

静電霧化による室内空気の
浄化手法の開発とその事業化

2008年9月

山内 俊幸

目次	
題目	頁
第1章 緒論	
1. 1 緒論および研究の背景	1
1. 2 空気清浄機市場の変遷	1
1. 3 おわりに	5
第2章 室内空気環境と健康	
2. 1 はじめに	6
2. 2 室内空気汚染化学物質の分類	7
2. 3 生活活動による空気環境への影響	8
2. 4 汚染物質の規制とガイドライン	16
2. 5 おわりに	19
第3章 空気清浄機の技術進化	
3. 1 脱臭技術の歴史	21
3. 2 脱臭フィルターの開発	21
3. 3 各社の動き	23
3. 4 脱臭技術の課題	23
3. 5 ナノ粒子技術の着手	25
3. 6 おわりに	43
第4章 静電霧化における放電メカニズムの解析	
4. 1 緒言	45
4. 2 実験方法	45
4. 3 結果と考察	50
4. 4 おわりに	58
第5章 静電霧化微粒子水における電荷数の解析	
5. 1 緒言	61
5. 2 実験装置および方法	62
5. 3 実験結果	64
5. 4 考察	75
5. 5 おわりに	78

第6章	静電霧化微粒子水の化学成分分析	
6.1	緒言	81
6.2	実験方法	82
6.3	実験結果	87
6.4	考察	91
6.5	おわりに	93
第7章	コロナ放電により発生するイオンの質量分析	
7.1	はじめに	95
7.2	測定システム	96
7.3	測定結果と考察	97
7.4	おわりに	105
第8章	静電霧化微粒子水の環境・生体作用検証	
8.1	静電霧化微粒子水の環境作用	109
8.2	静電霧化微粒子水の生体作用	115
8.3	おわりに	125
第9章		
9.1	市場の展望	127
9.2	技術開発の展望	127

第1章 緒論

1. 1 緒論および研究の背景

人間は安静時に1分間で250ccの酸素を消費している。1日での必要空気量は一日に1800リットル必要である。酸素は体内で燃焼して生体エネルギー獲得とする必須成分である。その空気成分は窒素80%、酸素20%、炭酸ガス350ppmが基本的な組成である。近年、生活環境において室内空気質の微量成分（花粉、ダニアレルギー、VOC（揮発性有機成分））によってぜん息、アトピー、シックハウス症候群などの健康あるいは不定愁訴などの快適性に影響をおよぼして疾病に至る社会問題が顕在化している。本論文の背景として空気清浄機事業の市場変遷、空気の世界的な規制動向、空気浄化技術の変遷を述べて研究背景とし、現在の空気浄化技術の欠点を検証した。さらに本論文の研究主題としては、空気の浄化技術あるいはデバイスの事業展開に有望な静電霧化技術に関連したナノレベルの静電霧化微粒子水の発生時の挙動、発生した微粒子の荷電数の解析、含有される化学成分の分析、化学成分の生成のメカニズム解明を明確にした。さらに静電霧化微粒子水の脱臭、除菌、アレルギー不活化の環境浄化作用、毛髪や神経系への作用に対する検証結果を述べて、今後の技術動向と事業的な展望を考察した。

1. 2 空気清浄機市場の変遷

家庭用の室内空気改善機器としては、エアコン、空気清浄機、加湿機、除湿機などが市場で販売されている。エアコンは温湿度調整、空気清浄機は空気質の浄化、加湿機は湿度付加、除湿機は湿度の低減を主機能とした機器である。

最近では加湿機能を付与した空気清浄機、空気清浄機能を付与したエアコンなど各商品の機能が融合された商品が上市される傾向にある。本節では空気質を改善する空気清浄機についてその市場の変遷について述べる。

1) 空気清浄機について

家庭用の空気清浄機は、粉塵や各種の悪臭ガスを含んだ室内空気を空気清浄機に取り込み機器内部のプレフィルターで比較的大きな粉塵を除去、除塵フィ

ルターでサブミクロンの浮遊粉塵を除去、更に下流で悪臭ガスを除去する脱臭フィルターならびに空気を取り込むためのファンとモータで基本的に構成 (Fig.1-1) されている。

空気清浄機メーカーでは、除塵フィルターの方式として不織布やガラス繊維などのろ過や半導体工場で用いられる HEPA や ULPA などのろ過フィルターを用いたろ過方式、あるいは除塵フィルターに静電気を付与して集塵効率を上げるための電気集塵方式を中心に商品化されている。また 悪臭ガスを除去するための脱臭フィルター技術としては、活性炭やゼオライトなどの吸着剤を用いて脱臭性能やメンテナンス性の向上の技術開発が行なわれている。空気清浄機の市場価格は約 1 万円から 4 万円の価格帯であり、高付加価値な高価格帯の商品で各社が除塵や脱臭技術にしをぎをけずっているのが現状である。

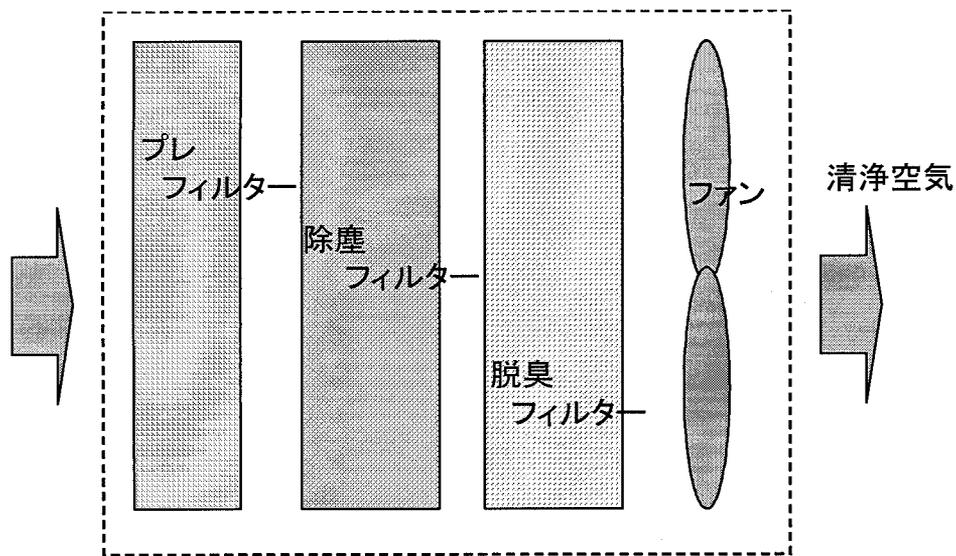


Fig.1-1 空気清浄機の基本構造

2) 空気清浄機市場の歴史と動向

空気清浄機は 1980 年前半に室内のタバコ粉塵を除去することを目的に上市された。弊社でも商品名「エアーリフレ」として発売した。発売当初は空気清浄機の製造メーカーも少なかったが数年の間で急速に普及率と参入メーカーが増加し

た。1995 年で空気清浄機の販売量は年間 61 万台、普及率（家庭で保有している割合）が 10%であったが、コロナ放電によるイオン風を用いた空気清浄機が発売され低価格ということもあり、1997 年には年間 100 万台を突破した。1998 年から数年はエアコンが空清機能を訴求したこともあり、販売量は 100 万台/年を推移したが、2001 年の花粉の飛散量増加とマイナスイオンブームで 2002 年には年間 185 万台、普及率 22%で 1997 年の約 2 倍の市場規模になった。現在では年間約 200 万台で推移している。

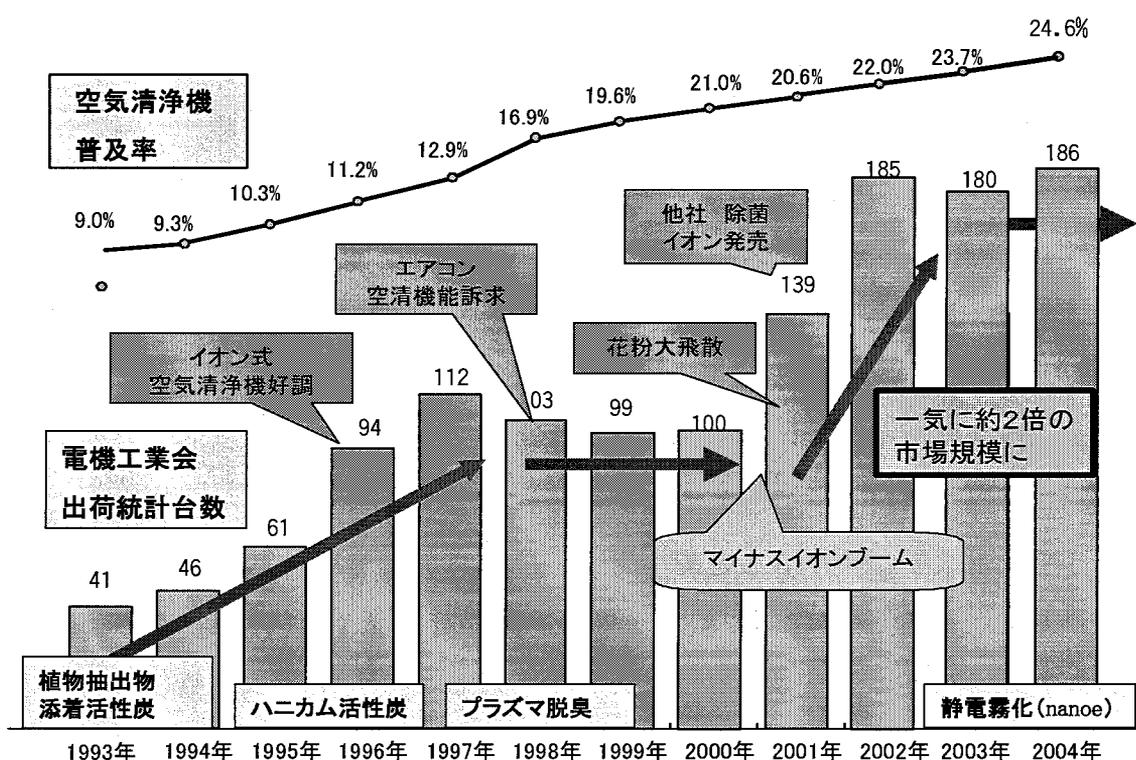


Fig.1-2 空気清浄機の市場規模

空気清浄機市場は毎年メーカーシェア（市場占有率）がその年の新商品の訴求・機能で入れ替わるという性格を持っている。これは空気清浄機が他の家電商品群に比べ安価であること、空気質に対するユーザーニーズが社会的な現象で変化すること、さらには商品搭載の機能として先端技術による効果実感が求められているという市場背景があると考えられる。

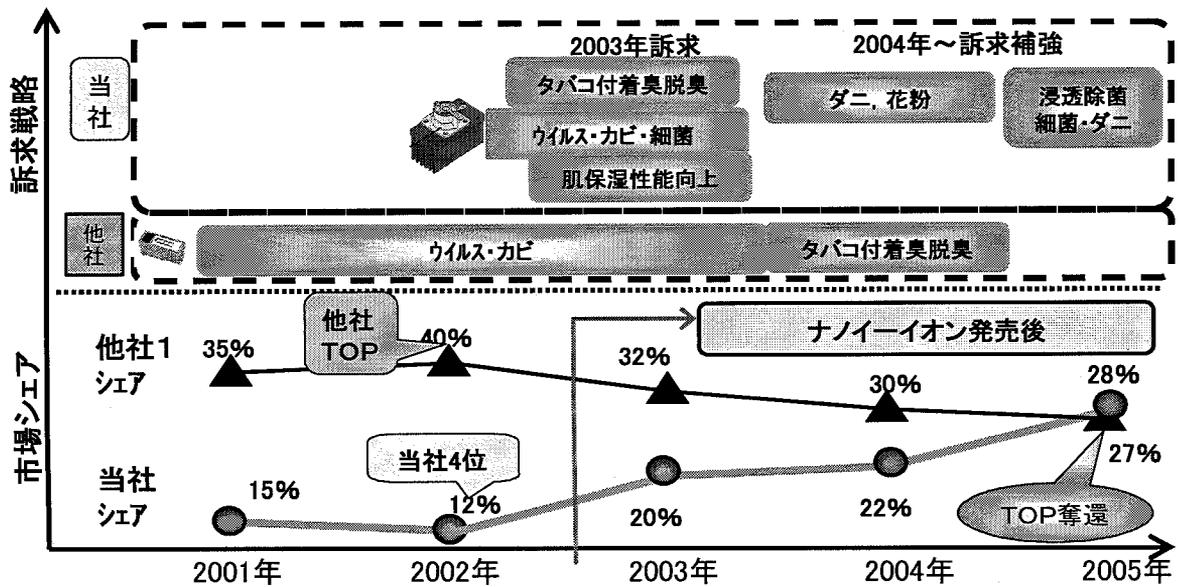


Fig.1-3 空気清浄機の訴求・機能と市場シェア（占有率）の変遷

例えば 2001年に他社がウイルス・カビの訴求と機能で市場参入することで翌年には他社の市場が40%、当社が4位でシェア12%であった。

2003年に静電霧化発生（nanoe）装置を搭載して付着臭脱臭、翌年にダニ、花粉不活化訴求で参入することで2005年には1%の差ではあるがトップシェアに到達した。2005年度の空気清浄機の購入の動機調査（Fig.1-4）ではにおいやタバコに対するニーズが高いことが示される。

上記のことから 空気清浄機も含めて家電商品の販売増加のためには市場の潜在的顕在的ニーズにマッチした技術開発が必要でありことが検証される。

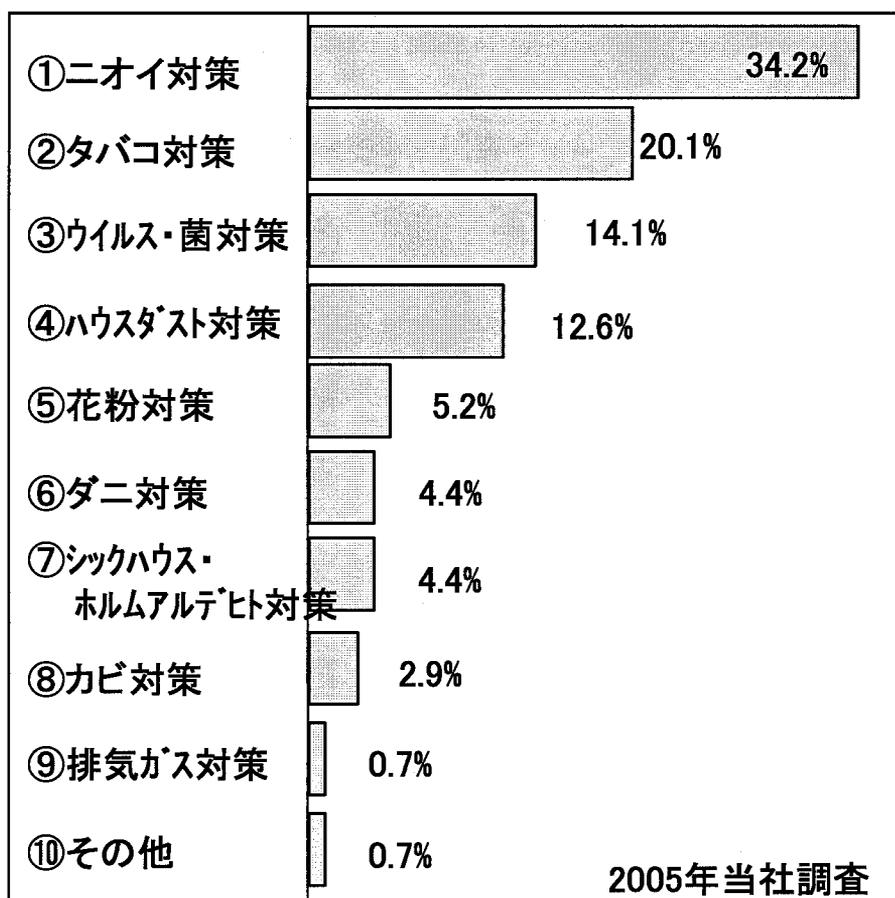


Fig.1-4 空気清浄機購入時の動機

1.3 おわりに

本章では空気清浄機の歴史から見た市場動向を考察した。家庭用の空気清浄機の市場規模は年間200万代規模であり、市場占有率の獲得のためには潜在的なニーズに合わせた高付加価値機能な技術開発が必要であることを検証した。

次章では今後室内の空気環境に必要とされる空気質の世界的な規制やガイドラインについてまとめることで社会的ニーズの動向を明らかにする。

第2章 室内空気環境と健康

2.1 はじめに

近年 住宅内の室内空気環境が原因で小児喘息やアレルギー、シックハウスといった健康を害する問題が大きくなってきている。その一次的原因としては以下のようなことが考えられる。

- 1) エネルギー政策として住宅の機密性が向上している。
- 2) 新築住宅割合が欧米に比べて非常に高いこと。日本では100万戸/年の住宅が建設されているが、アメリカでも100万戸/年であり人口から比較すれば、その割合は極めて高い。
- 3) 工業化住宅や建材メーカーにとっては同一品質が容易に確保できる新建材に対する需要が高い。
- 4) 家庭内で使用する各種殺虫剤が多用されている。
- 5) 家具や生活用品からの揮発成分の規制が少ない。
- 6) 住宅を建設する熟練工が不足しており、接着剤が多用されている。
- 7) 工期短縮の傾向がある。

これらのことをベースに室内空気汚染に関わる事象について以下に述べる。

室内空気汚染にはたばこの煙、調理によるNO_x、建材からのVOC、微生物や花粉、ダニなどのアレルギー物質など種々の物質があるが、これらに関わる発生事象を以下の3つの観点から分類した。

- 1) 室内空気汚染化学物質の分類
- 2) 生活活動による空気環境への影響
家庭内で生活する上で必須である調理や暖房あるいは建材などから発生する汚染源
- 3) 生物（花粉、ダニアレルゲン）による空気環境への影響
家庭内で発生あるいは外部から導入される生物によってもたらされる室内空気汚染物質（花粉、ダニアレルゲン）
- 4) 外気（ディーゼル、工場排煙）による室内空気環境への影響
室外で産業活動によって発生し室内にもたらされる汚染物質（ディーゼル、工場排煙）

2. 2 室内空気汚染化学物質の分類

WHO（世界保健機関）では多数の有機性室内空気汚染化学物質を沸点に応じてこれらの化学物質を Table2-1 のように分類している¹⁾。この分類は物質別の毒性や物質の危険度に準じた分類ではなく、あくまでも物質の性質としての沸点に注目した分類である。この分類中での代表的な物質は超揮発性有機化合物ではホルムアルデヒドが存在する。ホルムアルデヒドは沸点-19.2℃の刺激臭の可燃性物質である。揮発性有機化合物ではトルエン、キシレン、ベンゼン、トルエン等が代表的な物質として挙げられる。半揮発性有機化合物としては可塑剤に含まれるフタル酸ジオクチル（DOP）、有機リン系農薬の一部がある。粒子状物質としては花粉、ダニ、タバコのタール分や殺虫剤、防蟻剤に含まれるクロルピリホス、ホキシムなどがある。しかしながら WHO の分類はあくまでも有機化合物に注目した分類であり、近年問題となっている金属微粒子はこの範疇に含まれてはいないので、常温常圧での物質の状態に基づいた Fig. 2-1 の分類も今後の汚染物質の分類として有用である²⁾。

Table2-1 有機性室内空気汚染物質の分類（WHO）

名称	略称	沸点範囲(℃)	代表物質
高揮発性有機化合物 (Very Volatile Organic Compounds)	VVOC	-50	ホルムアルデヒド
揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds)	VOC	50-260	トルエン、キシレン
半揮発性有機化合物 (Semi Volatile Organic Compounds)	SVOC	260-400	フタル酸ジオクチル
粒子状物質 (Particulate Organic Mater)	POM	>380	クロルピリホス

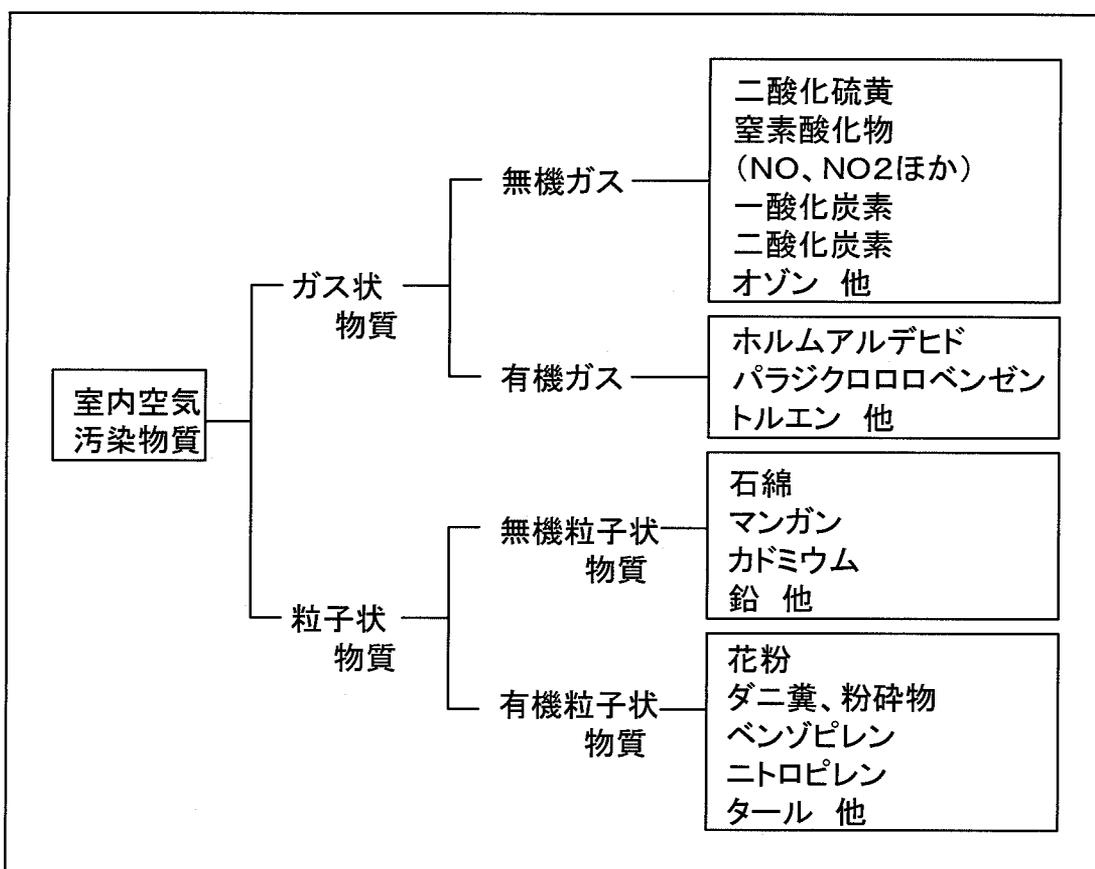


Fig2-1 室内空気汚染物質の分類

2. 3 生活活動による空気環境への影響

2. 3. 1 住環境からの汚染物質

建築物や家具の構造材である合板や壁紙の接着剤に使用されているホルムアルデヒド、アクロレイン、アセトアルデヒドは「シックハウス」の代表的な原因物質として注目されている。特にホルムアルデヒドについての1998年の国立医薬品食品衛生研究所の全国23の研究機関の汚染濃度調査では、戸外のベランダで0.008ppmであったのに対し、室内濃度は戸外の約7.8倍の0.062ppmであった。ちなみに厚生労働省が97年6月に示したガイドライン0.08ppm（ガイドライン1mg/m³、23℃で換算）であり、このガイドラインを超える住宅が322世帯中かなりの数があった。ホルムアルデヒドの濃度は新築時からの時間とともに減少する傾向にあり、新築された集合住宅で0.64ppmの濃度が3ヶ月後には

0.08ppm に減少する。ホルムアルデヒドの短時間暴露による症状を Table2-2 に示す³⁾。

Table2-2 短時間暴露後のホルムアルデヒド人体影響
(ECA：ヨーロッパ共同研究)

影響	ホルムアルデヒド濃度(ppm)	
	推定中央値	報告値
におい閾値	0.08	0.05-1
目への刺激閾値	0.4	0.08-1.6
のどへの炎症閾値	0.5	0.08-2.6
鼻・目への刺激	2.6	2-3
催涙(30分耐えられる)	4.6	4-5
強度の催涙(1時間続く)	15	10-21
生命の危険、浮腫、肺炎	31	31-50
死亡	104	50-104

また、塗料や染料などの原料あるいは可塑剤に用いられるトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、アルカン類、エステル類、アルデヒド・ケトン類などは室内の内装材から放出される。これらの VOC は沸点が 50-260℃である。通常は液体であるが、揮発しやすい性質でもあり空気中では気体として存在し、肺に吸入されて血液中に吸収される。さらに脂肪に溶けやすい性質でもあるので目、皮膚、粘膜から吸収される。

SVOC に分類される材料としてはプラスチックの可塑剤として使用されているフタル酸エステル類がある。日本の高温多湿の気象条件やペットを室内で飼育するという生活習慣から家庭内農薬である木材保存剤、シロアリ駆除剤、殺菌剤などが多用されている。これら家庭内農薬には有機リン酸系薬剤やピレスロイド系薬剤が使用されており、これらの成分も SVOC に分類される。防蟻剤としては有機リン酸系の消費量はクロルピリホスが約 450t、ホキシムが約 47t である。これらの成分は発ガン性物質として指定されている。

2. 3. 2 室内燃焼による汚染

室内での燃焼機器は調理機器、暖房機器（開放型石油ストーブ、開放型ガスストーブ）が挙げられる。これらの機器や喫煙行為で炭化水素と酸素や窒素との酸化反応で一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO₂）や窒素酸化物（NO_x）、水が生成物として生じる。これらの生成物は有機物ではないため、WHO の分類には含まれていない。これらの生成物の一酸化炭素や窒素酸化物の一種である一酸化窒素（NO）は血中のヘモグロビンとの親和力が酸素よりも強いため、大量の吸引時には酸欠を起こす可能性がある。二酸化窒素（NO₂）は酸化活性があるために細胞表面を傷害させるため、粘膜の刺激、気管支炎、肺気腫などの原因物質とされている。ただ 最近では血中の一酸化窒素が血圧降下作用をもたらすということで医学的に注目されている。

2. 3. 3 喫煙による汚染

近年 喫煙人口が減少傾向にあるが成人の約 40%が喫煙割合であるとの調査結果がある。また 受動喫煙問題から一般環境下での汚染は減少傾向であると考えられる。タバコ燃焼では呼吸器系に直接吸入されたのちに口から排出される副流煙とタバコから直接室内に放出される主流煙に分類される。副流煙は一度呼吸器系に入るために水蒸気が付着し害が少ないとされている。主流煙は粒状物質であるタール分とガス状物質であるアンモニア、アセトアルデヒド、酢酸、ホルムアルデヒド、窒素酸化物など約 2000~4000 種類の有害成分が発生するとともに臭気としても不快な代表とされている。いずれにせよタバコは複合成分として発生するために、成分中の粉塵、一酸化炭素、二酸化炭素などの健康影響の特性が知られている成分について計測して汚染度合いを評価する必要がある。

Table2-3 タバコ燃焼時の発生物質⁴⁾

物質名	主流煙	副流煙
粒子状物質	$\mu\text{g}/\text{cigarette}$	$\mu\text{g}/\text{cigarette}$
総浮遊粒子状物質	36200	25800
タール(クロホルム抽出)	<500~29000	44100
ニコチン	100~2500	2700~6750
総フェノール	228	603
ピレン	50~200	180~420
ベンゾ(a)ピレン	20~40	68~136
ナフタリン	2.8	40
メチルナフタレン	2.2	60
アニリン	0.36	10.8
ニトロソノルニコチン	0.1~0.55	0.5~2.5
NNK	0.08~0.22	0.8~2.2
カドミウム	0.13	0.45
ニッケル	0.08	—
ヒ素	0.012	—
2-ナフチルアミン	0.002~0.028	0.08
シアン化水素	74	—
ポロニウム-210	—	—
ガス/水蒸気	0.029~0.044	—
	PCi/cigarette	
一酸化炭素	1000~2000	25000~50000
二酸化炭素	20000~60000	160000~480000
アセトアルデヒド	18~1400	40~3100
シアン化水素	430	110
塩化メチル	650	1300
アセトン	100~600	250~1500
アンモニア	10~150	980~150000
ピリジン	9~93	90~930
アクロレイン	25~140	55~300
一酸化窒素	10~570	2300
二酸化窒素	0.5~30	625
ホルムアルデヒド	20~90	1300
ジメチルニトロサミン	10~65	520~3380
ニトロソピロリジン	10~35	270~945

Table2-4 タバコ燃焼発生物質の毒性⁴⁾

物質名	生物活性	タバコ1本当り収量
ジメチルニトロサミン	発ガン物質	1~200ng
エチルメチルニトロサミン	発ガン物質	0.1~10ng
ジエチルニトロサミン	発ガン物質	0~10ng
ニトロソピロジリン	発ガン物質	2~42ng
その他ニトロサミン(4種)	発ガン物質	0~20ng
ヒドラジン	発ガン物質	24~43ng
ビニールクロライド	発ガン物質	1~16ng
ウレタン	腫瘍創始物質	10~35ng
ホルムアルデヒド	繊毛細胞障害物質 発ガン促進物質	20~90 μ g
シアン化水素	繊毛細胞障害物質 有害物質	30~200 μ g
アクロレイン	繊毛細胞障害物質	25~140 μ g
アセトアルデヒド	繊毛細胞障害物質	18~1400 μ g
窒素酸化物(95%NO)	有害物質	10~600 μ g
アンモニア	有害物質?	10~150 μ g
ピリジン	有害物質?	9~93 μ g
一酸化炭素	有害物質	2~20mg

2. 3. 4 生物による空気環境への影響

室内では寝室や居間のカーペット、布団、ぬいぐるみに生息するダニやペットの毛あるいは室外から屋内に侵入する各種植物の花粉が存在する。これらの物質はいずれもタンパク質でできているので人体に対してはアレルギー反応を発現する可能性がある。アレルギーは体内に入ったアレルゲン（抗原）によって引き起こされる抗原抗体反応であり、侵入によって細胞に対し抗原侵入の信号を出し、受けた細胞は侵入抗原を攻撃したり中和しようとする免疫作用が発現する。この抗体にIgEという抗体がある。この抗体は肥満細胞の表面に存在し抗原と結合することで肥満細胞に抗原侵入の信号を送り、肥満細胞がヒスタミンを産生し、血管拡張や内臓の平滑筋収縮の副作用を持っている。アレルギー体質の人は抗体を作りやすい体質でありヒスタミンを分泌しやすく、平滑筋収縮でくしゃみが起こりやすくなり、アトピー性皮膚炎、アレルギー性鼻炎、

アレルギー性結膜炎、気管支ぜん息、ぜん鳴（息をするとゼーゼー音がする）、スギ花粉症などの症状を発症する。また 高温多湿という気象条件から風呂や洗面所、あるいはエアコンのフィン結露部での菌やカビの発生が健康影響をおよぼす場合がある。

1) ダニの影響

日本の家屋でアレルギーを起こすダニはチリダニ科のヤケヒョウヒダニ (*Dermatophagoides pteronyssinus*) とコナヒョウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*) である。コナヒョウヒダニは通常温度 20℃以上、相対湿度 57~75% RH が良好な繁殖条件とされている。ヤケヒョウヒダニはコナヒョウヒダニに比べ温度はほぼ同じ温度であるが、相対湿度 60%RH 以上が必要とされている。また 室内塵や人由来の老廃物のタンパク質や脂肪の含有量の多い物を食料にしている。生息場所としては畳、布団、カーペット、ぬいぐるみなどの繊維の間隙に生息するため、部屋では寝室や居間に多く存在する。ダニ自身は約 300 μ m の大きさである。アレルギー反応を起こすダニ(抗原)アレルゲンは、現在 11 種類が報告されているが主たるアレルゲンは 4 種類である*²。Der p1 はヤケヒョウヒダニの糞由来のアレルゲンであり、Der p2 は虫体(生虫および死骸)由来のアレルゲンである。Der f1 はコナヒョウヒダニの糞由来のアレルゲン、Der f2 はコナヒョウヒダニの虫体(生虫および死骸)由来のアレルゲンである。一般的に Der 1=Der p1+Der f1、Der 2=Der p2+Der f2 で総称されており、Der 1 が糞由来であり、10~40 μ m の大きさのため虫体(300~500 μ m) よりも小さく気管に入りやすい。糞の量が虫体よりも多い(1匹で一生に約 500 個の糞をする)。Der 1 のほうが Der 2 よりもアレルギー活性が高い。以上のことから Der 1 が注目すべきアレルゲンと考えられている。一般家庭での存在量は敷布団では Der 1 が 4210ng/m² に対し空気中では約 100~220pg/m³ で桁違いに空気中のアレルゲン量は少ない。そのため 床面近くのダニアレルゲンに注意する必要がある。

2) 花粉による影響

花粉は外部から室内にもたらされるアレルゲンである。花粉アレルゲンとし

ての種類はスギ、ブタクサ、セイタカアワダチソウ、カモガヤ、ススキ、ヒメガヤ、カナムグラなど植物の種類によってもたらされるアレルギーである。花粉は開花時期が異なるため、花粉アレルギーの発症時期も飛散される時期に応じて異なってくる。また、発症は主に室外での暴露によってもたらされる。一般にスギ花粉は 30~100 μ m の大きさであるために主に鼻腔から咽頭部でトラップされるために鼻炎などの症状が発現する。スギ花粉のアレルゲンは Cry j 1 と Cry j 2 に分類されており、一般的には Cry j 1 が量的にも感度的にも人体への影響が大きいアレルゲンである。

3) カビによる影響

カビの生活環は孢子定着→孢子発芽→菌糸伸張→孢子着生→孢子飛散であり、孢子の状態で空気中を飛び、栄養分、酸素、湿度（水分）と温度があれば発芽して菌糸となり、成長してコロニー（菌糸の集合体）を形成し新しい孢子を作る。室内のハウスダスト 1g 中には約 100 万個のカビ孢子が確認され⁵⁾、アスペルギルス、ペニシリウム、クラドスポリウム、ユーロチウム、ワレミア、オーレオバシディウムが検出されている。カビ全体の生育適温は 25~30℃であるがカビ全体では-10~50℃が生活温度である。住宅内で生育する主たるカビは数種類である。台所、洗面所や浴室などの水回り、夏期冷房時のエアコン内部、冬期結露する壁面にはアルタナリア（すすかび）、フザリウム（あかかび）、クラドスポリウム（くろかわかび）などの好湿性、中湿性カビが生育し、赤や黒色になる。タンスの裏や空気の停滞する場所では中湿性のペニシリウム（あおかび）やアスペルギルス（こうじかび）が成長し孢子によってくすんだ青から深緑色になる。カビは吸入によって気管支ぜん息、過敏性肺炎（肺がアレルギー性の肺炎をひきおこした症状）、アレルギー性鼻炎、アレルギー性結膜炎を引き起こす。これらのカビ孢子の大きさは 2 μ m~100 μ m で様々である。アルタナリアは 50 μ m 程度であり鼻粘膜に付着しアレルギー性鼻炎の原因になる。またアスペルギルス、ペニシリウム、ワレミアは 3 μ m であるため肺に到達しぜん息を誘引させる。

2. 3. 5 外気による室内空気環境への影響

室外から流入する汚染物質としてはディーゼルエンジンなどによって発生する窒素酸化物中でも NO₂ が汚染物質とされている。一般的には室内で使用する開放型暖房機器に比べればその寄与は少ない。低濃度オゾンは自動車やその他の燃焼機器から発生する物質である。通常 炭化水素と窒素酸化物の光化学反応の結果として生成される。オゾンは粘膜組織、肺細胞および呼吸器機能に影響を及ぼす。

2. 3. 6 臭気について

上記の物質は健康に影響を及ぼす物質について記してきたが、健康と快適性の概念から考慮した場合、健康条件が整った空気質では快適性を損なう物質としては室内で発生する臭気も大きな解決すべき課題である。臭気成分としては健康影響に関わる物質もあるが、快適性に影響を及ぼす臭気成分についても言及する。臭気を考える場合には極めて多様であるため、臭気発生源も数多い。代表的な臭気は、体臭、喫煙臭、燃焼排気臭、調理臭、生ゴミ臭、トイレ臭などが考えられる。体臭の代表的成分としてはイソ吉草酸などの高級脂肪酸や加齢臭などの原因物質がある。喫煙臭では発生する健康影響物質が臭気成分でもあり、数多い物質の複合臭気になっている。燃焼排気臭は主に NO₂ が臭気成分である。これらの臭気成分の人体への不快度を調べるためには 発生量/臭気閾値のパラメータや何倍に希釈すれば閾値に達するかという臭気濃度判定によって臭気成分の不快度を検証する必要がある。

Table2-5 臭気の判定方法

判定方法	内 容
臭気濃度法	対象臭気ガスを希釈してにおいを感じなくなった濃度で判定
六段階臭気強度表示法	六段階臭気表示にもとずいて臭気のレベルを判定
発生臭気濃度/閾値	発生濃度/臭気閾値から臭気のレベルを判定

2.4 汚染物質の規制とガイドライン

前節まで述べたように、健康に影響する物質が室内内部で発生あるいは室外からの流入によって室内汚染物質として存在する。日本では世界に先駆けてビル管理法（建築物環境衛生管理基準）で二酸化炭素、一酸化炭素などの因子について基準がある一定以上の建物について制定された。また、自動車、工場からの排気ガスに起因する光化学スモッグの発生によって大気汚染防止法で窒素酸化物、オキシダントに対する規制が制定された。その後 欧米ではシックビルが問題となり、ホルムアルデヒドについてのガイドライン作りが WHO（世界保健機構）、EPA（米国環境庁）を中心に制定された。各国でガイドラインが設定されている⁶⁾ (Fig.2-6)。日本でも 1997 年にホルムアルデヒドのガイドラインが WHO に従って設定された。

Table2-6 ホルムアルデヒドの各国の規準

国 名・機 関	規制値・ガイドライン(ppm)
WHO	<0.08
日本・厚生労働省	<0.08
オーストリア	<0.08
カナダ	<0.1
オーストラリア	<0.1
ドイツ	<0.1
アメリカ	<0.1(EPA)
イタリア	<0.1
オランダ	<0.1
スウェーデン	<0.11
デンマーク	<0.13
フィンランド	<0.1
スイス	<0.2
スペイン	<0.4

VOC についても WHO でガイドラインが設定されている¹⁾ (Fig.2-7)。VOC についてはヨーロッパでかなり広範囲な共同研究がヨーロッパ共同研究 (ECA) によってなされており、その実測調査から発見頻度の高かった 50 物質について「注

意して研究しなければならない化学物質」としてリストアップしておりベンゼン、キシレン、トルエンを含んでいる。日本でも 1998 年頃から当時の環境庁、建設省、厚生省、通産省、林野庁が合同で組織した健康住宅研究会で化学物質の取り組みが議論され、有害性の高い 291 種類の物質のうちホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、可塑剤、木材保存剤、防蟻剤が優先取り組み物質として設定された (Fig.2-8)。

Table2-7 VOC に対する長期暴露ガイドライン (WHO)

VOCの種類	濃度(mg/m ³)	備考
アルカン類	0.100	個々の化学物質濃度は属する属性内の50%を超えてはならない。
芳香族炭化水素類	0.050	
テルペン類	0.030	
ハロカーボン類	0.030	
エステル類	0.020	
アルデヒド・ケトン類	0.020	
その他	0.050	
目標値の合計	0.300	

日本の場合、無機ガスである二酸化炭素、一酸化炭素、窒素酸化物については先述したビル管理法や大気汚染防止法で規制されている (Fig.2-8)。しかしながら快適性の要因のひとつである悪臭については悪臭防止法が工場敷地付近での臭気レベルについて制定されているだけであり、室内環境の悪臭についてはいまだ制定されてはいない状態である。

Table2-8 日本での優先取り組み物質

物質名	環境庁*1	通産省*2	文献報告	劇物指定*3
ホルムアルデヒド	○	15	○	○
ノルマルヘキサン ベンゼン	○	1	○ ○	
トルエン		6	○	○
キシレン		8	○	○
トリクロロエチレン	○		○	
テトラクロロエチレン	○		○	
エチルベンゼン			○	
スチレン			○	
酢酸エチル		2	○	○
酢酸ブチル		1	○	
アセトン		1	○	
ジクロロメタン		2		
可塑剤				
木材保存剤				
防蟻剤				

* 1環境庁優先取り組み物質、平成8年に中央環境審議会大気部会健康リスク総合専門委員会で優先取り組み22種類中の該当物質

* 2住宅メーカー16社に対し調査した検知物質 数字はメーカー数

* 3毒物、劇物取締法第2条別表2に記載物質
最終的に網掛けの物質が設定された。

Table2-9 日本での設計基準濃度⁷⁾

対象物質	基準濃度	備考
二酸化炭素	1000ppm	ビル管理法*
一酸化炭素	10ppm	ビル管理法
浮遊粉塵	0.15 mg/m ³	ビル管理法
二酸化窒素	210 ppb	WHO*1時間基準
二酸化硫黄	130 ppb	WHO1時間基準
ラドン	150Bp/m ³	EPA*基準
アスベスト	10本/l	大気汚染防止法
TVOC	0.3 mg/m ³	WHO基準

* 建築物環境衛生管理基準をビル管理法、世界保健機構をWHO
米国環境保護庁をEPAと記した。

2.5 おわりに

空気は人間の生命活動を行なううえで水や食品とともになくてはならないものである。快適性は人体の健康が保障された前提でメンタル面も含めて成立するものであり、健康阻害要因を取り除き さらに快適な生活環境を創造することが現在の文化的な生活のベースであると考え。本章では 近年 問題となっているシックハウス症候群などの空気に関わる健康阻害物質について現状の法的な規制やガイドライン、さらに快適性を阻害する悪臭についても整理を行なった。

今後 空気質の人体作用研究や極微量物質の計測技術の発展によって 健康阻害物質のあらたな発見や慢性的な健康阻害を及ぼす物質などが注目されるとともに、空気中の不快要因についても心理面、神経面の生体作用評価技術の発達によって定量化されていくと考えられる。

参考文献

- 1) WHO, Indoor Air Quality:Organic Pollutants, EURO Reports and Studies 111 (1987)
- 2) M. Yoshikawa, K. Abe, H. Komine, T. Matsumura :Shitunaikuuki to arerugi, p 42 (1999)
- 3) ECA, The European Collaborative Action, ” Indoor Air Quality and its Impact on Man”
- 4) H. Matstuki:Shitsunaikuukiosen no jintaieikyoku, Shitsunaikuukiosen to sonotaisaku, p1-15 (1992)
- 5) M. Yoshikawa, K. Abe, H. Komine, T. Matsumura :Shitunaikuuki to arerugi, p 94 (1999)
- 6) S. Tanabe:Shitsunaikagakuosen, p43 (1998)
- 7) 空気調和・衛生工学会, HASS-102-1995 換気規格

第3章 空気清浄機の技術進化

3.1 はじめに

本章では1章で述べた空気清浄機の市場動向と第2章で述べた空気環境に対する世界的な規制と社会ニーズに対応して、空気の浄化技術の変遷と同時に著者の浄化技術の変遷について述べ、静電霧化技術に至った技術的な背景について述べる。

3.2 脱臭フィルターの開発

1985年に各社から発売される空気清浄機の統一的な性能表示を実施するためにJEMA(THE JAPAN ELECTRICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION 社団法人 日本電機工業会)で空気清浄機の統一性能表示のためにJEM1467を制定した。JEMAでは、脱臭試験は1m³チャンバー内でマイルドセブンを燃焼させ、ガス成分として含有されるアンモニア、アセトアルデヒド、酢酸を検知管で計測する方法が規格化されている。従来の脱臭フィルターの技術開発はこれらに規格化されている3種類のガス成分に対しての高性能化が開発課題であった。一般的にガスの除去(脱臭)法は活性炭への物理的吸着、化学的な反応(例 酸-アルカリ反応)、水や薬液などへの吸収がガスの除去方法(Table3-1)である。

Table3-1 各種脱臭法

1) 洗浄・吸収法
・水洗浄法
・酸 アルカリ 薬剤洗浄法
2) 吸着法
・物理的吸着法(活性炭など)
・化学的吸着法(イオン交換樹脂、添着炭など)
3) 燃焼法
・直接燃焼法(直火燃焼)
・触媒燃焼法(触媒酸化)
4) 酸化法(オゾン、塩素、過マンガン酸カリウムなど)
5) マスキング法
6) 中和法
7) その他
・土壌酸化法、電極法など

しかしながら活性炭自身はアルカリ性の物質であり、3種類のガスでアンモニアガスもアルカリ性であるため活性炭のアンモニアガスの吸着性能は優れたものではなかった。弊社では、第一次バイオブームであり安全な吸着材料という観点から植物抽出物の消臭作用に注目してアンモニア、トリメチルアミンの窒素系ガス、硫化水素、メチルメルカプタンの硫黄系ガスを対象として約300種類の植物抽出物の消臭性能のスクリーニングを行なった。これら特徴のある植物抽出物を活性炭に含浸し、各臭気別に対応した含浸活性炭を混合することでタバコをはじめとする家庭内臭気に対応した脱臭フィルターを搭載した空気清浄機を1990年前半に開発した。1995年頃には空気清浄機は大空間（24畳向け）のニーズが高まったために、脱臭技術として粒状活性炭では圧力損失の面から大風量化には限界であるため、ハニカム状活性炭の開発が主流の空気清浄機に搭載された。同時にイオン式の空気清浄機が静音性の面から販売量が伸張した。イオン式の原理は放電線に高圧の直流電圧を印加することで、放電線からアースである機器に向かってイオンが向かうことでイオン風が発生する技術である。その後1998年に業界に先駆けて放電線と対極板間に高電圧を印加して放電線周辺でラジカルを発生させ、下流側の活性炭/触媒フィルターにトラップした悪臭ガスを分解する「プラズマリフレ」を発売した (Fig.3-1)

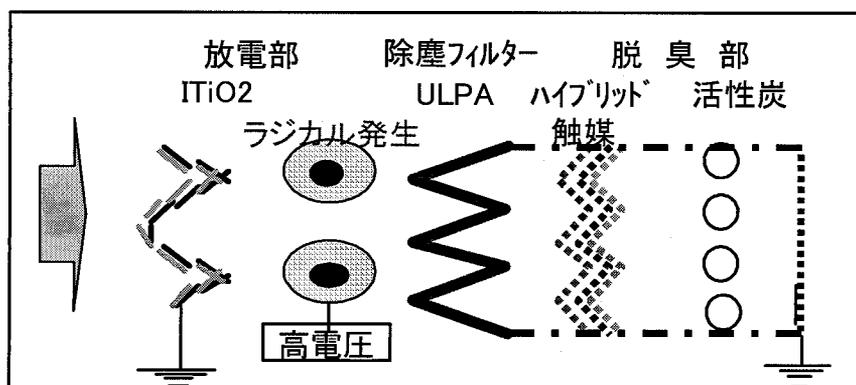


Fig.3-1 プラズマ脱臭装置概略図

3. 3 各社の動き

3. 3. 1 除塵フィルター技術

集塵フィルターでは通常のHEPAフィルター、フィルターを帯電させて静電気の力(クーロン力)を利用した集塵フィルターが採用されている。あるいはこれらのフィルターを複数枚積層して粒子径の小さな粉塵も除去できるように工夫がなされている。更にフィルターに放散機能という付加機能として抗酸化作用、脱臭効果をもつビタミンCとカテキンを含ませ部屋に放散させるという特長をもたせる技術も開発されている。また利便性の面から洗える脱臭フィルターにすることでおいの除去性能を回復させ、繰り返し使用できるフィルターも開発されている。

3. 3. 2 空気浄化技術

他社の飛び出し系の脱臭技術では約6KVの高電圧をイオン電極に印加することにより、マイナスイオン約400万個/mlを発生させる技術、あるいは24,000本の高密度繊維からコロナ放電で安定的に放出する技術などが開発されつつある。しかしながら粒径分布計測や化学組成分析データなどは関連情報には開示されていない場合が多く見受けられる。

前節のように「ハウスジャパンプロジェクト」における「健康配慮創空気システムの研究」では、ナノ微粒子を気化+放電式技術で粒子径を制御する技術開発を実施した。しかしながら、空気清浄機の浄化技術としては気化+放電式技術は十分な性能は発揮できなかった。

3. 4 脱臭技術の課題

本節では「プラズマリフレ」をはじめとするフィルター方式による脱臭技術の欠点を明らかにするとともに抜本的な室内の悪臭ガスの脱臭を行なうための方向性を明らかにする。

3. 4. 1 脱臭技術の課題抽出試験

換気は室内の空気を入れ替える行為であり、室内空間中の成分をほぼ入れ替えることができる。本実験では、空気清浄機による室内の臭気の脱臭性能と同

時間換気した場合の室内の残存臭気を六段階臭気強度表示法を用いた官能試験で比較試験を行なった。試験は六畳チャンバーでタバコを2本燃焼して30分後に被験者10人で空気清浄機3台稼働、換気を空気清浄機と同風量で実施した場合の六段階臭気強度表示法を用いた官能試験を実施した。その結果、チャンバー内の臭気は3台の稼働で換気なみの臭いになること。ユーザーニーズである臭気強度1「やっと感知できるにおい」のレベルには達成しないことが判明した。Fig3-2にその結果を示す。

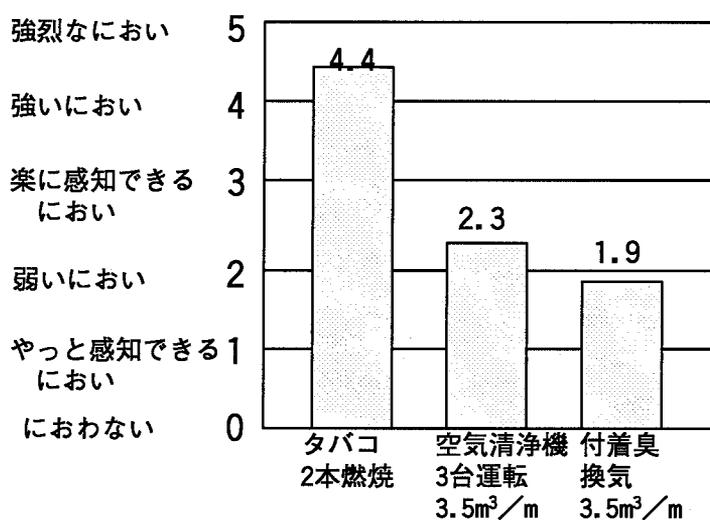


Fig.3-2 空気清浄機と換気による部屋内の臭気強度比較

換気によっても全く室内空間の臭気がにおわないレベルにならないのは、部屋壁面に付着した臭気が壁面から脱離していることが原因ではないかとの結論となった。そのため、空気清浄機に求められる脱臭技術は脱臭フィルターの技術開発よりも壁に付着した臭気を分解除去する技術系が必要であるとの結論に達した。

当時 弊社では通産省の「ハウスジャパンプロジェクト」に参画し、空中の粉塵粒子径別の浮遊時間を計測によって100nm以下の浮遊粉塵が1時間以上空気中に浮遊している知見から、空気中に浮遊する100nm以下の粒子発生技術によって、壁面を直接脱臭することで臭気強度1「やっと感知できるにおい」のレベ

ルに達成するとの仮説を立案した。この 100nm 以下の粒子発生技術は空気負イオンの共同研究先である広島大学奥山研究室で静電霧化技術として研究中の技術であり、脱臭作用評価や商品への搭載技術として毛細管現象を用いた静電霧化技術の実用化を広島大学奥山研究室と共同研究を実施した。

3. 5 ナノ粒子技術の着手

3. 5. 1 はじめに

著者らは1995年から2000年まで当時の通産省のプロジェクト「生活価値創造住宅開発技術研究（通称 ハウスジャパンプロジェクト）」において、「健康配慮創空気システムの研究」として参画した。本研究では、住宅内における健康的で快適な空気環境を実現するために、空気環境のセンシング・浄化・良質化の要素技術の研究を行い、「健康配慮創空気システム」として開発した。「健康配慮創空気システム」はアレルギー原因のハウスダストを循環気流で効率的に除去する浄化技術、鎮静作用のあるマイナスイオンを室内に放出させる良質化技術、二酸化炭素を検出することで給排気を自動的に切り替えることで室内のVOCを低減するシステム化技術から構成されている。

本節では静電霧化技術開発の背景となる新規なナノ粒子発生技術である「気化+放電技術」について述べる。

3. 5. 2 空気イオン発生技術の概要

本研究では、粒子径が nm オーダー（ナノオーダー）の空気イオンの発生方法について研究を行った。発生方法は放電式あるいは水破碎式の2通りであった。本研究では新たに気化+放電式による空気イオンの発生方式を提案し、特に粒径分布に着目しその制御因子の検討を行った。その結果、気化+放電式において空気イオンの粒径制御が可能であるという基礎的な知見が得られたので報告する。また、本研究に不可欠な超微細イオンの測定方法について報告の最初に述べるとともに、一例として滝における空気イオンの粒径分布を示した。最後に、空気イオンの室内挙動について検討し、室内湿度の影響、発生機からの距離の影響についても若干の知見が得られたので報告する。

3. 5. 3 空気イオン粒径測定技術の検討

粒子の粒径測定方法は様々な方法が提案されているが、nm オーダーの粒径の測定方法はあまりなく、質量分析器等の機器を用いるのが一般的であるが、装置が大きく操作も煩雑である。また、他の比較的簡単な測定法、例えばレーザー散乱法では μm (1000nm) オーダーの測定が限界である。一方、空気イオンが帯電した粒子という性質を利用して、静電分級法を用いて粒径を測定する方法が提案されている。そこで、本実験では、微分型の静電分級器を用いて種々の空気イオンの粒径分布を調べることを目的とし、一例として滝における空気イオンの粒径分布を測定したので報告する。

1) 微分型静電分級器 (DMA) の原理

微分型静電分級器 (Differential Mobility Analyzer、以下 DMA) は、主にエアロゾル研究に使われており、数 nm 以上の帯電粒子の電気移動度の測定に用いられる。電気移動度は換算式により粒径に換算できる。

Fig.3-3 に DMA の原理図を示す。装置は二重円筒よりなっており、これらの円筒は電極として働く。両円筒に挟まれた空間には直流電界が形成されている。帯電した空気イオンは装置上部の外筒壁より流入し、内側を流れるシースガス (清浄空気) とともに層流状態で流下する。このとき帯電粒子は二重円筒にかけられた直流電界により、その極性と電気移動度に応じて内外の電極に向かって移動する。つまり、電気移動度の大きな粒子ほど中心ロッドの上部に沈着し、電気移動度の小さな粒子は中心ロッドに捕集されずに流出することになる。この中心ロッドの下部にはスリットが設けられており、一定の流量で空気イオンがサンプリングされている。したがって、流入部からサンプリング孔まで流下する間に、外周部から中心ロッドまで移動する電気移動度を持つ粒子のみがスリットにより分級されることになる。

一般に、電荷が 1 個の粒子の電気移動度 Z_p と粒子径 d_p には次の関係がある。

$$Z_p = \frac{peC_c}{3\pi\mu d_p}$$

ただし μ はガスの粘度、 C_c はカニングガムの補正係数で次式で与えられる¹⁾。

$$C_c = 1 + \text{Kn} \{1.257 + 0.40 \exp(-1.10/\text{Kn})\}$$

ここで、Kn はクヌッセン数 ($2\lambda / dp$) である。

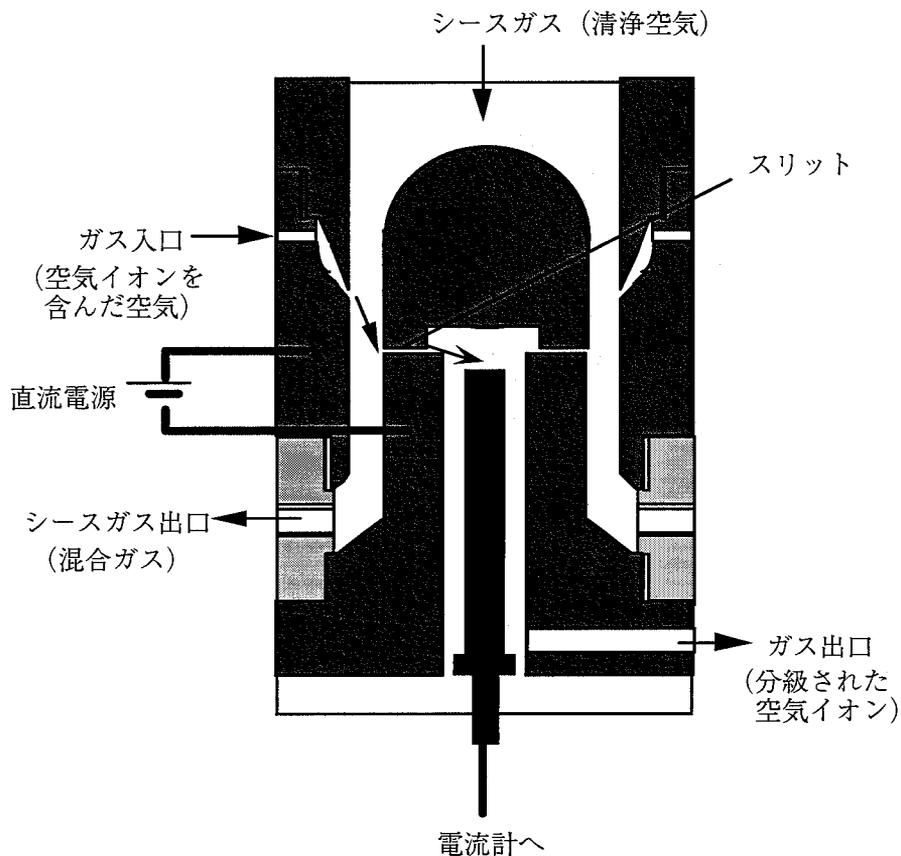


Fig.3-3 DMA の原理図

しかし、粒径が 1nm オーダーの超微粒子になってくると、上式が適用できず、次の Tammet の式が提案されている。

$$Z_p = 1 / 10000 [- 0.1831dp^8 + 2.3982dp^7 - 13.1331dp^6 + 38.8578dp^5 - 66.7785dp^4 + 65.9213dp^3 - 32.7985dp^2 + 2.7702dp + 4.0377] \quad (\text{Tammet 式})$$

Fig.3-4 に電気移動度と粒径の関係を示す。

例えば、後述するイオン粒径の簡易測定装置であるイオンカウンタは、電気移動度が $0.5\text{cm}^2/\text{Vsec}$ より大きな粒子しか測定できず、粒径換算すると、約 2nm 以下の粒子径のイオンしか測定できない。

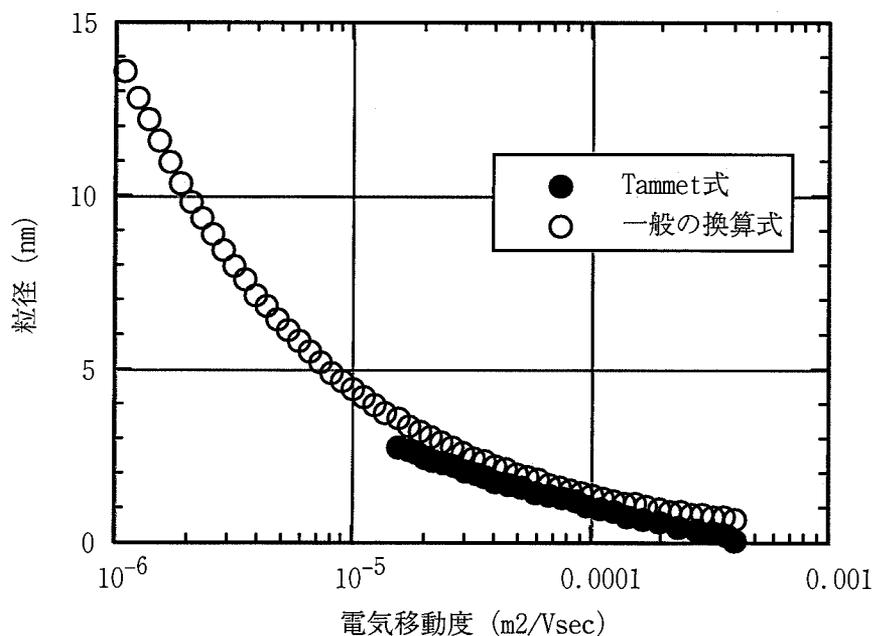


Fig.3-4 電気移動度と粒径の関係

2) 滝における空気イオン粒径分布測定

上記のDMAを用い、実際に滝における空気イオンの粒径分布を測定した。測定場所は広島県三原市、名称「瀑雪（ばくせつ）の滝」、日時1997年11月5日（水）、天候は曇り時々晴れであった。滝の大きさは約30m、測定地点は滝から約10m地点、測定項目はDMAによる粒径分布およびイオン数とした。2.5nm付近にピークがあり、平均約3000個/ccであることが計測されたので、以下にその結果を報告する。

粒径分布は3回行ったが各計測間で大きな相違は見られなかった。(Fig.3-5) 滝におけるイオン粒径分布計測の結果、次のことが認められた。

- ・イオンは全てマイナスイオンであって、プラスイオンは認められなかった。
- ・イオンの粒径は1.5nm～6nmで認められ、3回の計測とも最大個数粒径（ピーク）は約2.5nmであった。
- ・イオンの個数は平均約3000個/ccで、最高で約5000個/ccであった。

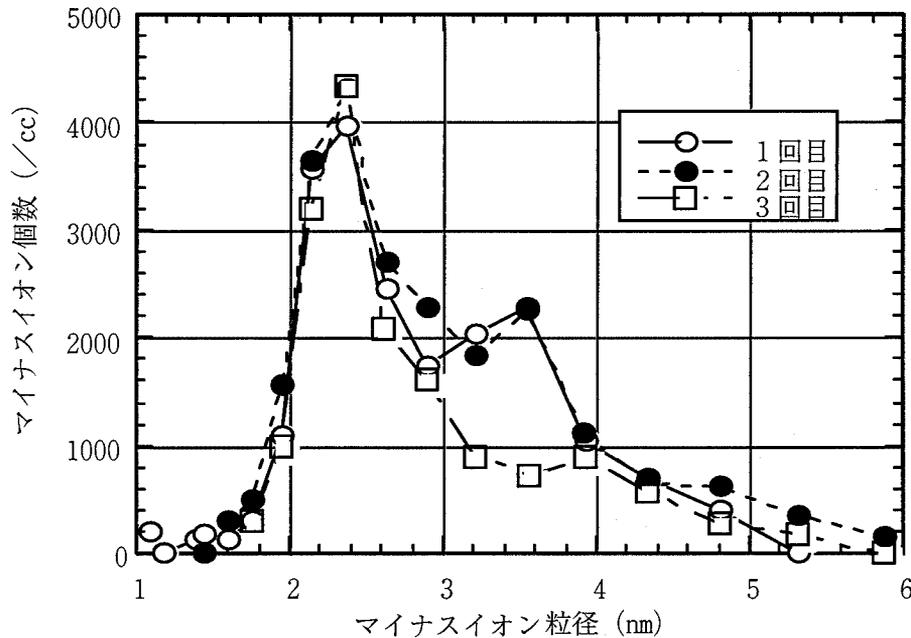


Fig.3-5 滝におけるイオン粒径分布計測結果

イオンの粒径分布は、後述する水破碎式の空気イオン発生装置から発生するマイナスイオンの粒径分布とほとんど一致しており、滝におけるマイナスイオンの発生メカニズムとして、上から落ちてきた水が岩などに当たってマイナスイオンを生成する（レナード効果による）ことが確認された。また、プラスイオンが計測されなかった点については、地面がアースとなってプラスイオンが吸収されたためと考えられる。

3. 5. 4 空気イオン発生方法の比較

本実験では、空気イオンの発生方法に着目し、水破碎式、放電式ならびに本実験で提案した気化+放電式について、各発生方法で生成したイオンの粒径分布の比較検討を行ない気化+放電式が有効なイオン発生方法であることが判明したので報告する。

1) 水破碎式

水破碎式は、滝でイオンが発生する原理を取り入れたもので、いわゆるレナード効果を利用したものである。すなわち、高速で水を金属等の固体に衝突させ水を破碎する。水分子が分かれる時にイオン化し、イオン化された水分子が

放出される。

DMA による粒径分布測定例を Fig.3-5 に示す。用いた水破碎式イオン発生装置は、アイワ社製 (ACL-W1) である。

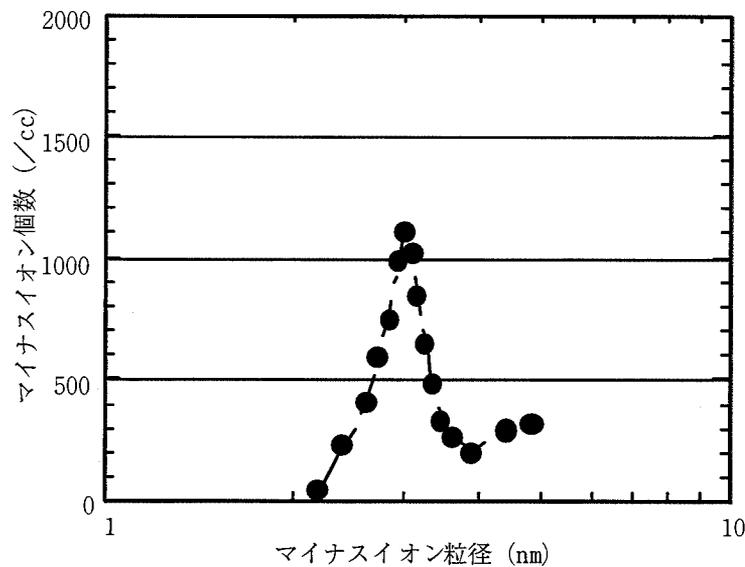


Fig. 3-6 水破碎式の粒径分布

・Fig.3-6 ではイオンしか表示していないが、プラスイオンも計測されていた。粒径は約 3nm が最大個数粒径（ピーク）であり、滝で計測されたイオンの分布と酷似している。

・水破碎式の利点として滝と同じ大きさのイオンを放出することができるが、欠点として、貯留水の雑菌繁殖、装置が大きく騒音がある点が挙げられる。

2) 放電式

放電式とは、コロナ放電を利用した方式で、一般にコロナ放電の起こる領域では電子は加速され、非常に高速で運動しており空気分子が衝突した際、電子が飛び出し正イオンと電子が生じる。コロナ領域では、この過程が自然のなだれのように連続的に起こり放電極の周辺に自由電子と正イオンの密集した雲塊を形成する。発生した自由電子は空気中の核と結合し、マイナスイオンとなる。

マイナスイオンの核としては、 O_3^- 、 NO_3^- や $CO_3^- (H_2O)_n$ などがある²⁾。
 代表的な放電式イオン発生器（ジオナイザー）から放出されるマイナスイオンの粒径分布の一例を、Fig.3-7に示す。

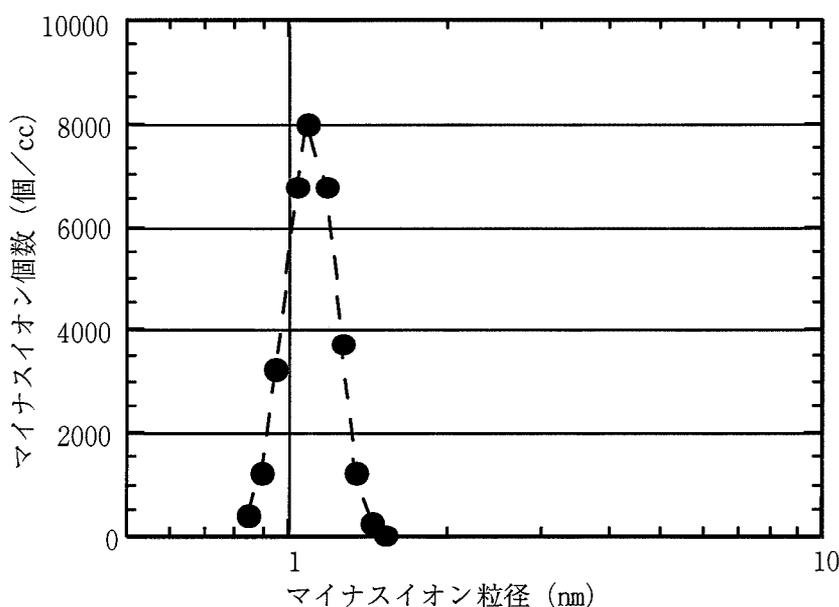


Fig.3-7 放電式の粒径分布

- ・放電式は1nm付近にピークがあり、約1.5nm以上のイオンは検出されない。また、プラスイオンは検出されなかった。
- ・放電式の利点として、装置が手軽であること、静かなことが挙げられ、欠点として、オゾンが発生すること、大きな粒径のイオンが得られないこと、プラスチック等により電荷が奪われやすいこと、気流の影響を受けやすいことが挙げられる。

3) 気化+放電式

上記2方式の欠点を鑑みて新しく提案する方式が、気化+放電方式である。この方式の原理としては、放電式で得られた電子に水分子を強制的に接触させ、水破碎式と同じ構造を持ったマイナスイオンを生成させるものである。簡単な原理図を Fig.3-8 に示す。

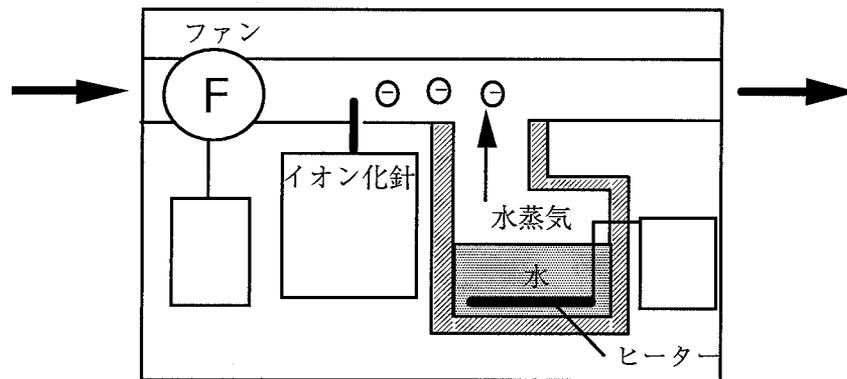


Fig. 3-7 気化+放電式の原理図

Fig. 3-8 において、放電式と同じくイオン化針から発生した電子は空気中の核と結合しイオンになるが、その後、ヒーターで温められた水蒸気中分子と混合衝突し電荷を与えることによって成長し、粒径が大きくなる。あるいはイオン化針から発生した電子は直接水分子に電荷を与えてイオン化するとも考えられるがその詳しい生成メカニズムは明らかではない。いずれにしろ、生成される微粒子の粒径は、水の分子を核としているもの（粒径が2nm以上と推測される）は水の蒸気の粒径とほぼ同じものになると推測できる。その後、ファンから送られた風と混合し、生成した微粒子は気流となって系外に排出される。前記の通り、粒径が2nm以上の粒子の大きさは水蒸気中の水分子の大きさに依存するので、水の温度、イオン化針の位置等によって粒径が操作できる。このことを応用して各種検討を行なった。

a 結果と考察

・代表的な粒径分布を Fig. 3-9 に示したが、放電式の特徴である1nm付近のピークに2nm以上のピークが加わり、複数のピークが出現する。2nm以上のピークは気化した水分子がイオン化したものと考えられるので、前述のように粒径の操作が可能となる。したがって、例えば水破碎式と同じ3nm付近のピークを出すことも可能である。

・ヒーターで水を加熱し気化させるので、水破砕式のように雑菌の繁殖といった問題もない。すなわち、水破砕式の欠点を解消し、放電式の長所を合わせ持った、小型で静音の装置で、水破砕式と同じ性能を出すことも可能となる。

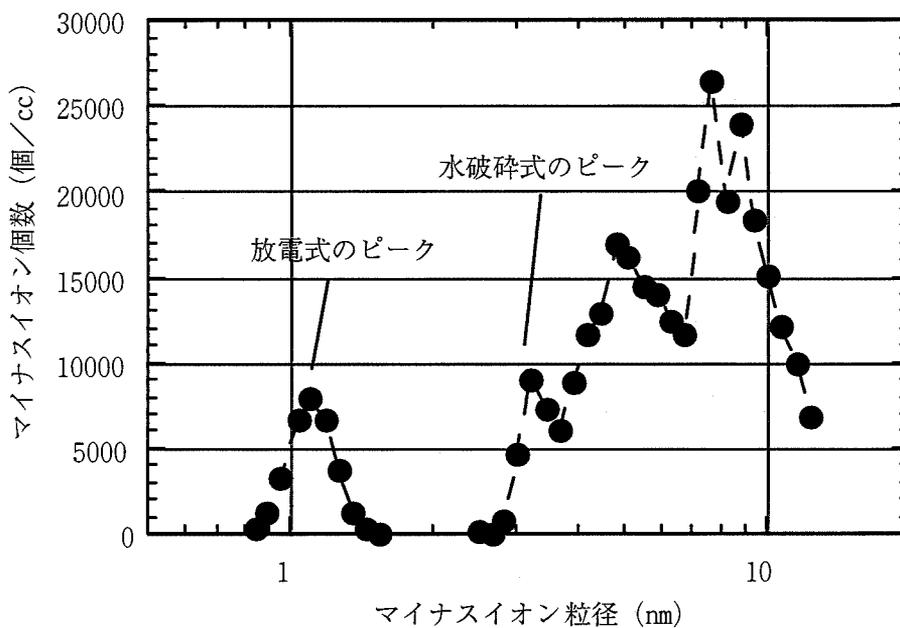


Fig. 3-9 気化+放電式の粒径分布

4) まとめ

水破砕式、放電式および気化+放電式の特徴をまとめると、水破砕式の粒径分布は約 1.5nm～約 6nm で、ピークは 3nm であり、放電式の粒径分布は 0.5nm～1.5nm でピークは 1nm であった。これに対し、本研究で提案した気化+放電式は、放電式の粒径分布に加え任意の粒径を生成することができる可能性が示唆された。

3. 5. 5 気化+放電式イオン発生方式の検討

気化+放電式は粒径制御の可能性が見いだされたが、どの因子が粒径制御に関わっているかは不明である。そこで、本実験では、風量、水面面積、水温、イオン化針の位置、印加電圧、風路などの制御因子と粒径分布の関係を検討したので報告する。

1) 実験装置の概要

実験に用いた装置の構成図を Fig.3-10 に示す。

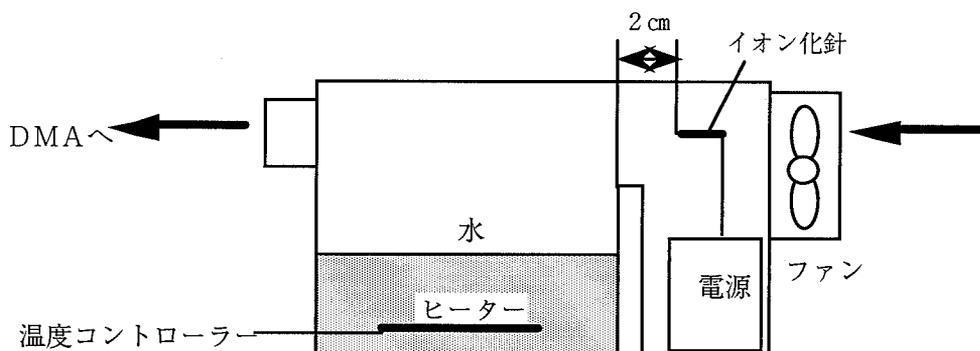


Fig.3-10 気化+放電式の実験装置

装置はファン、電源、イオン化針、ヒーターと水タンクが一体になった構成であり、ヒーターは水タンク内で水を加熱することができるようになっている。ヒーターは装置外部に設置されている温度コントロール装置を通じて制御ができ、水タンク内の温度センサと連動して水の温度を任意に保つことができる。ファンもその風量をコントロールすることができ、ファンから送り込まれた風は装置外部に漏れることなく出口へと排出される。ファン直後にはイオン化針が設置されており、高電圧をかけることによりコロナ放電を起こし電子を供給する。イオン化針の位置は水平方向に任意に動かせるようにしており、イオン化針と水面際との水平距離を2cmとした。排出された微粒子をDMAに導入することにより、微粒子の粒径分布を測定した。

この実験装置を用いて、風量の影響、水温の影響、イオン化針の位置の影響、風路の影響について検討を行ったので、以下に報告する。

2) 風量の影響

a 目的

気化+放電式は気化させる水の粒径がそのままイオンの粒径になると考えら

れることから、水蒸気の凝縮が粒径に大きく左右するものと考えられる。そこで、ファンの風量を変化させることで、凝縮時間を変化させる手段が考えられる。すなわち、ファン風量を上げることにより、凝縮時間が短くなり、粒径は小さくなり、ファン風量を下げることにより、凝縮時間が長くなり、粒径は大きくなるものと予想される。ただし、風量によっては粒子が分割されて粒径が変化する可能性もある。

b アプローチ

実験装置としては Fig.3-10 の装置を用いた。水の温度は 68℃に設定、風量を 80 L/min、140 L/min、250 L/min の 3 水準で粒径分布を測定した。

c 結果

なお、装置の都合上、粒径が 15nm までのイオンの測定を行った。
実験の結果 (Fig.3-11) 次のことが認められた。

- ・イオンの総量は気化をしない放電のみに比較して増大した。
- ・風量によらず 3nm 付近の粒径から急にピークが立ち上がり、10nm 程度で収束した。
- ・どの風量でも複数のピークが認められた。
- ・風量の違いによる粒径分布の相違は、はっきりとは認められなかった。
- ・粒径が 1nm 付近のピークの高さは放電のみに比較して小さくなった。

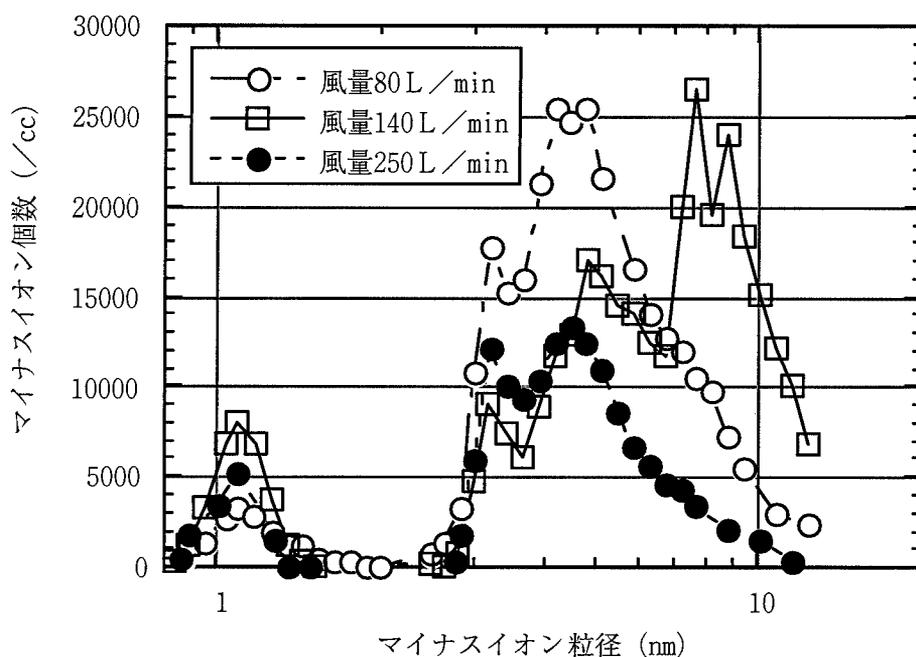


Fig. 3-11 風量の影響把握実験結果

d 考察

・イオンの総量が気化をしない放電のみに比較して増大した原因として、気化した水分子がイオン化針の近くで大量に増えたため、コロナ放電で発生した電子が水分子を核としてイオンになったためと考えられる。したがって、3nm以上のピークのイオンは、そのほとんど全てが水分子を核としたイオンであると推測され、分子の大きさの違いは気化した水分子の大きさに起因するものと考えられる。つまり、イオンの大きさは気化させた水分子の大きさで決定されるので、気化のさせ方によってイオンの大きさを操作できるものと考えられる。一方、白い霧となって目に見える蒸気の大きさは一般に μm オーダーとされているので、DMAの計測外の巨大分子がイオン化している可能性もある。

・風量の違いによる差異は、明確に認められなかったが、風量が大きくなるほどイオン総量は小さくなる傾向が認められたものの、単位時間当たりが発生するイオン量を比較すると、明らかに風量が大きくなるほどイオン総量が増えることが認められた。この理由として、イオン化針からの電子発生速度は極めて速いので、イオン化針周辺のイオン濃度は風量が増えても変化せず、結果とし

て単位時間あたりに発生するイオン量は風量に依存し、風量が大きいほど発生するイオンの総量は比例的に増えるためと考えられる。したがって、イオンの総量をコントロールするには、風量を変化させる方法が一番簡単で任意に制御できるものと考えられる。粒径については風量の影響はないものと推測される。

・1nm 付近の粒径ピークの高さ（イオンの量）が小さくなった原因として、放電のみで生成したマイナスイオンと比較して、一部が生成時に3nm以上のマイナスイオンになったか、あるいは一旦1nmで生成したマイナスイオンに気化で発生した水分子が衝突することで大きなマイナスイオンに成長したものと考えられる。今後、構成分子の同定や物質収支の考察を含めた気化+放電方式によるイオン発生メカニズムを解明していくことで、各制御因子がイオン発生に与える影響を理論的に解明できるものと考えられる。

3) 水温の影響

a 目的

水温は気化+放電式で最も重要な因子である。気化の状態がそのままマイナスイオンの性状に関与してくるためである。気化時の水蒸気状態（水分子の結合数）は水と空気の温度差で決定されるため、水の温度をコントロールすることで粒径や量をコントロールできるはずである。特に、量は単純に温度に比例するものと考えられ、水温とマイナスイオン発生量を把握することで、マイナスイオン発生量の操作が水温の調整により行うことができるようになる。また、粒径についても、温度を上げる方が凝縮の度合いも大きいので、粒径が大きくなるものと予測される。

そこで、本実験では、発生するマイナスイオンの性状と水温の関係を把握することを目的とした。

b アプローチ

実験装置としては、前述のFig. 3-10の装置を用いた。水の温度を55℃、58℃、60℃、63℃にそれぞれ制御した。これは、予備実験で55℃付近を境としてマイナスイオンの発生量に差があったため、その近傍の温度を詳しく検討するためである。なお、水面面積は18cm×12cmで風量は約20L/minとした。

c 結果

実験の結果 (Fig.3-12)、次のことが認められた。

- ・各温度で 5nm と 10nm 付近にピークが認められた。
- ・温度が上がるほどイオン生成量は増大するが、特に 58℃ と 60℃ の間で生成量の差が認められた。

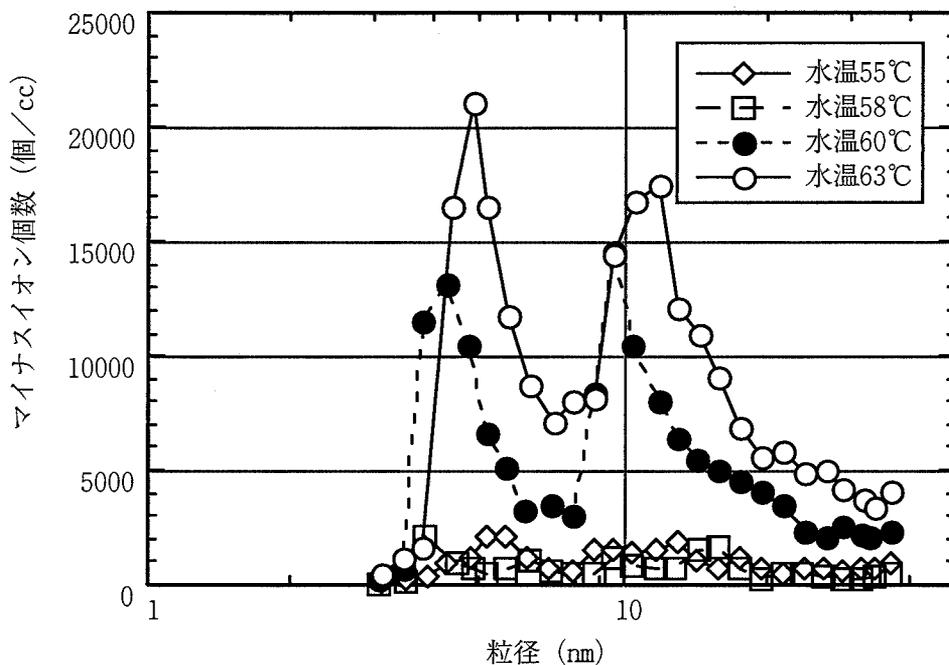


Fig.3-12 水温の影響把握実験結果

d 考察

- ・ 55℃～63℃までの間で粒径分布に変化がなかったことは、この温度範囲内では粒径に寄与する因子、すなわち凝縮にあまり差異がないためと考えられる。さらに温度上昇で粒径分布は大きい側にずれてくるものと予想される。
- ・ 58℃と60℃との間でイオン量が増大した原因は、水蒸気量が温度によって異なることがまず第1に挙げられる。しかし、58℃と60℃との間の2Kの飽和蒸気圧差はそれほど大きくはなく、他の原因としてイオン化針まで到達する推進力の違いが考えられる。すなわち、現在の実験装置ではイオン化針と水槽水面

とは距離があり、気化時の拡散でイオン化針近傍まで到達してイオン化しているものと考えられるので、温度が高い方が気化時の拡散による推進力が大きくよりイオン化針近傍へ到達する可能性が高いと考えられる。今回、58℃と60℃の間で大きな差異があったが、実験装置や環境の変化によって温度によるイオン発生状況は変化するものと予測される。したがって、イオンの量と温度の絶対値の関係についてははっきりとは言及できないが、今回の実験装置においては、60℃以上あれば粒径が2nm以上のマイナスイオンの発生量は十分確保されるものと考えられる。温度と発生量との間には装置固有の関係があると予想されるので、今後は次項で述べるイオン化針の位置との関係も含めて検討していく必要がある。

4) イオン化針の位置の影響

a 目的

前述したように、イオン化針の位置、特に水面との相対的位置は、マイナスイオンの生成に重要な影響を与えるものと考えられる。そこで、イオン化針の位置を変えたときのマイナスイオン生成特性を把握することを目的とした。

b アプローチ

実験装置 (Fig. 3-13) はイオン化針の位置水準として、イオン化針 A の位置と、イオン化針の位置を A から 2cm 水平方向にずらしたイオン化針 B の位置に設定できるようにした。水の温度は 68℃、風量は約 140L/min、水面面積はイオン化針側 5cm×5cm の大きさに設定した。

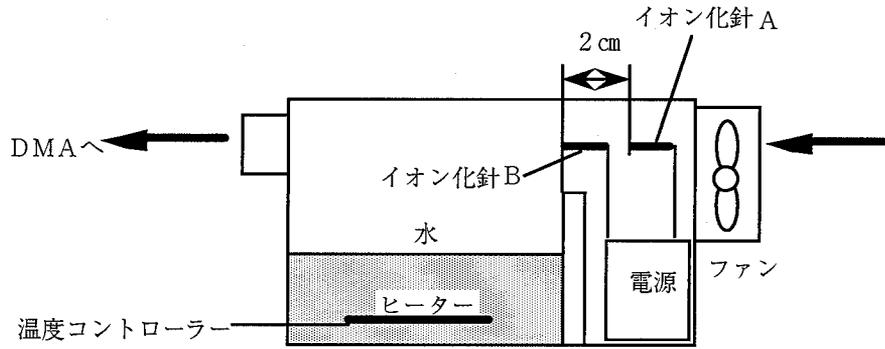


Fig.3-13 イオン化針の影響評価実験装置図

c 結果

実験結果 (Fig.3-14) から次のことが認められた。

- ・イオン化針の位置に関わらず、3nm 付近および 5nm 付近にピークが認められ、10nm 以上にはほとんど認められなかった。
- ・イオン化針の位置を比較すると、B の位置 (水面際) の方が 2nm 以上の粒径のイオン量は多かった。

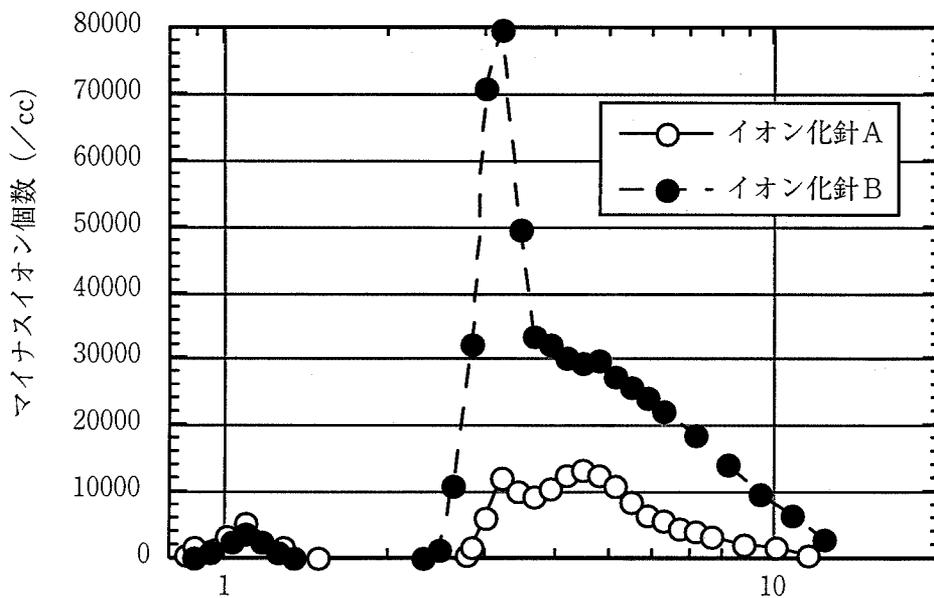


Fig.3-14 イオン化針の位置の影響把握実験結果

d 考察

・イオン化針の位置によってイオンの発生量が増えたにもかかわらず、粒径分布がさほど変わらなかった原因として、前述したようにイオン生成の因子としてイオン化針近傍の空気の状態が反映され、イオン化針が水面に近い方がより多くの水蒸気にイオンチャージできるので、結果として生成するイオン個数が多くなったものと考えられる。その際、水蒸気の凝縮度合いの差異は、今回の位置の違いでは粒径に影響を与えるほどではなかったものと考えられる。

・イオン化針をさらに水面に近づける設置することにより、イオン発生量が増加すると考えられるが、水蒸気によってイオン化針が腐食する等のデメリットも考えられるため、今後さらに位置については検討が必要である。

5) 風路の影響

a 目的

これまでの検討はすべて送風路と水面は平行であった。しかし、実際の使用を考えた場合、風路と水面が必ずしも平行でない装置も考えられる。また、イオンが複雑な形状の風路を通過した後系外に放出される、といった場面も考えられ、風路の形状によってイオン発生に影響がない方が装置として製作の自由度が増す。逆に、風路の形状によってイオン発生に何らかの影響があるとすれば、その関係を把握することによりイオン発生における制御が可能となる。そこで、本項では、風路がイオン発生に与える影響、特にイオン生成後の風路がイオン発生に与える影響について把握することを目的とした。

b アプローチ

実験装置図(Fig.3-15)は従来の実験装置に5cm×5cmの柱状の風路を設置し、イオン化針通過後の空気を直角に曲げ、イオンが装置上方に排出されるようにした。水面開口部は5cm×5cmのイオン化針側とし、イオン化針から供給される電子と水槽水面から気化する水蒸気が混合される空間は従来通りとなっている。5cm×5cmの四角柱の風路の長さは水面からの距離(高さA)が15cmおよび30cmの2種類とし、出口直後でDMAに導入しイオン粒径を測定した。イオン化針は水面際の位置とし水温を68℃、風量を140L/minに制御した。

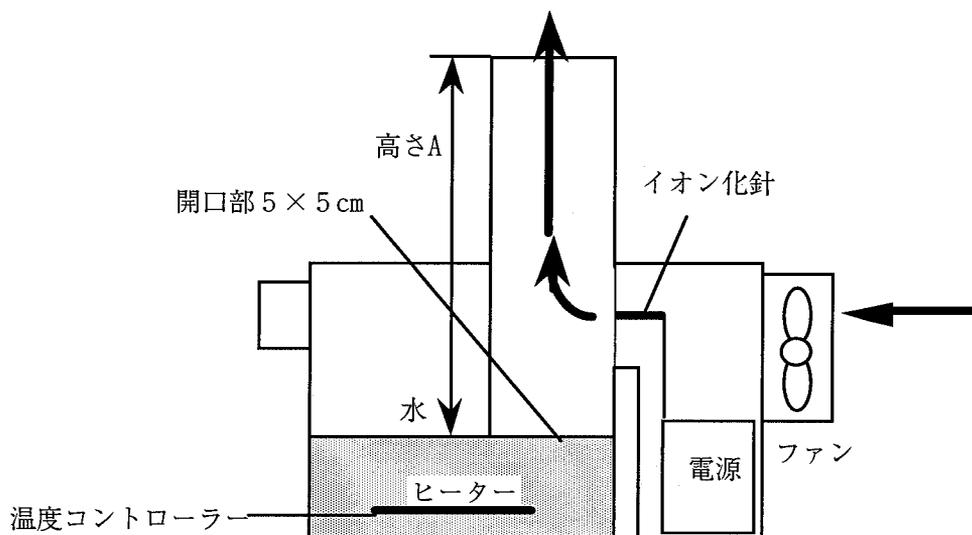


Fig. 3-15 風路の影響把握実験装置

d 結果

実験結果 (Fig. 3-16) から、次のことが認められた。

- ・風路が平行の時と比較して、粒径が 3nm 付近のピークがよりシャープになり、粒径が 5nm 以上のイオンはほとんど検出されなかった。
- ・風路の長さが 15cm と 30cm の時を比較すると、両者で粒径分布にほとんど差はないが、風路が 30cm の方は粒径 1 nm 付近のイオン粒子数は風路が 15cm の時と比較して少なく、粒径 3nm 付近のイオン粒子数は反対に多くなっている。

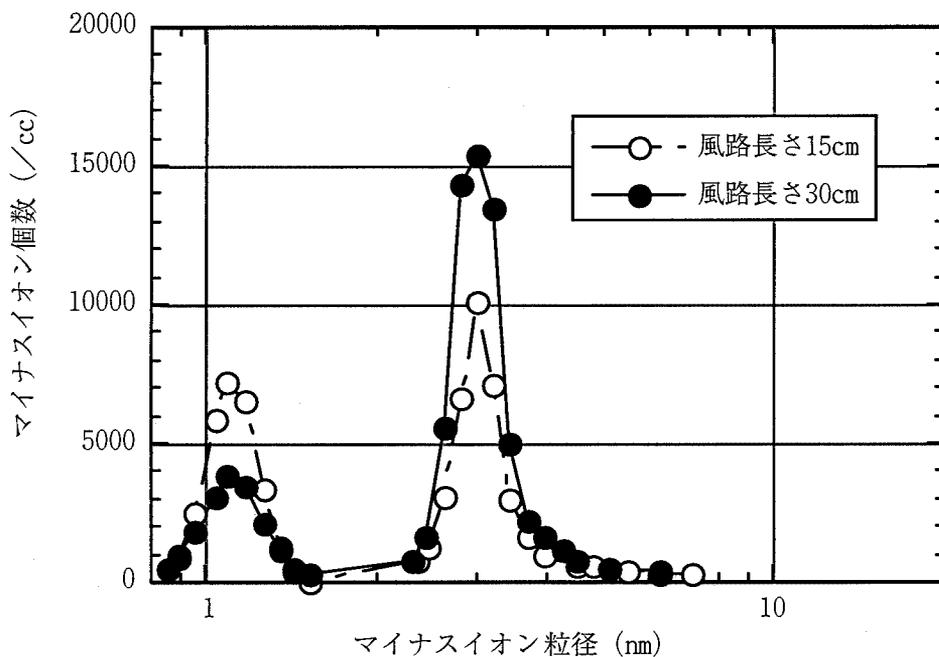


Fig. 3-17 風路の影響把握実験結果

e 考察

・風路が平行の時と比較して粒径ピークがよりシャープになった原因として、粒径が5nm以上の粒子は風路が直角に曲がることで慣性力のため、壁面等に衝突して電荷を失ったのではないかと推測される。その結果、一種の分級が生じ、粒径が5nm以下の粒子しか計測されなかったのではないかと考えられる。

・風路の長さによる粒径分布の若干の違いは、風路が長くなるほど粒径が1nm付近の最も小さい粒子が壁面に付着する等の消滅を起こしたか、風路中で水蒸気と衝突してより粒径の大きい3nm付近のイオンに転換したかどちらかによることが原因と考えられる。

3.6 おわりに

本章では本論文の研究背景として、空気清浄機に関わる脱臭技術の変遷と各社の動きならびに脱臭フィルターの性能限界を述べ、さらに静電霧化技術に至った経緯、通産省のプロジェクトを通じて培ったナノ微粒子に関わる技術的な背景について記述した。次章から研究主題である静電霧化微粒子水の発生メカニズムの解明と化学成分の発生メカニズムならびに各種作用系について述べる。

参考文献

- 1) Davies, C. N., Proc. Phys. Soc, 57, 259 (1975)
- 2) 阪田総一郎、岡田孝夫、イオン核形成に及ぼす水分濃度の影響、エアロゾル研究、Vol18、No 1、37-45 (1993)

第4章 静電霧化における放電メカニズムの解析

4.1 緒言

近年、省エネの観点から住宅の高密度化、高断熱化が進んでいるため、室内空気に対しての健康・快適性の関心が高まっている。従来の空気浄化技術は清浄機内の活性炭フィルターに空気を循環させて脱臭などの操作を行っていたが、この方法では壁やカーテンに付着した臭気を分解除去することが不可能であった。一方、ペルチェ素子の冷却側に放電電極を設けて結露水を生成させた後に、放電電極先端部に高電圧を印加することで対極間との静電気力によって微粒子水を空間中に噴出させる静電霧化現象¹⁾がアクティブな空気浄化技術として注目されている。発生する微粒子水が室内の空間臭、付着臭を消臭すること²⁾、花粉抗原を失活³⁾⁴⁾させる性質があることが報告されている。この静電霧化装置はすでに空気清浄機に搭載され市販されている。この静電霧化微粒子水の脱臭作用、抗原不活化作用などの機構解明のためにその粒子径分布や活性種（ラジカル）、イオン種等の性状把握が一部なされているが、その複雑な発生メカニズムのために放電現象の挙動が明らかとなっていない部分が多い。

この静電霧化微粒子水発生においては通常テイラーコーンが形成された後にレイリー分裂が起こりナノサイズの微粒子が発生すると報告されている⁵⁾⁶⁾⁷⁾。今回、ペルチェ素子を用いた静電霧化微粒子水発生装置の放電電極先端部の水の挙動に着目し、放電電極と対極間の放電電流と放電電極先端の水の振動の関係について検討を行ったので報告する。

4.2 実験方法

4.2.1 放電電流波形観測

静電霧化微粒子水発生装置 (Fig.4-1) ではペルチェ素子の冷却側に放電電極とその上方 3mm に同心円対極 (内径 4 mm、幅 3mm、厚み 0.5mm) を配置し放電電極先端部

に電界集中させる構造になっている。放電電極をペルチェ素子で冷却して空気中の水蒸気を結露させることで放電電極に水を供給し、その放電電極に対極を GND とし、約-5kV の DC 電圧を加えることで放電電極先端より静電霧化微粒子水を発生させる。この放電電極と対極間に印加する定電圧発生装置は最大±9 kV を印加でき、リップルは±200V である。この静電霧化微粒子水発生装置において、放電電流を放電電極と対極（以下 GND 電極）間に流れる電流と定義した場合、放電電極先端で発生した静電霧化微粒子水や空気負イオンなどの帯電されたイオンが GND 電極に付着することで流れる。つまり、放電電流は帯電した静電霧化微粒子水と空気負イオンの発生に起因し、放電電流波形を観測することでこれらの発生過程を一部考察することが可能である。放電電流波形の観測は岩通レクロイ社オシロスコープを用いて放電電流波形を計測した。静電霧化微粒子水発生装置において、GND 電極と回路中 GND 間に 10 kΩ の抵抗を接続し、その抵抗両端の電圧を電流に換算してオシロスコープで計測した。その時のサンプリング速度は 1.0×10^7 S/s（サンプリング間隔 $0.1 \mu\text{s}$ ）とした。

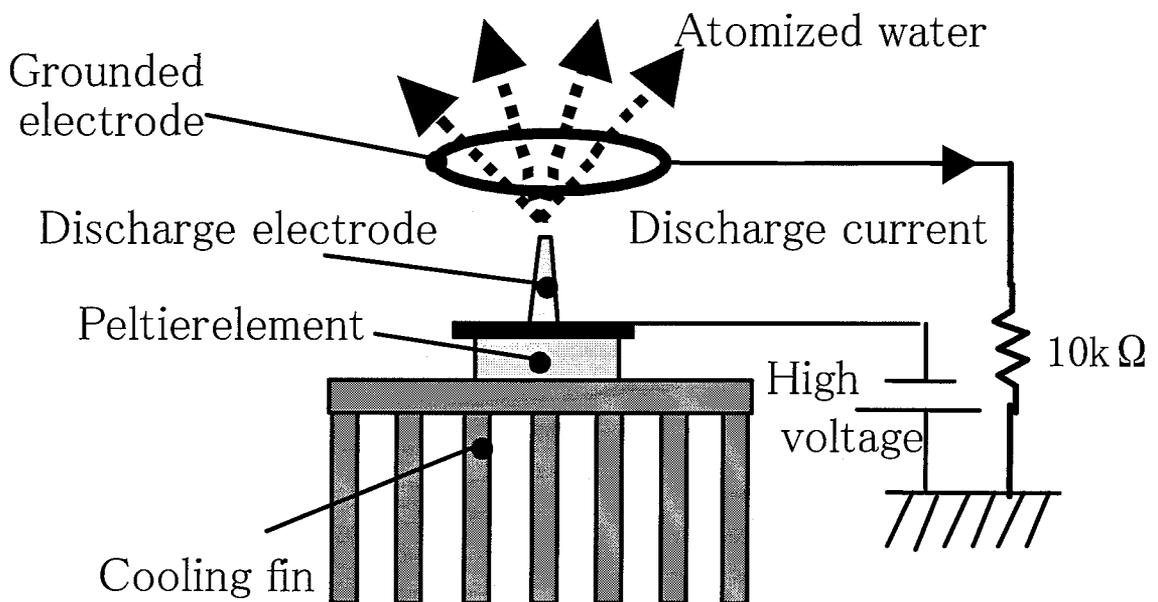


Fig.4-1 Electrostatic atomizer

4. 2. 2 放電電極先端の水の振動観察

放電電極への印加電圧は直流-5.15 kV、放電電流平均値を $-6\mu\text{A}$ に制御したときの放電電極先端の様子を Fig.4-2 に示す。Fig.4-2 で放電電極先端部に結露して形成された円錐形の水はテラーコーン¹⁾と呼ばれ、放電電極と GND 電極間の高電界による静電気力と放電電極側への表面張力の釣り合いにより形成される。静電霧化微粒子水はこのテラーコーンの先端のチャージされた微粒子水が対極との静電気力と放電電極表面との表面張力とのバランスが崩れた時に分裂することで発生すると考えられており、類似の高電界を印加した平行平板上での水滴の挙動と放電電流波形の関係については観測例が報告されている⁸⁾。形成される水のテラーコーンの振動観察には Photron 社の高速度カメラ (FASTCAM-APX RS 250K) を用いた。観測は放電電流波形と同期させて、撮影速度は 1.0×10^5 fps (撮影間隔 $10\mu\text{s}$) で実施した。

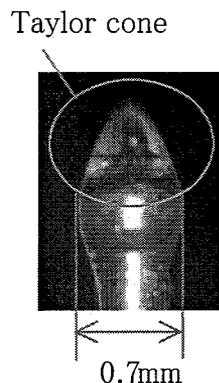


Fig.4-2 The water at tip of discharge electrode

4. 2. 3 静電霧化微粒子水と空気負イオンの個数濃度計測

静電霧化微粒子水や空気負イオンなどの帯電微粒子個数濃度を計測する方法として DMA (Differential Mobility Analyzer: 微分型電気移動度測定器)⁹⁾ と FCE (ファラデーカップエレクトロメータ) を組み合わせた方法が挙げられる。この方法では DMA の分級部への導入管が長く、空気負イオンのような小粒径で高い電気移動度

の粒子は導入管に付着する問題が生じる。

そのため、今回はエーベルトゲルディエン法を用いた計測装置を試作し空気負イオンの個数濃度と静電霧化微粒子水の計測を行った。計測装置はコムシステム株式会社で試作した。主たる仕様として測定分解能は1個 cm^{-3} 、サンプリング時間は10回 s^{-1} 、電気移動度は $5.49 \sim 0.00274 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、空気吸い込み量は $50 \times 10^3 \text{cm}^3$ である。概略を Fig. 4-3 に示す。この装置は内外円筒間に電圧を印加し、発生する電界強度によって電荷を持った帯電微粒子数を計測可能である。この計測器は一定粒径以下のものを全て計測する。本装置で大粒径の粒子を計測するためには、多数存在すると考えられる小粒径の高い電気移動度の粒子である空気負イオンの影響を極力排除する必要がある。そのため、静電霧化微粒子水計測には先端部に粒径 2 nm 以下の粒子を除去する装置を装着して計測した (Fig. 4-4)。この粒径 2 nm 以下の粒子を除去する装置は金属板 (10mm×30mm) 2枚を 31mm の間隔で平行に配置し、その金属板間に直流電圧 (1 kV) を印加した。この除去装置を静電霧化微粒子水装置の発生部に装着し、除去装置作動前後の空気負イオン量をマイナスイオンカウンター (ダン科学社製 品番 83-1001B 型) で計測した結果を Fig. 4-5 に示す。静電霧化微粒子発生装置の GND 電極から計測器導入口までの距離は 30 mm とした。マイナスイオンカウンターで計測可能な 2nm 以下の粒子が約 99%以上除去されていることが Fig. 4-5 から示される。オシロスコープ計測は2分間計測し平均値を算出した。また、計測中に放電電流波形の観測を合わせて行った。

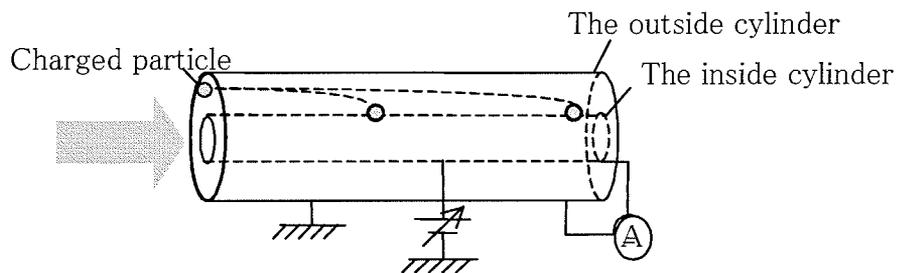


Fig.4-3 Ebert Gerdien' s ion-counter

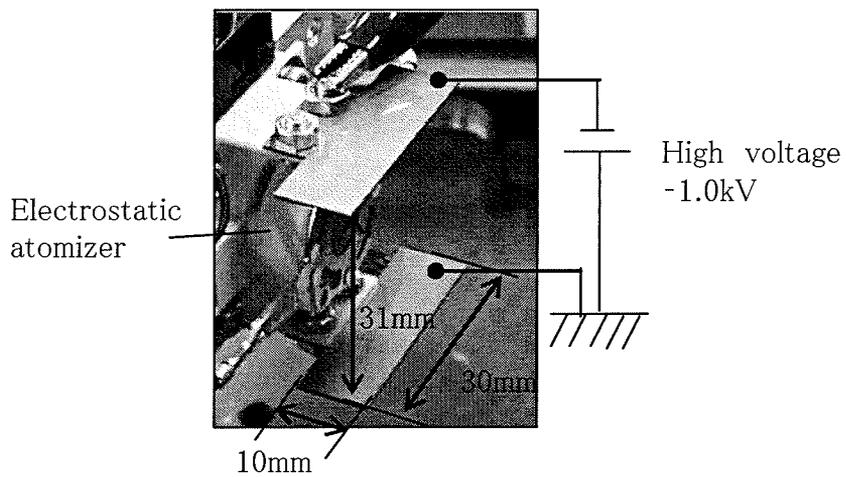


Fig.4-4 Device for removal of negative ions

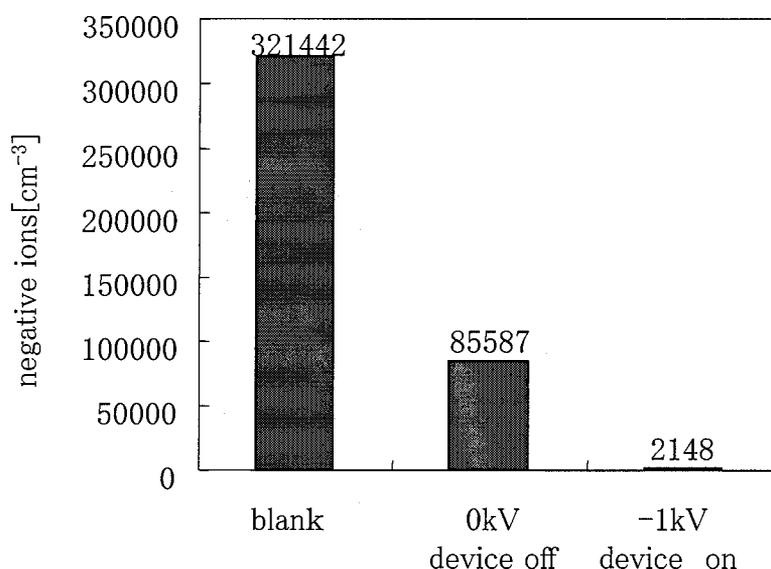


Fig.4-5 Effects of the device for removing negative ions on the negative ion concentration. The data specified by “blank” shows a concentration without installing the device

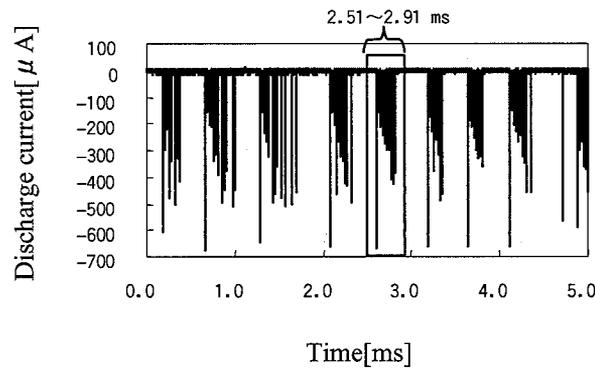
4. 3 結果と考察

4. 3. 1 放電電流波形観測と放電電極先端の水の振動観察

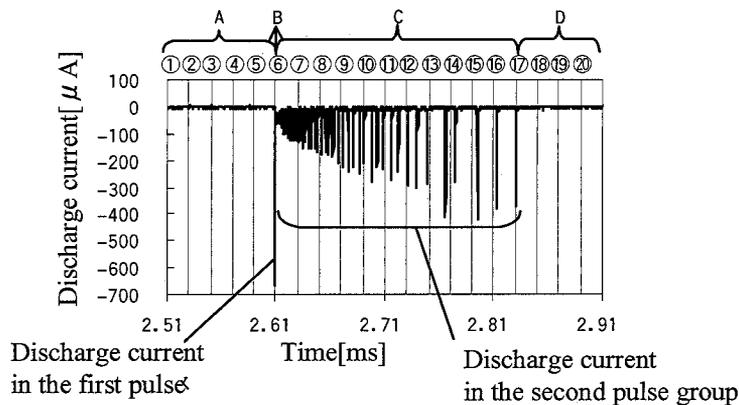
ペルチェ素子が作動し 結露が発生する気温26℃、相対湿度60%環境下において、印加電圧を-5.10 kV、放電電流平均値を-6 μ Aに制御した状態での放電電流波形の観測結果を Fig.4-6 に示す。Fig.4-6 (a) から放電電流波形は第一パルスをピークとする周期的なパルス群から成ることがわかる。このパルス群の周波数は平均すると1.84 kHzである。この放電電流波形から2.51~2.91 ms間のパルス群を拡大した波形を示す Fig.4-6 (b)。この図から放電電流パルス群はピークとなる第一パルスとそれ以降の小パルス群から成り、これらのパルス群発生時に放電すなわち静電霧化微粒子水と空気負イオンが生じていると考えられる。

この周期的に発生する放電電流パルス群は、テーラーコーン先端でのコロナ放電

に特有の波形であり、第一パルスは水の表面からの荷電された水滴（静電霧化微粒子水）の放出により発生すると考えられている¹⁰⁾。



(a) The cyclic waveform of discharge current



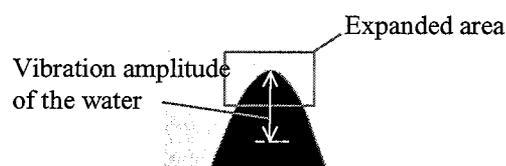
(b) The waveform of discharge current (from 2.51ms to 2.91ms)

Fig.4-6 The waveform of discharge current

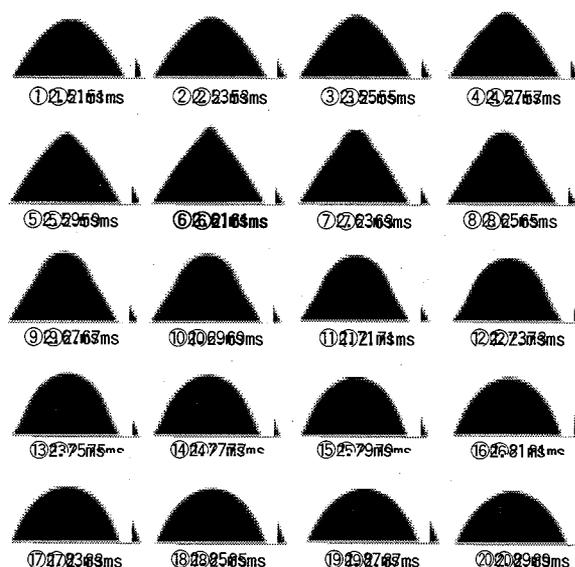
4. 3. 2 放電電極先端の水の振動観察

前節と同じ条件下で、放電電流波形と同期させ高速度カメラで観察した放電電極先端の水の振動観察結果を Fig.4-7 に示す。Fig.4-7 (a) は 2.51 ms の観察結果を、Fig.4-7 (b) は 2.51~2.89 ms 間の放電電極先端の水の振動観察結果の拡大図をそれぞれ示す。Fig.4-7 (b) の表示間隔は撮影間隔 $10\mu\text{s}$ の 2 倍の $20\mu\text{s}$ とし、その 1

フレームは Fig.4-6 (b) の放電電流波形の拡大図の横軸の目盛線に対応する。この水の振動は放電電極と GND 電極間の高電界による静電気力によって荷電されて GND 電極間との電氣的引力で放電電極先端部の水がテーラーコーンを形成し、その先端から分裂することでテーラーコーンが電荷を失い、放電電極側に水の表面張力によって戻されることを繰り返すために生じると考えられる。放電電極から GND 電極に向けて 空気負イオンの発生にともない GND 電極では 0.3ms^{-1} のイオン風が発生している。放電電極と GND 電極間距離は本実験では 3mm であり、静電霧化微粒子水が放電電極から GND 電極に到達する時間は平均 0.01s と試算されるため放電電極と GND 電極間での静電霧化微粒子水からの蒸発現象は無視できると考える。



(a) The water at tip of the electrode(at 2.51ms)



b. Expanded figure of the tip of the water (from 2.51ms to 2.89ms)

Fig.4-7 Vibration of the water at tip of the electrode

Fig. 4-8 に Fig. 4-7 の水の振動観察結果から算出した放電電極先端部から水の先端部までの水の振動変位と時間の関係について示す。放電電極先端の水の振動変位については Fig. 4-7 (a) に示している。また、Fig. 4-8 の縦軸は水の振動変位の最大値との比を示しており、水の振動変位が最大となる時、すなわち放電電極先端のテーラーコーンの先端角が最も鋭角になる 2.61 ms のときである。ここで Fig. 4-6 の放電電流波形と比較すると、2.61 ms において第一パルスのピークが生じていることがわかる。テーラーコーンの先端が最も鋭角となる 2.61 ms のとき、テーラーコーンの先端に電界が集中し先端から水が分裂していると考えれば、Fig. 4-9 に示すような放電電極先端の水の挙動仮説が考えられる。

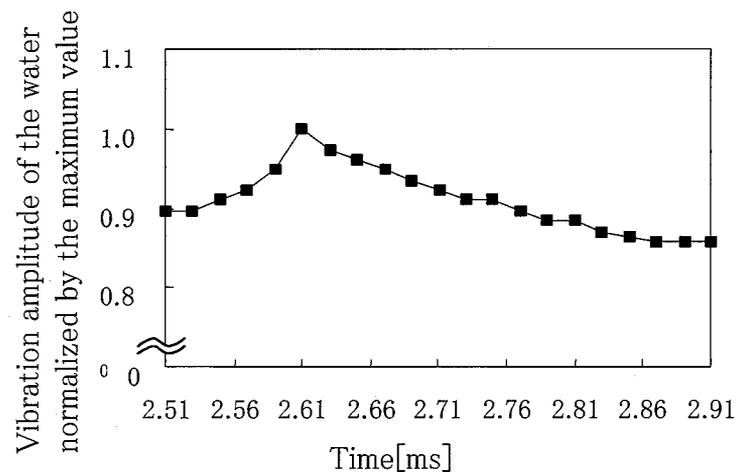


Fig.4-8 Relation between vibration amplitude of the water at tip of the electrode and time

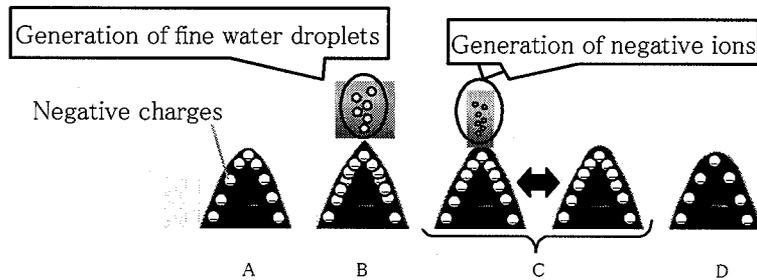


Fig.4-9 Transformation cycle of the water

Fig.4-9 でのそれぞれの放電極先端部の水形状の英字 A~D は Fig.4-6 (b) の放電電流パルス群の英字 A~D に対応し、それぞれの時間においては以下の現象が繰り返して生じていると考えられ、静電霧化微粒子水と空気負イオンの発生過程の仮説が考察できる。

- A. 放電停止：負電荷が水の表面へ集中。
- B. 放電開始：テーラーコーン先端が最も鋭角になったときフィールドエミッションにより電子を放出、放電開始に伴い、水が分裂し放電電流第一パルスが発生。分裂した水はレイリー分裂¹⁾を繰り返して静電霧化微粒子水が発生。
- C. 断続放電：空間中の空間電荷と、テーラーコーンが放電電極側へ引っ張られる影響から時間と共に周期が長くなり振幅が大きくなる断続的なコロナ放電（小パルス群）が生じ、空気負イオン発生。
- D. 放電停止：空間中に電子が無くなり放電停止。（上記 A~D を繰り返す。）

4. 3. 3 静電霧化微粒子水と空気負イオンの個数濃度計測

気温 26℃、湿度 40%環境下において、放電電流平均値を $-6\mu\text{A}$ 及び $-12\mu\text{A}$ の定電流に制御し、印加電圧を -4.75 kV から -5.50 kV に変化させた場合の静電霧化微粒子水及び空気負イオンの個数濃度を計測した。静電霧化微粒子水の個数濃度計測では Fig.4-4 で示す粒径 2 nm 以下の粒子除去装置を併用して計測を行なった。計測結果を Fig.4-10 と Fig.4-11 に示す。

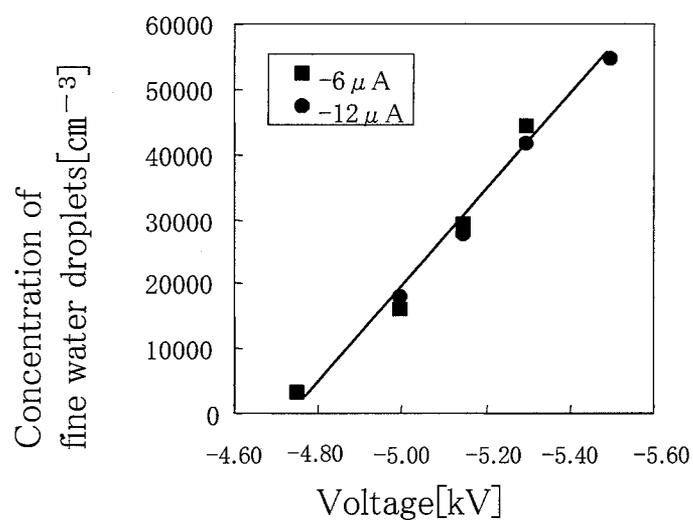


Fig.4-10 The relation between the concentration of fine water droplets and voltage

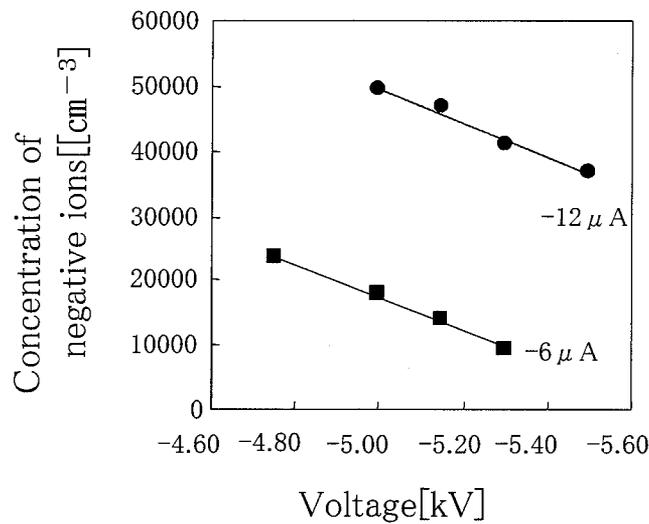
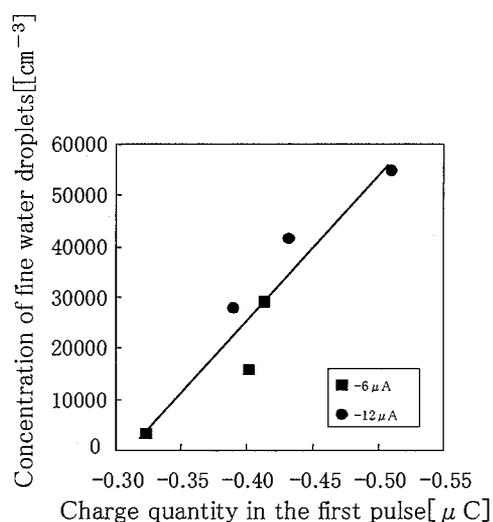


Fig.4-11 The relation between the concentration of negative ions and voltage

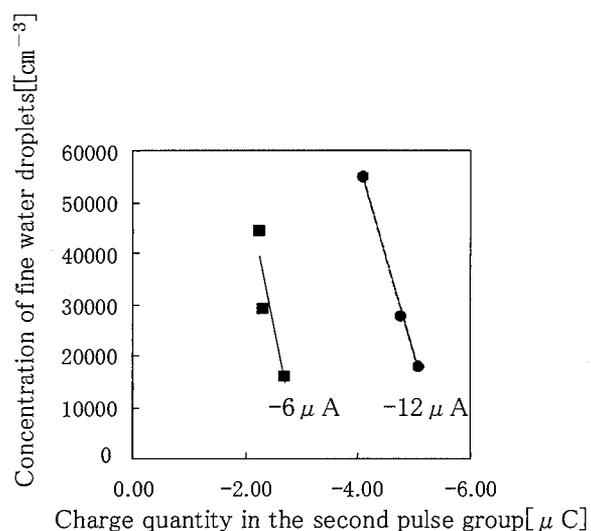
Fig.4-10 で静電霧化微粒子水個数濃度は放電電流に関わらず印加電圧と相関があることが確認できる。Fig.4-11 から空気負イオン個数濃度は放電電流に依存し、印加電圧の増加に伴い減少した。この電圧上昇にともなう、空気負イオンの減少傾向は Fig.4-10 の静電霧化微粒子水が増加している結果から、電圧（入力エネルギー）が増加することで放電電極先端部での電荷蓄積が促進され、静電霧化微粒子水発生の第一パルスの周波数が増えることで静電霧化微粒子水の量が増加し、入力エネルギーが静電霧化微粒子水発生に消費されるために第一パルス以降のパルス群が減少するのではないかと推察する。

ここで、静電霧化微粒子水及び空気負イオンの個数濃度計測と同時に観測した放電電流波形から第一パルス及び第一パルスを除いた小パルス群の波形を積分することで電荷量を算出し、第一パルス及び第一パルスを除いた小パルス群の電荷量と静電霧化微粒子水個数濃度の関係を Fig.4-12 に、空気負イオン個数濃度との関係を Fig.4-13 に示す。Fig.4-12 から静電霧化微粒子水個数濃度と放電電流第一パルスの電荷量とで相関があることがわかり、Fig.4-13 からは空気負イオン個数濃度と第一

パルスを除いた小パルス群電荷量と相関があることがわかる。この結果から前節で考察した放電電極先端の水の先端角が最も鋭角になる放電電流波形の第一パルス発生時に主として静電霧化微粒子水が発生し、第一パルス以降の小パルス群では主として空気負イオンが発生するという Fig. 4-9 の静電霧化微粒子水と空気負イオンの発生過程の仮説と符合する現象であると考えられる。

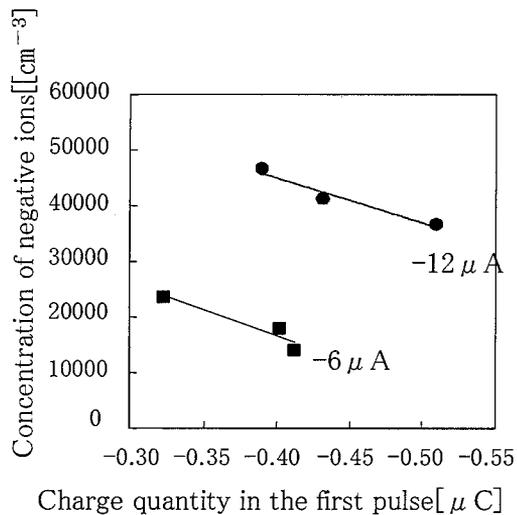


(a) The relation to the charge quantity
in the first pulse

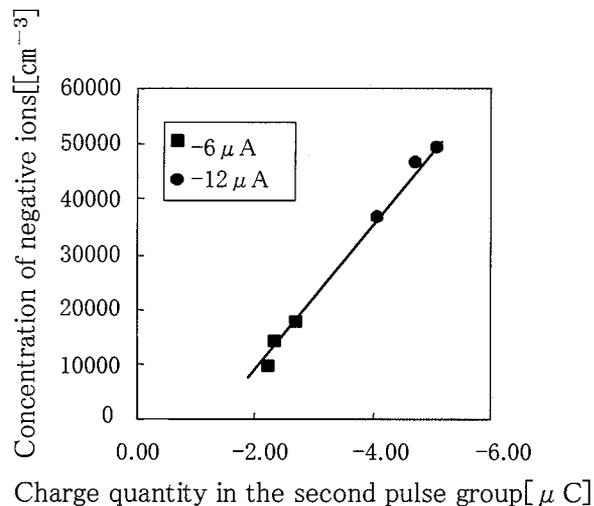


(b) The relation to the charge quantity
in the second pulse group

Fig.4-12 The relation between the charge quantity and
the concentration of fine water droplets



a. The relation to the charge quantity
in the first pulse



b. The relation to the charge quantity
in the second pulse group

Fig.4-13 The relation between the charge quantity and
the concentration of negative ions

4. 4 おわりに

空気清浄機に搭載されている静電霧化微粒子水発生装置において、放電電極と GND 電極間に流れる放電電流波形が周期的な第一パルスと小パルス群から成ることを観測した。放電電流波形と同期した放電電極先端の水の振動観察を行った。その結果から放電電極先端の水の先端角が最も鋭角になる放電電流波形の第一パルスと同時に静電霧化微粒子水が発生し、第一パルス以降の小パルス群では空気負イオンが発生するという発生過程の仮説を考案した。

静電霧化微粒子水発生装置で2nm以下の空気負イオンを除去する装置を試作設置し、本除去装置を用いた静電霧化微粒子水と空気負イオンの個数濃度計測から以下のことを確認した。

- 1) 静電霧化微粒子水個数濃度と放電電流第一パルス電荷量が相関すること。

2) 空気負イオン個数濃度と放電電流第一パルス以降の小パルス群電荷量が相関すること。

これらの知見から静電霧化微粒子水と空気負イオン発生過程の仮説を考察した。

参考文献

- 1) I. Wuled LENGGORO, K. Okuyama: Generation of Droplets and Ions by Electropray, J. Soc. Powder Technol., 37 753-760 (2000) (in Japanese)
- 2) N. Iwamoto, H. Suda, Y. Matsui, T. Yamauchi, K. Okuyama: The Study of Deodorization using Electrostatic Atomization, Proc. the 20th Symposium on AEROSOL SCI. & TECH., p.59-60 (2003) (in Japanese)
- 3) H. Suda, N. Iwamoto*, Y. Matsui, T. Yamauchi, K. Okuyama: The Study of Application using Electrostatic Atomization Proc. the 27th Annual Meeting the Institute of Electrostatics Japan., p.237-238 (2003) (in Japanese)
- 4) H. Suda, N. Iwamoto, S. Azukizawa, T. Yamauchi, K. Okuyama, N. Sahashi, Y. Takahashi, E. Abe: Removal of Adsorbed Odor and Inactivity of Antigen of Pollen using Electrostatic Atomization, Proc. 22th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, p.208-209 (2004) (in Japanese)
- 5) H. Suda, T. Nakada, S. Azukizawa, T. Tanaka, T. Yamaguchi, T. Yamauchi: Odor Removal and Allergen Neutralization Effects of Static Atomization Technology Applied Air Purifiers, Matsushita Electric Works Technical Report, Vol.53, No.3, p.16-19 (2005) (in Japanese)
- 6) Taylor. G. I.: Disintegration of Water Drops in an Electric Field, proc. Roy. soc. London, A280, p.383-397 (1964)
- 7) J. Fernandez de la Mora: The effect of charge emission from electrified liquid cones, J. Fluid Mech, Vol.243, p561-574 (1992)
- 8) N. Kitagawa: Atmospheric Electricity, Tokai University Press, (1996) (in Japanese)
- 9) T. Sugimoto, K. Asano and Y. Higashiyama: Negative corona discharge at a tip of water cone deformed under dc field, J. Electrostatics, 53, p.25-38 (2001)
- 10) T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga, K. Takeuchi: Size Distribution Measurement of Nanometer-Sized Aerosol Particles Using DMA under Low-Pressure Conditions, J. Aerosol Sci., Vol.28 No.2, p.193 (1997)

第5章 静電霧化微粒子水における電荷数の解析

5.1 緒言

近年、省エネの観点から住宅の高密度化、高断熱化が進んでいるために、室内空気に対しての健康・快適性の関心が高まっている。従来の空気浄化技術は清浄機内の活性炭フィルターに空気を循環させて脱臭などの操作を行っていたが、この方法では壁やカーテンに付着した臭気を分解除去することが不可能であった。一方、ペルチェ素子の冷却側に放電電極を設け結露水に高電圧を印加することで対極間との静電気力によって帯電微小水（微粒子水）を空間中に噴出させる静電霧化現象¹⁾がアクティブな空気浄化技術として注目されており、発生する微粒子水が室内の空間臭、付着臭を消臭すること²⁾、花粉抗原を失活³⁾させる性質があることが報告されている。この静電霧化装置は、すでに空気清浄機に搭載され市販されている。この静電霧化微粒子水の脱臭作用、抗原不活化作用などの機構解明のためにその粒子径分布や活性種（ラジカル）、イオン種等の性状把握が一部なされているが、その複雑な発生メカニズムのために静電霧化微粒子水の電気的特性が明らかとなっていない部分が多い。

これまでに静電霧化微粒子水のサイズ分布を微分型電気移動度計測器（ワイコフ社製：クラスターDMA、以下 cDMA）とファラデーカップ電流計（以下 FCE）で計測した例があるが、5nm と 13nm 付近にピークを有するバイモーダルな分布であり、その原因は不明であった。ここで、この cDMA-FCE システムでは、生成粒子が平衡状態に荷電されていることを仮定して、電気移動度から粒子径と個数濃度を算出しているために、発生した粒子が非平衡に多価荷電されている場合には粒子径の算出に差異が生じる。そこで本研究では、静電霧化微粒子水の荷電中和前後の粒子径分布を DMA 及び凝縮核計数器（以下 CNC）を用いて計測し、更にタンデム DMA 法によって微粒子水が持つ電荷数を詳細に解析することで、静電霧化による微粒子水の生成過程を評

価した。

5. 2 実験装置および方法

静電霧化微粒子水の発生装置の概略を Fig.5-1 に示す。この装置ではペルチェ素子の冷却側に放電電極とその上方に同心円対極を配置し放電電極先端部に電界集中させる構造になっている。放電電極を冷却して空気中の水蒸気を結露させることで放電電極に水を供給し、その放電電極に約-5kV の DC 電圧を加えることで放電電極先端より静電霧化微粒子水を発生させる。

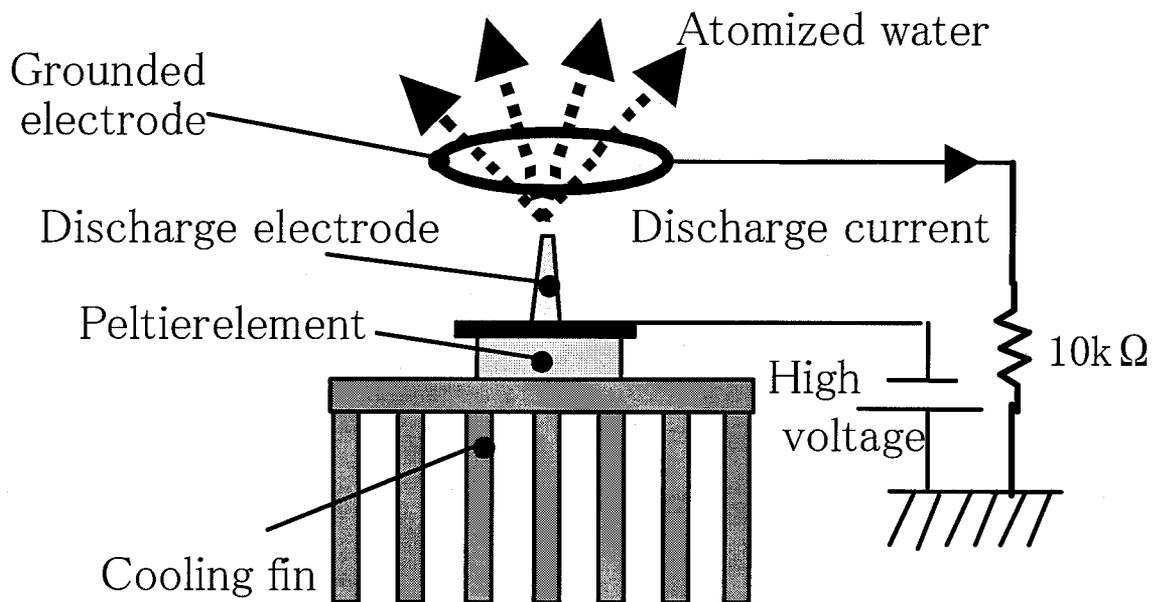


Fig.5-1 Electrostatic atomizer

測定はまず発生した静電霧化微粒子水を直接、cDMA-FCE系と nanoDMA (TSI 社製: model3085) -CNC (凝縮核計数器: TSI 社製 Model 3025A) 系に導入し、それぞれの系で計測されるサイズ分布を比較した (Fig.5-2 (a))。cDMA-FCE系と nanoDMA-CNC系は完全なクロスチェックを行っていないので厳密には同一かどうかは不明ではあるが、本実験での粒径範囲 (3~30nm) ではほぼ同一と考えた。次に、微粒子水の帯電状態を検証するために、生成した静電霧化微粒子水を、放射線源 (^{241}Am : α 線源 3.7MBq) を用いた荷電中和器に導入し、モビリティ分布に変化があるかを測定した (Fig.5-2 (b))。

更に静電霧化微粒子水の電荷数分布を詳細に解析するために、nanoDMA をもう一台設置し多価荷電粒子の割合を求めた (タンデム DMA: Fig.5-2 (c))。この系では、一台目の DMA で任意の電気移動度に分級した静電霧化微粒子水を荷電中和した後、二台目の DMA と CNC を用いて測定した。微粒子水が初期状態で多価に荷電している場合、二台目の DMA では電荷数に応じて複数のピークが得られる。

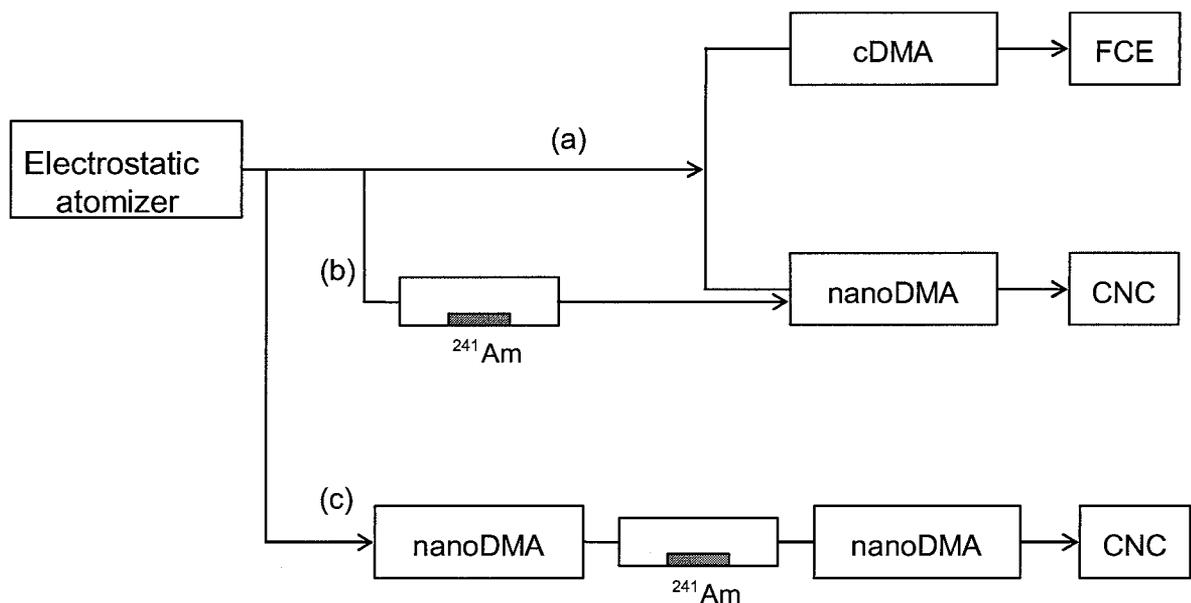


Fig.5-2 Experimental system used in this study

5. 3 実験結果

1) 微粒子水のサイズおよびモビリティ分布

発生した静電霧化微粒子水を Fig.5-2(a) の系で測定した結果を Fig.5-3 に示す。いずれの場合も横軸の粒子径および縦軸の個数濃度は電荷数を1と仮定して求めた。電流値から個数を計測したファラデーカップでは、2~3 倍程度のピーク個数濃度が得られ、また cDMA による分級では 5nm と 13nm 付近に2つのピークが存在するのに対し、凝縮成長によって光学的に検出した凝縮核計測器では、ピーク個数濃度が相対的に低く、かつ 13 nm 付近のピークは検出されなかった。次に Fig.5-2 (b) の系で荷電中和を行った。 ^{241}Am からの α 線が空気を電離し、イオンを発生する。発生した両極イオンが荷電を中和する原理を用いた。静電霧化装置では、電極先端部でコロナ放電が生じることで負イオンが微粒子水と同時に発生するため、放射線による中和に影響を及ぼす可能性がある。

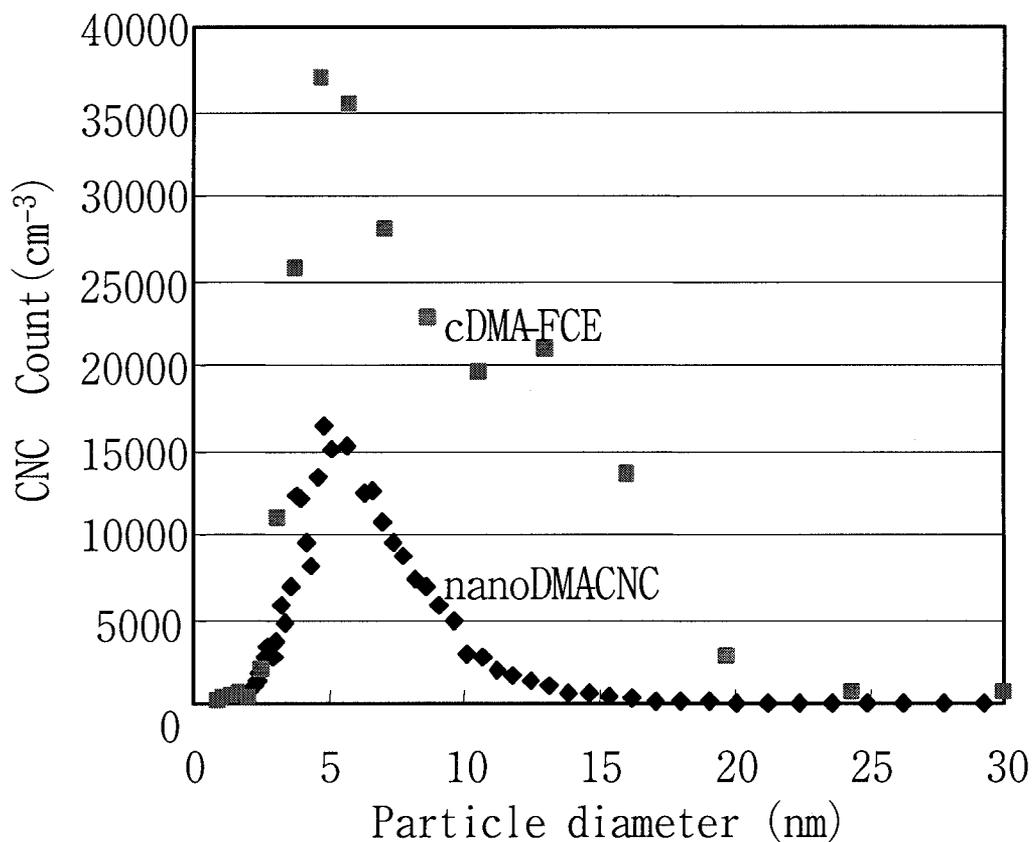


Fig.5-3 Size distributions of water droplets generated by the electrostatic atomization. The number of electrical charge of each droplets was assumed to be unity.

そのため ²⁴¹Am からの α 線が空気電離し、両極イオン発生によって、荷電中和が正常になされているかどうかを予備的に確認するために、²⁴¹Am で生成される両極イオンの個数濃度をイオンカウンター（ダン科学社製）を用いて計測した。静電霧化装置で発生する微粒子水ならびに負イオンを通過させた場合でも、²⁴¹Am 出口において空気負イオンと空気正イオン数は各々 $4.5 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ で変化せず、²⁴¹Am からの α 線による空気電離で発生する両極イオンが中和に十分な量のイオンが生成されていることを確認した。

Fig.5-4 に発生した静電霧化微粒子水を ^{241}Am によって荷電中和することによるモビリティ分布の変化を DMA と CNC で測定した結果を示す。荷電中和前の分布のピーク位置が約 $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であったのに対し、荷電中和後のピークは $9 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 付近にあり、荷電中和によってモビリティのピーク的位置がより小さくなることが確認された。即ち、静電霧化微粒子が多価荷電の液滴である可能性が示唆された。

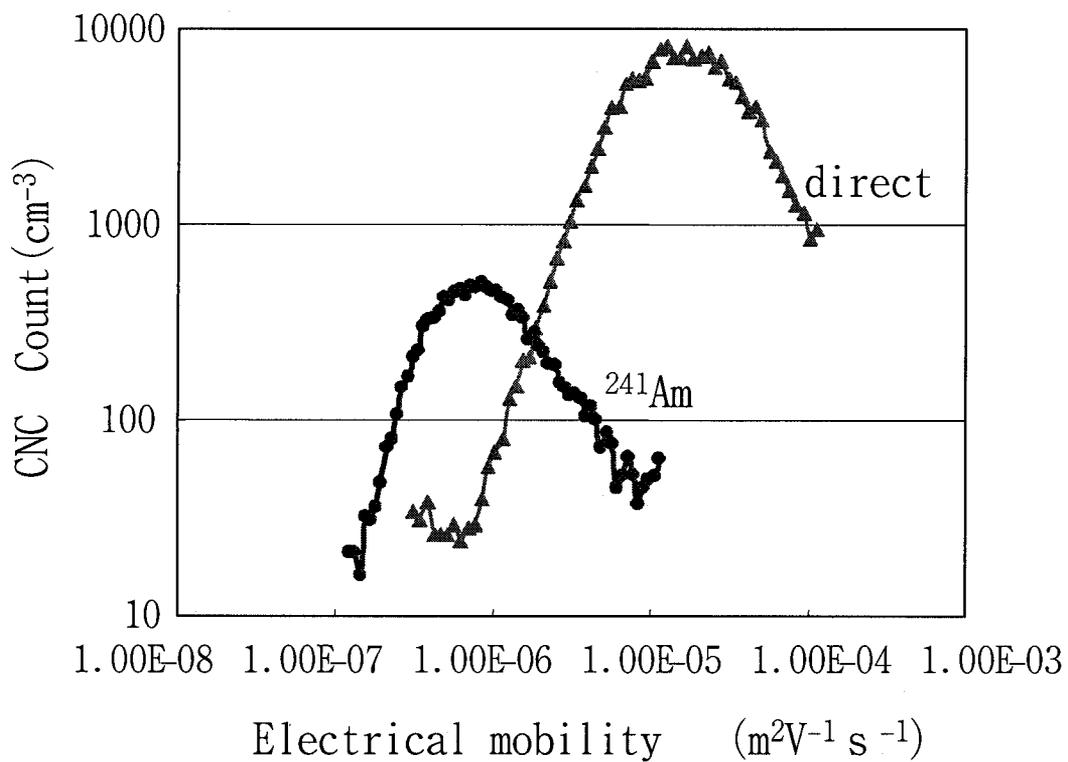


Fig.5-4 Mobility distributions of water droplets generated by the electrostatic atomization with/without charge neutralization.

2) 電荷数分布の測定

静電霧化微粒子水の電荷数分布を計測するために nanoDMA をもう一台設置したタ
ンデム DMA システム (Fig5-2 (c)) によって多価荷電粒子の割合を求めた。一台目
の DMA で電気移動度 $6.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (印加電圧 95 V、一価と仮定した場合の電気
移動度径 5.7 nm) に分級した静電霧化微粒子水を荷電中和した後、二台目の DMA2
と CNC を用いて個数濃度を測定した結果を Fig.5-4 に示した。縦軸は CNC のカウン
ト数 (cm^{-3})、横軸は二台目の DMA2 に印加した電圧 (V) である。図中の●は実測値を
示しており複数の電圧でピークが見られることから多価荷電粒子が数多く存在して
いることが明らかとなった。

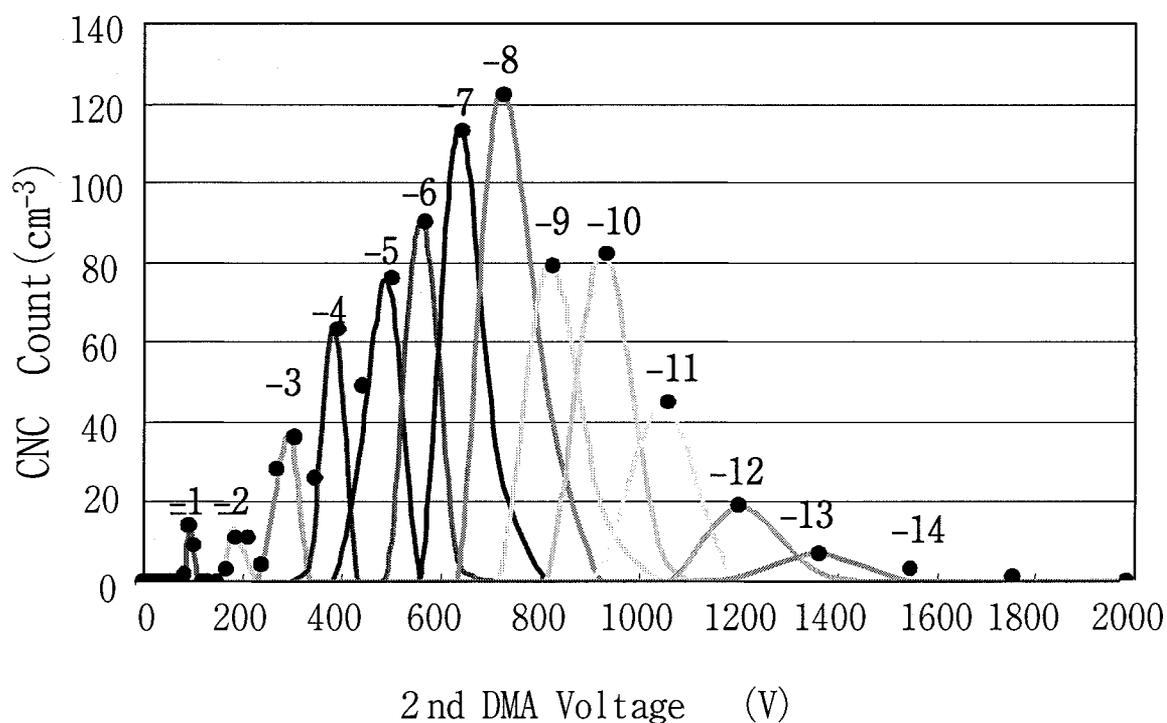


Fig.5-5 Distributions of neutralized monodisperse water
droplet ($6.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) measured by the 2nd DMA.

実線は、エアロゾル粒子の粒径分布として広く適用性が認められている対数正規分布 (式 (1)) によりフィッティングした理論線であり、各ピークに付した数字は静電霧化微粒子水が本来持っていたと考えられる電荷数を表している。ここで N は電荷数、 V は 2 段目 DMA の電圧、 σ_g は幾何標準偏差である。

$$\frac{dN}{dV} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} V \ln \sigma_g} \exp \left[\frac{-(\ln V - \ln V_{\text{peak}})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad (1)$$

フィッティングによる解析結果より、DMA1 で電気移動度 $6.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で分級した静電霧化微粒子水は、1 価から最大 14 価の電荷を有し、8 価にピークを持つ幅広い電荷数分布を持っていることが明らかとなった。このことにより、多分散粒子の荷電中和で見られたモビリティ分布の変化 (Fig. 5-5) は、多価荷電粒子の中和によるものであったと確認された。

3) モビリティによる電荷数分布変化

同様の方法で DMA1 の電気移動度 $5.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (印加電圧 970 V、電気移動度径 20 nm)、 $2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (印加電圧 300 V、10 nm)、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (印加電圧 50 V、4 nm) の各部分での荷電数を計測した結果をそれぞれ Fig. 5-6 (a) ~ (c) に示す。

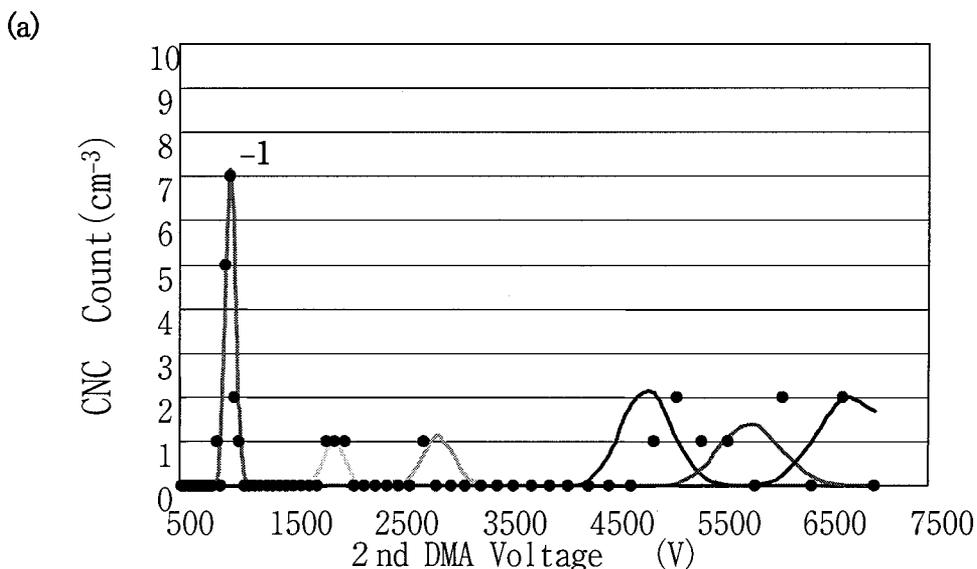
一台目の DMA で電気移動度 $5.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となるように微粒子水を分級した場合、ピークは 1 価帯電の位置に存在し、1 価から 3 価の分布を示した。10kV 以上の電圧を DMA に印加できないため、さらに多価荷電の粒子が含まれている可能性もあるが、1 価のピークにおける粒子個数濃度から、電気移動度径 20nm の静電霧化微粒子水は、ほとんどが 1 価の微粒子であることが推測される。次に電気移動度が $2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の部分では、Fig. 5-5 の結果と同様に、7 価をピークに 1 価から 14 価の幅広い電荷数分布が認められた。さらに電気移動度 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ では 4 価の電荷

数をピークに1価から7価の電荷数分布が認められた。以上より、一台目のDMAで選別されたモビリティに応じて、電荷数に分布が存在することが明らかとなった。

4) 静電霧化装置への印加電圧変化による影響

微粒子水の生成状態をより詳細に検討するために、Fig.5-2 (a) の nanoDMA-CNC 測定システムを用いて静電霧化装置の放電電極と対極間の印加電圧を変化させたときの静電霧化微粒子水の荷電数を評価した。この実験では静電霧化装置の放電電極と対極間の放電電流値を $6 \mu\text{A}$ に固定した状態で印加電圧のみを変化させた。得られたモビリティ分布を Fig.5-7 に示す。印加電圧の増加に伴い、特に微小粒子径側（モビリティ $\sim 10^{-5} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）で若干の個数濃度は増加が認められたものの、それほど大きなモビリティ分布の変動は認められなかった。

この電圧変化時の荷電数の変化をタンデム DMA で計測した。まず、一台目の DMA で電気移動度が $7.6 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ （印加電圧 65V）となるように分級した場合、放電部での印加電圧を -4.7kV と -5.1kV に設定したときの、荷電中和によってそれぞれ得られた荷電数分布を Fig.5-8 (a) および (b) に示す。



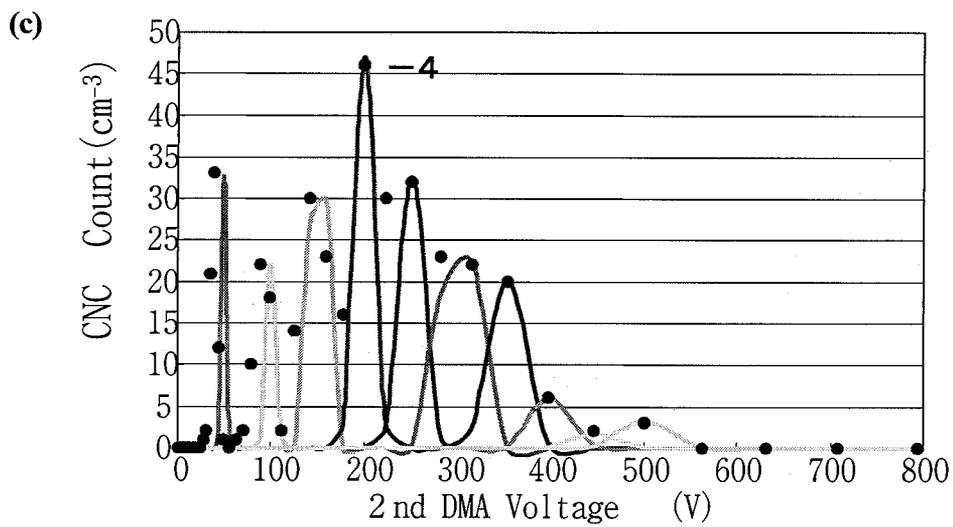
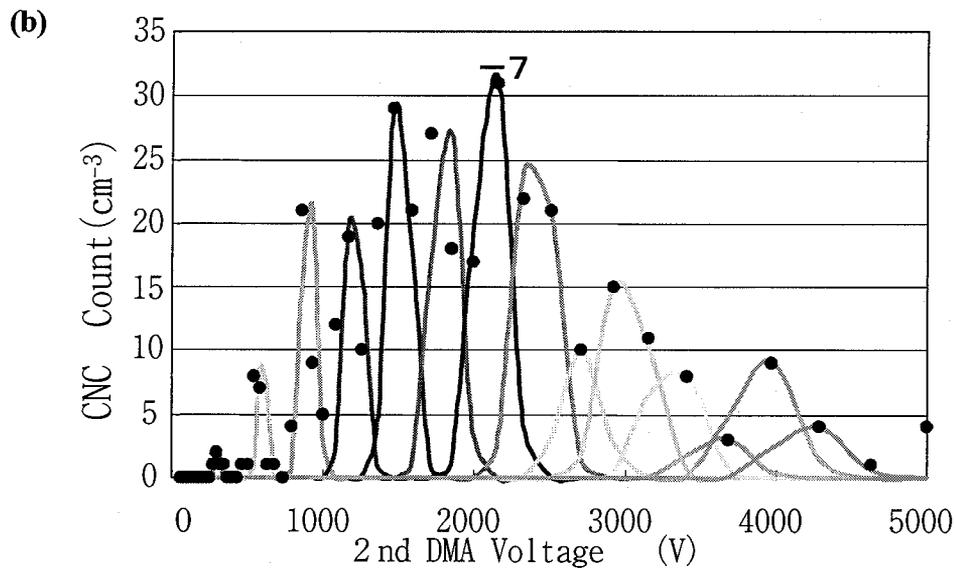


Fig.5-6 Distributions of neutralized monodisperse water droplets measured by the 2nd DMA.

The droplets were classified to be the mobility of

(a) $5.4 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, (b) $2.1 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ and

(c) $1.3 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ by the first DMA

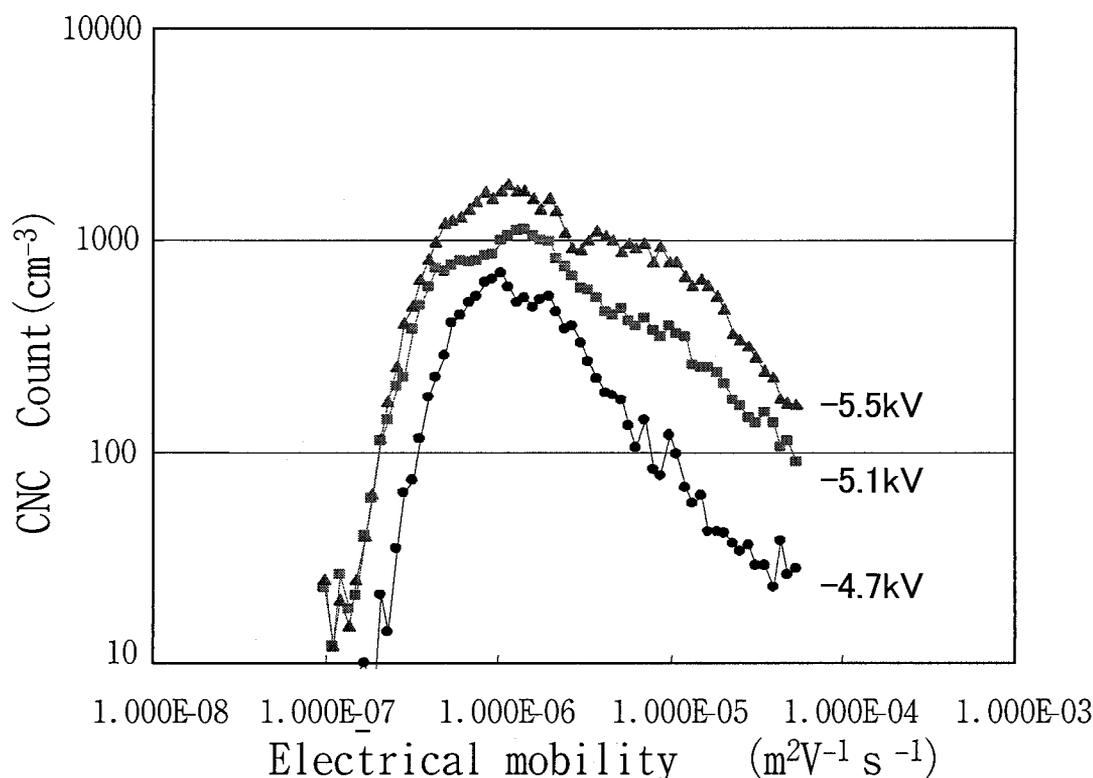
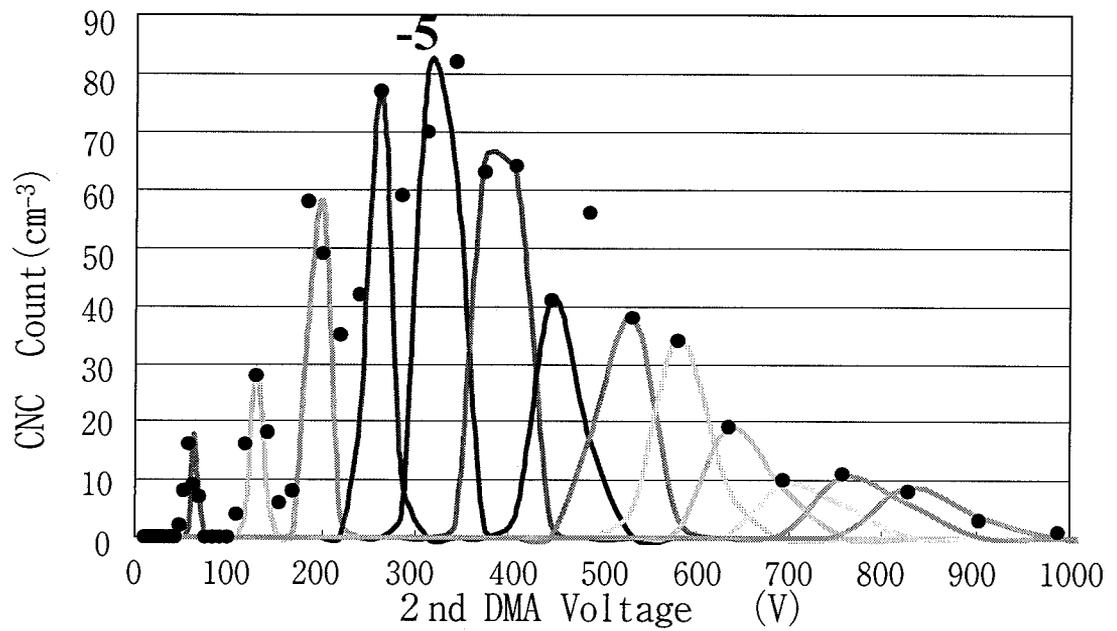


Fig.5-7 Changes in the mobility distributions of water droplets by the applied voltage to the electrode.

Fig.5-7ではモビリティ分布に大きな変化が見られなかったにも係わらず、印加電圧が -4.7 kV から -5.1 kV に変化することで荷電数のピークが5価から11価に大きく増加することが確認された。同様に電気移動度 $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DMA 印加電圧= 225 V)となるよう分級した微粒子水に対して、同じ2ケースの印加電圧に対して荷電数分布を計測した結果をFig.5-9 (a) および (b) に示す。この電気移動度でも放電電圧の増加にともない荷電数の増加が認められた。以上より、本研究のモビリティ範囲において、印加電圧が -4.7 kV から -5.1 kV に変化することで、モビリティ分布はあまり変化しないものの、平均荷電数は約2倍となることが明らかとなった。このことは静電霧化による微粒子水の発生メカニズムとも関連していると考え

られるが、電圧を印加することで形成されるテイラーコーンの形状変化や放電の電流値などにも依存すると考えられ、今後はさらに詳細な検討が必要であると考えられる。

(a)



(b)

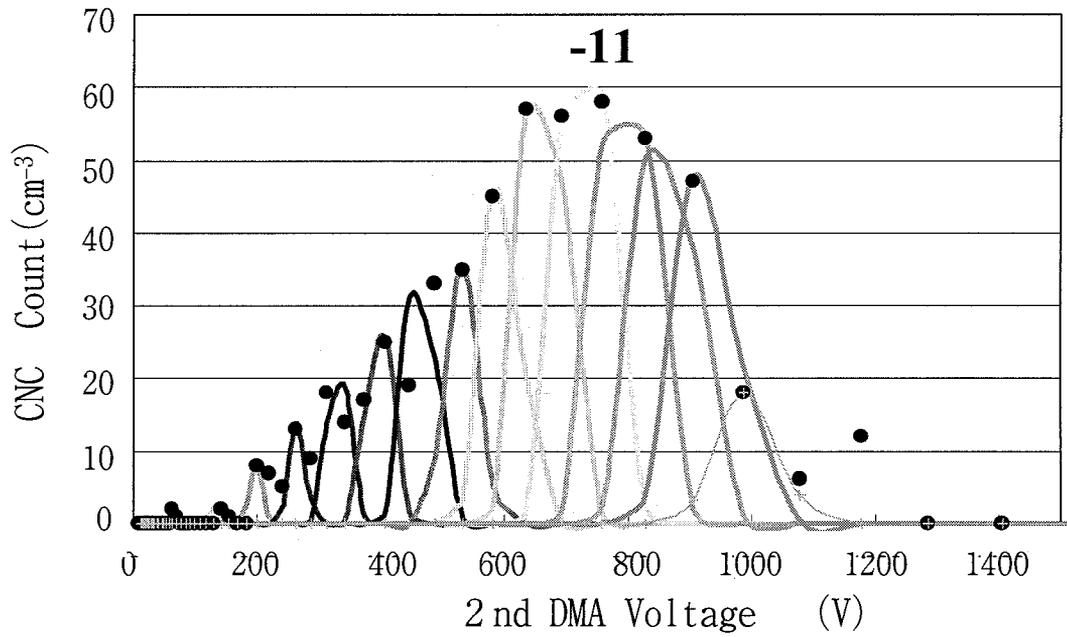
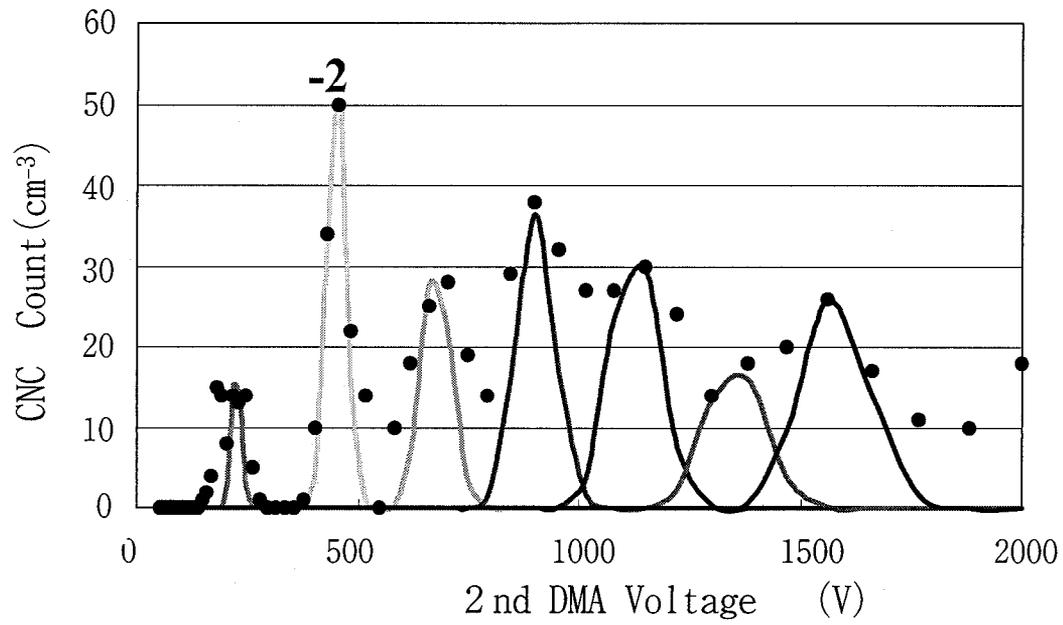


Fig.5-8 Distributions of neutralized monodisperse water droplet classified to be the mobility of $7.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. c. (a) The water droplet was generated by applying (a) -4.7 kV and (b) -5.1 kV to the electrode of electrostatic atomizer.

(a)



(b)

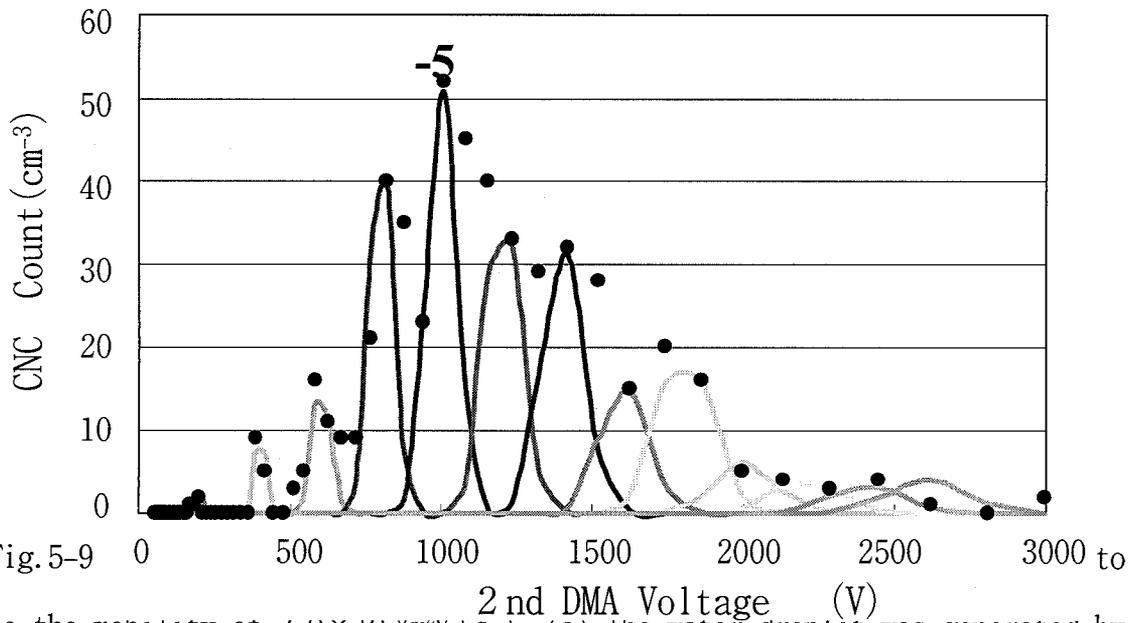


Fig.5-9 be the mobility of $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (a) the water droplet was generated by applying (a) -4.7kV and (b) -5.1kV to the electrode of electrostatic atomizer.

5. 4 考察

1) モビリティと荷電数の関係

上記の実験結果により、静電霧化による液滴微粒子は、そのモビリティや生成状態に依存して多価の荷電状態を有することが明らかとなった。Fig.5-10 に Fig.5-5 と同様の静電霧化微粒子水の荷電中和前後のモビリティ分布の変化を示す。この図に、タンデム DMA による荷電数の解析で得られたそれぞれのモビリティにおける最大荷電数を右軸で示す。この結果より、モビリティが約 $9 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ において、最大荷電数が8と最大となり、荷電中和前のモビリティ分布のピーク ($1.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) とほぼ一致している。すなわち、モビリティのピークにおいて最も電荷が効率的に微粒子水に与えられていることが分かった。

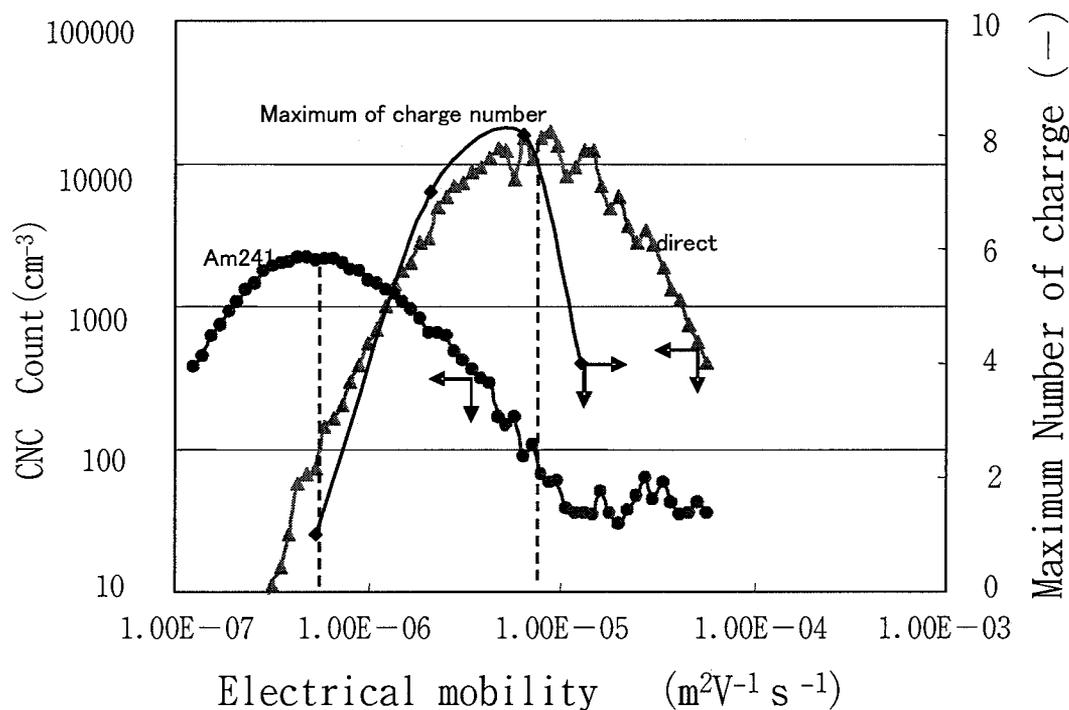


Fig.5-10 Comparisons of electrical mobility with charge number

また、静電霧化微粒子水を ^{241}Am 処理することで1価となるモビリティ分布のピークのモビリティは約 $9 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であることと直接導入時に得られたモビリティが約 $9 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。同一の静電霧化微粒子水がこれらの2種類のモビリティ分布になった。この現象については以下に考察する。静電分級装置で DMA 分級を支配する粒子のモビリティは次式 (式 (2)) で与えられる。

$$\text{粒子のモビリティ} \quad Z_p = \frac{peC_c}{3\pi\mu d_p} \quad (2)$$

電気移動度径が d_p で、 p 個の電気素量を持つ粒子のモビリティ Z_p は (2) 式で表される。 μ は媒質流体の粘度であり、 C_c は気体分子の不連続性を考慮した Cunningham の補正係数である。なお Cunningham の補正係数は式 (3) で表される。

$$\text{Cunningham の補正係数} \quad C_c = 1 + Kn \left\{ 1.257 + 0.4 \exp\left(\frac{-1.1}{Kn}\right) \right\} \quad (3)$$

ここで Kn (クヌッセン数) はガスの希薄度を表す無次元数であり、粒子が小さい場合 ($d_p \leq 1 \mu\text{m}$)、または希薄ガス中ではレイノルズ数とともに粒子の周りの流れを表す関数である。 Kn は気体分子の平均自由行程 λ と粒径 D_p の比で表せる。 $(Kn = 2\lambda / D_p)$ 以上の式から ^{241}Am 処理することで一価となった静電霧化微粒子水のモビリティと直接測定した静電霧化微粒子水のモビリティから電荷数を算出すると、約 8~10 個の電荷数を有することになり、タンデム DMA による荷電数とほぼ一致することになる。

一方、本研究で用いた発生条件では放電電極への印加電圧が -5.1kV でそのときの電荷が 10 価である場合、モビリティが $1.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の粒子の電気移動度径を算出すると約 15nm の大きさである。以上のことから、本研究で用いた静電霧化微粒子水発生装置から発生するイオンは、平均粒子径が約 15nm で多価荷電の粒子であることが明らかとなった。

2) レイリー限界との比較

静電霧化微粒子水は、静電噴霧と同様に主にレイリー分裂、即ち限界帯電量になった液滴の破碎・分裂によって生成すると考えられる。計測した1台目のDMAの電気移動度から1価を仮定して算出した電気移動度径及びその粒子径におけるRayleigh limit (Vm^{-1}) を計算した結果をTable1に示した。計算には、以下の式を用いた。

$$\text{電気移動度径 } d_p = p q_0 C_c / 3 \pi \mu Z_p \quad (4)$$

$$\text{限界帯電数} \quad q_R / q_0 \quad (5)$$

$$q_R = 8 \pi (\epsilon_0 \gamma R^3)^{1/2} \quad (6)$$

ここで p は電荷数、 q_0 は電荷素量 ($1.6 \times 10^{-19}C$)、 C_c は Cunningham の補正係数、 μ は気体の粘度、 Z_p は電気移動度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 γ は表面張力、 R は液滴の半径である。

観測された帯電数と Rayleigh limit の限界帯電数と比較するとかなり低い結果となった。

Fig.5-8 および Fig.5-9 で示したように、静電霧化時に電極への印加電圧を増加させると帯電数の増加が認められた。これは、放電極先端のテイラーコーン状態の水にかかる電圧が大きいほど局部的に電界強度が増加するため、テイラーコーン先端部の電子数が増え、テイラーコーン分裂時に出現する微粒子水に多くの電荷が存在するためと考えられる。この時に先述した理論上の限界電荷量よりはるかに少ない状態であるため、この微粒子水中に多価の荷電の存在が可能であると推察される。

Table5-1 Electrical properties in the fine water droplets

Electrical mobility classified by the 1stDMA ($\times 10^{-7} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	130	64	21
Number of maximum electric charges (-)	8	13	14
Calculated particle diameter (nm)	11.4	21.8	37.4
Number of limit electrification by Rayleigh limit (-)	54.2	143.2	247.6

実際の微粒子水の発生過程および電荷数は、経時的に変化していると考えられ、その過程を含んだ微粒子水発生メカニズムに関する詳細な検討は今後の課題である。

5. 5 おわりに

本研究で用いた静電霧化装置により生じる静電霧化微粒子水において、荷電中和前後の粒子径分布を計測し、更にその静電霧化微粒子水が持つ電荷数を評価した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 電気移動度径で 15~20 nm にピークをもち比較的ブロードな分布を持つ微粒子水である。
- 2) ほとんどの粒径範囲で幅広い電荷数分布を持っておりそのピークは 8~10 価である。観測された最大荷電数は 14 価で、Rayleigh limit より算出した限界帯電数よりはるかに低い。
- 3) 静電霧化電極への印加電圧を -4.7KV から -5.1 KV に変化させることで 荷電数が増加することが確認できた。

Nomenclature 記号説明

- N : charge number (-)
- V : voltage (V)
- σ_g : standard deviation (-)
- Z_p : electrical mobility ($m^2V^{-1}s^{-1}$)
- d_p : particle diameter (m)
- C_C : Cunningham coefficient(-)
- μ : air viscosity ($kgm^{-1}s^{-1}$)
- λ : mean free pass(m)
- ϵ_0 : dielectric constant(-)
- γ : surface tension

参考文献

- 1) Okuyama, K., M. Shimada, A. Okita, Y. Otani and S. J. Cho: Performance Evaluation of Cluster-DMA with Integrated Electrometer and Its Application to Ion Mobility Measurements. *Erozoru Kenkyu*, 13, (2), 83-93 (1998)
- 2) N. Iwamoto, H. Suda, Y. Matsui, T. Yamauchi, K. Okuyama: The Study of Deodorization using Electrostatic Atomization, Proc. the 20th Symposium on AEROSOL SCI. & TECH., p.59-60 (2003) (in Japanese)
- 3) H. Suda, N. Iwamoto, S. Azukizawa, T. Yamauchi, K. Okuyama, N. Sahashi, Y. Takahashi, E. Abe: Removal of Adsorbed Odor and Inactivity of Antigen of Pollen using Electrostatic Atomization, Proc. 22th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, p.208-209, 2004 (in Japanese)
- 4) T. Shimokage, S. Okumoto, T. Miyata, T. Yamauchi, S. Tero-Kubota: ESR analysis of radical species generated by electrostatic atomization, Proc. the 22th Symposium on AEROSOL SCI. & TECH., p.91-92 (2005) (in Japanese)

第6章 静電霧化微粒子水の化学成分分析

6.1 緒言

静電霧化微粒子水がカーテンのタバコ付着臭の脱臭や、ダニの死骸などのアレルギーの不活化ができることを報告している¹⁾がナノサイズの水が脱臭や不活化を発現するとは考えにくく、効果発現の要因の一つとして、生成した微粒子水中にラジカルやイオンなどの活性種が含まれているという仮説を提唱してきた。この活性種が大気中に広がり、臭いの化学物質と反応して無臭の物質に変化させ、アレルギー物質と反応してその効力を無くしてしまうメカニズムが有力であるとしてきた。しかし、その活性種については不明であった。

コロナ放電により生成した大気中の浮遊微粒子（大気エアロゾル）の成分については多くの研究がなされており²⁾、その放電電子が酸素プラズマを経て、炭酸イオン、硝酸イオンを硫酸イオンになることが示されている。しかし、静電霧化による微粒子水生成の場合、電極中に水が介在しており、コロナ放電と反応場が異なることが考えられる。静電霧化微粒子水を含む大気エアロゾルの成分に関する研究はなされていない。コロナ放電の研究でもラジカルについての言及がなされていない。静電霧化で生成する微粒子水の成分を解明することにより、微粒子水の効果・効能に寄与する化学的因子を明らかにし、さらなる電極開発・改良の際の性能指標として利用することが期待される。

本章では、水タンク式の静電霧化微粒子水の成分分析法としてスピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴（ESR）分析法とイオンクロマトグラフ（IC）分析法について紹介し、静電霧化微粒子水の化学的成分の分析結果を示し、静電霧化微粒子水と大気エアロゾルの組成変化とその反応メカニズムについて考察した。静電霧化微粒子水の化学成分分析では、ラジカル分析にはスピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴法、イオン分析にはイオンクロマトグラフ分析法を用いた。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 スピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴分析法

ラジカルは不対電子を持つため、ラジカルの検出には不対電子を直接観測できる電子スピン共鳴 (ESR) 分析を用いた。しかしラジカルは不安定であり短時間で消滅してしまうため、室温では ESR 分析によりラジカルを直接観測することは容易ではない。そこで、ラジカルと反応して室温で準安定なラジカル (スピンアダクト) となるスピントラップ剤を用いて、ラジカルをトラップし、ESR 分析を行い、観測されたスピンアダクトから生成しているラジカルを同定することができる。

1) スピントラップ剤

酸素中心のラジカル (スーパーオキシドラジカルおよびヒドロキシラジカルなど) のスピントラップ剤には 5-(diethoxyphosphoryl) -5-methyl-1-pyrroline-N-oxide (DEPMPO) を用いた。DEPMPO によるラジカルトラップ反応は Fig.6-1 に示すようになる。DEPMPO は通常多く用いられている 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO, Fig.6-2) に比べてスピンアダクトの安定性が高く、定量にも適している。

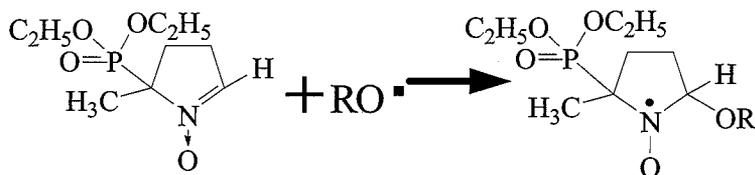


Fig.6-1 ラジカルと DEPMPO との反応

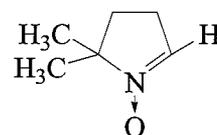


Fig.6-2 DMPO

また、窒素中心ラジカル ($\text{RN}\cdot$, 一酸化窒素ラジカルなど) のスピントラップ剤には Fe-DTCS₂ 錯体 [DTCS: N-(dithiocarbonyl)sarcosine] を用いた。Fe-DTCS₂ 錯体と窒素ラジカルが反応すると Fig.6-3 に示すような安定ラジカルになって検出可能になる。

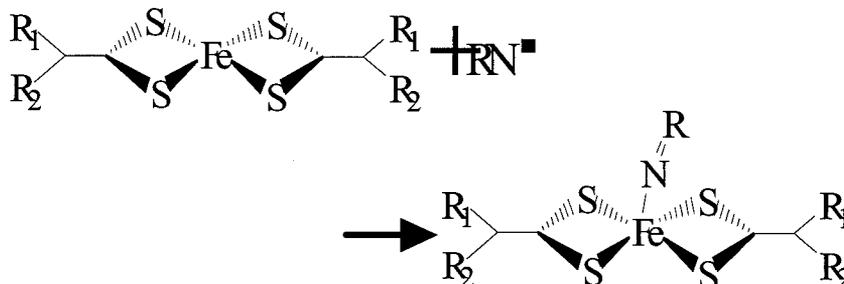


Fig.6-3 ラジカルと Fe-DTCS2 錯体との反応

2) スピニアダクトの ESR スペクトル

DEPMPO が酸素中心ラジカルをトラップした時のスピニアダクトの ESR スペクトルを Fig.6-4 に示す。a) はスーパーオキシドラジカルと DEPMPO とのスピニアダクト (DEPMPO-OOH)、b) はヒドロキシラジカルと DEPMPO とのスピニアダクト (DEPMPO-OH) の ESR スペクトルである。両者とも 8 本の微分型ピークを持つ ESR スペクトルであるが、a) の②、③、⑥、⑦のピークが複数に分裂していることや b) の④と⑤のピーク間隔が a) に比べて狭くなっている部分が異なっている。よってこの部分に注目すれば、どのラジカル種が生成して、トラップされているかが分かる。

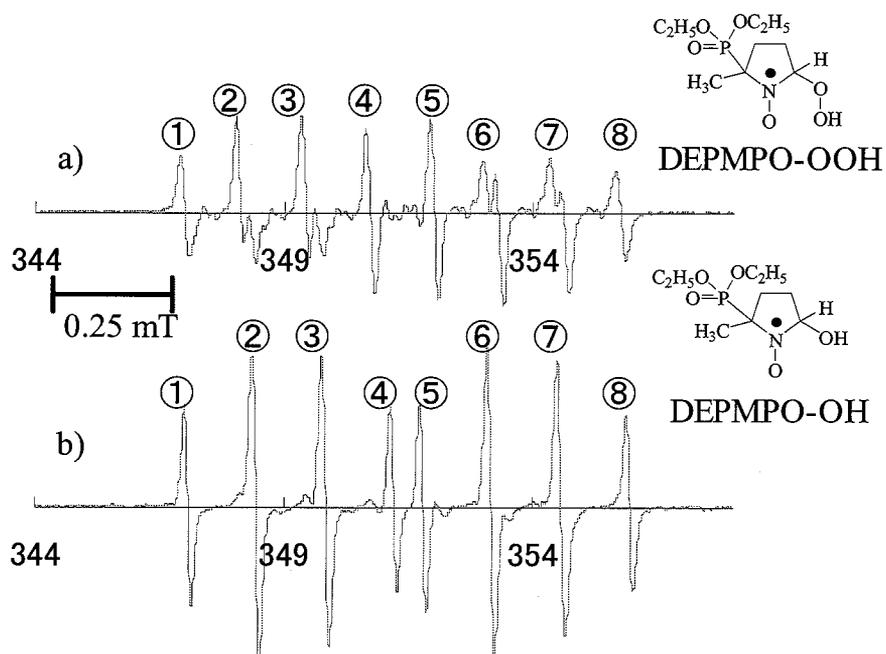


Fig.6-4 酸素中心ラジカルをトラップした際の
DEPMPPO スピンアダクトの ESR スペクトル

3) ラジカルの定量

スピニアダクトの ESR スペクトルのピーク面積はスピントラップ溶液中のラジカル濃度に比例する。よって既知濃度の水中で安定な標準ラジカル物質である TEMPOL (Fig.6-5) の水溶液を調整し、ESR スペクトルを測定し、そのピーク面積からラジカル濃度とピーク面積との検量線を作成することが出来る。ピーク面積は実測の ESR スペクトルを 2 回積分することで積分曲線から算出できる。この値から検量線によってトラップされたラジカル量を見積もることができる。

ESR 分析は ESR 分析装置 (bruker-biospin 社製, ELEXSYS E500) または東北大学 多元物質科学研究所の ESR 分析装置 (bruker-biospin 社製, E380) を用いた。

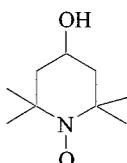


Fig4-27 TEMPOL

分析条件を Table6-1 に示す。測定には、サンプル位置調整による誤差をなくすために、キャピラリ型のフローセル (Bruker-biospin 社製 AquaX) を用いた。

Table6-1 ESR 分析条件

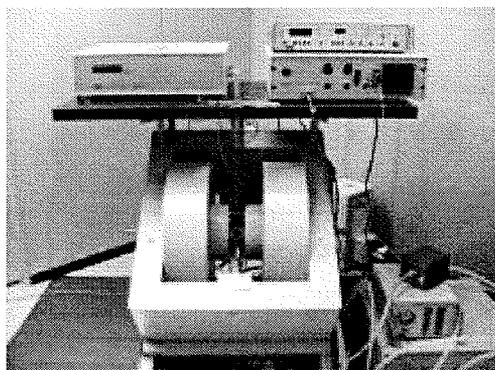


Fig.6-6 ESR 分析装置 (ELEXSYS E500)

測定モード	cw mode
マイクロ波周波数	約 9.8 GHz
マイクロ波強度 (増幅率)	2 mW (20dB)
中心磁場	351 mT
磁場挿引幅	14 mT
磁場挿引時間	41.92 s
磁場ポイント数	1024
磁場変調周波数	100 kHz
磁場変調振幅	0.075 mT
応答時間	41.92 ms
TimeConvexion	41.92 ms
積算回数	30

6. 2. 2 イオンクロマトグラフ分析法

静電霧化微粒子水をトラップした水中イオンの検出にはイオンクロマトグラフ (IC) 分析がもっとも一般的で有効な方法である。IC 分析は IC 分析装置 (DIONEEX

社)を用いた。陰イオンおよび陽イオンの分析条件をそれぞれ Table6-2 および Table6-3 に示す。

Table6-2 IC分析 陰イオン測定条件

分析項目	F ⁻ 、Cl ⁻ 、ClO ₂ ⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Br ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻
使用機種	DX-500 Anion System (DIONEEX社製)
分離カラム	IonPac AS12A
ガードカラム	IonPac AG12A
溶離液	2.7 mM Na ₂ CO ₃ / 0.3 mM NaHCO ₃
溶離液流量	1.1 mL / min.
除去システム	ASRS-I (アニオンオートサプレッサー/リサイクルモード)
試料注入量	50 μL
検出器	電気伝導検出器
定量計算方式	1点絶対検量線法

Table6-3 IC分析 陽イオン測定条件

分析項目	Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺
使用機種	DX-120 Cation System (DIONEEX社製)
分離カラム	IonPac CS12A
ガードカラム	IonPac CG12A
溶離液	20 mM メタンスルホン酸
溶離液流量	1.0 mL / min.
除去システム	CSRS-(アニオンオートサプレッサー/リサイクルモード)
試料注入量	25 μL
検出器	電気伝導検出器
定量計算方式	1点絶対検量線法

6. 3 実験結果

6. 3. 1 静電霧化微粒子水の電子スピン共鳴分析

1) 直接暴露によるラジカルトラップ

静電霧化微粒子水をスピントラップ溶液にトラップする方法として電極雰囲気中のガスをバブリングさせる方法が考えられるがガスを導入するチューブ内壁に衝突したラジカルは消失する可能性が高い。したがって Fig.6-6 に示すようにユニットを逆にして、スピントラップ溶液に直接暴露する方法を採用した。30 分間直接暴露した時の DEPMPO 溶液の ESR スペクトルを Fig.6-7 に示す。

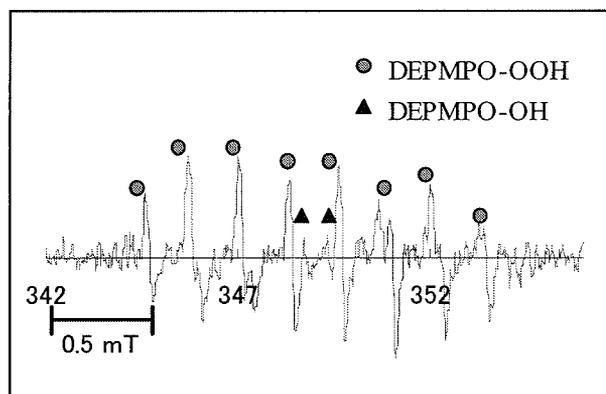
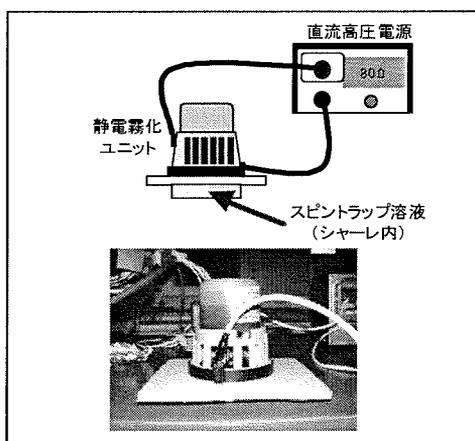


Fig.6-6 直接暴露によるラジカルトラップ法 Fig.6-7 静電霧化微粒子水暴露の ESR スペクトル

スペクトルはスーパーオキシドラジカル ($O_2^{\cdot-}$) とのスピンアダクト (DEPMPO-OOH) が主に検出された。静電霧化微粒子水と同時に生成しているラジカルは $O_2^{\cdot-}$ であることが明らかになった。さらに、ヒドロキシラジカル (HO^{\cdot}) とのスピンアダクト (DEPMPO-OH) も検出されていることから、 HO^{\cdot} も同時に生成していることが示唆された。

静電霧化時の酸素分子の寄与を明らかにするために、窒素気流下での直接暴露によるラジカルトラップ実験を行った。窒素気流下では DEPMP0-OOH のピーク強度が大きく減少することから、ラジカル生成に周囲の酸素分子が寄与していることが示唆された (Fig.6-8)。

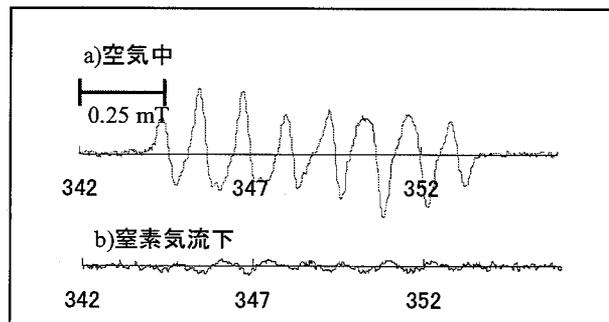


Fig.6-8 静電霧化微粒子水を暴露したDEPMP0のESRスペクトルの比較(a:空気中、b:窒素気流下)

さらに、Fe-DTCS₂ 錯体により窒素ラジカルの有無の確認を行った。直接暴露によるFe-DTCS₂ 錯体のESRスペクトルをFig.6-9に示す。

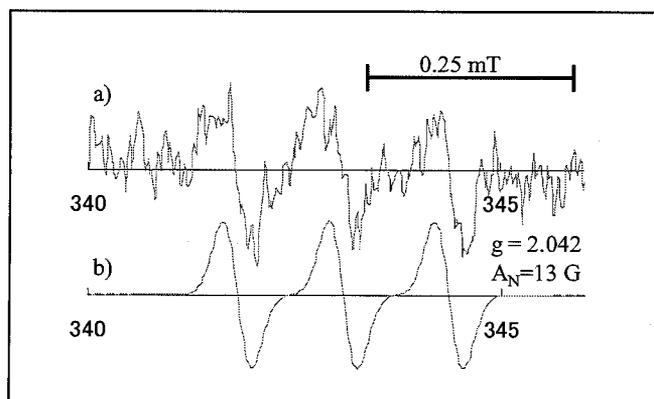


Fig.6-9 微粒子水を暴露したFe-DTCS₂ 錯体のESRスペクトル
(a:実測、b:シミュレーション)

スペクトルをシミュレーションして、磁氣的パラメータ (g 値、超微細結合定数 A_N) は Fe-DTCS₂ 錯体と一酸化窒素 (NO) ラジカルが反応した Fe-DTCS₂-NO 錯体が検出された。ゆえに静電霧化によって NO ラジカルも生成していることが示唆される。スペクトルのピーク面積からスピントラップ溶液のアダクト濃度を 3.35 $\mu\text{M}/\text{mL}$ と見積もった。

2) トラップ間距離変化による組成変化

静電霧化で生成した微粒子水の寿命を検証するために、電極先端とスピントラップ溶液の表面との距離 (トラップ間距離) をとってラジカルが検出可能であるかを検討した。ポリエステル (PP) 樹脂の円筒をスピントラップ溶液の入ったシャーレとユニットの間に挟んで距離を調整して、ESR 分析を行い、スペクトルとトラップ量を比較した。Fig. 6-10 にトラップ間距離における ESR スペクトルを示し、Fig. 6-11 にトラップ間距離における各ラジカル量の変化を示す。10 mm から 155 mm までは DEPMPPO-OH が検出され、スーパーオキシドラジカルがスピントラップ溶液まで到達していることがわかる。また、235 mm からは検出されるスピンアダクトが DEPMPPO-OH に変化しており、ラジカル種がヒドロキシラジカルに変化していることが示唆される。

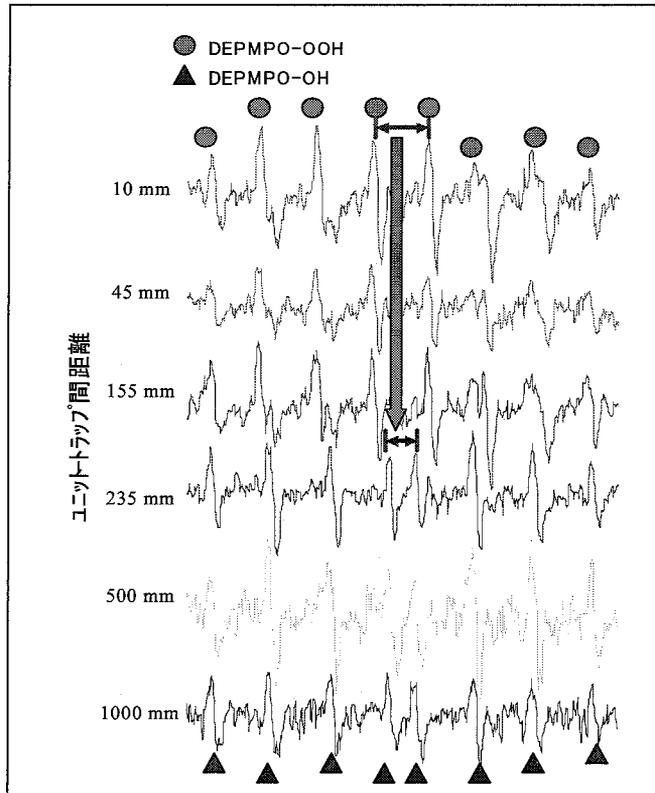


Fig.6-10 直接暴露したラジカルトラップ溶液の ESR スペクトルのトラップ距離依存性

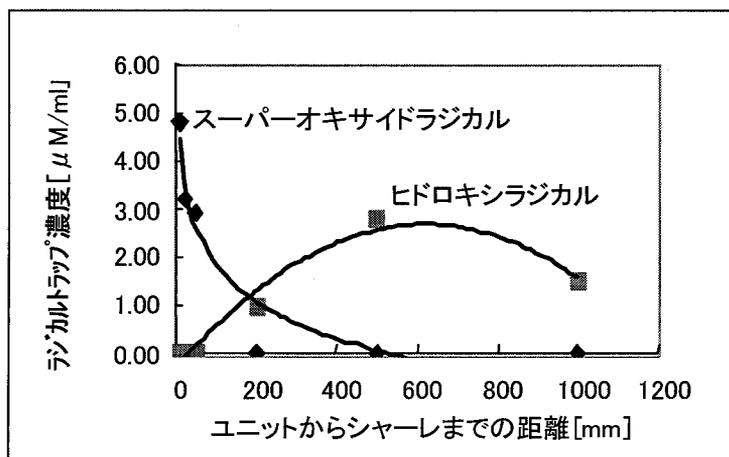


Fig.6-11 トラップ間距離における各ラジカル量の変化

6. 3. 2 静電霧化微粒子水のイオンクロマト分析

ラジカルトラップ実験と同様に、30 分間蒸留水に直接暴露により得た溶液について IC 分析を行った結果 Table6-4 に示す。暴露によって、二酸化窒素イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、およびアンモニウムイオン (NH_4^+) の濃度が大きく増加した。

Table6-4 静電霧化微粒子水トラップの IC 分析結果

	ブランク		静電霧化装置
	蒸留水	放置	
F	N.D.	N.D.	0.1
Cl	N.D.	0.1	0.2
NO_2	N.D.	<0.1	1.2
Br	N.D.	N.D.	N.D.
NO_3	N.D.	N.D.	5.7
PO_4	N.D.	N.D.	N.D.
SO_4	N.D.	N.D.	0.2
Na	<0.1	<0.1	<0.1
NH_4	<0.1	0.2	1.1
K	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1	<0.1

単位: ppm ND : 未検出

6. 4 考察

実験結果から、電極付近では、静電霧化によってラジカル種としてスーパーオキシドラジカル、ヒドロキシラジカルおよび一酸化窒素ラジカルが生成を検出した。イオン種として亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンが生成していることがわかった。以上を考慮した空気中の分子の反応スキームを Fig.6-11 に示す。ただし、アンモニウムイオンの生成反応については、過去のコロナ放電で生成するイ

オンの研究³⁾にも記述されておらず、不明であるため、Fig.6-11 には記述しなかつた。

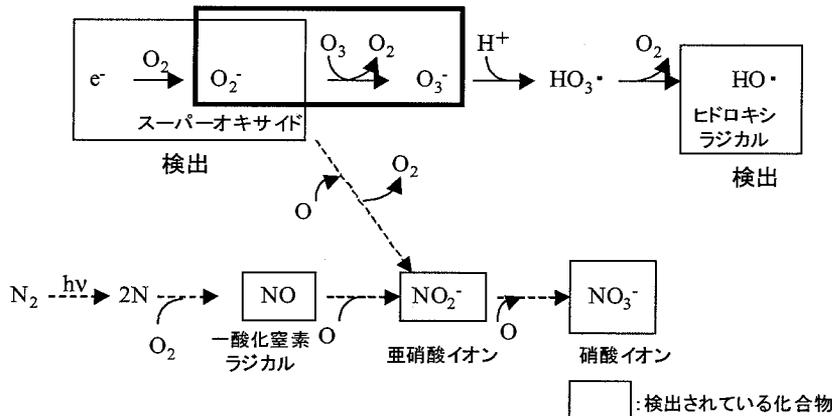


Fig.6-11 空気中のラジカルおよびイオン発生メカニズム

通常の気相反応ではスーパーオキシドラジカルからオゾンが生成する反応は非常に速いことが知られている³⁾。しかし、ラジカルが水に囲まれていることから、この反応が遅いことが考えられる。よって、このスーパーオキシドラジカルが長寿命になっているのではないかと考えられる。また、長寿命化の原因としては、ラジカル反応の末に過酸化水素が生成することで酸化活性のある静電霧化微粒子水が生成するのではないかと考察される。この現象を解明するには、静電霧化微粒子水の出ない SUS (ステンレス) 電極での詳細な実験が必要である。また、一酸化窒素ラジカルの生成は窒素分子が放電により原子状窒素になり、同じく放電により生成した原子状酸素と反応して生成したものと考えられ、さらに酸化して亜硝酸イオンや硝酸イオンを生成していくものと考えられる。

6.5 おわりに

今回用いた静電霧化発生装置から発生する静電霧化微粒子水の ESR 分析から主にスーパーオキシドラジカル、ヒドロキシラジカルや一酸化窒素ラジカルが発生しており、さらに IC 分析からは亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンが生成していることが明らかになった。トラップ間距離の増加によってスーパーオキシドラジカルの減少とともにヒドロキシラジカルが生成していることから、スーパーオキシドラジカルが水と反応してヒドロキシラジカルへ変化していると考察される。

今回の実験では気相中のラジカルと静電霧化微粒子水中のラジカルの分離把握ができていないため、一概に静電霧化微粒子水中のラジカルを定量化できたとも結論できないので 実験的に気相と静電霧化微粒子水との分離が今後の課題である。

参考文献

- 1) 谷村泰宏、廣辻淳二、田中敬一：化学と工業、51、p.1458 (1998)
- 2) 長門研吉：静電気学会誌 第23巻 第1号 p37-43 (1999)
- 3) Hiroto Kamamoto and Toshio Ogawa; Planet. Space Sci., Vol.34, No. 12
p1229-1239 (1986)

第7章 コロナ放電により発生するイオンの質量分析

7.1 はじめに

コロナ放電は空気中におけるイオン発生源として広く用いられている。空気の電離によって発生させたイオンが室内に浮遊している粒子状物質、微生物、臭い物質、揮発性有機化合物などを低減させる効果があることが報告されており¹⁾、コロナ放電型イオン発生器は現在ではエアコンや空気清浄器など様々な電器製品に取り付けられ普及している。しかしながらイオンがどのようなメカニズムで空気清浄効果を現すのかについてはまだわかっていない点が多い。空気清浄作用に対するイオンの役割を理解するためには、イオンの化学組成に関する知識が不可欠である。空気中のコロナ放電で発生するイオンの分析はこれまで質量分析計を用いて行われてきた。負イオンの場合、 O^- 、 O_2^- 、 O_3^- 、 CO_3^- 、 CO_4^- 、 HCO_3^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- などのイオンが同定されている²⁻⁵⁾。しかしながら、質量分析計で検出されたこれらのイオン種がすべて空気中で長時間存在できるわけではない。電離によって生成したイオンは空気中の様々な気体とのイオン-分子反応によってより安定なイオン種へとその組成を変化させ続けていく。したがって、空気中でのイオンの作用を研究する上では空気中で寿命の長いイオン種を明らかにすることが重要である。イオン種の変化についての研究はこれまで主にモデル計算によって行われてきた。空気の電離で生成した負イオンの組成変化を最初に計算したのは Huertas らである⁶⁾。彼らの計算は電離後 10^{-4} 秒までであるが、 10^{-5} 秒の段階で $O_2^-(H_2O)_n$ が主要な負イオンとして存在し、その他に $CO_4^-(H_2O)_n$ 、 $CO_3^-(H_2O)_n$ 、 $HCO_3^-(H_2O)_n$ などが生成することが示された。また Luts は電離後 100 秒までの計算を行い、0.1 秒以降は HNO_3 や H_2SO_4 などの微量成分が負イオン反応に関与し、 NO_3^- や HSO_4^- が主要なイオン種になることを示した⁷⁾。しかしながらこれらの計算は標準的な対流圏大気に対して行われたものである。空気中の放電ではイオンと同時に O_3 、 NO_x 、およびラジカルが生成し、このような中性の副生成物が放

電領域のイオン-分子反応に大きく影響する可能性がある。静電霧化微粒子水のイオンの分析は前章で ESR 分析とイオンクロマト分析を用いた生成物について述べてきた。しかしながら、静電霧化微粒子水のドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置を用いた計測では質量数が大きいために計測が不可能である。従って コロナ放電をモデルに発生メカニズムを考察した。これまで、直流コロナ放電で発生した負イオンが空気中でどのように安定化していくのかを調べるために、ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置を用いて質量スペクトルの測定を行ってきた。本稿ではその結果について紹介する。

7. 2 測定システム

Fig.7-1 に測定に用いたドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置を示す⁽⁸⁾。装置はドリフトチューブ、四重極型質量分析計、および両者をつなぐ差動排気部から構成されている。ドリフトチューブはステンレス製のガードリングをマコール製のスペーサで絶縁しながら並べた構造をしている。ガードリングは互いに1M Ω の抵抗で接続されており両端のガードリングに電圧を加えることにより内部に一様な電界が形成される。ドリフトチューブ内は大気圧で、コロナ放電で発生したイオンは電界によってドリフトチューブ内を一定時間移動した後、オリフィスとスキマーを通して四重極型マスフィルター(Extrel MEXM-1000)に導かれて分析される。イオンはドリフトチューブ内を移動する間、空気中の様々な気体と反応する。したがってイオンがドリフトチューブを通過する時間がイオンの反応時間となり、ドリフトチューブの長さや内部の電界強度を変えることにより反応時間を調節できる。放電針とリング状の対向電極はともにステンレス製で、距離は約 3mm である。放電電圧は -4.5kV とし、このときの放電電流は約 9.0 μ A であった。

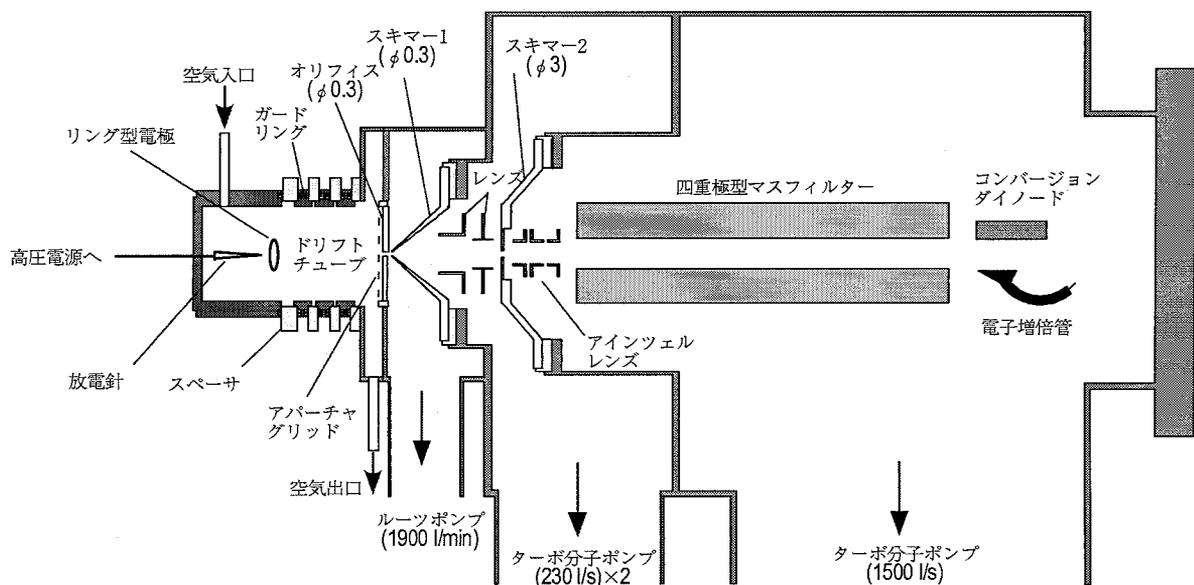


Fig.7-1 Schematic representation of the IMS/MS.

7. 3. 測定結果と考察

7. 3. 1 負イオン質量スペクトル

Fig.7-2 は室内空気中でのコロナ放電で発生した負イオン質量スペクトルの測定例である。反応時間の違いによるスペクトルの変化を調べるために、ガードリングの枚数が0枚の場合(Fig.7-2a)と3枚の場合(Fig.7-2b)の2通りの条件で測定した。ガードリングが0枚の場合のリング電極とオリフィスの距離は19.5mmで、リング電極とオリフィスの電位差は-2kVとした。このときのイオンの推定反応時間は1.1msである。一方、ガードリング3枚の場合にはリング電極とオリフィスの距離は64.5mmで、イオンの推定反応時間は約11msである。

Fig.7-2 (a)のスペクトルにはたくさんのイオンピークが現れており、電離直後には様々なイオン種が混在していることがわかる。イオンの質量数からイオン組成を推定した結果をTable7-1に示す。いずれのイオンについてもH₂Oが最大で3-7

個結合したクラスターイオンが同時に検出されている。これらのイオン種の中で比較的多いのが CO_3^- 、 NO_3^- 、 $\text{HCO}_3^- \text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3^-$ などである。

反応がもう少し進んだ Fig. 7-2 (b) のスペクトルでは Fig. 7-2 (a) のとくらべるとイオン種が減少し、 NO_3^- 、 $\text{HCO}_3^- \text{HNO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3^-$ の3種類のイオンだけが目立つようになる。

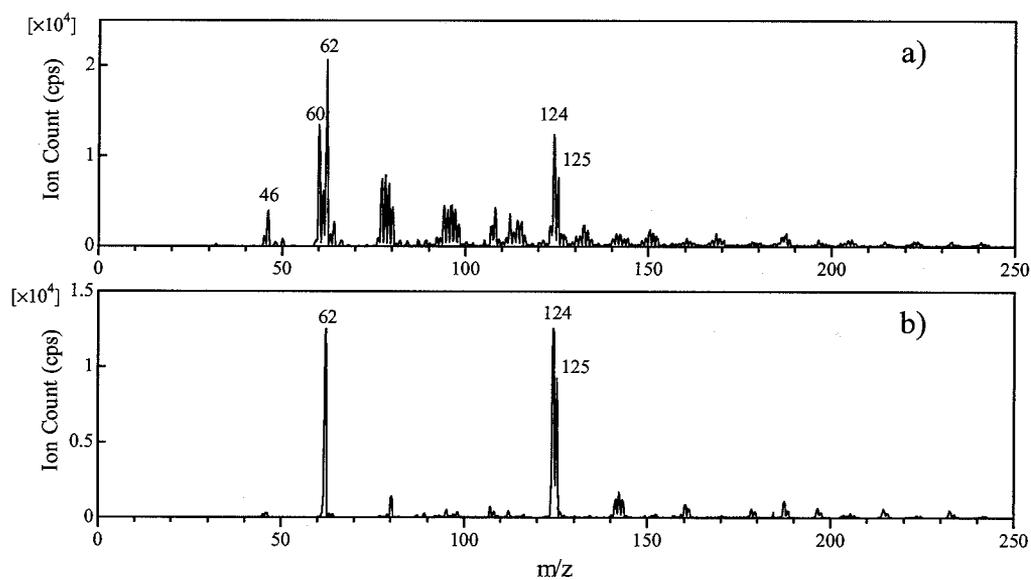


Fig.7-2 Negative ion mass spectra in ambient air for two different reaction times. (a):1.0 ms, (b)10 ms.

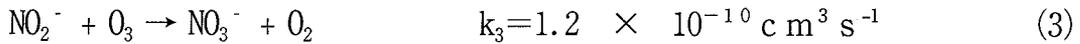
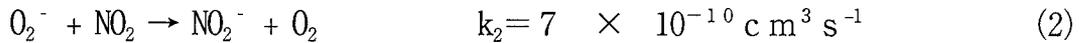
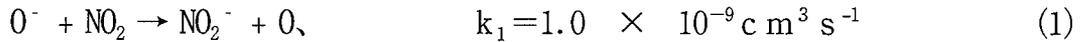
質量数	イオン組成
32	O_2^-
46	NO_2^-
48	O_3^-
60	CO_3^-
61	HCO_3^-
62	NO_3^-
76	CO_4^-
77	HCO_4^-
108	$NO_3^-NO_2$
109	$NO_2^-HNO_3$
123	$CO_3^-HNO_3$
124	$HCO_3^-HNO_3$
125	$NO_3^-HNO_3$

Table 7-1. Summary of peak assignments in the mass spectrum shown in Fig.7- 2(a).

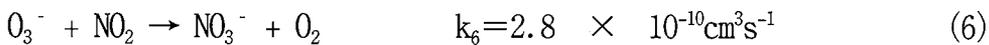
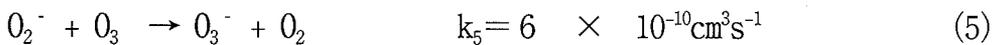
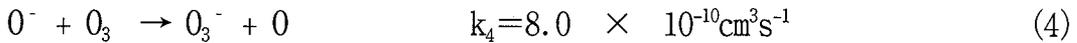
7. 3. 2 NO_3^- 核イオンの生成過程

空気中の負極性コロナ放電によって NO_3^- 核イオンが短時間で生成する理由のひとつには、放電で発生する O_3 と NO_2 の影響がある。実験で使用した放電部から発生する O_3 と NO_2 の濃度をオゾン計および NO_x 計で測定した結果、それぞれ約 1ppm および 0.1-0.2ppm であった。これは通常の空気中の濃度よりも高い値であり、そのために O_3 と NO_2 が関与するイオン-分子反応が進み、以下のように NO_3^- イオンが生成することになる。

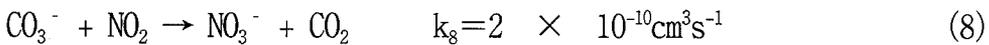
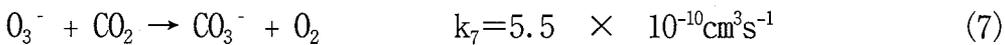
放電で最初に生成する負イオンは O^- や O_2^- であるが、 NO_2 はこれらと反応して NO_2^- を形成し、さらに O_3 と反応して NO_3^- になる。



O^- や O_2^- が O_3 と反応すると O_3^- が生成し、この O_3^- と NO_2 の反応によっても NO_3^- が生成する。



また、 O_3^- は CO_2 と反応すると CO_3^- になるが、 CO_3^- は NO_2 と反応することにより NO_3^- になる。



以上のように、 O_3 と NO_2 の濃度が高い条件では容易に NO_3^- ができる。Ross と Bell は放電場にイオンの流れと逆向きに空気の流れを作ることにより、イオン反応に対して放電で生成する中性気体の影響を少なくした結果、 O_3^- 、 CO_3^- 、 NO_3^- の生成が抑制されることを確認している³⁾。

NO_3^- の生成は時間とともに進行する。

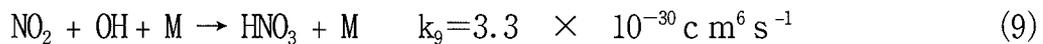
7. 3. 3 HNO_3 の生成過程

電離直後に存在する多種の負イオンが短時間で NO_3^- 核イオンに移り変わるもうひとつの理由は、放電によって HNO_3 が生成するためである。 HNO_3 は電子親和力が非常に大きく、ほとんどの負イオン (O^- 、 O_2^- 、 OH^- 、 O_3^- 、 CO_4^- 、 CO_3^- 、 NO_2^-) と極めてよく反応する⁹⁾。空気中のコロナ放電によって HNO_3 が生成していることは、Fig. 7-2 の質量スペクトルで、 $NO_2^-HNO_3$ 、 $CO_3^-HNO_3$ 、 $NO_3^-HNO_3$ などの HNO_3 が付加したイオンが検出

されていることから確認できる。

放電による HNO_3 の生成には水蒸気が大きく影響している。Fig. 7-3 は高純度空気中のコロナ放電による負イオン質量スペクトルの水蒸気濃度依存性を示したものである。 H_2O 濃度が非常に小さい場合、検出されるイオンはほとんど NO_3^- のみであるが (Fig. 7-3a)、 H_2O 濃度を増やすにつれて HNO_3 が付加した $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ が増加していくのがわかる (Fig. 7-3b)。さらに H_2O 濃度を上げると HNO_3 が2個付加したイオン $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$ も現れてくる (Fig. 7-3c)。このように HNO_3 の生成量は H_2O 濃度とともに増加する傾向を示す。

HNO_3 の生成は NO_2 と OH ラジカルの反応によると考えられる。



放電による NO_2 の生成量は H_2O 濃度に対して大きな依存性はなかったため、水蒸気量の増加によって OH ラジカルの生成量が増加したことを示唆している。実際、高純度空気中で反応時間の短い質量スペクトルを測定すると $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ が検出される。 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン強度の全イオン

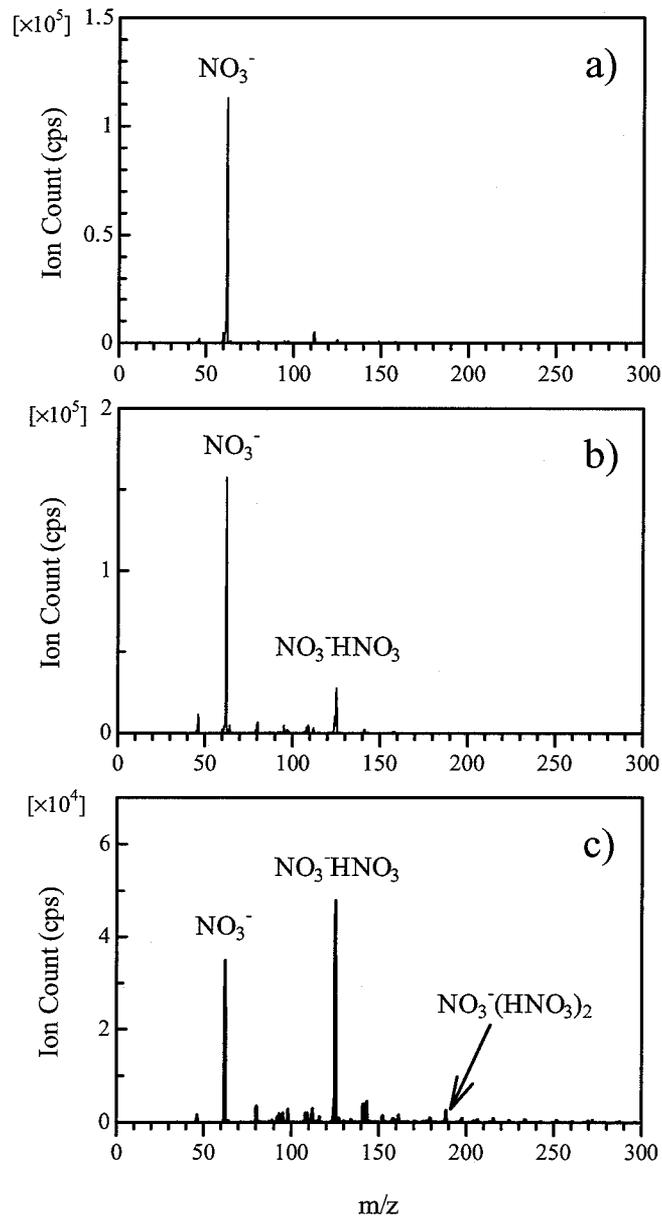


Fig7-3 Dependence of negative ion mass spectra
in purified air on the concentration of H_2O .

(a) $[\text{H}_2\text{O}]=25$ ppm, (b) 1.1×10^3 ppm, (c) 6.1×10^3 ppm

強度に対する割合を水蒸気濃度を変化させて調べてみると Fig7-4 のようになり、水蒸気濃度とともに $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ の割合が増加することが確認できた。また この現象は

前章 6. 4. 1 静電霧化微粒子水の電子スピン共鳴分析の Fig. 6-10 にも示したように距離の増加とともに水蒸気と接触する機会が増加するために OH・が増加する結果と一致している。このような依存性から OH の生成反応としては O と H₂O の反応が考えられる。



この反応によって生成した OH が NO₂ を酸化して HNO₃ を生成しているものと思われる。

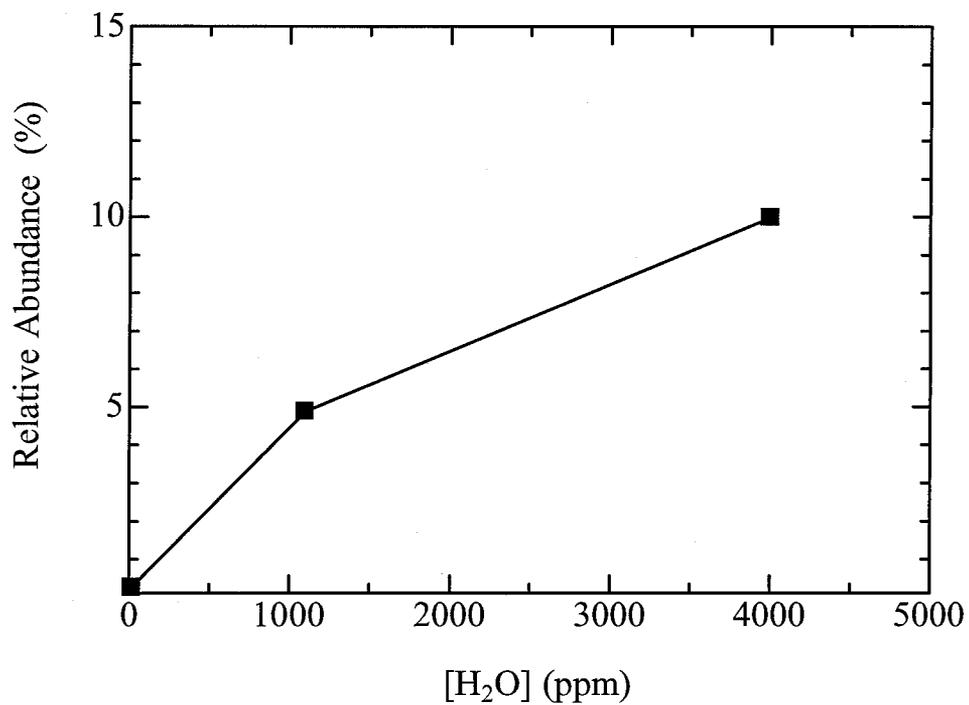
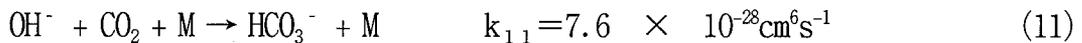


Fig7-4 Dependence of the relative abundance of OH-(H₂O)_n on the concentration of H₂O in purified air at a reaction time of 1.0 ms.

7. 3. 4 HCO₃⁻核イオンの生成過程

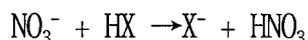
当初、比較的安定に存在する質量数 124 のイオンも NO₃⁻核イオンの一種(例えば NO₃⁻NO₂)ではないかと推定した。しかしこのイオンピークは室内空気中での質量スペクトルには顕著に現れるものの、高純度空気中のスペクトル中では非常に小さく、NO₃⁻や NO₃⁻HNO₃とは異なった振る舞いを示す。このイオンのもとになる成分を探すために高純度空気に NO₂、CO₂、H₂O を加えてみたところ、NO₂と H₂O を加えた場合は質量数 124 のイオンピークは小さいままで変化はないが、CO₂と H₂O を加えると急激に増加するのが観測された。このことから、このイオンの生成には CO₂が関係していることがわかった。そこで OH⁻と CO₂の反応⁽¹⁰⁾



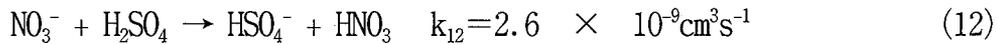
によって HCO₃⁻が生成し、この HCO₃⁻に HNO₃が付加して HCO₃⁻HNO₃(質量数 124)ができていると推定した。実際 Huertas らの計算でも OH⁻は 10⁻⁵秒以内に HCO₃⁻へと変化して安定化することが示されている⁽⁶⁾。

7. 3. 5 NO₃⁻核イオンおよび HCO₃⁻核イオンの安定性

これまで述べたように空気中の負極性コロナ放電では初期に生成した多くのイオンが 10ms 程度の短時間のうちに NO₃⁻、HCO₃⁻HNO₃、NO₃⁻HNO₃の 3 種類のイオンへと変化していくことが観測された。これらのイオンはその後空気中に安定に存在するであろうか。NO₃⁻核イオンについて考えると、電子親和力が NO₃よりも大きな分子とのみ反応が可能であり、そのような分子 HX との間で次のような反応が進む。



しかしながら NO₃よりも電子親和力の大きな分子の空気中での濃度は一般に非常に小さい。大気中におけるイオン反応の研究では、NO₃⁻と反応する化合物の代表例は H₂SO₄である⁽¹¹⁾。



地上付近の自然大気中での H_2SO_4 の数密度は 10^6 - 10^7cm^{-3} 程度と極めて小さく⁽¹²⁾、Luts の計算によると HSO_4^- が NO_3^- に置き替わるのは電離後約 80 秒である⁷⁾。一方室内などの比較的微粒子の多い空気中でのイオンの寿命は長くても数十秒から百秒程度と推定されるので、一旦 NO_3^- 核イオンが生成すると消滅するまでの間そのまま安定に存在すると考えられる。

HCO_3^- の大気中での反応性についての研究は少ない。 SO_2 と反応して HSO_3^- になる反応が報告されており¹⁰⁾、 NO_3^- 核イオンにくらべて寿命が短い可能性がある。

7. 4 おわりに

空気中の負極性コロナ放電では電離直後に様々な負イオンが生成されるが、それらは放電でイオンと同時に発生する O_3 と NO_2 の影響を大きく受け、その結果 NO_3^- 核イオンが主要なイオンとして生成する。さらにこれまでの測定から水蒸気が負イオン反応に重要な役割を果していることがわかってきた。水蒸気は初期のイオン-分子反応に関与して OH と OH を生成すると考えられる。このうち OH は NO_2 を酸化して多量の HNO_3 を生成する。この HNO_3 が初期に生成した様々なイオンを極めて短時間のうちに NO_3^- 核イオンに変換する役割を果している。このようにして生成した NO_3^- 核イオンと反応できる分子は一般的な室内空気中では極めて低濃度でしか存在していないため、 NO_3^- 核イオンは空気中で最も寿命の長い負イオンとなっていると考えられる。一方 OH は空気中の CO_2 と反応して HCO_3^- 核イオンを生成する。このイオンの寿命についてはまだ詳しくはわからないが、 NO_3^- 核イオンほど長くない可能性がある。Fig7-5 にこれまでの我々の測定結果から得られた空気中のコロナ放電による負イオン反応過程を示す。

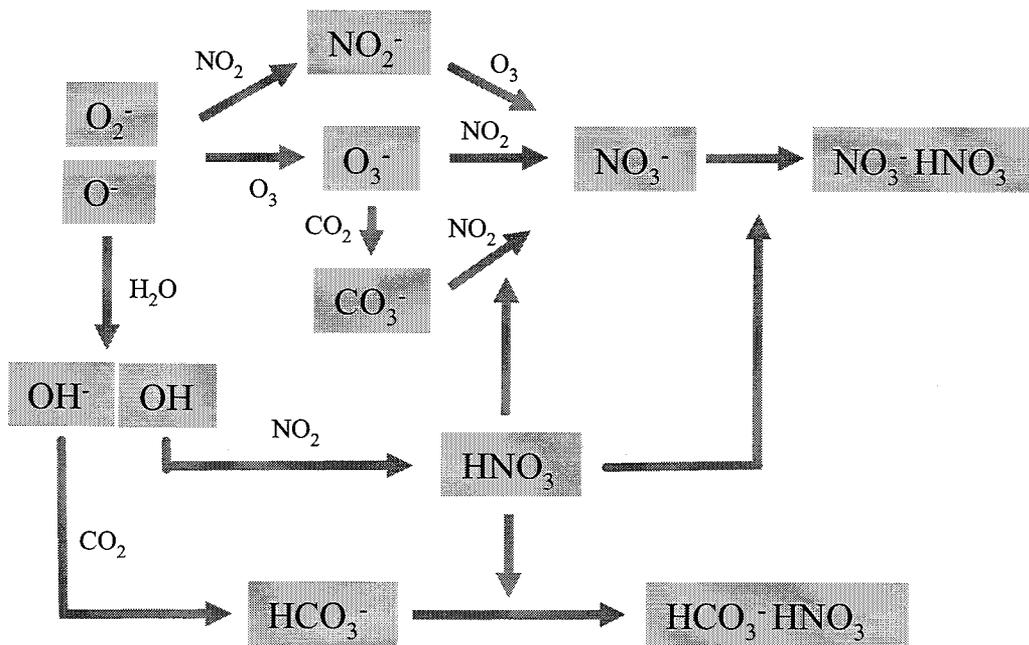


Fig7-5 Reaction scheme for the evolution of negative ions in air by a corona ionizer.

一般に放電の条件やタイプによって O_3 や NO_2 の生成量は変化する。また環境によって空気中の水蒸気量も大きく異なる。そのような違いに応じてFig7-5に示した反応過程も変化する可能性がある。

参考文献

- 1) S.L. Daniels, On the ionization of air for removal of noxious effluvia, IEEE Trans. Plasma. Sci., Vol.30, pp.1471-1481 (2002)
- 2) S. Sakata, T. Okada, Effect of humidity on hydrated cluster-ion formation in a clean room corona discharge neutralizer, J. Aerosol Sci., Vol.25, pp.879-893 (1994)
- 3) S.K. Ross, A.J. Bell, Int. Reverse flow continuous corona discharge ionization applied to ion mobility spectrometry, J. Mass Spectrom., Vol.218 pp.L1-L6 (2002)
- 4) C.A. Hill, C.L.P. Thomas, A pulsed corona discharge switchable resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer, Analyst, Vol.128, pp.55-60 (2003)
- 5) J.D. Skanly, T. Mikoviny, S. Matejcik, N.J. Mason, An analysis of mass spectrometric study of negative ions extracted from negative corona discharge, Int. J. Mass Spectrom., Vol.233, pp.317-324 (2004)
- 6) M.L. Huertas, J. Fontan, J. Gonzalez, Evolution times of tropospheric negative ions, Atmos. Environ., Vol.12, pp.2351-2362 (1978)
- 7) A. Luts, Evolution of negative small ions at enhanced ionization, J. Geophys. Res., Vol.100 pp.1487-1496 (1995)
- 8) K. Nagato, C.S. Kim, M. Adachi, K. Okuyama, An experimental study of ion-induced nucleation using a drift tube ion mobility spectrometer/mass spectrometer and a cluster-differential mobility analyzer/Faraday cup

- electrometer, *J. Aerosol Sci.*, Vol.36, pp.1036-1049 (2005)
- 9) O. Möhler, F. Arnold, Flow reactor and triple quadrupole mass spectrometer investigations of negative ion reactions involving nitric acid: Implications for atmospheric HNO_3 detection by chemical ionization mass spectrometry, *J. Atmos. Chem.*, Vol.13, pp.33-61 (1991)
- 10) F.C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson, Laboratory studies of negative ion reactions with atmospheric trace constituents, *J. Chem. Phys.*, Vol.61, pp.3181-3193 (1974)
- 11) A.A. Viggiano, R.A. Perry, D.L. Albritton, E.E. Ferguson, F.C. Fehsenfeld, Stratospheric negative-ion reaction rate with H_2SO_4 , *J. Geophys. Res.*, Vol.84, pp.7340-7342 (1982)
- 12) F.L. Eisele, D.J. Tanner, Measurements of the gas phase concentration of H_2SO_4 and methane sulfonic acid and estimates of H_2SO_4 production and loss in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol.98, pp.9001-9010 (1993)

第8章 静電霧化微粒子水の環境・生体作用検証

第2章で述べたように、近年室内空気環境は健康、快適性の面から関心が高くなっている。第4章では静電霧化によって生じる静電霧化微粒子水中にはラジカルや各種イオンが生成していることを明らかにした。

本章では静電霧化微粒子水が室内環境作用（付着臭脱臭、除菌、アレルギー不活化）や生体作用（毛髪、鎮静）があることを検証したので以下に報告する。

8.1 静電霧化微粒子水の環境作用

8.1.1 付着臭脱臭作用の検証

室内で発生した臭気（タバコ、調理、トイレ臭など）は発生する臭気源がなくなった後も室内に臭気が残存し不快な要因となる。この現象は臭気発生時にガス成分あるいは粒状浮遊物質が壁面、天井や室内の家具、カーテンなどに付着し、臭気発生源がなくなった後に徐々に空間中に脱離放出されるためと考えられる。今回、タバコの付着臭を対象に付着臭脱臭を検証したので報告する。

1) 静電微粒子水によるタバコ付着臭脱臭の官能試験⁴⁾

静電微粒子水の室内付着臭気の高減度合いを検証した。実験は 0.25m³ チャンバー内にカーテン片（ポリエステル製 10×10cm）を吊るし、密閉後にタバコ（マイルドセブン）1本を燃焼させ、カーテン片にタバコ臭気が付着させたサンプルを付着臭サンプルとした。Fig.8-1 に図示するように 22m³ チャンバー（3.6m×5.4m×2.4m）内に付着臭サンプルを吊るし約 1.8m離れた場所で空気清浄機（松下電工製）を設置作動した。

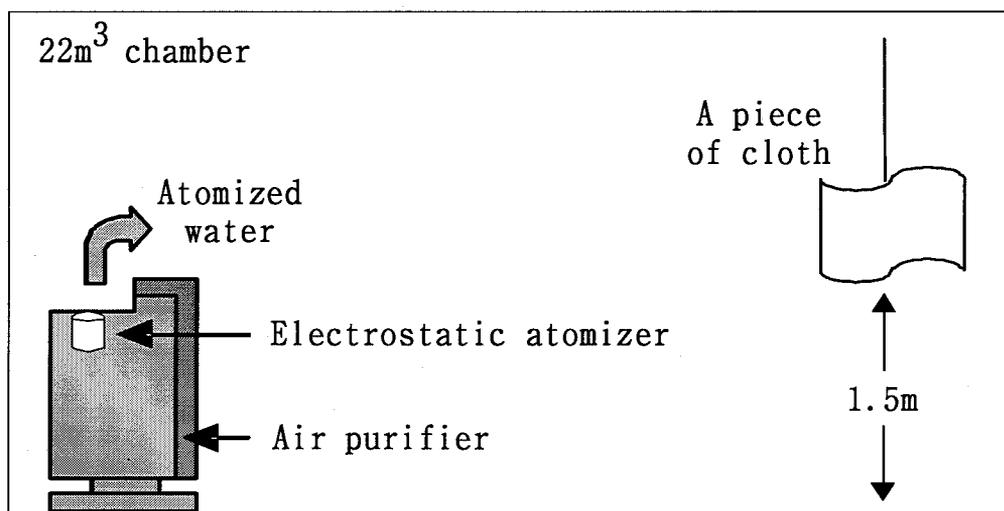


Fig.8-1 Experimental setup for measurement removal of odors attached to fabrics

静電微粒子水の有無の二条件で実験した。なお、付着臭の臭いの強さは六段階臭気強度表示法 (Table8-1) を用い健常な被験者 6 人で評価した。その結果、六段階臭気強度表示法による官能試験では、静電微粒子水がない場合 2 時間後のサンプル片の臭気強度は 3.9 に対し、静電微粒子水を霧化した場合、臭気強度は 2.6 で官能的には 1 以上の臭気の高減作用が認められた。(Fig.8-2)

Table 8-1 The six-level odor intensity indication method

臭気強度	内容
0	無臭
1	やっと感知できるニオイ
2	何のニオイかわかる弱いニオイ
3	楽に感知できるニオイ
4	強いニオイ
5	強烈なニオイ

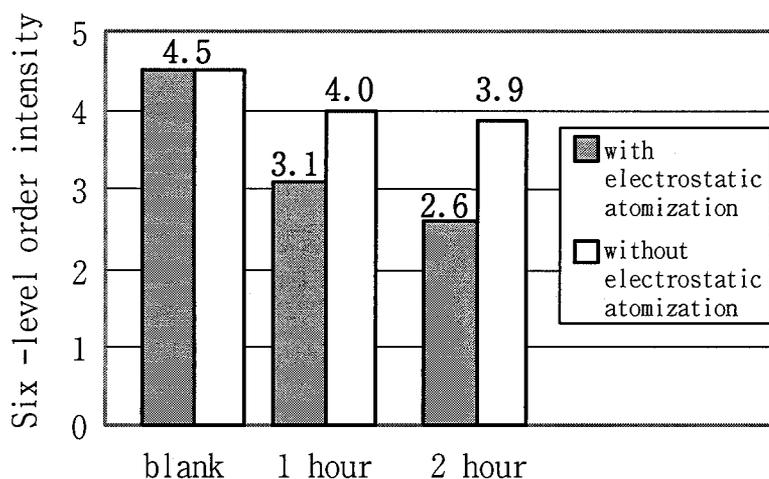


Fig.8-2 Removal of odors attached to fabrics

2) タバコ付着臭の機器分析⁵⁾

静電微粒子水による付着臭気成分の変化を見るためにガスクロマトグラフ質量分析計（以下GC/MSと記す）機器分析を実施した。実験は100Lのデシケータ中にカーテン片を吊るし、その中でマイルドセブン5本を燃焼、30分放置後のサンプルを初期サンプルとした。静電霧化処理サンプルは、100Lのデシケータ中でタバコ付着臭サンプル片に1時間静電霧化処理を行った。またブランクとして1時間タバコ付着臭サンプルを自然放置したものを用いた。(以下 自然放置)。これらの3種類のサンプルは、各々3L容テドラーバックに入れ、窒素ガスを充填した。5時間静置後、テドラーバック内のガス3Lを吸着管（Air Toxics 充填）に30分間（100ml/分）通気させてガスの濃縮を行なった。吸着管を290℃、10分間加熱してPerkinElmer社製加熱脱着式システム（TurboMatrix ATD）とガスクロマトグラフ質量分析計（TurboMass）を用いたGC/MSに導入した。

その結果、初期のタバコ付着臭サンプルからは、主に芳香族炭化水素（ベンゼン、キシレン等）複素環化合物（ビニルピリジン、ニコチン等）、アルデヒド類（ノナナール、デカナール等）、オレフィン（ヘキサデセン、オクタデセン等）、ニトリル化合物（2-プロペンニトリル等）が検出された。(Fig5-3)

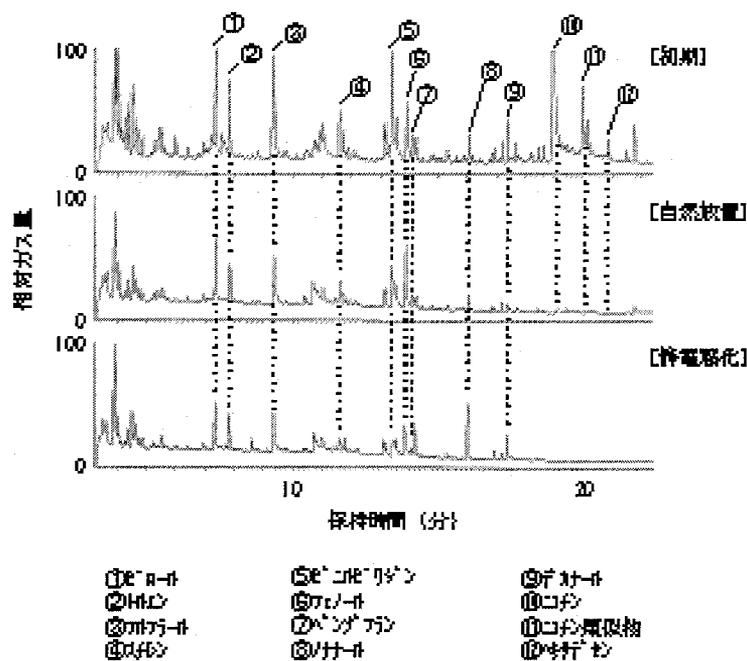


Fig.8-3 MS-GC chart of removal odors attached to fabrics

静電微粒子水処理後のサンプルでは、自然放置サンプルに比べ、スチレン、ビニルピリジン等が半分以下に減少した。これは、静電微粒子水とスチレン、ビニルピリジン等が反応し、高沸点化合物に変化したためと推察される。

8. 1. 2 除菌作用の検証

室内に存在する菌は多種多様であり、菌体の増殖によって消化器系、呼吸器系などへの悪影響は多数報告されている。近年 0-157 菌は人命に大きい影響を与える菌として注目が高まっている。今回この 0-157 菌に対しての除菌作用を検証したので報告する。

1) 0-157 菌への除菌作用検証

実験は内径 ϕ 53mm のシャーレ内に寒天培地を調整し、その培地上に 0-157 菌を植菌した。静電霧化微粒子水発生装置の吐出し口上方 50 mm の位置に下向きにシャーレを固定した。このシャーレに向かって静電霧化微粒子水を 1 時間暴露処理した。ブランクとして静電霧化微粒子水を暴露しないシャーレを使用した。静電霧化微粒子の処理したシャーレとブランクのシャーレを 35℃ で培養し、コロニー（細菌群）に分裂成長させた後、各サンプルのコロニー状況を目視で確認した。

その結果、ブランクに比べ明らかにコロニー発生が抑制されることを確認した (Fig.8-4)。これらの結果から静電霧化微粒子水には除菌作用を有することが示唆された。菌体表面はタンパクで構成されており、静電霧化微粒子水中のラジカルとタンパク中のアミノ基などとの反応によってタンパク変性が起こり菌体の増殖阻害を起こしたと考察される。

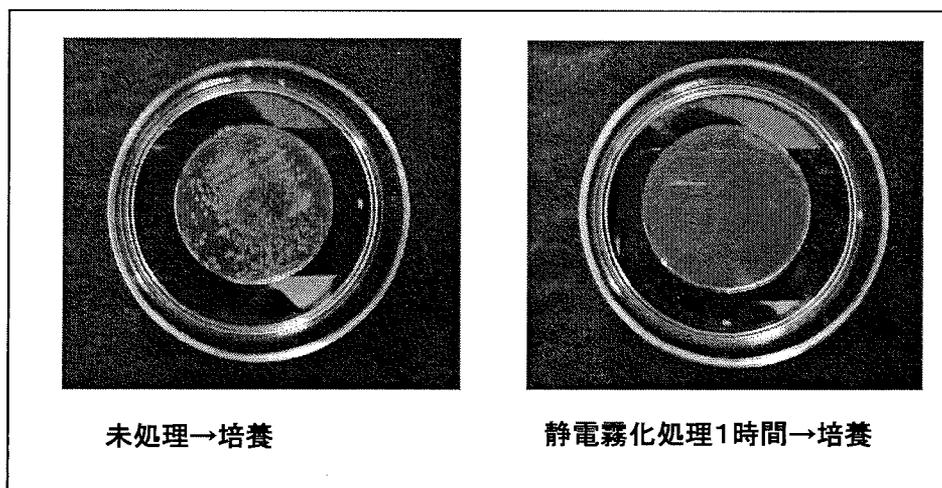


Fig.8-4 Observation of 0-157 colony

8. 1. 3 アレルゲン不活化作用の検証

室内空気質でアトピーや喘息あるいは花粉症と呼ばれる呼吸器系のアレルギー物質として花粉やダニが問題となっている。これらの物質は花粉やダニの持つアレルゲン（抗原）タンパクが人体内の抗体と反応することでアレルギー反応を誘発する。また、対策として、掃除などをしても花粉は室外からの侵入、ダニは室内で発生するため、抜本的な除去は困難なアレルゲンである。花粉アレルゲン（抗原）やダニアレルゲン（抗原）の不活化を花粉やダニ粉砕物や糞に対して実施し、その抗原量が減少することを検証したので報告する。

1) 静電微粒子水の花粉不活化作用

呼吸器系の健康阻害要因のひとつである花粉アレルゲン（抗原）に対する不活化作用を六畳相当の 22m^3 チャンバー（ $3.6\text{m}\times 5.4\text{m}\times 2.4\text{m}$ ）で検証した。花粉は粒径が $30\sim 100\mu\text{m}$ で床表面に存在する。そこでスギ花粉（約 1.5mg ）を入れたシャーレをチャンバー中央部の床に置き実験に供した。静電霧化装置を搭載した空気清浄機（松下電工製 風量 $5.3\text{m}^3/\text{min}$ ）を壁付近に設置し、花粉不活化試験を行なった。空気清浄機と花粉の距離は約 1.5m である。（Fig.8-5）照射後、リン酸緩衝液（ $\text{pH}7.4$ ）中で花粉抗原（Cryj1）を抽出し、処理前後の花粉抗原量を ELISA 法で定量化した。不活化は花粉抗原の残存率（処理時の花粉抗原量／初期の花粉抗原量）で評価した。 22m^3 チャンバーの試験では Fig.8-6 に示すように照射時間とともに花粉抗原残存率は減少し、照射時間が 8 時間で約 25% まで低減した。

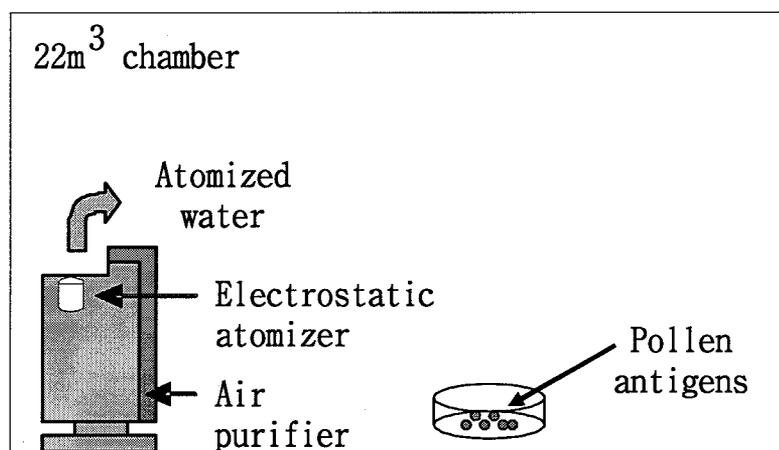


Fig.8-5 Experimental setup for measurement inactivation of pollen antigens

2) 静電微粒子水のダニ抗原不活化作用

花粉抗原の不活化試験と同様にダニ抗原に対する不活化試験を実施した。花粉抗原不活化試験のチャンバー試験と同様に 22m³ チャンバー (3.6m×5.4m×2.4m) を用いて実施した。

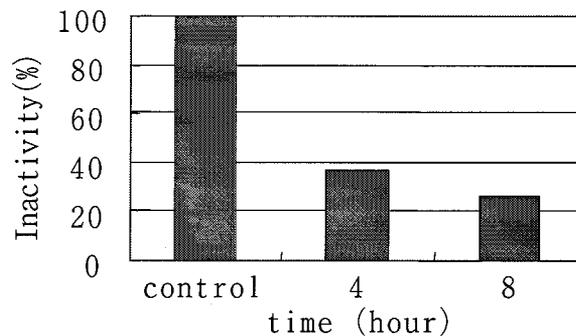


Fig.8-6 Reduction of inactivation pollen antigens

静電霧化装置搭載の空気清浄機 (松下電工製) を壁面近くに設置した 22m³ チャンバー中央部にヤケヒョウヒダニの死骸、糞 (約 3mg) が入ったシャーレを床面に置き、不活化試験に供した。空気清浄機の風量は 5.3m³/min である。本試験条件は、花粉抗原不活化試験と同様である。ダニ抗原の定量化はヤケヒョウヒダニの死骸、糞からリン酸緩衝液 (pH7.4) で抽出し、ダニ抗原の Derp1 値は ELISA 法を用いて測定した。実際の室内を想定した 22m³ チャンバーの不活化試験でも照射時間とともに残存率は減少し、24 時間になるとダニ抗原の残存率約 53% の不活化効果が認められた。(Fig.8-7)

静電微粒子水を用いた花粉とダニの抗原不活化試験を比較した場合、花粉抗原がダニ抗原より抗原の減少率が多くなっているのは、花粉の場合抗原が花粉表面に局在するためと考えられる。花粉抗原 (Cryj1)、ダニ抗原 (Derp1) とも体内の抗体と反応する 3 次元的に巧みなタンパクである。そのため、静電霧化微粒子水のラジカルあるいは各種イオンによってその高次構造中の活性点が変性した場合には抗原-抗体反応が阻害されるため不活化作用が発現していると考察される。今後 これらの検証には花粉あるいはダニ抗原タンパクのアミノ酸の変化を分子生物的に解析する必要がある。

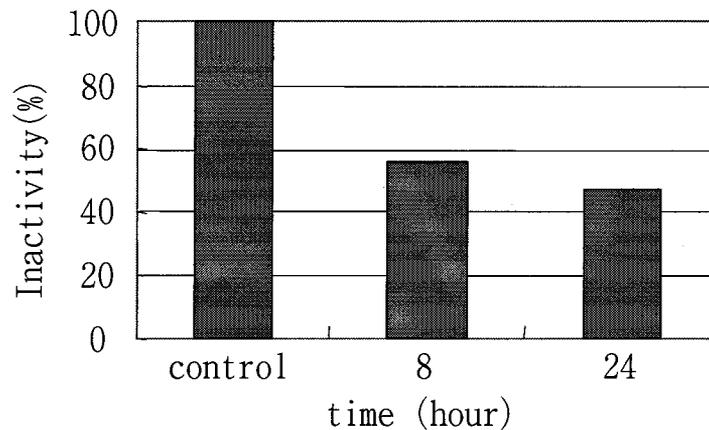


Fig.8-7 Reduction of inactivation pollen antigens

8. 2 静電霧化微粒子水の生体作用

健康で快適な生活のためには室内環境を整えると同時に生体が本来の状態であることが必要条件である。毛髪については女性の関心が高く、シャンプーやリンスなどのヘアケア香粧品の売上げも大きい。今回、スタイラー機器への搭載を目的として毛髪への作用を検証したので報告する。また近年、精神的ストレス過負荷によって不定愁訴を訴える人口が増加しており不眠症などの精神的な傷害の原因と考えられている。静電霧化微粒子水の鎮静作用の検証を実施し、鎮静作用を示唆されたので以下に報告する。

8. 2. 1 毛髪への作用検証⁶⁾

毛髪作用発現の検証は、静電霧化微粒子水装置で発生させた静電霧化微粒子水を暴露することで毛髪の水分率や柔軟性、切断強度などへの影響を検討した。

1) 毛髪への水分保持作用

静電霧化微粒子水発生装置をヘアドライヤーに組み込み洗髪後の乾燥処理を行い、毛髪の水分保持特性を検証した。毛髪サンプルとして長さ約30cm重量約14gの人毛束を使用した。毛髪サンプルへは38℃のSDS1%水溶液で1分間洗浄処理後、静電霧化微粒子水発生装置付のヘアドライヤー(1200W、1.5m³/分)で約3分間毛髪サンプルに処理した。毛髪サンプルを気温25℃、相対湿度40%RHの環境下で静置し経時的な重量変化を追跡した。評価は絶乾重量法で比較した。絶乾重量法による水分率は以下の式で算出した。

$$\text{水分率} = (\text{処理後重量} - \text{絶乾重量}) \times 100 / \text{絶乾重量}$$

なお、比較としてコロナ放電式のマイナスイオンドライヤーとblankとして通常のドライヤーを使用した。その結果、静電霧化微粒子水を噴霧させながら乾燥処理した毛髪はblank（通常ドライヤー）に比べ乾燥直後の保有水分率が1.03倍高く2時間後まで有意差が認められた。(Fig.8-8)

水分量増加の原因についての明確なデータはないが、静電霧化微粒子水のラジカルが毛髪表面の疎水性の皮脂成分を分解し、親水性になるために毛髪全体として水分量が増加していると推察される。

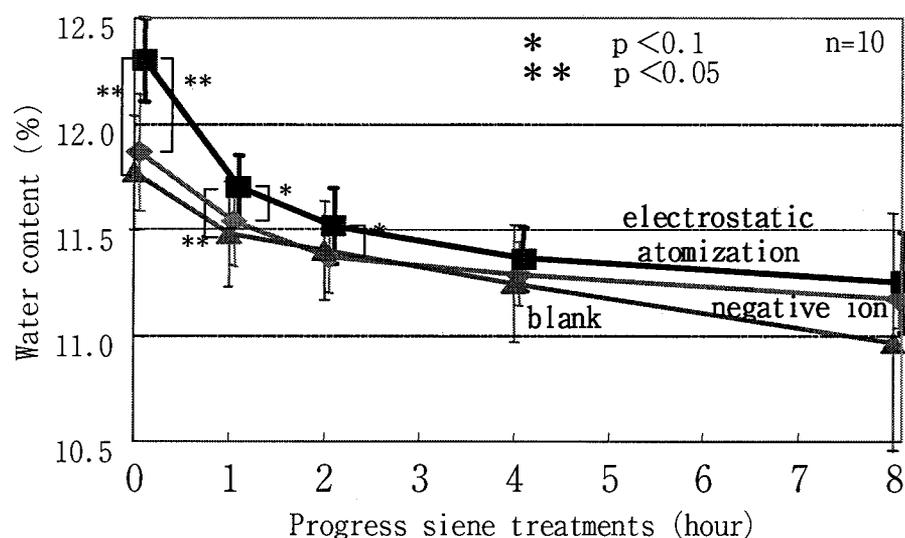


Fig. 8-8 Progress of water content (of human hair) siene various treatments

3) 毛髪へのねじり剛性作用

静電霧化微粒子水発生装置付のヘアドライヤーを用いて 毛髪の柔軟作用を検証した。実験は毛髪の性状バラツキを低減するために、毛髪の太さを60~80 μm 、短径/長径比で表示される断面扁平率を0.95以上の毛髪を25本選別し試験に供した。傷んだ毛髪サンプルは3%過酸化水素水に2時間浸漬処理したものをを用いた。その後、各毛髪に静電霧化微粒子水発生装置付のヘアドライヤー、コロナ放電式のマイナスイオンドライヤーとblankとして通常のドライヤーで処理し、毛髪ねじりトルク試験機（カトーテック社製 KES-YN1）で横弾性係数を比較評価した。その結果 毛髪の柔軟性に関与する横弾性係数はblank（通常のドライヤー）に比べて0.85倍となり 柔軟性が増加することが明らか

になった。また 同様に過酸化水素水処理を実施しなかった健全毛と比較して傷んだ毛髪サンプルが静電霧化微粒子水処理で健全毛の横弾性係数に近づくことも明らかとなった。(Fig.8-9)

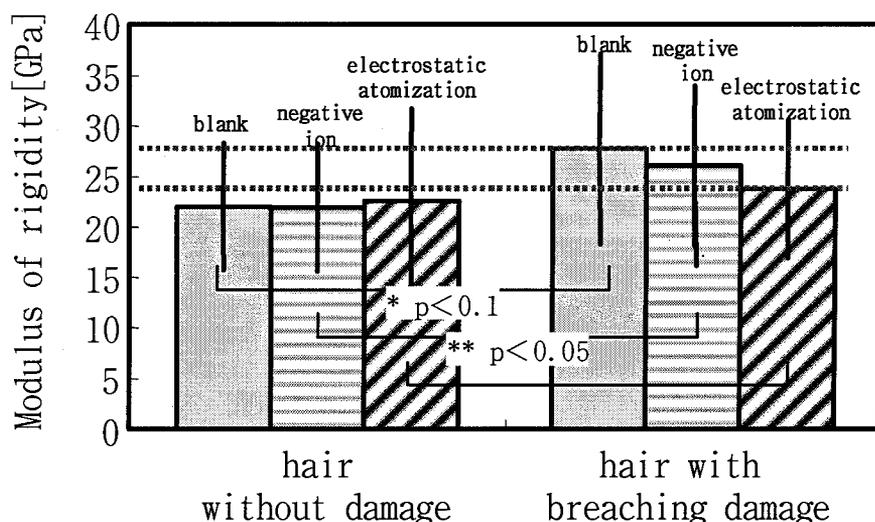


Fig.8 -9 Modulus of rigidity (of human hair) at various treatments

4) 毛髪への切断強度作用

試験に用いた毛髪はねじり剛性に使用した太さ $60\sim 80\mu\text{m}$ 、断面扁平率 0.95 以上の毛髪を各水準で 20 本用いた。静電霧化微粒子水発生装置付のヘアドライヤー、コロナ放電式のマイナスイオンドライヤーとblankとして通常のドライヤーで処理した後に、引張り試験機（西進商事製 ボンドテスターSS-30WD）を用いて切断強度を計測した。その結果 静電霧化微粒子発生装置付のヘアドライヤーはblank（通常のドライヤー）ならびにコロナ放電式のマイナスイオンドライヤーに比べて約 1.2 倍の切断強度があることが明らかになった (Fig.8-10)。

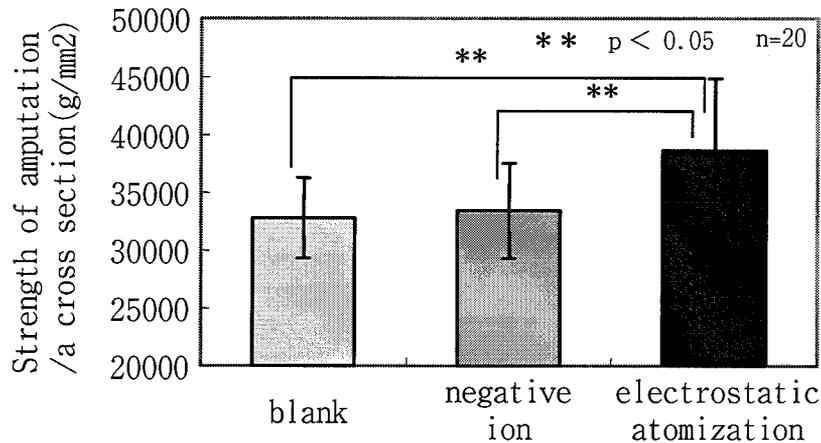


Fig.8-10 Strength of amputation (of human hair) at various treatments

8. 2. 2 鎮静作用の検証

1) はじめに

今回、静電霧化微粒子水の生理・心理的作用を見出すため、この微粒子水を放出した空間に滞在した際の人体の生理・心理的影響を検討した。その結果、静電霧化微粒子水では通常環境（以下、コントロール水準）に対して末梢皮膚温の低下抑制、副交感神経機能の改善、血液検査によるNK活性の低下やNK細胞数の有意の低下などストレス低下を示す結果が得られたので報告する。

2) アプローチ

a. 実験手順

本実験では、同一被験者に対して静電霧化微粒子水曝露あり、なし水準の実験を、それぞれ別の日に実施した。被験者はFig.8-11の手順に示すように、実験室入室の20分前から前室で待機し、実験室入室後10分は各センサ貼り付け時間とした。その後、計測開始から入室40分経過時までの各時間帯において、皮膚表面温度、精神性発汗量計測、血圧、採血、加速度脈波を図中の●で示すタイミングで実施した。なお皮膚表面温度、精神性発汗量計測は太線部分の時間帯に連続的に計測した。今回、精神的ストレスとして計測開始直後および33分後に計算負荷試験を、身体的ストレスとして計測開始から15分後に冷水負荷試験を実施し、ストレスからの回復について検証した。計算負荷試験では、減算タスク（口頭で出題されるランダムな数字から7を減算して口答）、休み、逆唱タスク（口頭で出題されるランダムな3桁の数字を逆唱）、休み、深呼吸（5秒ごと吸気と呼気を繰り返すの規則性呼吸）の順序でそれぞれ1分間、計5分

間実施した。冷水負荷試験では3分間、両手を15℃の水に浸す負荷を課した。なお実験室入室のための移動以外はすべて安静、椅座姿勢とした。

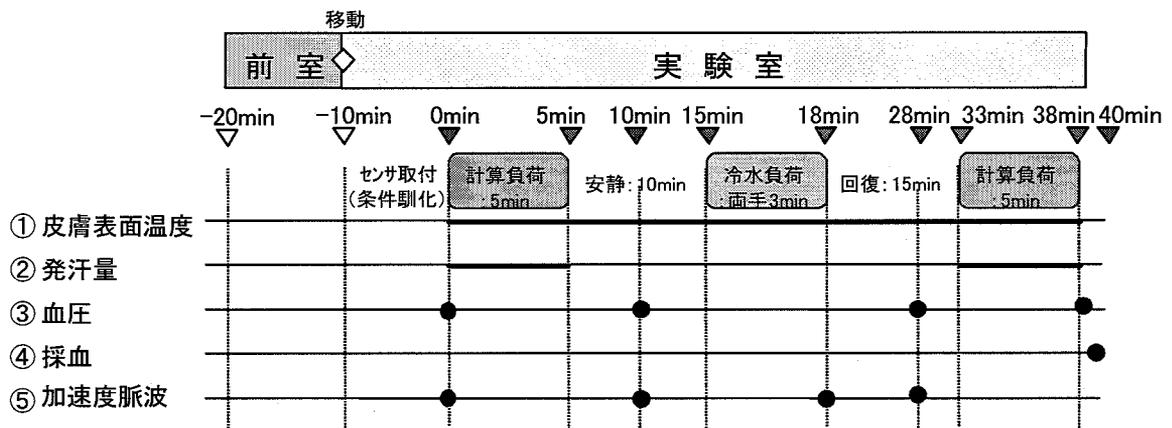


Fig.8-11 Experiment Procedure

b. 計測項目

皮膚表面温度は、両手第二指、両足趾第二指の計4点にサーミスタ (DS-100: テクノセブン社製) を装着し、実験中、連続的に計測を行った。

精神性発汗量は右手母指球に専用両面テープで発汗量センサ (SKD-2000: スキノス社製) を装着した。精神性発汗量検証のため、計算負荷タスク実施のみの計測とした。

血圧の計測は手首式血圧計 (EW3100P: 松下電工社製) を用い、左手首における拡張期血圧、収縮期血圧を記録した。

採血は全ての計測が終了した後に実施した。検査項目は、ストレスを反映する内分泌的指標として、コルチゾール、アドレナリン、ノルアドレナリン、ドパミン、セロトニン、免疫担当細胞であるNK細胞、NK細胞活性、加えて活性酸素SOD、MDA化LDL、硝酸、亜硝酸の検査を実施した。

血液の分析はSRL臨床検査施設で実施した。

加速度脈波は (SA-3000P: 東京医研製) は計算負荷前後、冷水負荷前後に計測した。加速度脈波からは自律神経系機能を反映する交感神経系指標 LF/HF、副交感神経指標 HF、脈拍数およびRR間隔の標準偏差を解析した。

c. 実験条件

本実験では静電霧化微粒子水暴露水準とコントロール水準について比較を行った。静電霧化発生装置からはかすかな放電音が発生するため、被験者に運転

状態を感知させないよう頭上約 20cm に静電霧化発生装置を設置した。実験者と被験者には静電霧化発生装置の運転状態が分からないよう二重盲検で実験を実施した。実験提示順序について、初回の水準は被験者半数ずつ異なるように配慮した。実験は、2006 年 12 月に青森県立保険大学で実施し、前室、実験室とも室温 24~25℃、相対湿度 50%RH 程度に制御した。体温の日内変動を考慮し、同一被験者での実験時間帯はほぼ同一となるよう注意した。さらに実験前数日間は生活リズムを一定にすること、過度の飲酒、喫煙は控えることを被験者に要請した。

d. 被験者

被験者は 20 歳代の健常人 12 名で、平均年齢±標準偏差は 22±1.26 歳であった。全員に本実験の趣旨方法を詳細に説明し、実験への同意を得た。なお 1 名、体調不良で実験を欠席したため、分析対象の被験者は 11 名となった。

3) 結果

a. 皮膚表面温度計測結果

計算負荷試験中は詳細な推移を検討するため、休みを除いたタスクごとに、それ以外は 5 分ごとに皮膚表面温度を得た。Fig. 8-12 に左手第二指の温度変化を示す。図中のプロットは 11 名の平均値とその標準偏差を示す。静電霧化微粒子水暴露水準、コントロール水準の差の検定には、「paired t-test (対応のある平均値の差の検定)」を用いた。

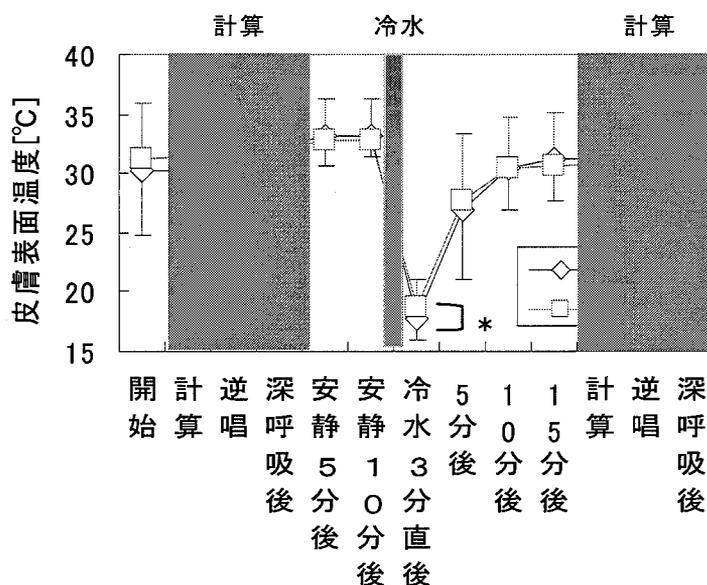


Fig. 8-12 Change of Left hand skin surface temperature

計算負荷試験中には大きな差異は見られなかったが、冷水負荷試験3分後には静電霧化微粒子水暴露水準の方がコントロール水準に比べ 0.97 °C 皮膚表面温度が高く、両者の間に統計的有意差 ($p < 0.05$) が見られた。冷水負荷試験3分後以外にはこれ以上の皮膚表面温度の差異、および統計的有意差が見られないことから、静電霧化微粒子水暴露により皮膚表面温度低下を抑制していると考えられる。

b. 精神性発汗量計測結果

精神性発汗量については皮膚表面温度同様、計算負荷試験中は休みを除いたタスクごとに、それ以外は5分ごとに値を得た。精神性発汗量に関しては被験者のばらつきが大きく、両者の間に差異は見られなかった。

c. 血圧計測結果

左手首で計測した収縮期血圧、および拡張期血圧の推移をそれぞれ Fig. 8-13、Fig. 8-14 に示す。図中のプロットは 11 名の平均値とその標準偏差を示す。静電霧化微粒子水水準、コントロール水準の差の検定には、「paired t-test (対応のある平均値の差の検定)」を用いた。収縮期血圧では後半の計算負荷試験直後に $nanoe$ 水準の方が有意に上昇し ($p < 0.01$)、拡張期血圧では前半の計算負荷試験後に静電霧化微粒子水暴露水準の方が有意に減少した ($p < 0.05$)。

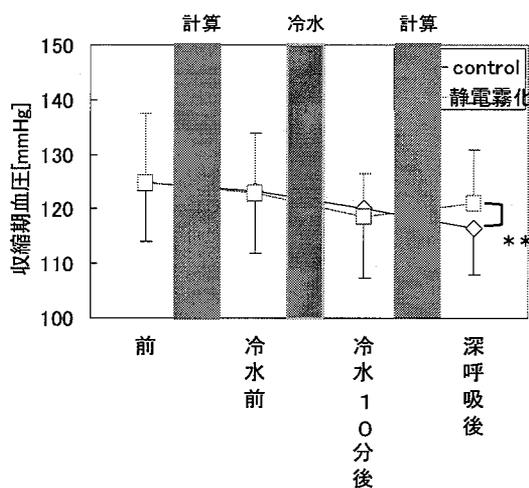


Fig.8-13 Change of contract blood pressure

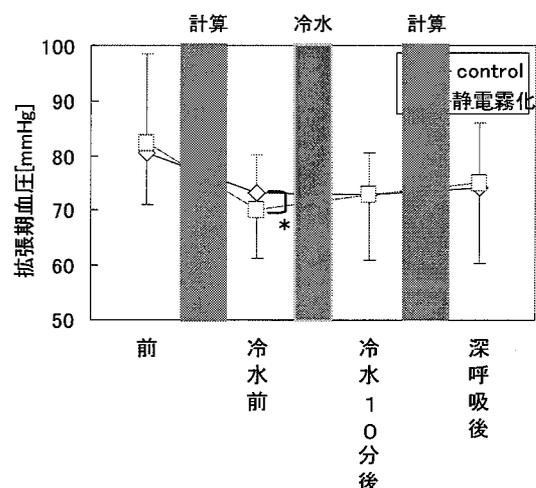


Fig.8-14 Change of expansion blood pressure

d. 血液成分結果

全ての計測が終了した後に採血した血液の成分分析結果をTable 8-2に示す。nanoe 水準、コントロール水準の差の検定には、「paired t-test (対応のある平均値の差の検定)」を用いた。

Table 8-2 List of blood constituent

	p<0.01:**, P<0.05:*		
	コントロール条件	nanoe条件	検定結果
NK細胞活性 [%]	33.45 ± 18.91	27.27 ± 10.74	
NK16+56+ [%]	11.23 ± 7.90	8.14 ± 4.32	
NK16+56- [%]	1.06 ± 0.51	0.99 ± 0.78	
NK16-56+ [%]	4.83 ± 2.42	3.78 ± 1.43	**
NK16-56- [%]	82.88 ± 8.56	87.09 ± 4.47	*
コルチゾール [μ g/dL]	12.15 ± 5.19	13.43 ± 3.45	
アドレナリン [pg/mL]	33.55 ± 20.63	30.91 ± 16.52	
ノルアドレナリン [pg/mL]	389.64 ± 119.01	443.18 ± 86.48	*
ドパミン [pg/mL]	11.36 ± 3.80	13.09 ± 5.38	
セロトニン [μ g/mL]	0.09 ± 0.07	0.15 ± 0.05	*
亜硝酸 [μ mol/L]	1 以下	1 以下	
硝酸 [μ mol/L]	30.64 ± 20.05	36.82 ± 17.66	
SOD活性 [U/mL]	4.42 ± 3.33	4.37 ± 3.53	
MDA化LDL [U/L]	71.24 ± 33.61	92.90 ± 42.40	*

静電霧化暴露水準ではコントロール水準に比べ、MK16-56-を除いたNK細胞活性や細胞数の低下傾向が見られ、特にNK16-56-では有意な低下が見られた ($p < 0.01$)。本実験のように作業が伴った場合には、ストレスが強いほどNK細胞活性やNK細胞数が増加するといわれている。つまり今回の結果からはnanoe曝露によりストレスが軽減したといえる。交換神経伝達物質で不安などを抑制するといわれているノルアドレナリンは増加 ($p < 0.05$) し、安らぎ状態を表すといわれるセロトニンは増加 ($p < 0.05$) した。活性酸素を除去するといわれるSOD活性に変化はなく、体内の活性酸素の増加に比例するといわれるMDA化LDLは増加した ($p < 0.05$)。

e. 加速度脈波計測結果

加速度脈波から解析した交感神経系指標 LF/HF、副交感神経指標 HF/TF、R-R 間隔の標準偏差 (SDNN)、および脈拍数の結果を Fig.8-15 から Fig.8-19 に示す。図中のプロットは 11 名の平均値とその標準偏差を示す。静電霧化暴露水準、コントロール水準の差の検定には、「paired t-test (対応のある平均値の差の検定)」を用いた。

冷水負荷試験後 10 分において LF/HF および HF/TF からは静電霧化暴露水準における交感神経活動の上昇を示す変動が、SDNN および脈拍数からは副交感神経活動の上昇を示す変動がみられ、SDNN を除き、冷水後 10 分間にて統計的有意差が見られた。

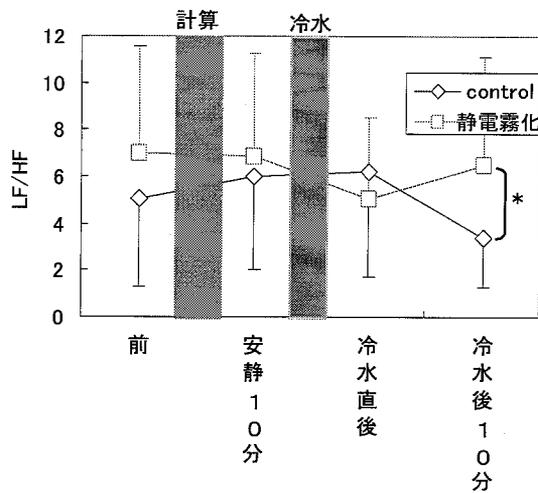


Fig.8-15 Change of LF/HF

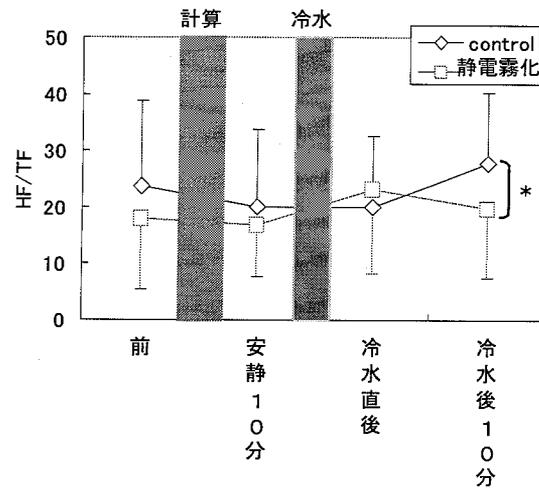


Fig.8-16 Change of HF/TF

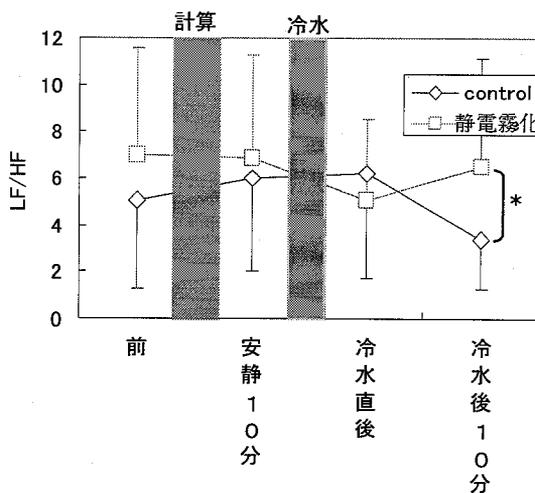


Fig.8-17 Change of LF/HF

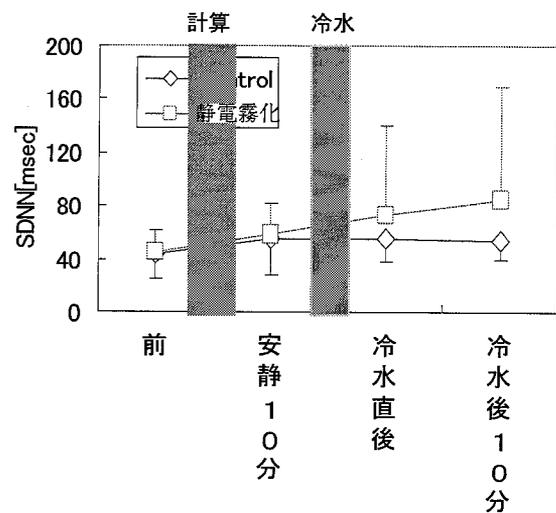


Fig.8-18 Change of R-R standard deviation

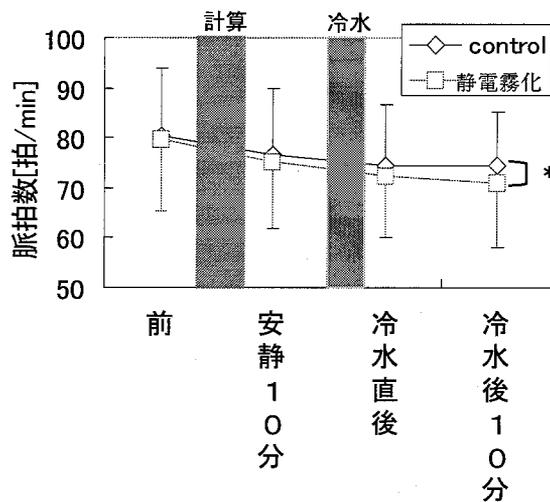


Fig.8-19 Change of pulsation

今回、前述の通り皮膚表面温度に差異が見られたが、今後は皮膚表面温度と対応した質問項目、明確な差が得られるような質問項目を選択する必要がある。

4) あとがき

本稿では心理・生理的指標を用いて、静電霧化暴露水準とコントロール水準を比較し、末梢皮膚温の低下抑制、脈拍数低下、SDNN 上昇など副交感神経機能の改善、さらには血中 NK 活性、細胞数の低下、セロトニン上昇によるストレス抑制などの利点を明らかにした。これらは従来のマイナスイオンの報告⁷⁾と矛盾しない結果であった。

副交感神経機能の機序仮説について以下に述べる。体内では、血管内皮細胞内の NO の増加により平滑筋の弛緩が起こることが分かっている。

また先の研究では、静電霧化によってラジカル種としてスーパーオキシドラジカル、ヒドロキシラジカルおよび一酸化窒素ラジカルが生成し、イオン種として亜硝酸イオン、硝酸イオンが生成していることが分かっており、さらに静電霧化微粒子水はラジカルが水に囲まれていることから、長寿命になると報告⁴⁾されている。

すなわち静電霧化により 5 nm ~ 15 nm に微細化した静電霧化微粒子水を含む空気は、呼吸により肺に到達し、亜硝酸イオン、硝酸イオン等が肺胞のガス交換により血中に吸収され、血管内皮細胞の NO 産生に何らかの形で関与してい

ることも十分考えられる。平滑筋が弛緩すると、血管拡張や脈拍数の低下など、本検証と同様の結果が得られることは一般的に知られている。

一方、交感神経活動の上昇やノルアドレナリン、MDA 化 LDL の増加など一部矛盾する生理応答も見られたが、さまざまな生理反応には時間遅延も存在するため、これらの結果は今後、機序を考える手がかりとなる可能性がある。

以上、本稿では静電霧化微粒子水の生理的効果について自律神経系、内分泌系、免疫系の評価および生体効果の機序について仮説検討を行ったが、各評価指標の測定精度、実験環境、被験者の条件など多くの課題が残されている。今後はさらなるデータの蓄積により静電霧化微粒子水の生体効果を明確にすると共に機序解明に取り組み、より健康で快適な空気質の創造、QOL の向上に寄与していきたいと考えている。

8. 3 おわりに

本章では静電霧化微粒子水の環境（付着臭脱臭、除菌、アレルギー不活化）作用、生体（毛髪、鎮静）作用についての検証結果を述べてきた。ナノサイズで化学的な成分を含んでいることによる作用と考察される。空気清浄機ならびに空気良質化デバイスとしての用途展開については今後とも継続して作用検証が必要であると考ええる。また 基本的なラジカル反応を元に生活に関わる潜在的なニーズについての検証実験を行なうことでさらなる展開が拡大されると考える。

参考文献

- 1) K. Okuyama :エアロゾル研究、 13、 83 (1998)
- 2) 須田洋、中田隆行、小豆沢茂和、田中友規、山口友宏、山内俊幸：静電霧化技術応用空気清浄機の付着臭除去とアレルギー不活化効果、松下電工技報、Vol. 53、 No. 3、 p. 16-19 (2005)
- 3) 小林健太郎、秋定昭輔、平井康一、渡邊純一、宮田隆弘：熱電冷却を応用した静電霧化装置「ペルチェ式nanoeシステム」、松下電工技報、Vol. 55、 No. 1、 p.95-100 (2007)
- 4) 下影卓二、才本雅子、奥本佐登志、宮田隆弘、山内俊幸：静電霧化による微粒子水の成分分析法、松下電工技報、Vol. 53、 No 4、 p. 11-16 (2005)
- 5) 渡部一郎：負イオンの生理効果、エアロゾル研究、Vol. 18、 No 1、 p. 27-32 (2003)

第9章 今後の展望

本章ではこれまで述べた市場環境、法的動向、技術動向ならびに作用検証も含め、空気質改善技術の事業化に向けての今後の展望を述べて結言とする。

9.1 市場の展望

日本の家電市場は成熟産業であると言われて久しい。シェア（市場占有率）向上のために、技術開発の目的は機能付加価値の高い商品を創出することであり、今後も変わらないと考える。静電霧化の事業規模を大きくするためには大きく2つの戦略が考えられる。ひとつは空質改善のグローバル化である。

世界的に見た場合にも将来的な生活レベルの向上から日本の空気質改善技術はグローバル化の可能性を秘めていると考える。

空気質については、気候や人口密度、風土の差はある。日本と同様に空気質に関心の高い欧米では1990年後半からはシックビルの原因物質としてのVOCやホルムアルデヒド、自動車排ガスなど直接的に健康被害に結びつく物質についての関心は高くなっている。一方、アジアは空質については生活レベルの向上とともにタバコ浄化ニーズなど日本がたどってきたと同様な発展を進むのではないかと考える。

作用検証で述べた生体作用の用途展開である。毛髪や肌あるいは精神的なストレスについては欧米での関心は高いと考えられる。そのためには法的や技術的な課題を解決する必要がある。

9.2 技術開発の展望

静電霧化技術は空気環境改善や毛髪鎮静作用など生活快適空間を創出する技術の有力な候補と考える。しかしながら、今後の事業化を行なう上での課題は大きく二つ考えられる。一つ目は家庭や非住宅で作用発現をスピードアップあるいは大容量の空間に展開するには現状の霧化量では不十分であり、更なる大量霧化技術が必要と考える。

二つ目は作用メカニズムの解明である。特に環境作用についてはラジカルの関与が明らかになりつつあるが、毛髪や鎮静作用の発現が静電霧化微粒子中のどの成分が寄与しているかは推測の状態である。このメカニズム解明のため

には医学的な見地からの技術的アプローチやナノレベルの評価解析技術や挙動解明という基礎研究の進展も必要と考える。

謝辞

本論文をまとめることを勧めていただくとともに、長年ご指導をいただきました広島大学大学院工学研究科教授 奥山喜久夫先生に深く感謝致します。

静電霧化の粒径計測や発生メカニズムでご指導いただきました広島大学大学院工学研究科教授 島田学先生、フェリー先生、金沢大学准教授 瀬戸章文先生、東京農業大学准教授 ウレット先生、反応メカニズムの面でご指導いただきました高知高専助教授 長門研吉先生、東北大学教授 手老省三先生、高電圧についてご指導いただきました山形大学教授 東山禎夫先生、鎮静作用についてご指導いただきました青森県立保健大学教授 渡部一郎先生に謝意を表します。

また 本論文をまとめることに賛同いただきました松下電工株式会社 電器 R&Dセンター 松下英敏センター長ならびに nanoe 開発関係メンバーに謝意を表します。

2008年6月吉日