

平成14年度厚生労働科学研究費補助金
健康科学総合研究事業
研究成果報告書

脱臭機，空気清浄機，コピー機からの
オゾン発生機構に関する研究
(課題番号：H12-生活-007)

平成15年3月

主任研究者 野崎 淳夫

東北文化学園大学
科学技術学部 環境計画工学科

脱臭機、空気清浄機、コピー機からのオゾン発生機構に関する研究
(平成14年度 報告書 目次)

序論	
1. 本研究の背景	……2
2. 本研究の目的	……2
3. 研究計画（構想と展望）	……2
4. 室内オゾン発生源	……3
5. 研究体制	……6
第1編 オゾン利用技術に関する国内外の動向(吉野博)	
1.1 はじめに	……8
1.2 室内空気環境におけるオゾン問題に関する文献調査	……8
1.3 オゾン問題に関する論文の翻訳	……10
1.4 おわりに	……18
1.5参考文献	……18
第2編 オゾン利用品におけるオゾンの発生とVOC除去に関する研究(野崎淳夫)	
2.1 はじめに	……22
2.2 オゾンの化学的性質と利用技術の現状	……24
2.3 実験概要	……38
2.4 実験結果と考察	……47
2.5 まとめ	……81
2.6 引用文献	……82
2.7 謝辞	……82
第3編 事務機器からの化学物質の発生に関する研究(野崎淳夫)	
3.1 はじめに	……88
3.2 実験概要	……89
3.3 実験結果	……99
3.4 考察	……115
3.5 まとめ	……115
3.6 引用文献	……115
3.7 謝辞	……115
第4編 空気清浄機の浮遊粒子状物質除去特性に関する研究(清澤裕美)	
4.1 はじめに	……117
4.2 実験概要	……118
4.3 結果	……119
4.4 考察	……125
4.5 まとめ	……127
4.6 引用文献	……127

総論

1. オゾン利用技術に関する国内外の動向(吉野博) ……129
2. オゾン利用品におけるオゾンの発生とVOC除去に関する研究(野崎淳夫) ……129
3. 事務機器からの化学物質の発生に関する研究(野崎淳夫) ……130
4. 空気清浄機の浮遊粒子状物質除去特性に関する研究(清澤裕美) ……130

資料 研究成果の概要(成果発表論文)

- 資料-1 研究成果の刊行に関する一覧表 ……132
- 資料-2 研究成果による特許権などの知的財産権の出願・登録状況 ……134
- 資料-3 健康危険状況 ……134

序論

序論

1. 研究の背景

近年、建材や接着剤、日用品や生活用品（家具、開放型燃焼器具）、生理現象（排泄臭、体臭、呼気）から室内に放出されるホルムアルデヒド、揮発性有機化合物（VOC）、炭化水素（HC）、アンモニアなどの室内ガス状物質汚染が社会的に注目されている。対策として、空気清浄機やオゾン発生装置などの利用がとられている。その結果、室内へオゾンガスを放出している。また、事務室において利用されるコピー機やレーザープリンタからも、オゾンガスの発生が指摘されている。住宅、医療、社会福祉施設内では、消臭、殺菌装置が使用されている。このうち、高電圧や紫外線を利用したものは、有害なオゾンガスを発生しうる。また、オゾンガスは、人体に健康被害を与えたとの報告があり、オゾンガスの人体曝露により、呼吸器系の機能低下、めまい、頭痛、倦怠感等の諸症状の発生が報告されている。

室内では、光化学反応を生じさせるほどの紫外線量は無く、オゾンが発生することは、稀である。オゾンが発生しうる室内発生源は、コロナ放電を利用した静電型空気清浄機やコピー機、レーザープリンタ、脱臭装置などである。20年ほど前に、Allen¹⁾、Sutton²⁾、Selway³⁾らは、空気清浄機とコピー機の発生量を求めている。国内においては、野崎⁴⁾らが社会福祉施設におけるオゾン濃度の実測を行っている。対象施設には、オゾン脱臭機やオゾン発生設備が導入されており測定した室内濃度は外気濃度を上回っていた。また、房家らが静電型空気清浄機の発生量を求めている。

しかしながら、これらの報告を用いて、室内濃度を正しく予測し、効果的な室内汚染防止対策を講ずることはきわめて困難な状況にある。特に、コピー機に関しては、近年の機種におけるオゾン発生量に関する報告が無く、脱臭装置に関する報告も見当たらない。また、温度、湿度、気流などの室内環境条件が器具のオゾン発生量・特性に与える影響も不明である。また、脱臭性能が表記されている器具に対して、その具体的な室内における脱臭効果とその限界値が不明である。

2. 研究の目的

本研究では、1)室内オゾン発生量に関する理論的検討を行い、2)空気清浄機、脱臭機、コピー機、レーザープリンタからの発生特性及び発生量を定量的に明らかにし、3)オゾンによる室内化学物質除去特性とその限界を実験的に明らかにし、4)建築環境工学、建築衛生学的観点から室内オゾン汚染防止対策を講ずることを目的とする。これにより適確なオゾンの室内濃度予測法が確立可能になり、室内オゾン汚染防止対策が講ぜれることになる。

3. 研究計画

本研究は、表-1に示す年度計画に基づき、以下のように実践する。

(1)室内発生源のオゾン発生特性と臭気低減化効果(前年度までの実施内容)

オゾン発生特性を求め、各種脱臭装置の有効性を検討するため、図-1に示すような室内環境条件（温度、湿度、気流、換気量）を構築できるチェンバーを作製した。次に、オゾン発生源（静電型空気清浄機、脱臭装置、コピー機等）をチェンバー内に設置し、これらのオゾン発生量、及び発生特性を求めた。同時に、各種脱臭装置（無声放電法、紫外線法等）における室内臭気低減化の基礎的実験を行った。

(2)実験の継続と理論的検討(本年度の研究内容)

(1)の補足実験を行うと共に、前年度に実験室実験で得られたオゾン発生量、及び発生特性などの基礎的研究データを基に、マスバランスモデルを用いた室内濃度予測法を確立した。また、臭気物質と反応した後のオゾン濃度予測法を確立し、個人曝露量を推定できる室内濃度予測値を提供した。脱臭機及び空気清浄機からのオゾンによる室内化学物質の低減効果と二次生成物を明らかにした。

表-1 本研究事業における年度計画の概要

平成12、13年度実施項目 (発生特性の把握、脱臭・殺菌装置の有効性) (室内濃度予測法の確立)	1) 実験装置の組み立て 2) 発生源の室内オゾン発生特性の把握 3) 室内オゾン濃度予測式の理論的検討 4) 室内濃度構成メカニズムの解明
平成14年度研究計画 (残存オゾン濃度の推定法の検討)	5) 残存オゾン濃度レベルの把握 6) 残存オゾン濃度推定法の確立

4. オゾン発生源

室内オゾン汚染防止対策を講ずるうえで、オゾン発生源の特定が必要不可欠となる。ここでは、発生源の種類とその発生量について、最新の知見をもとにして述べる。室内では光化学反応を生じさせるほどの紫外線量はなく、オゾンが発生することはまれである。しかし、粒子状物質による室内汚染や臭気対策として、コロナ放電を利用した空気清浄機やオゾン発生装置などが利用されている。これにより、オゾンによる室内汚染問題が引き起こされうる。

また、事務機器として、コピー機やレーザープリンタからのオゾンガスの発生が指摘されている。

(1) 空気清浄機

1970年代後半～1980年代において、Allen¹⁾、Selway²⁾らが表-1のように、家庭用、業務用静電式空気清浄装置の発生量を求めている。

表-1 空気清浄機からのオゾン発生量

	オゾン発生量 [$\mu\text{g}/\text{min}$]
静電式空気清浄機	
中央空調システムに 取り付けられた8台	543、273 (2台の発生を 確認)
中央空調システムに 取り付けられた有名 メーカー製の数台	305、1212
1台のポータブルユ ニット	84
低電圧の2段工業用 ユニット	333

房家ら³⁾は静電式の空気清浄機からのオゾンの発生を指摘しており、機器のオゾン発生量は1時間当たり574～10914 μg と報告している。また、野崎ら^{4)、5)}は、静電式の空気清浄機から1時間当たり16940 μg の発生量を確認しており、容積4.977(m^3)、換気率0.20(1/h)、吸着率0.90(1/h)の室内環境条件における空気清浄機使用に伴う室内オゾン濃度上昇特性を明らかにしている。(図-1参照)

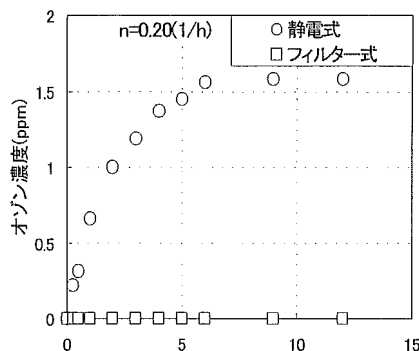


図-1 家庭用空気清浄機の使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例

(2) コピー機

かつて、Selway、Allenらにより、コピー機から発生するオゾンについての研究報告がなされている。11台の複写機についての実験結果をまとめると、15～45 $\mu\text{g}/\text{copy}$ であったとしている。(ただし、1copy当たり5枚とした。)

近年の機器発生量に関して、野崎らは1枚印刷時に2.5～10.1 μg の発生量を報告しており、換気率0.20(1/h)、オゾンの室表面への吸着率0.90(1/h)の室内環境条件におけるコピー機使用に伴うオゾン濃度上昇特性を明らかにしている。(図-2参照)

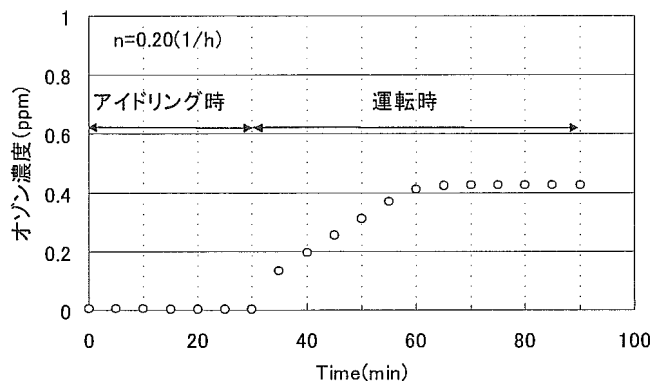


図-2 コピー機の使用に伴う室内オゾン濃度の上昇特性の一例

また、野崎らによると、コピー機のアイドリング運転に伴う室内オゾン濃度の減衰性を確認している。これは、コピー機内部のコンポーネント内に設置された排気処理用フィルターが、室内空気中のオゾン除去しており、機器は空気清浄機のようなオゾン除去効果を有していることを明らかにしている。

(3) レーザープリンタ、インクジェットプリンタ

Sanches⁶⁾らはレーザープリンタからのオゾンの発生を指摘しており、機器のオゾン発生量は1枚印刷時当たり1～1.2 μg と報告している。また、インクジェットプリンタからのオゾン発生を指摘しており、機器のオゾン発生量は0.1 μg と報告している。

野崎らは同様の実験を行い、レーザープリンタからのオゾンの発生を確認しており、1枚印刷時に0.4～3.6 μg の発生量を報告している。しかし、インクジェットプリンタ内部には、オゾン発生機構が見当たらず、実験的にもオゾン発生は確認できなかったことを報告している。

(4) 脱臭機

野崎らによると、脱臭機のオゾン発生量は1時間当たり1240～54533 μg と報告しており、ある環境条件における機器使用時の室内オゾン濃度上昇特性を明らかにしている。(図-3参照)

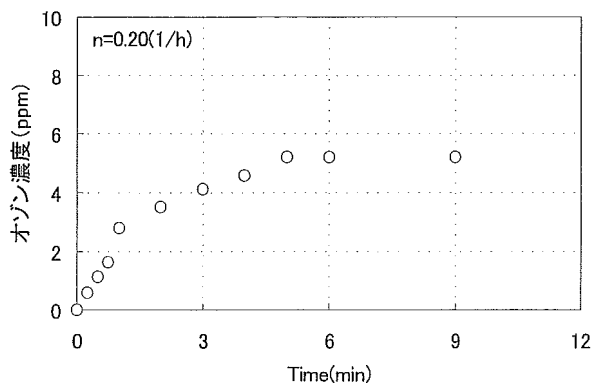


図-3 脱臭機の使用に伴う室内のオゾン濃度の上昇特性の一例

(5) オゾン発生源毎の室内濃度の比較

野崎らは室内オゾン濃度は、発生源発生量と室内における容積、換気率、吸着率、機器のオゾン除去率により構成される事を明らかにしており、オゾン発生源を有する室内濃度予測法を確立している。図-4は、実験的に求められた発生源毎の室内濃度の比較である。図-4は、換気率0.20(1/h)、オゾンの室表面への吸着率0.90(1/h)の室内環境条件のもとで測定されたものである。

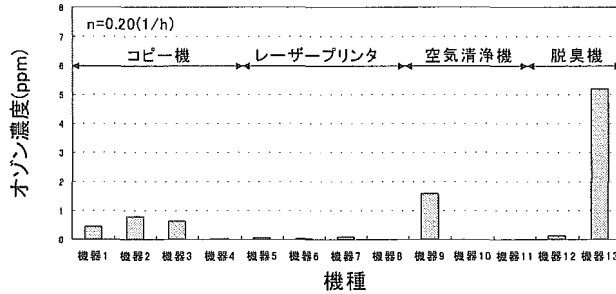


図-4 オゾン発生源毎の室内濃度の比較
(1時間運転時)

(6) オゾン発生源毎の発生量の比較

野崎らにより、実験的に求められたオゾン発生源毎の発生量を図-5、6に示す。

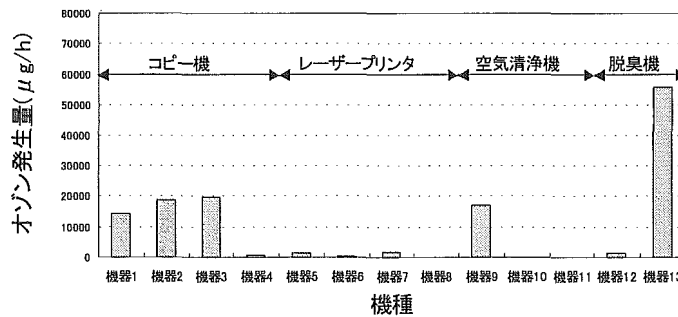


図-5 オゾン発生源毎のオゾン発生量の比較
(1時間運転時)

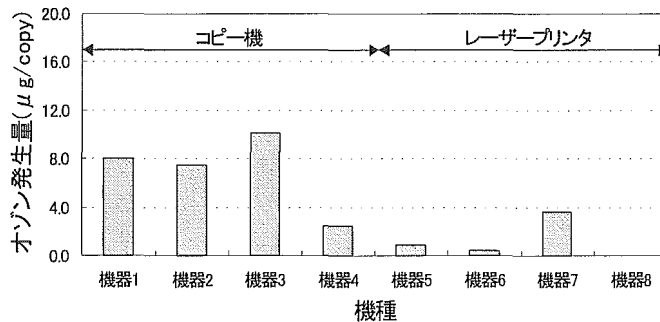


図-6 オゾン発生源毎のオゾン発生量の比較
(1枚印刷時)

5. 研究体制

本研究事業の研究体制及び本研究の実施内容は、以下に示す研究体制で行われるものとする。研究総括は、野崎淳夫（東北文化学園大学）である。

本研究事業の研究体制及び本研究事業の実施内容

- a) 脱臭機，空気清浄機，コピー機からのオゾン発生機構に関する研究（平成12年度実施）
- b) 脱臭機，空気清浄機，コピー機からのオゾン量に関する研究（平成13年度実施）
- c) オゾン脱臭方式による室内空気汚染物質の除去特性に関する研究（平成13年度実施）
- d) 室内環境におけるオゾン問題に関する研究（平成14年度実施）
- e) オゾン利用品におけるVOC除去特性と二次生成物の検証に関する研究（平成14年度実施）
- f) 事務機器からの化学物質発生に関する研究（平成14年度実施）
- g) 空気清浄機の浮遊粒子状物質除去特性に関する研究（平成14年度実施）

第1編
オゾン利用技術に関する
国内外の動向等

平成15年3月

分担研究者
東北大学大学院工学研究科
吉野 博

室内環境におけるオゾン問題

1.1 はじめに

オゾンはその酸化作用によって様々な分野で空気・水汚染や廃棄物の浄化に利用されている。室内の空気環境においては、オゾン利用による空気清浄機が臭気の問題に悩まされている高齢者施設などで利用されている。しかしながら、オゾンは化学物質と反応し、新たな化学物質を生成させ、それが逆に健康への影響を及ぼすことが分かってきた。また、オゾンはコピー機械などから発生することがわかっており、オフィス空間において、新たな空気質問題が生じる可能性が指摘されている。本報では、オゾンによる空気汚染問題に関する海外の文献を調査し、特に重要な論文を翻訳したので紹介する。

1.2. 室内空気環境におけるオゾン問題に関する文献調査

(1) 調査方法

文献調査は海外の室内空気質研究における専門的な雑誌(「Indoor Air」,「Indoor Built Environment」)を中心とし、オゾンによる室内空気汚染と室内化学反応に関する文献を調査した。その中で、アメリカにおける Charles J. Weschler 教授 (University of Medicine and Dentistry of New Jersey) の論文に特に注目した。また、文献の収集にはインターネット上の情報も利用した。

(2) 調査結果

(a) オゾンと室内の汚染物質の化学反応

オゾンは強い酸化作用をもっているため、室内の多くの揮発性有機化合物 (VOCs) と反応し、室内に存在する汚染物質の濃度を低減させる可能性がある¹⁾。一方で、反応の結果としては新たな汚染物質を生成し、居住者に健康被害 (シックビルディング症候群) をもたらす危険性が指摘されている。表-1.1 に室内でオゾンによって生じた酸化反応の結果について示す²⁾。

表-1.1 オゾンがないまたは存在した場合の5つの汚染物質の濃度対比

	オゾンのない場合の濃度(ppb)	濃度28ppbのオゾンが存在する場合の濃度(ppb)
4-ビニルシクロヘキサン	0.25	0.18
スチレン	1.50	0.70
4-フェニルシクロヘキサン	3.90	1.50
ホルムアルデヒド	0.90	2.80
アセトアルデヒド	0.18	3.25

5つの汚染物質の濃度については、表1により、濃度28ppbのオゾンが存在する場合、4-ビニルシクロヘキサン (4-VCH)、スチレンと4-フェニルシクロヘキサン (4-PCH) の濃度を低減させた一方、同時にホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度が増加した。

室内で生じるオゾンに関する化学反応の中で、オゾンとテルペン類の反応が注目されている。オゾンとテルペン類の反応による生成物質は多種存在することが確認されている。これを表-1.2に要約する。これらの生成物には、寿命の短く反応性の高い化合物、相対的に不安定な(分解しやすい)有機物、一個或いは一個以上の-C=O、-COOHまたは-OHのような官能基を有する安定した有機物および数多の揮発性の化学物質が含まれる²⁾。これらの酸化反応の生成物の刺激性はしばしば反応前物質よりも強い³⁾。

表-1.2 オゾンとテルペン類の反応による生成物質

生成物質	研究者
遊離基	Weschler and Shields 1996, 1997; Nazaroff and Cass, 1986; Sarwar et al., 2002
過酸化水素, 有機過酸化物	Hewitt and Kok, 1991; Li et al., 2001
寿命の短い有機物(ヒドロペルオキシド, オゾニド, ペルオキシヘミアセタール類)	Tobias and Ziemann 2000; Tobials et al., 2000
アルデヒド類, ケトン類, ジオール類	Finlayson-Pitts and Pitts, 2000
酸類, 二酸類, diacylperoxide類, oxocarboxylic酸, hydroxykeocarboxylic酸	Grosjean et al., 1992, 1993; Glasius et al., 2000; Yu et al., 1998, 1999; Ziemann, 2002

また、オゾンを用いて空気浄化を行う際には、オゾンの平衡濃度が100ppb以上に達する必要があることが報告されている⁴⁾。

(b) オゾン環境下における粒子の生成

室内空間においては、オゾンに関する化学反応によって室内の粒子の濃度が上昇するため、Indoor PM2.5への問題へ発展する可能性がある⁵⁾。室内にオゾンおよびヒドロキシル（水酸）基が存在する場合、多数の化学反応が室内の粒子の生成と成長に関与する⁶⁾。また、室内のオゾン濃度が高くなるにつれ、粒子濃度が著しく高くなり、粒子の半径も大幅に増大する。オゾンによる化学反応（例えば、オゾンとリモネンの反応及びオゾンと α -ピネンの反応）の結果生じたヒドロキシル基は粒子の生成に関与することが報告されている³⁾。また、疫学研究によると、室外の微粒子の濃度が上昇するにつれ、居住者の罹患率と死亡率が上昇することが示されている⁵⁾。

(c) 室内のオゾンによる化学反応および粒子の生成に対する換気の影響

換気は室内に生じる様々な化学反応に影響を及ぼす。室内の気相反応における生成物の濃度が換気量が減少につれ増加するという報告がある²⁾。表-1.3はオゾンと汚染物質の発生量が一定の場合に、異なる換気回数における安定した粒子数と粒子の質量濃度を示したものである³⁾。しかし、気相反応であるため、反応時間は長い。

表-1.3 異なる換気回数における安定した粒子数と粒子の質量濃度

換気回数 (h^{-1})	粒子数 (particles/cm ³)	粒子質量濃度 ($\mu g/cm^3$)
12	—	—
6	8000	20
2.4	16000	75
1.6	16700	165

また、換気回数は粒子数及び粒径にも影響を与える⁶⁾。換気回数が減少するにつれ、粒径が増大する傾向がある³⁾。しかし、換気回数が少ない条件では、安定分布状態 (stable distribution) に達するまでには多くの時間が必要となる。

(d) 室内空気質を改善するためのオゾン利用技術の動向

室内空気質を改善するためのオゾン利用技術については主として、オゾンによる脱臭、空中浮遊細菌の殺菌の大きく2つに分けられている。オゾンによる脱臭は悪臭成分の酸化分解に基づくものであってオゾンとの中和作用によるものである。現在、純オゾン (pure ozone) 技術による室内空気の殺菌作用が注目されている。オゾンは空気中で速やかに分解するため、過酸化水素や塩素などの健康に有害な可能性のある化学物質を使用する従来の殺菌技術に替わるものとして期待されている。また、純オゾンはおおよそ全ての生物媒介物 (biological agents) を不活性化し、効果的に殺菌を実現する。

1.3 オゾン問題に関する論文の翻訳

(a) Charles J. Weschler 「Indoor Air Chemistry (室内化学反応)」(参考文献 2)

①概要 (Abstract)

室内空気中には、様々な化学物質が広範囲な濃度で存在している。その中のいくつかの化学物質は、室内から取り除かれる前に相互に反応を生じる。また、室内表面上でも様々な反応が起こっている。気相および表面上での反応により、反応する元の化学物質と生成物の濃度が変化する。このようなプロセスは一般に「Indoor Chemistry 室内化学反応」と呼ばれる。例としては、酸化反応、加水分解反応と分解生成反応がある。その中でも本論文ではオゾンによる酸化反応に焦点を当てる。この反応プロセスは、オゾン濃度が高い場合、気相反応の場合、換気率が少ない場合に効果大きい。現在、室内で生じる酸化反応は、60年前と比べると、かなり高い頻度で起こりうる。このような酸化反応の生成物は、それらの反応物より強い刺激性をもっていることが多い。しかしながら、室内化学反応の分野において、人間の健康と快適さへの影響に関する問題は、十分に明らかにされていない。

②キーワード (Keywords)

オゾン, アルケン類, テルペン類, 粒子, ホルムアルデヒド, 遊離基

③序論 (Introduction)

屋外環境における空気中の様々な化学物質の反応は、空気質に強い影響を及ぼす。ヒドロキシル基は、オゾン、硝酸塩(エステル)基および酸化された有機化合物等とともに、多くの自然資源や人間の活動の影響によって空気中に放出されている (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。酸化反応はこれらの有機化合物をより水に溶けやすい状態にするため、その結果、降水によってそれらが空気から効果的に除去される。このメカニズムが、対流圏における多くの有機の化学物質の寿命を決定している。

室内環境においても、オゾン、ヒドロキシル基あるいは硝酸塩基が存在している場合には、同様の酸化反応が起こる。室内にオゾンが存在する原因としては、屋外から室内へ流入する外気であり、室内の雑多な発生源からも発生する (Weschler, 2000)。ヒドロキシル基と硝酸塩基については、反応性が高いため、屋外から室内へのオゾンの流入は問題とならない。しかし、これらの物質は本来の場所で発生する。ヒドロキシル基はオゾンとアルケン類の反応によって生じ (Aschmann et al., 2002; Weschler and Shields, 1996; 1997; Sarwar et al., 2002)、硝酸塩基については、オゾンと二酸化窒素の反応によって生じる (Weschler et al., 1992)。

室内で生じる酸化反応では、屋外で生じる典型的な酸化反応にくらべて、多くの有機化合物が含まれており、またそれら物質の濃度は高い状態にある。又、室内が閉じられた比較的少ない換気量の環境であることを仮定すれば、反応物質と生成物の濃度はいずれも屋外よりもはるかに高くなる。その上、これらの酸化過程の生成物は、外部と異なり、降水の効果によって室内空気から取り除かれることはない。代わりに、室内における酸化反応の生成物を除去する方法としては、換気、吸着やさらなる化学反応を生じさせるといった方法がある。後者の方法は寿命の短く、反応性の高い化合物に対しては非常に有効で、例えば、ヒドロキシル基については、換気、又は室表面に吸着することよりもはるかに早く、室内の他の汚染物質との反応により除去される。中位もしくは低い蒸気圧を有する安定性の高い酸化された有機物に対しては、吸着は、結果として数日から数ヶ月間に続く再放散を生じる (Morrison and Nazaroff, 2002)。

酸化反応が室内で起こる唯一の化学反応ではなく、高い湿度によって促進させる加水分解反応、高い温度や紫外線輻射によって促させる分解反応もある。しかし、本論文では、酸化反応、特にオゾンによって起こる酸化反応に焦点をあてる。なお、ここ10年間においては、室内における各種化学反応の中で、酸化反応に関する研究が最も注目されている。

④報告結果と考察 (Reported Results and Discussion)

図-1.1にオゾンによって生じる酸化反応の一例を示す (Weschler, Hodgson and Wooley, 1992)。この研究では、新しいカーペットが敷かれており、換気回数が 1 h^{-1} 、室容積 20 m^3 の部屋を対象に空気中の化学物質濃度を測定している。図-1.1のグラフにおいて、左側は新しいカーペットが敷かれてから七日後の室内汚染物質の濃度、右側はカーペットが引き続いて 28 ppb のオゾン濃度の下で一日間曝された後の状態での室内における5種類の化学物質の濃度を示している。オゾンに曝露された状態では、4-ビニルシクロヘキサン (4-VCH)、スチレンと4-フェニルシクロヘキサン (4-PCH) の濃度が減少した。しかし一方で、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度が増加した。

アセトアルデヒドの濃度についてみると、オゾンの導入前は 0.2 ppb 以下であったが、オゾンの導入後は 3 ppb まで上昇している。図-1.1では室内化学反応が、室内空気中の化学物質の種類や濃度に影響を与えることが示されている。

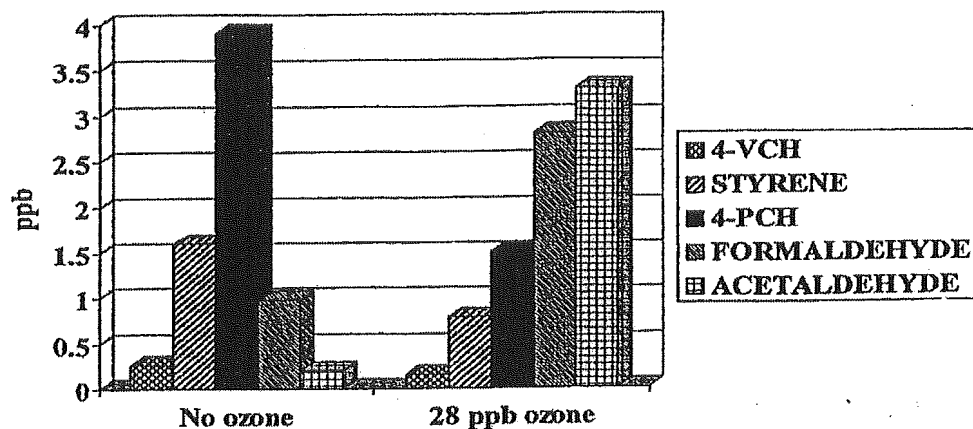


図-1.1 オゾンがない又は存在する場合における5つの汚染物質の濃度対比

大部分の有機汚染物質は室内では重要にならないほど、非常にゆっくりオゾンと反応する (Waschler, 2000)。ただし、ごく一部分の有機汚染物質は、室内の換気に対して十分に速く、オゾンと反応する。それらは不飽和の有機化合物 (アルケン類) である。一般的に室内空気に見つけられるアルケン類にはブタジエン、イソプレン、スチレン、リモネン、 α -ピネン、 α -テルピネンおよびテルピノレンが含まれる。最後の四つは「テルペン類」という分類に属する。オゾンとテルペン類の反応は室内空気で行われる最も重要な反応である。表-1.4にはオゾンとテルペン類の室内における発生源を示す。

表-1.4 室内におけるオゾンとテルペン類の発生源

オゾンの発生源	テルペンの発生源
室外から室内への輸送	溶剤 洗剤 ディグリーザー
写真複写機 レーザープリンタ	各種の芳香剤
電気集塵装置	エアフレッシュナー
オゾン発生器	封をしてない木材製品

適度な換気回数で、室内にオゾンの発生源がない場合、一般的に室内におけるオゾンのレベルは屋外の $20\sim 30\%$ であり、大きい換気回数では、通常屋外の $50\sim 70\%$ である (Weschler, 2000)。室内のテルペンのレベルは芳香剤かクリーニング製品を使用する場合、数百 ppb を超えることがある (Wainman et al., 2000)。それに対し、屋外のテルペンの濃度は $0.01\sim 8\text{ ppb}$ の範囲にある (Janson, 1992)。

オゾンとテルペンは同時に存在すると、さまざまな物質が生成される。これを表-1.5に要約する。これらの生成物には、寿命の短い反応性の高い化合物、相対的に不安定な（分解しやすい）有機物、一個或いはそれ以上の-C=O、-COOHまたは-OHのような官能基を有する安定な有機物および様々な揮発性の化学物質が含まれる。ヒドロキシル基は非常に速い反応速度でほとんどの室内の有機汚染物と反応する。従って、オゾンとテルペン類の化学反応によるヒドロキシル基を有する生成物はアセトン、トルエン、キシレン及びトリメチルベンゼンのようなオゾンには酸化されない室内汚染物の酸化反応を引き起こす(Weschler and Shields, 1997)。

表-1.5 オゾンとテルペン類の反応による生成物質

生成物質	研究者
遊離基	Weschler and Shields 1996, 1997; Nazaroff and Cass, 1986; Sarwar et al., 2002
過酸化水素, 有機過酸化物	Hewitt and Kok, 1991; Li et al., 2001
寿命の短い有機物(ヒドロペルオキシド, オゾニド, ペルオキシヘミアセタール類)	Tobias and Ziemann 2000; Tobias et al., 2000
アルデヒド類, ケトン類, ジオール類	Finlayson-Pitts and Pitts, 2000
酸類, 二酸類, diacylperoxide類, oxocarboxylic酸, hydroxykeocarboxylic酸	Grosjean et al., 1992, 1993; Glasius et al., 2000; Yu et al., 1998,1999; Ziemann, 2002

これらの酸化反応の生成物の刺激性はしばしば反応前物質より強い。例えば、オゾンとイソプレンとの反応においては、遊離基、ホルムアルデヒド、メタクロレインとメチルビニルケトンが生じる。オゾンとリモネンの反応は遊離基、ホルムアルデヒド、過酸化水素と低蒸気圧の生成物を生じさせる。これらの低蒸気圧の生成物は超微粒子や微粒子の生成に寄与する。過酸化水素の生成は常に適度の吸湿性を有する微粒子の生成を伴う (Li et al., 2002)。過酸化水素は非常に水に溶解易い性質を持ち、微粒子と結合すると一部分が分割して水に変わる。

Friedlander と Yeh (1998) は、粒子との結合がH₂O₂の肺への侵入を促進してしまうことや粒子と結合したH₂O₂に長い間曝露すると、肺組織の損傷もしくは、他の様々な健康被害の要因となりうることを指摘している。オゾンとテルペン類の反応において生成した粒子は今回の会議に提出したもう1つの論文で報告する (Weschler, 2003)。これらの粒子はそれ自体の健康影響が懸念されている (Pope et al., 2002)。

室内における化学反応による生成物の多くは、通常の室内空気分析方法では検出できない (Weschler and Shields, 1997)。標準的なクロマトグラフのカラムを通すためには、特殊な誘導体化を必要とする。ある生成物は熱に対して不安定であり、高い温度の条件 (例えば、高温の気相クロマトグラフの注入口) で分解する (Tobias and Ziemann, 2000; Tobias et al., 2000)。その上、ヒドロキシル基や他のラジカルは寿命が非常に短いため、検出には特殊な分析方法が必要となる。

Wolkoff と Nilsen (2001) は、居住者が体調不良を訴えた建物内で一般的に検出された揮発性有機物 (VOC) が、訴えられた様々な症状、特に眼や上気道の刺激と関連付けるには十分な濃度ではないとしているが、通常のサンプリングや分析手法によって検出できない他の化学物質が症状の原因となっている可能性がある。そういった未検出物質の幾つかは、室内化学反応の生成物である可能性がある。

前述したように、換気量は室内化学反応に影響を及ぼす。Weschler と Shields は濃度モデルの研究において、典型的な室内の気相反応における生成物の濃度が換気量の減少につれて増加することを示した (2000)。これは、汚染物質が室内で生じる場合にも室外から流れ込んだ場合にも同様にいえることである。これらの研究はある典型的なオフィス空間で行われた一連の実験で検証されている。

その結果、室内のオゾンの濃度が低い濃度であっても、換気量が少ないほど、測定対象である生成物の濃度が高くなることが示された。オゾンとリモネンの反応により生成する粒子濃度を異なる換気回数の条件下で観察した詳細な研究 (Weschler and Shields, 2002) では、換気回数が減少するにつれ、室内化学反応により生成された粒子濃度が上昇し、またそれらの粒子の直径はより大きくなる傾向を示し、より安定した粒径分布状態に達するまで、多くの時間を要することが示されている。オゾンとリモネンの反応によって生成する過酸化水素に関する研究においても、換気の影響が示されている (Li et al., 2001)。換気回数が大きい場合と比べて、適度な換気回数の場合には、濃度がおおよそ2倍であった。

本論では、気相での反応について重点をおいて説明したが、室内の表面で生じる反応もまた室内空気質に影響を及ぼす。MorrisonとNazaroff (2002) の最近の研究には有力な事例が示されており、彼らはオゾンとカーペットに関する研究の中の一連の実験を通して、図-1.1に示すような酸化化合物の大部分が、気相反応ではなく、オゾンの室内表面における反応で生じたことを示している。

⑤結論 (Conclusions)

種々の条件が室内化学反応の発生に関与する。室内のオゾン濃度が高くなるにつれ、酸化反応が進行しやすくなる。テルペンや他のアルケンとオゾンの反応速度が十分に速いため、それら物質の濃度が高いほどオゾンとの反応が生じる。気相で生じる化学反応は、換気量が少ないほど生じやすいが、これは化合物の反応が、通常の換気により除去されるよりも長い時間がかかるからである。湿度が高いと加水分解反応が促進される。温度が高いと、室内における大部分の化学反応の発生率が増加する。また、室内表面が汚れているほど、室内の有効面積が増え、ある種の不均一反応が生じる。

室内化学反応を促進する因子について考察すると、室内化学反応が室内環境に及ぼす影響はここ60年間で著しく増大している。以下はこの結論を支持するいくつかのレポートである。

1) この期間中に、田舎でも都市でも対流圏におけるオゾンの濃度が高くなった。ある地点では過去30年間で年1~2%のオゾン濃度の上昇がみられた (Seinfeld and Pandis, 1998)。人口が100万以上の巨大都市 (例えばロサンゼルス、東京、サンパウロ、メキシコシティ) においては、オゾンのレベルが常に世界保健機関 (WHO) により推奨された指針値の2倍以上を超えた。その上、人類の活動の結果、地表面付近のオゾン濃度が2100年まで続けて上昇することが予想されている (Derwent et al., 2002)。

2) テルペンがさまざまなクリーニング製品の芳香剤として、室内環境中で使用されることが増えている。60年前にはほとんどみられなかったが、現在では不飽和のモノマーの残基 (例えば、スチレンやビニル基) もポリマーと同様に室内に遍在している。

3) エネルギーのコストが上がるにつれ、換気量が減っている。ほとんどの先進国においては、住宅やオフィス建築の気密化が数十年前より非常に進んだ。以上の事により、今日では、室内化学反応が室内環境に及ぼす影響が以前よりも格段に大きくなっている。

室内化学反応は人間の汚染物質への曝露に関与する (Weschler, 2002)。反応生成物の室内濃度は屋外よりもはるかに高い状態である。また、室内環境におけるそのような化学反応は、寿命が短く、反応性の高い化合物の主要な発生原因である。室内化学反応による生成物が、健康と快適さに影響を及ぼすことを示す証拠は非常に多いが、これらの影響の程度と発生頻度については未だ未解明な点が残されている。

(b) Charles J. Weschler 「Particles and Indoor Air Chemistry (粒子および室内空気化学反応)」(参考文献3)

①概要 (Abstract)

オゾンやヒドロキシル基とテルペンなどの室内の汚染物質の反応は低い蒸気圧の条件下で有機化合物を生ずる。それらの有機化合物は二次生成有機エアロゾル (secondary organic aerosols, SOA) の生成に関与する。過去5年間、多くの研究 (主としてはオゾンとテルペン類の反応) で、室内または室内環境をシミュレートした空間におけるそれらの反応の発生が示された。通常の発生条件では、そのような化学反応は室内の微粒子 (fine particles) の濃度を数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 増加させるとともに、居住者の罹患率と死亡率を上昇させることが報告されている。疫学研究に明らかにされた罹患率と死亡率に関しては、屋外粒子観測所 (outdoor particle monitoring stations) から得たデータが用いられた。しかしながら、室内で生ずるオゾンとテルペン類の反応によって生成された微粒子の濃度は屋外におけるこれらの粒子の濃度と同時に増減する可能性がある。これは室内オゾンのレベルと屋外オゾン (室内にオゾン発生源のない場合) のレベルの相関関係を反映する一方、屋外微粒子のレベルと屋外オゾンのレベルの相関関係も反映する。従って、室内化学反応は、屋外と室内の二次生成有機エアロゾル及びそれらの健康への潜在的な影響に関与する。

②キーワード (Keywords)

超微粒子、微粒子、二次生成有機エアロゾル、オゾン、テルペン類

③序論 (Introduction)

屋外では、都市部のスモッグと農村部の煙霧の中で生じる化学反応が、空気中の粒子の生成や成長に関与する (Haagen-Smit, 1952; Went, 1960)。屋外の粒子の生成を促すほとんどの化学反応が光化学オキシダント (oxidants) によって起こされる (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。

室内では、光化学反応は屋外の場合と比べて重要性が低いため、化学反応の結果としての粒子の生成は、ごく最近まで見落とされてきた。しかし、室内にオゾンやヒドロキシル (水酸) 基が存在する場合、屋外空气中で粒子を生ずるのと相似な多くの反応が室内の粒子の生成と成長に関与する。室内においては、オゾンの発生源が多く、それらには屋外から室内への輸送、写真複写機、レーザープリンタ、電気集塵装置 (electrostatic precipitators) やオゾン発生器などがある (Weschler, 2000)。

室内のヒドロキシル遊離基はオゾンとアルケンとの反応によって生じ (Weschler and Shields, 1996, 1997; Sarwar et al., 2002a)、屋外での濃度に匹敵するレベルに至る可能性がある。1999年以來、多くの研究により、室内環境または室内環境をシミュレートした空間における化学反応が室内粒子の成長の原因となっていることが報告されている。これらの研究を表-1.6に要約する。それらの研究の中の三つについて以下に述べられる。読者には列挙された原文を参照されたい。

④報告結果と考察 (Reported Results and Discussion)

室内における粒子の発生源として室内化学反応を取り扱った最初の研究報告では、制御されたオフィス環境におけるオゾンとテルペン類の反応について焦点をあてている (Weschler and Shields, 1999)。

最初の実験では、オゾンを生じさせ、また、これらの実験によってオゾンとリモネン、 α -テルピネン、洗剤に含まれる松根油 (pine-oil) との反応について検証した。隣接する全てのオフィスにはテルペンの発生源が含まれていたが、オゾンの発生源 (平衡濃度は200~300ppb) については一箇所のみ設置し、それ以外はコントロール (対照) とした。

結果としては、オゾン濃度の高いオフィスにおいて、粒子濃度が著しく高くなった。測定できた一番小さい粒子半径 (0.1~0.2 μm) をもつ粒子の濃度差が特に大きいものとなった。リモネンの実験においては、オゾンの発生源の設置されているオフィスの粒子濃度が20倍程高い結果を示した。オゾンを導入後数時間において、粒子の濃度差が大きくなり、粒子の半径も連続的に大幅に増大する。 α -テルピネンや洗剤の松根油の実験でも、生成粒子の増加がみられたが、d-リモネンとの反応より増加の幅は小さい。 α -テルピネンとオゾンの反応はリモネンとオゾンの反応より速く進んだが、低蒸気圧下では、化合物の生成は少なかった。

表-1.6 室内環境でオゾンによる化学反応における粒子の生成に関する研究

研究者	研究要約
Weschler and Shields, 1999	オフィスにおける研究; リモネン、テルピネンや松根油; オゾン発生源; 微粒子観測; (本論参照)
Shaughnessy et al., 1999	チャンバーにおける研究; リノリウムと密封材; オゾン発生源; 微粒子観測; 高いオゾン濃度の条件下表面化学反応
Long et al., 2000	住宅における研究; 松根油; オゾンの発生源; 微粒子及び超微粒子観測; 半分以上の初期物質は超微粒子モードで増加
Wainman et al., 2000	nested chamberにおける研究; リモネン; オゾン発生装置; 微粒子観測; エアフレッシュナーによる粒子の生成
li et al., 2002	オフィスにおける研究; リモネン; オゾン発生装置; 微粒子観測; 過酸化水素測定と粒子の測定との結合
Sarwar et al., 2002b	チャンバーにおける研究; α -ピネンやリモネン; オゾン発生装置; 微粒子及び超微粒子観測; 予測モデルに関する研究
Weschler and Shields, 2002	オフィスにおける研究; リモネン; オゾン発生装置; 微粒子観測; 粒子の生成に対する換気回数の影響; (本論参照)
Weschler, 2002	オフィスにおける研究; リモネン; オゾンの発生源; 超微粒子観測; レモン香りの洗剤を用いてあるデンマークのオフィス(冬季)における粒子の生成
Fan et al., 2003	チャンバーにおける研究; α -ピネンとリモネンを含める他の21種類のVOC; オゾン発生装置; 微粒子観測; 粒子成長におけるヒドロキシル基の作用; (本論参照)
Rohr et al., 2003	チャンバーにおける研究; α -ピネンやリモネン; オゾン発生装置; 非常に高い濃度; 微粒子及び超微粒子観測; 超微粒子の発生
Sarwar et al., 2003	チャンバーにおける研究; 消費生活用製品に含まれているテルペン; オゾン発生装置; 微粒子及び超微粒子観測; クリーニング装置による粒子の生成

二番目の実験ではオゾン発生器を使用せず、オフィスに自然に発生するオゾンを用いている。これらの研究期間中、2つのオフィスのオゾン濃度は20～40ppbであった。d-リモネンの発生源をその2つのオフィスの一方に設置するが、もう一方には設置しない条件で実験は行われた。オフィスのオゾン濃度は23～28ppbの範囲にあるとき、粒子半径が小さい方から5つの範囲(0.1～0.7 μm)にカウントされる粒子数は、おおよそd-リモネンの発生源のあるオフィスの方で大きい値をとった。粒子数を質量濃度に変換すると、リモネンの発生源のあるオフィスにおける超微粒子の濃度がリモネンの発生源のないオフィスより15～20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 高い。その上、数日の測定によって、上述の2つ部屋の粒子の濃度レベルの差は、室内のオゾンのレベルによって異なることが示された。

WeschlerとShieldsは制御されたオフィス環境で行った別の一連の実験を通して、粒子数に対する換気回数の影響と粒子サイズ分布の変化について研究した(2002)。実験中、オゾンとリモネンの発生量は一定であり、換気回数のみを変化させた。換気回数が減少するにつれ、気相反応に対して十分な反応時間が得られ、粒子を連続的に生成することに寄与する。換気回数が少ない場合、半径が0.1～0.2 μm である粒子の数が最大値の35000 particles/ cm^3 まで上昇した。さらに30分の間隔を経て、次の3つの半径範囲にある粒子の数も最大値に至った。一方、大きい換気回数では、半径が0.1～0.2 μm である粒子の数の最大値が1000 particles/ cm^3 を下回った。また、反応の時間は増加しても粒子の半径の増大は確認さ

れなかった。具体的には、換気回数が 12h^{-1} であるとき、粒子の生成はほとんど無視してよい。定常状態で換気回数が 6h^{-1} での粒子数と質量濃度はそれぞれ $8000\text{particles}/\text{cm}^3$ と $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、 2.4h^{-1} ではそれぞれ $16000\text{particles}/\text{cm}^3$ と $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、換気回数が 1.6h^{-1} の場合、定常状態下の粒子数と質量濃度はそれぞれ $16700\text{particles}/\text{cm}^3$ と $165\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。換気回数が減るにつれ、粒子のサイズが増大する傾向がある。しかし、換気回数の少ない条件では安定分布状態まで達するには時間が必要であった。

Fanら(2002)は揮発性有機化合物(volatile organic compounds, VOC)の混合物へのオゾンの混入効果について研究した。この研究はMolhaveらのVOCの人体への曝露に関する研究(Hudnel et al., 1992)に類似していた。

実験は室容積が 25m^3 であるチャンバーにおいて、換気回数 1.8h^{-1} の条件で行われた。Fanらはオゾンの存在する又は存在しない条件で3種類のVOC混合物に対して研究を行った。オゾンが存在する場合、オゾンの平衡濃度は 40ppb である。VOC混合物については、1) 4つの不飽和の炭化水素(α -ピネン、d-リモネン、1-デセン、1-オクテン)を含む23種類の化合物、2) α -ピネンとd-リモネンを除去した21種類の化合物、3) α -ピネンとd-リモネンのみの3種類である。平衡状態の粒子数は8-チャンネルの光学粒子カウンターを用いて計測されるが、粒子の質量に関しては、まず濾過装置で粒子を捕集して質量を計測する。図-1.2は 40ppb のオゾンが存在するまたは存在しない条件で、23種類のVOCが存在する場合の5つの汚染物の濃度を示す。図-1.2によると、ホルムアルデヒドと粒子濃度で大きい変化がみられた。ホルムアルデヒドの濃度は $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ に増し、粒子の質量は $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $140\mu\text{g}/\text{m}^3$ に増加した。

オゾンと21種類のテルペン類を含まないVOC混合物の実験では、粒子の平衡質量濃度は $8\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回って、ほぼバックグラウンド濃度と等しかった。オゾンと2つのテルペン類の化合物系(α -ピネンとd-リモネン)の実験では、粒子の質量濃度が $190\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。これらの実験は粒子の生成には、オゾンによる反応が必要であることを証明した。また、オゾンと23種類のVOCの混合物の実験では、生成された粒子はほとんどオゾンとリモネンとオゾンと α -ピネンの反応から生成された。

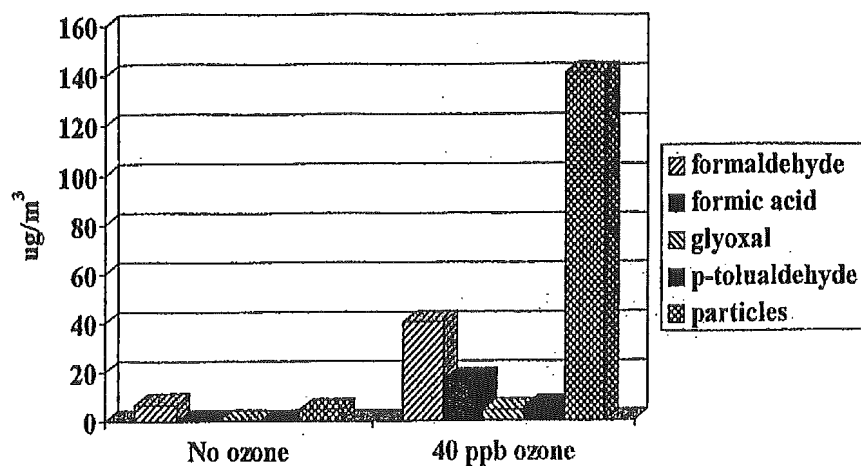


図-1.2 オゾンのないまたはある場合、汚染物と室内の粒子の濃度

実験の結果を吟味すると、オゾンとリモネン及び α -ピネンの反応だけで測定された粒子の濃度を説明することは十分ではない。これについて、オゾンとリモネン及び α -ピネンの反応に生じたヒドロキシル基について考慮すれば、測定された粒子の濃度について完全に説明できる。分析によって、オゾンと23種類のVOC混合物の反応においては、ヒドロキシル基(テルペン類との反応と23種類のVOCの混合物に含まれていたキシレン等の化合物との反応から生じた)はエアロゾルの生成のおおよそ20%に寄与し、一方、オゾンと2つのテルペン類化合物系の反応においては、エアロゾルの生成のおおよそ30%に寄与することが明らかにされた。

オゾンと23種類のVOC混合物の実験におけるエアロゾル生成物の濃度 ($140 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が、オゾンとテルペン類の実験におけるエアロゾル生成物の濃度 ($190 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より低いことについては、オゾンと23種類のVOC混合物の実験におけるヒドロキシル基の濃度がオゾンとテルペン類の実験よりも低いためである。原因としては、一部のヒドロキシル基がオゾンとテルペン類の実験の混合物には存在しない他の化合物と反応して除去されたためである。

⑤結論 (Conclusions)

表-1.6に記されている研究報告によれば、以下のような結論が得られた。

テルペン類の化合物とオゾンとの反応は室内の粒子の生成に関与する。超微粒子の質量は50%以上増加した。粒径分布(総数と質量の分布)は数時間変動し続け、大きな粒子が形成される。生成された微粒子の質量は、テルペン類の種類によって異なる。

例えば、オゾンとd-リモネン、 α -ピネンの反応では、 α -テルピネンとの反応よりも微粒子の生成数が多かった。

オゾンとイソプレン(分子量はテルペンの1/2)の反応では、微粒子の生成は少なかったが、これらの微粒子は主生成物と同じく揮発性があり、分子量も主生成物と同一である。相対湿度が粒子の生成に与える影響はあまり大きくないが、より高温な条件は二次生成有機エアロゾルの生成に関与した。換気回数が少なくなるにつれ、室内における汚染物質の滞留時間が長くなり、SOAの濃度も上昇する。また、SOAの粒径分布は、より大きな粒子へ移行する一方、安定した分布に達するのはより長い時間が必要であった。

オゾンとテルペン類の反応の生成物には、ヒドロキシル基が含まれる。ヒドロキシル基と室内に存在する大量のトルエンのような有機化合物は反応し、粒子の生成に関与する低揮発性の物質を生ずる。表6に示されている粒子の生成に関する文献では、粒子の生成はほとんどヒドロキシル基(オゾン分子ではなく)による反応から生じたことが報告された。

オゾンとテルペン類の反応によって生じたSOAの粒径分布は、反応し始めた時点と数時間後では異なる。反応し始めた時点と数時間後のエアロゾルの性質も著しく異なることが予想されている。二次生成オゾン化合物やペルオキシヘミアセタールといった生成物は、寿命は短い、数分間や数時間後に安定性のある生成物に変化する。化学反応が続けて進行していくと仮定すると、オゾンとテルペン類における反応において、反応し始めた時点に生成された粒子の刺激性は数時間後に生成された粒子よりも強い。

エアロゾルを生成する化学反応は揮発性のある物質も生じる。水溶性の高い生成物(例えば過酸化水素)は、粒子に含まれる水と結合することができ、こうした結合は揮発性と反応性の高い物質を気相状態よりも呼吸器の奥深く侵入させる原因となる(Friedlander and Yeh, 1998)。

しかし、室内の相対湿度がエアロゾルにおける水の含有量に強い影響を及ぼすため、この過程は室内の相対湿度の影響を受けやすいと予想される。ボストン地区から入手した14組の室内と屋外のPM_{2.5}サンプルの試験管内での分析によって、室内の粒子の毒性は屋外よりも強いという報告があった(Long et al., 2001)。以上に述べたように、毒性の強弱の違いは「粒子齢(age of particles)」の影響を受けるためと考えられる。

人体の空気中の粒子(室内と屋外の粒子)への曝露は、室内での曝露が中心となる。室内化学反応は室内の粒子の人体への曝露に関係するが、室内化学反応が毎日の時刻、曜日または季節によって著しく変化するために、その関係は複雑である。また、室内化学反応は室内と屋外の微粒子間の単純な輸送といった域を超えたリンクの役目も持つ。

屋外のオゾンのレベルは微粒子のレベルと相互に関連があり、室内でオゾンの発生源のない場合には、屋外のオゾンのレベルは室内のオゾンのレベルとも関連がある。これらの関係を考えれば、オゾンとテルペン類の反応によって室内で生成した粒子の濃度は、屋外の微粒子の濃度とともに増減することが分かった。疫学評価に関する研究(例えば、Pope et al., 2002及び参考文献)を行う際に、この関係を考慮する必要がある。それらの疫学研究については、屋外の微粒子の濃度が上昇するにつれ、居住者の罹患率と死亡率が上昇することが示された。

呼気によって吸い込まれた微粒子は人間の呼吸器中に大量に沈積する。これらの微粒子は肺、心臓血管、中枢神経系に影響を及ぼすことを示す症候が増えている(Oberdorster and Utell, 2002)。微粒子の健康影響に関する研究は活発に展開されている。室内でのテルペン類とオゾンの反応によって増加した初期生成物質の50%以上が微粒子であったことは注目に値する。従って、微粒子曝露を引き起こすのは自動車