

氏名	石川 信幸
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第1106号
学位授与年月日	平成30年9月21日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	たばこ煙の充填層濾過ならびに性状と成分組成の評価に関する研究
論文審査委員	委員長 准教授 関口 和彦 委員 教授 王 青躍 委員 教授 黒川 秀樹 委員 准教授 藤野 毅

## 論文の内容の要旨

世界的に普及しているシガレットに関して、成分量の制御や設計を目的として多くの研究が行われてきた。シガレットのフィルター部における成分量制御は特に重要視されており、これまで多くの報告が存在する一方で、葉たばこが充填されたたばこ充填層に関するものは、ごく限られた研究のみである。たばこ充填層は大きさおよび形状の異なる葉たばこが不均一に充填されているため、不均一充填層の極例として位置づけられ、成分量の制御や設計は容易ではない。たばこ充填層に限定されず、一般的に不均一充填層における輸送現象の研究例は少なく、濾過現象についてはその多くが明らかとなっていない。また、近年燃焼を伴わずに加熱することによって葉たばこの成分を生成させる商品が普及してきており、これらの商品は、たばこ充填層やフィルター部を同様に用いているため、濾過現象の理解が成分量制御には求められる。しかしながら、従来のシガレットと比較し成分数が圧倒的に少なく、エアロゾル粒子の特性が異なるために、粒子の揮発性が高い。そのため、揮発性粒子特有の濾過現象の理解が必要となる。

そこで本研究ではこれまで報告の少ない不均一充填層を対象とし、モデルとして適当であるたばこ充填層を用い、機械的濾過の特性調査ならびに不均一充填層における新たな濾過因子を明らかにすることを目的とした。また本研究では、Pod-type heated tobacco product (HTP) から発生する揮発性粒子に着目し、機械的濾過を含めた特異的な濾過特性を明らかにすることを目的とした。これらの調査においては、エアロゾルのガス-粒子分配などの性状や粒径分布を把握した上で実施することが望ましいと考えられたため、揮発性粒子にも適用可能なエアロゾルのガス-粒子分配ならびに粒子分布測定が可能な方法の構築、およびその評価を併せて実施した。本論文は6章から構成され、以下に各章の概要を記載する。

第1章は序論であり、たばこ充填層での輸送現象ならびに一般的な充填層の機械的濾過や不均一充填層および揮発性粒子の濾過における課題等について言及した。また、ガス-粒子分配の測定手法や既往報告の概要および測定手法の課題について触れた。さらに、揮発性粒子の固定化における既往報告および課題ならびに電子たばこ等の揮発性粒子の粒径測定に関する既往の報告や課題等について言及した。

第2章では、たばこ充填層の不均一性に着目し、モデル粒子およびたばこ煙に含まれ粒子相成分として適当なソラネソールを用い、機械的濾過率の測定を実施した。既往の均一充填層の半実験式と濾過率を比較した結果、たばこ充填層は、たばこ刻の異形状や不均一な充填の影響による粗密の影響を受け局所的に流れが

速い可能性が示唆された。そのため、機械的濾過は拡散による効果が弱く、さえぎりと慣性による効果が強いことが明らかとなった。たばこ充填層と機械的濾過率の関係を示す指標として、通気抵抗から求められるサイズ形状係数が有効であることが分かり、サイズ形状係数を既往の濾過式に組み込むことで、機械的濾過率の予測精度を向上できることが明らかとなった。これらの知見は、研究例の少ない不均一充填層濾過において、今後の研究の一助となることが期待されるものであった。

第3章では、たばこ煙のガス-粒子分配測定の評価系の確立および評価を実施した。ガス-粒子分配の測定法として一般的に用いられている Annular Denuder-Filter Pack (AD-FP) 法に着目し、評価系の確立を実施した。アニュラーデニューダーは低流量での測定例が少なく、粒子損失やガス捕集効率を評価した上で、アニュラーデニューダー内での粒子からの揮発影響を考慮した評価方法について検討を実施した。低流量でのアニュラーデニューダーの適用性は問題なく、また本評価手法および解析によって得られた測定値は既往の報告の結果と同等であることが確認された。また本評価においてシガレットおよび HTP のたばこ煙の比較を行い、HTP のたばこ煙はアニュラーデニューダー内での粒子からの揮発影響が大きく、揮発速度も速いことが明らかとなった。本手法によって得られたシガレットおよび HTP のたばこ煙のガス-粒子分配は、若干の差異が認められるものの著しく異なる結果ではないことが確認された。

第4章では、HTP から発生した揮発性粒子の希釈および減圧を伴う装置による粒径分布ならびに成分組成の評価法の構築/評価を実施した。粒子を構成する主要成分の極性が高い場合、極性の低い脂肪酸を用いることで揮発性粒子固定化は可能であることが分かり、固定化剤の溶解度が固定化能の発揮には重要であることが明らかとなった。特に、電子たばこや HTP で用いられるプロピレングリコールやグリセリンの固定化には、脂肪酸の中でもノナデカン酸が有効であることが示された。固定化された揮発性粒子は真空条件を伴う Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) や Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) の分析にも耐えうるほど安定しており、分析結果より固定化剤は粒子表面に局在的に存在することで、粒子の揮発性を大きく低減することが明らかとなった。

第5章では、第2章から第4章にて得られた知見を活かし、HTP から発生した揮発性粒子におけるたばこ充填層の濾過率を調査した。揮発性粒子は、揮発性が十分に低い成分であれば、概ね機械的濾過に従い濾過されることが分かり、第2章にて提示したたばこ充填層の機械的濾過式が適用可能であった。しかしながら、揮発性の高い成分は、たばこ充填層内において粒子から揮発し、充填物表面にガス吸着することが明らかとなった。たばこ充填層内での粒子からの成分揮発は比較的速い速度で起き、見掛けの吸着量は、たばこ充填層の刻表面積を最も反映可能な通気抵抗に依存した関数で表すことが可能であった。

第6章では、各章にて得られた知見を総括し、本研究の目的に対応するまとめおよび今後の課題等について言及した。

これら第2章から第5章より得られた知見は、これまで報告されていなかった不均一充填層ならびに揮発性粒子の充填層濾過に関する研究を深耕させるものであったことから、今後のさらなる研究への活用が期待される。

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、平成30年7月12日に論文発表会を開催し、論文内容の発表に続いて質疑と論文内容の審査を行なった。以下に審査結果を要約する。

世界的に普及しているシガレットに対して、フィルター部での濾過に関しては成分量制御の観点から多くの研究がなされているが、葉たばこの充填部分については通過距離がフィルター部よりも長いにもかかわらず、この部分の濾過過程に関する研究はほとんど実施されてこなかった。これは、葉たばこの充填部分が不均一な充填層となるためであり、実験ならびに輸送現象の取り扱いが困難なためである。しかし、たばこ充填層に限らず、近年、燃焼を伴わず加熱により葉たばこ成分を揮発凝縮で生成させる商品（電子たばこ等）が普及してきており、これらの商品においても、葉たばこ充填層やフィルター部を同様に使用しているため、生成する揮発性粒子の成分量を制御するためには不均一充填層での濾過現象の解明が必須となる。

本学位論文では、これまで報告の少ない不均一充填層を対象とし、モデルとして適当であるたばこ充填層を用い、機械的濾過の特性調査ならびに不均一充填層における新たな濾過因子を明らかにすることを目的としている。その際、Pod-type heated tobacco product (HTP) から発生する揮発性粒子にも着目しており、機械的濾過を含めた特異的な濾過特性を明らかにすべく実験を行っている。また、これらの調査においては、揮発性粒子のガス-粒子分配などの性状や粒径分布を把握した上で実施することが望ましいとの理解から、揮発性粒子に適用可能な粒子分布測定手法の開発にも言及している。本学位論文における実験は、これまでの均一層充填層に関する研究や粒子状物質に対するガスと粒子の分級手法を十分に調査した上で実施されており、具体的かつ論理的な解析が実施されている。

第1章では、一般的な充填層の機械的濾過に加え、たばこ充填層での輸送現象の背景、ならびに不均一充填層における濾過過程の重要性を今後の揮発性粒子に対して適用する際の課題も踏まえて言及している。また、粒子状物質に対するこれまでのガス-粒子分配における問題点や、ガスと粒子の分級手法についても、既往研究をまとめる形でその課題についてまとめている。さらに、ガス-粒子分配に関連して、電子たばこ等の揮発性粒子を対象としたときの粒径分布測定における粒子損失とその解決手法についても取り上げており、これら粒子の安定測定のための固定化剤による表面被覆（固定化）について言及している。このように本章では、本研究を進める上で必要な既往研究や関連研究が十分にまとめられたものとなっている。

第2章では、不均一層であるたばこ充填層の機械的濾過特性を評価するために、実際に喫煙を模擬したたばこの燃焼粒子を葉たばこ充填層に通過させる実験系を構築し、粒子濾過に関する様々なパラメーター調査している。本実験においてまず、葉たばこの不均一充填層は形状が球状で均一の粒径からなる均一充填層とは異なり、拡散の効果が弱く、さえぎり、慣性の効果が強い傾向にあることを示しており、この傾向が、たばこ充填層独特の局所的な速い流れに起因している可能性に言及している。さらにこの結果を踏まえ、既往研究の濾過式にサイズ形状係数を加えたたばこ充填層に適用可能なモデル式を構築し、複数の条件でその妥当性も評価している。本モデル式により、たばこ充填層においては、刻の形状や粒径分布（小さい刻の存在と濾過率との関係性が高いことが示され、刻の破碎を一定にできればたばこ煙に含まれる成分量の安定と予測が容易になり、その高い有用性が示唆されている。一方で、タールやニコチンの様なセミボラタイル成分については、刻上への凝縮等が加わることや、不均一充填層では空気流れの球相当径と濾過における球相当径が大きく乖離し、不均一充填層の球相当径を求める方法を検討する必要があることなどにも触れており、本モデルの適用限界なども明確に示している。

第3章では、一般大気においてガスを除いた粒子の捕集（ガスと粒子の分級捕集）にこれまで用いられて

きた、アニユラーデニューダーフィルターパック（AD-FP）法をたばこ主流煙へ適用し、アニユラーデニューダー内部を粒子が通過する際の揮発特性について明らかにするとともに、粒子からの揮発を考慮した新たなガス-粒子分配測定手法について提案している。本研究では、たばこ煙を対象としているため、これまでAD-FP法が用いられてきた流量よりもより遅い条件にて使用することから、この低流量条件での使用の可否をまず確認し、過去に報告されている実験式と概ね一致することを確認している。その上で、低流量条件におけるデニューダー内部での粒子からの揮発影響を調査し、デニューダーの長さ、塗工する吸着剤の量、対象とする成分および粒子の揮発性により、デニューダー内部での揮発影響は大きく異なること、また、揮発性の高い粒子や揮発性の高い成分では、デニューダー内部での揮発影響が著しく大きいことを示している。さらに、デニューダー長さに対して粒子からの揮発速度に影響を与える各種因子についても言及しており、大きな影響を与える因子として、粒子の種類、成分の種類、粒子濃度を挙げている。最終的には、これら結果を総括し、揮発性粒子を含む場合の適切なAD-FP手法の使用方法について提案しており、これは、今後のシガレットのたばこ煙やHTPのたばこ煙を測定、比較する際に、大変重要かつ有益な情報となり得る。

第4章では、揮発性粒子をリアルタイムに測定する手法について、従来法では希釈や減圧過程により粒子の縮小や消失が生じることから、これを回避する方法として粒子の固定化手法を提案している。たばこ煙中の揮発性モデル粒子成分としてプロピレングリコールとグリセリンを対象成分として、様々な固定化剤を調査した結果、固定化の効果は固定化剤への溶解度に大きく依存すること、また、ノナデカン酸が優れた固定化剤であることを明らかにしている。実際に、ノナデカン酸を固定化剤として用いた実験では、減圧過程を用いるエアロゾル質量分析計（AMS）と希釈過程を用いる走査型モビリティ粒径分析器（SMPS）においても、良好なマススペクトルと個数濃度の粒径分布を得ている。固定化された揮発性粒子は、粒径に依存せず一定の質量割合で固定化剤を含み、真空条件下でも測定が可能なほど安定化していることを明らかにしており、さらに、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）および走査型電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）を用いて測定した結果、ノナデカン酸が粒子表面に局在的に存在していることも示している。本結果の考察においては、自然界で起きうる海塩粒子上での脂肪酸被覆のプロセスについて言及しており、同様のプロセスが水だけでなく、極性が高いプロピレングリコールやグリセリンにおいても起きることを示したことは、今後の表面科学の分野の発展にも貢献し得る結果であると言える。

第5章では、実応用例に関する研究として、HTPを用いた揮発性粒子における各成分の濾過率を、異なる刻物性を持つ8種類の市場品シガレットを用いて調査しており、揮発性粒子の機械的濾過率は粒子径に依存した機械的濾過率と一致することを示し、従来までの充填層の知見がHTPにも適用できることを明らかにしている。さらに、第2章で示したサイズ形状係数についても検討したところ、揮発性粒子においても機械的濾過率との間に、高い相関関係を示すことを明らかにしている。さらに、揮発性粒子の特異的な濾過現象として、粒子中に揮発性の高い成分を含んでいる場合には、粒子から成分が揮発することで充填層の濾材表面に吸着する可能性についても言及しており、その吸着速度が擬一次的に進行することも速度論的な解析により示している。このとき、これら揮発性の高い成分の吸着による濾過率の増加は固定化剤を用いることで回避できることも確認しており、得られた結果は、第2章から第4章の結果を総括するものとなっている。

第6章では、各章で得られた結果を総括する形で要約しており、本研究の成果がわかりやすくまとめられている。また、本研究の成果をもとにさらなる研究が必要な部分については、今後の課題として、具体的かつ明確にまとめられている。

以上のように本学位論文は、たばこ充填層を用いた機械的濾過の調査から始まり、不均一充填層の特異的な濾過特性について考察を行うことで不均一充填層と濾過率の間において関係性の高いパラメーターを見出し、このモデル化に成功している。さらに、対象を揮発性粒子に拡大し、そのガス-粒子分配の測定手法を

内部揮発の影響を考慮した形で確立するとともに、これら揮発性粒子を固定化する手法についても提案し、減圧過程でも可能な揮発性粒子の測定手法についても言及している。最終的にはこれら結果をまとめる形で揮発性粒子の特異的な濾過特性について考察し、たばこ充填層内部で起きる現象の解明に大きく貢献している。これらの知見は、これまで報告されていなかった不均一充填層ならびに揮発性粒子の充填層濾過に関する研究を深耕させるものであり、今後の研究への活用が大いに期待されるものである。

本論文の主要な成果である第2章～第4章の内容は、国際学術雑誌3編（Aerosol Science and Technologyに2編、Aerosol and Air Quality Researchに1編）としてすでに公表されているだけでなく、国際会議会議録（CORESTA Meeting, Smoke Science/Product Technology 2015）に1編の掲載があり、さらに国際特許（国際公開特許 WO2017/203686A1）の申請も行われている。本研究で得られた成果は工学的な応用研究においてその重要性は高く、今後の発展に資することができるものと判断される。以上の結果から、当審査委員会は本学位論文が博士（工学）の学位にふさわしいものであると判断し、全員一致で合格と判断した。