杉板から発生するセスキテルペンとオゾンとの化学反応による セスキテルペン濃度の減少とホルムアルデヒド生成の可能性に関する検討

DISCUSSION ON THE DECREASE OF SESQUI-TERPENES AND THE POSSIBILITY OF FORMALDEHYDE GENERATION CAUSED BY THE CHEMICAL REACTION BETWEEN OZONE AND SESQUI-TERPENES EMITTED FROM CEDARWOOD

岩下 剛*, 柴原 洋人**

Go IWASHITA and Hiroto SHIBAHARA

Full-scale chamber of test house was used to investigate emission data of sesqui-terpenes from cedarwood. This experiment involved placing samples of cedarwood and an ozone generator in one room of the test house. The sesqui-terpenes were identified. The indoor sesqui-terpenes concentration with ozone emission was much lower than that without ozone emission. It was found that the higher the indoor ozone concentration, the lower the sesqui-terpenes concentration. The sesqui-terpenes might have been consumed by the reaction with ozone during the experiment. The concentrations of formaldehyde (HCHO) were not changed regardless of the change of ozone concentration. HCHO is not expected to be formed by the reaction between ozone and the major sesqui-terpenes emitted from cedarwood.

Keywords: Cedarwood, Sesqui-terpenes, Formaldehyde, Ozone, Chemical reaction

杉板、セスキテルペン、ホルムアルデヒド、オゾン、化学反応

1 はじめに

接着剤、塗料などから放たれる VOC (揮発性有機化合物) が、シックハウス、シックビル問題の主原因と考えられるようになり、その対策の一つとして、無垢の木材を内装材として用いる住宅が注目されている。たとえば、無垢の木材が床材、壁材、天井材として用いられた住宅では、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素 VOC の発生は少ない一方で、Pinene<alpha>、Limonene のようなテルペンの発生が多くなることが予想される。厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会¹⁾により、TVOC (全揮発性有機化合物) 濃度は $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下という暫定目標値が策定されているが、筆者らの実測では、内装材に杉板が使用されている住宅において、新築時にテルペンの濃度が TVOC 暫定目標値を大きく超えている結果²⁾ が得られた。このようなテルペンの人体への健康影響について考察した研究は少なく、明らかでない部分が多い。一方、室内で発生する VOC と、換気によってもたらされる外気の中に含まれるオゾンとの反応という視点で考えると、テルペンとオゾンとの反応で、別の化学物質が生成されることが考えられ、それが有害な物質である場合、問題が生じる。室内 VOC とオゾンとの反応については、近年、様々な報告がされており、Wolkoff らはテルペンとオゾンとの反応により、刺激

性の高い物質が生成されることを報告している³⁾。Wolkoff らはマウスを用いた生物実験において、4-6 ppm のオゾンに、60-80 ppm および 500 ppm のテルペン (Isoprene, Pinene <alpha>, Limonene) を混合させ、刺激物質の生成を確認している。このような高濃度は、マウスと人間の感度の違いを考慮して設定されたとのことであるが、実際の室内で生じる現象を調査するには、より現実的なテルペン濃度およびオゾン濃度を設定することが重要と考えられる。Weschler & Shields はテルペンとオゾンとの反応により微粒子濃度が上昇することを報告している⁴⁾。実際のオフィスを想定して実験を行なった彼らは、オゾン発生器により 230-330 ppb の室内オゾン濃度を放出し、また、容器から Limonene, Terpinene<alpha>を発生させた。このオゾン濃度も、通常の屋外で観察されるオゾン濃度に比べ高く、100 ppb を下回るオゾン濃度での条件を設定することが、より現実的と思われる。Grosjean らは pinene<beta>、Limonene の2つのテルペン及びセスキテルペン^{注1)}である Caryophyllen<trans>とオゾンとの反応で、ホルムアルデヒドが生成されたことを実験によって確認している⁵⁾。彼らは 0.07-0.10 ppm のオゾンに対して、1.0 ppm の pinene<beta>、1.2 ppm の Limonene、0.2-0.5 ppm の Caryophyllen <trans>をそれぞれ容積 3.5m^3 のチャンバーにおいて反応させた。その結果、pinene <beta>の

* 鹿児島大学工学部建築学科 助教授・工博

** 高砂熱学工業(株) 工修
(当時 鹿児島大学大学院)

Assoc. Prof., Dept. of Architecture, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Dr. Eng.
Takasago Thermal Engineering, M. Eng.
(Formerly Graduate Student, Kagoshima University)

場合は 19-26 ppb のホルムアルデヒドが生成され、Limonene は 6-9 ppb の、Caryophyllen <trans> は 2-8 ppb のホルムアルデヒドが生成されたとしている。Grosjean らが述べているように⁹⁾、セスキテルペンとオゾンとの反応を調査した例は、ほとんどなく、彼らも Caryophyllen <trans> を扱っているのみである。日本の住宅において用いられることが多い杉板からは多種のセスキテルペンが発生すると考えられ、これらとオゾンとの反応を考察することは重要である。そこで、現実室内で起こりうるオゾン濃度と、木造住宅室内で検出されるセスキテルペンの濃度レベルを実験条件として設定した場合、オゾン/セスキテルペン反応はどのような量で生じるのか、そして、仮に両者の反応によりホルムアルデヒドが生成されるのであれば、どの程度の濃度レベルになるのかを調査することを計画した。本研究では、無垢の木材を内装材として用いた木造住宅室内における環境を想定しているため、セスキテルペンとしては、杉板から実際に発生されるものを用い、また、オゾン濃度は、消臭目的で室内で用いるレベルの濃度を設定した。また、セスキテルペンとオゾンとの反応により、仮にホルムアルデヒドが生成されるとした場合、その濃度が居住環境レベルでどの程度の重要性を持つのかを確認するために、実際の居住空間で調査することを試みた。

2 実験方法

2.1 実験箇所

実験は鹿児島大学構内の実験住宅⁶⁾にて行った。図1に実験住宅の平面図を示すが、本実験では室1及び室2を実験室とした。実験住宅の各室は 15 m³/h の換気量の機械換気がされており、室温は 25℃ になるようにエアコンで調節を行った。室1、室2の各室は、床面積が 9.9 m²、天井高が 2.5 m であり、窓の外側のロールブラインド及び室内側の遮光カーテンを降ろすことで、室内への日射の影響が少なくなるようにした。実験住宅の室1のみに、市販の杉板(厚さ 15mm)を床に敷設した。杉板の曝露面積は 5.7 m² であり、ローディングファクターは 0.23 m²/m³ である。ローディングファクターは、床面の大部分が無垢の杉板で構成されていることを想定して決めた。

図1 実験住宅平面図

2.2 実験手順

実験手順の図を図2に示す。本実験では、室1のみに供試材である杉板を設置し、室2は、供試材を設置しない対照室である。室1に杉板を設置した時間を $t=0$ とした (t の単位は時間 [hour])。この杉

板は、実験開始の5日前に購入し、テフロンバッグに入れて、倉庫に保管してあったものを $t=0$ の直前に実験住宅に搬入し、開封、設置した。オゾンについては消臭目的で室内で用いられるオゾン発生器(オゾンドーム、株式会社 田窪工業所)によって、室1、室2の両室において、杉板設置から 360 時間後 ($t=360$) に Low モードで発生させ、480 時間後に High モードで発生させた。

図2 実験手順

2.3 測定項目

測定項目及び測定機器を表1に示す。測定項目は、室内空気温度、相対湿度、オゾン濃度、VOC 濃度、ホルムアルデヒド濃度、アセトアルデヒド濃度、アセトン濃度である。空気温度・相対湿度、オゾン濃度は連続的に測定を行った。上記の測定項目は、室1、室2の室内及び外気で測定を行った。また、オゾン濃度については、室内中央の測定点だけでなく、機械換気の吹出口においても測定を行った。VOC 濃度は測定箇所の空気を固体捕集管(テナックス TA)に 50 mL/min の流量で 20 分、計 1 リットルをアクティブ吸引してサンプリングしたのち、加熱脱着装置で加熱、コールドトラップし、ガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)装置にて分析、定量を行った。また、換気量については、各室にトレーサガスを定量発生させることによって求めた。トレーサガスである SF₆ の濃度測定には、光音響法マルチガスモニターを用いた。

表1 測定項目及び測定機器

測定項目	測定機器
温度・相対湿度	おんどとり RH-TR72S (T&D 社)
オゾン濃度	紫外線吸収式オゾン濃度計 (タイルック社)
VOC 濃度	吸着管: TENAX TA / 分析装置: GC/MS
ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド・アセトン濃度	吸着管: DNPH カートリッジ 分析装置: HPLC
SF ₆ 濃度	光音響法マルチガスモニター (B&K 社, 1302) マルチポイントサンプラー&トレーサー (B&K 社, 1303)

表2 ガスクロマトグラフ分析条件

カラム	SPB1 5.00 μ m $\times$ 60 m $\times$ 0.32 mm
昇温条件	50℃から 10℃/分で 260℃まで昇温

ガスクロマトグラフ (GC) の分析条件を表2に示す。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度はオゾンスクラバーを取り付けた DNPH カートリッジに約 15 リットルの空気をアクティブ吸引してサンプリングした後、アセトニトリルを溶媒として抽出し、高速液体クロマトグラフにて分析を行った。

3 実験結果

3.1 温度・湿度及び換気量

実験期間における温度・湿度の平均値及びトレーサガス定量発生法で求めた各室の換気量（当該室以外の空間から侵入する空気量）を表3に示す。室1でトレーサガスを発生させた場合、定常濃度の約6%の濃度が室2で検出され、室間換気量の存在が考えられたが、室内空気質に有意な影響を与えるほど多量ではないとみなし、本研究では室間換気量の影響を考慮しなかった。室1にのみ供試材を設置し、他室からの供試材由来の化学物質の発生が無いことも、室間換気量の影響を考慮しなかった理由の一つである。しかし、複数の室に異なる供試材を設置し、各室の化学物質の濃度変化や発生量を算定する場合には、室間換気量の影響を考慮することが重要である。

表3 実験中の温度・相対湿度

	空気温度 (°C)	相対湿度 (%)	換気量 (m³/h)
室1	25.0±0.7*	52.6±4.0	15.7
室2	25.6±1.0	48.9±2.9	14.3
外気	20.9±3.9	70.0±18.7	

*平均値±標準偏差

3.2 オゾン濃度

オゾン濃度は室1、室2、外気の濃度を実験期間中連続的に観測した。表4に室1内、室1吹出口及び外気における、オゾン発生条件別の各状態下におけるオゾン濃度の平均値を示す。オゾン発生の無い、通常の状態(-24≤t<360)では、室内のオゾン濃度は外気の約1/10となっている。また、オゾン発生器をLowモードで稼働すると、室内オゾン濃度は約6ppbに、Highモードで稼働すると、約30ppbになっている。

表4 各条件下の平均オゾン濃度 (ppb)

オゾン発生状態 (期間)		室1・ 室内	室1・ 吹出口	外気
オゾン発生無し (-24≤t<360)	-24≤t<120	1.3±0.7*	2.4±2.4	13.1±14.3
	120≤t<240	1.0±0.4	1.5±1.2	9.9±13.0
	240≤t<360	1.0±0.1	2.3±1.5	11.9±11.7
	-24≤t<360	1.1±0.5	2.1±1.9	11.8±13.1
オゾン発生 Low モード (360≤t<480)		5.8±2.0	3.0±2.0	8.8±10.0
オゾン発生 High モード (480≤t<580)		30.6±4.6	3.6±1.9	11.2±9.0

*: 平均値±標準偏差

t: 時間 [hour]

図3に、杉板設置3日目(t=72)の日のオゾン濃度経時変化を示す。外気オゾン濃度は昼間に上昇する傾向があり、機械換気の吹出口における濃度は、それにつれ昼間に上昇している。一方、室内オゾン濃度は一日を通して大きな変動が無い。なお、外気取り入れ口から室内吹出し口までのダクト長さは直線距離で、10~14mである。

3.3 ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度

HPLC（高速液体クロマトグラフ）法による、室1及び室2のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度の経時変化を図4

に示す。室1におけるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンは、Lowモードでのオゾン発生を行なった前後(t=360)の濃度上昇はみられない。また、Highモードでの発生を行なった前後(t=480)の室1における濃度上昇もみられない。室1と室2のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの濃度を比較すると、オゾンのLowモード発生及びHighモード発生にかかわらず、室1と室2の濃度は、ほぼ同濃度である。よって、オゾンと杉板から発生するVOCとの反応により、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度が上昇する現象は生じなかったと考えられる。

図3 t=72 [hour] 付近のオゾン濃度

図4 ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度

3.4 VOC 濃度

表5に、同定・定量を行なったVOCについて、杉板設置よりも24時間前(t=-24)の時の濃度及び、杉板設置24時間後(t=24)の時の濃度を示す。同定・定量を行なったテルペンである、Pinene <alpha>, Pinene <beta>, Limoneneは、杉板設置後に濃度が大きく上昇していないため、設置した杉板から発生したものではなく、実験住宅躯体からの発生と考えられる。

図5に、杉板を室1に設置してから24時間後の室1内空気のカロマトグラムを示す。Pinene <alpha>, Pinene <beta>, Limoneneが保持時間10~12分付近の小さなピーク（添字：a, b, c）であるのに対し、保持時間20分付近にみられるVOCのピークが非常に大きいことがわかる。これらのピークは、杉板設置前にはみられなかったため、杉板から発生する物質であると考えられる。

表5 t=-24、t=24におけるVOC濃度 (μg/m³)

VOC	t=-24			t=24		
	室1	室2	外気	室1	室2	外気
butanol	18.6	23.6	<1.0	25.3	17.6	<1.0
benzene	<1.0	<1.0	3.7	<1.0	<1.0	7.5
heptane	1.9	<1.0	<1.0	0.6	<1.0	3.0
MIB	1.6	2.3	<1.0	2.2	1.1	2.4
toluene	32.6	25.6	7.3	27.9	28.0	18.7
ethylbenzene	7.3	7.8	1.4	5.1	6.0	4.0
p,m-xylene	4.2	5.8	0.9	3.5	4.1	3.2
styrene	9.6	10.2	<1.0	10.1	7.3	<1.0
o-xylene	10.2	9.5	1.0	11.9	7.6	2.6
nonane	3.4	2.2	0.6	3.0	1.8	0.5
pinene <alpha>	8.6	7.9	<1.0	8.9	9.1	<1.0
1,3,5-TMB	1.1	<1.0	<1.0	<1.0	1.1	<1.0
pinene <beta>	3.3	4.1	<1.0	1.7	2.0	<1.0
1,2,4-TMB	8.4	8.2	3.1	8.6	6.9	6.4
1,4-dichlorobenzene	1.1	1.7	<1.0	1.0	1.1	<1.0
decane	3.6	4.2	<1.0	3.1	3.0	2.2
limonene	12.8	12.3	<1.0	10.8	11.2	<1.0
nonanal	7.5	19.6	3.8	6.8	4.5	4.7
undecane	2.4	2.0	<1.0	2.2	1.7	<1.0
decanal	5.9	5.0	5.9	4.1	3.9	7.7
dodecane	1.0	1.3	<1.0	1.1	1.2	1.8
tridecane	1.1	1.0	<1.0	1.2	1.0	<1.0
tetradecane	1.6	2.3	<1.0	3.4	1.6	<1.0

TMB: Trimethylbenzene

NIST ライブラリーの検索によって、保持時間 20 分付近のピーク物質の候補として、セスキテルペンが挙げたが、同定はできなかった。そこで、Adams の同定手法⁷⁾に従い、表 6 に示す GC 分析条件で、これらセスキテルペンの同定を行なった。同定は保持時間、文献⁷⁾に掲載されている Mass スペクトルとの比較、及び Kovats Index^{注2)}を用いて行なった。図 5 中の付表に、同定結果を示す。付表を見ると、最も大きなピーク番号 7 は Cadinene <delta>、次に大きいピーク番号 6 は Muurolene <alpha>であることがわかる。

表6 セスキテルペン同定用のガスクロマトグラフ分析条件

カラム	DB5 0.25 μm × 30m × 0.25mm
昇温条件	60℃から 3℃/分で 246℃まで昇温

表 7 は、図 5 で添字番号 1~10 で示したセスキテルペンの、杉板設置 24 時間前の濃度及び、杉板設置 24 時間後の濃度である。これら、セスキテルペンの濃度は全て、トルエン換算の濃度である。セ

スキテルペンと考えられる VOC (ピーク番号 1~10) の濃度の合計 (以降、総セスキテルペン濃度と呼ぶ) のうち、ピーク番号 6, 7 のセスキテルペンの占める割合は、杉板設置以降 (t>0) は 80~95% である。ピーク番号 6, 7 のセスキテルペンは、著者らが以前、杉板を内装材として用いた住宅における空気質実測においても、最も高いトルエン等価濃度を示していたセスキテルペンである^{2), 8)}。

表7 t=-24h、t=24hにおけるセスキテルペン濃度 (μg/m³)

No.* VOC	t=-24		t=24	
	室1	室2	室1	室2
1 Cubebene <alpha>	<1.0	<1.0	16.7	<1.0
2 Copaene <alpha>	<1.0	<1.0	14.8	1.4
3 Caryophyllene <(E)>	<1.0	<1.0	38.2	3.4
4 Humulebe <alpha>	<1.0	<1.0	17.5	<1.0
5 Cadin-1(6), 4-diene <trans>	<1.0	<1.0	56.3	1.3
6 Muurolene <alpha>	<1.0	<1.0	133.7	12.6
7 Cadinene <delta>	<1.0	<1.0	457.3	26.8
8 Cadin-1(2), 4-diene <trans>	<1.0	<1.0	16.7	1.5
9 Cubenol <1-epi>	<1.0	<1.0	27.0	<1.0
10 Cubenol	<1.0	<1.0	20.2	<1.0

*: 図 5 中のピークの番号

総セスキテルペン濃度の八割以上を占めていた、ピーク番号 6 と 7 のセスキテルペンの室 1 におけるトルエン等価濃度の合計値 (以下、代表セスキテルペン濃度と呼ぶ) の経時変化を、オゾン濃度とともに図 6 に示す。杉板設置後、代表セスキテルペン濃度は急上昇し、96 時間後までは、代表セスキテルペン濃度だけで、TVOC 暫定目標値の 400 μg/m³ を超えている。しかし、その後、減衰し、120 時間後には 330 μg/m³ 程度になり、ほぼ定常に達する。360 時間後 (t=360) にはオゾン発生器が Low モードで稼働されるため、オゾン濃度が 6 ppb 程度に上昇するが、それとともに代表セスキテルペン濃度が 150 μg/m³ 程度に低下している。その後、t=480 以降、High モードでオゾン発生器が稼働され、室内オゾン濃度が 30 ppb を越えるようになるが、この期間、代表セスキテルペン濃度は 50 μg/m³ 程度まで下がっていく。オゾン濃度の上昇により、代表セスキテルペン濃度が急激に減少していることから、番号 6 と 7 のセスキテルペンが、オゾンとの反応により消費されたことが考えられる。一方、図 4 に示したように、実験中のホルムアルデヒド濃度には、オゾン発生による大きな変動は無く、セスキテルペンとオゾンとの反応により、セ

図5 t=24hにおける室1 空気のカロマトグラム (欄内に付表)

キテルペンは消費されたと推察できるが、それによってホルムアルデヒドが室内濃度レベルを有意に上昇させるほど多量に生成されたとは考えにくい。

図6 代表セスキテルペン濃度及びオゾン濃度の経時変化

4 考察

図6に示されているように、オゾンの発生によりセスキテルペン濃度が減少する結果が得られたが、図4ではオゾン発生によるホルムアルデヒド濃度上昇はみられなかった。そこで、発生したセスキテルペンの化学構造から、オゾンとの反応によるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの発生の可能性について検討することにする。セスキテルペンとオゾンとの反応は、セスキテルペンの二重結合を、オゾンが開裂することによって進行する。二重結合炭素原子の1個が2個の水素原子と結合しているならば、オゾン分解の生成物はホルムアルデヒド(メタナール)になるが、2個の水素原子と結合していない場合は、ホルムアルデヒドは生成されない⁹⁾。なお、二重結合炭素原子にアルキル基と水素原子が結合しているならば、生成物はアルデヒドになる(図7参照)。

図7 オゾン分解の生成物

図8 ピーク番号6(左)と7(中央)及びピーク番号3(右)

のセスキテルペンの化学構造

杉板から発生したセスキテルペンのうち、大部分を占めていたピーク番号6と7のセスキテルペンの化学構造を図8に示す。どちらのセスキテルペンも二重結合炭素原子の1個が2個の水素原子と結合していない(C=Cの二重結合にH₂がついていない)ため、オゾンによる開裂があっても、ホルムアルデヒドは生成されないと考え

られる。同様に二重結合炭素原子にメチル基(CH₃)と水素原子が結合している部分もみられないため、アセトアルデヒドも生成されず、また、二重結合炭素原子に二個のメチル基が結合している部分もみられないため、アセトン生成もないと考えられる。一方、図5に示したピーク番号1~10のセスキテルペンのうち、C=Cの二重結合にH₂がついている物質は、ピーク番号3のCaryophyllene <E>のみであった。このセスキテルペンの化学構造を図8の右端に示す。ピーク番号3のセスキテルペンはオゾン開裂により、ホルムアルデヒドを生成する可能性があるが、Caryophyllene <E>の杉板からの発生量が多くないため、有意なホルムアルデヒド濃度の上昇には至らなかったのではないかと考えられる。

図9 ピーク番号3, 6, 7のセスキテルペンの濃度経時変化

[VOC(3): Caryophyllene <E>, VOC(6): Muurolene <alpha>, VOC(7): Cadinene <delta>]

図9に、室1における、ピーク番号3, 6, 7のセスキテルペンのトルエン等価濃度の経時変化を示す。図中の回帰曲線は、式(1)に示すColomboらの提案した二重指数減衰モデル⁸⁾を、360時間までの濃度データに非線形回帰によってあてはめた曲線である。非線形回帰によって求めた各セスキテルペンの定常濃度から、放散速度(トルエン濃度等価)を求めると、ピーク番号3のCaryophyllene <E>が $58.1 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、番号6のMuurolene <alpha>が $209.2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、番号7のCadinene <delta>が $664.6 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

$$\text{Conc} = K_1 \times [1 - \exp(-K_2 \times t)] - K_3 \times [1 - \exp(-K_4 \times t)] \quad (1)$$

ここで、Conc.: 濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] t : 時間 [hour]

K_1, K_3 : 線形定数 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] K_2, K_4 : 時定数 [h^{-1}]

オゾン発生を強制的に行なわず、通常の室内濃度レベルのオゾン状態であれば、上記の放散速度により、セスキテルペンの定常濃度が得られるが、本実験のようにオゾンを強制的に付加することによって、セスキテルペンはオゾン反応により消失し、濃度は低下する。そこで、本実験におけるセスキテルペンのオゾン反応による消失速度を式(2)の物質平衡式を用いて試算した。

$$\frac{dC}{dt} = N \cdot C_0 + \text{SER} \cdot \frac{A}{V} - N \cdot C - G \cdot C \quad (2)$$

ここで、

C : 室内セスキテルペン濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] N : 換気回数 [h^{-1}]

C_0 : 外気セスキテルペン濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] V : 室容積 [m^3]

A: 杉板表面積 [m²]G: 消失速度 [h⁻¹]SER: 杉板からのセスキテルペン放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]

外気のセスキテルペン濃度を 0 とし、定常状態を想定すると、セスキテルペンのオゾン反応による消失速度 G は以下のように計算される。

$$G = \frac{SER \cdot A}{C \cdot V} - N \quad (3)$$

式(3)によって計算した、ピーク番号 3, 6, 7 のセスキテルペンのオゾン Low モード発生時とオゾン High モード発生時の消失速度 G を表 8 に示す。なお、各オゾン発生モード時の室内セスキテルペン濃度は、それぞれの期間に検出した濃度の平均値を用いた。表 8 をみると、ピーク番号 3 の Caryophyllene <(E)>の消失速度が、Low モード、High モードのどちらにおいても、他の 2 つのセスキテルペンに比べ大きな値を示していることがわかる。換気による減衰速度すなわち換気回数は 0.6 h^{-1} であるが、Caryophyllene <(E)>は Low モードにおいても、換気回数の 5 倍以上の消失速度を示していた。これは、Caryophyllene <(E)>端部に二重結合炭素原子をもつため、オゾン分解がされやすいためと考えられる。

表 8 ピーク番号 3, 6, 7 のセスキテルペンの消失速度 (h⁻¹)

オゾン発生モード	VOC(3)	VOC(6)	VOC(7)
Low モード	3.4	0.3	0.8
High モード	8.2	2.1	3.5

[VOC(3): Caryophyllene <(E)>, VOC(6): Muurolene <alpha>,
VOC(7): Cadinene <delta>]

本実験では、オゾンとの反応によって、どのような二次生成物が生じているかは明らかにできなかった。実験結果からも、オゾン発生器によってオゾン濃度を上昇させ、セスキテルペン濃度が低減した後に新しく生じた VOC や、濃度が上昇した VOC は明確でない。Weschler & Shield はテルペン VOC とオゾンとの反応により、高分子量のアルデヒドやカルボン酸が生成され、それが微粒子濃度の上昇に寄与することを報告している⁴⁾。微粒子濃度の測定も含み、今後、二次生成物に関するさらなる考察・研究が必要である。

5 まとめ

機械換気された 2 つの室において、室 1 には、杉板を設置し、室 2 には設置しない状態で VOC 濃度を測定した。また、途中から強制的にオゾンを発生させ、オゾン濃度を上昇させた状態で、VOC 濃度、ホルムアルデヒド濃度等を測定した結果、以下の知見が得られた。

- 1) オゾン濃度を上昇させるにつれ、セスキテルペン濃度は減少したが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの濃度変化はみられなかった。オゾンがセスキテルペンと反応したことにより、セスキテルペンの濃度が減少したことが推察されるが、その反応によって、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの濃度が上昇するという結果は得られなかった。
- 2) 杉板から放たれるセスキテルペンのうち、大部分を占めていたものは、Cadinene <delta>及び Muurolene <alpha>であった。これらの二重結合炭素原子の位置及び化学構造から考察すると、オゾン分解

によってホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンが生成されることは少ないと考えられる。

3) セスキテルペンの Caryophyllene <(E)>はオゾン分解により、ホルムアルデヒドを生成する可能性があるが、Caryophyllene <(E)>の杉板からの発生量が多くはないため、有意なホルムアルデヒド濃度の上昇には至らなかったのではないかと考えられる。

4) 本実験では、オゾンとの反応によって、どのような二次生成物が生じているかは明らかにできなかった。微粒子濃度の測定も含み、今後、二次生成物に関するさらなる考察・研究が必要である。

【謝辞】セスキテルペンとオゾンの反応について、Charles Weschler, New Jersey 州立大学教授より多くの教示を受けた。なお本実験の実施は、鹿児島大学学生の山口和敏氏の労によるところが大きい。本研究の一部は、財団法人トステム建材産業振興財団研究助成「住宅から発生する VOC とオゾンの反応が室内空気質に及ぼす影響に関する研究（研究代表者 岩下剛）」による。

参考文献

- 1) 厚生労働省シックハウス問題に関する検討会中間報告書、厚生労働省ホームページ、<http://www.mhlw.go.jp>, 2001
- 2) 柴原洋人、岩下剛、木造新築住宅におけるテルペン類 VOC 濃度の経時変化、日本建築学会大会学術講演梗概集、環境工学 II、pp.919-920、2002
- 3) Wolkoff, P., Clausen, P.A., Wilkins, C.K., and Nielsen, G.D., Formation of Strong Airway Irritants in Terpene/Ozone Mixtures, Indoor Air, Vol.10, pp.82-91, 2000
- 4) Weschler, C.J., and Shields, H.C., Indoor Ozone/Terpene Reactions as a Source of Indoor Particles, Atmospheric Environment, Vol.33, pp.2301-2312, 1999
- 5) Grosjean, D., Williams, E.L., Grosjean, E., Andino, J.M. and Seinfeld, J.H., Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of ozone with β -Pinene, D-Limonene and trans-Caryophyllene, Environ. Sci. Technol., Vol. 27, pp.2754-2758, 1993
- 6) 黒木荘一郎、赤坂裕、岩下剛、小原聡司、曾我弘和、池田育郎、海江田貴光、蒸暑地における断熱・気密住宅の温熱環境と空気環境に関する研究（その 1 実験住宅の概要と基本性能）、日本建築学会大会学術講演梗概集、環境工学 II、pp.949-950、1996
- 7) Adams, R.P., Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy, Allured Publishing Corporation, 2001
- 8) 尾山秀平、岩下剛、環境共生住宅の室内温熱空気環境に関する実測調査、日本建築学会大会学術講演梗概集、環境工学 II、pp.913-914、2001
- 9) Ouellette, 有機化学、化学同人、2002
- 10) Colombo, A., Bortoli, M.De., Knoppel, H., Schauenburg, and Vissers, H., Small Chamber Tests and Headspace Analysis of Volatile Organic Compounds Emitted from Household Products, Indoor Air, Vol.1, pp.13-21, 1991

注

注 1) セスキテルペンはテルペンに属する化合物のうち炭素数 15 のものをいい、基本炭化水素およびその誘導体を総称するものである。

注 2) Kovats Index は Kovats によって計算された、ある VOC のピークの保持時間と、それに近接するアルカンの保持時間から求められる指標⁷⁾であり、各 VOC は固有の値をもつ。

(2003年10月8日原稿受理、2004年4月1日採用決定)