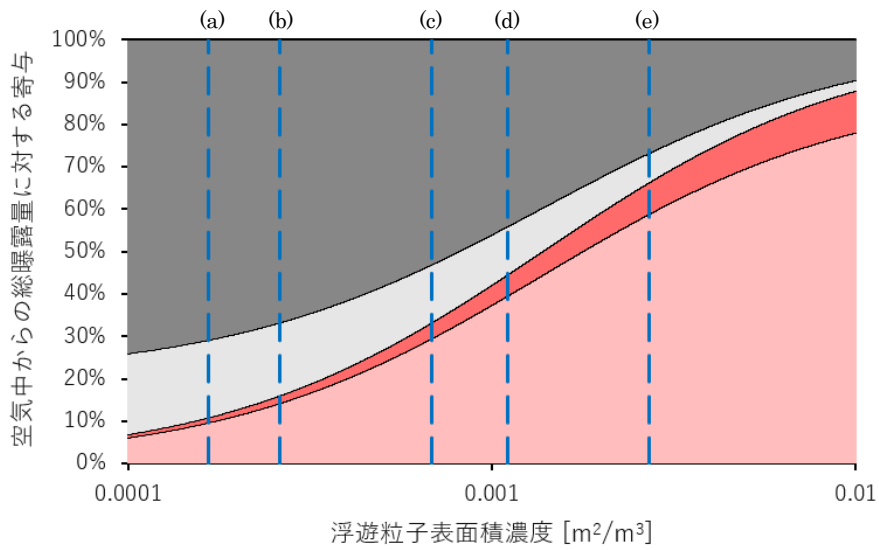


図 5-23 浮遊粒子表面積濃度に対する粒子態の吸入，経皮曝露量の関係 (DEHP)



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露
 図 5-24 浮遊粒子表面積濃度とガス・粒子態の吸入・経皮総曝露量の関係 (DEHP)



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露
 図 5-25 空気中からの総曝露量に対する各態・各経路の寄与率と浮遊粒子表面積濃度の関係 (DEHP)

5.2.2.4. 浮遊粒子表面積濃度の評価方法の違いによる影響

3章にて DEHP が浮遊粒子の微細孔まで吸着していることを確認し、表面積濃度の評価に際し、球形近似でなく比表面積のデータを用いることの有用性を示した。そこで、この違いが曝露量に及ぼす影響を確認するため、これまで使用してきた Nazaroff による室内の粒径分布を基に、“球形近似による表面積濃度（これまでの検討と同様）”と“比表面積を使用して算出した表面積濃度”をそれぞれ用いて推算した曝露量を比較した。粒子や粉体の比表面積を求める際には3章で示したような BET 法により計測されるが、BET 法では数十ミリ単位のサンプル量が必要になる。その量のサンプルを得る難しさゆえ、室内、大気いずれにおいても、浮遊粒子の比表面積が計測された事例はほとんど見られない。ここでは、Okuda⁵⁷⁵⁾が大気エアロゾルの標準サンプルに対して BET 法で計測して得た $35.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を使用した。また、浮遊粒子の密度はこれまでと同様、 $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ とした。また、粒子の質量濃度分布を求める際にはその体積を球形近似で求めた。

まず、それぞれの算出方法に基づく粒径ごとの表面積濃度分布 ($dSA/d\log D_p$) の比較を図 5-26 に示す。球形近似による表面積濃度のピークは $0.21 \mu\text{m}$ 程度、比表面積に基づく表面積濃度は $0.30 \mu\text{m}$ であった。また、比表面積に基づく表面積濃度では $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子も全体の表面積に比較的寄与していた。それぞれの総表面積濃度は、球形近似で $1.05 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、比表面積を使用したもので $1.62 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、比表面積を使用することで総表面積濃度は 55% 増となった。それぞれの表面積濃度を基に Junge 式で計算した粒子態割合 ϕ は 0.77, 0.84, DEHP ガス濃度を基準条件の $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ としたときの粒子態濃度は $1.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

次に、人体への粒子沈着モデルを用いてそれぞれの表面積濃度から各粒径の粒子による DEHP 曝露量の分布を示したものが図 5-27 である。それぞれ先述の表面積濃度のピークと同じところに曝露量のピークが見られるほか、球形近似の場合には $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微小粒径側の曝露量が比較的多い。比表面積を用いた場合には粗大粒径側にもピークがあり、その粒径は $5.8 \mu\text{m}$, $15.1 \mu\text{m}$ であった。両ピークの間には落ち込みが見られるが、これは Nazaroff の粒径分布算出の際に使用した、建物の隙間から流入する粒子に関しての透過率がちょうど 0 となる $7.5 \mu\text{m}$ の粒径である。

以上の結果に基づき、各態・各経路の DEHP 曝露量を推算した結果について、表面積濃度の評価方法ごとに図 5-28 に示す。比表面積を使用した場合の方が、表面積濃度が高いため粒子態濃度も高く、これにより粒子態の吸入・経皮曝露量がより高値となっている。粒子態の吸入曝露量は、比表面積を使用した表面積濃度の場合、球形近似に対し 55% 増となる。これは表面積濃度の増加分と同じ値であり、粒子態濃度が表面積濃度に比例すること起因する。一方、粒子態の経皮曝露量は 0.079 から 0.169 と倍以上となっている。比表面積を使用することでより粗大粒子の粒子態濃度が高く見積もられるが、 $1 \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は沈着速度も大きいため、皮膚へのフラックスが全体として増加したことに起因している。ガス濃度はいずれも基準条件の $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ としているため、ガスの曝露量は経皮・

吸入とも同じ値である。全体に対する各態・各経路の曝露量の寄与率を図 5-29 に示す。球形近似では粒子態の寄与が 43.1%，比表面積を使用した場合は 55% となった。

以上、モデル化された室内浮遊粒子の粒径分布を対象に球形近似と比表面積を使用する方法の 2 通りで表面積濃度を評価し、曝露量を比較した。3 章の結果から、DEHP は微細な細孔にも侵入し吸着していることが明らかとなったことから、粒子を球形として捉えることは浮遊粒子濃度の過小評価につながるものが懸念される。一方、比表面積を用いた評価においても、粒子態の経皮曝露量は空気からの曝露量全体のおよそ 8% であり、曝露への影響はそれほど大きなものではないと考えられた。

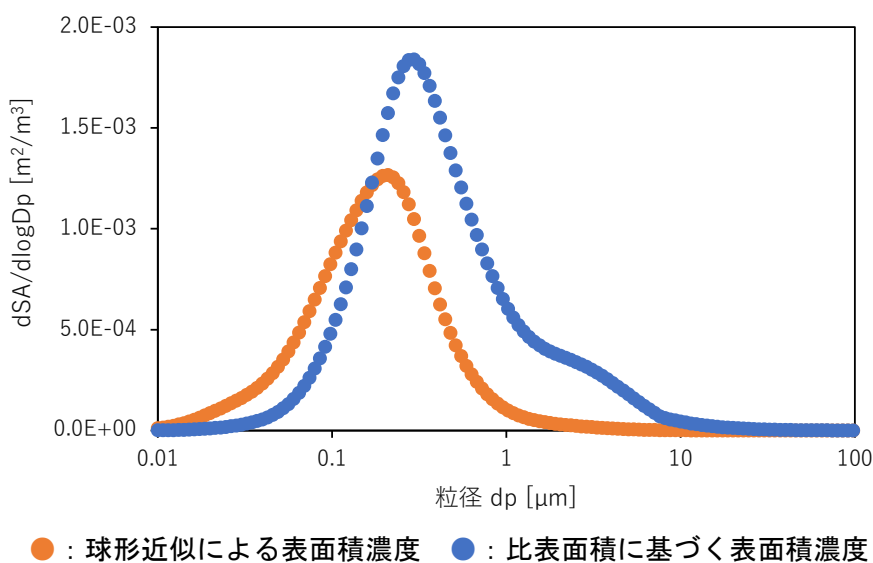


図 5-26 浮遊粒子表面積濃度分布の比較

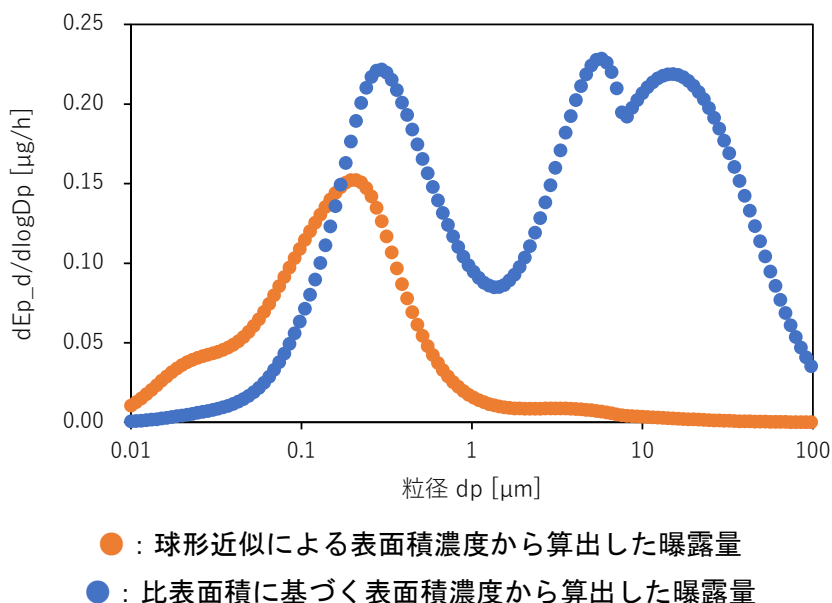
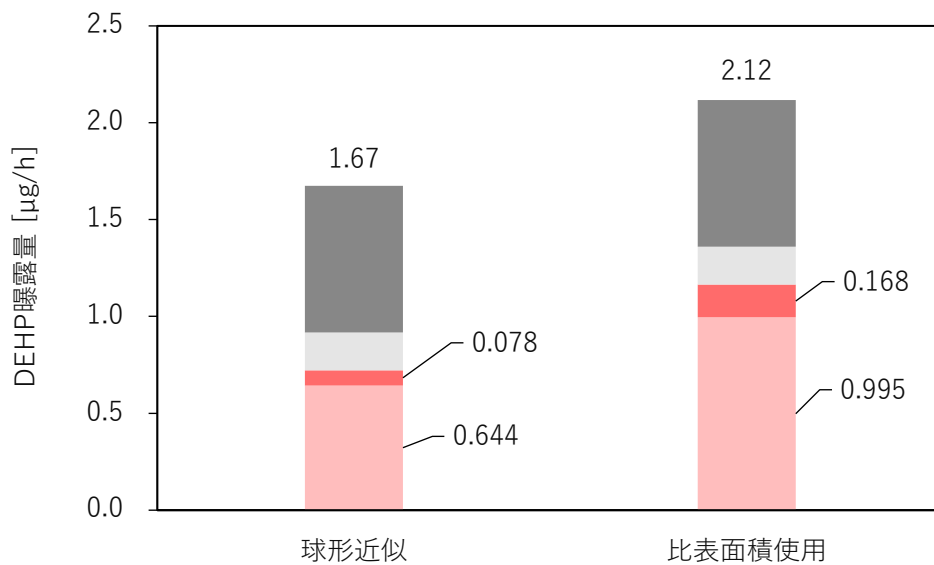
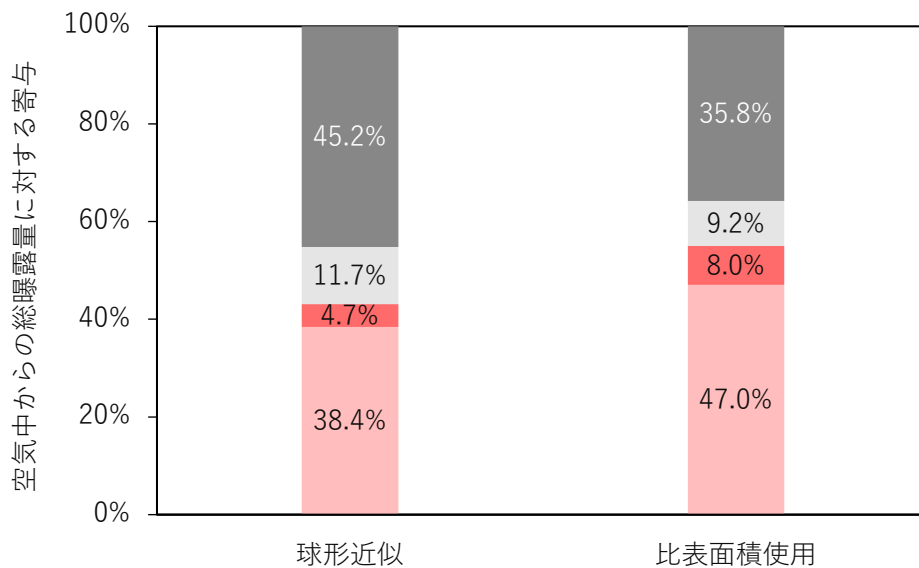


図 5-27 各粒径の粒子による経皮からの DEHP 曝露量 $E_{p,d}$ の分布の比較



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-28 表面積濃度の評価方法の違いによる各態・各経路の曝露量の比較



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-29 表面積濃度の評価方法の違いによる各態・各経路の寄与率の比較

5.2.2.5. 粒子態の呼吸器内における沈着率考慮の曝露量評価に及ぼす影響

ここでは、吸入された後の粒子態の呼吸器内での沈着率を考慮して曝露量評価を行った場合の評価結果への影響と、呼吸器内における沈着部位の違いについて検討・考察する。

SVOC の室内環境における曝露量評価を扱った先行研究の多くは、式(5.1)を用いて吸入曝露量を評価する際、粒子態・ガスの呼吸器におけるバイオアクセシビリティ f_{inh_acs} を 1 として考慮していない。すなわち、吸入した粒子態・ガスはすべて体内に取り込まれるものとしている。本研究では先行研究を基にこの値に 0.75 を設定したが、実際には粒子態については粒径ごとに呼吸器内における沈着挙動が異なる。そこで、呼吸器内における粒子状物質の沈着モデルに、国際放射線防護委員会 (ICRP; International Commission on Radiological Protection) によるモデルを使用し、曝露量評価を行った。

ICRP モデルは放射性粒子の吸入による臓器や組織への沈着線量を推定するために開発されたもので、実験データと理論に基づく経験式を使用して、人間の呼吸器系の複数領域での沈着線量を推定できる。ICRP モデルでは、鼻腔・咽頭 (HA)、気管 (TB)、肺胞 (AL) の 3 つの領域の沈着率を評価できる。各領域における沈着率 DF のモデル式は以下の式(5.25)～(5.28)の通りである。ICRP モデルによる粒径別の各領域の沈着率を図 5-30 に示す。0.01 μm 未満では分子拡散、1 μm 以上では慣性衝突や重力沈降により、それぞれ鼻腔・喉頭で多くの粒子が沈着する。一方で 0.01～0.1 μm の粒子については慣性・重力の影響が小さいために肺のより奥まで侵入し、肺胞で多くの粒子が沈着する。さらに、0.1～1 μm の粒子は分子拡散の影響も小さく、多くが呼吸器内で沈着されることなく吐き出される。本モデルによるトータルの沈着率の最小値は 9 % であり、その際の粒径は約 0.22 μm である。

$$DF_{HA} = IF \left[\frac{1}{1 + \exp\{6.84 + 1.183 \ln(d_p)\}} + \frac{1}{1 + \exp\{0.924 - 1.885 \ln(d_p)\}} \right] \quad (5.25)$$

$$DF_{TB} = \left(\frac{0.0352}{d_p} \right) [\exp\{-0.234(\ln(d_p) + 3.40)^2\} + 63.9 \exp\{-0.819(\ln(d_p) - 1.61)^2\}] \quad (5.26)$$

$$DF_{AL} = \left(\frac{0.0155}{d_p} \right) [\exp\{-0.416(\ln(d_p) + 2.84)^2\} + 19.11 \exp\{-0.482(\ln(d_p) - 1.362)^2\}] \quad (5.27)$$

$$IF = 1 - 0.5 \left(1 - \frac{1}{1 + 0.00076 d_p^{2.8}} \right) \quad (5.28)$$

次に、図 5-10 に既出の粒子態の粒径分布と図 5-30 の関係から、呼吸器内の各領域での粒子態沈着量（曝露量） $dE_{p,i}/d\log(d_p)$ の分布を計算した結果が図 5-31 である。粒子態濃度算出時の環境条件の設定値は表 5-4 の通りである。粒子態の粒径分布が影響し、肺胞での沈着量が全体として大きい様子が確認できる。これを合計し、領域ごとの曝露量 $[\mu\text{g}/\text{h}]$ を比較したものが図 5-32 である。鼻腔・喉頭：0.084 $\mu\text{g}/\text{h}$ 、気管：0.039 $\mu\text{g}/\text{h}$ 、肺胞：0.195 $\mu\text{g}/\text{h}$ となり、肺胞での曝露量が最も多い結果となった。またその総計は 0.381 $\mu\text{g}/\text{h}$ であり、全体に対して肺胞での曝露量が約 6 割を占めた。1 時間当たりの DEHP 粒子態の吸入量が 0.858 $\mu\text{g}/\text{h}$ であることから、各部位のバイオアクセシビリティは鼻腔・喉頭：0.098、気管：0.045、肺胞：0.227 となった。トータルのバイオアクセシビリティは 0.371 となり、先行研究^{5-2)・5-4)}に比べやや小さくなった。

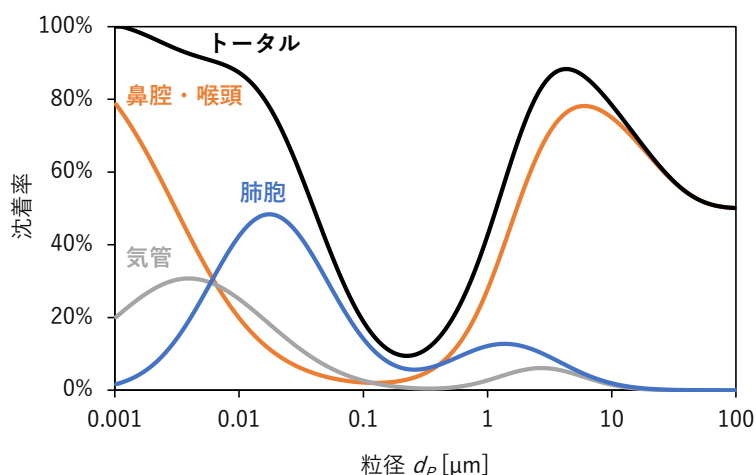


図 5-30 ICRP モデルによる粒径と呼吸器内沈着率の関係

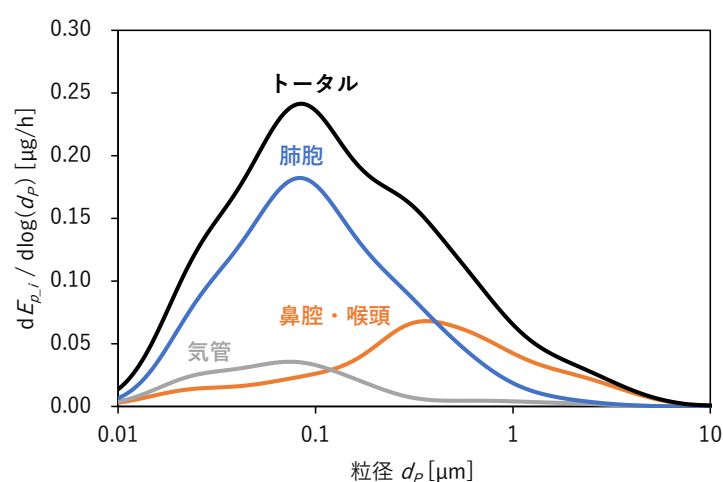


図 5-31 呼吸器内の各領域における DEHP 粒子態沈着量の分布

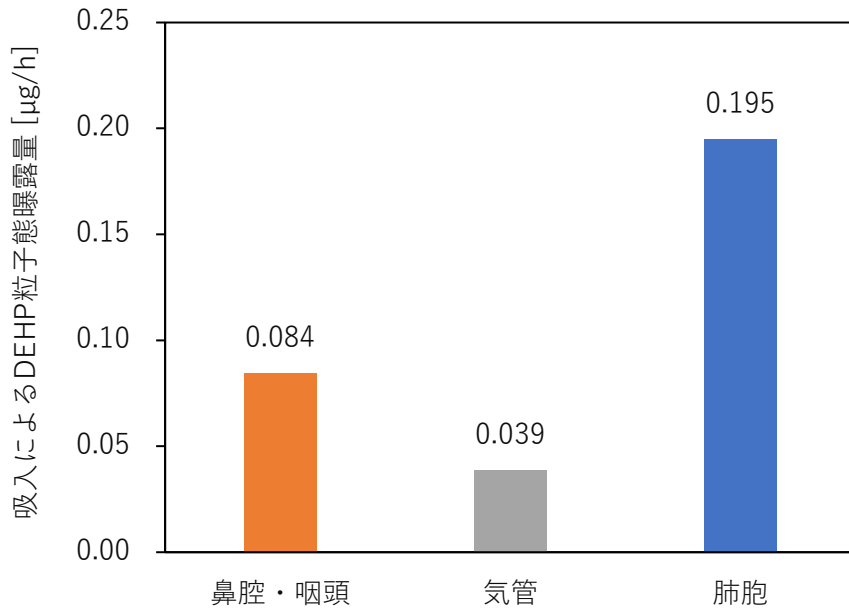


図 5-32 ICRP モデルに基づく呼吸器内の各領域における DEHP 粒子態曝露量

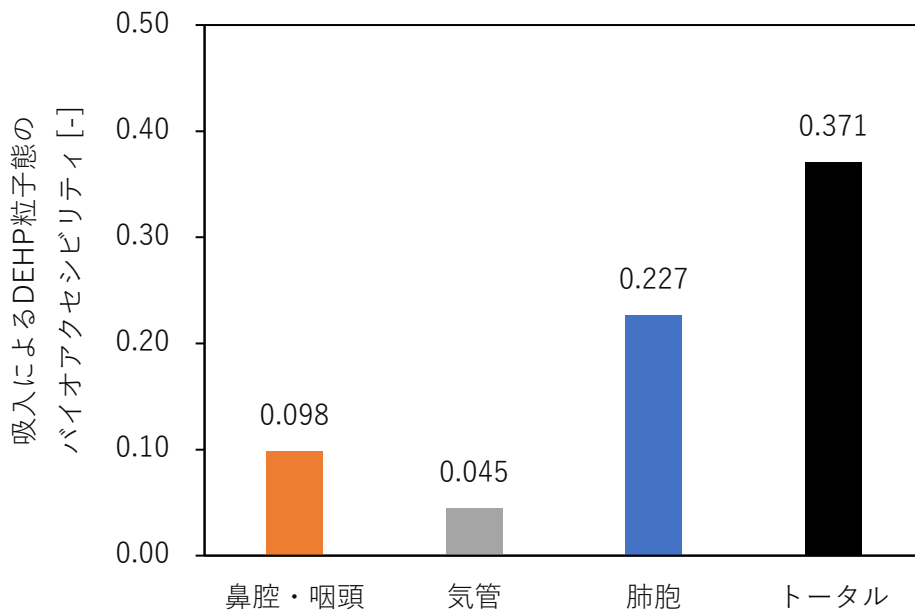


図 5-33 呼吸器内の各領域における DEHP 粒子態のバイオアクセシビリティ

5.2.2.6. SVOC の種類の影響

SVOC の種類の違いによる影響を確認するため、フタル酸エステル類のなかでも DEHP と同じく国内で室内濃度指針値が定められている DBP (フタル酸ジ-n-ブチル)、また、室内で DEHP や DBP とともに比較的多く検出される DEP (フタル酸ジエチル) を対象に同様の検討を行った。ガス濃度として、DBP は DEHP と同じく Wang らの実測の平均値である $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEP には Weschler ら⁵⁻⁷⁶⁾によって報告されている $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を使用した。まず、各物質のガス濃度と Junge 式で求めた粒子態濃度の比較を図 5-34 に示す。ガス濃度は DEHP が最も低い、粒子態濃度が $1.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高いため、空間の総濃度としては $2.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も高い値となった。DEHP で粒子態割合 ϕ が 0.77 であるのに対して、DBP では $\phi = 0.034$ 、DEP では $\phi = 0.0014$ と非常に小さく、両物質ともほとんどが気中にガスで存在する評価となった。

この濃度を基に、浮遊粒子の粒径分布を含め、これまでと同じ基準条件で各態・各経路の曝露量を評価した結果が図 5-35 である。3 物質を比較すると、粒子態濃度が高いこともあり、DEHP の曝露量が他 2 種よりも 36%ほど多い結果となった。一方で、ガスの経皮曝露がどの物質でも支配的であるため、図 5-34 に示した濃度差ほどは曝露量に差はつかなかった。図 5-36 には 3 物質について、各態・各経路の空気中からの総曝露量に対する寄与を示す。DBP では 99%、DEP では 100%がガスであり、そのうちそれぞれ 79%が経皮曝露によるものであった。今回比較対象とした DBP、DEP はいずれも DEHP よりも沸点が低く、SVOC の中では揮発性がやや高い物質であったためガスでの存在量が多かったことで曝露もガスが支配的になった。一方で、DBP などよりも DEHP に近い特性を持つ SVOC、例えば難燃剤などに利用されてきた PBDEs、可塑剤などに添加される BBP などでは DEHP と同じく粒子態の曝露も無視できないと考えられる。

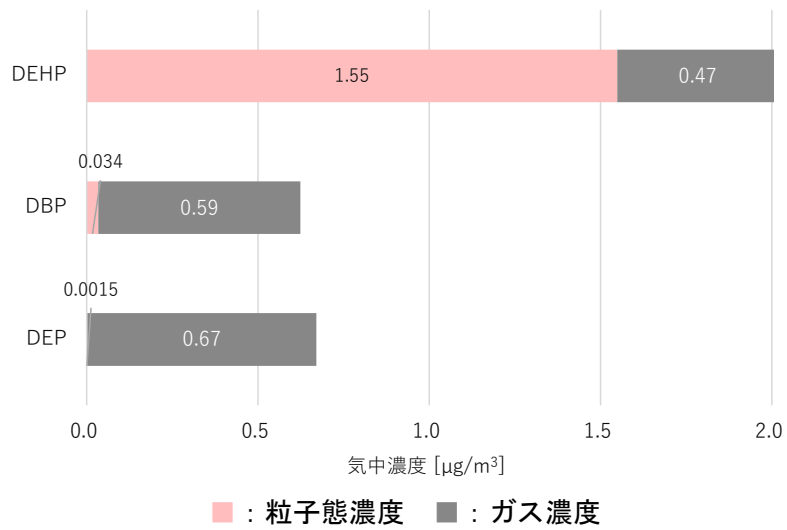
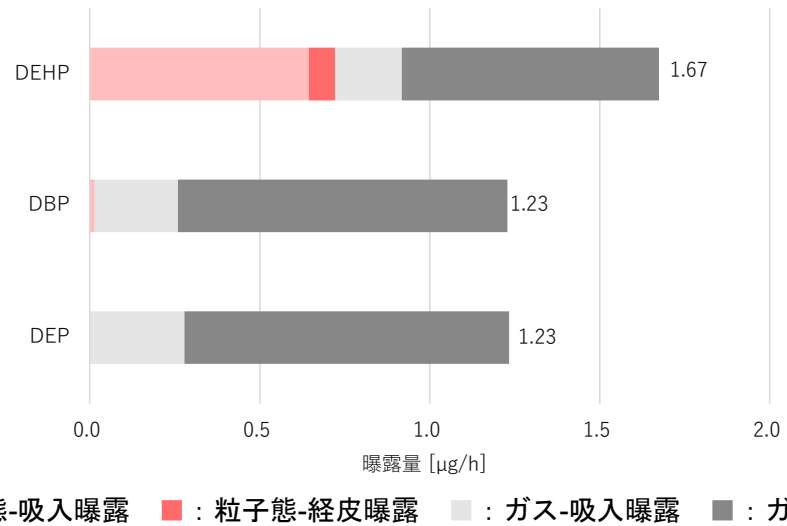
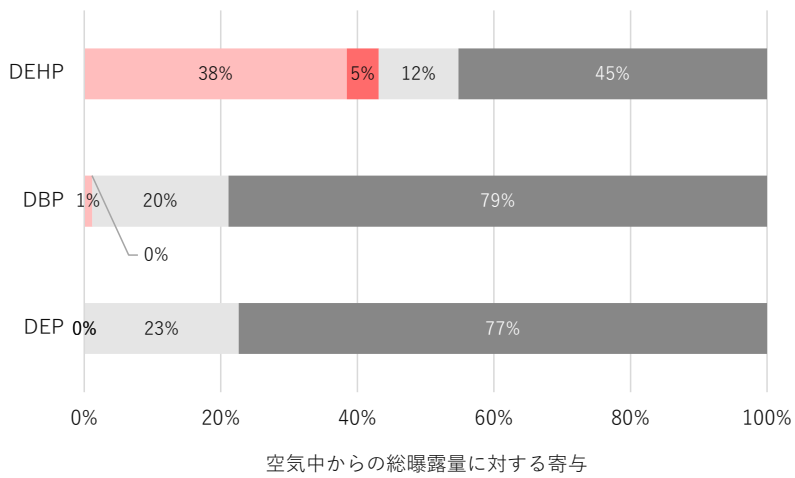


図 5-34 フタル酸エステル類 (DEHP, DBP, DEP) のガス濃度と粒子態濃度の推算値



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-35 フタル酸エステル類 (DEHP, DBP, DEP) の各態・各経路の曝露量



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 ■ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-36 フタル酸エステル類 (DEHP, DBP, DEP) の各態・各経路の曝露への寄与

5.3. 室内環境制御による空気中からの SVOC 曝露量の抑制の検討

VOC の曝露を抑制するための建築的手段としては当然のことながら発生源を絶つことが最重要であり、ホルムアルデヒドなどは建材などへの使用規制後、その対策が有効に働いた物質といえる。一方 SVOC の場合、先述の通り建材、什器、日用品として過去に出荷され、室内に利用・持ち込まれたものが、長い時間をかけて放散され、また空間中に分配されていく。フタル酸エステル類などはいまだ可塑剤として多く使用されており、仮に新しい発生源を絶てたととしても、既存建築においてはかつて室内に存在した SVOC が様々な場所に多様な状態で分配されており、完全に根絶することは難しい。

そこで、5.3.までの諸検討の結果を踏まえ、機械設備により室内環境側を制御することによる空気中からの SVOC 曝露抑制の可能性を検討するためのケーススタディを行った。

Case 1 : 自然換気でなく中性能フィルタ (MERV12) を備えた機械換気とした場合

Case 2 : Case 1 の室内に HEPA フィルタ内蔵の空気清浄機を設置した場合

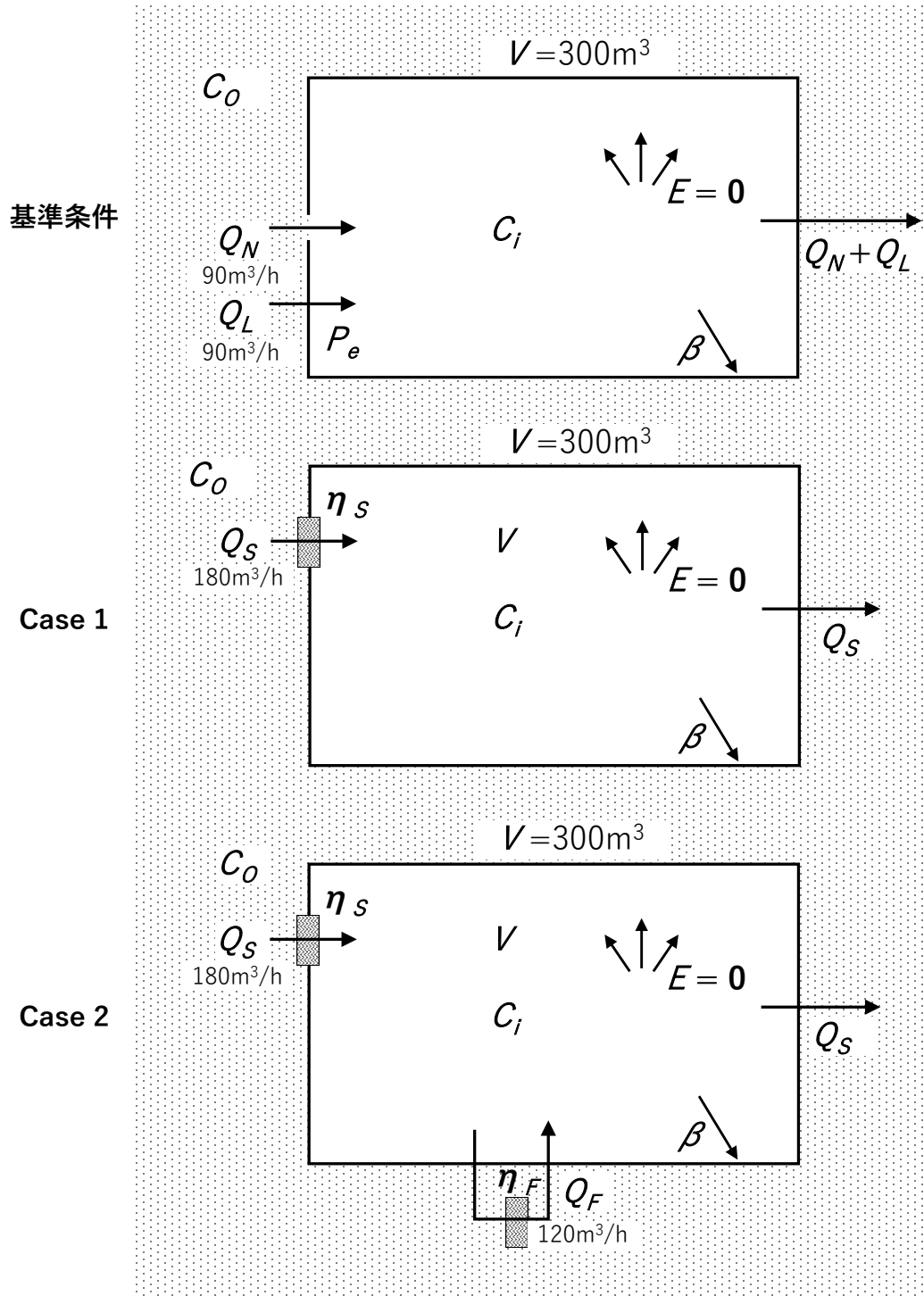
5.3.では粒子の収支式(5.14)において、自然換気の流入を対象としていた。また、室内外で差圧が生じており、隙間からの流入も生じている過程であった。そこで、自然換気+隙間流入量と同流量を、中性能フィルタを備えた機械換気設備で導入して粒子を低減させた Case 1 を設定した。さらに、Case 1 の室内に 120 m³/h の流量で空気を処理する HEPA フィルタ内蔵の空気清浄機を設置した場合を Case 2 として設定した。本ケーススタディのモデルを先の自然換気+隙間からの流入のモデルとともに図 5-37 に示す。

中性能フィルタの粒子除去特性には、ASHRAE の規格で規定される MERV フィルタのうち、国内の中性能フィルタ (比色法 75%) と性能が同等とされる MERV12 フィルタを想定した^{5-77,5-78})。MERV フィルタについては、Hecker ら⁵⁻⁷⁹)によりその粒子除去特性が粒径の多項式の関数で表現されている。また、HEPA フィルタについては、同じく Hecker らにより MERV16 と HEPA フィルタを組み合わせた場合の除去効率の推定式が提案されており、その式を利用することとした。MERV12 の捕集効率の特性式を式(5.29)に、MERV16 +HEPA フィルタの捕集効率の特性式を式(5.30)に示す。そのほかの計算条件は基準条件と同じとし、粒子の室内発生源はなく、粒子は屋外からの流入のみとし、屋外の粒子の性状は Seinfeld の分布に従うものとした。また、それぞれの特性式による捕集効率を図 5-38 に示す。Case 1, Case 2 の設定条件の計算で得られた室内浮遊粒子の粒径分布を、基準条件の分布とともに図 5-39 に示す。粒径分布からは体積濃度で 1 μm 以上の粗大粒子、個数濃度で見ると 0.1 μm 以下の微小粒子がそれぞれ大幅に減っており、フィルタによる除塵効果が反映されている。以降は球形近似で求めた表面積濃度で比較する。

球形近似で求めた総表面積濃度の比較を図 5-40 に示す。基準条件に比べ Case 1 は 55 % 減、Case 2 では 72 % 減となった。また、これまでと同様に DEHP ガス濃度を 0.47 μg/m³ としたときの Junge 式による粒子態割合 φ、およびそれに基づく粒子態濃度の 3 条件の比較を図 5-41 に示す。浮遊粒子濃度の違いが粒子態割合、粒子態濃度にも表れている。こ

の濃度を基に、浮遊粒子の粒径分布を含め、これまでと同じ基準条件で各態・各経路の曝露量を評価した結果が図 5-42 である。ガスに対しては今回設定したフィルタは除去性能を持たないため、曝露量に変化はないが、フィルタの効果で粒子態の曝露量は吸入・経皮とも大きく低減されている。低減率は吸入の場合は浮遊粒子の表面積濃度の低減率と同じであり、これは粒子態濃度を Junge 式から求めており Junge 式が表面積濃度と粒子態濃度との間の比例関係を仮定していること、吸入した粒子は粒径に依らず一定のバイオアベイラビリティ(0.75)で吸入されることに起因している。特に後者については、上気道内の粒子沈着モデルを活用することで結果に差異が見られると考えられる。粒子態の経皮曝露量については、Case 1 で 48 %減、Case 2 で 74 %減となり、浮遊粒子の表面積濃度の低減率よりもわずかであるがさらに曝露量が低減された。フィルタの捕集効果の大きい微小、粗大粒子はそれぞれ沈着速度が大きい領域の粒子であるため、これらが効率的に除去されたことが起因している。

図 5-43 には 3 条件について、各態・各経路の空気中からの総曝露量に対する寄与を示す。ガスの曝露量は同値であるため、粒子態の寄与率が低減し、ガスの寄与率が増加する傾向となった。



- 上) 基準条件 : 5.3.における諸検討の物質収支モデル
- 中) Case 1 : 中性能フィルタ+機械換気の物質収支モデル
- 下) Case 2 : Case 1 に空気清浄機を設置した物質収支モデル

図 5-37 室内空气中浮遊粒子の動態・物質収支モデルの比較

$$\log Y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad \text{for MERV12} \quad (5.29)$$

Y : 粒子の除去性能 [%] $x = \log d_p$: 常用対数をとった粒径

$a = 1.3943, b = -0.9080, c = -0.6240, d = -0.0404$: 定数

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 \quad \text{for MERV 16 + HEPA} \quad (5.30)$$

※左辺は常用対数を取らない。

$a = 0.0361, b = -0.3506, c = 0.5119, d = 0.0481, e = -0.1816$: 定数

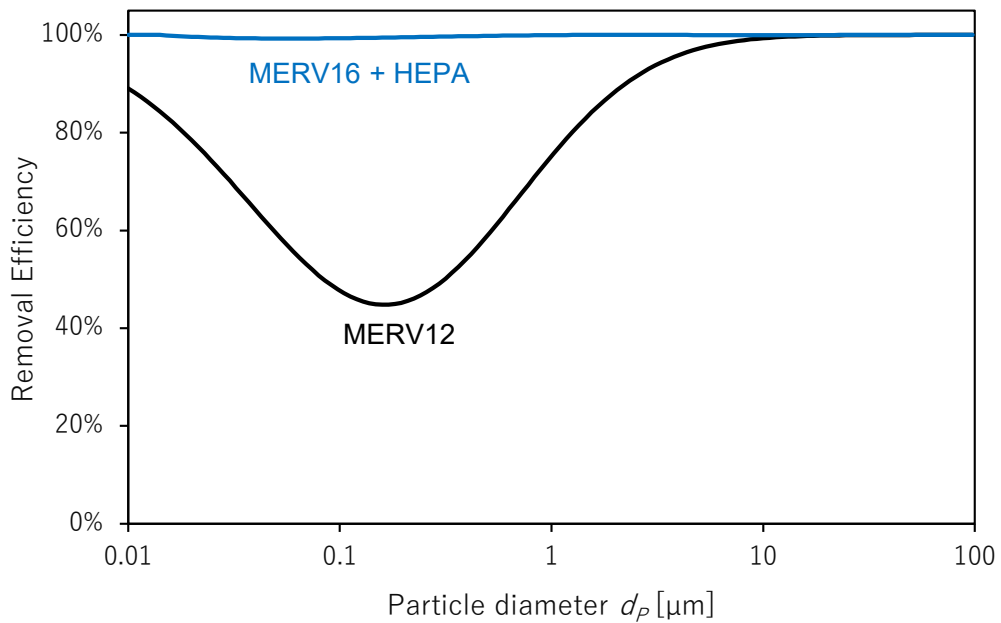
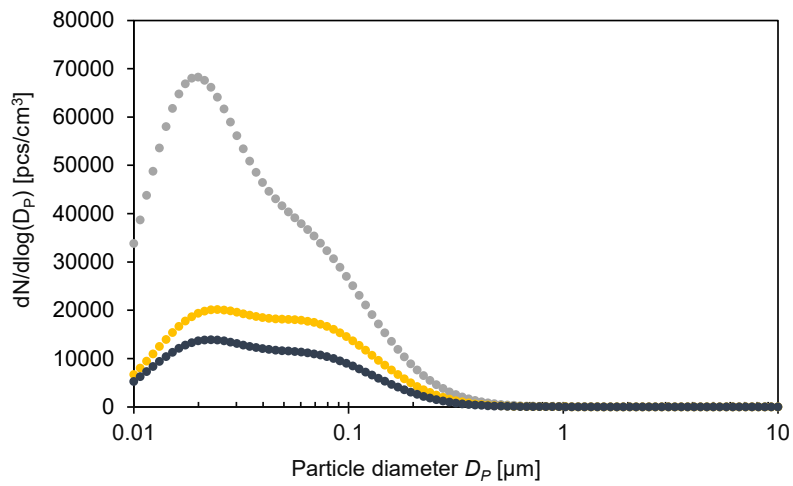
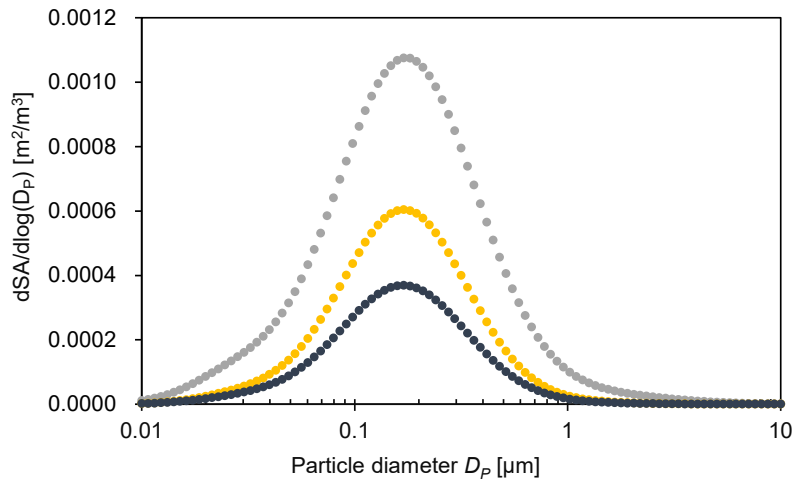


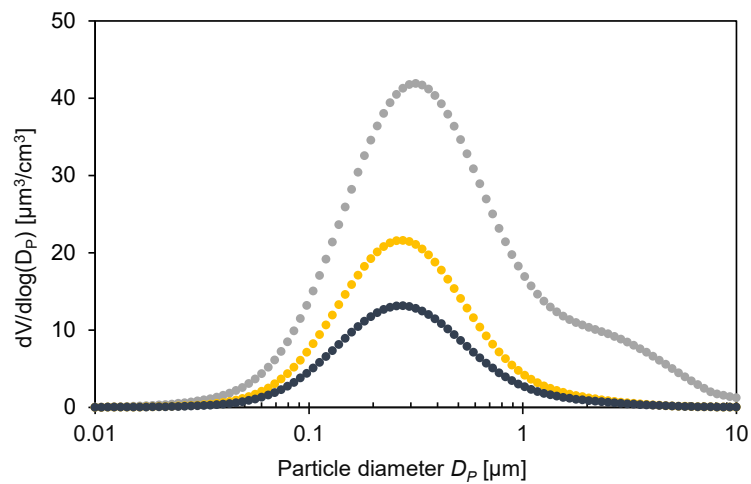
図 5-38 MERV12 および MERV16 + HEPA フィルタの粒子捕集効率の推定値



a) 個数濃度分布



b) 表面積濃度分布 (球形近似)



c) 体積濃度分布 (球形近似)

● : 基準条件 ● : Case 1 ● : Case 2

図 5-39 3 条件間の室内浮遊粒子の粒径分布の比較

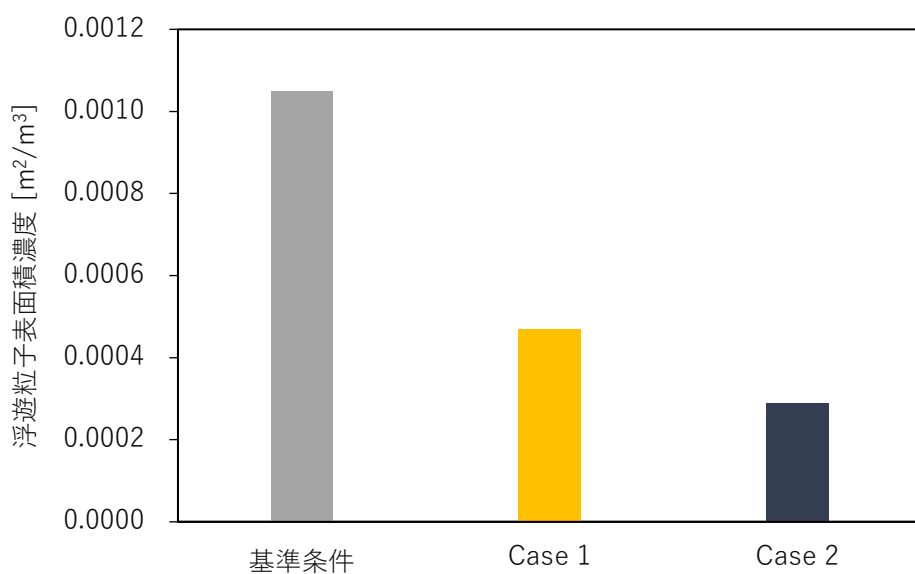


図 5-40 浮遊粒子表面積濃度の条件間の比較

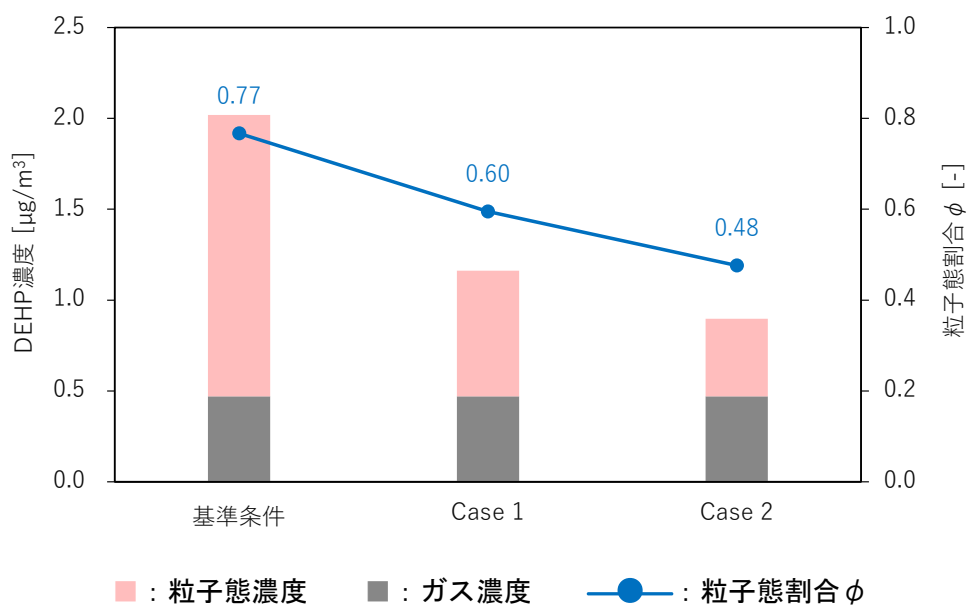
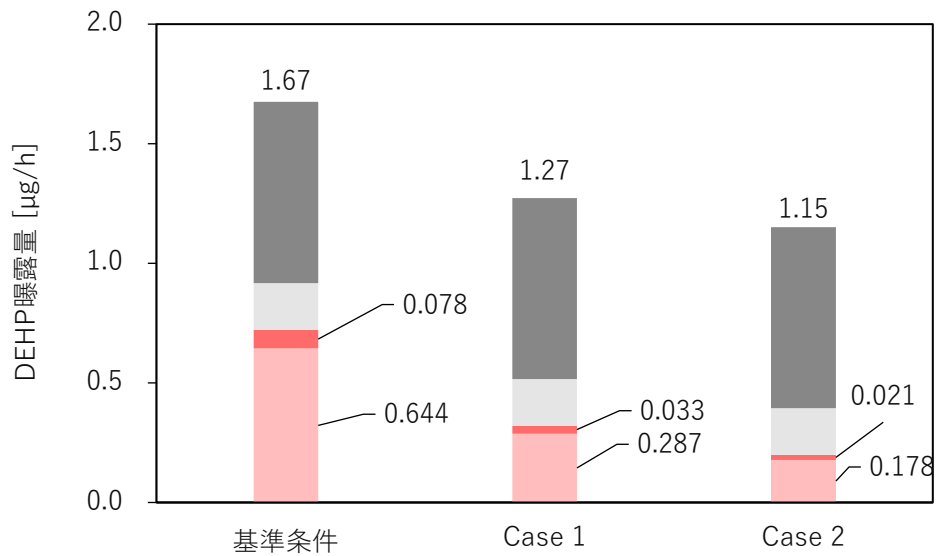
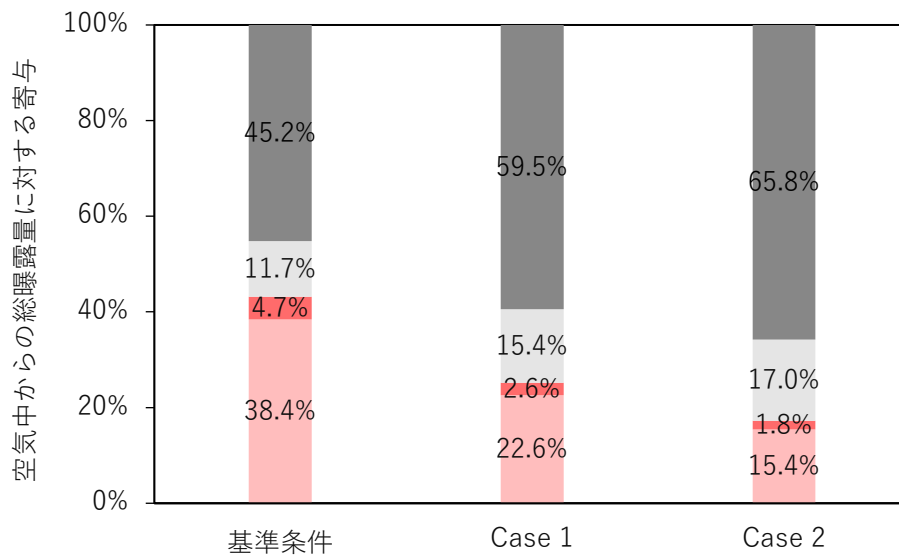


図 5-41 DEHP ガス濃度・粒子態濃度・粒子態割合 ϕ の条件間の比較



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-42 DHEP 曝露量の条件間の比較



■ : 粒子態-吸入曝露 ■ : 粒子態-経皮曝露 □ : ガス-吸入曝露 ■ : ガス-経皮曝露

図 5-43 DHEP 曝露に対する各態・各経路の寄与率の比較

5.4. まとめ

本章では、第3章で検討した浮遊粒子へのSVOC吸着予測モデルと、第4章で妥当性を検証した既存の人体表面への粒子沈着モデルを用いて、曝露モデルに基づく空気中からのSVOC曝露評価を行った。曝露評価に当たっては、室内環境におけるパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、ガス濃度など）の影響の検討を通じてその特性を明らかにするとともに、室内空気中からの曝露経路ごとの寄与を示し、粒子態考慮の重要性を述べた。

本章で得られた知見は以下の通りである。

- 1) 空間の温度を15~35°Cで変更し曝露量を推定した。温度が高いほど空間のガス濃度は高く見積もられる一方で、Junge式による粒子態割合は減少し、粒子態濃度は温度に依らず一定で見積もられた。DEHP曝露量は、温度が低いほど粒子態の寄与が大きく、また高いほどガスの寄与が大きくなった。25°C条件では、粒子態-吸入曝露：38.4%，粒子態-経皮曝露：4.7%，ガス-吸入曝露：11.7%，ガス-経皮曝露：45.2%となった。15°Cから35°Cに空間の温度が上がることで、空気中からの曝露量は1.0 µg/h から4.0 µg/h と4倍増加した。
- 2) ガス濃度を0~2.0 µg/m³で変更した場合、今回の試算条件では各態・各経路の曝露量がガス濃度に比例して増加し、ガス濃度が1 ng/m³ 増えると3.55 ng/h だけ曝露量が増加する結果となった。したがって各態・各経路の総曝露量への寄与率はガス濃度に依らず一定の関係であり、ガスは経皮曝露が、粒子態は吸入曝露が支配的であった。
- 3) 浮遊粒子濃度を0.0001~0.01 m²/m³で変更し曝露量を推定した。浮遊粒子濃度の増加に応じて、粒子態の曝露は吸入・経皮とも単調に増加した。粒子態とガスの総曝露量への寄与率がそれぞれ50%になる表面積濃度は0.00138 m²/m³であった。またこの時、粒子態-吸入曝露：44.3%，粒子態-経皮曝露：5.7%，ガス-吸入曝露：10.2%，ガス-経皮曝露：39.8%となった。浮遊粒子濃度が増すことで空間のDEHP総量も増加し、それに応じて曝露量も増すことから、DEHP、ひいては同様の性質を持つSVOCの空気質汚染の対策には浮遊粒子を適切に除去することも重要と考えられる。
- 4) 浮遊粒子濃度に関連して、球形近似で表面積濃度を求める場合と、比表面積を基に表面積濃度を求める場合で曝露量を比較した。それぞれの総表面積濃度は、球形近似で1.05 × 10⁻³ m²/m³、比表面積を使用したもので1.62 × 10⁻³ m²/m³であり、比表面積を使用することで総表面積濃度は55%増となった。Junge式で計算した粒子態割合φは0.77, 0.84、粒子態濃度は1.55 µg/m³、2.40 µg/m³となった。SVOC曝露量は、球形近似では粒子態の寄与が43.1%であったが、比表面積を使用した場合には55%となった。また、その影響は経皮曝露でより大きく、0.079 µg/m³から0.169 µg/m³へと2倍以上増加した。

- 5) SVOCの種類を, DBP, DEP と変更して曝露量を比較検討した。DEHP で粒子態割合 ϕ が 0.77 であるのに対して, DBP では $\phi = 0.034$, DEP では $\phi = 0.0014$ と非常に小さく, 両物質ともほとんどが気中にガスで存在する評価となった。総曝露量のうち, DBP では 99 %, DEP では 100 %がガスに起因し, そのうちそれぞれ 79%が経皮曝露によるものであった。
- 6) 室内環境制御による空気中からの SVOC 曝露量の抑制検討として, 中性能フィルタを備えた機械換気設備で換気を行った場合, さらに室内に HEPA フィルタを備えた空気清浄機を設置した場合の 2 通りで比較を行った。粒子態を除去するだけでも空気中からの DEHP の曝露量は大幅に低減され, 機械換気設備だけで 48 %減, 空気清浄機の追加設置で 74 %減となった。特に, フィルタで捕集効率が高い粒径範囲と人体に沈着しやすい粒径範囲が一致していることから, 粒子態の経皮曝露の方が吸入曝露よりもやや抑制効果が高かった。

第5章 参考文献

- 5-1) Cong Liu, Yinping Zhang, and Charles J. Weschler: 5-, Environmental Science & Technology, Vol.51, No.11, pp.6220-6228, 2017
- 5-2) Wei W, Ramalho O, Mandin C: Modeling the bioaccessibility of inhaled semivolatile organic compounds in the human respiratory tract, Int. J. Hyg. Environ. Health, Vol.224, Article 113436, 2020
- 5-3) Yoshida T, Mimura M, Sakon N.: Intakes of phthalates by Japanese children and the contribution of indoor air quality in their residences, Environ. Sci. Pollut. Res. Int., Vol.27, No.16, pp.19577-19591, 2020
- 5-4) Kumagai S. and Matsunaga I.: A lung model describing uptake of organic solvents and roles of mucosal blood flow and metabolism in the bronchioles, Inhal. Toxicol., Vol.12, No.6, pp.491-510, 2000
- 5-5) C.J. Weschler, W.W. Nazaroff: SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways, Indoor Air, Vol.22, pp. 356-377, 2012
- 5-6) 山田幸宏: 看護のためのからだの正常・異常ガイドブック, サイオ出版, 2016
- 5-7) 押坂 勇志, 藤堂 浩明, 杉林 堅次: 皮膚に浸透する物質の物理化学的パラメータを用いた有効性・安全性評価, 薬学雑誌, Vol.132, No.11, pp.1237-1243, 2012
- 5-8) Bunge, A.L. and Cleek, R.L.: A new method for estimating dermal absorption from chemical exposure: 2. Effect of molecular weight and octanol-water partitioning, Pharm. Res., Vol.12, pp.88-95, 1995
- 5-9) Bunge, A.L., Cleek, R.L. and Vecchia, B.E.: A new method for estimating dermal absorption from chemical exposure. 3. Compared with steady-state methods for prediction and data analysis, Pharm. Res., Vol.12, pp.972-982, 1995
- 5-10) Mitragotri, S.: A theoretical analysis of permeation of small hydrophobic solutes across the stratum corneum based on scaled particle theory, J. Pharm. Sci., Vol.91, pp.744-752, 2002
- 5-11) Matthias Wormuth, Martin Scheringer, Meret Vollenweider, Konrad Hungerbühler: What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans?, Risk Analysis, John Wiley & Sons, Vol. 26, No.3, pp. 803-824, 2006
- 5-12) D. Trudel, M. Scheringer, N. von Goetz, K. Hungerbuhler: Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe, Environ. Sci. Technol., Vol.45, No.6, pp. 2391-2397, 2011
- 5-13) B. Johnson-Restrepo, K. Kannan: An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States,

- Chemosphere, Vol.76, pp. 542-548, 2009
- 5-14) Guo, Y., Kannan, K.: Comparative Assessment of Human Exposure to Phthalate Esters from House Dust in China and the United States, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.45, pp.3788-3794, 2011
- 5-15) U.S. EPA: Exposure Factors Handbook 1997 edition.
<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=12464>
- 5-16) U.S. EPA: Exposure Factors Handbook 2011 edition.
<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>
- 5-17) Maud. Pelletier, N. Bonvallot, O. Ramalho, C. Mandin, W. Wei, G. Raffy, F. Mercier, O. Blanchard, B. le Bot, P. Glorennec: Indoor residential exposure to semivolatile organic compounds in France, *Environ. Int.*, Vol.109, pp. 81-88, 2017
- 5-18) U.S. EPA: Supplemental guidance for developing soil screening level for superfund sites. OSWER 9355.4-24. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, 2001
- 5-19) G. Bekö, C.J. Weschler, S. Langer, M. Callesen, J. Toftum, G. Clausen: Children's phthalate intakes and resultant cumulative exposures estimated from urine compared with estimates from dust ingestion, inhalation and dermal absorption in their homes and daycare centers, *PLoS One*, Vol.8, No.4, Article e62442, 2013
- 5-20) F.W. Gaspar, R. Castorina, R.L. Maddalena, M.G. Nishioka, T.E. Mckone, A. Bradman: Phthalate exposure and risk assessment in California child care facilities, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.48, pp. 7593-7601, 2014
- 5-21) Gong M., Zhang Y., Weschler C. J.: Predicting dermal absorption of gas-phase chemicals: transient model development, evaluation, and application, *Indoor Air*, Vol.24, No.3, pp.292-306, 2014
- 5-22) Shi, S. and Zhao, B.: Modeled exposure assessment via inhalation and dermal pathways to airborne semivolatile organic compounds (SVOCs) in residences, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.48, pp.5691-5699, 2014
- 5-23) Z. Bu, Y. Zhang, D. Mmereki, W. Yu, B. Li: Indoor phthalate concentration in residential apartments in Chongqing, China: implications for preschool children's exposure and risk assessment, *Atmos. Environ.*, Vol.127, pp. 34-45, 2016
- 5-24) L.X. Wang, M.Y. Gong, Y. Xu, Y.P. Zhang: Phthalates in dust collected from various indoor environments in Beijing, China and resulting non-dietary human exposure, *Build. Environ.*, Vol.124, pp. 315-322, 2017
- 5-25) G. Fan, J. Xie, H. Yoshino, H. Zhang, Z. Li, N. Li, et al.: Common SVOCs in house dust from urban dwellings with schoolchildren in six typical cities of China and associated non-dietary exposure and health risk assessment, *Environ. Int.*, Vol.120,

pp. 431-442, 2018

- 5-26) G. Giovanoulis, T. Bui, F. Xu, E. Papadopoulou, J.A. Padilla-Sanchez, A. Covaci, L.S. Haug, A.P. Cousins, J. Magnér, I.T. Cousins, C.A. de Wit: Multi-pathway human exposure assessment of phthalate esters and DINCH, *Environ. Int.*, Vol.112, pp. 115-126, 2018
- 5-27) Z. Bu, D. Mmereki, J. Wang, C. Dong: Exposure to commonly-used phthalates and the associated health risks in indoor environment of urban China, *Sci. Total Environ.*, Vol.658, pp. 843-853, 2019
- 5-28) S. Bu, Y. Wang, H. Wang, F. Wang, Y. Tan: Analysis of global commonly-used phthalates and non-dietary exposure assessment in indoor environment, *Build. Environ.*, Vol.177, Article 106853, 2020
- 5-29) Z.Y. Meng, L.X. Wang, B.K. Cao, Z.S. Huang, F. Liu, J.P. Zhang: Indoor airborne phthalates in university campuses and exposure assessment, *Build. Environ.*, Vol.180, Article 107002, 2020
- 5-30) L.X. Wang, Z.X. Wu, M.Y. Gong, Y. Xu, Y.P. Zhang: Non-dietary exposure to phthalates for pre-school children in kindergarten in Beijing, China, *Build. Environ.*, Vol.167, Article 106438, 2020
- 5-31) C. Huang, Y.-J. Zhang, L.-Y. Liu, F. Wang, Y. Guo: Exposure to phthalates and correlations with phthalates in dust and air in South China homes, *Sci. Total Environ.*, Vol.782, Article 146806, 2021
- 5-32) Duan, J.H., Wang, L.X., Zhuo, S.H., Meng, Z.Y., Liu, F., Wang, G.: Seasonal variation of airborne phthalates in classroom and dormitory, and its exposure assessment in college students, *Energy Build.*, Vol.265, Article 112078, 2022
- 5-33) B. Subedi, K.D. Sullivan, B. Dhungana: Phthalate and non-phthalate plasticizers in indoor dust from childcare facilities, salons, and homes across the USA, *Environ. Pollut.*, Vol.230, pp. 701-708, 2017
- 5-34) H.M.S.A. Albar, N. Ali, K. Shahzad, I.M.I. Ismail, M.I. Rashid, W. Wang, L.N. Ali, S.A.M.A.S. Eqani: Phthalate esters in settled dust of different indoor microenvironments; source of non-dietary human exposure, *Microchem. J.*, Vol.132, pp. 227-232, 2017
- 5-35) Q. Zhu, J. Jia, K. Zhang, H. Zhang, C. Liao, G. Jiang: Phthalate esters in indoor dust from several regions, China and their implications for human exposure, *Sci. Total Environ.*, Vol.652, pp. 1187-1194, 2019
- 5-36) Başaran B, Soyulu GN, Yılmaz Civan M.: Concentration of phthalate esters in indoor and outdoor dust in Kocaeli, Turkey: implications for human exposure and

- risk, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, Vol.27, No.2, pp.1808-1824, 2020
- 5-37) S. Shi and B. Zhao: Deposition of Indoor Airborne Particles onto Human Body Surfaces: A Modeling Analysis and Manikin-Based Experimental Study, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 47, No. 12, pp. 1363-1373, 2013
- 5-38) J.-Y. Lao, S.Y. Xie, C.C. Wu, L.J. Bao, S. Tao, E.Y. Zeng: Importance of dermal absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from barbecue fumes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.52, pp. 8330-8338, 2018
- 5-39) M. Tian, B. Liang, L.M. Zhang, H.L. Hu, F.M. Yang, C. Peng, Y. Chen, C.T. Jiang, J. Wang: Measurement of size-segregated airborne particulate bound polycyclic aromatic compounds and assessment of their human health impacts-A case study in a megacity of southwest China, *Chemosphere*, Vol.284, Article 131339, 2021
- 5-40) Lin Qiao, Lirong Gao, Yang Liu, Di Huang, Da Li, and Minghui Zheng: Recognition and Health Impacts of Organic Pollutants with Significantly Different Proportions in the Gas Phase and Size-Fractionated Particulate Phase in Ambient Air, *Environ Sci Technol.* Vol.56, No.11, pp.7153-7162, 2022
- 5-41) Zhang Y, Wu M, Xu M, Hu P, Xu X, Liu X, Cai W, Xia J, Wu D, Xu X, Yu G, Cao Z.: Distribution of flame retardants among indoor dust, airborne particles and vapour phase from Beijing: spatial-temporal variation and human exposure characteristics, *Environ. Int.*, Vol.170, Article 107557, 2022
- 5-42) Zhiguo Cao, Xiaopeng Xu, Yahui Zhao, Ruojin Du, Yujuan Fan, Pengkun Wei, Kaili Ma, Yujiao Zhu, Xinyu Huang, Fangyuan Hu, Pengtuan Hu, Xiaotu Liu: Gas-particle partition and size-segregated distribution of flame retardants in indoor and outdoor air: Reevaluation on the role of fine particles in human exposure, *Chemosphere*, Vol. 292, Article 133414, 2022
- 5-43) C. Liu, G.C. Morrison, Y. Zhang: Role of aerosols in enhancing SVOC flux between air and indoor surfaces and its influence on exposure, *Atmos. Environ.*, Vol.55, pp. 347-356, 2012
- 5-44) W. W. Nazaroff: Indoor particle dynamics, Vol. 14, Issues 7, pp. 175-183, 2004
- 5-45) Abt, E.; Suh, H.H.; Allen, G.; Koutrakis, P.: Characterization of indoor particle sources: A study conducted in the metropolitan Boston area, *Environ. Health Perspect.*, Vol.108, pp. 35-44, 2000
- 5-46) Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA, 2006
- 5-47) ISO 16890: Air Filters for General Ventilation 2016; ISO: Geneva, Switzerland, 2016.
- 5-48) Jaenicke, R. Chapter 1 Tropospheric Aerosols. In *International Geophysics*;

- Elsevier: San Diego, CA, USA, Vol. 54, pp. 1-31, 1993
- 5-49) Brent Stephens: Evaluating the Sensitivity of the Mass-Based Particle Removal Calculations for HVAC Filters in ISO 16890 to Assumptions for Aerosol Distributions, *Atmosphere*, Vol.9, No.3(85), 2018
- 5-50) Azimi, P.; Zhao, D.; Stephens, B.: Estimates of HVAC filtration efficiency for fine and ultrafine particles of outdoor origin, *Atmos. Environ.*, 98, pp.337-346, 2014
- 5-51) D. L. Liu, W. W. Nazaroff: Modeling pollutant penetration across building envelopes, *Atmos. Environ.*, Vol.35, No.26, pp. 4451-4462, 2001
- 5-52) Thomas J.W.: The diffusion battery method for aerosol particle size determination, *Journal of Colloid Science*, Vol.10, pp. 246-255, 1955
- 5-53) W. De Marcus, J.W. Thomas: Theory of a Diffusion Battery, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1952
- 5-54) Lee, K.W., Gieseke, J.A.: Simplified calculation of aerosol penetration through channels and tubes, *Atmos. Environ.*, Vol.14, pp.1089-1094
- 5-55) A. Li, T. Ren, C. Yang, W. Lv, F. Zhang: Study on particle penetration through straight, L, Z and wedge-shaped cracks in buildings, *Build. Environ.*, Vol.114, pp. 333-343, 2017
- 5-56) A.C.K. Lai, W.W. Nazaroff, Modeling indoor particle deposition from turbulent flow onto smooth surfaces, *Journal of Aerosol Science*, Vol.31, pp. 463-476, 2000
- 5-57) 鶴飼 真成, 野部 達夫: 事務所ビルにおける温熱環境の不均一性に関する研究, *日本建築学会環境系論文集*, Vol.82, No.738, pp. 739-746, 2017
- 5-58) T.L. Thatcher, A.C.K. Lai, R. Moreno-Jackson, R.G. Sextro, W.W. Nazaroff: Effects of room furnishings and air speed on particle deposition rates indoors, *Atmos. Environ.*, Vol.36, Vol.11, pp. 1811-1819, 2001
- 5-59) William J. Riley, Thomas E. McKone, Alvin C. K. Lai, and William W. Nazaroff: Indoor Particulate Matter of Outdoor Origin: Importance of Size-Dependent Removal Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.36, No.2, pp.200-207, 2002
- 5-60) Klepeis, N.E., Apte, M.G., Gundel, L.A., Sextro, R.G. and Nazaroff, W.W.: Determining size-specific emission factors for environmental tobacco smoke particles, *Aerosological Science and Technology*, Vol.37, pp.780-790, 2003
- 5-61) E. Géhin, O. Ramalho, S. Kirchner: Size distribution and emission rate measurement of fine and ultrafine particle from indoor human activities, *Atmos. Environ.*, Vol.42, No.35, pp. 8341-8352, 2008
- 5-62) X. Wang, W. Tao, Y. Xu, J. Feng, and F. Wang: Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, Vol.

87, pp. 146-152, 2014

- 5-63) Dusan Licina, Glenn C. Morrison, Gabriel Bekö, Charles J. Weschler, and William W. Nazaroff: Clothing-Mediated Exposures to Chemicals and Particles, *Environmental Science & Technology*, Vol.53, No.10, pp.5559-5575, 2019
- 5-64) Morrison Glenn C., Weschler Charles J., Bekö Gabriel, Koch Holger M., Salthammer Tunga, Schripp Tobias, Toftum Joern, Clausen Geo: Role of clothing in both accelerating and impeding dermal absorption of airborne SVOCs, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, Vol.26, No.1, 2016
- 5-65) Bekö G, Weschler C J, Toftum J, Clausen G, Morrison G, Weschler C J, Koch H M, Palmke C, Salthammer T, Schripp T: Measurements of dermal uptake of nicotine directly from air and clothing, *Indoor air*, Vol.27, No.2, 2017
- 5-66) Bekö G, Weschler C J, Toftum J, Clausen G, Morrison G, Eftekhari A, Weschler C J, Koch H M, Palmke C, Salthammer T, Schripp T: Dermal uptake of nicotine from air and clothing: Experimental verification, *Indoor air*, Vol.28, No.2, pp.247-257, 2018
- 5-67) J. Salmowa, J. Piotrowski and U. Neuhorn: Evaluation of Exposure to Nitrobenzene: Absorption of Nitrobenzene Vapour through Lungs and Excretion of p-Nitrophenol in Urine, *British Journal of Industrial Medicine*, Vol. 20, No. 1, pp. 41-46, 1963
- 5-68) J. K. Piotrowski: Evaluation of exposure to phenol: absorption of phenol vapour in the lungs and through the skin and excretion of phenol in urine, *British Journal of Industrial Medicine*, Vol.28, No.2, pp.172-178, 1971
- 5-69) Meilu He, Terence A. Ghee, Suresh Dhaniyala: Aerosol penetration through fabrics: Experiments and theory, *Aerosol Science and Technology*, Vol.55, No.3, pp.1-14, 2020
- 5-70) 鍵 直樹, 西村 直也, 柳 宇: 事務所ビルにおける室内浮遊粒子の特性と PM2.5 濃度の実態調査, *日本建築学会技術報告集*, Vol. 18, No. 39, pp. 613-616, 2012
- 5-71) Yanting Qiu, Zhijun Wu, Ruiqi Man, Yuechen Liu, Dongjie Shang, Lizi Tang, Shiyi Chen, Song Guo, Xu Dao, Shuai Wang, Guigang Tang, Min Hu: Historically understanding the spatial distributions of particle surface area concentrations over China estimated using a non-parametric machine learning method, *Science of The Total Environment*, Vol. 824, Article 153849, 2022
- 5-72) B. Wehner, A. Wiedensohler, T.M. Tuch, Z.J. Wu, M. Hu, J. Slanina, C.S. Kiang: Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: new particle formation, dust storms, and high continental background, *Geophys. Res. Lett.*,

Vol.31, Article L22108, 2004

- 5-73) T. E. Bidleman: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 4, pp. 361-367, 1988
- 5-74) R.L. Cai, D.S. Yang, Y.Y. Fu, X. Wang, X.X. Li, Y. Ma, J.M. Hao, J. Zheng, J.K. Jiang: Aerosol surface area concentration: a governing factor in new particle formation in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol.17, pp. 12327-12340, 2017
- 5-75) Okuda, T.: Measurement of the Specific Surface Area and Particle Size Distribution of Atmospheric Aerosol Reference Materials, *Atmos. Environ.*, Vol.75, pp.1-5, 2013
- 5-76) C.J. Weschler, W.W. Nazaroff: SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors, *Atmos. Environ.*, Vol.44, No.30, pp. 3609-3620, 2010
- 5-77) 大垣豊. 各国の一般換気用エアフィルタの規格にける捕集率の比較に関する指針 (JACA No.53), *空気清浄*. 2018;56(1):36-40
- 5-78) 公益社団法人 空気調和・衛生工学会, 新型コロナウイルス対策特別委員会, 倉渕 隆, 柳 宇, 尾方壮行, 大塚雅之: 新型コロナウイルス感染対策としての空調設備を中心とした設備の運用について (改訂二版), 2020.9.7
- 5-79) Hecker, R.; Hofacre, K.C: Development of Performance Data for Common Building Air Cleaning Devices, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 2008

第 6 章

結論

第 6 章 目次

第 6 章 結論	291
6.1. 結論	291
6.2. 本研究の限界と今後の課題	295
6.2.1. 第 2～3 章：浮遊粒子への SVOC 吸着挙動について	295
6.2.2. 第 4 章：人体表面への浮遊粒子沈着挙動について	296
6.2.3. 第 5 章：空気中からのヒトへの SVOC 曝露評価について	297

第6章 結論

6.1. 結論

VOC (Volatile organic compounds, 揮発性有機化合物) の中でも沸点が高く比較的揮発性の低い SVOC (Semi-volatile organic compounds, 準揮発性有機化合物) は、ポリ塩化ビニル製の床材や壁紙、難燃剤、プラスチック中の可塑剤、塗料など、室内に多くの発生源を有し、曝露することで健康への様々な悪影響が報告されている。国内においても室内で頻繁に検出される SVOC のうち、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) には室内濃度指針値も制定されている。

SVOC はその物理的・化学的特性のために、VOC のなかでも室内空間においてとりわけ複雑な挙動を示すことが知られている。SVOC はその揮発性の低さゆえ、ガスとして発生源から放散したものが固体表面に再び吸着する性質を有し、床面に堆積したダスト (ハウスダスト) や室内空気中の浮遊粒子も吸着対象となる。したがって、SVOC はガスと浮遊粒子に吸着した状態 (粒子態) で室内空気中に混在しており、居住者はガスと粒子態、両方の SVOC に曝されることとなる。このような複雑な動態のため検討が必要な項目も多岐に渡り、これまで様々な研究が行われてきた。実測から、室内空気中・大気中の浮遊粒子及びハウスダストへの SVOC の吸着が実際に確認されており、フタル酸エステル類、中でも DEHP や DBP は報告例が非常に多い。しかしながら、その全体像は未だ解明されておらず、今なお多様な側面から研究が盛んに行われている状況である。

SVOC の粒子態に関しては、浮遊粒子が存在することで SVOC の放散が促進され空気中の総量を増加させることが示されており、粒子態は拡散係数が小さいことで肺の奥に侵入し健康被害が拡大する可能性、ひいては健康リスク評価の際の考慮の重要性が言及されている。以上より、空気中 SVOC の汚染評価ならびに健康影響の考慮にはガスとともに粒子態まで含めた挙動・実態把握が不可欠であるが、粒子態は測定自体が困難であり、実験・分析環境の構築も難しいことから特に知見が不足しており、室内空気環境の改善のためその解明が待たれている状況である。

さらに、SVOC は人への曝露挙動も複雑であり、室内環境分野に関連するものとしては、ハウスダストに吸着した SVOC (ハウスダスト態)・粒子態・ガスの3態が存在し、特に粒子態、ガスについては、呼吸による取り込み (吸入曝露) と皮膚からの吸収 (経皮曝露) の両方の影響が懸念されている。しかしながら、粒子態については人体表面への粒子状物質の沈着挙動に関する検討が不十分であることもあり、知見が不足している。

本研究は「室内浮遊粒子への SVOC 吸着挙動解析と空気中からヒトへの曝露評価に関する研究」と題し、空気質汚染に関わる化学物質のうち SVOC をターゲットに据え、さらにその中でも、空気中における SVOC の浮遊粒子への吸着挙動およびその後の人体への曝露挙動を検討することを目的に行われた。具体的には、以下の4点を主眼としている。

- ・未だ解明されていない空気中 SVOC の浮遊粒子への吸着挙動を検証可能な実験系を構築

- し、その実験系から浮遊粒子への SVOC 吸着挙動を明らかにすること
- ・実験結果に基づき、既往の大気中における SVOC 吸着予測モデルの妥当性を検証し、室内環境の実態に合わせて改良を行うこと
 - ・知見が不足している粒子態の経皮曝露の評価に先駆け、同じく未解明な点の多い人体表面への粒子状物質の沈着挙動を直接的に評価可能な実験系を構築し、その結果を踏まえて既往沈着モデルの妥当性を検証すること
 - ・以上の知見を総合し、空气中 SVOC のヒトへの曝露評価を行い、空气中 SVOC の人への曝露挙動を詳細に評価すること

第 1 章「序論」では、本研究の背景、SVOC に関する現状の知見の概観、そしてそれを踏まえた本研究の目的を明記した。SVOC の動態の中でも未解明な点の多い粒子態について、その健康影響、分配挙動、吸着予測モデル、曝露評価に関する現状の知見を述べるとともに、検討が不十分である点について言及し、本研究の位置付けを明らかにした。合わせて本研究で対象とするいくつかの SVOC について、その物理・化学的性質、主な用途や生産状況、ガイドラインなどを整理した。

第 2 章「浮遊粒子への SVOC 吸着モデルのレビューと吸着挙動実験系の構築」では、まず、室内空气中の SVOC に関する既往研究をまとめ、特に本研究で重要となる空气中浮遊粒子への SVOC 吸着挙動モデルを整理し、特徴と課題を抽出した。さらに、3 章で実際に浮遊粒子への DEHP 吸着挙動を検討するための予備検討として、模擬浮遊粒子表面への DEHP 吸着挙動実験装置の性能評価や特性試験を行った。

この結果、コリソンアトマイザーを用いてカーボンブラックやシリカ試験粒子からなる様々な表面特性を有する模擬浮遊粒子を長時間発生できることを確認した。また、活性炭吸着剤を使用した 4 気筒ディフュージョンチューブを製作し、所定の条件で DEHP ガスと粒子態の混合空気を通過させることで、対象空气中から DEHP ガスのみを選択的に除去できることを確認した。さらに、ディフュージョンチューブの後段で粒子態を石英フィルタにて捕集し、その後の GCMS による分析から定量可能なことを示した。

第 3 章「浮遊粒子への DEHP 吸着挙動実験」では、第 2 章の後半で特性を把握した実験装置と試験粒子を用いて、実際に模擬浮遊粒子への DEHP 吸着実験を行った。特に室内環境におけるいくつかのパラメータ（空間温度、浮遊粒子濃度、浮遊粒子の表面特性および滞留時間）に着目し、その違いが浮遊粒子への DEHP 吸着挙動に及ぼす影響を実際に検討した。

チャンバー温度を変えて吸着挙動を検討した結果、室内空气中の DEHP ガス濃度は温度上昇とともに著しく増加する一方、粒子態濃度にはそれほど大きな増加は認められず、粒子態割合 ϕ には減少傾向がみられた。粒子態濃度は、浮遊粒子濃度の増加に伴って上昇する傾

向が認められた。したがって実空間においても、浮遊粒子が高濃度で存在する室ほど DEHP による汚染が危惧されるものと考えられた。また、粒子態濃度の増加に伴い ϕ も増加する傾向が得られた。室内空气中浮遊粒子への DEHP の吸着は実験及び理論検討から、想定される浮遊粒子滞留時間と比較して迅速に生じた。したがって室内環境において想定される滞留時間（換気回数）の変化は DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさないものと考えられた。細孔まで詳細に考慮した浮遊粒子の表面積濃度と DEHP 粒子態濃度の間に高い相関が得られ、吸着量推定には対象粒子の比表面積が重要となることが示された。カーボンブラックとシリカ粒子に対する DEHP の吸着量に明確な違いは認められないことから、浮遊粒子の組成の違いは DEHP の吸着挙動に大きな影響を及ぼさない可能性を示した。既報モデルである Junge 式は温度変化や浮遊粒子表面積濃度上昇に伴う粒子態割合 ϕ の挙動を捉えていた。一方で、DEHP ガスが高濃度の環境では実測値との差が大きくなり、実空間濃度レベルでも高濃度の空間では過大に評価する可能性を示した。空間のガス濃度を考慮し、Junge 式を修正した。さらに修正式による推定値と実験値とを比較し、正確に粒子態割合 ϕ が評価できる可能性を示した。

第 4 章「人体表面への浮遊粒子沈着挙動に関する基礎的検討」では、浮遊粒子の人体への沈着挙動を実際に実験により検討した。具体的には、疑似的な人体としてサーマルマネキンを、粒子を沈着させる対象面としてシリコンウエハを使用した。そして、マネキン全身の複数の部位表面に固定したウエハへの沈着粒子数を、ウエハ表面検査計を用いて直接的に評価可能な実験系を構築した。さらに、実験により得た粒径ごとの沈着速度を既往の人体への粒子沈着モデルと比較してモデルの妥当性を検証した。

結果として、サーマルマネキンとシリコンウエハを用いて構築した実験系により、実際に人体と同程度の発熱状態・形状の表面のウエハに粒子が沈着することを確認した。また、粒径ごとの沈着粒子数・沈着速度を高い再現性で評価可能であることを確認した。サーマルマネキンに発熱を与えることで、マネキンと浮遊粒子周囲の空気との間の温度差によって熱泳動力が作用し、沈着速度は減少することが確認された。その差は粒径 $0.4\sim 0.5\ \mu\text{m}$ のところで大きく乖離しており、2 オーダー程度の違いであった。本実験で曝露させた $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ ほどの粒径分布の範囲においては、部位ごとの沈着速度に大きな違いは認められなかった。一方、重力沈降がより強く作用する粗大粒径側では部位ごとの差が顕著に見られた。既往の人体への粒子沈着モデルによる沈着速度の理論値と実験値は、粒径ごとに多少の違いは見られるものの、値のオーダーや傾向はおおむね一致し、モデルの妥当性が確認できた。

第 5 章「空气中からヒトへの SVOC 曝露評価」では、第 3 章で構築した浮遊粒子への SVOC 吸着予測モデルと、第 4 章で検討した既存の人体表面への粒子沈着モデルを用いて、曝露モデルに基づく空气中からの SVOC 曝露評価を行った。

基準に設定した条件では、粒子態-吸入曝露：38.4%，粒子態-経皮曝露：4.7%，ガス-吸

入曝露：11.7%，ガス・経皮曝露：45.2%となった。温度が上昇することで DEHP ガス濃度が上昇し、それに伴ってガスの曝露量が大幅に増加した。一方、粒子態濃度は温度影響が小さいため曝露量にも大きな違いはなく、経皮曝露量に熱泳動の影響がわずかに反映された程度であった。ガス濃度だけを変更した場合には粒子態濃度も影響を受け、DEHP ガス濃度が高いほど各態・各経路の曝露量が増加した。浮遊粒子濃度は DEHP 粒子態濃度、ひいてはその曝露量に影響し、吸入・経皮曝露とも単調に増加した。また 3 章で微細孔まで DEHP が吸着していたことを受け、比表面積を用いて計算した浮遊粒子表面積濃度を用いて曝露量評価を行った。比表面積を用いることで、表面積濃度がより大きく見積もられた表面積濃度の分布も異なることで粒子態の曝露挙動にも違いが見られた。SVOC の種類を、DBP、DEP と変更して曝露量を比較検討した結果、両物質ともほとんどがガスで気中に存在し、総曝露量のうち、DBP では 99 %、DEP では 100 %がガスに起因し、そのうちそれぞれ 79% が経皮曝露によるものであった。室内環境制御による空気中からの SVOC 曝露量の抑制検討として、中性能フィルタを備えた機械換気設備で換気を行った場合、さらに室内に HEPA フィルタを備えた空気清浄機を設置した場合の 2 通りで比較を行った。粒子態を除去するだけでも空気中からの DEHP の曝露量は大幅に低減され、機械換気設備だけで 48 %減、空気清浄機の追加設置で 74 %減となった。

第 6 章「結論」では各章についてまとめ、本研究で得られた成果を総括した。

以上より、本研究ではこれまで実験的に検討されることのなかった、浮遊粒子表面への SVOC 吸着挙動を検討可能な実験系を構築し、これにより室温、浮遊粒子濃度、表面特性、滞留時間などの吸着挙動への影響を定量的に示した。さらに、その結果と既往の吸着予測モデルを比較して課題を抽出するとともにモデルの改良を行っている。

次に、空気中からの SVOC ガス・粒子態のヒトへの曝露挙動を評価すべく、同じくこれまで定量的・直接的に評価されることのなかった人体表面への浮遊粒子状物質の沈着挙動を検討可能な実験系を構築し、既往の人体への沈着予測モデルの妥当性を検証した。

最後に、これらの知見を基に曝露モデルにより空気中からの SVOC 曝露量の評価を行い、環境要因がそれぞれの態・経路からの曝露量に及ぼす影響を示すとともに、粒子態除去によるその低減効果を定量的に示した。

SVOC はその発生源を断つことももちろん重要であるが、長期間にわたり室内に残り続ける性質を考えると、室内環境制御からの濃度低減アプローチも汚染対策として有効と考えられる。ガスと粒子態では空間中、人体中での振る舞いも異なることから、本研究は空間中でそれぞれがどのような分配を成すか、またどのようにヒトへ曝露するか、という観点からその一側面の定量化を試みたものである。

6.2. 本研究の限界と今後の課題

本研究の限界と得られた今後の課題を以下にまとめる。

6.2.1. 第2～3章：浮遊粒子へのSVOC吸着挙動について

- 1) 本研究では対象とするSVOCとして、室内に発生源が豊富に存在し、浮遊粒子を含む固体表面に吸着しやすく、健康への悪影響が多く報告されているDEHPを対象に実験を行っている。しかしながら、室内には様々なSVOCが存在し、またその物理・化学的特性も異なることから、異なるSVOCと浮遊粒子間の分配に関するさらなる検討と知見の蓄積が望まれる。
- 2) 本研究では浮遊粒子へのSVOC吸着挙動を検討対象としたが、Pankowの吸収式にもみられるように、実際にはSVOCのガス-浮遊粒子間の分配には浮遊粒子中の液状有機物膜へのSVOCの吸収現象も関係しているとされている。この点については、先行研究において実験から有機物の定性的な関与について言及されているものの、いまだ定量的な評価が不十分な領域であり、さらなる検討が必要である。
- 3) 空間の湿度は吸着現象に大きな影響を与えうる因子である。しかしながら現在のところ、浮遊粒子へのSVOC吸着挙動についてこの影響を実測した例はほとんどなされていない。本研究では簡易的な実験により湿度は大きな影響を及ぼさないとして議論を進めたが、より詳細な検討が必要と考えられる。
- 4) 本研究ではカーボンブラックとシリカに同程度の吸着量を確認したことから、浮遊粒子表面へのDEHPの吸着には浮遊粒子の種類や組成は大きな影響を及ぼさないと結論付けた。しかしながら、この2種類以外にもほかの種類の粒子に対しても本研究と同様に詳細な検討を行う必要があり、様々な浮遊粒子に対するSVOC吸着挙動の知見を集めることが重要である。
- 5) 本研究で提案したモデルは室空間の吸着質のガス濃度を測定する必要がある。またパラメータとして含むLangmuir定数は空間の温度影響を多少受けることになるが、この点について考慮が不十分である。Langmuir定数は以下の式で表され、昇温脱離などで脱離の活性化エネルギーを得ることができれば、その影響を理論的に評価できると考えられる。

$$b_L = \frac{\tau_0 N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(\frac{E_d}{R/T}\right) \quad (4.1)$$

- 6) 本研究では浮遊粒子表面積濃度の詳細な評価の必要性を述べている。しかしながら、現在の技術では浮遊している粒子の表面積をオンタイムで測ることは困難であり、また本研究のようにガス吸着法を用いるためには大量の試料が必要となることから、知見も限られている。今後、大気中及び室内における浮遊粒子の正確な比表面積のデータベース整備が求められる。

6.2.2. 第4章：人体表面への浮遊粒子沈着挙動について

本研究ではシリコンウエハを粒子沈着挙動の評価対象として

- 1) 実際の居住者は衣類を着用しており、その有無や着衣の程度が粒子状物質の曝露挙動に及ぼす影響は無視できるものではないと考えられる。本研究ではより基礎的な資料の提供を目的に裸体のサーマルマネキンを使用した。正確な現象の解明には着衣による曝露挙動への影響の評価も必要である。
- 2) 本研究では先行研究の沈着モデルに倣い、静電気や電気泳動の影響を無視できるような実験系を構築し、検討している。しかしながら、特に低湿環境で化学繊維の衣類を着用している場合などはその影響は非常に大きいものと考えられ、粒子と人体側のそれぞれの帯電状況に応じて斥力にも引力にも働き得ることから、曝露挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、ヒトの皮膚表面も衣類ほどではないにせよ帯電することから、より詳細な評価のためには検討が必要な項目と考えられ、今後の課題としたい。
- 3) 検討が不足しているパラメータのうち室内環境で重要となるものとして、拡散泳動の影響（環境要因としては相対湿度）、および気流の影響があげられる。前者については、先行研究でも評価がなされておらず、実際に人体表面で拡散泳動が生じることが確認された事例は報告されていない。本研究の実験系では評価対象としてシリコンウエハを使用することから評価自体が不可能であり、実験手法から検討する必要がある。また、気流の影響については、一般的な居住環境を対象としたため静穏な気流場を再現したが、扇風機やパーソナル空調による気流が及ぼす影響や屋外における沈着挙動を評価するうえではより風速の速い気流環境での実験も必要と考えられる。
- 4) 人体周囲には皮膚表面と周囲空気との温度差によりサーマルプルームも発生しており、上昇流の風速が大きい部位では、皮膚表面の境界層が薄くなることで空間と表面との濃度勾配が大きくなり、沈着が促進する側に働く可能性が考えられる。サーマルプルームの影響については、本研究の実験では確認されず、また先行研究の沈着モデルでは加味されていないが、この影響を加味することでモデルの精度向上につながる可能性がある。

6.2.3. 第5章：空気中からのヒトへのSVOC曝露評価について

- 1) 第4章の課題と共通するが、着衣の有無や程度については、曝露評価にも大きく影響を与えるものと考えられる。清浄な衣類は空間からのSVOC曝露量を低減させるが、SVOCに汚染された空間に曝されて同様に汚染された衣類を着用した場合には逆に衣類からの曝露量を増加させるとされている。化学物質や繊維の特性によってその程度も異なるがその知見は限られており、SVOCの経皮曝露を考えるうえで今後重要な課題である。

- 2) 粒子態の経皮曝露については、皮膚表面に沈着した後の挙動はガスと同じものとみなして評価を行ったが、実際には沈着した後の粒子態からのガスの脱着や粒子態そのものとしての角質層内部への取り込みなど、複雑な挙動を示すものと考えられ、SVOCの経皮曝露の解明には医学的なアプローチでの現象解明も必要であると考えられる。

研究業績

本研究に関連する発表論文

【審査論文】

1. 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和 : 室内空气中浮遊粒子への SVOC 吸着挙動に関する基礎的研究, 日本建築学会環境系論文集, Vol.82, No.737, pp.663-672, 2017.7 : 本論文の第 2 章に関連
2. Kosuke Kondo, Naoki Kagi, Norikazu Namiki: Study on Mechanism of SVOC Adsorption onto Airborne particles in Indoor Air, Japan Architectural Review, Vol.1, No.4, pp.528-537, 2018 (Secondary publication) : 本論文の第 2 章に関連
3. 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和 : 室内浮遊粒子への DEHP 吸着に及ぼす滞留時間と比表面積の影響評価及び予測モデルの構築, 日本建築学会環境系論文集, Vol.83, No.751, pp. 761-768, 2018.8 : 本論文の第 3 章に関連
4. 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和, 海塩渉 : 室内空間中における人体表面への浮遊粒子状物質の沈着挙動 —サーマルマネキンとシリコンウエハを用いた実験的検討, Vol.88, No.806, pp. 316-324, 2023.4 : 本論文の第 4 章に関連

【国際会議発表論文】

1. Kosuke Kondo, Naoki Kagi, Norikazu Namiki, Shuji Fujii: Influence of Various Parameter Changes on DEHP Adsorption Mechanism on Airborne Particles Surface in Indoor Air on the Experiments, The 11th International Symposium on Building and Urban Environmental Engineering BUEE2013, pp. 120-123, 2013.Taipei Taiwan
2. Kaori Nomura, Naoki Kagi, Norikazu Namiki, Kosuke Kondo, Yuka Tanaka, Shuji Fujii: Adsorption characteristics of semi-volatile organic compounds on settled dust, Healthy Buildings Europe 2015, pp. 641, 2015. Eindhoven Netherlands
3. Kosuke Kondo, Naoki Kagi, Norikazu Namiki: Deposition of Airborne Particles on Human Body Surface: Experiments Using Thermal Manikin and Silicon Wafers, Proceedings, INDOOR AIR 2022, Article 1507, 2022

【国内学会口頭発表】

1. 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和 : 室内空气中の浮遊粒子表面における SVOC の吸着挙動と環境要因, 第 30 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 193-195, 2013.4
2. 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和 : 環境変化が浮遊粒子表面への SVOC の吸着挙動に及ぼす影響, 第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp. 87-88, 2013.8
3. 田中佑佳, 鍵直樹, 藤井修二, 近藤恒佑, 並木則和: SVOC のハウスダストへの吸着挙動に関する研究, 第 31 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp.190-192, 2014.4
4. 田中佑佳, 鍵直樹, 藤井修二, 近藤恒佑, 並木則和: SVOC のハウスダストへの吸着挙動に関する研究, 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, D02, 2014.8
5. 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和, 中川央絵 : 室内空气中における種々の模擬浮遊粒子に対する SVOC の吸着特性, 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, D03, 2014.8
6. 近藤恒佑, 鍵直樹, 藤井修二, 並木則和 : 浮遊粒子の表面特性および滞留時間が粒子表面への SVOC 吸着挙動に及ぼす影響, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.5-8, 2015.9
7. 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和 : 人体表面への浮遊粒子状物質の沈着挙動に関する検討 —サーマルマネキンとシリコンウエハを使用した浮遊粒子沈着実験—, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.141-144, 2022.9

その他、空調・室内環境に関連する発表論文

【審査論文】

1. 近藤恒佑 長谷部弥: ブース空間への適用を想定したパーソナル空調方式の検討とその気流性状, 日本建築学会環境系論文集, Vol.781, No.86, pp.289-300, 2020
2. 杉野友啓, 渡辺康太, 長谷部弥, 近藤恒佑, 水野敬: 休憩の間隔と時間が執務者の精神的疲労に及ぼす影響, 日本未病学会雑誌, Vol.27, No.3, pp.45-57, 2021
3. 杉野友啓, 渡辺康太, 長谷部弥, 近藤恒佑, 水野敬: パーソナル空調の精神的疲労に対する軽減効果, 日本補完代替医療学会誌, Vol.19, No.2, pp.75-85, 2022

【国際会議発表論文】

1. Kosuke Kondo, Hisashi Hasebe, Akihiro Kawamura, Nozomu Ohta, Hitomi Yamazaki: Study on Air Conditioning System Promoting Coanda Effect by Applying Shape of PC Ceiling Slab, Proceedings, The 15th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Article 365, 2018, Philadelphia Pennsylvania, USA
2. Kosuke Kondo, Hisashi Hasebe, Toshihiro Otsuka, Saya Amemiya: Development and performance evaluation of a personal air-conditioning system for private booths, Proceedings, The 16th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Article 502, 2020, Soul, Korea

【国内学会口頭発表】

1. 近藤恒佑, 長谷部弥: 省エネに配慮したプッシュプル型換気システムの開発, 第 33 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 10-13, 2016.4
2. 近藤恒佑, 長谷部弥: 省エネ型プッシュプル局所換気システムの開発 (その 1. システム概要と気流特性), 日本建築学会学術講演梗概集 (九州), 41297, pp.625-626, 2016.9
3. 長谷部弥, 近藤恒佑: 省エネ型プッシュプル局所換気システムの開発 (その 2. 有機溶剤の除去性能と省エネ性), 日本建築学会学術講演梗概集 (九州), 41298, pp.627-628, 2016.9
4. 近藤恒佑, 長谷部弥, 小松原正幸, 染谷孟行: 置換クリーン空調システムに関する検討 (その 2) 空間上部に吹出し口を有する置換クリーン空調システム, 第 34 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 218-220, 2017.4
5. 近藤恒佑, 長谷部弥: 製剤室用高拡散吹出しユニットの開発, 第 34 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 100-103, 2017.4
6. 近藤恒佑, 長谷部弥: 医薬品製造室のための高拡散吹出しユニットの開発, 第 34 回エアロゾル科学・技術研究討論会, A13, 2017.8
7. 近藤恒佑, 太田望, 山崎ひとみ, 長谷部弥, 川村聡宏: FC 板形状を利用したコアンダ効果促進空調の開発, 日本建築学会学術講演梗概集 (中国), 41451, pp.959-960, 2017.8
8. 山崎ひとみ, 笠原真紀子, 太田望, 長谷部弥, 川村聡宏, 近藤恒佑: PC 板形状を利用したコアンダ効果促進空調に関する検討 (第 1 報) 計画概要と CFD 解析による検討, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.197-200, 2017.9
9. 近藤恒佑, 山崎ひとみ, 笠原真紀子, 太田望, 長谷部弥, 川村聡宏: PC 板形状を利用したコアンダ効果促進空調に関する検討 (第 2 報) 実大実験による性能評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.201-204, 2017.9
10. 近藤恒佑, 長谷部弥, 小松原正幸: CFD 解析による人感およびパーティクルセンサを活用した

FFU 運転制御に関する検討, 第 35 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp. 34-37, 2018.4

11. 近藤恒佑, 長谷部弥, 大塚俊裕: オフィス執務者を対象とした日常業務下における疲労モニタリングに関する予備的検討, 日本建築学会学術講演梗概集 (東北), 40016, pp.31-32, 2018.9
12. 近藤恒佑, 長谷部弥: 個室ブースを対象としたパーソナル空調システムの開発, 平成 30 年室内環境学会学術大会講演要旨集, pp. 296-297, 2018.12
13. 近藤恒佑, 雨宮沙耶, 堀賢, 中川匡弘, 大塚俊裕, 山本裕治: 室内環境が人の生理・感性に与える影響の定量化に関する検討 その 1 窓を対象とした実験の概要, 2019 年日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 40069, pp.161-162, 2019.9
14. 大塚俊裕, 雨宮沙耶, 堀賢, 中川匡弘, 近藤恒佑, 山本裕治: 室内環境が人の生理・感性に与える影響の定量化に関する検討 その 2 窓を対象とした実験の主観評価の結果, 2019 年日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 40070, pp.163-164, 2019.9
15. 雨宮沙耶, 大塚俊裕, 堀賢, 中川匡弘, 和氣哲郎, 近藤恒佑, 山本裕治: 室内環境が人の生理・感性に与える影響の定量化に関する検討 その 3 窓を対象とした実験の生理評価・感性評価の結果, 2019 年日本建築学会学術講演梗概集 (北陸), 40071, pp.165-166, 2019.9
16. 長谷部弥, 近藤恒佑: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の空間濃度に関する検討, におい・かおり環境学会講演要旨集, pp.39-40, 2019.8
17. 近藤恒佑, 長谷部弥, 小松原正幸, 染谷孟行: パーティクルセンサと人感センサを活用した FFU 制御システムの開発, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.165-168, 2019.9
18. 近藤恒佑, 長谷部弥: 個室ブースを対象としたパーソナル空調システムの開発 -サーマルマネキンを用いた性能評価-, 人間-生活環境系シンポジウム報告集, Vol.43, pp.141-144, 2019.11
19. 近藤恒佑, 長谷部弥, 大塚俊裕, 雨宮沙耶: 個室ブースを対象としたパーソナル空調システムの開発 -被験者実験による性能評価-, 2019 年室内環境学会学術大会講演要旨集, pp. 340-341, 2019.12
20. 長谷部弥, 近藤恒佑: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の呼吸による吸引量 -サーマルマネキンを用いた検討-, 2019 年室内環境学会学術大会講演要旨集, pp.352-353, 2019.12
21. 近藤恒佑, 長谷部弥, 小松原正幸, 染谷孟行: センサを活用した FFU の制御に関する検討, 第 37 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp.41-44, 2020.4
22. 長谷部弥, 近藤恒佑, 山ロー: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の集中に及ぼす影響 その 1 ブース内の香り環境評価, 2020 年日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp.1601-1602, 2020.9
23. 山ロー, 長谷部弥, 近藤恒佑: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の集中に及ぼす影響 その 2 被験者実験による香り環境の評価, 2020 年日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp.1601-1602, 2020.9
24. 近藤恒佑, 長谷部弥, 大塚俊裕, 雨宮沙耶: 個室ブースでの使用を想定したパーソナル空調の開発とその性能検証, 2020 年日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp.2081-2084, 2020.9
25. 雨宮沙耶, 大塚俊裕, 山本裕治, 近藤恒佑, 堀賢: ABW オフィスでの座席選択傾向把握および環境選択権の有無がワーカーの心理に与える影響の調査, 2020 年日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp.2415-2416, 2020.9

26. 長谷部弥, 近藤恒佑, 山口一: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の集中に及ぼす影響 (第3報) ブース内の香り環境・温熱環境評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.65-68, 2020.9
27. 山口一, 長谷部弥, 近藤恒佑: 個別ブース内でアロマオイルを放出した場合の集中に及ぼす影響 (第4報) 香り環境の心理・生理評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.69-72, 2020.9
28. 近藤恒佑, 小松原正幸, 長谷部弥, 染谷孟行: パーティクルセンサと人感センサを活用した FFU 制御システムの適用事例, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.45-48, 2020.9
29. 近藤恒佑, 長谷部弥, 小松原正幸, 染谷孟行: 環境センサを活用した FFU 制御システムの適用後における運用実績, 第 38 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp.159-162, 2021.4
30. 近藤恒佑, 長谷部弥, 杉野友啓, 渡辺康太, 水野敬: 精神的疲労に対する休憩の時間および間隔の関連性検証, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.2343-2344, 2021.9
31. 小松原正幸, 染谷孟行, 近藤恒佑, 長谷部弥: 環境センサを活用した FFU 制御システムの開発 その 1 制御システムの概要とその適用事例, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.1551-1552, 2021.9
32. 染谷孟行, 小松原正幸, 近藤恒佑, 長谷部弥: 環境センサを活用した FFU 制御システムの開発 その 2 制御システムを適用したクリーンルームの運用実績, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.1553-1554, 2021.9
33. 長谷部弥, 近藤恒佑, 山口一: 集中作業の合間の休憩時に香りを提供した場合のリフレッシュ効果 その 1: アンケートによる香りの評価と物理環境測定結果, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.1519-1520, 2021.9
34. 山口一, 長谷部弥, 近藤恒佑: 集中作業の合間の休憩時に香りを提供した場合のリフレッシュ効果 その 2: 被験者実験による香り環境の評価, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.1521-1522, 2021.9
35. 雨宮沙耶, 大塚俊裕, 山本裕治, 近藤恒佑, 堀賢, 中川匡弘, 鈴木智也: 室内環境が人の生理・感性に与える影響の定量化に関する検討 その 4 環境選択権の有無による比較, 2021 年日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.1019-1020, 2021.9
36. 染谷孟行, 小松原正幸, 近藤恒佑, 長谷部弥: FFU 制御システムによる省エネ性能と空気環境の検証, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.185-188, 2021.9
37. 近藤恒佑, 小松原正幸, 染谷孟行, 長谷部弥: パーティクルセンサおよび画像センサ情報を活用した CFD 逆解析による粒子濃度分布の推定に関する予備検討, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.189-192, 2021.9
38. 長谷部弥, 近藤恒佑, 山口一: 集中作業の合間の休憩時に香りを提供した場合のリフレッシュ効果 (第3報) 香り環境・温熱環境評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.105-108, 2021.9
39. 山口一, 長谷部弥, 近藤恒佑: 集中作業の合間の休憩時に香りを提供した場合のリフレッシュ効果の検証 (第4報) 香り環境の心理・生理評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.109-112, 2021.9
40. 竹内玄, 近藤恒佑, 長谷部弥: 種々の環境調整機能を導入した集中作業用個室ブースの実使用試

験 その1 個室ブースの仕様・機能と実オフィスにおける運用試験の概要, 2021 年室内環境学会
学術大会 講演要旨集, pp.190-191, 2021.12

41. 近藤恒佑, 竹内玄, 長谷部弥: 種々の環境調整機能を導入した集中作業用個室ブースの実使用試験 その2 ブース利用者の室内環境満足度と各機能に対する品質評価の分析, 2021 年室内環境学会 学術大会 講演要旨集, pp.192-193, 2021.12
42. 長谷部弥, 近藤恒佑, 杉野友啓, 渡辺康太, 水野敬: パーソナル空調システムの使用による精神的疲労抑制効果の検証 その1: 試験設備と試験方法の概要, 2022 年日本建築学会学術講演梗概集 (北海道), pp.1113-1114, 2022.9
43. 近藤恒佑, 長谷部弥, 杉野友啓, 渡辺康太, 水野敬: パーソナル空調システムの利用による精神的疲労抑制効果の検証 その2: 試験結果および考察, 2022 年日本建築学会学術講演梗概集 (北海道), pp.1115-1116, 2022.9
44. 染谷孟行, 小松原正幸, 近藤恒佑, 長谷部弥: IoT・AI 技術を活用したクリーン空調制御の効率化に関する検討, 2022 年日本建築学会学術講演梗概集 (北海道), pp.1641-1642, 2022.9
45. 染谷孟行, 近藤恒佑, 小松原正幸, 長谷部弥: 深層強化学習によるクリーン空調制御の効率化に関する検討, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.33-36, 2022.9

【雑誌・書籍】

1. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: 粒子濃度に基づいたクリーン空調制御に関する検討, 空気清浄 58(6), pp.34-40, 2021 年 3 月
2. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: 粒子濃度に基づいたクリーン空調制御に関する検討, 空気清浄 58(6), pp.34-40, 2021 年 3 月
3. 小松原 正幸, 近藤 恒佑, 染谷 孟行: センサを利用したクリーン空調省エネ制御技術 ～クリーン EYE～, 建築設備士, 53(3), pp.31-37, 2021 年 3 月
4. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: クリーンルーム環境モニタリング・空調制御システム“クリーン EYE”, BE 建築設備, 2021 年 2 月号, pp.47-52, 2021 年 2 月
5. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: クリーン空調制御システム「クリーン EYE (アイ)」, 建築設備と配管工事, 2020 年 4 月号, pp.25-32
6. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: 環境センサによるクリーン空調制御システムの開発, クリーンテクノロジー, 2020 年 1 月号, pp.28-33, 2020 年 1 月
7. 近藤 恒佑, 長谷部 弥, 小松原 正幸, 染谷 孟行: センサを活用したアンビエントクリーン空調システムの制御, 空気清浄 57(3), pp.22-28, 2019 年 9 月

謝 辞

本論文は、筆者が東京工業大学大学院在学中に取り組んだ研究成果と、清水建設株式会社入社後の研究成果をとりまとめたものです。本研究に際して多くの方々にご指導・ご協力をいただきました。本研究をまとめるに当たりお世話になった方々に心から感謝申し上げます。

東京工業大学教授 鍵直樹先生には終始丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました。学部時代から気軽に相談できる環境と雰囲気を作っていたいただいていたこともあり、何度も先生の部屋を訪れて研究のご相談をさせていただきました。また、目に見えない空気環境を研究する面白さと意義を、研究に対する基本姿勢とともにご教授いただき、建築環境工学分野で研究者の端くれとして働くきっかけを与えてくださいました。心より感謝申し上げます。また、同助教 海塩渉先生には本研究を進めるに当たり、ゼミを通じて様々な角度からご指導を賜りました。これまでの研究活動に基づく視座に富んだご助言に大変勉強させていただくとともに、研究に対する姿勢に多くの刺激をいただきました。心より感謝申し上げます。

東京工業大学教授 横山裕先生、同准教授 湯浅和博先生、浅輪貴史先生、大風翼先生には、学位審査論文の労をお取りいただき、大変貴重なご指摘・ご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

東京工業大学名誉教授 藤井修二先生には、学部4年から修士課程修了までの3年間、空気環境分野の研究の基礎を丁寧にご教授いただきました。心より感謝申し上げます。

工学院大学教授 並木則和先生には、DEHP 吸着挙動実験、浮遊粒子沈着実験に際し、実験の核となる実験系の構築に際して様々な実験装置をお貸しいただくとともに、多数のご指導・ご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

清水建設株式会社技術研究所主席研究員、長谷部弥様には他業務と並行して本研究の一部を進めるに当たり、多くの場面で助けていただき、また支えていただきました。同社・竹内玄様には浮遊粒子沈着実験系の構築に際し、多くのご助言とお力添えをいただきました。また、本研究の多くは清水建設株式会社所属後にまとめたものです。同社のお世話になった方々に深謝いたします。

日本建築学会「SVOC 測定法と汚染低減検討 WG」委員の先生方には、本研究に関してそれぞれのご専門の視点より様々なご助言をいただくとともに、本研究を進めるうえで激励をいただきました。心よりお礼申し上げます。

学部時代から取り組んだ本研究のテーマと実験装置には、目に見えない対象・現象を評価する難しさとともに、その面白さを教えていただきました。SVOC による空気質汚染の一日でも早い改善・解決を望みますが、興味深いテーマに長い時間をかけて取り組めたことに感謝しております。

最後に、筆者をこれまで支えてくれた家族に心よりお礼申し上げます。多くの皆様のお力添えのおかげで、本研究をまとめることができました。

2023年2月末日 近藤恒佑

