

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

Study on filtration of tobacco smoke through packed beds and evaluation for the  
smoke state and composition of compounds

2018 年 9 月

埼玉大学大学院理工学研究科（博士後期課程）

理工学専攻 環境科学・社会基盤コース

（主指導教員 関口和彦 准教授）

石川 信幸



# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.1.1 シガレットの成分輸送現象と充填層における機械的濾過 .....	1
1.1.2 たばこ煙のガス-粒子分配測定 .....	8
1.1.3 揮発性粒子の粒径測定とエアロゾル粒子固定化 .....	14
1.2 本研究の目的 .....	21
1.3 本研究の概要と構成 .....	21
参考文献 (第1章) .....	23
第2章 たばこ充填層の機械的濾過に関する研究 .....	29
2.1 はじめに .....	29
2.2 実験方法 .....	29
2.2.1 たばこ充填層のサンプル .....	29
2.2.2 たばこ充填層の刻物性の測定 .....	30
2.2.3 標準粒子による濾過率の測定 .....	30
2.2.4 シガレット燃焼時の濾過率測定 .....	31
2.2.5 成分分析方法 .....	32
2.3 結果と考察 .....	33
2.3.1 たばこ煙の模擬粒子 .....	33
2.3.2 充填層既往研究との比較 .....	34
2.3.3 たばこ充填層への Fitting と濾過モデル .....	37
2.3.4 刻のサイズ形状係数およびたばこ充填層の粒度分布係数の濾過式への応用 ....	40
2.3.5 燃焼時濾過率と予測値の比較 .....	44
2.4 まとめ .....	46
参考文献 (第2章) .....	47
第3章 たばこ煙のガス-粒子分配測定手法に関する研究 .....	49
3.1 はじめに .....	49
3.2 実験方法 .....	50
3.2.1 たばこ煙発生方法とサンプル .....	50
3.2.2 デニューダー操作 .....	51
3.2.3 抽出および成分分析 .....	53
3.2.4 喫煙試験 .....	54
3.2.5 粒径分布測定 .....	55
3.2.6 粒子損失およびガス捕集効率測定 .....	55

3.2.7 揮発影響を考慮したガス-粒子分配の解析方法 .....	57
3.3 結果と考察 .....	59
3.3.1 発生粒子の粒径分布 .....	59
3.3.2 粒子損失 .....	59
3.3.3 ニコチンおよびメントールのガス捕集効率 .....	62
3.3.4 アニュラーデニューダー内での粒子からの揮発影響 .....	63
3.3.5 AD-FP 法とフィルターインピンジャー法の結果比較 .....	66
3.4 まとめ .....	68
参考文献 (第 3 章) .....	70
第 4 章 揮発性粒子の固定化手法および粒径分布測定に関する研究 .....	73
4.1 はじめに .....	73
4.2 実験方法 .....	74
4.2.1 揮発性粒子の発生、エアロゾル溶液、固定化剤 .....	74
4.2.2 実験系ライン .....	76
4.2.3 各種粒径分布計測器の計測条件 .....	77
4.2.4 喫煙回数毎の成分量確認試験 .....	79
4.2.5 エアロゾル溶液と固定化剤の溶解性および溶解度試験 .....	79
4.2.6 SEM-EDX 解析 .....	80
4.2.7 TOF-SIMS 解析 .....	81
4.3 結果と考察 .....	82
4.3.1 固定化剤添加による成分生成量への影響 .....	82
4.3.2 プロピレングリコールおよびグリセリンに対して有効な固定化剤の選定 .....	82
4.3.3 各種エアロゾル溶液に対するノナデカン酸の固定化効果 .....	85
4.3.4 固定化剤を増減した際の影響 .....	87
4.3.5 AMS 解析による粒径毎の固定化剤の存在割合 .....	89
4.3.6 AMS スペクトル解析による粒径毎のエアロゾル粒子中の成分組成変化 .....	90
4.3.7 固定化剤有無による希釈時の SMPS 粒子径測定結果への影響 .....	92
4.3.8 SEM-EDX による固定化効果の確認 .....	93
4.3.9 TOF-SIMS による固定化効果の確認および表面状態解析 .....	94
4.4 まとめ .....	97
参考文献 (第 4 章) .....	98
第 5 章 揮発性粒子のたばこ充填層における濾過特性に関する研究 .....	101
5.1 はじめに .....	101
5.2 実験方法 .....	102
5.2.1 たばこ充填層のサンプル .....	102



5.2.2	たばこ充填層の刻物性の測定 .....	103
5.2.3	HTP の仕様および濾過率測定 .....	103
5.2.4	抽出および成分分析 .....	104
5.2.5	粒径分布測定 .....	105
5.3	結果と考察 .....	106
5.3.1	揮発性粒子の機械的濾過と濾過特異性 .....	106
5.3.2	揮発性粒子におけるサイズ形状係数と濾過率の関係性 .....	109
5.3.3	固定化剤添加による揮発性粒子の濾過率への効果 .....	109
5.4	まとめ .....	111
	参考文献 (第 5 章) .....	112
第 6 章	結論 .....	113
6.1	各章の結論 .....	113
6.2	今後の課題 .....	114
	記号一覧 .....	115
	本論文に関連する研究業績一覧 .....	118
	謝辞 .....	119



## 第 1 章 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 シガレットの成分輸送現象と充填層における機械的濾過

現在、世界的に普及しているシガレットは、燃焼、濾過、吸着など様々な物理的な化学的な現象を含む商材であり、味や香りに関する嗜好研究なども幅広く実施され、科学的な研究対象として非常に興味深い嗜好品である。更には、特定の味や香りを付与した葉たばこ、フィルター、カプセルなど様々な付加価値を付与した商品が市場に存在しており、嗜好の多様化を窺わせる。シガレットに含まれるセミボラタイル成分は味や香りと深く関係していると考えられ、セミボラタイル成分の輸送現象を理解することにより、嗜好の多様化を物理化学的に説明できる可能性がある。一般的に、セミボラタイル成分はガス相と粒子相に分配し、輸送現象はそれぞれの挙動を把握することが重要となる。たばこ煙中の成分量は、葉たばこの燃焼による生成量から、生成された後、たばこ充填層、フィルターを通り口元まで運ばれる過程において減少する成分量を差し引いた量から構成される。成分量の把握には、化学的/物理的な現象から説明する必要がある、具体的には、たばこ充填層およびフィルターを通る過程で、濾過、凝縮、揮発、拡散など様々な現象を経由する。Figure 1-1 に輸送現象の概要を示す。

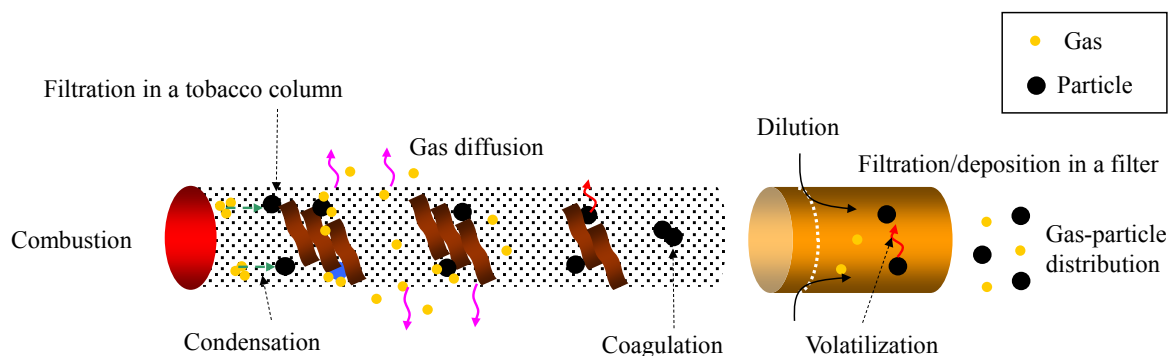


Figure 1-1. Schematic delivery processes in a cigarette.

最も成分量に影響を与える現象として濾過が挙げられ、フィルター部においては従来から多くの報告が存在する。Overton (1973)<sup>1)</sup> は、シガレット用フィルターにおいて拡散、慣性、さえぎりによる捕集効率を速度の関数として表現できることを報告している。繊維径やその他のパラメーター等は考慮されておらず、極力単純化した実験的な式の構築に主眼が置かれている。Keith (1978)<sup>2)</sup> は、シガレットのアセテートフィルターの濾過において、フィルターの繊維径、重量、繊維配向、繊維凝集性等に関する実験式を検討しており、計算値と実測値はよく一致することを報告している。Dwyer and Abel (1986)<sup>3)</sup> は、流量とフ

フィルターの通気抵抗を主軸とした関数による実験式で、シガレットのたばこ煙の濾過率が表現できることを報告している。Kao (1990) <sup>4)</sup> は、流量とフィルターの通気抵抗およびフィルターの重量を加えた関数により、たばこ煙中のニコチンやタールなどの濾過率が予測可能であることを報告している。Inagaki *et al.* (2003) <sup>5)</sup> は、非円形繊維断面形状および繊維縮れの粒子捕集効率への影響について、数値計算を用いて考察し濾過への影響が大きいことを報告している。これらの報告は、たばこ煙中における煙中成分量の予測を目的として実施されており、フィルター部での濾過が煙中成分量に与える影響が大きいことを示している。

濾過は一般的に粒子が物理的に捕捉される機械的濾過と化学的な力により捕捉される化学的濾過に分けられる。化学的濾過は用途や対象物質が限定されるため、一般的な濾材を用いたフィルターの支配的な捕捉機構は機械的濾過である。そのため、これまで多くの研究者が機械的濾過について報告している。シガレット用フィルターに関しては、多くの機械的濾過に関する報告が存在するが、一方でたばこ充填層に関する報告は数少ない。たばこ充填層の機械的濾過の研究が行われていない理由の一つは、数値計算や理論式の構築が難しいことにある。たばこ充填層の最大の特徴は、Figure 1-2 に示される様に、充填物の形状が特殊であり、刻は小さい粉状のものから大きな刻まで不均一に存在しているため、形状や大きさの定義が難しく、実験的な手段による研究のみ報告されている。

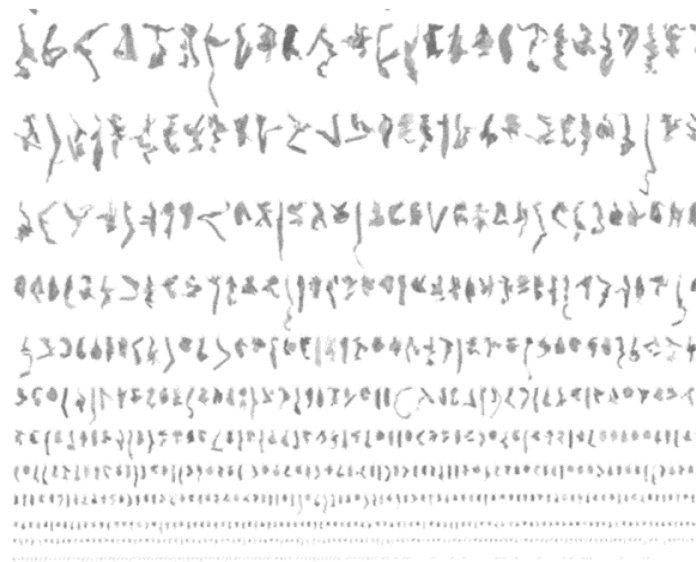


Figure 1-2. Cut-filler shape and size in a tobacco column.

Kaneki and Tokita (1991) <sup>6)</sup> は、空気流れに対する圧力損失から、たばこ充填層の形状係数を求め、タールとニコチンの濾過率からたばこ煙の粒径について考察しているが、形状係数と機械的濾過の関係については着眼していない。Byckling (1976) <sup>7)</sup> は、たばこ充填層

におけるタールとニコチンの濾過について、充填層の長さや充填率の影響を報告しているが、タールやニコチンは凝縮性のため機械的濾過を調査する成分としては不適切である。これまでのたばこ充填層の濾過に関する研究は、タールとニコチンを対象として実施されているため、機械的濾過とたばこ刻への凝縮が混在している。そのため、機械的濾過率のみを純粋に調査した報告は数少ない。

一方で、一般的な充填層濾過に関する研究は、工業用途のため、従来から研究が行われており、機械的濾過率に関しては多くの理論式や半実験式が提案されている<sup>8-14)</sup>。充填層の機械的な濾過の計算において最も一般的な方法が、拡散、慣性、さえぎり、重力の4つの支配機構に分けて考える方法である。単一繊維または単一充填物周りの捕集体1つに対して、粒子が捕捉される捕集効率（一般的に単一繊維捕集効率と呼ぶ）を別々に考え、最終的に単一捕集効率を集合体に応用する方法である。各捕集機構の概念図を Figure 1-3 に示す。

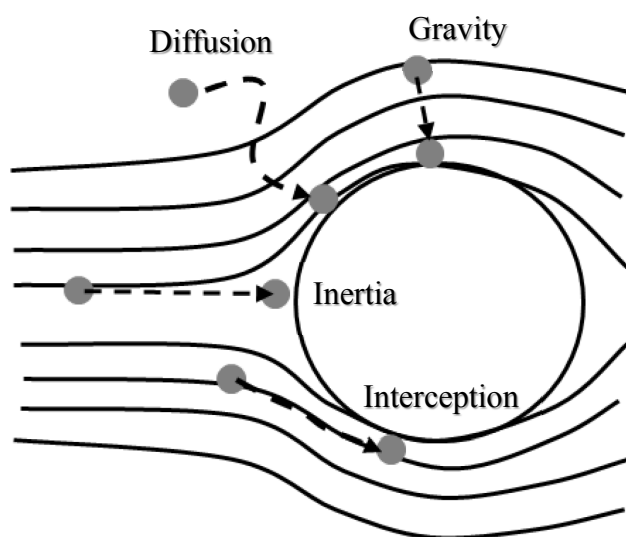


Figure 1-3. Mechanism of mechanical filtration through the packed beds.

粒子の充填層での濾過は、4つの機構で構成され、加成性が成り立つことが前提の下、理論式や実験式が高度化されている。充填層濾過に関する報告は粒子径が大きい領域から始まり、技術や装置の発展に伴い徐々に超微領域まで移行していった。そのため1970年代の報告は比較的、充填物および粒子の粒径が大きい範囲での報告が多い。粒子濾過率の計算は、粒子軌跡を数値計算により求める方法や変数を用いて理論式を構築する方法が行われていた。以下に1970年代に行われた充填層機械的濾過の報告の一例を記載する。

Kanaoka *et al.* (1972)<sup>15)</sup> は、孤立球周りにおける粒子の慣性捕集効率について、当時の集塵装置で一般的であったレイノズル数 ( $Re$ )  $\leq 200$  の範囲において慣性衝突捕集効率と

$Re$  数に対する関係を調査している。実験では、ポリビニルトルエン粒子  $2.68 \mu\text{m}$  を使用し、ガラスビーズ  $0.71 \text{ mm}$ 、 $0.50 \text{ mm}$ 、 $0.35 \text{ mm}$  の充填層について線速度  $4 - 40 \text{ m/s}$  の条件下において試験を実施している。以下の仮定条件を用いて、粒子の運動方程式を用い数値解析により求めた単一捕集効率について、慣性パラメーターとの間に関係性があることを報告している。

- 1) 重力その他の外力は無視する
- 2) 粒子は球形である
- 3) 粒子は流線を乱さない
- 4) いったん球に付着した粒子は再飛散しない

研究当初は、Kanaoka *et al.* (1972) に代表される濾過に関係するパラメーターを探索する研究が比較的多く行われていた。その後、粒子の捕集機構に対して運動方程式を用いた数値計算が行われていったが、研究の深耕と利便性の観点から、各機構において濾過率と関係性の高いパラメーターを用い理論と実験に基づいた実験定数を用いた半理論式へと置き換えられていった。しかしながら、現在に至るまでの充填層の濾過に関する研究の多くは、砂利、珪砂やガラスビーズなどの球状充填物に対して行ったものであり、充填率が比較的 low 粒径が均一な条件を対象としている。既往の報告において、不均一性や非球形に着目した一部の研究が存在するため、以下に記載する。Kimura *et al.* (1983b)<sup>16)</sup> は、非球状粒子の拡散・さえぎり捕集効率の試験から粒子形状に関する考察を実施している。論文中において、球相当径  $D_C$  は以下で定義されている。

$$D_C = \left( \frac{6m_P}{\pi\rho_P} \right)^{1/3}. \quad (1-1)$$

非球形粒子の形状係数は、以下の式で示される Wadell の球形度  $\phi$  を用いている。

$$\phi = \frac{\text{粒子と同体積の球表面積}}{\text{粒子の表面積}} = \frac{\pi D_C^2 n}{S}. \quad (1-2)$$

ここで  $S$  は非球形粒子の表面積 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )、 $n$  は個数、 $m_P$  は粒子一つ当たりの平均質量 ( $\text{kg}$ )、 $\rho_P$  は粒子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) である。非球形粒子の拡散・さえぎりの捕集効率は粒子の球形度が小さいほど (異形状であるほど)、球形粒子の捕集効率よりも大きくなる結果が得られ、粒子形状係数  $\phi$  と捕集効率の増加分の値に関係性が確認されている。

Choi *et al.* (2014)<sup>17)</sup> は、充填物の大きさと分布が濾過率と通気抵抗に与える影響について報告しており、実験では異なる粒径の炭化ケイ素充填物を用いた捕集効率について報告している。炭化ケイ素の粒径は、 $10 \mu\text{m}$ 、 $25 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$  を用いており、

セラミックフィルターを形成するための接合材としてジルコニウムや炭酸カルシウムなどを数パーセント含んでいる (粒径は 5 - 50  $\mu\text{m}$ )。濾過率の測定は Fly ash の粉を Aerosol Particle Sizer (APS) にて測定することで求めている。測定結果では、小粒径ほど捕集効率は高いが、炭化ケイ素の粒子径が小さいまたは大きい場合、圧力損失に対する濾過効率  $q_F$  は低下することが報告されている (式 (1-3) において  $P$  は粒子の透過率、 $\Delta p$  は圧力損失)。この理由として、不均一な粒径では crack が発生するためとしており、均一な粒径の充填物では起きない現象を報告している。しかしながら、Choi *et al.* (2014) は充填物の不均一性と濾過率の関係については着目していない。

$$q_F = \frac{\ln(1/P)}{\Delta p} \quad . \quad (1-3)$$

Kuo *et al.* (2010)<sup>18)</sup> は、酸化ジルコニウムを用いた試験により充填影響について報告している。充填物粒子径は、0.3 mm、0.8 mm、2.0 mm、4.0 mm を使用し、酒石酸カリウムナトリウムの標準粒子を用いている。ここではサイズ混合試験は実施していないが、考察は Choi *et al.* (2014) と同様のことを示唆し、充填が偏った不均一充填層では crack 等が発生することを言及している。加えて、充填物の大きさによって線速度に対する通気抵抗の発現が異なり、特に小粒径では流量の増加と共に crack が形成されるため、線速度に対して圧力損失の増加率が低下することを報告している。

Jung and Tien (1992)<sup>19)</sup> は、充填物の大きさを混合した試験は実施していないが、沈着した粒子の濾過率への影響について調査を実施し、小さな粒子が沈着すると濾過率が増加することを報告している。試験はラテックス粒子を用いて 1.1  $\mu\text{m}$ 、2.02  $\mu\text{m}$ 、3.09  $\mu\text{m}$  の粒子を発生させ、約 60 分間充填層内に粒子を事前に沈着させた後、濾過率を測定している。充填物には、ガラスビーズ 4.2 mm を用い、線速度 11.3 cm/s にて試験を実施している。Jung and Tien (1992) は以下の式で沈着影響を加味した濾過率が推算できるとしている。ここで  $i$  は通過させる粒子の粒径、 $j$  は事前に沈着した粒子の粒径を示し、 $\omega$  はストークス数とさえざりパラメーターから求めた実験定数、 $\sigma$  は沈着した粒子体積を充填物体積で除した値である。(1-4) 式は、沈着させた小粒径の粒子が充填物として作用することを意味し、大小の充填物からなる充填層となる場合、濾過率へ特異的な影響を与えることが示唆される。

$$\eta(i/j) = 1 + \omega_1(i/j)\sigma^{\omega_2(i/j)} \quad . \quad (1-4)$$

また充填物ではなく、エアロゾル粒子の粒径分布が濾過率に与える影響についても報告が存在する。Veerapaneni and Wiesner (1993)<sup>20)</sup> は、368  $\mu\text{m}$  のガラスビーズを用いて 0.09  $\mu\text{m}$ 、0.944  $\mu\text{m}$ 、7.0  $\mu\text{m}$ 、7.6  $\mu\text{m}$  の PSL を混合通過させた際の濾過率について調査している。実

験結果では、大小の粒子を混合した際に最も濾過率が高い結果が得られており、小さい粒子を添加することで圧力損失を招き、大きい粒子の濾過効率が上昇することを報告している。これらの結果は、大きさが不均一な充填層やエアロゾル粒子径が不均一である場合、均一を前提とした充填層濾過とは異なる挙動となることを示している。また充填物の形状に特化した興味深い報告として、Boskovic *et al.* (2005) <sup>21)</sup> は、粒子の形状が異なる場合の濾過率への影響を報告している。実験では球状の PSL 粒子および立方体を有する酸化鉄粒子と酸化マグネシウム粒子を用いた比較試験を実施している。結果において、立方体は球状と比較して濾過率が低下する結果が得られており、この理由として形状に起因して「転がり」という飛散現象が発生すると考察している。この転がりは運動エネルギーに依存するため、予測が可能と論文中では述べられている。

以上のように、断片的に充填物の不均一性やエアロゾル粒子の不均一性に着目した研究例はあるものの、充填物の粒径と形状を同時に調査した研究はこれまでに報告されていない。シガレット内の葉たばこは刻形状が特殊であり、製造工程において刻が破碎するため大きさが一様でないことから、均一な球状充填物を用いた従来までの研究とは異なる独自の濾過挙動を示す可能性が高く、これらが機械的濾過に与える影響については明らかになっていない。一般的な充填層の機械的濾過に関しては、不均一条件での濾過効率のさらなる研究と深耕が課題となっており、たばこ充填層は従来までの充填層の研究が抱える課題に該当する対象充填層と言えるであろう。

一般的な充填層濾過については、不均一性の評価以外にも課題があると思われる。充填層の濾過率を測定する場合、一般的に揮発性が低く安定した PSL 粒子やステアリン酸などの固体の粒子またはフタル酸ジオクチルなどの液体粒子が用いられる。これらの標準粒子を用いた濾過率の試験は単一の成分で行われ、個数濃度または成分濃度の減衰率から濾過率が算出される。しかしながら、実環境のエアロゾル粒子が単一成分で構成されていることは極めて稀であり、複数成分で構成されることが大半である。半揮発性のセミボラタイル成分はガス-粒子分配を持つため、充填層内部においてガス-粒子分配平衡が変化する場合、濾過率は揮発性が低く安定した単一成分とは異なることが予想されるが、充填層の濾過性能は単一の成分試験のみで評価されているのが現状である。シガレットから発生するたばこ煙は数千種類の成分が含まれると言われているため <sup>22)</sup>、複数成分で構成される粒子の濾過については、シガレットのたばこ煙の研究が引用できると思われる。一方、たばこ煙はエアロゾル粒子自体の揮発性は比較的低く、濾過特性は固体の粒子に近いと思われ、粒子自体の揮発性が高い場合の濾過に関する報告はこれまでに存在しない。これらの粒子は充填層内部でのガス-粒子分配が濾過率に大きく影響すると思われ、機械的濾過以外の現象が生じると思われる。上述した粒子の例としては、電子たばこや葉たばこを加熱する Heated Tobacco Product と言われる商品から発生するたばこ煙などが具体的に挙げられる。Heated Tobacco Product とは、葉たばこを燃焼させず 150 - 350°C 程度に加熱することで葉た



ばこから成分をデリバリーさせる嗜好品である。これらのたばこ煙はグリセリンやプロピレングリコールを主成分として含み、含有する成分数や量はシガレットのたばこ煙と比較すると大幅に少ないことが報告されている<sup>23-25)</sup>。そのため粒子自体の揮発性は比較的高く、充填層内部で粒子中の成分が揮発することが予想される。従って、粒子の揮発性や含有するセミボラタイル成分の蒸気圧なども濾過率に大きく影響する因子と成り得、より複雑な現象解析が必要となる。しかしながら、これらの揮発性の高い粒子を対象とした充填層濾過に関する報告はこれまでに存在しない。

### 1.1.2 たばこ煙のガス-粒子分配測定

セミボラタイル成分はガス相および粒子相に分配し、輸送現象はそれぞれ異なる。そのため、濾過現象の調査においては適正なガス-粒子分配の把握が必須となる。たばこ煙は高濃度のガスや粒子から構成されるため、大気環境測定等で使用されている機器や条件をそのまま適用することが難しく、たばこ煙に適合した評価手法が必要となる。しかしながら、たばこ煙に特化したガス-粒子分配の評価手法はこれまでに検討されていなく確立された方法は存在しない。従って、たばこ煙のガス-粒子分配に関する情報は極めて限定的な情報しか公知となっていない。一般的なガス-粒子分配測定は、従来から様々な方法により測定が実施され、フィルターと吸着剤を組み合わせた方法やデニューダーを用いた方法など多数の報告が存在する。近年では、チューブデニューダーを用いた方法<sup>26)</sup>やメンブレンから構成されるデニューダーを用いた方法<sup>27)</sup>などが報告されている。フィルターを用いた方法では、ガス成分をフィルターの前段または後段で捕集するかにより成分量が異なり、フィルター上へのガス成分の凝縮や捕集した粒子上へのガス成分の凝縮により成分量が変動するため、サンプリング上のアーティファクトとして知られている<sup>28)</sup>。そのためフィルターの前段でガス状成分を捕集可能なデニューダーを組み合わせた方法が有効とされており、これまで多くの大気サンプリングが実施されている。中でも Annular Denuder-Filter Pack (AD-FP) 法はデニューダーチャンネル数を変更できるアニュラーデニューダーとフィルターパックおよびカットオフ径を変更できるサイクロンが任意で装着可能であり、広く普及している。AD-FP 法の概念図を Figure 1-4 に示す。アニュラーデニューダーのスペース部は販売されている商品にも寄るが、1 mm 程度と非常に狭い空間であるものが多い。ガスは拡散係数が高いことから壁面に塗工または付着した吸着物質に捕捉される一方で、粒子は壁面へはほとんど沈着せず後段へと通過する仕組みとなっている。

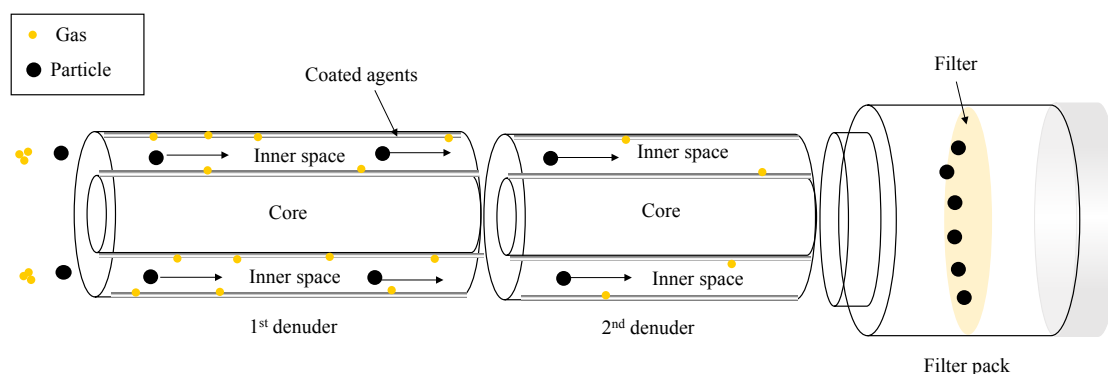


Figure 1-4. Schematic diagram of AD-FP method.

AD-FP 法は、長時間で低濃度の対象物質を捕集した測定事例が多い一方、短時間で高濃度となる対象物質を測定した例は少ない。たばこ煙のガス-粒子分配については、デニュー

ダーを用いた評価が行われており、単管のガラス管デニューダーを用いた研究がこれまでに報告されている。またフィルターと吸着剤を用いた方法や、環境中の副流煙を対象として AD-FP 法が用いられた報告も存在する。以下にたばこ煙を対象として実施されたデニューダーによる測定の結果を記載する。

Lewis *et al.* (1994)<sup>29)</sup> は、シガレットと同等の円周を持つガラス管に、シュウ酸を塗布したデニューダーによる測定を行っている。この方法は、ガラス管の長さに対して粒子相からガス相への揮発速度を求め、初期に存在していたガス量を算出するものである。単管のガラス管を用いた測定は、他の多くの研究者により実施されており<sup>30-35)</sup>、これらの報告は全て、デニューダー管内での粒子の揮発影響を考慮し、計算に基づきガス-粒子分配を測定している。Lewis *et al.* (1994) は、長さが 150 cm、内径が 7.8 mm の Pyrex のガラス管を用いて、ニコチンの粒子からの揮発速度およびガス分配率について測定を実施している。葉たばこに関する情報等の記載はないが、ニコチンのガス分配率は、 $0.9 \pm 0.3$  %と言及しており、試験条件でのニコチンガスの拡散係数は  $0.065 \pm 0.002$  cm<sup>2</sup>/s と報告している。Lewis *et al.* (1994) は Gormley and Kennedy<sup>36)</sup> (1949) の実験から以下の式をデニューダーの実験式として使用している。

$$m = k \exp\left(\frac{-11.49 DL}{Q}\right). \quad (1-5)$$

ここで  $m$ : ガス量、 $D$ : ガス拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)、 $L$ : デニューダー長さ (cm)、 $Q$ : 流量 (cm<sup>3</sup>/s)、 $k$ : 実験式の切片を示す。捕集したガス量とデニューダー長さから、切片  $k$  と傾き  $D$  を求め、初期に存在していたガス量を求めることができる。Lewis *et al.* (1995)<sup>30)</sup> は、同様の試験系を用いて、シガレットフィルター部からの希釈が無い条件と有る条件 ( $80\% \pm 3$ ) のニコチンガス量を測定している。シガレット出口でのニコチンガスの分配率は希釈有の場合、 $0.5 \pm 0.3$  %であり、無しの場合  $0.7 \pm 0.4$  %と大きな差は確認されていない。しかしながら、デニューダー内部での粒子からの揮発量/速度に影響を与える結果が得られており、希釈条件が存在するとニコチンの揮発速度が速く、煙の濃度が低いほど、揮発が起きやすいことを述べている。デニューダー内において粒子から揮発したニコチン量は、希釈有の場合、 $21 \pm 5$  %であり、無しの場合  $4 \pm 3$  %と大きな差が確認されている。

Mariner and Frost (1998)<sup>31)</sup> は、ガラス管 (直径 7.8 mm、長さ 40 cm) を用い、シガレットフィルター部からの希釈率が異なるサンプルおよび 3 種類のブレンド葉組を用いて、デニューダー内での粒子からのニコチンの揮発速度の違いを調査している。構成する葉組が異なる場合、デニューダー内での揮発速度が異なることが報告されている。Ingebrethsen *et al.* (2001)<sup>32)</sup> は、Lewis *et al.* (1994) と同様の試験系であるガラス管 (直径 8 mm、長さ 120 cm) にリン酸を塗布したデニューダーを用いて、煙の希釈による有無 (500 cm<sup>3</sup> の容器を 2

つ介して希釈)の影響および葉たばこの違いによる影響について調査している。実験では、アンモニアガスが存在することでニコチンのガス化が生じると仮定されており、ニコチンの拡散係数は  $0.057 \text{ cm}^2/\text{s}$  (アンモニアガスは  $0.22 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) であることを報告している。また黄色、バーレー、オリエントおよび混合刻 (アメリカンブレンド) について、煙の pH およびアンモニアガス濃度からニコチンのガス量について考察しており、アンモニア濃度が高く煙の pH が高いバーレー葉では、ニコチンのガス量が高いことを報告している。

Cochran *et al.* (2003)<sup>33)</sup> は、内径が  $7.8 \text{ mm}$  であり長さが  $60 \text{ cm}$  のガラス管のデニューダーを用いた試験を実施しており、主に煙の pH に着目した考察をしている。実験系は概ね Lewis *et al.* (1994) と同一であるが、既往の報告ではシガレットを定常流量で燃焼させ続けていたのに対して、 $35 \text{ ml}$  のシリンジを用いて吸煙を模擬し、その後  $400 \text{ ml}$  希釈をさせ、実際の喫煙を考慮した試験系となっている (但し、puff profile については未考慮と思われる)。デニューダー壁面にはシュウ酸をコーティングしており、シガレットには黄色、ファレンスシガレットである 1R4F、バーレー、シガーなどを用い原料間での比較を実施している。実験式については、Lewis *et al.* (1994) と同様のものを使用している。Ingebrethsen *et al.* (2001) の報告では、煙の pH とニコチンガス量の間には関係性があると報告されているが、Cochran *et al.* (2003) は各原料間での pH の値とニコチンガス量には明確な傾向が確認されず、他の因子が影響した可能性を報告している。

Lipowicz and Piade (2004)<sup>34)</sup> は、Lewis *et al.* (1994) と同様の直径  $8 \text{ mm}$  のガラス管を使用した試験を実施し、1R4F のニコチンガス量を評価している。デニューダー長さは  $180 \text{ cm}$  であり、壁面にはクエン酸をコーティングし、シガレットを着火した後、ある一定流速で  $2 \text{ cm}$  燃焼させた煙を使用している。Lipowicz and Piade (2004) の新たな着眼点として、ニコチンガスの分配率はヘンリー定数に依存すると仮定している点が挙げられる。モデルは以下に示す実験式に帰着するとし、実験から求まる透過率から逆算により、ニコチンガス量を算出している。

$$P = 1 - 2.5338u^{\frac{2}{3}} + 1.2u + 0.1767u^{\frac{4}{3}} \quad (u < 0.02), \quad (1-6)$$

$$P = 0.81905e^{(-3.6568u)} + 0.09753e^{(-22.305u)} + 0.0325e^{(-56.961u)} + 0.01544e^{(-107.62u)} \quad (u > 0.02), \quad (1-7)$$

$$u = \frac{f_{\text{gas}}\pi DL}{Q} \quad f_{\text{gas}} = \frac{H(1-\varphi)}{\varphi + H(1-\varphi)}. \quad (1-8)$$

ここで  $P$ : 透過率、 $f_{\text{gas}}$ : ガス分配率、 $D$ : 拡散係数、 $L$ : デニューダー長さ、 $Q$ : 流量、 $H$ : ヘンリー定数、 $\varphi$ : エアロゾル粒子体積率を示す。モデルによる予測値は実験結果と良く一致

しており、ヘンリー定数が関係していることからニコチンの揮発特性が水の溶解度に関係することを示唆している。一方で、Lewis *et al.* (1994) の報告と一致しない点は、ニコチンガス割合であり、0.1 %がニコチンのガス分配率と言及しているが、Lewis *et al.* (1994) は1 %に近い値であり、オーダーが1桁異なる。Lipowicz and Piade (2004) の結果では、デニューダーinlet 付近の濃度が低く、測定精度の問題もしくは用いたシガレットの特性によるものと推察されるが詳細は不明である。

Katayama *et al.* (2007)<sup>35)</sup> は、Lewis *et al.* (1994) と同様にシュウ酸をコーティングした直径 8 mm のガラス管を用いて 10 - 100 cm までデニューダー長さを変更し、ニコチンやプロピレングリコール、トルエンなどの揮発特性の評価を実施している。これまでの既往の報告で実施されている実験系と異なる点は、シガレットを喫煙機で燃焼させている点ならびに、燃焼させた煙を定常流量でデニューダーへ導入するため、一度ため込む空間を設けている点であるが、このため込みによる成分変化の影響については議論されていない。Katayama *et al.* (2007) は、単一ガス成分の吸着定数を事前に試験により求め、吸着速度と揮発速度からなる理論式を用いており、以下の式で示される。

$$\frac{B_r C_r - B_{r-1} C_{r-1}}{\Delta L} = -K_a B_{r-1} C_{r-1} + K_e (1 - B_{r-1}) C_{r-1} \quad (1-9)$$

ここで、 $B$ : ガス相分配比、 $C$ : 粒子相分配比、 $L$ : デニューダー長さ、 $K_a$ : ガス吸着定数、 $K_e$ : ガス揮発定数、 $r$ : デニューダーの段数を示す。各成分ガス割合が実験結果に基づいた計算により求められ、ニコチンで 0.1 %、プロピレングリコールで 21 %、トルエンで 100 %、ナフタレンで 50 % となる結果が得られており、ニコチンについては Lipowicz and Piade (2004) の報告の値と近い値となっている。また実験結果から、同程度の蒸気圧を有している物質でも水への溶解度の違いにより揮発特性が異なることを報告している。

上述したガラス管デニューダーを用いた研究では、実験方法や解析方法ならびに特定の成分のガス-粒子分配の議論は十分されている一方で、ガス捕集効率や粒子損失などに関する議論は十分に行われていない。加えて、塗工溶液と反応する成分のみ測定が可能であることおよびガス捕集効率が低く 1 m 以上の長いガラス管が必要となることから、汎用性の高い測定法とは言い難い。しかしながら、これらの研究結果は、低流量の条件においてデニューダー管内で粒子からの成分揮発が起きガス相の成分量が変化することを示している。即ち、低流量の条件での測定は、粒子からの揮発影響を考慮する必要があることが示唆される。

デニューダー以外の方法として、フィルターと吸着剤を用いた方法があり、たばこ煙を対象とした報告が存在する。以下に報告例を記載する。Kalaitzoglou and Samara (2006)<sup>37)</sup> は、ガラス繊維フィルターとポリウレタンフォームにより、市場品たばこの Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons (PAHs) および n-アルカンのガス-粒子分配を測定している。式 (1-10) で示されるガス-粒子分配係数  $K_p$  は環境たばこ煙において広く普及している数値概念であり、対象とする成分の粒子相の濃度値を全粒子濃度 (TPM) で除した値を、対象成分ガスの濃度で除することで示され、Pankow (1987)<sup>38)</sup> によって提唱されたものである。 $K_p$  は液体の蒸気圧と関係性を持つことが知られている。

$$K_p = (F/TPM)/A. \quad (1-10)$$

ここで  $F$  は対象成分の粒子相の濃度であり、 $A$  は対象成分のガス相の濃度である。Kalaitzoglou and Samara (2006) の報告によれば、ガス-粒子分配率は TPM に大きく依存する結果が得られており、揮発性が高い成分を除いてほぼ粒子相に分配した結果が得られている。実験結果はフィルターのアーティファクト等が全く考慮されていないため、蒸気圧の比較的低い物質はガラス繊維フィルターにガス凝縮することで粒子相に支配的に存在する結果になった可能性が考えられる。そのため、フィルターを用いた方法では、ガス成分のフィルター上での凝縮影響が無視できない。Pankow *et al.* (2004)<sup>39)</sup> は、石英繊維フィルターと吸着剤を用いて、テフロンバックに一度捕集した主流煙中の揮発性有機化合物の  $K_p$  値を測定している。実験では、たばこ煙は比較的低揮発性ことからテフロンバックの捕集後に窒素を導入し、粒子からガスへの揮発を促進させている。実験結果から、揮発性物質の蒸気圧と  $K_p$  の間には相関関係が確認され、Pankow *et al.* (2004) は、TPM 量や温度の違いによるガス-粒子分配の影響についても考察し、TPM 量が 1 桁異なるとガス-粒子分配は大きく異なることを示している。これらの報告に代表されるように、濃度によってガス-粒子分配の結果は大きく左右され、ガス-粒子分配に影響を与える因子を探索する目的に、フィルターと吸着剤を用いた測定を採用することは、簡易性や時間の節約の観点から適していると思われる。しかしながら、絶対的なガス相および粒子相の成分量の把握を目的とした場合は、アーティファクトの影響を考慮する必要がある。前段でガスを除去しない捕集方法では、フィルター上でのアーティファクトが無視できない。従って、ガス成分の影響を受けない観点では、デニューダーを用いた方法は有利であると言える。次に AD-FP 法を用いた環境たばこ煙の測定の報告例について概要を記載する。

Gundel *et al.* (1995)<sup>40)</sup> は、AD-FP 法を用いて、環境たばこ煙の PAHs のガス-粒子分配を測定している。捕集流量は 20 L/min であり、36 m<sup>3</sup> のチャンバーにて捕集を行っている。Gundel *et al.* (1995) の結果では、揮発性が高い PAHs ほどガス相割合が多く妥当な結果と見えるが、pyrene のような沸点が比較的高い物質においてもガス相に 80 %程度が分配している。環境たばこ煙は主流煙と比較した場合、空間あたりに存在する粒子濃度が圧倒的に低いため、ガス相に分配が偏ると考えられ、ガス相の分配率が非常に高い傾向にある。Koutrais *et al.* (1989)<sup>41)</sup> は、AD-FP 法を用いて、環境たばこ煙のニコチンのガス-粒子分配

を測定している。実験結果において、ニコチンの 95 %以上がガス相に分配しており、Gundel *et al.* (1995) の PAHs の測定結果と同様に、主流煙の結果（ガス相の分配率は 1 %以下）とは全く異なる結果が得られている。一般的に環境たばこ煙ではニコチンはガス相に分配していると認識されている由縁がこれらの結果にあると思われる。大気サンプリングでは高流量条件のため、デニューダー内での粒子からの揮発影響は無視され、揮発影響を考慮した解析は実施されていない。しかしながら、Kamens and Coe (1995)<sup>42)</sup> は 5 チャンネルのアニュラーデニューダーを用いた 5 - 20 L/min までの条件において、対象成分や測定条件によって粒子から揮発が起き、その影響は特に低流量で大きいことを示している。AD-FP 法を用いた先行研究は、全て吸着剤の破過を危惧し、吸着剤量が多い条件にて実施しているが、吸着剤量に依存し粒子からガスへの揮発影響が異なることは広く認識されていない。また、複数チャンネルを有するアニュラーデニューダーは、ガス捕集効率は増加するものの流速も低下するため揮発影響も顕著となることが予想される。しかしながら、粒子損失やガス捕集効率は議論されているものの、粒子からの揮発影響は報告がごく僅かである。そのため、アニュラーデニューダー管内での粒子からの揮発影響について調査すると共に、揮発影響を考慮したガス-粒子分配測定方法について検討することは、適正な濃度およびガス-粒子分配を知る上で非常に重要な知見となる。

ガス-粒子分配に影響を与える因子として、対象とする成分、粒子の濃度、測定条件などが挙げられ複雑な因子が相互的に関わり合う。中でも 1 つの因子として粒子径が挙げられ、単一成分においてより粒子径が小さい程、粒子の揮発性は増加する kelvin 効果などが一般的に知られている。そのためより小さな粒子ではガス-粒子分配はガス相に偏り、粗大な粒子であればガス-粒子分配は粒子相に偏る。複数の成分がエアロゾル粒子中に混ざった混合系では、Raoul 効果によりガス分圧はモル数に比例するが、より小さな粒子径になるほど粒子全体の全圧（過飽和度）が低下することが知られている<sup>43)</sup>。Kelvin 効果と Raoul 効果を足し合わせたものは Kohler 効果と呼ばれ、複数の成分から構成される粒子では、小さな粒子径においても、粒子の揮発性は増加せず比較的安定していると考えられている。これらのことから、ガス-粒子分配の測定においては、対象とする粒子の粒子径や粒子内に含まれている成分を知ることが重要となる。

### 1.1.3 揮発性粒子の粒径測定とエアロゾル粒子固定化

粒子径や粒子中に含まれる成分を測定する方法として、オンライン計測やフィルター捕集による方法などが知られている。Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)、Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)、Differential Mobility Sizer (DMS)、Electrostatic Low Pressure Impactor (ELPI) などはオンライン計測が可能な機器であり、大気や自動車排ガスの測定において広く普及している。しかしながらこれらの装置は、凝集を防ぐことを目的として濃度低減のための希釈や微小粒子の慣性分級能（分級板のノズルジェット）を向上させるため真空ポンプを用いた吸引により減圧を伴い測定が実施される。SMSP および FMPS はサンプル流量とシース流量比が 1:10 および 1:4 で構成され、それぞれ約 10 倍および 4 倍の希釈を伴う。DMS は内部が 0.25 気圧まで減圧され、条件に依存するが内部にて約 100 - 10000 倍の希釈を伴う。ELPI や LPI は内部にて希釈は行われませんが、概ね 0.1 気圧以下（装置や対象粒径によって異なる）の減圧が必要となる。これらの減圧や希釈による粒径分布への影響がこれまでに報告されている。Sekiguchi *et al.* (2010)<sup>44)</sup> は、PM<sub>0.1</sub> の分級能を持つ常圧下での慣性フィルターと LPI での成分組成の比較を実施している。慣性フィルターは高流量での捕集により、慣性およびさえぎり効果で粒子を分級する SUS 製のフィルターで構成され、減圧を伴わず常圧下で捕集が可能であり Kanomax 社にて販売されているナノサンプラーに用いられている。大気サンプリングから成分を比較し、より揮発性の高い有機化合物の割合が LPI では減少する結果が得られている。Suresh and Johnson (2001)<sup>45)</sup> は、SMPS を用いて 2 つの異なるエンジンの運転モードにおいて希釈割合が与える粒径分布への影響を報告している。運転モードによって得られている結果は異なるが、希釈割合が高いほど粒子生成は抑制される傾向にあることを述べている。これらの報告は、測定する条件によって得られる粒径分布が大きく変化する可能性を示唆している。

減圧または希釈を伴う装置を用いたいずれの測定に際しても、測定条件による影響が懸念されているが、大気中や燃焼由来の粒子では、粒子性状が比較的安定しているため、その影響は小さいと言える。一方で先にも言及したが、揮発性の成分で主に構成される電子たばこや Heated Tobacco Product から発生するたばこ煙は、揮発性を有するプロピレングリコールやグリセリンを主成分とし、含まれる成分数が少ないため、大気中や燃焼由来の粒子と比較し揮発性は高い。そのため、粒子の粒径分布や粒径毎の成分の測定に関して粒子の揮発影響は大きいと予想されるが、従来までの方法の適用性は明らかとなっていない。しかしながら、近年、従来の方法を用いた測定結果に関する報告<sup>46) - 52)</sup> が公開されはじめている。Table 1-1 に各文献にて報告されている概要を示す。

Alderman *et al.* (2014)<sup>46)</sup> は、Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) を用いて電子たばこの粒径分布を測定している。3 種類の電子たばこを測定し、粒径分布の結果は異なっているが、概ね 400 - 600 nm に質量中央径を持つことが報告されている。Alderman *et al.* (2014) らの試験では、煙の希釈による粒子径への影響を懸念しており、煙を希釈なしで測



定することが望ましいとし、約 2 倍の希釈率にて直接的に測定を実施している。Bertholon *et al.* (2013)<sup>47)</sup> は、ELPI を用いて空間内に放出された電子たばこ由来の人の突出煙の粒径分布を測定している。ELPI は捕集流量が大きく、また希釈空間を測定しているため、電子たばこからの排出直後の粒径分布を評価していないことに留意が必要であるが、カットオフ 50 %径が 600 - 650 nm であることを報告している。Fuoco (2014)<sup>48)</sup> は、FMPS を用いて電子たばこの粒径分布を測定している。実験ではサーモデニューダーの温度などを変更した試験を実施しており、測定値への影響を報告している。Fuoco (2014) の報告では、個数基準において 150 nm 付近にピークを持つ結果が得られている。Ingebrethsen *et al.* (2012)<sup>49)</sup> は、電子たばこを用いて光透過方式の計測と DMS による計測結果を比較している。比較は、DMS 装置内での粒子揮発による差異について焦点が当てられ、DMS の結果は数十 nm にピークを持つことに対し、光透過方式では 200 - 400 nm 付近にピーク粒径を持つことが報告されている。これらの結果は、装置内部での希釈や減圧の影響を示している。Ji *et al.* (2016)<sup>50)</sup> は、電子たばこを対象として SMPS を用いた粒径分布測定を実施している。測定は 320 L の SUS チャンバーに煙を導入し実施しているため、煙が自然に希釈された状態での測定となるが、25 - 32 nm に個数基準でピークを持つことが報告されている。Mikheev *et al.* (2016)<sup>51)</sup> は、DMS を用いて 2 種類の電子たばこおよびエアロゾルを生成する溶液を使用しない状態において発生するエアロゾル粒子の粒径測定を実施している。得られた粒径分布は 10 nm 付近と 100 - 200 nm 付近の 2 峰性を示しており、論文中では希釈の影響などが言及されている。特にサブミクロンサイズの粒径において希釈の影響は大きいと述べており、DMS の分級原理が影響している可能性を示唆している。Baassiri *et al.* (2017)<sup>52)</sup> は、Cascade impactor および Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) を用いた電子たばこの測定を実施し、プロピレングリコールとグリセリンの組成比による粒子径への影響を報告している。測定は希釈された条件にて実施されているが、グリセリン 100 %の条件にて質量中央径は、3573 nm であるとしている。

Table 1-1. Reported particle size diameter of tobacco smokes generated from E-cigarettes

Author	Apparatus	Dilution ratio	Particle size
Alderman <i>et al.</i> (2014)	MOUDI	2	Mass median diameter: 487-631 nm
Bertholon <i>et al.</i> (2012)	ELPI	4400	D <sub>50</sub> : 600-650 nm (Propylene glycol: 100%)
Fuoco (2014)	FMPS	unknown	Peak diameter on a number basis: 150 nm
Ingebrethsen <i>et al.</i> (2012)	Original (Transmission)	2	Mass median diameter: 351 nm and 272 nm (two type of e-cigarettes)
Ji <i>et al.</i> (2016)	SMPS	Unknown (320 L SUS chamber)	Number peak diameter: 25-33 nm
Mikheev <i>et al.</i> (2016)	DMS	30	Count median diameter: 10-13 nm and 110 - 180 nm
Baassiri <i>et al.</i> (2017)	Cascade impactor and EEPS	1.75	Mass median diameter: 3573 nm (Glycerin: 100%)

これらの報告では、各種オンライン計測器を用いて粒径分布測定が行われているが、測定結果の妥当性について議論されているものとされていないものに大別される。これらの結果から明らかな様に、測定値は各文献によって大きく異なり、第三者が正確な粒径を参照することは困難と思われる。従って、揮発性粒子を従来の計測機器で測定した際の希釈や減圧による影響を明らかにすることは重要であると考えられる。Ingebrethsen *et al.* (2012) の報告は、最も粒子揮発の影響に言及した報告と言えるが、揮発影響の回避手段としては、粒子を無希釈または常圧で測定する光散乱および透過を用いた方法以外の選択肢がなく、Ingebrethsen *et al.* (2012) による試験も例外ではない。しかしながら粒子の光散乱を用いた測定は、検出可能な粒径範囲が限られているため (粒子の光散乱が生じる 200 nm 以上)、ナノ領域の粒子を高感度且つ高精度で測定することは一般的に難しい。揮発性粒子の希釈または減圧条件での測定が可能となれば、希釈または減圧条件を採用したリアルタイム計測器での高時間分解の測定や高い分級能をもつ装置での粒径別でのフィルター捕集が可能となるだけでなく、減圧や真空条件が必要となる元素分析や表面分析の計測機器の使用が可能となる。そのため、揮発性粒子を希釈および減圧条件で計測可能にすることは、さらなるエアロゾル粒子の調査/研究の観点から、非常に意義があると言える。

希釈や減圧下での適正な測定には、粒子性状を変化させずに評価する方法が必要となるが、一般的に知られた方法はごく僅かであり、近年は研究が行われていない。希釈や減圧条件下での揮発性粒子の測定には、粒子自体の揮発性の低下が必須となる。これまでに、

粒子の揮発抑制を目的として、粒子をシアノアクリレートでコーティングし固定化させ測定や分析を実施した報告が存在する。この技術は”Aerosol fixation”として知られている。既往の報告では、たばこ煙、雪や雨粒、食塩粒子を対象に、組成分析や電子顕微鏡を用いた粒径測定が行われている。以下に既往の粒子固定化の報告について記載する。

Smith-Johannsen (1965)<sup>53)</sup> の報告は、粒子固定化に関する手法として *Nature* にて公表した最初の報告であり、雪などの形状が一過性である対象物を固定化させ、形状を保管させている。対象物の固定化には 2-シアノアクリレートを用いており、光硬化樹脂などで周囲を覆う方法に概念は近い。Smith-Johannsen (1965) は、この方法を用いて、雪の他、バクテリアなどにも適用している。一度固定された対象物は形状を維持できるため、様々な加工や観察が可能となり、この報告に端を発し固定化の手法が用いられるようになった。Carter and Hasegawa (1975)<sup>54)</sup> は、フラスコ内部を 70°C に加熱し、2-シアノアクリレートの飽和した蒸気中にたばこ煙を通過させることで粒子固定化を実施している。固定化をしていない場合、たばこ煙は液滴であるため形状が崩れるが、固定化された粒子では球形を保つことが報告されている。これらの球形サイズを顕微鏡等で直接的に計測することで、粒径分布を得ている。しかしながら、シアノアクリレートの蒸気により本来の大きさよりも大きくなっていること（粒子成長）が懸念されており、Carter and Hasegawa (1975) の報告では凍結乾燥した場合と同等の粒径分布であったとの記載があるのみで、詳細な考察は行われていない。Keith (1982)<sup>55)</sup> は、喫煙機と同期可能なシステムを用いて、実験の一項目として、2-シアノアクリレートの蒸気中に粒子を aging した際の時間影響について調査している。まさに Carter and Hasegawa (1975) が調査していなかった盲点をつくような内容となっている。実験結果では、飽和蒸気中に長時間暴露することで、濃度や粒径は大きくなる傾向が得られていることから、固定化する蒸気の種類によって結果に大きく影響を与えることが分かる。そのため、シアノアクリレートを用いた方法では、極力暴露する時間を小さくするなどの工夫が重要であることが示唆される。

Kasahara *et al.* (2003)<sup>56)</sup> は、雨粒を対象としてシアノアクリレートを用いた固定化を実施している。雨粒のため粒子径は非常に大きい範囲となるが、雨粒に対しても適用可能であることを報告し、球状の粒子が得られている。またシアノアクリレートを用いた場合と用いない場合で粒径を比較し、概ね同一であることを報告している。雨粒は非常に粒子径が大きく、粒径が大きいほど固定化剤の影響は相対的に小さくなるため、この結果が 1  $\mu\text{m}$  以下の粒子に適用可能かは不明である。Abraham *et al.* (1979)<sup>57)</sup> は、ネブライザーにて発生させた食塩粒子をシアノアクリレートのフラスコ内 (70°C) を通すことで固定化を検討している。ネブライザー等の主に水で構成される粒子は揮発等により粒径の維持が難しく、正確な粒径分布の評価の手段として固定化が検討されている。Abraham *et al.* (1979) の実験では、固定化できる粒子の最適温度が 70°C であることは Carter and Hasegawa (1975) の報告と一致すること、また 2  $\mu\text{m}$  よりも大きな粒子は完全に固定化しきれない可能性を報告

している。加えて、蒸気量の最適化も重要であることを述べており、蒸気が過剰な場合、粒子が大きく成長することが報告されている。

以上の様に、固定化に関する報告は複数存在するもの、シアノアクリレートは水がアニオン重合の開始剤となるため、水分がない条件では固定化は難しいことやシアノアクリレートの蒸気が有害であるため実験上取り扱いに注意が必要となり、汎用性の高い方法ではない。粒子の固定化に関する報告は、シアノアクリレートを用いた報告のみであり、その他の物質を用いて揮発性粒子の固定化を検討した報告はこれまで存在しない。他方、直接的な粒子固定化は実施していないが、粒子中の成分などによって間接的に粒子物性が粒子表面の物質に支配されることが報告されており、その代表例として **Sea Spray Aerosol (SSA)** が挙げられる。SSA は粒子の揮発性などの特性が、粒子表面の成分によって変化することが報告されており、粒子の光学特性、反応特性、揮発性に関わるとして注目を集めている。以下に SSA について説明した後、既往の SSA の粒子表面に関する報告について記載する。SSA の発生メカニズムは、Grythe *et al.* (2014)<sup>58)</sup> によると大きく以下 4 つに分けることができる。

- ①「Film droplet」と呼ばれるバブルの崩壊に伴いフィラメント状にバブルの崩壊した粒子が発生する現象であり、1  $\mu\text{m}$  以下の小さな粒子が発生する
- ②バブル崩壊後の空隙に再度海水がジェットのように充填される際に生じるしぶきに近い発生形態であり (Jet droplet と言われる)、通常 1-10  $\mu\text{m}$  の粒子が生じるとされている
- ③波しぶきの先端がちぎれて発生する粗大粒子であり、強風であるほど発生しやすい
- ④「Splash drop」や「Spume drop」と言われる泡状の液体が噴出する発生形態であるが、通常の海では発生頻度は低く、この発生形態についてはよく分かっていない。10  $\mu\text{m}$  以上の大きい粒子であり、SSA 研究においても重要視はされていない

SSA の大半は Film droplet で生成すると言われており、次いで Jet droplet と言われている。SSA は、海に由来する一次生成粒子と海上で生成する二次生成粒子によって構成される。Vaattovaara *et al.* (2006)<sup>59)</sup> は、粒子生成メカニズムのモデルを提示しており、一次的な粒子は、先に記載の通り海から直接的に発生するが、二次生成粒子はイソプレンや揮発性ヨウ化化合物が粒子生成と深く関わっている可能性が報告されている。そのため、SSA は水と塩化ナトリウムだけでなく様々な成分を有する構成となっている。海洋表面は地球上で最も表面積が大きい粒子生成サイトのため、特に沿岸部では SSA の寄与が極めて高い。また一次生成粒子は、海の組成の影響が大きく、特に生物の活動状況によって組成が変化することが知られている。O' Dowd and Leeuw (2007)<sup>60)</sup> は、北東大西洋における SSA の成分組成を調査しており、それぞれ生物活動が盛んな時期 (夏) とそうでない時期 (冬) を比較している。生物活動が活発な時期では、WIOC (Water Insoluble Organic Carbon) の割合が大きいことが報告されている。また粒径別の組成を見た際に、小さい粒径ほど有機物の割合が高いことから、これらの物質はバブルの崩壊による発生に起因していることを言及し

ており (先に記載の Film droplet の発生形態)、強風などの波しぶきに伴うものではないとしている。同様の結果が Cochran *et al.* (2016) <sup>61)</sup> によっても報告されており、実験室にて模擬させた海水の粒子において 2.5  $\mu\text{m}$  以下と 2.5-10  $\mu\text{m}$  の粒径範囲における成分組成の比較を実施している。興味深いことに 2.5  $\mu\text{m}$  以下の粒子では、脂肪酸の種類が多い結果が得られており、この理由として Film droplet の発生形態は表面活性種 (つまりは脂肪酸) の移行率が高いことを挙げている。水との極性の違いから表面活性種は表面に濃縮される様に集まり、これらが Film droplet 形成時に効率良く粒子化していることが考えられる。また Cochran *et al.* (2016) は脂肪酸の詳細な解析を実施しており、脂肪酸は 7 割程度がパルミチン酸とステアリン酸であり、不飽和脂肪酸ではパルミトレンイン酸、バクセン酸、リノレン酸が多いことを報告している。またこれらの酸は、海水の pH が 8 程度であるため、海水中では塩化せず解離している状態にあることを述べている。SSA は海から生成するため、地球規模で関連する粒子生成源として非常に注目され、多くの研究が行われている。特に粒子表面に関する研究は、光の散乱効率や熱放射に関わるため、分析技術の進化と共に盛んに研究が行われている。以下に既往 SSA の表面に関する報告を記載する。

Ault *et al.* (2013) <sup>62)</sup> は、SSA の粒子について、X 線による元素分析を実施している。様々な金属イオンや元素が検出されており、NaCl などの金属塩を核として、周囲を炭素が覆うことが報告されている。Gilman *et al.* (2004) <sup>63)</sup> は、ステアリン酸、ラウリン酸、1-オクタデカノール、オクタデカンを用いて、蒸留水の膜表面における暴露時間に対する成分の存在比を調査している。長い側鎖を持つ界面活性物質は寿命が長く、表面状態には pH などにも影響することが報告されている。Nguyen *et al.* (2017) <sup>64)</sup> は、パルミチン酸、パルミトレンイン酸、ステアリン酸、オレイン酸を海水に添加し、空気を通気させ発生する粒子の水の過飽和点について調査している。いずれの脂肪酸も添加した場合、臨界過飽和点に変化する結果が得られていることから、これらの脂肪酸が表面に存在し、粒子の物性に大きく影響することが報告されている。

上述した報告において用いられているが、SSA に含まれる成分の内、脂肪酸が表面特性を変える物質として最も着目され研究が行われている。脂肪酸はプランクトンや魚の死骸から発生する油が発生源とされ、脂肪酸の中でもパルミチン酸 (C16) が多く含まれることが知られている。Mochida *et al.* (2002) <sup>65)</sup> は、北太平洋において SSA と脂肪酸との関係性について調査を実施している。食塩と脂肪酸 (C14 - C19) の濃度には明らかな正の相関関係が確認されており、脂肪酸が海からの生成由来であることが示されている。これらの脂肪酸は粒子表面に存在することが複数の論文において報告されており、安定化する構造には脂肪酸の分子構造と表面活性エネルギーが起因していると考えられている。Figure 1-5 に Donaldson and Vaida (2006) <sup>66)</sup> によって提示されている SSA のモデルの概念を示す。塩水の親水性物質がコアとなり、そのまわりを疎水性の脂肪酸が覆う粒子状態となっている。脂肪酸の持つ極性基-OH はコア内側を向き、主鎖は外側を向くように配置されている。

Lovrie *et al.* (2016) <sup>67)</sup> は、分子動力学法によりパルミチン酸の水に対する表面の存在状態について調査を実施している。計算では、温度と湿度が因子として変更され、湿度が最もパルミチン酸の表面局在化に影響していると言及されている。また、Wu *et al.* (2016) <sup>68)</sup> は、SSA を模擬した NaCl 溶液において trans-4-[4-(dibutylamino) styryl]-1-methylpyridinium を添加し、表面に支配的に存在することを報告している。これらの報告から明らかなように、固定化対象とする粒子が SSA と同様に親水性の物質であれば、揮発性粒子の固定化に脂肪酸が応用できると考えられる。既往の研究は粒子のコアが塩水に対しての報告のみであり、その他の成分がコアとなる場合の知見や報告はこれまでに存在しない。プロピレングリコールやグリセリンは極性基である -OH を分子内に持ち、水に近い極性を示すことから SSA と同様の挙動を示すことが予想される。粒子内部での混合状態や表面状態に関する研究例は非常に少なく、SSA のみならず他の実験的な粒子を用い粒子表面について調査することは、粒子界面化学のさらなる理解に貢献できるものと考えられる。

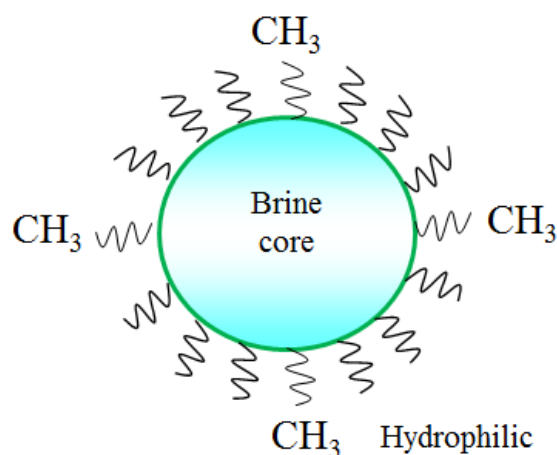


Figure 1-5. The schematic model of SSA proposed by Donaldson and Vaida (2006).

## 1.2 本研究の目的

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るため、揮発性粒子にも適用可能なエアロゾルのガス-粒子分配および粒子分布測定が可能な方法の構築ならびにその評価を併せて実施した。

本研究では、揮発性粒子の発生が容易であり Heated Tobacco Product の 1 種である pod-type heated tobacco product (HTP)<sup>25)</sup> を揮発性粒子の発生装置 (アトマイザー) として用いた。HTP から発生するたばこ煙は、ガス-粒子分配や粒径別の成分組成などについて情報がなく、これらが濾過特性に与える影響は不明である。そのため本研究では、シガレットおよび HTP 双方から発生するたばこ煙に適用可能なガス-粒子分配および粒径別の成分組成が評価可能な測定手法について検討した。主に揮発性粒子で構成されるエアロゾルに着目したガス-粒子分配や粒径物成分組成の評価方法は従来までに報告されていないため、本論文にて評価方法の確立を試みることは、非常に価値があることと思われる。

これらの研究により、たばこ充填層での機械的濾過や揮発性粒子の濾過特性ならびにたばこ煙のガス-粒子分配や成分組成の情報取得が可能となり、一般的に報告の少ない不均一充填層での粒子相成分からセミボラタイル成分までの濾過研究を深耕させることが可能となる。

## 1.3 本研究の概要と構成

本論文は、たばこ充填層の機械的濾過ならびに揮発性粒子の濾過特性の把握を目的とし、調査に必要な粒子性状や特性の測定手法構築および評価を実施した。本論文は 6 章から構成されており、以下に各章の概要を記載する。

第 1 章：序論

第 2 章：たばこ充填層の機械的濾過に関する研究

第 3 章：たばこ煙のガス-粒子分配測定手法に関する研究

第 4 章：揮発性粒子の固定化手法および粒径分布測定に関する研究

第 5 章：揮発性粒子のたばこ充填層における濾過特性に関する研究

第 6 章：結論

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の問題点等について言及した。

第2章では、たばこ充填層を用いて機械的濾過の挙動を調査した。モデル粒子を用いた試験および既往の一般的な均一充填層の報告を参照し、結果を比較することで不均一充填層の特異的な濾過特性について考察を行った。また、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調査し、不均一充填層の濾過特性を示す新たな指標について考察を行った。加えて、得られた新たな指標を機械的濾過率の実験式に組み込み、シガレットの燃焼試験から得られた機械的濾過率と比較することでその有効性を調査した。

第3章では、第5章にて実施する揮発性粒子の濾過特性調査のため、揮発性粒子のガス-粒子分配の測定手法について検討した。本測定手法では、シガレットのたばこ煙および Heated Tobacco Product から発生するたばこ煙双方に適用可能な測定系の構築を実施した。本章では、一般的に用いられているアニュラーデニューダーをシガレット喫煙条件に代表される低流速条件で用い、その妥当性や適用性をモデル試験から検証した後、たばこ煙へ適用した。アニュラーデニューダー内部での粒子の揮発影響を中心に考察し、内部での揮発影響を考慮したガス-粒子分配の評価手法について検討した。

第4章では、Heated Tobacco Product から発生する揮発性粒子の固定化手法を検討した。本章では、粒子を発生するエアロゾル溶液に対して、溶解性の観点から粒子を覆うことが可能な固定化剤を用い、揮発性粒子の粒子物性を変えることで、減圧や希釈条件下において粒径分布の測定が可能な測定手法を構築した。また固定化された粒子を既往の粒径分布が計測可能な装置や、内容成分が測定可能な各種装置を用いて、粒子状態を含めた考察を行った。

第5章では、揮発性粒子のたばこ充填層での濾過特性について調査した。本章では第2章にて検討した機械的濾過率の実験式を用い濾過率を比較することで、揮発性粒子の特異的な濾過特性について考察した。第3章および第4章にて実施したガス-粒子分配や粒径分布ならびに粒子固定化にも着目しつつ、たばこ充填層内部にて起きる現象を解析した。

第6章は本論文の結論であり、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。



## 参考文献 (第 1 章)

- 1) Overton J. R. (1973). Filtration of Cigarette Smoke: Relative Contributions of Inertial Impaction, Diffusional Deposition, and Direct Interception. *Beitrage zur Tabakforsch*, 7, (3): 117-120.
- 2) Keith C. H. (1978). Physical Mechanism of Smoke Filtration. *Recent Advances in Tobacco Science*, 4: 25-45.
- 3) Dwyer R.W. and Abel S.G. (1986). The Efficiencies of Cellulose Acetate Filters. *Beitrage zur Tabakforsch*, 13, (5): 243-253.
- 4) Kao J. (1990). Practical Modeling of Filter Filtration Efficiencies. *Beitrage zur Tabakforsch*, 14, (6): 341-352.
- 5) Inagaki M., Namiki N., and Otani Y. (2003). Influences of Fiber Crimp and Cross-sectional Shape on Particle Collection Performance of Cigarette Filter. *Journal of Aerosol Research*, 18, (4): 278-286 (in Japanese).
- 6) Kaneki K. and Tokita A. (1991). Filtration on Mainstream Smoke in a Tobacco column. *Proceeding of The 8th Symposium on Aerosol Science and Technology*: 92-94 (in Japanese).
- 7) Byckling E. (1976). Investigation into the Filter Efficiency of the Tobacco Rod in Cigarettes of Differing Density in Dependence on the Smoked Length. *Beitrage zur Tabakforsch*, 8, (6): 382-391.
- 8) D 'Ottavio T. and Goren S. L. (1983). Aerosol Capture in Granular Beds in the Impaction Dominated Regime. *Aerosol Science and Technology*, 2: 91-108.
- 9) George H. F. and Poehlein G. W. (1974). Capture of Aerosol Particles by Spherical Collectors. Electrostatic, Inertial, Interception and Viscous Effects. *Environmental. Science and Technology*, 8, (1): 46-49.
- 10) Mann L. A. and Goren S. L. (1984). Aerosol Capture in Granular Beds in the Sedimentation and Diffusion Dominated Regimes. *Aerosol Science and Techlonogy*, 3, (2): 195-213.
- 11) Otani Y., Kanaoka C., and Emi H. (1989). Experimental Study of Aerosol Filtration by the Granular Bed over a Wide Range of Reynolds Numbers. *Aerosol Science and Techlonogy*, 10: 463-474.
- 12) Kimura N., Mori H., Takeshi T., Akira Y., and Shirato M. (1983a). Collection Efficiency of Granular Bed Filters by Diffusion and Direct Interception. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, (5): 536-541 (in Japanese).
- 13) Mori H., Kimura N., Aragaki T., Toyama S., and Shirato M. (1985). Collection Efficiency of Granular Bed Filters due to Diffusion, Interception and Sedimentation. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, (2): 134-139 (in Japanese).
- 14) Mori H. and Kimura N. (1995). Collection Efficiency of Granular Bed Filters Resulting from

- Intertial Impaction and Interception. *Journal of the Society of Powder Technology*, 32, (10): (1995) (in Japanese).
- 15) Kanaoka C., Yoshioka N., Iinoya K., and Emi H. (1972). On the Inertial Collection Efficiencies of Aerosol Particles by a Target Sphere. *Kagaku Kogaku*, 36: 104-108 (in Japanese).
  - 16) Kimura N., Mori H., Yagi A., Imanishi Y., and Shirato M. (1983b). Effect of Granular Shape on the Collection Efficiency of Granular Bed Filter by Diffusion and Direct Interception. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, (5): 578-580 (in Japanese).
  - 17) Choi H. J., Kim J. U., Kim S. H., and Lee M. H. (2014). Preparation of Granular Ceramic Filter and Prediction of Its Efficiency. *Aerosol Science and Technology*, 48: 1070-1079.
  - 18) Kuo Y. M., Huang S. H., Lin W. Y., Hsiao M. F., and Chen C. C. (2010). Filtration and Loading Characteristics of Granular Bed Filters. *Journal of Aerosol Science*, 41: 223-229.
  - 19) Jung Y. and Tien C. (1992). Increase in Collector Efficiency Due to Deposition in Polydispersed Granular Filtration-an Experimental Study. *Aerosol Science and Technology*, 23, (5): 525-537.
  - 20) Veerapaneni S. and Wiesner M. (1993). Role of Suspension Polydispersivity in Granular Media Filtration. *Journal of Environmental Engineering*, 119, (1): 172-190.
  - 21) Boskovic L., Altman I. S., Agranovski I. E., Braddock R. D., Myojo T., and Choi M. (2005). Influence of Particle Shape on Filtration Processes. *Aerosol Science and Technology*, 39: 1184-1190.
  - 22) Dube M. M. and Green C. R. (1982). Method of Collection of Smoke for Analytical Purposes. *Recent Advances in Tobacco Science*, 8: 42-102.
  - 23) Schaller J.-P., Keller D., Poget L., Pratte P., Kaelin E., McHugh D., Cudazzo G., Smart D., Tricker A. R., Gautier L., Yerly M., Pires R. R., Bouhellec S. L., Ghosh D., Hofer I., Garcia E., Vanscheeuwijck P., and Maeder S. (2016). Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 2: Chemical Composition, Genotoxicity, Cytotoxicity, and Physical Properties of the Aerosol. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 81: S27-S47.
  - 24) Forster M., Fiebelkorn S., Yurteri C., Mariner D., Liu C., Wright C., McAdam K., Murphy J., and Proctor C. (2018). Assessment of Novel Tobacco Heating Product THP1.0. Part 3: Comprehensive Chemical Characterisation of Harmful and Potentially Harmful Aerosol Emissions. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 93:14-33.
  - 25) Yuki D. and Giles L. (2018). Pharmacokinetics of Nicotine Following the Controlled Use of a Pod-type Heated Tobacco Product. *Journal of Basic and Clinical Pharmacy*, in press.
  - 26) Forbes P. B. C., Karg E. W., Zimmermann R., and Rohwer E. R. (2012). The Use of Multi-channel Silicone Rubber Traps as Denuders for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

*Analytica Chimica Acta*, 730: 71-79.

- 27) Liu S., Alex T., Chang-Yu W., Yu-Mei H., and Brian B. (2012). Development of a Novel Porous Membrane Denuder for SO<sub>2</sub> Measurement. *Aerosol and Air Quality Research*, 12: 1116-1124.
- 28) Volckens J. and Leith D. (2003). Effects of Sampling Bias on Gas-particle Partitioning of Semi-volatile Compounds. *Atmospheric Environment*, 37: 3385-3393.
- 29) Lewis D. A., Colbeck I., and Mariner D. C. (1994). Diffusion Denuder Method for Sampling Vapor-Phase nicotine in Mainstream Tobacco Smoke. *Analytical Chemistry*, 66: 3525-3527.
- 30) Lewis D. A., Colbeck I., and Mariner D. C. (1995). Dilution of Mainstream Tobacco Smoke and Its Effects upon the Evaporation and Diffusion of Nicotine, *Journal of Aerosol Science*, 26, (5): 841-846.
- 31) Mariner D.C. and Frost B. F. (1998). Determination of Nicotine Evaporation from Mainstream Smoke Using Denuder Tubes. *Proceedings of papers presented at the joint meeting of the smoke and technology groups (CORESTA)*: 167-170.
- 32) Ingebrethsen B. J., Lyman C. S., Risner C. H., Martin P., and Gordon B. M. (2001). Particle-Gas Equilibria of Ammonia and Nicotine in Mainstream Cigarette Smoke. *Aerosol Science and Technology*, 35: 874-886.
- 33) Cochran E. W., Joseph M. J., Stinson S. L., and Summers S. S. (2003). Application of a Diffusion-denuder Method for the Investigation of the Effects of "Smoke pH" on Vapor-phase Nicotine Yields from Different Types of Cigarettes. *Beiträge zur Tabakforschung International*, 20, (6): 365-372.
- 34) Lipowicz P. J. and Piade J. J. (2004). Evaporation and Subsequent Deposition of Nicotine from Mainstream Cigarette Smoke in a Denuder Tube. *Journal of Aerosol Science*, 35: 33-45.
- 35) Katayama K., Miura K., Shimada M., and Okuyama K. (2007). Measurement of Evaporation Property of Cigarette Main-Stream Smoke Using Denuder Tube Method. *Eaorozu Kenkyu*, 22: 322-326 (in Japanese).
- 36) Gormley P. G. and Kennedy M. (1949). Diffusion from a Stream Flowing through a Cylindrical Tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*, 52: 163-169.
- 37) Kalaitzoglou M. and Samara C. (2006). Gas/particle Partitioning and Yield Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in the Mainstream Cigarette Smoke of Commercial Cigarette Brands. *Food and Chemical Toxicology*, 44: 1432-1442.
- 38) Pankow F. J. (1987). Review and Comparative Analysis of the Theories on Partitioning between the Gas and Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 21, (11): 2275-2283.

- 39) Pankow F. J., Luo W., Tavaloki D. A., Chen C., and Isabelle M. L. (2004). Delivery Levels and Behavior of 1,3butadiene Acrylonitrile, Benzene, and Other Toxic Volatile Organic Compounds in Mainstream Tobacco Smoke from Two Brands of Commercial Cigarettes. *Chem. Res. Toxicol.*, 17: 805-813.
- 40) Gundel L. A., Lee V. C., Mahanama K. R. R., Stevens R. K., and Daisey J. M. (1995). Direct Determination of the Phase Distributions of Semi-volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Annular Denuders. *Atmospheric Environment*, 29, (14): 1719-1733.
- 41) Koutrais P., Fasano A. M., Slater J. L. Spengler J. D., McCarthy J. F., and Leaderer B. P. (1989). Design of a Personal Annular Denuders Sampler to Measure Atmospheric Aerosols and Gases. *Atmospheric Environment*, 23, (12): 2767-2773.
- 42) Kamens M. R. and Coe L. D. (1995). A Large Gas-Phase Stripping Device to Investigate Rates of PAH Evaporation from Airborne Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 31: 1830-1833.
- 43) Dickerson R. R. and Li Z.Q. AOSC 620 Cloud Nucleation Russell Dickerson 2014 Rogers and Yau, Chapt. 6.
- 44) Sekiguchi K., Ishikawa N., Yasuhara M., Sakamoto K., Otani Y., and Namiki N. (2008). Performance Evaluation of an Impactor Filter and Its Application to Measurement of Ultrafine Particles. *Eerozoru Kenkyu*, 23, (4): 278-288 (in Japanese).
- 45) Suresh A. and Johnson J. (2001). A Study of the Dilution Effects on Particle Size Measurement from a Heavy-Duty Diesel Engine with EGR. *SAE Technical Paper*, (2001-01-0220), doi: 10.4271/2001-01-0220.
- 46) Alderman S. L., Song C., Moldoveanu S. C., and Cole S. K. (2014). Particle Size Distribution of E-Cigarette Aerosols and the Relationship to Cambridge Filter Pad Collection, *Beiträge zur Tabakforschung International*, 26, (4): 183-190.
- 47) Bertholon J. F., Becquemin M.H., Roy M., Roy F., Ledur D., Maesano I. A., and Dautzenberg B. (2013). Comparison of the Aerosol Produced by Electronic Cigarettes with Conventional Cigarettes and the Shisha. *Revue des Maladies Respiratoires*, 30: 752-757.
- 48) Fuoco F. C. (2014). Influential Parameters on Particle Concentration and Size Distribution in the Mainstream of E-cigarettes. *Environmental Pollution*, 184: 523-529.
- 49) Ingebrethsen B. J., Cole S. K., and Alderman S. L. (2012). Electronic Cigarette Aerosol Particle Size Distribution Measurements. *Inhalation Toxicology*, 24, (14): 976-984.
- 50) Ji E. H., Sun B., Zhao T., Shu S., and Chang C. H. (2016). Characterization of Electronic Cigarette Aerosol and its Induction of Oxidative Stress Response in Oral Keratinocytes. *PLoS ONE*, 11, 5, e0154447. doi:10.1371/journal.pone.0154447.
- 51) Mikheev V. B., Brinkman M. C., Granville C. A., Gordon S.M., and Clark P. I. (2016).

- Real-Time Measurement of Electronic Cigarette Aerosol Size Distribution and Metals Content Analysis. *Nicotine Tob. Res.*, 18, (9): 1895-1902.
- 52) Baassiri M., Talih S., Salman R., Karaoghlanian N., Saleh R., El Hage R., Saliba N., and Shihadel A. (2017). Clouds and “Throat Hit”: Effects of Liquid Composition on Nicotine Emissions and Physical Characteristics of Electronic Cigarette Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 51: 1231-1239.
  - 53) Smith-Johannsen R. I. (1965). Resin Vapour Replication Technique for Snow Crystals and Biological Specimens. *Nature*, 205: 1204-1205.
  - 54) Carter W. L. and Hasegawa I. (1975). Fixation and Tobacco Smoke Aerosols for Size Distribution Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53, (1): 134-141.
  - 55) Keith C. H. (1982). Particle Size Studies on Tobacco Smoke. *Beiträge zur Tabakforschung International*, 11, (3): 123-131.
  - 56) Kasahara M., Akashi S., Ma C.-J., and Tohno S. (2003). Fixation and Chemical Analysis of Single Fog and Rain Droplets. *Atmospheric Research*, 65: 251-259.
  - 57) Abraham H. T., Karl B. A., Robert P. F., and Archie W. F. (1979). Fixation and Microscopic Sizing of Aqueous Sodium Chloride Aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 72, (2): 351-357.
  - 58) Grythe H., Ström J., Krejci R., Quinn P., and Stohl A. (2014). A Review of Sea-spray Aerosol Source Functions Using a Large Global Set of Sea Salt Aerosol Concentration Measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 1277-1297.
  - 59) Vaattovaara P., Huttunen P. E., Yoon Y. J., Joutsensaari J., Lehtinen K. E. J., O’Dowd C. D., and Laaksonen A. (2006). The Composition of Nucleation and Aitken Modes Particles during Coastal Nucleation Events: Evidence for Marine Secondary Organic Contribution. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 4601-4616.
  - 60) O’Dowd C. D. and Leeuw G. D. (2007). Marine Aerosol Production: a Review of the Current Knowledge. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365: 1753-1774.
  - 61) Cochran R. E., Laskina O., Jayarathne T., Laskin A., Laskin J., Lin P., Sultana C., Lee C. Moore K. A., Cappa C. D., Bertram T. H., Prather K. A., Grassian V. H., and Stone E. A. (2016). Analysis of Organic Anionic Surfactants in Fine and Coarse Fractions of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 50: 2477-2486.
  - 62) Ault A. P., Moffet R. C., Baltrusaitis J., Collins D. B., Ruppel M. J., Cuadra-Rodriguez L. A., Zhao D., Guasco T. L., Ebben C. J., Geiger F. M., Bertram T. H., Prather K. A., and Grassian V. H. (2013). Size-Dependent Changes in Sea Spray Aerosol Composition and Properties with Different Seawater Conditions. *Environmental Science and Technology*, 47, (11): 5603-5612.
  - 63) Gilman J.B., Eliason T. L., Fast A., and Vaida V. (2004). Selectivity and Stability of Organic

- Films at the Air–aqueous Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 234-243.
- 64) Nguyen Q. T., Kjær K. H., Kling K. I., Boesen T. and Bilde M. (2017). Impact of Fatty Acid Coating on the CCN Activity of Sea Salt Particles. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 69: 1-15.
- 65) Mochida M., Kitamori Y., Kawamura K., Nojiri Y., and Suzuki K. (2002). Fatty Acids in the Marine Atmosphere: Factors Governing their Concentrations and Evaluation of Organic Films on Sea-salt Particles. *Journal of Geophysical Research*, 107, D17: AAC 1-1–AAC 1-10.
- 66) Donaldson D. J. and Vaida V. (2006). The influence of organic films at the air–aqueous boundary on atmospheric processes. *Chem. Rev.*, 106: 1445-1461.
- 67) Lovrie J., Duflot D., Monnerville M., Toubin C., and Briquez S. (2016). Water-Induced Organization of Palmitic Acid at the Surface of a Model Sea Salt Particle: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical and Chemistry A*, 120: 10141-10149.
- 68) WuY., Li W., Xu B., Li X., Wang H., McNeill V. F., Rao Y., and Dai H.-L. (2016). Observation of Organic Molecules at the Aerosol Surface. *Journal of Physical and Chemistry Letters*, 7, (12): 2294-2297.

## 第2章 たばこ充填層の機械的濾過に関する研究

### 2.1 はじめに

たばこ充填層は不均一充填層の極端な例として適当であり、均一充填層と異なり不均一充填層特異的な挙動を示すことが予想される。そこで本章では、均一充填層に対する機械的濾過率の半実験式のたばこ充填層への適用性について、標準粒子および煙中の粒子相成分を使用して調査を行った。次に、たばこ充填層の特徴である刻形状や幅広い粒度分布と機械的濾過率との関係からたばこ充填層独自の挙動を考察し、たばこ充填層において適用可能な濾過式を構築した。最後に、燃焼時のたばこ充填層の機械的濾過率と構築した濾過式を用い計算から求めた機械的濾過率と比較することで、適用性について検討を行った。なお、本章にて記載の内容は *Aerosol Science and Technology* に投稿した内容<sup>1)</sup>を引用および転載している。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 たばこ充填層のサンプル

Table 2-1に試験に用いた市場品シガレットの仕様を示す。シガレットは、100本の平均重量および通気抵抗に対して標準偏差に概ね等しい $\pm 10$  mg および $\pm 5$  mmH<sub>2</sub>Oにて選別を行い、湿度60%、室温22°Cの条件の下、48時間以上調和し、試験に使用した。また、巻紙からの空気流入による影響を除外するため、燃焼試験に供する以外は、セロハンテープで巻紙部をシールした。各サンプルにおける充填率は、刻の見掛け密度を水銀圧入法により測定し、刻重量およびたばこ充填層内空塔体積より求めた。

Table 2-1. Physical properties of tobacco columns with various commercial products

Sample name	Net tobacco weight (g/cigarette)	Packing density (-)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Column length (mm)	Circumference (mm)
Commercial brand A	0.475	0.394	0.437	57.0	24.9
Commercial brand B	0.665	0.384	0.605	59.0	24.9
Commercial brand C	0.700	0.373	0.658	59.0	24.9
Commercial brand D	0.655	0.391	0.587	59.0	24.9
Commercial brand E	0.530	0.421	0.457	57.0	24.9
Commercial brand F	0.780	0.360	0.759	59.0	24.9

### 2.2.2 たばこ充填層の刻物性の測定

通気抵抗の測定は、流量に対する充填層の空気抵抗を測定することにより実施した。具体的には、通気抵抗測定器（玉置製作所、通気抵抗測定装置）を用い、流量（0.4 -2.5 L/min）の範囲で吸引した際の大気圧との差圧を水柱高さとして測定した。ふるい測定は JEL200 (Borgwaldt, JEL-200) を用いて、刻重量25 g に対して、ふるい目径代表径 3.35 mm、2.86 mm、2.03 mm、1.55 mm、1.29 mm、0.95 mm、0.71 mm の条件（ふるい目上限下限の中間値を使用、3.35 mm および0.71 mm は下限値のみで表記）にて、150回転/分の条件で2分間ふるいを振動させ、各ふるい目代表径の刻重量から粒度分布および平均粒径を求めた。各ふるい目での重量累積割合から標準正規累積分布関数の逆関数の値を求め (NORMSINV)、対数変換したふるい目径に対して得られる直線式の傾きを本研究では、「粒度分布係数」と定義した。値が大きいほど、粒径分布の広がり小さいことを意味し、破碎された小さな刻が少ないことを意味する。

本研究では、充填物の球相当径の参考値を得るため、カムサイザー (Retsch, AS200) による測定を実施した。カムサイザーは、カメラを用いた充填物の単一画像から球相当径を求めることが可能である。実験では、widerange モード (0 - 1000000  $\mu\text{m}$ ) を用いて、個数基準の平均粒径および幾何平均粒径を求めた。

### 2.2.3 標準粒子による濾過率の測定

Figure 2-1にモデル試験系の概要を示す。アトマイザー (TSI, Model3079) を用い55 - 600 nm の Poly Styrene Latex (PSL) (JSR, Size Standard Particles) 標準粒子を発生させ、Diffusion Dryer (TSI, Model3062) で水分を除去した後、中和器を通すことで平衡荷電状態としてたばこ充填層へ導入した。吸引流量 (0.4 - 2.5 L/min) はシガレットの喫煙条件を想定した条件とし、たばこ充填層の有無における濃度差から濾過率を測定した。濃度測定は Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI, CPC: Model 3022A, DMA: Model 3080) を用い、既知の粒子径のピーク（個数濃度）を測定することで実施した。粒子発生後の水分を除去した後、水分蒸発残渣の影響によって、測定した粒径分布は50 nm 付近にわずかなピークが観測されたが、測定における影響はないものとして扱った。

PSL 標準粒子は発生開始後、5分程度発生を継続させ安定的な状態となった後、試験に供した。SMPS の測定は、たばこ充填層内に粒子を導入した後、1分後から開始し、1scan に対して8分の設定で実施した (Upscan : 2分、Downscan : 1分、Interval : 5分)。3 - 4回測定を継続実施した後、たばこ充填層を通過させない条件での測定を同様に実施し、各粒径での個数濃度の減衰から濾過率を算出した。試験では、シガレット3 - 5本について測定を実施し、濾過率の平均値とした。



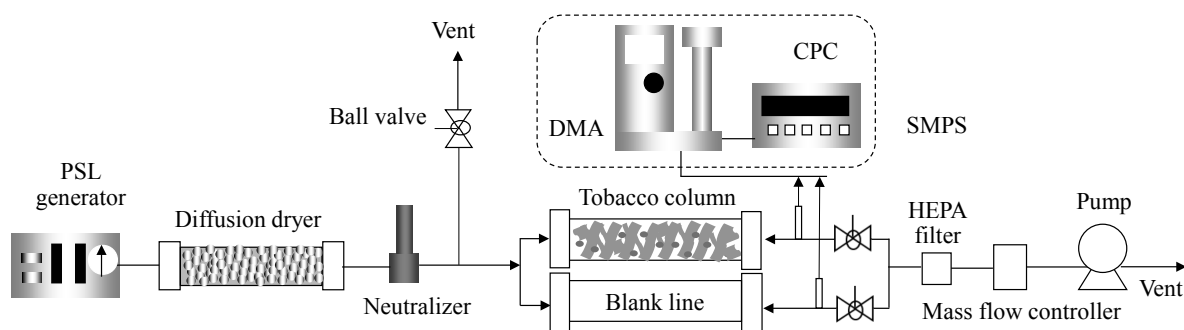


Figure 2-1. Experimental setup of measurement for the particle filtration efficiency.

#### 2.2.4 シガレット燃焼時の濾過率測定

燃焼時における濾過率の測定は、短いたばこ充填層（吸殻長10 mm）で喫煙させた成分量（ソラネソール）を濾過がない条件と仮定し、Puff-by-puffで得られた各吸殻長での成分量からの減衰を濾過された量とし、濾過率を求めた。ソラネソールはたばこ主流煙中において、蒸気圧の低さから、ほぼ粒子相のみに分配している成分と思われ、燃焼生成後、僅かな距離で均一または不均一相核生成により粒子相として存在すると類推される。主流煙中の成分量として比較的多く、定量操作も簡易であるため、対象成分として選定した。

Puff-by-puffの測定は、喫煙機（Borgwaldt, RM20D）を用いて測定を実施し、試験に供する前に各シガレットのフィルター部のトウ繊維を取り除き、たばこ充填層のみのサンプルを作製した。喫煙試験では、5本を一回の測定として、3回繰り返し試験を実施し、喫煙条件は15 ml/2s、35 ml/2s（喫煙間隔58秒）、55 ml/2s（喫煙間隔28秒）にて実施した。Puff-by-puff測定時は、ビデオカメラ（SONY, CX550V）を用い吸煙直後の位置（チャーライン）を全てのシガレットについて撮影し、測定後に画像解析ソフト（MITANI, Win-roof Version 6.3.1）で吸煙直後の燃焼位置を解析することで、各シガレットの平均位置を燃焼位置とした。

Figure 2-2に測定の概念図を示す。濾過率算出の際には、短いたばこ充填層の吸殻長10 mmを燃焼位置から差し引いた長さを有効濾過長として使用した。これにより、厳密に濾過に関与するたばこ充填層の長さが求められるため、濾過率算出の際の精度向上が期待される。

燃焼試験において、シガレットの巻紙はシーリングテープを施していないため、吸殻長が長い場合、巻紙からの空気流入に伴いシガレット先端での燃焼量が低下する。吸殻長が長く且つ巻紙通気度が高い場合は、先端からの空気流入が最大で15 %程度低下するため、巻紙から流入する割合を Futamura *et al.* (1991) <sup>2)</sup> の式を用いて、全てのサンプルと条件について事前に計算して求めた。巻紙から流入する割合が5 %を上回る場合は、先端で燃焼する量に与える影響が大きいことを事前に確認したため、予め求めた燃焼時の短いたばこ充填層での空気流入量とソラネソール生成量の関係を用いて、ソラネソール生成量に低減割合を反映させた。

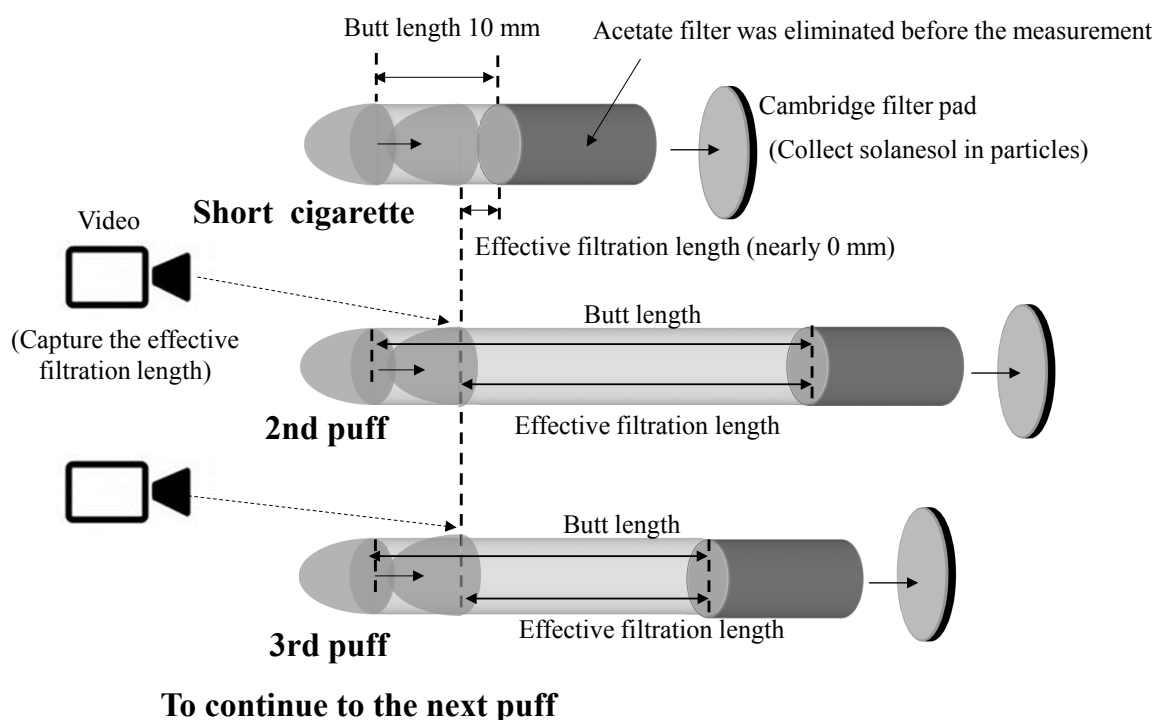


Figure 2-2. The image of measurements for the effective filtration length.

### 2.2.5 成分分析方法

ソラネソールの分析は、たばこに関連する学会である Cooperation Centre for Scientific Research Relative to Tobacco (CORESTA) が推奨する方法 (CORESTA RECOMMENDED METHOD N° 52) <sup>3)</sup> に準拠した。測定は、ケンブリッジフィルターにて捕集された粒子状物質をメタノール溶媒で振とう抽出し (200 rpm にて40分間)、シリンジフィルターで濾過した後、High-Performance Liquid Chromatograph (HPLC, Agilent, 1100 series) にて分析した。HPLC に使用したカラムは、Delta bond C18 (ODS) column (Keystone Scientific, 250 mm x 3.0 mm id, pore size 300 Å and particle size 5 µm) を用い、移動相溶媒にはアセトニトリル:メタノール= 95 : 5を使用し、0.5 ml/min の流量にて測定を実施した。検出器は Diode Array Detector (DAD, Agilent, 1100series, G1315B) を用い、205 nm の UV 波長にて検出を行った。ニコチンおよび水の分析は、Gas Chromatography (GC, Agilent, 7890A)を用い、Flame Ionization Detector (FID) および Thermal Conductivity Detector (TCD) にて定量した。カラムは DB-WAX (Agilent, length: 30 m, inner diameter: 0.53 mm, thickness: 1 µm) および Porapak Q (Agilent, length: 1.83 m, mesh: 80 to 100) を用いた。キャリアガスはヘリウムを使用し、3 L/min の条件とした。インジェクターの温度は250°C に設定し、オーブンの温度は160°C に設定した。本論文において、タールとは Total Particulate Matter (TPM) から水とニコチンの成分量を差し引いたものを指す。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 たばこ煙の模擬粒子

モデル試験を行う上では、たばこ煙を模擬した粒子を使用することが不可欠となり、本研究では PSL を選定した。しかしながら、たばこ煙粒子を模擬するための適切な標準粒子や粒径に関して検討した報告は少なく、本研究において PSL で得られた濾過率とたばこ煙での濾過率について比較することで妥当性を検証した。比較はたばこ充填層長さに対して PSL の濾過率を、シガレットを燃焼させた際 (35 ml/2s (喫煙間隔58秒)) のソラネソールの濾過率と比較することで検証した。たばこ煙での濾過率は燃焼時濾過率算出方法に従い求め、PSL で得られた濾過率は、たばこ煙の粒径に近く Katayama *et al.* (2005)<sup>4)</sup> が用いている 200 nm を使用し、試験を実施した。たばこ充填層長さに対しての対数透過値を Figure 2-3 に示す。試験には Commercial brand A を使用し、シガレット燃焼時の初期パフは着火影響の観点を考慮し、結果から除外した。Figure 2-3 から、ソラネソールと PSL200 nm の濾過特性が近いことが確認でき、一方でタールやニコチンは、カラム長が短い区間において特に濾過率が高いことが確認された。このことは、タールやニコチンは凝縮性が高く、燃焼部に近い区間で刻への凝縮が生じることを示しており、これらの成分では機械的な濾過特性を調査することは困難であることが分かる。そのため、標準粒子を用いたモデル試験や、凝縮性が極めて高く安定化が速いソラネソールを代表とする成分等を用いることが必須であると考えられ、たばこ充填層においてこれらの濾過率が一致する結果が得られたことは、有用な知見と思われる。

本調査では、PSL200 nm 以外の挙動についても測定を実施しているが、200 - 400 nm の範囲では、濾過率に大きな差異は見られなかったため、シガレットの粒径に最も近い 200 nm をたばこ煙の機械的濾過率を表現できる粒子として選定した。

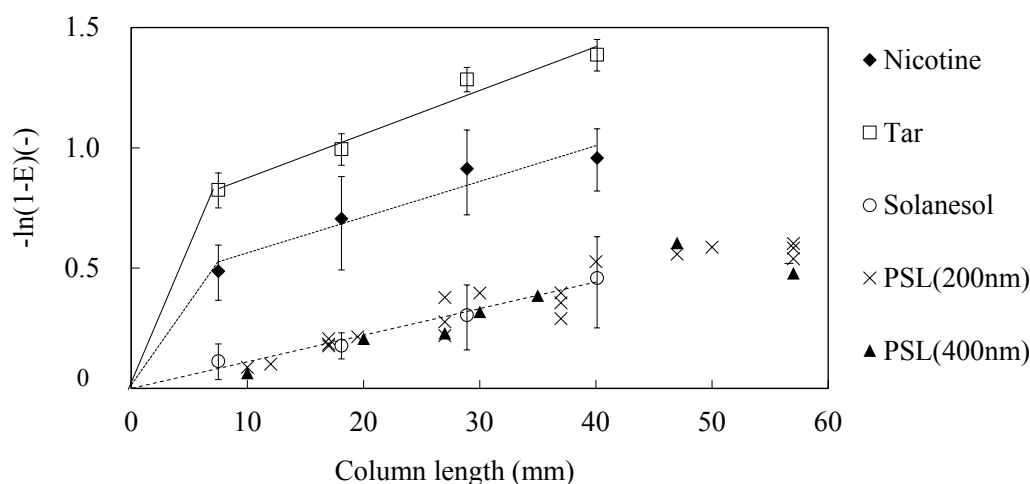


Figure 2-3. Comparison between PSL logarithmic penetration and smoke compounds logarithmic penetration along with the tobacco column length.

### 2.3.2 充填層既往研究との比較

球状充填物に対して行った既往の報告における濾過式のたばこ充填層への適用性を調査するため、既往の報告<sup>5-9)</sup>において提示されている濾過式の計算値と本実験によるたばこ充填層の実測値との比較を実施した。以下に既往の報告について記載する。

Lee and Gieseke (1979)<sup>5)</sup> は理論から導いた拡散とさえぎりの効力について以下の半理論式を与えている。

$$\eta_D \cong 3.5 \left( \frac{1-\alpha}{K} \right)^{\frac{1}{3}} Pe^{-\frac{2}{3}}, \quad (2-1)$$

$$\eta_R = \frac{3}{2} \frac{(1-\alpha)}{K} \frac{R^2}{(1+R)^m}. \quad (2-2)$$

ここで  $K$  は桑原流体力学ファクター  $(1 - (9/5) \alpha^{1/3} + \alpha - (1/5) \alpha^2)$ 、 $\alpha$  は充填率、 $R$  はさえぎりパラメーター、 $Pe$  はペクレ数を指し、 $m$  は  $\alpha$  から求まる関数である。

Otani *et al.* (1989)<sup>6)</sup> は、4 つの捕集機構について、以下の実験式を提示している。実験は 1.2 mm と 2.0 mm の鉛球および 0.5 mm と 1.0 mm のアルミナ粒子を用いており、幅広い  $Re$  数範囲で計算値と実験値は一致することを報告している。ここで  $A(Re)$  はレイノルズ数の関数、 $f_1$ 、 $f_2$  はレイノルズ数によって変化する実験定数である。 $Sc$  はシュミット数、 $Stk_{eff}$  は修正ストークス数、 $C_m$  はカニングガムのすべり補正定数、 $D_p$  はエアロゾル粒子径、 $\rho_p$  は粒子密度、 $v$  は流速、 $g$  は重力加速度、 $\mu$  は空気粘度、 $G$  は重力パラメーターである。

$$\eta_D = A(Re) \times (Sc^{f_1(Re)}) \times Re^{f_2(Re)}, \quad (2-3)$$

$$\eta_R = 16R^{(2 - \frac{Re}{(Re^{\frac{1}{3}+1})^3})}, \quad (2-4)$$

$$\eta_I = \frac{stk_{eff}^3}{1.4 \times 10^{-2} + stk_{eff}^3}, \quad (2-5)$$

$$\eta_G = \frac{G}{1+G} \quad G = \frac{C_m \rho_p D_p^2 g}{18 \mu v}. \quad (2-6)$$

Mann and Goren (1984)<sup>7)</sup> は、0.1 - 4.7  $\mu m$  の DOP (フタル酸ジオクチル) 粒子および 2.13 mm、3.69 mm、15.6 mm のガラスビーズを用いた試験から、拡散および重力沈降に対する半理論式を提示している。拡散および重力の効果は式 (2-7) および Otani *et al.* (1989) と同

様の式 (2-6)で示されるが、これらの捕集効率は最終的に $\beta$ と $\gamma$ を用いた実験定数による式 (2-10) で表現できるとしている。

$$\eta_D = 3.15(2A)^{1/3}Pe^{-2/3} , \quad (2-7)$$

$$\beta = (2A)^{1/3}Pe^{-2/3}G^{-1} , \quad (2-8)$$

$$\gamma = RPeG , \quad (2-9)$$

$$\frac{\eta}{G} = 1 + 3.15\beta + 0.75\beta^3\gamma^2 - 3.15\beta(1 + 3.15\beta) + 0.75\beta^3\gamma^2 . \quad (2-10)$$

ここで  $A$  は流体力学的因子 (充填率と  $Re$  数の関数)、 $G$  は重力パラメーターを示す。

Kimura *et al.* (1983) <sup>8)</sup> は、充填層の拡散、さえぎり捕集効率に関して、孤立球まわりの理論に基づき実験式を提案している。実験は、PSL およびステアリン酸粒子を用いており、充填物粒子には、陶磁器粒、ガラス粒、溶融アルミナ粒など 13 種類を用いている。各種実験により求められた捕集効率は最終的に以下の実験式で示せるとしている。

$$\eta_{DI} = (12 + 4300R^{0.9})Re^{\frac{1}{4}} \times Pe^{-2/3} . \quad (2-11)$$

Mori *et al.* (1985) <sup>9)</sup> は Kimura *et al.* (1983) と同様の実験により、充填層の拡散、さえぎりおよび重力捕集効率に関して、以下の実験式を提案している。

$$\eta_{GI} = \frac{\eta_I}{1+G} + \frac{G}{1+G} (1 + G)^2 , \quad (2-12)$$

$$\eta_{DI} = 4\left(\frac{1-\gamma^3}{k}\right)^{1/3}Pe^{-2/3} + 2\sqrt{6\left(\frac{1-\gamma^3}{k}\right)^{\frac{2}{3}}Pe^{-\frac{1}{3}}R + \frac{3(1-\gamma^3)}{2k}R^2}. \quad (2-13)$$

ここで  $k$  は桑原流体力学ファクター、 $\gamma$ は $(1-\epsilon)^{1/3}$ 、 $Pe$  はペクレ数、 $Re$  はレイノズル数、 $R$  はさえぎりパラメーター、 $G$  は重力パラメーターを示す。

以上の報告は、既往の研究の一部に過ぎないが、拡散の効果はペクレ数が支配的であり、さえぎりの効果はさえぎりパラメーター、慣性の効果はストークス数、重力の効果は重力

パラメーターが支配的となる点は概ね共通している。既往の報告では、たばこ充填層に関する捕集機構については言及されていないが、たばこ充填層は製造工程で破砕により生じた小さなたばこ刻が多数含まれており、またたばこ充填層を通過する線速度は比較的遅いため、捕集機構は拡散やさえぎりに支配されると予想される。そのため、上述した拡散やさえぎりに着目した充填層濾過の研究例に限定し、濾過率の比較を実施した。既往報告の濾過式を用いた計算値と実測値の比較を Figure 2-4 に示す。試験には Commercial brand A のたばこ充填層を使用した。

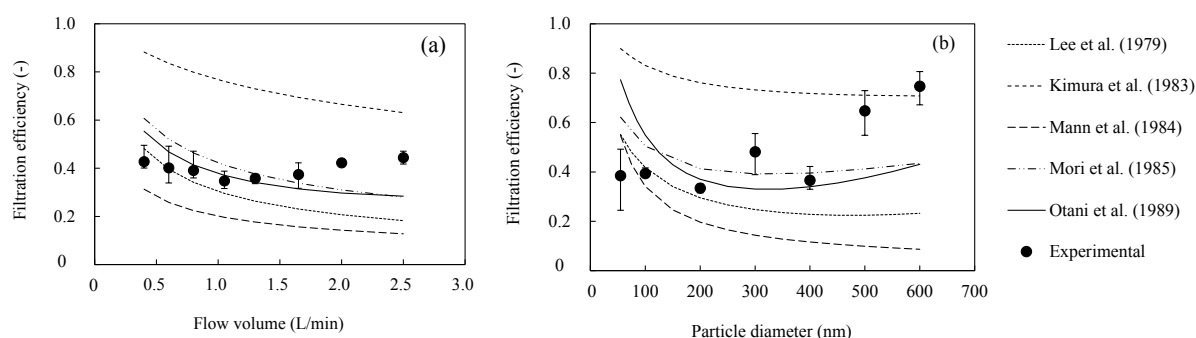


Figure 2-4. Actual filtration efficiencies and estimated filtration efficiencies of each reference through the tobacco column. (a) Flow velocity vs. filtration efficiencies and (b) PSL particle size vs. filtration efficiencies. The error bars in the figures show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

比較調査の結果、既往報告の濾過式の計算値と実測値の間には差異が確認され、最もたばこ充填層での挙動に近い濾過式は、Otani *et al.* (1989) または Mori *et al.* (1985) であった。ここで Otani *et al.* (1989) および Mori *et al.* (1985) の計算値とたばこ充填層での実測値を比較した場合、実測値は低流速や小粒径で濾過率が低く、流速が速く粒径が大きい程濾過率が高いことから、たばこ充填層では拡散の効果が弱く、一方でさえぎりと慣性の効果が強いことが示唆された。これはたばこ充填層において通過する流れが均一ではなく、刻の形状や細粉などの影響により流路が塞がれるまたは限定されることで、内部では局所的に速い流れとなっていることが予想される。Kimura (1983) *et al.*<sup>10)</sup> は、拡散・さえぎり支配領域において粒子形状が濾過率に与える影響を調査しており、球状と比較して表面積が大きくなるほど、濾過率は増加する結果が得られ、拡散支配領域においても傾向は同様であった。本研究では、拡散支配領域において濾過率が低下しているため、粒子形状や粒度分布の影響よりは流れの影響が大きいと推察される。従って、たばこ充填層では、濾過率が既往の報告と一致しないため、濾過式の構築においては、拡散、慣性、さえぎり、重力の機構による効果を、実験値に基づきたばこ充填層に適した式へと修正する必要があることが明らかとなった。Otani *et al.* (1989) は、濾過率を粒子捕集機構である拡散、慣性、さえぎり、重力に分け、その合計値を濾過率として表現しており、捕集機構毎に計算できる利

便性の観点から、本研究では Otani *et al.* (1989) の濾過式を基準とし、たばこ充填層へ適合させるため Fitting を行った。本計算において、たばこ充填層の捕集体の球相当径は160  $\mu\text{m}$  を用いて計算を実施しており、これは Otani *et al.* (1989) や Mori *et al.* (1985) の計算値において、最も実測値に近い値となる粒径である。たばこ充填層では、捕集体としての球相当径を一義的に与えることは難しく、刻形状、配向、粒度分布等の因子が影響するため、空気流れに対する球相当径とは値が異なり（詳細は2.3.4を参照）、実測値に最も近くなる値を適用した。

### 2.3.3 たばこ充填層への Fitting と濾過モデル

以下に示す Otani *et al.* (1989) の濾過式を用いて、粒子捕集機構である拡散、慣性、さえぎり、重力の機構毎にたばこ充填層に合う実験定数を変更することで Fitting を実施した。

$$\eta = -\frac{2}{3} \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{D_G}{L} \ln(1-E) \quad , \quad (2-14)$$

$$\eta = \eta_{\text{DGIR}} = \eta_D + \eta_G + \eta_I + \eta_R \quad , \quad (2-15)$$

$$\eta_D = A(Re) \times (Sc^{f_1(Re)}) \times Re^{f_2(Re)} \quad f_1(Re) = -\frac{2}{3} + \frac{Re^3}{6(Re^3 + 2.0 \times 10^5)} \quad , \quad (2-16)$$

$$A(Re) = 8.0, f_2(Re) = -\frac{2}{3} \quad (Re < 30) \quad ,$$

$$A(Re) = 40.0, f_2(Re) = -1.15 \quad (30 \leq Re \leq 100) \quad ,$$

$$A(Re) = 2.1, f_2(Re) = -\frac{1}{2} \quad (Re > 100) \quad , \quad (2-17)$$

$$\eta_R = 16R \left( 2 - \frac{Re}{\left( \frac{1}{Re^3 + 1} \right)^3} \right) \quad , \quad (2-18)$$

$$\eta_I = \frac{stk_{eff}^3}{1.4 \times 10^{-2} + stk_{eff}^3} \quad ,$$

$$stk_{eff} = \left(1 + \frac{1.75(1-\varepsilon)Re}{150\varepsilon}\right) \times stk \quad stk = \frac{C_m \rho_P D_P v}{9\mu D_G} \quad , \quad (2-19)$$

$$\eta_G = \frac{G}{1+G} \quad G = \frac{C_m \rho_P D_P^2 g}{18\mu v} \quad . \quad (2-20)$$

本研究では、PSL の粒径 (55 - 600 nm) およびたばこ充填層での流速 (0.4 - 2.5 L/min) を変更した試験を実施しており、粒子捕集機構は、拡散、さえぎり、慣性の3つが単独または複数支配となる。これらは、概ね以下の4つに分類することができた。

①拡散支配 ②拡散・さえぎり支配 ③さえぎり支配 ④慣性・さえぎり支配

①～④の各支配領域に該当する実験条件を抽出し、捕集機構毎の計算値と実測値の差異から算出される実験定数を修正することで、計算値と実測値の差異を縮めることが可能である。しかしながら、この方法では、捕集機構毎に単独で計算値と実測値を補正するため、捕集機構間の相互作用については考慮していない。Table 2-2に本実験で区分した PSL の粒径とたばこ充填層での流速に対する捕集機構について示す。支配領域は、Otani *et al.* (1989) の濾過式において、各捕集機構の捕集効率が0.1を上回る場合に該当させた。

Table 2-2. Dominated collection regions of experimental conditions

Flow volume (L/min)	Particle diameter (nm)						
	55	101	202	300	402	505	602
0.40	D	D	D	D	D + R	D + R	D + R
0.60	D	D	D	D + R	D + R	D + R	D + R
0.80	D	D	D	D + R	D + R	D + R	D + R
1.05	D	D	D + R	D + R	D + R	D + R	I + R
1.30	D	D	D + R	D + R	D + R	R	I + R
1.65	D	D	D + R	D + R	R	R	I + R
2.00	D	D	D + R	R	R	I + R	I + R
2.50	D	D	D + R	R	I + R	I + R	I + R

Note. D: Diffusion, R: Interception, and I: Inertial

以下に実験により得られた濾過式を示す。また Figure 2-5に実験定数を修正した濾過式の予測値とモデル試験系により得られた実測値の比較を示す。



$$\eta_D = A(Re) \times (Sc^{f_1(Re)}) \times Re^{f_2(Re)} \quad f_1(Re) = -\frac{7}{10} + \frac{Re^3}{6(Re^3 + 2.0 \times 10^5)} \quad , \quad (2-21)$$

$$A(Re) = 8.0, f_2(Re) = -0.80 \quad (Re < 30) \quad ,$$

$$A(Re) = 40.0, f_2(Re) = -1.15 \quad (30 \leq Re \leq 100) \quad ,$$

$$A(Re) = 2.1, f_2(Re) = -\frac{1}{2} \quad (Re > 100) \quad , \quad (2-22)$$

$$\eta_R = 16R \quad \left(2 - \frac{Re}{\left(\frac{1}{Re^3 + 1}\right)^{2.6}}\right) \quad , \quad (2-23)$$

$$\eta_I = \frac{stk_{eff}^3}{0.5 \times 10^{-2} + stk_{eff}^3} \quad ,$$

$$stk_{eff} = \left(1 + \frac{1.75(1-\varepsilon)Re}{150\varepsilon}\right) \times stk \quad stk = \frac{C_m \rho_P D_P v}{9\mu D_G} \quad , \quad (2-24)$$

$$\eta_G = \frac{G}{1+G} \quad G = \frac{C_m \rho_P D_P^2 g}{18\mu v} \quad . \quad (2-25)$$

Figure 2-5より変更した濾過式は、55 nm の粒径を除いて、概ねたばこ充填層での実測値と近い計算値となることが確認できる。本実験条件において、たばこ充填層での流れの影響を最も受ける粒径が55 nm と予想され、仮にたばこ充填層での線速度が2倍程度速いと仮定し計算を行うと、55 nm での濾過率は実測値とよく一致する。そのため55 nm での差異は流れの速度に起因していると考えられ、たばこ充填層での局所的な流れは2倍程度速い可能性がある。濾過式の実験定数を変更することで、拡散の効力を全体的に低減させているが、55 nm の差異を補うことが可能な程度まで低減させることは、全体の濾過率への影響が大きいため行わないこととした。また55 nm は質量で考えた場合、寄与は小さいことから、式 (2-21) - (2-25) をたばこ充填層での濾過式として使用し、シガレットの燃焼時の濾過率の計算に用いることとした。

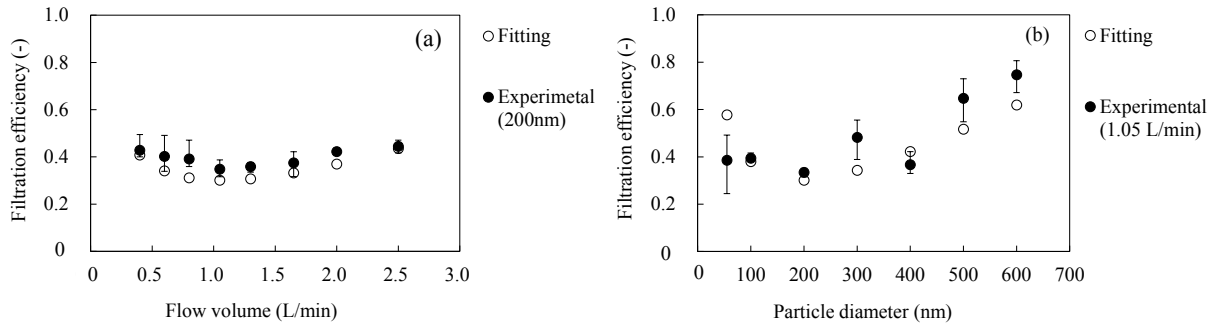


Figure 2-5. Comparison between experimental filtration efficiency and modified filtration efficiency (Fitting). The error bars in the figures show the standard deviation (1σ).

### 2.3.4 刻のサイズ形状係数およびたばこ充填層の粒度分布係数の濾過式への応用

濾過式の計算において、捕集体の球相当径は重要であるが、本研究では得られた濾過率の実測値に最も近くなる球相当径を代表値として使用している。市場には、様々なシガレットが存在し、たばこ刻の物性は異なるため、製品間で球相当径は異なることが予想される。各製品について球相当径を求めることは非現実的であるため、本実験では球相当径は同一値を使用しながらも、濾過率が予測可能かを検討した。たばこ刻は、製造工程において様々な処理工程を経由するため、たばこ刻の形状は特殊であり、粒度分布の幅が広く、刻は配向性を持って充填されることから、濾過率に影響を与える因子として、刻形状や粒度分布、配向性などが挙げられる。しかし、これらの理解には、刻形状や粒度分布および配向性を意図的に変化させたサンプルや試験が必要となり、現在の技術での制御は困難である。そのため本研究では、刻形状やたばこ充填層の粒度分布が異なるサンプルを市場品から抽出し、刻形状やたばこ充填層の粒度分布を定義した後、濾過率との関係を調査した。刻形状を表す方法として、空気に対する圧力損失を用いて、刻の形状係数を求めることで形状を定義した。たばこ充填層では、形状係数は刻の形状のみならず大きさも示すためサイズ形状係数と定義した。粒度分布は、ふるい測定から得られた重量比率を標準正規分布の累積分布関数の逆関数をふるい目に対してプロットし、得られた直線式の傾きを粒度分布の広がりを示す指標として使用した。以下に詳細について記載する。

流体抵抗の充填層球相当径は、流量変更時の通気抵抗から求めることができ、一般的な充填層は Ergun 式が適用できる。Takahashi *et al.* (1973)<sup>11)</sup> により報告されている木材ファイバーの形状係数を求めた方法を、Kaneki and Tokita (1991)<sup>12)</sup> がたばこ充填層に適用しており、本研究においても、同様の解析を実施した。以下に式を示す。

$$\frac{\Delta P \rho_w}{L} g = K \left[ 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu v}{D_p^2} + 1.75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_a v^2}{D_p} \right]. \quad (2-26)$$

ここで、 $(1-\varepsilon)$ 、 $D_P$  および  $L$  が一定のため式 (2-26) は以下に書き換えることができる。

$$\frac{\Delta P}{v} = C_1 + C_2 v, \quad (2-27)$$

$$C_1 = 150K \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{D_P} \frac{L}{\rho_w g}, \quad (2-28)$$

$$C_2 = 1.75K \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_a}{D_P} \frac{L}{\rho_w g}. \quad (2-29)$$

ここで  $K$  はサイズ形状係数を示し、 $\Delta P$  は圧力損失、 $L$  はたばこ充填層長さ、 $\varepsilon$  は空隙率を示す。式 (2-27) は、流速  $v$  を関数として、 $\Delta P/v$  をプロットすることにより、 $C_1$  および  $C_2$  が求まることを示しており、得られた  $C_1$  および  $C_2$  の値と式 (2-28) および式 (2-29) を連立させることでサイズ形状係数を求めることができる。たばこ充填層において、流速  $v$  を関数として  $\Delta P/v$  をプロットした場合、直線性が成立するため、上記式の妥当性は高いと考えられる。Table 2-3に式 (2-27) - (2-29) を用いて、試験に使用した製品の球相当径、サイズ形状係数および流速  $v$  に対する  $\Delta P/v$  の測定結果を示す。また参考までに、Ergun 式の原形を使用して求めた球相当径を併記する。Table 2-3から、球相当径はサイズ形状係数を考慮した場合600 - 800  $\mu\text{m}$  付近の値となり、濾過率の実測値に最も近くなる球相当径160  $\mu\text{m}$  と比較した場合、開差は大きいことが分かる。これは、たばこ充填層において刻形状や製造工程で破碎され小さくなった刻が濾過率へ影響しているためと思われ、製造工程で刻が破碎するほど通気抵抗の上昇を招くが、たばこ充填層の濾過率への影響はそれ以上に大きいと思われる。従って、空気流れに対する球相当径を充填層濾過における球相当径として用いることは、不均一充填層では困難であることが分かる。またカムサイザーによって画像解析から求めた球相当径は、個数基準の平均粒径で450  $\mu\text{m}$  であり、幾何平均粒径では267  $\mu\text{m}$  であった。これらの値も160  $\mu\text{m}$  とは大きく異なるため、不均一充填層の球相当径は現状濾過率の予測式に最も近い値を採用することが適していると思われる。

Table 2-3. Size shape factor and sphere-equivalent diameter derived from the measurement of pressure drop

Sample name	Pressure drop measurement											Sieve measurement	
	Takahashi modified		Ergun	Air volume (L/min)								Weight basis	Defined by this study
	$D_G$	Shape-size factor		0.40	0.60	0.80	1.05	1.30	1.65	2.00	2.50	Ave. granule size	Distribution factor
	( $\mu\text{m}$ )	(-)	( $\mu\text{m}$ )	Pressure drop (Pa/tobacco column)								(mm)	(-)
Commercial brand A	821	6.79	653	186	304	441	618	843	1167	1559	2295	2.14	5.13
Commercial brand B	810	7.98	548	216	333	490	667	902	1255	1687	2618	2.24	4.86
Commercial brand C	675	4.73	612	157	235	353	481	657	912	1216	1755	2.07	5.14
Commercial brand D	821	6.37	613	177	275	402	559	755	1069	1412	2128	2.04	4.93
Commercial brand E	808	5.71	668	196	340	493	696	925	1278	1265	2442	2.17	4.64
Commercial brand F	791	9.58	501	216	333	490	667	892	1265	1677	2667	1.85	4.38

Note. Average granule size means mass median diameter which was calculated by the relationship between log-minus sieve size and normal standard cumulative distribution function (NORMSINV). Average granule size is the value of sieve size which corresponds to NORMSINV (0.5).

本研究で用いたもう 1 つの指標であるふるいによるたばこ充填層の粒度分布係数は、サンプル間で最大5.14から最小で4.38であった (A: 5.13、B: 4.86、C: 5.14、D: 4.93、E: 4.64、F: 4.38)。これらの値は、一般的には尖度として、粒度分布の広がり进行评估する指標として使用されるが、ここでは製品間での差異は細かい刻の存在割合に最も反映されると仮定し、指標として使用している。Figure 2-6に粒度分布の測定結果を示す。

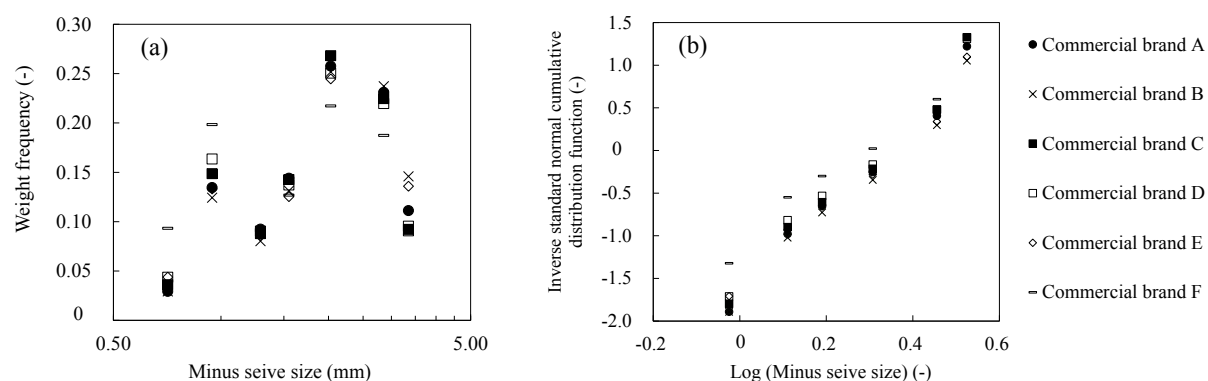


Figure 2-6. Experimental results of sieve measurements with the commercial brands. (a) Weight frequency of log-normal size distribution and (b) inverse standard normal cumulative distribution (NORMSINV) vs. log minus sieve size.

ここで得られたサイズ形状係数、粒度分布係数および平均粒径と2つの異なる流量での濾過率の関係を Figures 2-7, 2-8に示す。濾過率の結果については、各製品での充填率が異なるため濾過率も異なることから、充填率を0.4に統一した場合の濾過率 (式 (2-14) により計算) にて示した。Figures 2-7, 2-8より、サイズ形状係数および粒度分布係数と濾過率の間の相関関係は高く、サイズ形状係数が大きくなるほど、捕捉される粒子が増えるため濾過率が上昇する結果が得られた。一方で、粒度分布係数の値が小さくなる (細かい刻が増えることと同義) ほど、充填物の粒子径が減少するため、さえぎりの効果により濾過率は向上する結果が得られた。ここで、平均粒径と濾過率をプロットした場合、相関関係は弱く、一般的な平均粒径では、たばこ充填層の刻の形状や粒度分布などの不均一性を表現することは難しいと考えられる。

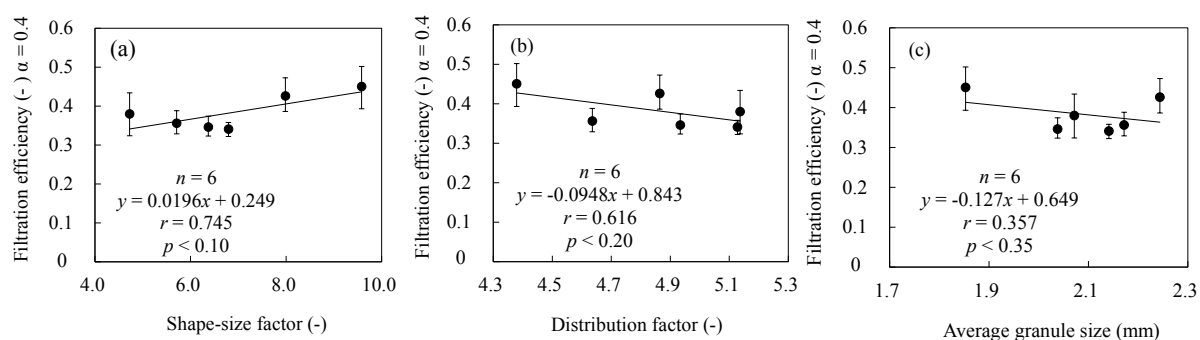


Figure 2-7. Relationships between filtration efficiency and shape-size factor, size distribution factor and average particle size (PSL: 200 nm, Flow Volume: 1.05 L/min). The error bars in the figures show the standard deviation (1 $\sigma$ ).

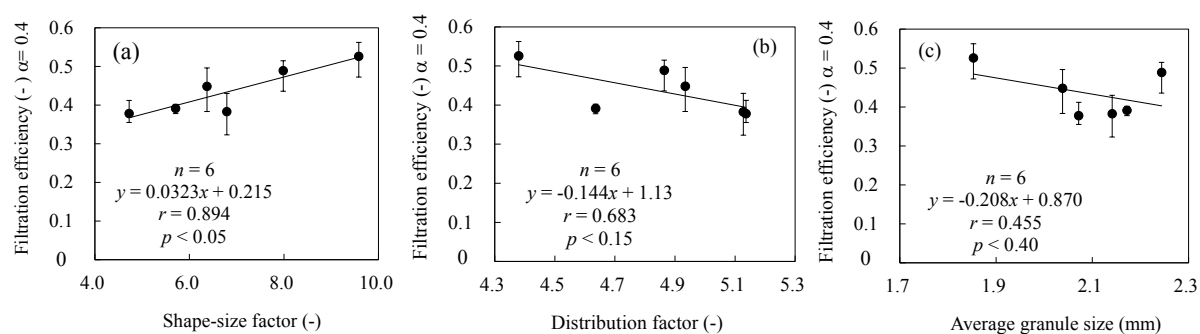


Figure 2-8. Relationships between filtration efficiency and shape-size factor, size distribution factor and average particle size (PSL: 200 nm, Flow Volume: 1.65 L/min). The error bars in the figures show the standard deviation (1 $\sigma$ ).

本実験結果より、たばこ充填層においては、サイズ形状係数と粒度分布係数が濾過率と深く関係することが分かったが、本研究で定義したサイズ形状係数と粒度分布係数は、それぞれ完全に切り分けることは困難である。サイズ形状係数は表面積に対して求められるため、粒度分布の影響も含んでおり、一方で、粒度分布も粒度毎に形状が異なると予想されるため、形状の影響を含んでいる。しかしながら、たばこ充填層における刻の形状と粒度分布を双方良く反映する指標としては、表面積と関連する通気抵抗から求められるサイズ形状係数が最も適当であると考えられ、本結果において粒度分布係数よりも高い相関係数が得られている。たばこ充填層の濾過率は粒度分布のみならず形状の影響についても考慮する必要がある、たばこ充填層の刻の不均一性を評価することが重要となる。従って、より濾過率と関連性の高いサイズ形状係数を濾過式に加えることで、異なる製品間での濾過率の予測が可能になると思われる。以下にサイズ形状係数を加えた場合の濾過式について示す。

$$E = \left[ 1 - \exp \left( -\frac{3}{2} \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{L}{D_G} \eta \right) \right] - 0.032(6.8 - K). \quad (2-30)$$

単一体捕集効率を求めた後、濾過率の計算においてサイズ形状係数を適用することで、たばこ充填層独特の刻形状や細かい刻による濾過への影響を考慮することができる。ここで0.032および6.8は実験定数であり、 $K$ は本実験方法で求められるサイズ形状係数である。

### 2.3.5 燃焼時濾過率と予測値の比較

モデル試験をもとに、たばこ充填層に適用可能な式 (2-21) - (2-25) および (2-30) を構築し、たばこ充填層への適用性を燃焼時のシガレットを用いて実施した。モデル試験系で構築した濾過式とたばこ燃焼時の濾過率を比較した報告例はこれまでになく、モデル試験と燃焼時のシガレットでは粒子濃度が異なるため、燃焼時における適用性の検証やサイズ形状係数の効果検証が主な目的である。

Figure 2-9 に Commercial brand A を用いて求めた燃焼時の濾過率の実測値と濾過式から求めた予測値の比較結果を示す。Figure 2-9 における同一喫煙条件での濾過率の違いは、パフ位置 (燃焼位置) の違いを示し、ここでは初期パフは着火影響の観点を考慮し結果から除外した。3つの異なる喫煙条件、14 ml/2 s、35 ml/2 s、55 ml/2 s について実施し、流速が異なる条件での適用性を確認したところ、どの喫煙条件においても実測値と予測値はよく一致することが確認された。このことは燃焼時においても濾過式が適用できることを示しており、また煙の粒子濃度は異なるが、たばこ充填層の機械的な濾過率の測定において、PSL を用いた試験が有効であったことを示している。つまり、たばこ充填層において固体粒子を用いた試験は有効であることが分かる。

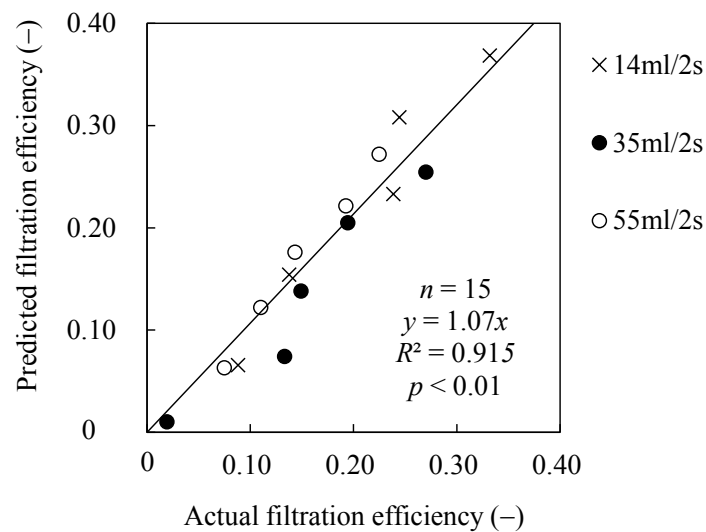


Figure 2-9. Comparison results of filtration efficiencies during combustion under the three smoking conditions.

異なる喫煙条件での適用性が確認できたため、次に異なる市場品シガレット間での適用性について検証を実施した。ここでは、サイズ形状係数の燃焼時での適用性について併せて検証した。Figure 2-10 に異なる製品間での燃焼時の濾過率実測値と濾過式から求めた予測値の比較結果を示す。計算値について、サイズ形状係数を含まない場合 (Figure 2-10 (a)) と含む場合 (Figure 2-10 (b)) について示す。異なる製品間では、実測値と予測値の間に差異が見られ、サイズ形状係数が小さいまたは大きい製品について実測値と予測値に差異が確認された。一方で、サイズ形状係数を含めた予測値は、実測値との開差が小さくなっていることが確認され、サイズ形状係数は燃焼時の濾過率予測においても有効である結果が得られた。

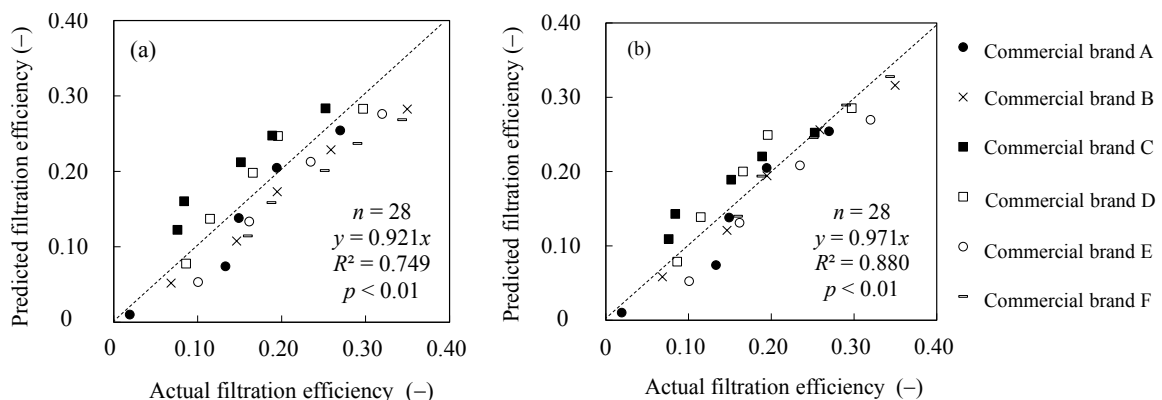


Figure 2-10. Comparison results of filtration efficiencies during combustion with/without shaper-size factor. ((a): predicted without shape-size factor and (b): predicted with shape-size factor).

## 2.4 まとめ

たばこ充填層の機械的濾過特性を、モデル試験系および燃焼時での喫煙試験を用いて調査した。たばこ充填層は、一般的に行われている形状が球状および均一の粒径からなる充填物を用いた場合と異なり、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が分かり、たばこ充填層独特の局所的な速い流れが起因している可能性が示唆された。

Otani *et al.* (1989) の濾過式を基に、サイズ形状係数を加えたたばこ充填層に適用可能な式を構築し、妥当性を喫煙試験により検証した結果、良い適合性となることを確認した。これらの適用式は、成分量の予測において有用であるが、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ため、機械的な濾過に加えて、凝縮の解析が必要となり、刻上への凝縮量について調査を行う必要がある。調査において、本研究で構築した濾過式を用いれば、凝縮の影響を切り分けることが可能であり、有効的な活用が期待される。また本研究から、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分かり、シガレットの成分量を安定させるためには、刻の破碎を一定とすることや、破碎自体を防止することが重要であると推察される。一方で課題として、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することが分かった。不均一充填層は異なる大きさおよび形状の充填物が含まれ、これらが関わり合うことで濾過率に大きく影響を与えている。そのため、濾過における球相当径を一義的に与えることが難しく、空気流れや画像解析を用いた方法では適合しなかった。本研究では、従来に報告されている機械的濾過率の予測モデルを用いた際に、最も実測値に近い値を球相当径として設定したが、不均一充填層の球相当径を求める方法は今後の課題と言える。



## 参考文献 (第 2 章)

- 1) Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2016). Experimental Study on Mechanical Filtration through Tobacco Columns: Influence of Cutfiller Shape and Size Distribution on Filtration Efficiencies. *Aerosol Science and Technology*, 50, (5): 521-533.
- 2) Futamura Y., Takeda K., Tokida A., and Muramatsu M. (1991). A Ventilation Model of Cigarette -A One-Dimensional Mathematical Model of Tobacco Rod. *Proceedings of papers presented at the joint meeting of the smoke and technology groups (CORESTA)*: 25-32.
- 3) CORESTA Association. (2002). Environmental Tobacco Smoke -Estimation of its Contribution to Respirable Suspended Particles-Method based on Solanesol Determination. CORESTA Recommended Method no. 52. Available at [http://www.coresta.org/Recommended\\_Methods/CRM\\_52.pdf](http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_52.pdf), Accessed on August 8, 2015.
- 4) Katayama K., Miura K., Kitao S., Shimada M., and Okuyama K. (2005). Measurement of Property Change in Cigarette Main-stream Smoke Using Laser Light Scattering Method. *Journal of Aerosol Research*, 20, (4): 345-351.
- 5) Lee K. W. and Gieseke J. A. (1979). Collection of Aerosol Particles by Packed Beds. *Environmental Science and Technology*. 13, (4): 466-470.
- 6) Otani Y., Kanaoka C., and Emi H. (1989). Experimental Study of Aerosol Filtration by the Granular Bed over a Wide Range of Reynolds Numbers. *Aerosol Science and Technology*, 10: 463-474.
- 7) Mann L. A. and Goren S. L. (1984). Aerosol Capture in Granular Beds in the Sedimentation and Diffusion Dominated Regimes. *Aerosol Science and Technology*, 3, (2): 195-213.
- 8) Kimura N., Mori H., Tomita T., Yagi A., and Shirato M. (1983). Collection Efficiency of Granular Bed Filters by Diffusion and Direct Interception. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, (5): 536-541 (in Japanese).
- 9) Mori H., Kimura N., Aragaki T., Toyama S., and Shirato M. (1985). Collection Efficiency of Granular Bed Filters due to Diffusion, Interception and Sedimentation. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, (2): 134-139 (in Japanese).
- 10) Kimura N., Mori H., Yagi A., Imanishi Y., and Shirato M. (1980). Effect of Granular Shape on the Collection Efficiency of Granular Bed Filter by Diffusion and Direct Interception. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, (5): 578-580 (in Japanese).
- 11) Takahash Y., Endo K., and Suzuki H. (1972). Studies on Handling Process of Wood Fibers for Dry Processing of Fiberboard. V. On Pressure Drop of Air thorough Fibermat. *Journal of Wood Science*, 18, (5): 231-236 (in Japanese).
- 12) Kaneki K. and Tokita A. (1991). Filtration on Mainstream Smoke in a Tobacco column. *Proceeding of The 8th Symposium on Aerosol Science and Technology*: 92-94 (in Japanese).



### 第3章 たばこ煙のガス-粒子分配測定手法に関する研究

#### 3.1 はじめに

本章では、たばこ煙において輸送現象の解析に重要な因子となるガス-粒子分配率を評価可能な測定手法について検討した。具体的には、高濃度の成分量を有するたばこ主流煙を対象とし、低流量条件において Annular Denuder- Filter Pack (AD-FP) 法におけるデニューダー内の粒子からの揮発影響を調査した上で、揮発影響を考慮したガス-粒子分配測定を検討した。AD-FP 法は広く普及しているガス-粒子分配の測定法の一つであり、市販のデニューダーを用いて評価することが可能なため汎用性の高い方法である。しかしながらたばこ主流煙での報告はこれまでになく、低流量での報告も存在しない。そのため、本研究では規定された喫煙条件のもと、直接デニューダーへたばこ主流煙を導入する方式を併せて検討した。実験では、デニューダー内の吸着剤量を変更した条件ならびに粒子の揮発影響を比較調査するため、シガレットの煙とグリセリンやプロピレングリコールで主に構成されたたばこ煙を比較例として用い、粒子の揮発影響の差異について調査した。加えて、AD-FP 法により得られたガス-粒子分配の結果を、従来から行われているガラス繊維フィルターと吸着剤（本研究ではインピンジャーにて実施）を組み合わせた方法と比較し、ガス成分割合の違いを考察した。

規定された喫煙条件（1.05 L/min または 1.65 L/min）は、低流量であることまたたばこ煙の粒子径が個数基準で 200 nm 程度にピークを持つことから<sup>1)</sup>、粒子拡散の影響によりデニューダー壁面への粒子沈着が懸念される。AD-FP 法におけるデニューダーの粒子損失に関しては、高流量に関する報告が多く<sup>2-5)</sup>、低流量における知見は不十分である。一方で、ガス捕集効率については、Possanzini *et al.* (1983)<sup>6)</sup> が、デニューダーの仕様はやや異なるものの 1 チャンネルのデニューダーを用いて、1.2 - 40 L/min の広範囲条件で捕集効率を、Febo *et al.* (1986)<sup>7)</sup> が 1 チャンネルのデニューダーにおいて 0.5 - 2.5 L/min の範囲で捕集効率を調査している。しかしながら、その他の報告<sup>4, 8)</sup> は全て高流量の条件であり、複数チャンネルでの低流量におけるガス捕集効率については報告されていない。チャンネル数の増加に伴い、各チャンネル当たりの流速は遅くなるため、流量が低い条件では 1 チャンネル当たりの流速は極めて遅くなり、層流の理論式が成立しない可能性がある。そのため、本研究では粒子損失およびガス捕集効率を低流量且つマルチチャンネルで測定することで、低流量における適用性について検証した。なお、本章にて記載の内容は *Aerosol Science and Technology* に投稿した内容<sup>9)</sup> を引用および転載している。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 たばこ煙発生方法とサンプル

試験に用いたサンプルを Table 3-1に示す。シガレット (Cigarette A) は、刻部およびフィルター部がメントール加香され、刻重量に対してメントールが約12000 ppm、フィルター部に9.5 mg のメントールが添加されたものを試験に使用した。揮発性の高いエアロゾル粒子を発生させるため、pod-type heated tobacco product (HTP) <sup>10)</sup> を揮発性粒子の発生媒体 (アトマイザー) として試験に使用した (HTP B and C と記載)。HTP は、pod と呼ばれる小型の容器にたばこ細粉およびエアロゾル発生源となる溶液 (プロピレングリコールとグリセリンが主体) が充填されている。Pod は170°C 程度に加熱され溶液が揮発し (K 型熱電対による測定にて確認)、その後冷却凝縮により粒子生成することで揮発性粒子を発生させることが可能である。

Table 3-1. Sample specs of the cigarette and HTP used in this research

Sample	Blend type	Net tobacco weight (mg/cig. or pod)	Ventilation filter (%)	Aerosol substrate	Substrate amount (mg/pod)	Smoking condition	TPM (mg/6 or 10 puffs)	Nicotine	Menthol
Cigarette A	Burley Blend	580	0	-	-	ISO (35 ml/2s)	12.4	0.76	1.16
HTP B	Burley	80	-	PG/G	60/60	HCI (55 ml/2s)	24.4	0.61	1.07
HTP C	Burley	80	-	G	120	HCI (55 ml/2s)	8.2	0.60	1.03

Note. The amount in the smoke was derived under the smoking conditions (cigarette: 6 puffs and HTP: 10 puffs). PG: propylene glycol, G: glycerin, and TPM: total particulate matter.

本研究で用いた pod 充填物は、独自に調整したものを使用し、たばこ刻細粉とエアロゾルを発生させる溶液を重量比で2 : 3の割合にて混合添加した。たばこ刻はバーレー葉を使用し、ミルサー (Iwatani Corporation, Osaka, Japan, IFM-800) にて粉碎した後、ふるい (Borgwaldt, Hamburg, Germany, JEL-200) によりふるい目径0.5 mm 以下となった細粉を使用した。エアロゾル生成溶液はグリセリンまたはプロピレングリコールとグリセリンが同重量混合された溶液を使用し、添加したたばこ刻と溶液の合計量に対して2 %のメントールを添加した。たばこ刻細粉、エアロゾルを発生させる溶液およびメントールはよく手混合し、pod の内部に圧着させた。Figure 3-1に HTP の構成概念図を示す。

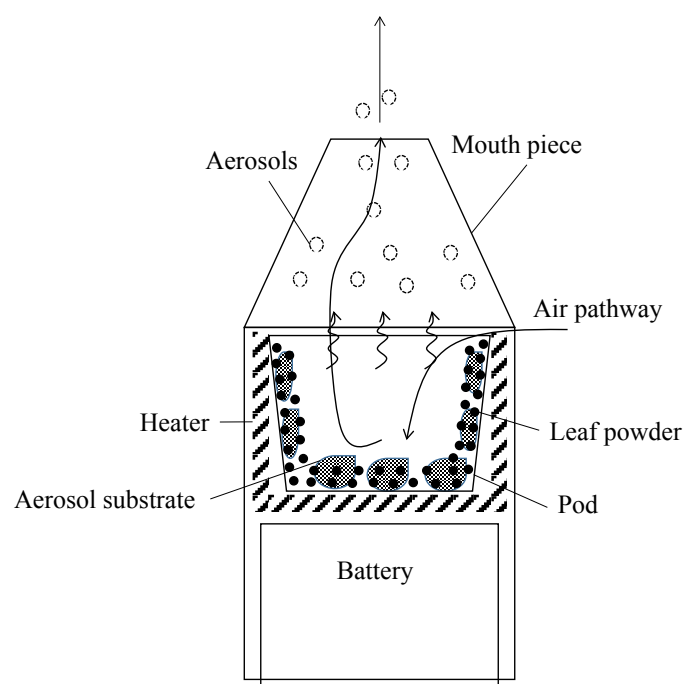


Figure 3-1. Schematic diagram of the pod-type heated tobacco product (HTP) used in this research.

### 3.2.2 デニューダー操作

本研究では、ガス捕集において高効率の3チャンネルのデニューダー (URG Corporation, Chapel Hill, USA, URG-2000-30x100-3CSS (有効長 8 cm), URG-2000-30x150-3CSS (有効長 13 cm)) を選択した。ここでの有効長とは、デニューダー内部がすりガラス状に加工された部分の長さを指す。複数チャンネルのデニューダーを選択した理由は、測定の利便性を向上させるため、デニューダー一つ当たりの捕集効率を増加させ、長さを短くするためである。デニューダーは連結させることで長さ変更が可能であり、吸着剤として XAD-4 (SIGMA-Aldrich Japan, Tokyo, Japan, Amberlite Particle size 20-60 mesh (wet)) を選択した。デニューダー壁面に吸着剤を塗工するため、XAD-4 を直径 11mm の鉄球 15 個が入ったステンレス製ポッド (Irie Shokai Co. Ltd, Tokyo, Japan, 60 mm $\phi$ , 110 ml) に入れ、卓上型ボールミル (Irie Shokai Co. Ltd., V-1ML) により 200 rpm で 72 時間、回転破碎させた。その後、ジクロロメタンで 30 分間超音波洗浄し、メタノール溶媒を用いて吸引乾燥させ、前処理を実施した。Figure 3-2 に破碎後の XAD-4 について、塗工溶液中で分散させた粒子径測定結果を示す。また Figure 3-3 に破碎前後の SEM 画像を示す。

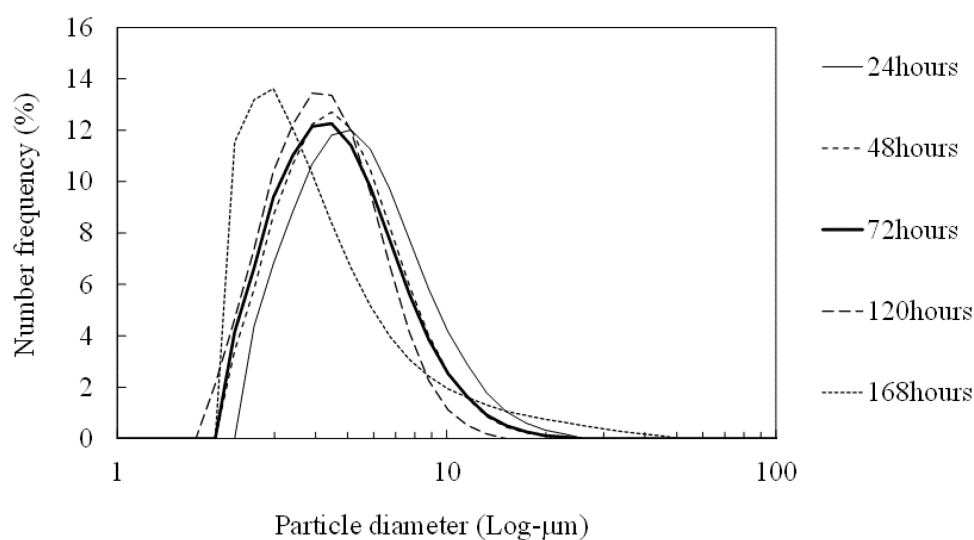


Figure 3-2. Particle distribution of the crushed XAD-4.

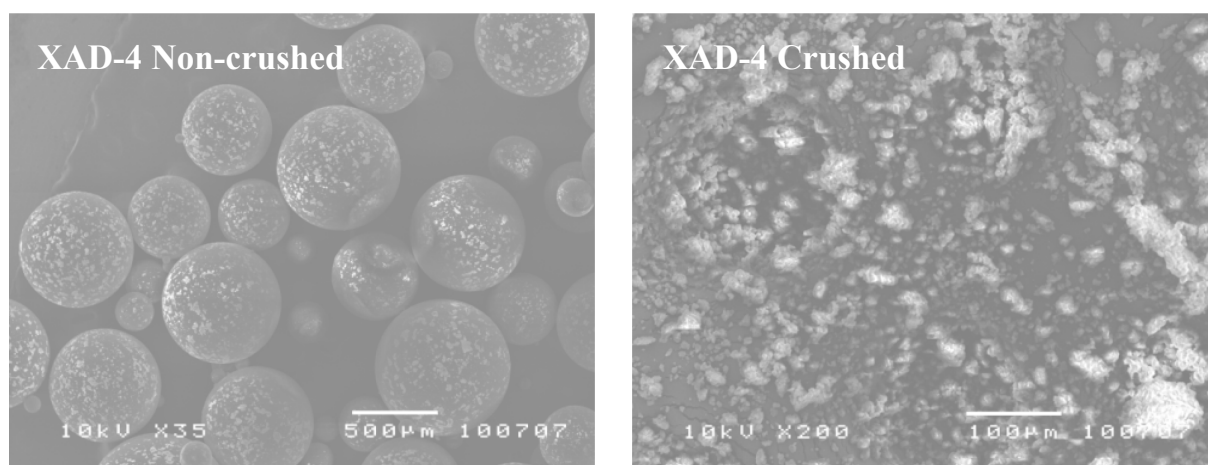


Figure 3-3. SEM image of the crushed XAD-4 and uncrushed XAD-4.

粒子径測定はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (HORIBA, Kyoto, Japan, LA-300) にて実施した。ポッドミル破碎では到達可能な粒子径に限界があり、48 時間以上の破碎はわずかに粒子径が低減する傾向であるが大きく粒子径は変化しないことから、粗大粒子の残存を考慮し、破碎時間は 72 時間とした。破碎した XAD-4 は、ヘキサン溶媒でスラリー状にした後、超音波にて 30 分間分散させ、デニューダー内部に滴下した。塗工は上下左右に 1 分間振とうさせ、塗工後に 0.5 L/min の条件にて 2 分間乾燥窒素をゆるやかに流し、溶媒を揮発させることで XAD-4 をデニューダー壁面に付着させた。塗工と乾燥は、5 回繰り返して実施した。塗工を繰り返すことで、吸着剤の塗工量が安定的となり、測定による誤

差を小さくすることが可能と考えられる。本試験ではスラリー濃度を変更した試験 (0.2 mg/ml、0.6 mg/ml、1.0 mg/ml、2.0 mg/ml、4.0 mg/ml) を実施しており、添加する吸着剤の量を増減させて、濃度調整を実施した。また本研究では異なる 2 つの長さのデニューダーを用いているため、デニューダーの有効長さに対して、同等のスラリー濃度となる様、添加する溶液の量 (8cm: 10ml, 13cm: 15ml) を変更した。Figure 3-4 に本実験の一連の操作手順を示す。

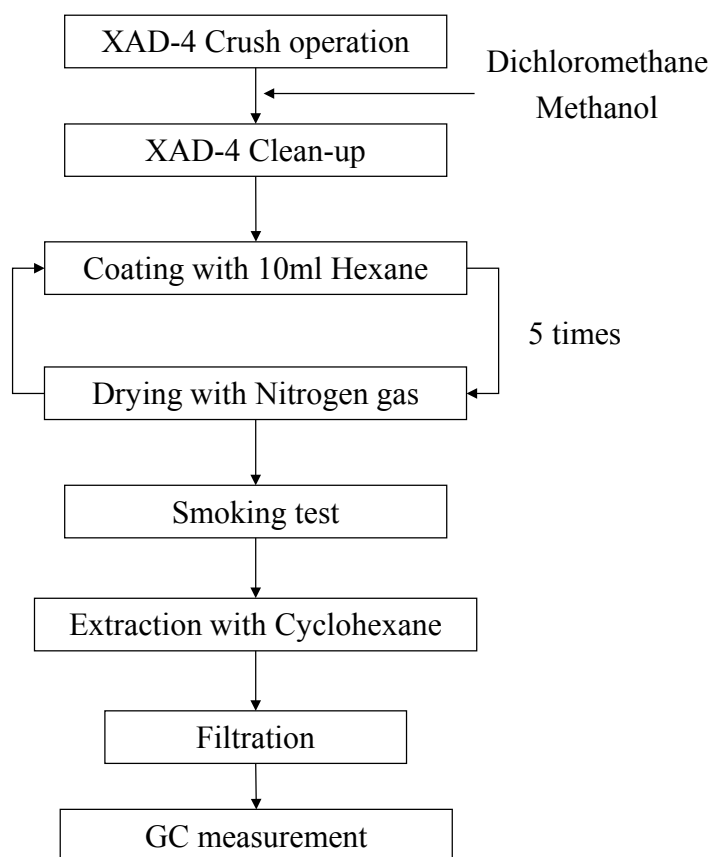


Figure 3-4. Procedure of the denuder preparation for the smoking experiments.

### 3.2.3 抽出および成分分析

本研究では対象成分としてガス相および粒子相に分配し、香喫味成分として一般的に知られているメントールを対象とした。加えて、本測定法の妥当性を検証するため、単管のガラス管デニューダーを用いた先行研究にて実施されているニコチンも対象とした。これらの成分はたばこ煙中に多く含まれ、定量が容易であるため高精度な測定が可能である。デニューダー壁面に付着させた XAD-4からの成分の抽出は、シクロヘキサンを用い、20分間超音波抽出を行った (超音波抽出はメーカー推奨の方法ではないため、破損に留意が必要)。デニューダー後段のフィルターパックには、ケンブリッジフィルター (Borgwaldt, 44

mmφ) を使い、メタノール溶液にて40分間振とう抽出を行った。デニューダーからの抽出効率は、予め1回の抽出で96 %以上の効率となることを確認したため測定値を補正した。抽出した溶液は、シリンジにて濾過した後、Flame Ionization Detector (FID) を備えた GC (Agilent, California, USA, 7890A) にて分析を行い、カラムは DB-WAX (Agilent, length:30 m, inner diameter:0.53 mm, thickness: 1 μm) を使用した。GC の条件は、キャリアガスにヘリウムを用い、流量は3.0 mL/min の下、導入部を230°C、検出器の温度を250°C、オーブンの温度を160°C に設定し、測定を実施した。ケンブリッジフィルターからの抽出では、グリセリンの定量も可能であり、喫煙条件下におけるたばこ煙での粒子損失効率を求める際に、グリセリンの定量も併せて実施した。

### 3.2.4 喫煙試験

喫煙試験は、喫煙機 (Borgwaldt, RM-26) を使い、デニューダー内部での粒子損失を最小限にするため、デニューダーを垂直方向に設置し試験を実施した。Figure 3-5 に実験の概要図を示す。

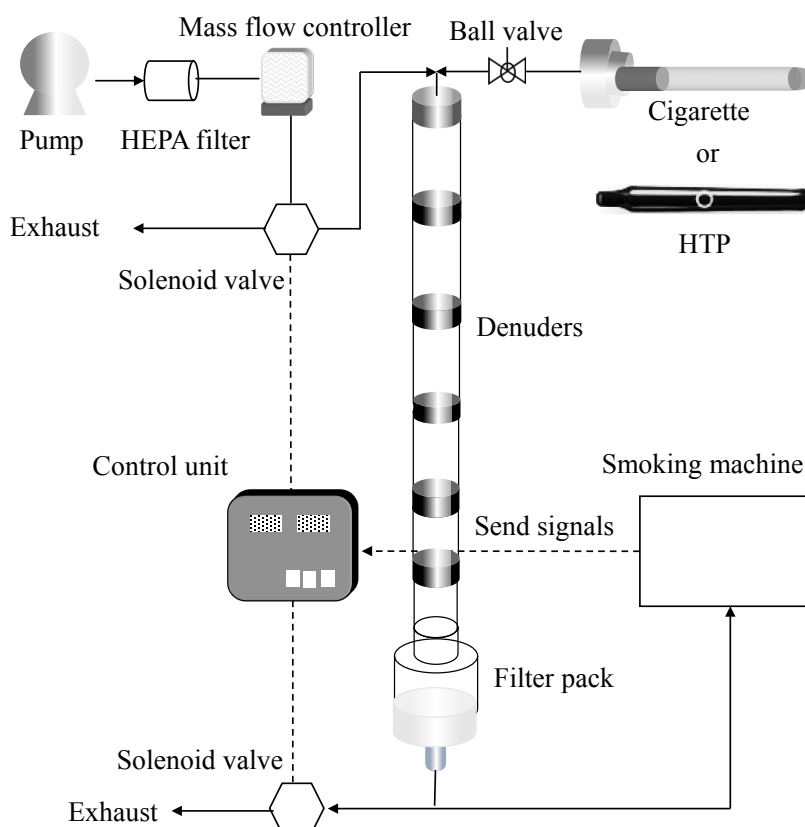


Figure 3-5. Experimental setup for the gas-particle distribution with AD-FP.



デニューダー内部に煙が止まることを防ぐため、吸煙後、直ちに電磁バルブにて流路が切り替わり、喫煙条件と同等の流速 (ISO 条件: 1.05 L/min または Health Canada Intensive (HCI) 条件: 1.65 L/min) にて 25 秒間および 15 秒間通気させ、デニューダー内部の煙を通過させた。デニューダーの塗工および乾燥は試験当日に実施し、乾燥が終了した段階でデニューダーにキャップをし、吸着剤に影響が及ばない状態とした。喫煙試験において、シガレットは吸煙回数を 6 回で固定し、HTP は 10 回で固定した。シガレットは 2 本を連続して喫煙させ、HTP は 2 pod を連続して喫煙させた。試験は 3, 4 回繰り返し実施し、結果の図中に示すエラーバーは全て標準偏差 ( $1\sigma$ ) を示す。シガレットの喫煙試験は、ISO 喫煙条件 (puff: 35 ml/2 s, interval: 58 s) にて実施し、HTP の喫煙試験は、HCI 喫煙条件 (puff: 55ml/2s, interval: 28s) にて実施した。本試験では、AD-FP 法との比較のため、フィルターインピンジャー法を併せて実施しており、喫煙試験では前段においてケンブリッジフィルターによる粒子相成分の捕集を行い、後段にてインピンジャーによるガス相成分の捕集を行った。インピンジャーでの捕集は、メタノール 10 ml をインピンジャーに添加し、エタノールにドライアイスを追加した溶媒にてインピンジャーを冷却し行った。喫煙試験は喫煙機 (Borgwaldt, RM-26) を用い、シガレット 5 本を 1 測定とし、5 回繰り返した。

### 3.2.5 粒径分布測定

たばこ煙の粒径分布測定は、Spraytec (Milvern, Worcestershire, UK, model STP5321) により実施した。規定された喫煙条件下では、断続的な粒子発生のため、瞬時に粒径分布を得る必要があることならびに HTP からのたばこ煙は揮発性が比較的高く、減圧や希釈を伴う測定機器では、粒子の揮発により正しい粒径分布が測定できなくなることから、本研究では光散乱方式である Spraytec を用いた。測定は、約 70 ml の小型のセルにシガレットまたは HTP の吸い口部から吐き出される煙を導入し、632.8 nm 波長のヘリウム-ネオンレーザーにより測定した。測定は各サンプルに対して 3 - 4 回繰り返して実施し、喫煙パフ毎に測定を実施した後、平均値を測定値とした。測定結果は、各パフ 2 秒間の喫煙において、レーザーの透過光強度が、20 - 60 % にあり且つ安定的に頻度分布が得られている領域の 0.1 秒毎の測定値を平均化した。Spraytec は質量頻度分布にて結果が出力されるため、本測定結果は質量頻度分布を個数頻度分布に換算した。

### 3.2.6 粒子損失およびガス捕集効率測定

Figure 3-6 に粒子損失およびガス捕集効率の測定系を示す。粒子損失の試験は、ポリスチレンラテックス標準粒子 (JSR, Ibaraki, Japan, Size Standard Particles 55, 101, 202 nm) を用い、アトマイザー (TSI, St. Paul, MN, USA, Model 3079)、Diffusion dryer (TSI, Model 3062) および中和器 (Kanomax, Osaka, Japan, Am - 241) を用いて平衡荷電状態とさせた後、デニューダー内部へ喫煙条件の流速と等しい 1.05 L/min または 1.65 L/min の流量で導入させた。

デニューダー内部での粒子損失は、拡散の効果を受けやすい小粒径で生じることが予想され、本研究で用いたシガレットおよび HTP の粒子径を測定した結果、個数濃度で 100 - 200 nm にピーク粒径を保持していた。そのため、55 nm、101 nm、202 nm の粒径にて、それぞれ粒子を単分散発生させ調査を実施した。粒子損失率は、デニューダー通過前後での粒子濃度を SMPS (TSI, CPC; Model 3022A, DMA; Model 3081) で計測し、粒子個数濃度の減衰から算出した。SMPS の計測時間は upscan: 2分、downscan: 1分、interval: 2分のサイクルにて、4 - 5 回測定し、平均値を使用した。粒子損失の評価においては、Ye *et al.* (1991)<sup>5)</sup> の報告によると XAD-4の塗工有無による影響は小さいことが報告されているため、無塗工の条件にて実施した。モデル粒子を用いた試験に加えて、実際の喫煙条件下における粒子損失率を求めるため、シガレットおよび HTP のたばこ煙に共通する低蒸気圧成分としてグリセリンを選択し、デニューダー通過後のグリセリンの損失率について測定した。吸着剤を塗布しない条件においても、ガス成分はデニューダー壁面へ吸着するが、揮発性が十分低い成分であれば、粒子相に支配的に分配するため、デニューダー通過前後での成分低減率が粒子損失に相当すると考えられる。

ガス捕集効率の試験は、喫煙試験に用いるサンプルが保持していると予想されるガス成分を上回る濃度のニコチン (SIGMA-Aldrich Japan, N3876) 0.2 mg および L-メントール (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan, 136-03755) 0.2 mg の標品を石英ボード上に載せ、予め 100°C に加熱しておいた電気炉 (Asahi Rika Manufacturing Co., Ltd., Chiba, Japan, ARF-30K) に導入しガス化させ、10分間デニューダーおよびインピンジャーにて捕集した。またガス濃度が過剰である条件においても同様に実施し、ニコチン 2.0 mg および L-メントール 2.0 mg を用いた。電気炉でのガス化においては、加熱後の凝縮により粒子が生成する可能性も考えられるため、後段に PTFE フィルター (Tokyo Roshi Kaisha, Ltd., Tokyo, Japan, T020A047A) を設置し粒子を除去した。デニューダーにより捕集された成分量および後段のインピンジャーにて捕集された成分量から、各デニューダーで捕集された成分の比率を捕集効率として算出した。スラリー濃度は 1.0 mg/ml で塗布した条件にて行い、流量は、1.05 L/min (ISO 喫煙条件) および 1.65 L/min (HCI 喫煙条件) の 2 条件にて測定を行った。粒子損失およびガス捕集効率の試験において、デニューダーの有効長さは最長 68 cm (有効長 13 cm、13 cm、13 cm、13 cm、8 cm、8 cm にて構成) まで評価を実施した。

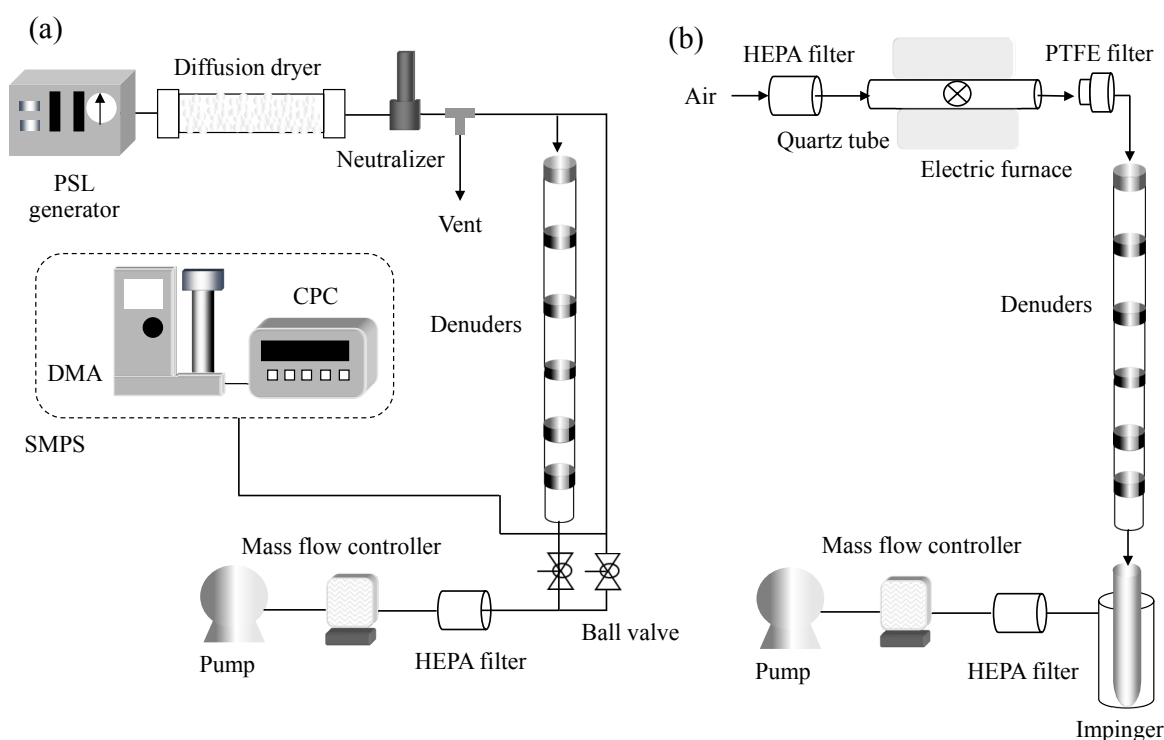


Figure 3-6. Experimental setups for the measurements of (a) particle loss ratio and (b) gas collection efficiency with AD-FP.

### 3.2.7 揮発影響を考慮したガス-粒子分配の解析方法

アニユラーデニューダー内部での粒子からの揮発影響を踏まえたガス-粒子分配率は、デニューダー長さを変更し、粒子からの揮発速度定数を求めることで算出した。初期に存在していた対象ガスの成分量が、初段のデニューダーにより全て捕集されると仮定すると、後段のデニューダーでは、粒子から揮発したガス成分が主に捕集され则认为られる。さらに、デニューダーでのガスの吸着速度は粒子からの揮発速度に対して十分早いと仮定すると、デニューダー長さと粒子から揮発したガス成分量の関係は擬一次反応で表現でき、式 (3-1) を満たす。 $K$  はデニューダー内での粒子相からガス相への揮発速度定数、 $L$  はデニューダー長さ、 $C_0$  は初期濃度、 $C$  は濃度を示し、 $i$  はデニューダーの段数を示す。

$$\frac{dC_{i(\text{particle})}}{dL_i} = -KC_{i(\text{particle})} \quad (3-1)$$

式を変形し、両辺をそれぞれ  $C = C_0$  から  $C$ 、 $L = 0$  から  $L$  で積分すると、以下に変形できる。

$$\ln C_{i(\text{particle})} - \ln C_{0(\text{particle})} = -KL_i,$$

$$\ln C_{i(\text{particle})} = -KL_i + \ln C_{0(\text{particle})} . \quad (3-2)$$

常に存在する粒子相とガス相の合計した成分量は同一であるため、式 (3-2) は式 (3-3) に変換できる。ここで各デニューダーにて捕集される成分量は、粒子から揮発したガス成分の他に粒子損失が含まれるため、粒子損失分は事前に求めた損失割合を用いて差し引いている。

$$-\ln[1 - (C_{i(\text{gas})} - C_{i(\text{particle loss})})] = KL_i - (1 - \ln C_{0(\text{gas})}) . \quad (3-3)$$

式 (3-3) より、粒子損失を考慮し、デニューダーにより捕集されたガス成分割合を1から引き、デニューダー長さに対してプロットすることで揮発速度定数  $K$  を実験的に求めることができる。初期にガス成分が存在するほど、擬一次直線は原点を通らず切片を持つ関係となり、この切片から初期に存在していた対象ガス成分量  $C_0$  を算出することができる。Figure 3-7に本実験での揮発速度算出の概念図を示す。

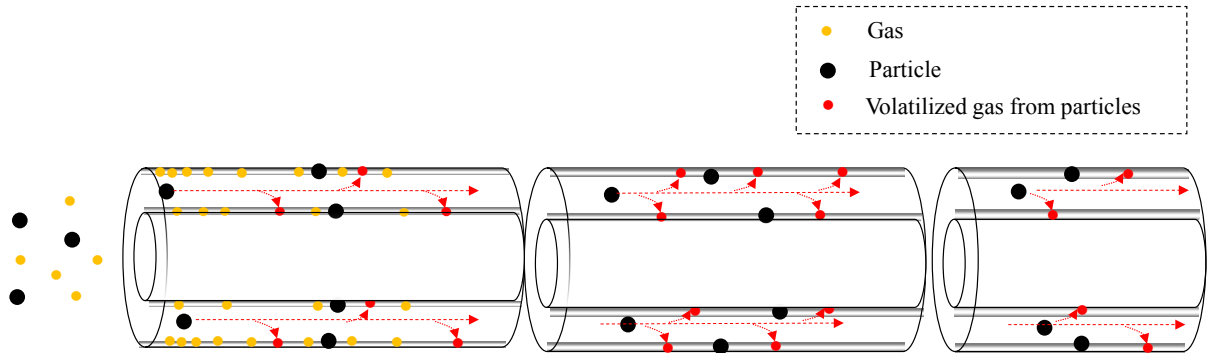


Figure 3-7. Outline of calculation method for volatilized gases from particles with AD-FP.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 発生粒子の粒径分布

シガレットおよび HTP のたばこ煙の喫煙パフ毎の個数粒径分布を Figure 3-8に示す。シガレットのたばこ煙は、約200 nm 付近に個数基準でのピーク粒径を持ち、HTP についても、100 - 200 nm 付近にピーク粒径を持つことが分かる。またパフ間での粒子径分布はほぼ同等であったため、パフ間では同一の分布を持つとして見なすことができる。本測定結果から、シガレットおよび HTP のたばこ煙は個数基準で見た場合、同様の粒径分布を持つため、粒径の相違による揮発性や粒子損失への影響はないものとして考察することとした。

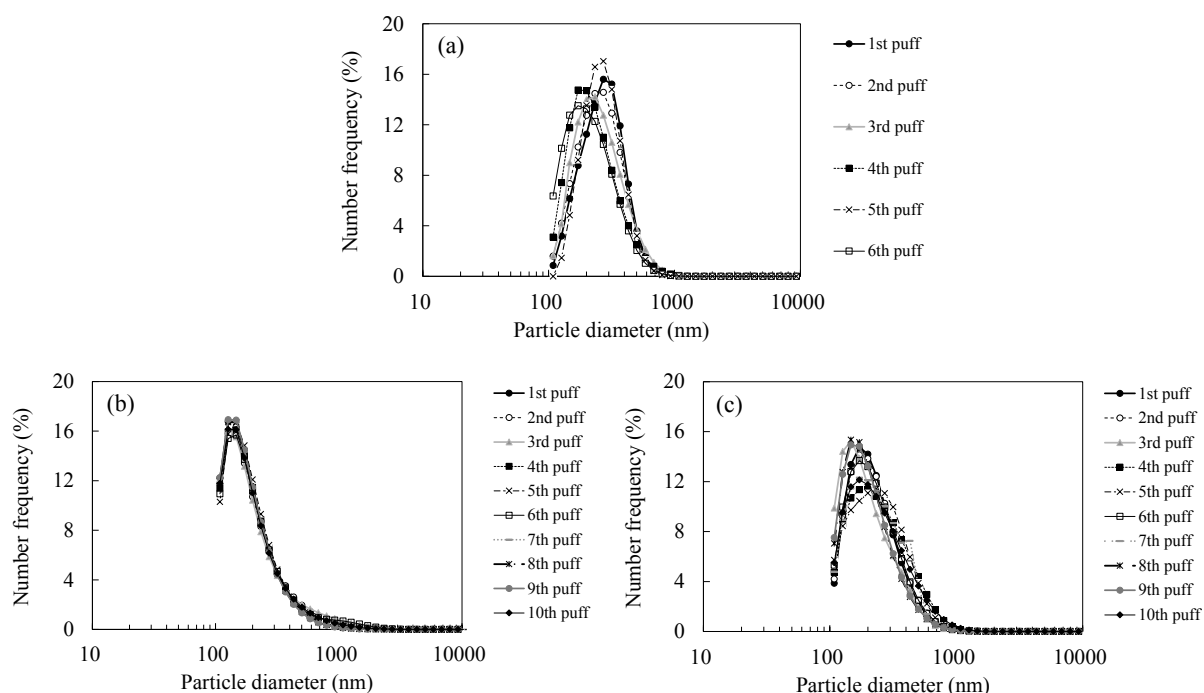


Figure 3-8. Number size distribution of aerosols generated from (a) cigarette A, (b) HTP B, and (c) HTP C.

#### 3.3.2 粒子損失

Figure 3-9に標準粒子を用いた粒子損失の測定結果を示す。実験結果より、シガレットのたばこ煙のピーク粒径に近い200 nm および100 nm の粒径では、粒子損失割合は小さいものの、55 nm においては高くなる傾向が確認された。また1.05 L/min と1.65 L/min を比較した場合、流速が遅い1.05 L/min にて損失割合が高い結果が得られたことから実験結果は妥当と考えられる。ここで、Hind (1982)<sup>11)</sup> により提示されている以下の粒子損失式を用いて、本実験結果と比較を行った。

$$\eta_L = 2.96\mu^{2/3} - 0.4\mu \quad (\mu < 0.005), \quad (3-4)$$

$$\eta_L = 1 - 0.910 \exp(-7.54\mu) - 0.0531 \exp(-85.7\mu) - 0.0153 \exp(-249\mu) \quad (\mu > 0.005), \quad (3-5)$$

$$\mu = \frac{D(d)LW}{Qh} . \quad (3-6)$$

ここで、 $\eta_L$ は粒子損失率 (-)、 $D$ は粒子径  $d$  の拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $L$ はデニューダー長さ (cm)、 $Q$ は流量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )、 $h$ はアニューラーの間隙 ( $h = (d_1 - d_2) / 2$ ) (cm)、 $W$ は各チャンネルの外径と内径の平均値に円周率を掛けた値 ( $W = \pi (d_1 + d_2) / 2$ ) (cm) である。 $d_1$ は各チャンネルの外径を示し、 $d_2$ は内径を示す。実験値は、Hinds (1982) の式から計算した結果とわずかに差異はあるものの概ね一致しており、低流量および3チャンネルの本実験条件においても、式の適用性に問題はないと言える。粒径分布の測定結果より、質量基準では400 - 500 nm 程度にピーク粒径を持つが、式 (3-4) - (3-6) を用いた計算結果では、デニューダー長13 cm 当たりに対して、0.01 %程度の粒子損失割合となる。そのため、低流量となる本実験条件において、定常流ではデニューダー内部での粒子損失の影響は小さいことが明らかとなった。

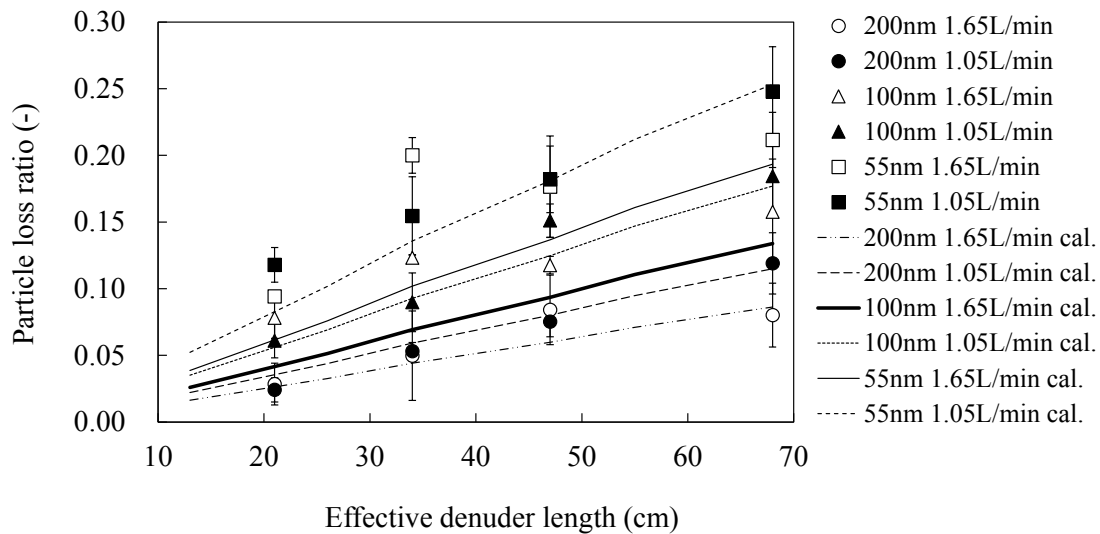


Figure 3-9. Particle loss ratio of each aerosol in the annular denuders. The error bars in the figures show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

次に、実際の喫煙条件下での粒子損失率を求めるため、吸着剤を塗布しないデニューダーを用い、グリセリンによる粒子損失を確認した。結果を Figure 3-10に示す。喫煙試験により求めた粒子損失率を用いて、以下の式によりデニューダー1本当たりの損失率を求めた。

$$\eta_{L(experimental)} = (1 - \eta_{i(8cm)})^n \times (1 - \eta_{i(13cm)})^n,$$

$$\eta_{i(8cm \text{ or } 13cm)} = (1 - \eta_{L(Total \text{ length})})^{\frac{L(8 \text{ or } 13)}{total \text{ length}}}. \quad (3-7)$$

デニューダー有効長68 cm を通過した後のグリセリンの損失率は概ね20 %程度であり、シガレットおよび HTP のたばこ煙とも同程度の値となった。喫煙条件における流量がわずかに異なるものの、本研究で用いたシガレットおよび HTP のたばこ煙は同程度の粒径分布を有していたことから、グリセリン損失率が同等となる結果は妥当と考えられる。損失率20 %は、デニューダー長さ13 cm 当たりに対して、約4 %程度の粒子損失割合となり、モデル粒子を用いた Figure 3-9の結果と比較した場合、粒子損失の割合は予想よりも大きいと言える。この理由として、喫煙条件下での使用のため、デニューダー内部の流れが安定化していないことが挙げられる。本試験条件では、喫煙機により喫煙させた煙をデニューダー内に導入した後、電磁弁により流路を切り替え、ポンプから空気を流入させることで煙を押し出している。そのため、一時的に煙がデニューダー内部に停止する時間が生じ、粒子損失率が予想より高くなったと考えられる。より実際の喫煙条件に近い粒子損失を反映することが望ましいと考え、本研究ではグリセリンにより求めた粒子損失率をデニューダーの濃度から計算により差し引くことで、粒子損失を考慮することとした。

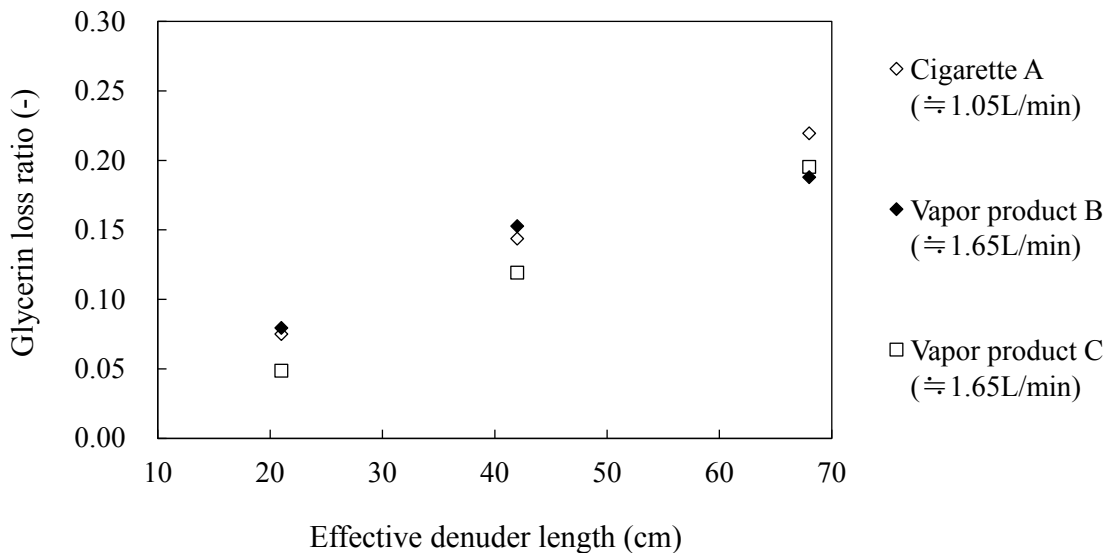


Figure 3-10. Particle loss ratio of glycerin under the smoking condition with respect to denuder length.

### 3.3.3 ニコチンおよびメントールのガス捕集効率

ガス捕集効率の評価結果を Figure 3-11に示す。喫煙試験に用いたサンプルが有するガス濃度に近いと思われる低濃度条件では、デニューダー初段により発生したニコチンとメントールのガスは大半が捕集されていることが分かり、捕集効率は95 %以上であった。一方で、濃度が過剰な条件においては、デニューダー初段での捕集効率は低下し、後段へとガスが通過していることが確認された。そのため、濃度条件に見合う吸着剤量の選択が重要であることが分かる。実験において、別途捕集したデニューダーを通気させ脱離を確認したが、10分間の通気では成分が検出できないほど影響は小さかった。次に、実験によって得られた結果を既往の報告による理論式の計算値と比較した。Possanzini *et al.* (1983)<sup>6)</sup> は、アニュラーデニューダーでのガス捕集効率について以下の理論式が成り立つことを報告している。

$$E = 1 - \frac{C}{C_0} = 0.82 \exp(-22.53\Delta),$$

$$\Delta = \frac{\pi D_{gas} L (d_1 + d_2)}{4Q (d_2 - d_1)}. \quad (3-8)$$

ここで、 $D_{gas}$  はガス拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $Q$  は流量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )、 $L$  はデニューダー長さ ( $\text{cm}$ )、 $d_1$  は各チャンネルの外径 ( $\text{cm}$ ) を示し、 $d_2$  は各チャンネルの内径 ( $\text{cm}$ ) を示す。ニコチンのガス拡散係数は、 $0.065 \text{ cm}^2/\text{s}$  (Lewis *et al.*, 1994) を用い、メントールのガス拡散係数は文献値が存在しないため、温度が一定であればガスの拡散速度は分子量の平方根に逆比例するグラハムの法則に基づきニコチンの拡散係数から算出した ( $0.066 \text{ cm}^2/\text{s}$ )。式 (3-8) の計算結果から、本実験条件のガス捕集効率は100 %となり、理論式の計算値と概ね一致した。そのため、吸着剤量が十分な条件においては、初期に存在しているガスは初段のデニューダーで全て捕集されると見なすことができ、デニューダー後段に捕集された成分量は粒子相からの揮発による成分量を示すと考えることができる。本結果において、ニコチンと比較してメントールはガス捕集効率が低い傾向が確認されている。これはデニューダー管壁へ吸着が影響していると考えられ、ニコチンは壁面への沈着が大きいことがチャンバー試験を用いた環境たばこ煙で報告されており<sup>12)</sup>、ガスの拡散係数以外に捕集効率に影響を与える因子が存在すると考えられる。



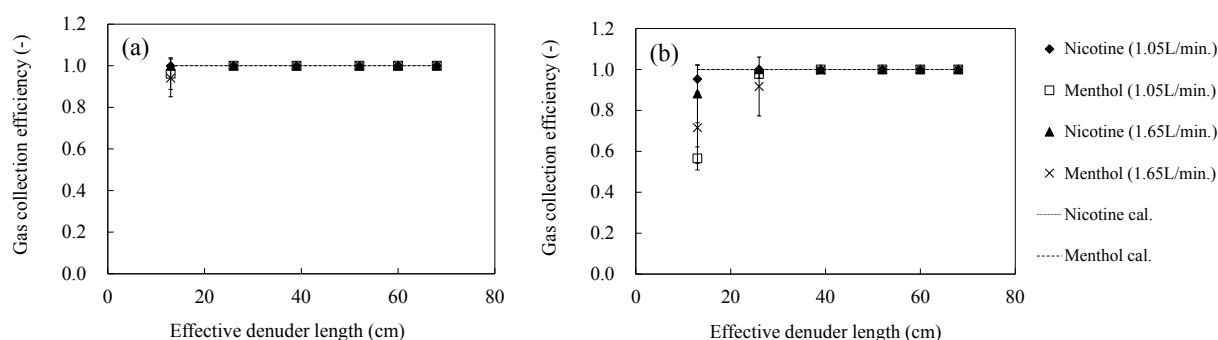


Figure 3-11. Gas collection efficiencies of nicotine and menthol in the annular denuders under the conditions of (a) low concentration and (b) high concentration. The error bars in the figures show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

### 3.3.4 アニュラーデニューダー内での粒子からの揮発影響

#### 3.3.4.1 吸着剤の濃度影響

XAD-4塗工量による粒子からの揮発影響を調査するため、デニューダーへ塗工する際のスラリー濃度を変更した試験を実施した。XAD-4スラリー濃度を変更した際の、デニューダーにより捕集されたメントールおよびニコチンのガス成分量を Figure 3-12に示す。

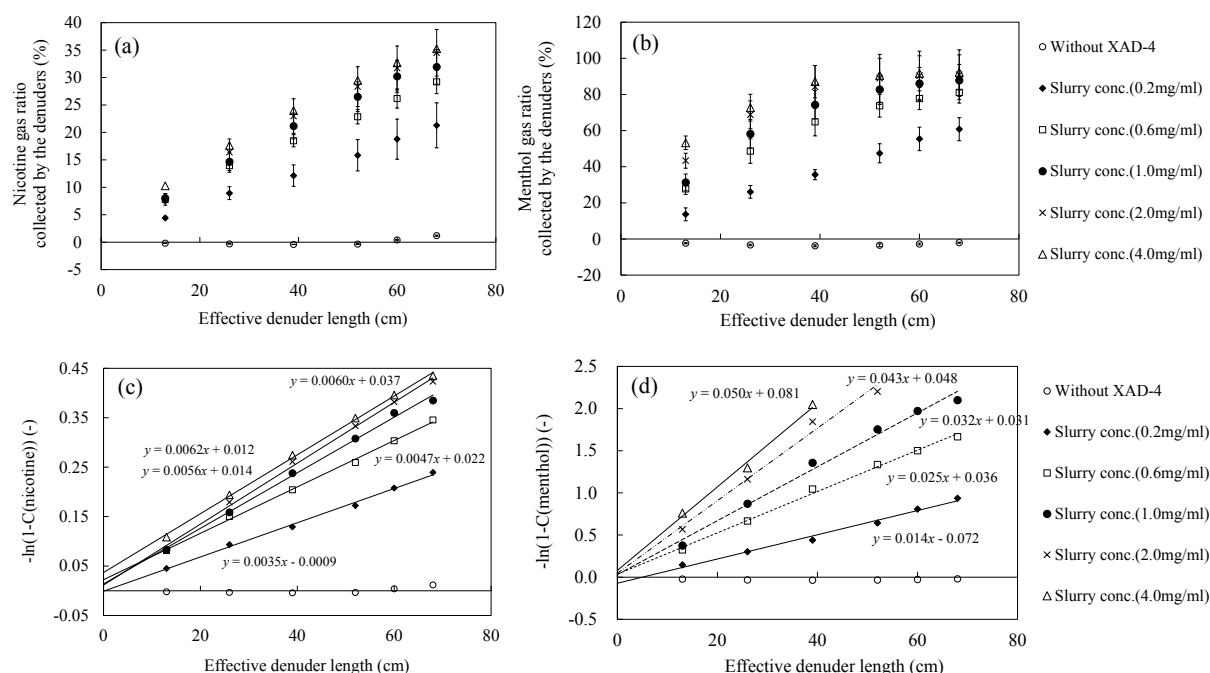


Figure 3-12. Gas phase ratio of (a) nicotine and (b) menthol in the tobacco smoke and the relationships between  $-\ln(1-C)$  of (c) nicotine and (d) menthol calculated by Eq. (3-3) and effective denuder length with various XAD-4 slurry concentrations. The error bars in the figures show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

メントールはニコチンより揮発性が高いためスラリー濃度が高い場合、デニューダー初段にて捕集される成分量が高く、デニューダーの長さが40 cm 程度においてほぼガス相に転換していることが確認できる。この結果は、デニューダー長さや吸着剤の条件により、ガス-粒子分配の結果が大きく変動することを示している。

Figures 3-12 (a), (b) の結果を式 (3-1) - (3-3) に当てはめ、揮発速度として示した結果を Figures 3-12 (c), (d) に示す。メントールは、デニューダー後段において粒子からの揮発によりほぼガス相に分配するため、一次速度として近似可能な範囲にて揮発速度を算出した。Figures 3-12 (c), (d) より、スラリー濃度が低い場合、反応速度を示す近似直線は原点に近い直線となり、切片を持たないが、スラリー濃度が高い場合、切片を持つ近似直線となることが分かる。スラリー濃度が不十分な場合、対象とするガス成分の十分な捕集が行われないため、デニューダー長さに対して単調に増加する傾向となる。一方、スラリー濃度が十分であれば、対象成分は初段のデニューダーにおいて、初期に存在していたガス成分が全て捕集されるため、切片を持つ直線となる。しかしながら、スラリー濃度 2.0 mg/ml および 4.0 mg/ml のメントールの結果に代表されるように、吸着剤量が過剰となり過ぎる場合、デニューダー後段においてほぼガス相に分配してしまうため適切な揮発速度定数を求めることが困難となり、適度な吸着剤の量がデニューダー内での揮発速度測定には極めて重要であることが分かる。本測定結果よりメントールおよびニコチンの測定が同時に行える最適な条件は、スラリー濃度が 1.0 mg/ml であったため、スラリー濃度 1.0 mg/ml 以上を実験条件として採択し、揮発速度定数および測定結果から初期に存在していたガス成分量を式 (3-1) - (3-3) により求めることとした。なお事前に、スラリー濃度が 1.0 mg/ml の条件において、サンプルの本数を増減させ、吸着剤の破過について確認しており、スラリー濃度 1.0 mg/ml では本数に応じて成分量に変動していたことから、破過は起きていないことを確認している。メントールまた揮発速度に関しては、メントールとニコチンの揮発速度定数は約 7 - 9 倍程度異なっており、揮発性の高い成分ほど、デニューダー管内での揮発影響が大きいことが分かる。

#### 3.3.4.2 粒子の揮発性の違いによる影響

揮発性が異なる粒子のデニューダー内揮発影響を調査するため、主な成分がグリセリンやプロピレングリコールから構成される HTP から生成するたばこ煙を用いて、シガレットのたばこ煙との比較を実施した。結果を Figure 3-13に示す。

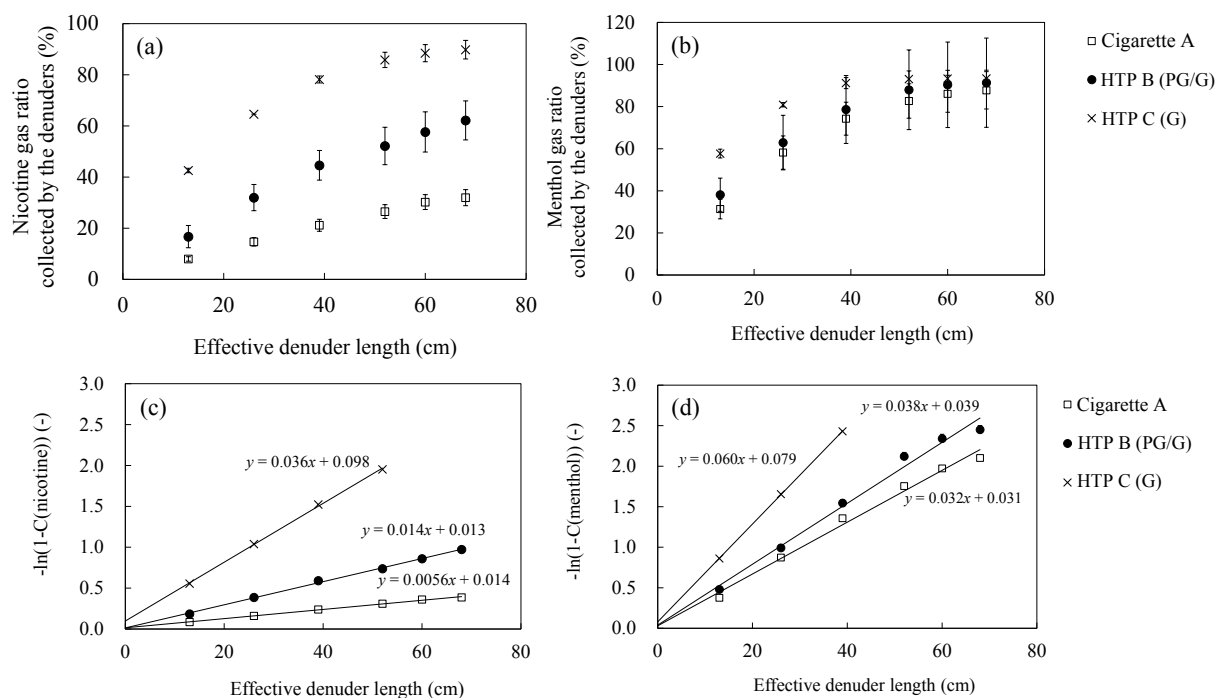


Figure 3-13. Gas phase ratios of (a) nicotine and (b) menthol and the relationships between  $-\ln(1-C)$  of (c) nicotine and (d) menthol calculated by Eq. (3-3) and effective denuder length with the three kinds of tobacco products. The error bars in the figures show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

HTP のたばこ煙の場合、デニューダー長さに対してガスとして捕集された割合が大きく、その揮発速度はシガレットのたばこ煙と比較して速いことが確認できる。シガレットのたばこ煙は燃焼由来の煙であり、揮発性の低い成分や有機酸、油状の成分などを多く含むため<sup>13)</sup>、揮発性は一般的に低い。一方で、グリセリンやプロピレングリコールから構成された煙は粒子の揮発性が高く、デニューダー内での揮発速度は速くなる。揮発性粒子の間 (HTP B および C) で揮発速度に差異が見られた理由としては、粒径分布は概ね同一であったため、粒子濃度が影響していると考えられる。HTP C はグリセリンのみを主溶液とするため、沸点が低いプロピレングリコールを含む HTP B よりも TPM 発生量が少なく、粒子1個あたりに含まれる成分量は高くなる。加えて HTP C はプロピレングリコールが存在しないため他の成分が揮発しやすく、デニューダー内での揮発影響を受けやすい条件と言える。本結果より、粒子自体の揮発性が高い条件や粒子濃度が低い条件である程、デニューダー内部での揮発影響を考慮する必要があることが分かった。

### 3.3.5 AD-FP 法とフィルターインピンジャー法の結果比較

AD-FP 法で得られたガス-粒子成分量と結果を比較するため、従来までに行われているフィルターインピンジャー法での評価を実施した。結果を Table 3-2 に示す。ここでの AD-FP 法の測定値は、Figure 3-13 の結果より揮発速度を計算し、初期に存在しているガス成分量を求めることで算出した。

Table 3-2. Gas-particle distribution of menthol and nicotine in tobacco smokes from the cigarette and HTP with the Multiple-AD-FP method and filter-impinger method

Method	Cigarette A				HTP B (PG/G)				HTP C (G)			
	Menthol		Nicotine		Menthol		Nicotine		Menthol		Nicotine	
	Gas	Par.	Gas	Par.	Gas	Par.	Gas	Par.	Gas	Par.	Gas	Par.
	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)	ratio (%)
Multiple-AD-FP method	3.1	96.9	1.4	98.6	3.9	96.1	1.3	98.7	7.9	92.1	9.8	90.2
Filter-impinger method	0.2	99.8	0.1	99.9	0.5	99.5	0.2	99.8	0.8	99.2	0.2	99.8

Table 3-2 から、フィルターインピンジャー法は、どのサンプルに関してもガス相成分割合が非常に少なく、メントールおよびニコチンの双方において、割合は1 %以下とごく僅かな結果となり、デニューダー法と比較して過少評価されていることが確認できる。この結果は、フィルターにガラス繊維を用いたフィルターインピンジャー法ではフィルター上での artifact により、ガス成分量が過少評価されていることを示しており、低流量条件であることが一要因として考えられるが、両 Method で値が異なることは興味深い。フィルターインピンジャー法では、フィルターにより前段で粒子相成分を捕集していることから、フィルター繊維上へのガス凝縮、捕集した粒子上へのガス凝縮、捕集した粒子からの揮発による影響などが懸念される。捕集した粒子からの揮発は、長時間一定の高流量で空気を流通させる大気サンプリングなどでは、影響が大きいと予想されるが、本試験条件では流量が小さく捕集時間はごく短いため、捕集粒子からの揮発影響はほぼ無視できる。そのため、フィルター繊維上または捕集した粒子上へのガス凝縮の影響のみが結果に反映され、その影響は極めて大きいことが分かった。本研究で用いたメントールおよびニコチンはセミボラタイル成分において粒子相に支配的に存在していたため、より揮発性の高い成分での影響はさらに大きいことが推察される。

AD-FP 法で得られた測定結果において、シガレットのたばこ主流煙中のニコチンのガス成分割合は約1.2 %程度であった。この値は、Lewis *et al.* (1995) <sup>14)</sup> や Cochram *et al.* (1995) <sup>15)</sup> が報告している値 (0.5 - 1.5 %) と近い値となり、Lipowicz and Piade (2004) <sup>16)</sup> や

Katayama *et al.* (2007)<sup>17)</sup> の報告している値 (0.1 %) よりは高い結果となるものの、概ね妥当な結果と言える。

HTP C ではガス成分割合が多い結果が得られているものの、HTP から発生したたばこ煙のガス-粒子分配率はシガレットと比較すると、発生直後の状態においては大きく異なる結果となった。Kalaitzoglou and Samara (2006)<sup>18)</sup> の報告によれば、ガス-粒子分配は TPM 量によって異なるため、TPM 量の少ない HTP C ではガス成分割合が多い結果となったと考えられる。そのため同等の TPM 量を有した煙状態では、HTP とシガレットから発生したたばこ煙のガス-粒子分配の初期状態に大きな差はないと思われる。

### 3.4 まとめ

本章では、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での粒子からの揮発影響について明らかにすると共に、粒子からの揮発を考慮したガス-粒子分配測定を実施した。事前に評価した粒子損失やガス捕集効率、過去に報告されている実験式と概ね一致し、低流量となる本実験条件での AD-FP 法の適用に際しては問題ないことが明らかとなった。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た結果、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り、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は著しいことが分かった。そのため、AD-FP 法を用いる際は、対象とする成分や濃度を踏まえたデニューダーの塗工条件の選定および粒子からの揮発影響を考慮することが重要であることが明らかとなった。本実験条件では限られた因子を対象として調査を実施したが、デニューダー長さに対する各種因子を変更した際の粒子からの揮発速度から因子間での優劣関係を示すことができる。結果を Table 3-3 に示す。最も影響が大きかった因子は粒子の種類であり、シガレットのたばこ煙と HTP のたばこ煙の違いが最も大きかったことが分かる。次に、対象とする成分やデニューダーの長さ、粒子濃度などが挙げられる。これらの結果は、対象とする粒子種類や成分が結果に大きく影響することを示している。

Table 3-3. The order of major factors influencing volatilization from the particles in this research

Order	Factors	Range in this experiments	Volatilization rate of nicotine (cm <sup>-1</sup> )	Multiple number
1	Particle volatility	Cigarette, HTP (G)	0.0056, 0.036 (Slurry conc.;1.0 mg/ml)	6.43
2	Targeted components	Nicotine, menthol	0.0056, 0.032 (Tobacco, slurry conc.;1.0 mg/ml)	5.71
3	Denuder length	13 - 68 mm	68/13 = 5.23 (Due to pseudo-first-order)	5.23
4	Particle concentration (HTP)	12.4 - 24.4 mg	0.014 - 0.036 (Slurry conc.;1.0 mg/ml)	2.57
5	Adsorbent amount (Slurry concentration)	0.2 - 4.0 mg/ml	0.0035 - 0.0062 (Cigarette)	1.77

高流量になるほど、粒子からの揮発影響は小さくなることが予想されるが、多くの報告例がある大気サンプリングにおいてもデニューダー内での揮発影響は考慮されるべきであり、特に低流量の条件では注意が必要である。本研究で適用した粒子からの揮発影響を考慮したガス-粒子分配の測定方法は、既往の研究とガス-粒子分配が一致する結果となり、一方で従来から用いられているフィルターとインピンジャーや吸着剤を併用する方法は、ガス成分量を過少評価している可能性があることが分かった。よって、本研究で用いたガス-粒子分配の測定方法は、デニューダー管内の揮発速度および適正なガス-粒子分配を測定する方法として活用が期待される。

### 参考文献 (第 3 章)

- 1) Katayama K., Miura K., Kitao S., Shimada M., and Okuyama K. (2005). Measurement of Property Change in Cigarette Main-Stream Smoke Using Laser Light Scattering Method. *Eiarozoru Kenkyu*, 20: 345-351 (in Japanese).
- 2) Koutralis P., Wolfson J., Brauer M. M., and Spengler D. (1990). Design of a Glass Impactor for an Annular Denuder/Filter Pack System. *Aerosol Science and Technology*, 12: 607-612.
- 3) Roussel B., Monod T. A., Massiani C., and Wortham H. (2004). Evaluation of an Annular Denuder Tubes for Atmospheric PAH Partitioning Studied-2: Evaluation of Mass and Number Particle Losses. *Atmospheric Environment*, 38: 1925-1932.
- 4) Sekiguchi K., Kim K. H., Kudo S., Sakamoto K., Otani Y., Seto T., Furuuchi M., Yoshikawa F., Ehara K., Hirasawa M., Tajima N., and Kato T. (2009). Evaluation of Multichannel Annular Denuders for a Newly Developed Ultrafine Particle Sampling System. *Aerosol and Air Quality Research*, 9, (1): 50-64.
- 5) Ye Y., Tsai C. J., Pui D. Y. H., and Lewis C. W. (1991). Particle Transmission Characteristics of an Annular Denuder Ambient Sampling System. *Aerosol Science and Technology*, 14: 102-111.
- 6) Possanzini M., Febo A., and Liberti A. (1983). New Design of a High-Performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants. *Atmospheric Environment*, 17, (12): 2605-2610.
- 7) Febo A., Dipalo V., and Possanzini M. (1986). The Determination of Tetraalkyl Lead in Air by a Denuder Diffusion Technique. *The Science of Total Environment*, 48: 187-194.
- 8) Roussel B., Monod A., Massiani C., and Wortham H. (2004a). Evaluation of an Annular Denuder Tubes for Atmospheric PAH Partitioning Studied-2: Evaluation of Mass and Number Particle Losses. *Atmospheric Environment*, 38: 1925-1932.
- 9) Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2017). Influence of Volatilization from Mainstream Tobacco Smoke Particles on the Gas-particle Distribution in Annular denuders. *Aerosol Science and Technology*, 51, (5): 642-652.
- 10) Yuki D. and Giles L. (2018). Pharmacokinetics of Nicotine Following the Controlled Use of a Pod-type Heated Tobacco Product. *Journal of Basic and Clinical Pharmacy*, in press.
- 11) Hinds W. C. (1982). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurements of Airborne Particles*. Wiley, New York: 150-170.
- 12) Van Loy D. M., Nazaroff W. W., and Daisey M. J. (1998). Nicotine as a Marker for Environmental Tobacco Smoke Implications of Sorption on Indoor Surface Materials. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48: 959-968.
- 13) Dube M. F. and Green C. R. (1982). Method of Collection of Smoke for Analytical Purposes. *Recent Advances of Tobacco Science*, 8: 42-102.
- 14) Lewis D. A., Colbeck I., and Mariner D. C. (1995). Dilution of Mainstream Tobacco Smoke



- and its Effects upon the Evaporation and Diffusion of Nicotine. *Journal of Aerosol Science*, 26, (5): 841-846.
- 15) Cochran E. W., Joseph M. J., Stinson S. L., and Summers S. S. (2003). Application of a Diffusion-denuder Method for the Investigation of the Effects of "Smoke pH" on Vapor-phase Nicotine Yields from Different Types of Cigarettes. *Beiträge zur Tabakforschung International*, 20, (6): 365-372.
  - 16) Lipowicz P. J. and Piade J. J. (2004). Evaporation and Subsequent Deposition of Nicotine from Mainstream Cigarette Smoke in a Denuder Tube. *Journal of Aerosol Science*, 35: 33-45.
  - 17) Katayama K., Miura K., Shimada M., and Okuyama K. (2007). Measurement of Evaporation Property of Cigarette Main-Stream Smoke Using Denuder Tube Method. *Eaorozoru Kenkyu*, 22: 322-326 (in Japanese).
  - 18) Kalaitzoglou M. and Samara C. (2006). Gas/particle Partitioning and Yield Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in the Mainstream Cigarette Smoke of Commercial Cigarette Brands. *Food and Chemical Toxicology*, 44: 1432-1442.



## 第4章 揮発性粒子の固定化手法および粒径分布測定に関する研究

### 4.1 はじめに

近年、揮発性粒子の粒径分布測定に関心が集まっており、揮発性の成分で構成される粒子の粒径と成分に関する測定手法の構築や、従来の方法を用いた際の測定結果への揮発影響に関する報告は、今後より求められていくと予想される。そこで本章では、①揮発性粒子の粒径別成分組成の測定手法の構築 ②揮発性粒子を従来までのオンライン計測器を用いて測定した際の測定結果への影響を明らかにすることを目的とした。具体的には、揮発性粒子を難揮発性物質（以後、固定化剤）で被覆させ固定化し、真空に近い測定条件が必要となる AMS (Aerosol Mass Spectrometer) を用いた粒径分布測定および粒径毎の成分組成の測定を検討した。また本章では AMS に加え、揮発性粒子を従来までに用いられている粒径分布測定器である SMPS を用いて測定し、粒子の揮発による測定結果への影響などを明らかにした。固定化剤により固定化した粒子は、Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) および Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) を用いて、粒子の元素組成および表面組成について分析を行い、固定化剤の粒子中における存在状態や固定化剤の効果が発現する要因について併せて検討を実施した。なお、本章にて記載の内容は *Aerosol and Air Quality Research* に投稿した内容<sup>1)</sup>を引用および転載している。

本章で取り扱う AMS について、以下に原理等含め簡潔に概要を記載する。AMS は Figure 4-1 に示す空力学レンズにより粒子線が収束され、Chopper と呼ばれる粒子の Time of flight を制御する仕切り版により飛行時間によって粒子が分級される<sup>2)</sup>。この分級過程において臨界オリフィスと呼ばれる粒子を加速するための工程が初段に存在し、このオリフィスによって 2 Torr まで減圧された条件となる。分級された粒子は約 630°C に維持された電気炉によって気化され検出器へと導入される。検出器は 4 重極質量分析計を備えており、粒径別に成分のスペクトル情報が取得される。スペクトルの情報は有機物、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、塩化物イオンに大きく大別され、それぞれ質量濃度が得られる。AMS では、校正時に硫酸アンモニウムを用いてイオン化効率が決定され、有機物やその他のイオンの効率は硫酸アンモニウムを参照して計算が行われる。計測モードは MS モードと P-TOF モードから構成され、粒径毎の成分情報および粒径分布が得られる計測モードが P-TOF モードとなる。

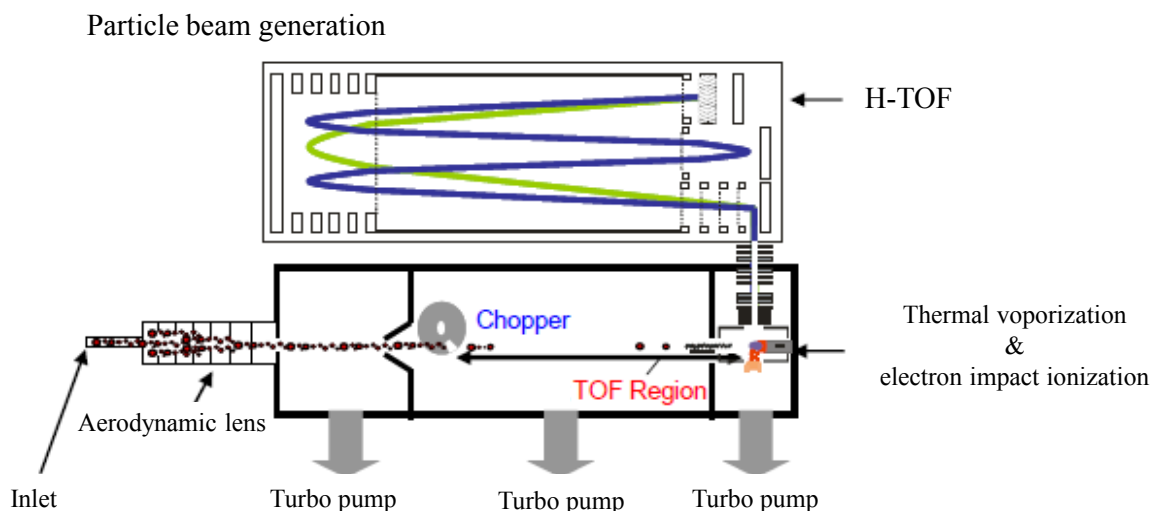


Figure 4-1. Schematic diagram of measurement process in AMS (retrieved from AMS manual). <sup>2)</sup>

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 揮発性粒子の発生、エアロゾル溶液、固定化剤

揮発性粒子の発生には、pod-type heated tobacco product (HTP) <sup>3)</sup> をアトマイザーとして試験に使用した。前章にも記載の通り HTP は pod と呼ばれる小型の容器に、たばこ細粉（ふるい目径 0.5 mm 以下）とエアロゾル発生源となるエアロゾル溶液を充填し、pod は吸煙に関わらず常に 170°C 程度にて加熱し続けることが可能である（K 型熱電対による測定にて確認）。本実験ではたばこ細粉に黄色葉を用い、エアロゾル溶液は Table 4-1 に示す約 7 種類の溶液を用いた。最も揮発性の高い溶液であるプロピレングリコールから揮発性の低いグリセリンまでを用いることで溶液の揮発性の違いによる影響を調査することが可能である。各溶液の極性や親和性を示す指標として Hansen Solubility Parameter (HSP) を使用し、Hansen (2000) <sup>4)</sup> により報告されている値または 2D molecular ファイルより Molecular Modeling Pro (ChemSW Inc., Fairfield, California) を用いて計算した値を使用した。本研究で用いたエアロゾル溶液において、極性の高いエアロゾル溶液はプロピレングリコールとグリセリンであった。

従来の粒子固定化の方法は、粒子化した後に過飽和雰囲気中の固定化剤蒸気により表面に固定化剤を凝縮させるが、過剰に生成した固定化剤の影響が懸念されることや別途固定化に必要な器具が必要となる。そのため、本実験では pod 内に揮発性の低い固定化剤を予め添加し、エアロゾル溶液と同時に気化させる方式を選択した。粒子の固定化剤として作用するためには、粒子表面に固定化剤が留まることが理想である。本方法では、エアロゾル

溶液と同時に凝縮し粒子内に入り込み、固定化剤が粒子表面に移動することで、粒子固定化の機能を果たすことを期待した。この方法では、水と油の 2 層分離と同様に、エアロゾル溶液と固定化剤の親和性の違いや安定化する構造が重要となる。特に粒子表面に固定化剤が局在化するためには、エアロゾル溶液と親和性が低く、極性が比較的低いと思われる空気層側に対して固定化剤が存在する条件が必要となる。エアロゾル溶液が主に極性基を有する親水性溶液であれば、極性の低い油状の物質が固定化剤として効果的と考えられ、本研究では飽和/不飽和脂肪酸、ジメチルシリコンオイル、フタル酸エステルを選択した。固定化剤の添加量は、たばこ細粉とエアロゾル溶液に対して 5 重量%とした。固定化剤を増減した際の影響については後述するが、揮発量はある一定以上で飽和することや、熱物性等に影響するため微量である程望ましく、本研究では 5 重量%とした。固定化剤は、揮発性が低すぎると気化しないため、揮発性は高すぎず且つ低すぎないものが理想である。飽和脂肪酸はパルミチン酸 (C16)、ステアリン酸 (C18)、ノナデカン酸 (C19) を検討した。不飽和脂肪酸はリノレン酸を選択した。ジメチルシリコンオイル(KF-96-6cs) はポリシロキサン結合からなる重合体であり、本試験では分子量約 740 g/mol 程度のものを使用した (事前に GC-MS (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer) にて確認)。ジメチルシリコンオイルは加熱により低分子のシロキサンに開裂する可能性があるものの、HTP にて加熱された際も分子量約 740 g/mol 程度のものが支配的に粒子中に含まれていることを事前に確認している。しかしながら、反応合成により製造されていることならびに加熱中に熱分解等発生することから、その他の低分子量および高分子量のシロキサンも含まれていた。

脂肪酸やジメチルシリコンオイルは GC-FID (Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector) にて定量可能であり、ノナデカン酸は 1 吸煙当たり 0.005 - 0.01 mg、ジメチルシリコンオイルは 1 吸煙当たり 0.08 mg とごく僅かな量が含まれていたが、Total Particulate Matter (TPM) 中の割合としてはごく微量である。その他の固定化剤として、標準粒子や可塑剤として使用されるフタル酸エステルの内、フタル酸ジオクチルを選択した。固定化剤の検討においては、HTP を用いた AMS での質量粒径分布から効果を確認し、効果の高い固定化剤のスクリーニングを行った。スクリーニングにおいては、本実験にて使用したエアロゾル溶液の中で最も揮発性が高いプロピレングリコールおよび市場に存在する Heated Tobacco Product において使用されていることが示されている<sup>5,6)</sup> グリセリンを対象として効果検証を実施した。

Table 4-1. Sample specs of the tobacco powder and aerosol substrates in the HTP pod

Tobacco powder		Aerosol substrate/fixation agent					
Name	Amount	Name	Maker	Product No.	Amount	Boiling point	Hansen Solubility Parameter
	(mg/pod)				(mg/pod)	(°C)	(MPa <sup>1/2</sup> )
Flue cured	100	Propylene glycol (PG)	W	164-04996		188	30.2 <sup>a</sup>
		1,2-pentanediol (PEN)	T	P1178		206	25.7 <sup>b</sup>
		1,3-butanediol (BUT)	W	021-07352		208	28.9 <sup>a</sup>
		Dipropylene glycol (DPG)	T	D0933	100	231	26.4 <sup>a</sup>
		Triacetin (GTA)	T	G0086		258	19.4 <sup>a</sup>
		Triethylene glycol (TEG)	T	T0428		287	27.5 <sup>a</sup>
		Glycerin (G)	W	072-00626		290	36.2 <sup>a</sup>
Fixation agent		Nonadecanoic acid	T	N0283		368 <sup>d</sup>	17.6 <sup>b</sup>
		Stearic acid	T	S0163		361	17.5 <sup>a</sup>
		Palmitic acid	T	P1145	10	351	18.0 <sup>b</sup>
		Linoleic acid	T	L0050		365	17.2 <sup>b</sup>
		Dimethyl silicone oil 6cs	S	KF-96-6cs		Unknown	16.4 <sup>c</sup>
		Dioctyl phthalate (DOP)	W	022-10815		390	18.3 <sup>a</sup>

Note. W: Wako Pure Chemical Industries Ltd., T: Tokyo Chemical Industry Corporation, and S: Shin-Etsu Chemical Corporation. <sup>a</sup>The solubility parameter was calculated by the reference (Hansen, 2000) using the value of dispersion, polarity, and hydrogen bonding. <sup>b</sup>The solubility parameter was calculated by the software of Molecular Modeling Pro (ChemSW Inc., Fairfield, California) with 2D molecular files. <sup>c</sup>The solubility parameter was referred by Rozička *et al.* (2012) <sup>7)</sup>. <sup>d</sup>The boiling point is referred to the internet site of each maker and ChemNet.com (www.chemnet.com) for nonadecanoic acid.

#### 4.2.2 実験系ライン

本試験では HTP を用いて発生させたエアロゾル粒子を各種計測装置により測定を行うが、粒子濃度が高いため Figure 4-2 に示す希釈系を用いた。1 本掛け喫煙機 (RM-20, Borgwaldt, Hamburg, Germany) により吸引された煙は容積約 70 ml の Chamber A の内部に留まり、吸煙後直ちに電磁制御バルブにより 350 ml/min で押し出される。350 ml の内 200 ml は濃度低減のため廃棄し、残り 150 ml/min にて Chamber B に煙が導入される。Chamber B は約 9 L の容積を持つ Pyrex 製のガラスで構成され、常に 10 L/min にて希釈されている。

同チャンバーに設置したサンプリングポイントから AMS や SMSP および光散乱方式の粒径分布測定器の **welas** に粒子が導入され計測が実施される。AMS の吸入流量は、約 78 ml/min とごく少量であることから、AMS に到達するまでの時間を短縮するため、4 L/min にて吸引させたラインからサンプリングを実施した。本試験では、**pod** 内部のたばこ細粉やエアロゾル溶液が保持している水分が初期喫煙にて発生することならびに発生開始初期は Chamber B の濃度が安定しないため、濃度や成分リリースが比較的安定する発生開始後 12 分 (12 吸煙目に該当) に該当するタイミングにて各種測定装置の結果を解析した。すべてのエアロゾル溶液において、発生開始後は TPM 量がばらつく傾向があるものの、10 吸煙目以降では安定的となり、わずかに低減していく傾向であった (詳細は 4.3.1 を参照)。吸煙容量は 55 ml/2s のベル型喫煙条件の下、喫煙間隔は 60 秒にて測定を実施した。

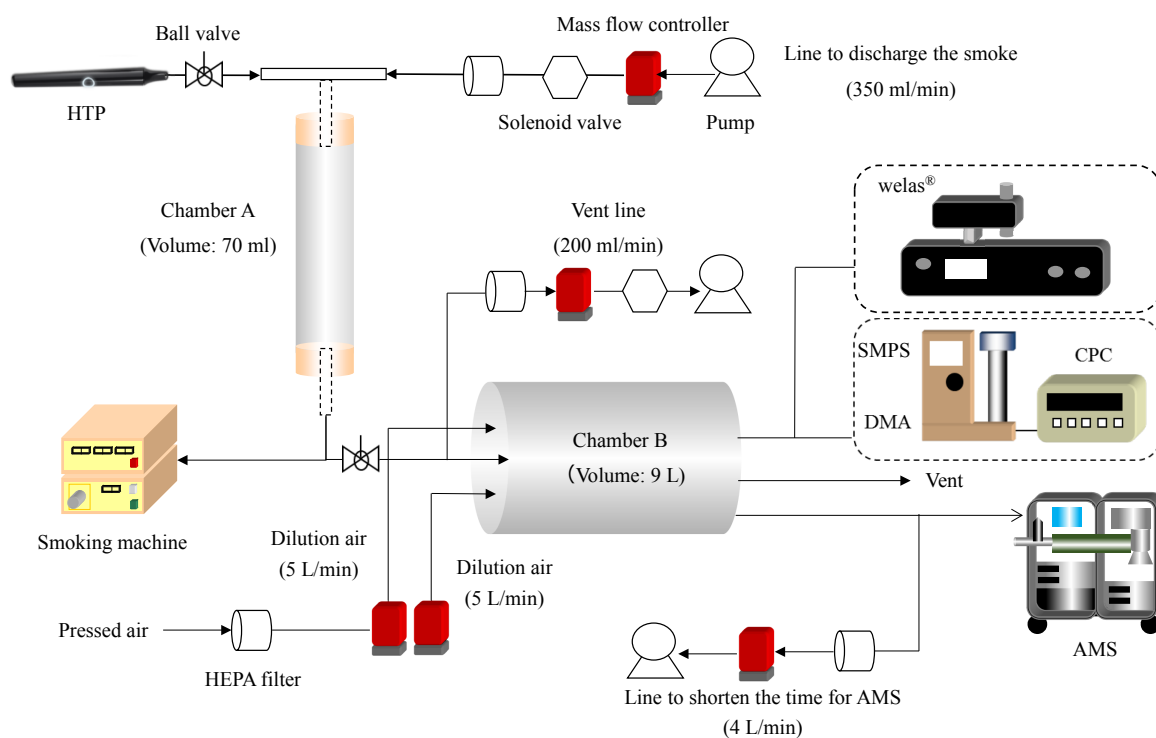


Figure 4-2. Experimental setup for the measurement of tobacco smoke with AMS.

#### 4.2.3 各種粒径分布計測器の計測条件

AMS (H-TOF Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Research Inc., Billerica, MA, USA) の測定条件は、Filament emission: 1.3 mA、Vaporizer 温度: 630 °C、Chopper: 140 Hz の条件にて測定を実施し、粒径レンジは 3230 nm まで計測可能である。本研究では、MS モードにて 30 秒測定後、P-TOF モードにて 30 秒測定を実施し (1 サイクル 1 分)、解析は P-TOF モードのみにて実施した。AMS は 100 nm 以下は計測感度が低減し、加えて高濃度粒子の条件下では有機物の濃度を他の無機物のイオン等から差し引きし求めるため値が負となるケー

スがある。また有機物に対してはイオン化効率の補正は精度が十分ではないことが指摘されている<sup>8)</sup>。よって本測定では値が負となった場合は、濃度はゼロとして扱った。結果の解析では、イオン化効率のみを補正に使用し、既知の濃度による感度補正は実施していない。測定は全て2回以上再現性を確認するため実施し、平均化することで測定値とした。

SMPSはDMA (Model 3081, TSI, St. Paul, MN, USA) およびCPC (Model 3022A, TSI) を用い、シース流量 2.0 L/min、サンプリング流量 0.2 L/min (希釈率 10 倍) の条件にて測定を実施した。Upscan を 90 秒、downscan を 30 秒、インターバルを 120 秒にて設定し、1 測定を 4 分として測定を実施した。本試験では光散乱方式である welas (digital2000, PALAS, Karlsruhe, Germany) を SMPS との比較のため用いており、welas は光散乱方式にてリアルタイム測定することで個数濃度と粒径分布の情報を得ることが可能な装置である。光散乱方式のため下限の粒径が 200 nm であり、測定方式は異なるものの結果を比較することで、SMPS 内部での希釈による影響を確認できる。welas センサーは高濃度測定用である 2070HP を用い規定条件の 5 L/min にて測定し、マニュアル計測モードにて HTP の喫煙開始から終了までの間リアルタイム計測 (1s 毎) した。結果の解析は 1 分毎にデータを平均化し、SMPS との結果の比較に用いた。

Spraytec (model STP5321, Mulvern, Worcestershire, UK) は HTP を用いて発生させた直後の初期状態の粒径分布を得るために使用した。Spraytec は実質的に希釈を行っていない測定として位置づけられるため、最も初期の状態の粒径分布を反映すると思われる。測定は約 70 ml の小型セルに HTP の吸い口部から吐き出される煙を導入し、632.8 nm 波長のヘリウム-ネオンレーザーによる光の散乱パターンから粒径分布が測定される。測定は、各サンプルに対して3回繰り返して実施した。測定結果は、各パフ2秒間の喫煙において、レーザーの透過光強度が、20 - 60 %にあり且つ安定的に頻度分布が得られている領域の0.1秒毎の測定値を平均化した。なお Spraytec は頻度分布情報のみ取得可能であり個数濃度は算出されないため、粒径分布は粒子を球形と仮定し、個数頻度分布を各粒径体積から求めた質量頻度分布に換算し記載した。

本実験では、複数の粒径測定機器を用いた測定を行っているが、測定原理が異なるため、粒径分布は完全に一致することは難しいと思われる。SMPS は電気移動度径、welas と Spraytec は光学径、AMS は真空下での空気力学径をそれぞれ求めている。電気移動度径と光学径の関係性については報告が存在し<sup>9, 10)</sup>、粒子形状が球形ではない場合や屈折率が出荷時の校正粒子である Poly Styrene Latex (PSL) と大きく異なる場合、両原理での粒径に差異が生じると言われている<sup>11-13)</sup>。しかしながら、HTP から生成する粒子は、液滴であるため粒子形状は球形であり、屈折率はエアロゾル溶液であるグリセリンやプロピレングリコールに支配されると仮定すると (グリセリン: 1.47、プロピレングリコール: 1.44)、PSL 粒子(1.59) と比較的近く、大きな粒径の差異は生じないと推測される。従って、本研究では異なる原理にて測定された粒径間の差異は小さいと仮定し、考察を実施した。



#### 4.2.4 喫煙回数毎の成分量確認試験

HTP では加熱によりエアロゾル溶液およびたばこ細粉から揮発した成分が凝縮し粒子生成するが、気化量は擬一次速度となるため常に同量の成分が生成しておらず、喫煙につれて成分の生成量は変化することが予想される。そのため、事前に喫煙回数 20 回までの成分生成量について試験を実施した。試験は 1 本掛け喫煙機 (RM-20, Bordwaldt) を用いて、ケンブリッジフィルター (44 mmφ, Bordwaldt) に成分をフィルター捕集し、喫煙回数毎の TPM 量を定量した。測定は繰り返し回数を 3 回として実施した。また固定化剤を添加した際の影響を確認するため、固定化剤有無の条件にて実施し、双方の結果を比較することで、固定化剤の TPM 量への影響も併せて確認を実施した。本試験では、固体の固定化剤としてノナデカン酸、液体の固定化剤としてジメチルシリコンオイルを使用した。

#### 4.2.5 エアロゾル溶液と固定化剤の溶解性および溶解度試験

固定化剤とエアロゾル溶液の溶解性を確認するため簡易的な混合試験を実施した。試験方法は、予めエアロゾル溶液をスクリー管に 2000 mg 添加し、固定化剤 10 mg を添加し手混合した後、超音波分散 (20 min) およびボルテックス (VTX-3000L, LMS CO.LTD.) により攪拌し目視により固定化剤がエアロゾル溶液に溶解するかを確認した。エアロゾル溶液と固定化剤の添加割合は、エアロゾルの成分濃度割合に近い条件とした。HTP から発生したエアロゾルの温度は、実験室条件 (22°C) まで低下していると予想されるため 22°C の条件にて実施した。加えて、粘度が十分低下し且つ溶解度が増加する 90°C の高温条件においても実施した。90°C の条件にて比較することで、より各エアロゾル溶液に対する固定化剤の溶解性の差は確認しやすいと思われる。ここでは 2 段階の試験を実施しており、1 段階目として、プロピレングリコールとグリセリンを対象とし、6 種類の固定化剤の溶解度を確認することで、有効な固定化剤のスクリーニングを実施した。プロピレングリコールとグリセリンを対象とした理由は前述したが、これらのエアロゾル溶液は市販の Heated Tobacco Product や電子たばこにおいて最もよく使用されているためである。2 段階目に、選定された有効な固定化剤を用いて、プロピレングリコールとグリセリン以外のエアロゾル溶液への溶解度を確認した。プロピレングリコールとグリセリンは極性が高い溶媒のため、トリアセチンなどの極性が低い溶媒への固定化剤の溶解性を確認するため実施した。固定化剤は、極性が低いものを候補物質として挙げているため、極性の低いエアロゾル溶液への溶解性は高く、固定化能に違いで出ることが予想される。

本試験では、目視による溶解性の確認試験と同時に、各エアロゾル溶液に対する固定化剤の溶解度の測定を併せて実施した。溶解度の測定は、各エアロゾル溶液に十分量の固定化剤を添加し、十分攪拌および 24 時間以上静置後、エアロゾル溶液中に溶けた固定化剤の濃度を GC-FID により定量することで実施した。エアロゾル溶液に固定化剤が混和する場合 (水-エタノールの関係と同様) は、溶解度の測定は行わなかった。

#### 4.2.6 SEM-EDX 解析

エアロゾル溶液の固定化を確認するため SEM (JSM -7001, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) による観察および EDX (Genesis APEX4, AMETEK Inc., Tokyo, Japan) による元素分析を行った。測定は事前に白金蒸着をおこなった後、測定を実施した。蒸着操作および SEM での測定は真空条件下で行われるため、揮発性粒子の測定としては最も揮発しやすい過酷な条件であると位置づけられる。測定は、本実験結果において最も固定化効果が優れていたエアロゾル溶液と固定化剤の組み合わせ (エアロゾル溶液:グリセリン、固定化剤:ノナデカン酸) にて実施した。試験では、固定化剤を使用しない条件での測定を実施しているため、白金蒸着や真空条件下での測定時に、グリセリンは最も沸点が高く残存する可能性が高いと思われる。

測定は HTP を用いて発生させたエアロゾルをケンブリッジフィルター (44mmφ, Borgwaldt) に捕集し、(a) たばこ細粉とグリセリンにて発生させたエアロゾル (b) たばこ細粉とノナデカン酸にて発生させたエアロゾル (c) たばこ細粉とグリセリンとノナデカン酸にて発生させたエアロゾルについて行った。SEM は、Accelerating voltage: 3-5 keV、Illumination current: 10 - 30 pA、Observation magnification: 5000 の条件にて実施した。EDX は、Accelerating voltage: 15 keV、Illumination current: 420 pA、Detector は Silicon drift detector Apollo XV (EDAX Inc., Mahwah, U.S.A.) を用い、Element range: Beryllium (Be) - Americium (Am)、Measurement time: 100 sec にて実施した。EDX の分析は SEM 撮像後に、エアロゾル粒子が付着している箇所を焦点を当て粒子の組成分析を実施した。Table 4-2 に SEM-EDX の分析条件の概要を記載する。

Table 4-2. Experimental conditions of SEX-EDX and TOF-SIMS

Item	Specification
SEM model	JSM -7001 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)
Accelerating voltage	3 - 5 keV
Illumination current	10 - 30 pA
Observation magnification	5000
EDX model	Genesis APEX4 (AMETEK Inc., Tokyo, Japan)
Accelerating voltage	15 keV
Illumination current	420 pA
Detector	Silicon drift detector Apollo XV (EDAX Inc., Mahwah, U.S.A.)
Element range	Beryllium (Be) - Americium (Am)
Measurement time	100 sec

#### 4.2.7 TOF-SIMS 解析

SEM-EDX は元素分析を行う上で有効な方法であるが、電子線が対象物質の数百 $\mu\text{m}$  まで入り込むため、表面の組成情報のみを得ることはできない。そこで TOF-SIMS (TRIFT II, Physical Electronics Inc., Minnesota, U.S.A.) を用いて、固定化した粒子表面のみの分析を実施した。本測定も SEM-EDX 同様に、最も固定化効果が優れていたエアロゾル溶液と固定化剤の組み合わせ (エアロゾル溶液:グリセリン、固定化剤:ノナデカン酸) にて実施した。分析は、たばこ細粉とノナデカン酸で発生させたエアロゾル粒子およびたばこ細粉とグリセリンとノナデカン酸で発生させたエアロゾル粒子に対して実施した。ノナデカン酸が粒子表面に局在化している場合、両サンプル間での組成は同一となり、グリセリンはごく僅かしか検出されないことが予想される。分析条件は、Irradiated primary ion:  $^{69}\text{Ga}^+$ 、Measurement area:  $150 \times 150 \mu\text{m}$ 、Detected secondary ion: Positive and negative、Detection range: 0.5 - 2000 a.m.u.、Accelerating voltage: 15 keV、Current value: 30 -210 pA にて実施した。エアロゾル発生は HTP を用い、Figure 4-2 に示す Chamber A に溜め込んだ後のエアロゾル粒子を銅板 (1cm $\times$ 1cm) に 350 ml/min にて吹き付け付着させた。銅は HTP の pod に用いられていない金属であり、試料のコンタミネーションの判別が容易であるため選定した。Table 4-3 に TOF-SIMS の分析条件の概要を記載する。

Table 4-3. Experimental conditions of TOF-SIMS

Item	Specification
Model	TRIFT II (Physical Electronics Inc., Minnesota, U.S.A.)
Irradiated primary ion	$^{69}\text{Ga}^+$
Measurement area	$150 \times 150 \mu\text{m}$ ,
Detected secondary ion	Positive and negative
Detection range	0.5 - 2000 a.m.u.
Accelerating voltage	15 keV
Current value	30 -210 pA

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 固定化剤添加による成分生成量への影響

各エアロゾル溶液を用いた際の、喫煙回数毎の TPM 量の変動および固定化剤有無の影響を Figure 4-3 に示す。すべてのエアロゾル溶液に共通し、吸煙回数と共に TPM 量は低減する傾向にあることが確認された。またノナデカン酸およびジメチルシリコンオイル等の固定剤はたばこ細粉とエアロゾル溶液の添加量に対して約 5 重量%と微量添加のため、TPM 量には影響していないことが分かる。先にも記載の通り、本測定では各粒径測定装置の 12 吸煙目（図中破線）に該当する時間の結果を使用している。AMS、SMPS や welas の測定に際して、希釈 Chamber B の濃度が一定になるまでに時間を要することならびに発生 TPM 量が比較的安定となる吸煙回数にて測定を実施することが望ましいと考えられるため、本結果より 12 吸煙目での解析は好ましい条件であると判断できる。

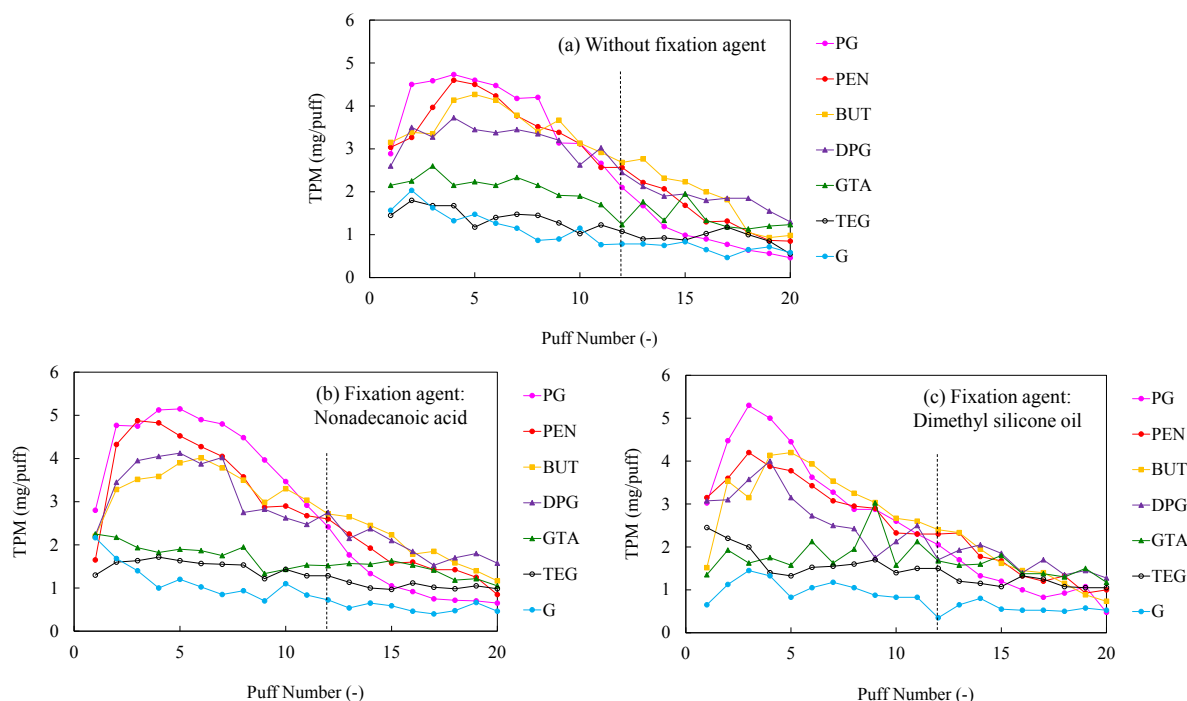


Figure 4-3. TPM profiles (a) without fixation agents, (b) with nonadecanoic acid, and (c) with dimethyl silicone oil generated from HTP.

### 4.3.2 プロピレングリコールおよびグリセリンに対して有効な固定化剤の選定

プロピレングリコールおよびグリセリンに対する各固定化剤の溶解性の試験結果を Figure 4-4 にまた溶解度を Table 4-4 に示す。エアロゾル溶液と固定化剤の組み合わせにより、溶解または混ざり合うことはなく気泡を取り込み分散し白濁する様子が Figure 4-4 から確認できる。22°C の条件にて、リノレン酸およびフタル酸ジオクチルはプロピレングリコールに溶解していることが確認でき、一方でグリセリンに対しては、わずかに白濁し完全には溶解していなかった。パルミチン酸、ステアリン酸はプロピレングリコールに微量溶

解する傾向であり、一方、ノナデカン酸に対しては溶解しない傾向であった。このことは溶解度測定 (Table 4-4) からも裏付けられる結果となっている。グリセリンに対しては、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸の溶解度は非常に低く、22°C ではほとんど溶解していないことが Figure 4-4 および Table 4-4 より確認できる。90°C においても、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸はグリセリンにすべて溶解することなく、白濁する様子が Figure 4-4 より確認できる。一方で、90°C 条件においてすべての固定化剤はプロピレングリコールに溶解したことから、固定化剤は総じてより極性が高いエアロゾル溶液であるグリセリンとの溶解性が低いことが分かる。

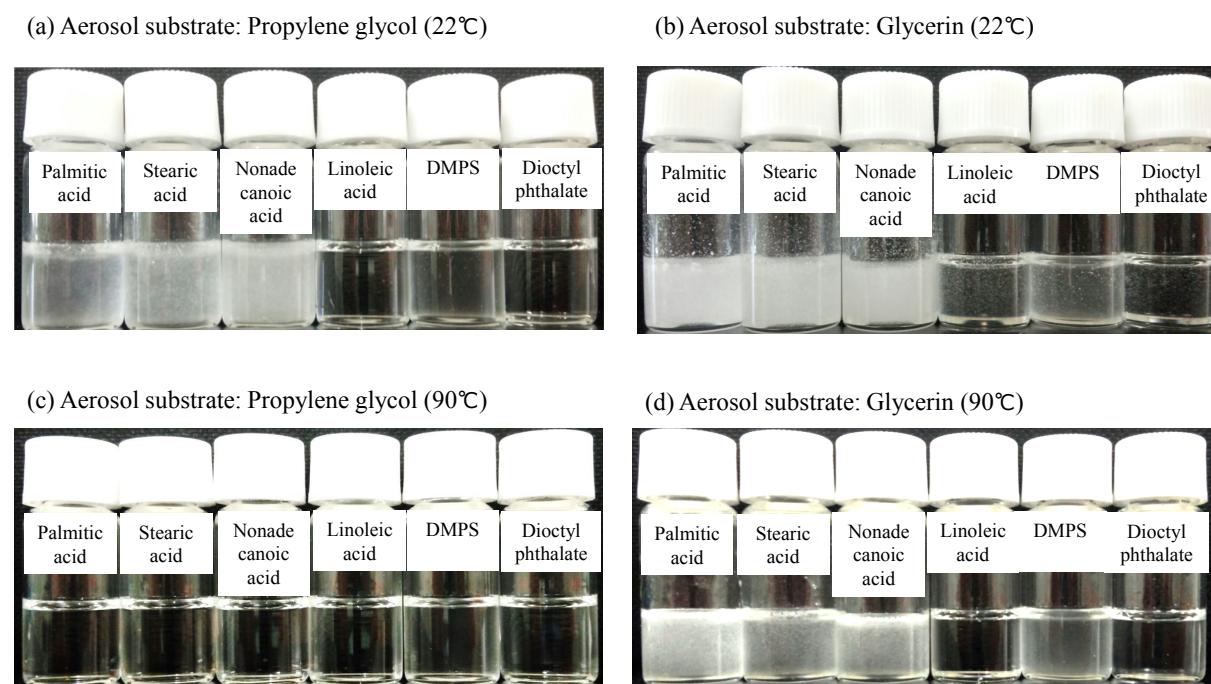


Figure 4-4. Results of the solubility check between propylene glycol and fixation agents at (a) 22°C and (c) 90°C and between glycerin and fixation agents at (b) 22°C and (d) 90°C.

Table 4-4. The solubility of fixation agents for propylene glycol and glycerin		
Fixation agent	Solubility (mg/2000 mg at 22°C)	
	Propylene glycol	Glycerin
Palmitic acid	5.12	0.218
Stearic acid	2.67	0.166
Nonadecanoic acid	0.544	0.100
Linoleic acid	Mixed	4.31
Dimethyl silicone oil	4.08	1.84
Dioctyl phthalate	15.9	6.18

次に、各固定化剤を用いた際の AMS による有機物の質量粒径を Figure 4-5 に示す。グリセリンは、いずれの固定化剤においても、固定化剤を用いない場合より大きく濃度上昇することが確認された。一方で、プロピレングリコールはノナデカン酸のみ大きく質量濃度上昇する結果が得られた。この結果は、先の溶解度の結果と概ね関連性を認めることができ、エアロゾル溶液に固定化剤が溶解する組み合わせでは、AMS による濃度上昇が見られない傾向にある。AMS でのマスペクトル解析において、プロピレングリコールおよびグリセリンの開裂イオンである  $m/z = 45, 61$  やノナデカン酸の親イオン  $m/z = 297$  が確認でき(詳細は Figure 4-6 を参照)、プロピレングリコールおよびグリセリンの開裂イオンが支配的であることから、固定化剤のみに由来する濃度上昇ではなく、プロピレングリコールおよびグリセリンが固定化剤の効果により固定化され多く検出されたと考えられる。

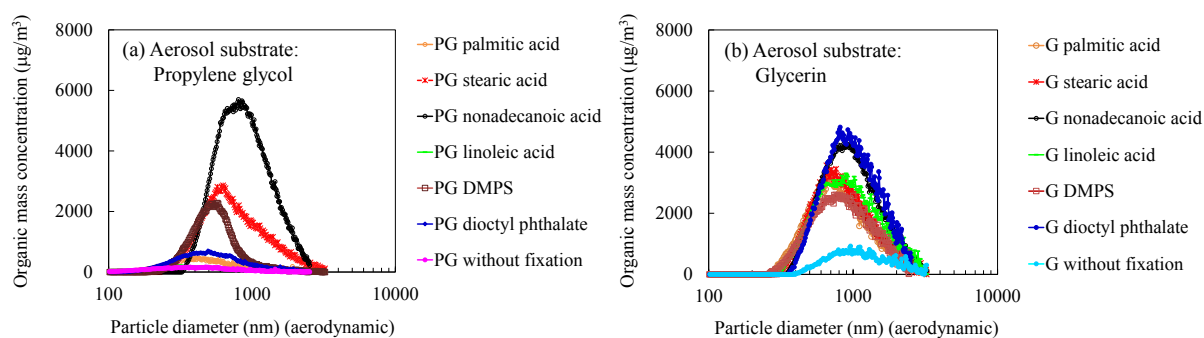


Figure 4-5. Mass size distribution derived by AMS (a) with various fixation agents against propylene glycol (N = 2) (12th puff) (b) with various fixation agents against glycerin (N = 2) (12th puff).

本結果より、プロピレングリコールおよびグリセリンに共通して有効な固定化剤はノナデカン酸であり、固定化の効果は固定化剤のエアロゾル溶液への溶解度に大きく依存することが明らかとなった。本結果においてパルミチン酸はプロピレングリコールに一部溶解するものの、白濁する様子が確認され溶解度も高くなかったことから、固定化効果は期待できると思われたが、AMS の測定結果では効果が見られなかった。Peterson and Tyler (2002)<sup>14)</sup> や Tervahattu *et al.* (2002)<sup>15)</sup> は海塩粒子表面にパルミチン酸が局在化していることを報告しており、パルミチン酸は粒子物性へ影響を与えることが言及されているが、本実験結果においては希釈および AMS の減圧条件に耐えうる物性を有していなかったと推察される。この理由に関しては、今後さらなる調査が必要である。

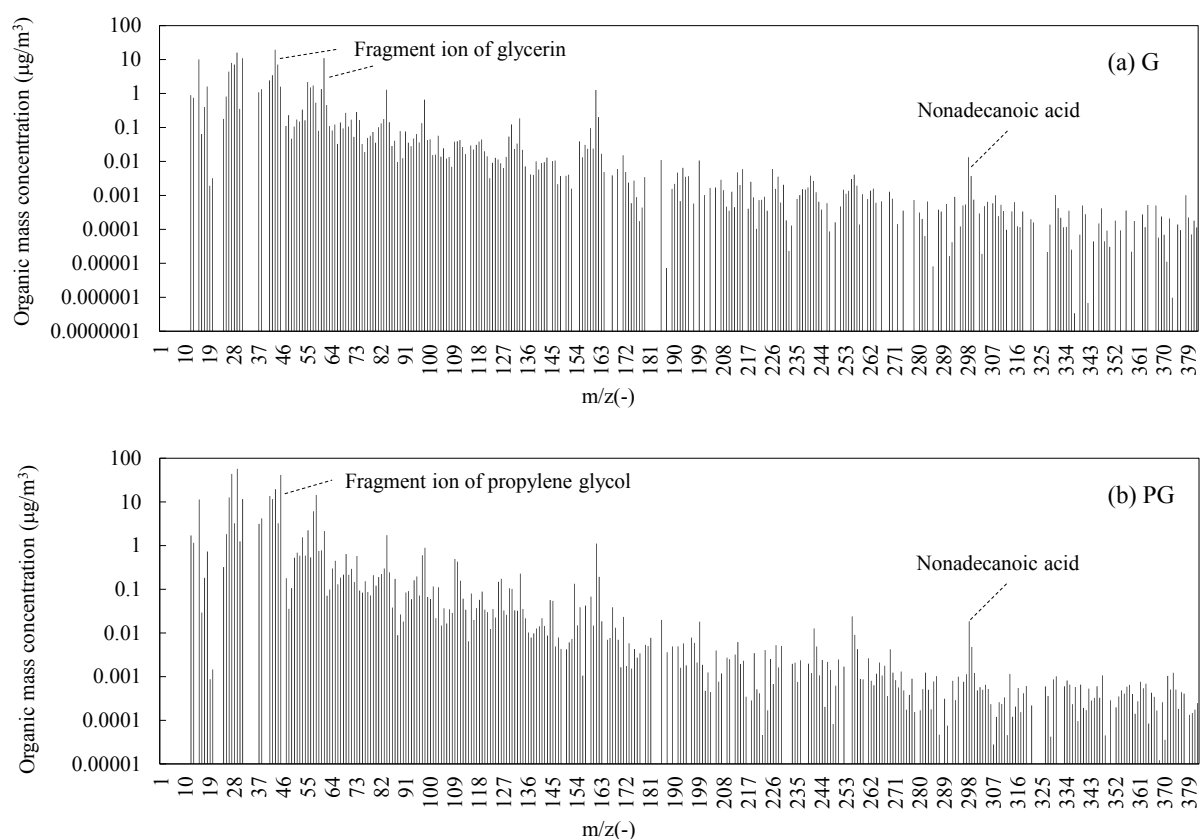


Figure 4-6. The results of mass spectrum analysis with AMS in the particle range of 1000-1100 nm (a) glycerin and (b) propylene glycol.

#### 4.3.3 各種エアロゾル溶液に対するノナデカン酸の固定化効果

各種エアロゾル溶液に対してノナデカン酸を固定化剤として使用した際の AMS による質量粒径分布を Figure 4-7 に示す。Spraytec により測定した発生直後の質量分布を Figure 4-7 (a) に併記する。Spraytec の結果は、無希釈および無減圧の条件にて測定しているため、煙の元来持つ粒径分布を示すと考えることができる。Spraytec の結果より、エアロゾル溶液の種類によって発生直後の粒子の質量ピーク粒径は異なることが分かる。沸点の低いエアロゾル溶液のピーク粒径が大きい理由としては、エアロゾル溶液の揮発量が起因していると考えられる。TPM 量は沸点の低いエアロゾル溶液ほど大きいため、HTP の pod 内が蒸気により過飽和となり粒子成長が起き粒子が大きくなったと考えられる。なお測定は固定化剤を添加した場合も実施しているが、煙中への移行量が少量であるため、粒子径への影響は見られなかった。Figure 4-7 (c) より、ノナデカン酸を用いた場合、プロピレングリコールおよびグリセリンでは高い有機物濃度を有しているが、他のエアロゾル溶液では有機物濃度の上昇幅は小さいことが分かる。プロピレングリコールおよびグリセリンは、ピーク粒径が AMS と Spraytec の間で概ね一致し濃度も高いことから、固定化により揮発影響が他のエアロゾル溶液と比較して抑制されたと思われる。300 nm 以下において粒径分布

が異なる理由は、測定装置の検出感度が異なり **Spraytec** では光散乱方式のため 200 nm での感度が不安定であることや、**AMS** では粒子が高濃度となる条件での測定のため特に質量濃度が低い小粒径の測定精度が低いことが挙げられる。そのため、本結果では 300 nm 以下の粒径分布を比較した議論は難しく、ピーク粒径のみ着目すべきと考えられ、小粒径の検証は今後の課題である。

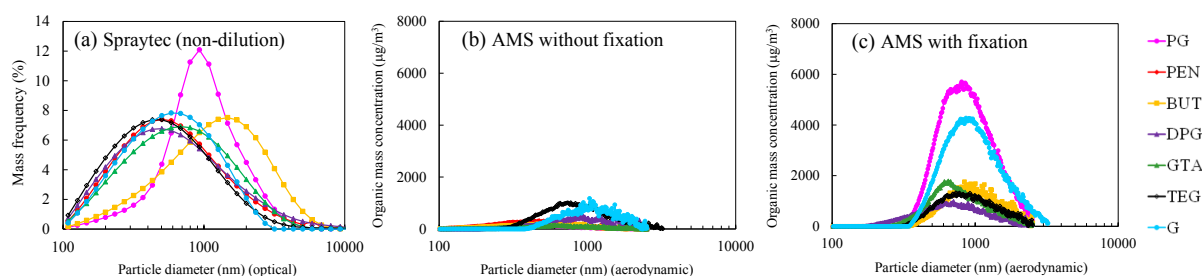


Figure 4-7. Mass size distribution (a) immediately after puffing at the mouth-end derived by **Spraytec** ( $N = 3$ ) (b) without the fixation agents derived by **AMS** ( $N = 2$ ) (c) with the fixation agent (nonadecanoic acid) derived by **AMS** ( $N = 3 - 6$ ).

次に溶解性の試験結果を Figure 4-8 に溶解度を Table4-5 に示す。ノナデカン酸を本試験条件にて完全溶解したエアロゾル溶液は、ジプロピレングリコールおよび 1,2-ペンタジオールであり、これらのエアロゾル溶液は **AMS** 測定において固定化剤添加条件で有機物濃度が最も低かったエアロゾル溶液と一致する。従い、先の固定化剤の選定時の結果と同様に、エアロゾル溶液中に固定化剤が溶解する条件では、粒子の固定化は困難である結果が本実験においても確認された。これらの結果より、固定化剤に極性が低いノナデカン酸およびエアロゾル溶液にプロピレングリコールやグリセリンといった高極性溶液を用いることで、海塩粒子にて報告されている原理にて粒子を固定化できることが分かった。しかしながら、トリアセチンやトリエチレングリコールはプロピレングリコールと同程度の溶解度であったにも関わらず、**AMS** での固定化効果が低かったことから、溶解度以外の要因が寄与している可能性も否定できない。結果として、エアロゾル溶液が高極性を有していない限り固定化は難しいことが分かったが、極性の低い成分にて構成された粒子の固定化は今後の課題と言える。



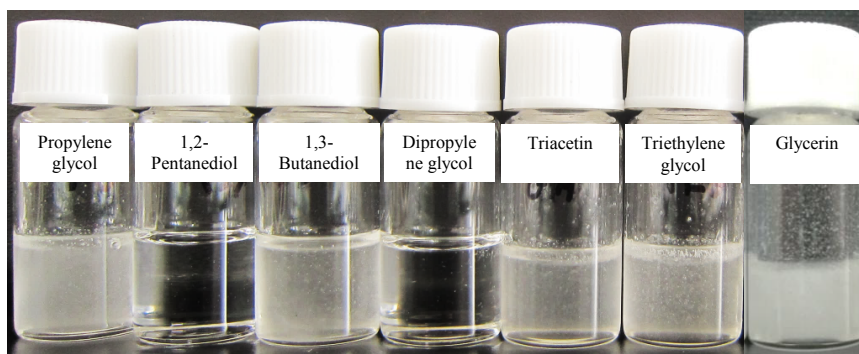


Figure 4-8. Results of the solubility check between the fixation agent (nonadecanoic acid) and aerosol substrates.

Table 4-5. The solubility of nonadecanoic acid for each aerosol substrate

Fixation agent	Solubility (mg/2000 mg at 22°C)						
	Propylene glycol	1,2-pentanediol	1,3-butanediol	Dipropylene glycol	Triacetin	Triethylene glycol	Glycerin
Nonadecanoic acid	0.544	17.7	1.36	13.0	0.670	0.720	0.100

#### 4.3.4 固定化剤を増減した際の影響

固定化剤を増減した際の影響を把握するため、先の検討にて固定化が可能であったプロピレングリコールおよびグリセリンを対象に AMS による測定および煙中の移行量について測定を実施した（煙中の成分量については、無希釈の条件にて煙を直接ケンブリッジフィルターに捕集し、GC-FID にて定量した）。煙中に含まれていたエアロゾル溶液の量および固定化剤であるノナデカン酸の量を Tables 4-6, 4-7 に固定化剤を増減した際の AMS による結果を Figure 4-9 に示す。

Table 4-6. The yields of aerosol substrates (propylene glycol) and fixation agent (nonadecanoic acid) in the smoke

HTP pod			Smoke at 11 <sup>th</sup> – 15 <sup>th</sup> puff		
Tobacco powder (mg/pod)	Propylene glycol (mg/pod)	Nonadecanoic acid (mg/pod)	TPM (mg/puff)	Propylene glycol (mg/puff)	Nonadecanoic acid (mg/puff)
100	100	0	1.19	0.88	0
		1.0	2.03	1.34	0.0018
		2.5	2.38	1.64	0.0028
		5.0	1.98	1.32	0.0036
		10	1.85	1.30	0.0076
		20	2.02	1.42	0.0081
		30	2.13	1.66	0.0074

Table 4-7. The yields of aerosol substrates (glycerin) and fixation agent (nonadecanoic acid) in the smoke

HTP pod			Smoke at 11 <sup>th</sup> – 15 <sup>th</sup> puff		
Tobacco powder (mg/pod)	Glycerin (mg/pod)	Nonadecanoic acid (mg/pod)	TPM (mg/puff)	Glycerin (mg/puff)	Nonadecanoic acid (mg/puff)
100	100	0	0.76	0.45	0
		1.0	1.00	0.51	0.0061
		2.5	1.03	0.64	0.0085
		5.0	1.01	0.60	0.016
		10	1.03	0.69	0.018
		20	1.10	0.68	0.027
		30	0.75	0.62	0.023

固定化剤の量が増加するに従い、AMS の有機物質濃度が増加する傾向にあるが、ある一定以上を超えると増加せず一定となる傾向が確認された。プロピレングリコールとグリセリンにおいて添加量に対する効果が異なり、グリセリンはわずか少量の添加で大きく濃度上昇するのに対し、プロピレングリコールはより多くのノナデカン酸を必要とした。このことは先に実施した溶解度の試験結果から解釈が可能であり、ノナデカン酸はグリセリンに対する溶解度が低いことに起因すると考えられる。即ち、溶解が飽和する添加量以上にて固定化の効果は発揮されると考えられ、必要以上の添加は効果的ではないことが示唆

される。また Tables 4-6, 4-7 より、煙中へ移行した量からも添加に伴う煙中への移行量は一定割合以上で飽和する傾向があり、多量添加が有効ではないことを示している。

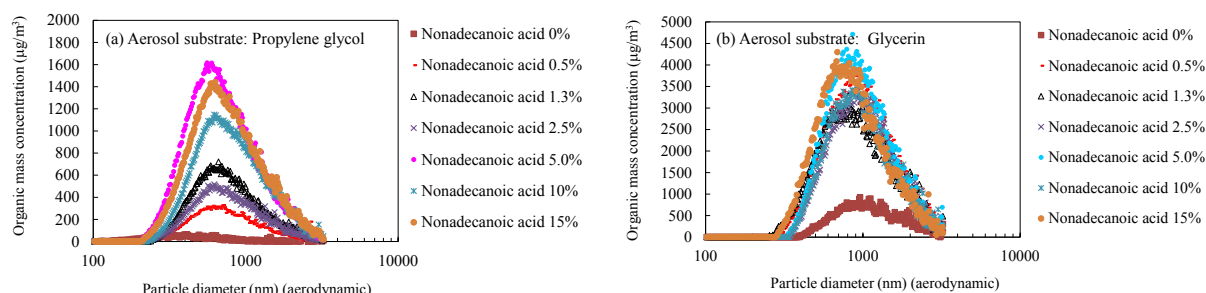


Figure 4-9. Mass size distribution derived by AMS (a) propylene glycol with various levels of nonadecanoic acid and (b) glycerin with various levels of nonadecanoic acid.

#### 4.3.5 AMS 解析による粒径毎の固定化剤の存在割合

先の検討により、固定化が可能な組み合わせであるプロピレングリコールとグリセリンにノナデカン酸を用いた粒子を対象として、AMS の P-TOF モードによる粒径別の固定化剤の成分割合について解析を実施した。ここでは、粒径別に取得したノナデカン酸の強度を全有機物イオンの強度で割った比にて固定化剤割合を解析した。先にも記載の通り、AMS の測定結果において、小粒径領域は有機物イオンの強度値が負となる場合があったため、安定して解析が可能な 300 nm 以上に対して実施した。

Figure 4-10 より、ノナデカン酸の成分割合は、300 - 3000 nm の範囲では概ね大きな差異はないものの、粒径が大きくなるほど質量割合は増える傾向が見られた。これらを分散分析 (有意水準 5 %) で検定した結果、有意な差は認められなかった。Ellison *et al.* (1999)<sup>16)</sup> は、海塩粒子に対して脂肪酸が表面に存在する粒子のモデルを提示しており、表面厚さを考慮した場合、より小さい粒子ほど必要な脂肪酸の割合が大きくなることを述べている。本結果では、ノナデカン酸の質量割合はほぼ同一であったため、より小さい粒径ほどノナデカン酸の膜厚さは薄くなることが予想される。仮に、粒子密度を粒子の主成分であるプロピレングリコールおよびグリセリンとし、粒子の粒径から計算される体積質量と事前に求めた TPM 中のノナデカン酸の質量比から大凡のノナデカン酸の膜厚さを見積もることができる。300 - 3000 nm の範囲では、0.1 - 10 nm の範囲であり、より小粒径ほど膜厚さは薄い傾向となった。従って、より小さな粒子ほど膜の厚さは薄くなるため、固定化の効果は弱まる可能性があると考えられる。本実験では、AMS の感度が低いナノ領域での固定化の質量情報は得られなく、固定化能を確認することができなかった。今後従来までに用いられている LPI や MOUDI など粒径別に粒子を捕集可能な装置を用いて、分級したナノ粒子中の組成情報を調査することが望まれる。

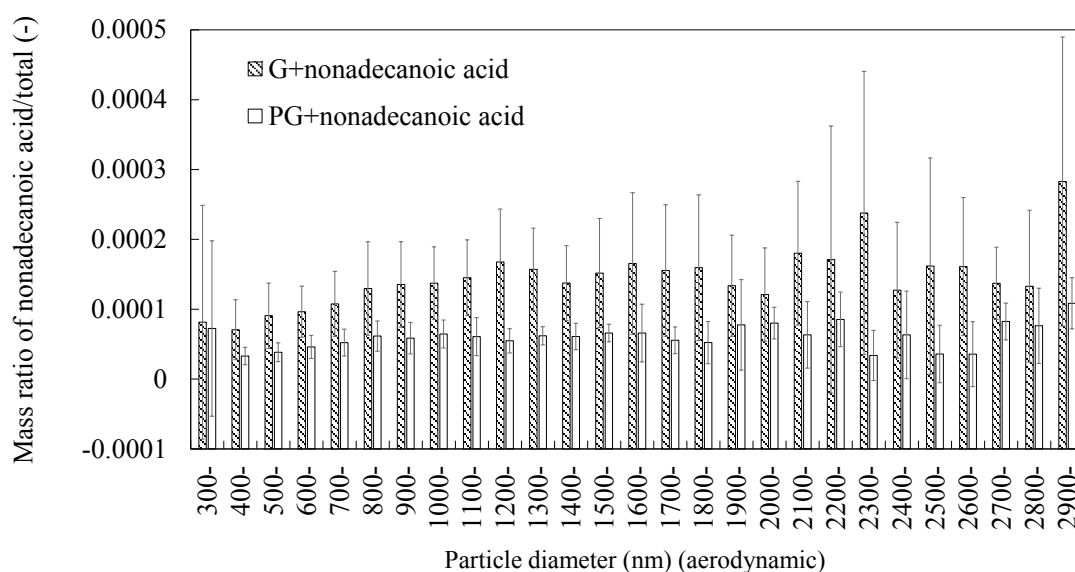
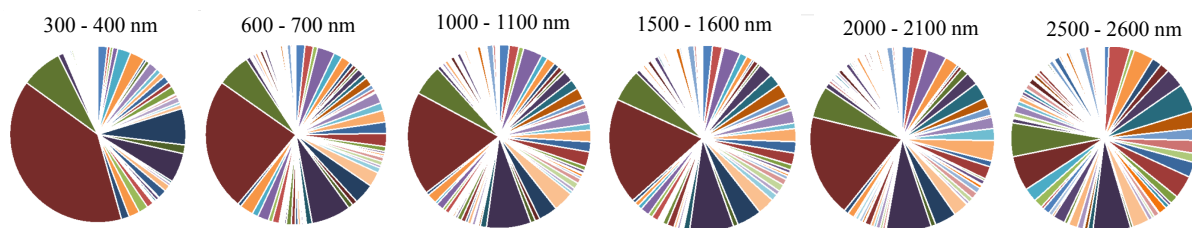


Figure 4-10. Fraction of aerosol fixation agent ( $m/z = 297$ ) with respect to particle size analyzed by the P-TOF mode with AMS ( $N = 6$ ). The intensity of aerosol fixation agent ( $m/z = 297$ ) was divided by the total intensity of negative ions. The error bars show the standard deviation ( $1\sigma$ ).

#### 4.3.6 AMS スペクトル解析による粒径毎のエアロゾル粒子中の成分組成変化

AMS のスペクトル解析を用いて、粒径別の成分組成を解析した。なお、 $m/z = 100$  未満は多量に存在するエアロゾル溶液のスペクトルが支配的となるため、エアロゾル溶液の分子量以上の  $m/z = 100$  以上を解析対象とした。本解析は、固定化が可能な組み合わせであるプロピレングリコールまたはグリセリンにノナデカン酸を用いたエアロゾル粒子を対象とした。結果を Figure 4-11 に示す。3000 nm 以上の解析結果については、質量濃度が低い計測が適正に行われていない可能性があるため結果から除外した。Figure 4-11 より、グリセリンおよびプロピレングリコール共に粒径によって特定の成分のスペクトル強度の割合は異なる傾向がみられるものの、全体的な成分組成は著しく異なることはなく、概ね同一の傾向が確認された。本解析は  $m/z$  を用いた scan 分析であるため、厳密な解析には該当しない。詳細は別途、粒径毎にフィルター捕集を行い、特定の成分量や組成比を計測することで、粒径毎の成分組成を確認する必要があるが、 $m/z$  を用いた本解析結果からは、粒径毎の成分組成は大きく変わらないと結論付けることができる。

(a) Glycerin



(b) Propylene glycol

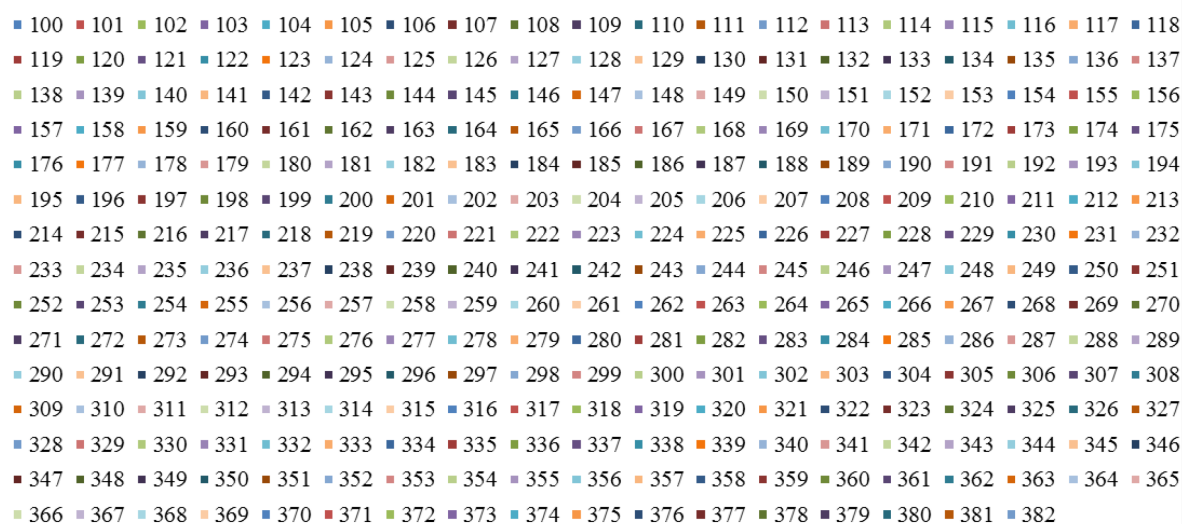
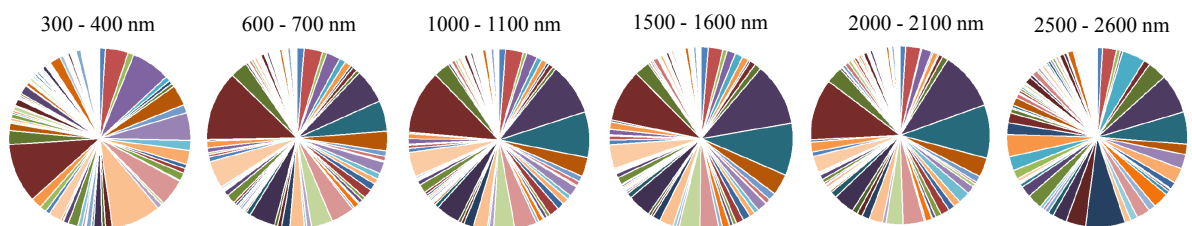


Figure 4-11. The size-resolved composition in particles generated from HTP (a) glycerin and (b) propylene glycol. The analysis was implemented by m/z spectrum derived by AMS P-TOF mode.

#### 4.3.7 固定化剤有無による希釈時の SMPS 粒子径測定結果への影響

固定化剤による SMPS 内部での希釈影響を調査するため、SMPS と光散乱方式である *welas* を用い固定化剤の有無による比較を行った。*welas* は測定可能な粒径範囲が 200 nm 以上であり、計測感度の観点から概ね 300 nm 以下の範囲は SMPS との直接の比較が困難と思われる。また、煙本来の持つ粒径分布は希釈無しの条件にて計測可能な *Spraytec* にて取得した。*Spraytec* は光学補正により 100 nm 以上の粒径が測定可能である。試験においてエアロゾル溶液は、先の検討より固定化可能なプロピレングリコールとグリセリンを用いた。結果を Figure 4-12 に示す。固定化されたプロピレングリコールとグリセリンでは (黒色凡例)、SMPS と *welas* の個数濃度は比較可能な範囲において (粒径 300 nm 以上) 概ね一致することが確認できる。一方で、固定化されていない場合では (赤色凡例)、*welas* においてピーク粒径が大きいことが確認できる。プロピレングリコールの固定化剤がない条件では、SMPS および *welas* 共に 300 nm 以上の粒子がほとんど存在していないことが分かる。これは、揮発性の高いプロピレングリコールは固定化を行わない場合、希釈 Chamber での希釈により多くの粒子が測定前に揮発し縮小していることを示している。一方で、グリセリンは、*welas* の結果において固定化剤有無での濃度差が小さいことから希釈 Chamber での希釈影響は小さいと思われる。しなしながら SMPS 内部での希釈影響が大きく、固定化剤を用いずに SMPS にて測定した場合、ピーク粒径が小さくなることが確認できる。ここで *Spraytec* の粒径分布と固定化された条件での SMPS の粒径分布を比較すると、ピーク粒径に僅かな差異は見られるものの近い結果が得られた。若干の差異が得られた原因は、測定原理の違い等が考えられる。SMPS の結果は、希釈チャンバーでの希釈および SMPS 内部での希釈を介しているにも関わらず、同様の結果が得られたことから固定化の効果が発揮できているものと思われる。

本結果より、希釈による揮発性粒子の測定への影響は非常に大きいことが分かったが、固定化された粒子は実験上の希釈や SMPS 内部での希釈の影響をほぼ受けないことが明らかとなった。揮発性の高い粒子をそのまま SMPS のような希釈を伴う装置にて測定することは誤った結果の解釈を与える可能性があり、揮発性を低減させる工夫が必須と思われる。特に電子たばこなどの測定では、本結果から明らかな様に、粒子の揮発影響は考慮されるべき問題と言える。

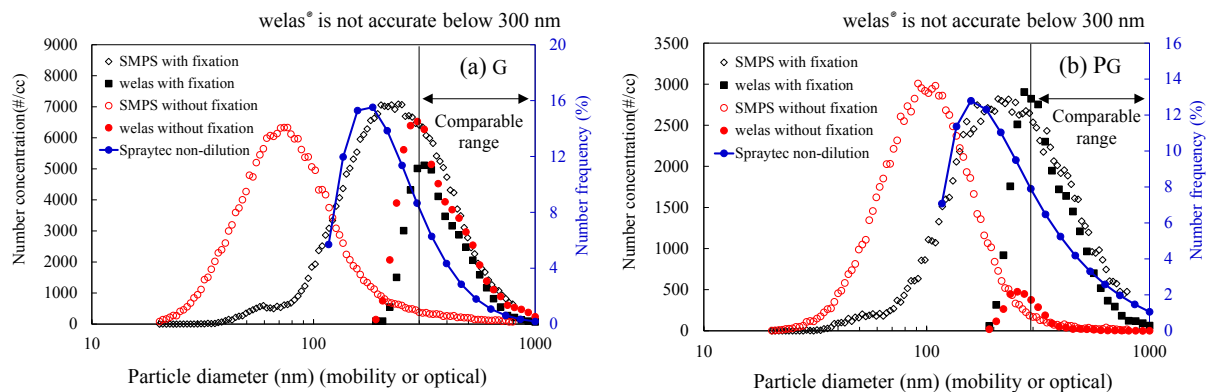


Figure 4-12. Comparison of number concentration between SMPS and welas with volatile aerosols generated by HTP (a) G ( $N = 3$ ) and (b) PG ( $N = 3$ ). The comparison must be difficult in the gray zone. The particle size distribution of Spraytec ( $N = 3$ ) was measured under the condition of non-dilution.

#### 4.3.8 SEM-EDX による固定化効果の確認

固定化剤による粒子固定化の直接的観察を目的として、SEM-EDX による真空条件下での測定を実施した。ここでは、最も固定化効果が高く安定的な組み合わせとして考えられるグリセリンを対象とした。SEM 観察による写真を Figure 4-13 に示す。たばこ細粉とグリセリンのみで HTP にて発生させた粒子は (Figure 4-13 (a))、真空条件が起因し、粒子がすべて揮発し、観察はできなかった。一方で、たばこ細粉とノナデカン酸のみで発生させた場合は、フィルター繊維上に非常に細かい粒子が付着していることが分かり、ノナデカン酸程度の低い揮発性物質であれば SEM での測定は可能であることが分かる。たばこ細粉とグリセリンとノナデカン酸を用いた場合、フィルター繊維に粘性物質の粒子が多く付着していることが確認でき (Figure 4-13 (c))、ノナデカン酸のみの SEM 結果とは明らかに異なることが分かる。これはグリセリンがノナデカン酸により固定化され、SEM 観察が可能となったためと考えられる。Figure 4-13 (c) に見られる付着形態は、ガラス繊維とグリセリンの相性が良いため、繊維に対して粘膜状に広がり付着したためと考えられる。次に Figure 4-13 に併記した EDX の結果を見ると、たばこ細粉とグリセリンのみ (Figure 4-13 (a')) ではフィルター上に粒子が存在しなく、ガラス繊維の組成情報が強くでている。一方で、Figure 4-13 (b') は脂肪酸粒子のため炭素を多く含んでいることが分かる。Figure 4-13 (c') ではグリセリンの持つ酸素原子が多くなり、炭素と酸素の構成比が大きく変化することが確認できる。以上より、グリセリンとノナデカン酸を用いた場合、炭素と酸素を多く含む独自の元素組成となることから真空条件においてもグリセリンが粒子内部に共存していることが分かり、固定化効果が直接的に確認された。



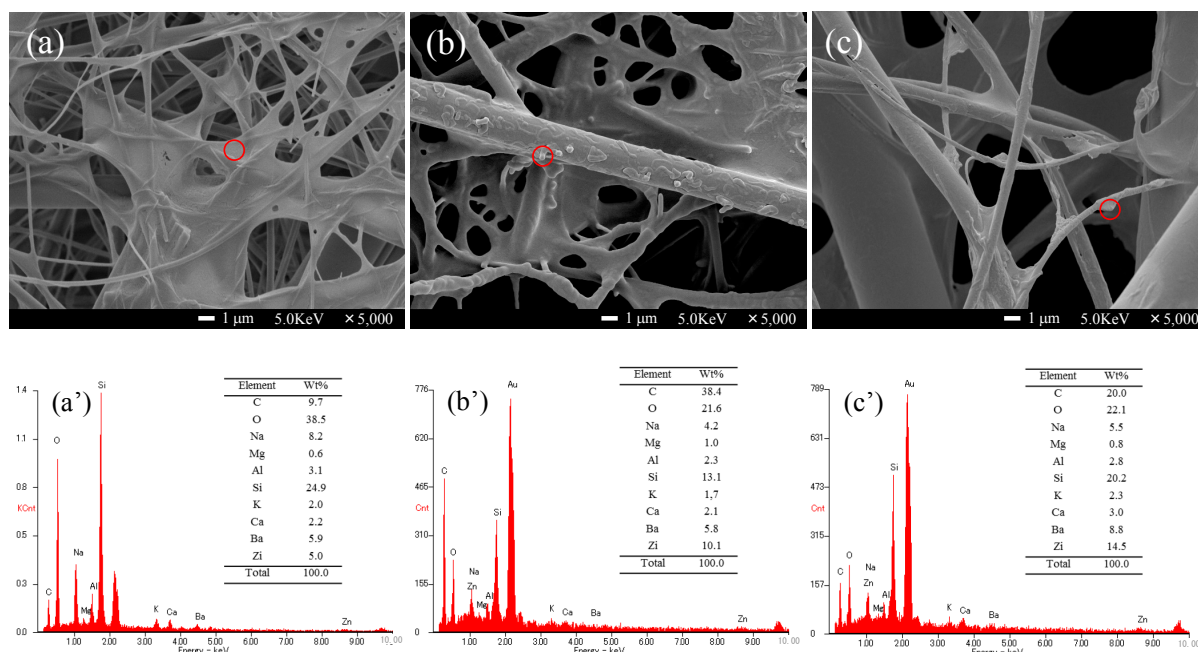


Figure 4-13. SEM image of the aerosol particles generated by HTP with (a) tobacco powders and glycerin (b) tobacco powders and nonadecanoic acid (c) tobacco powders, glycerin, and nonadecanoic acid. SEM-EDX elemental analysis of the aerosols generated by HTP with (a') tobacco powders and glycerin (b') tobacco powders and nonadecanoic acid (c') tobacco powders, glycerin, and nonadecanoic acid. The measurement points are shown by the red circle.

#### 4.3.9 TOF-SIMS による固定化効果の確認および表面状態解析

TOF-SIMS により粒子最表面の主要スペクトルを比較した結果を Figure 4-14 に示す。Figure 4-14 より、たばこ細粉とノナデカン酸のみで発生させた粒子とたばこ細粉とグリセリンとノナデカン酸にて発生させた粒子の最表面の組成は概ね同一であることが分かった。本試験条件では、たばこ細粉を同時に加熱しているため様々な揮発性成分が発生するが、添加したノナデカン酸のピークは強く出ていた (詳細は Figures 4-15, 4-16 を参照)。一方で、グリセリンの親イオンピーク ( $m/z = 91$ ) や開裂イオンピーク ( $m/z = 61$ ) は極めて微量であった。しかしながら、SEM-EDX ではグリセリンに由来する元素組成が確認されたことより、グリセリンは内部に支配的に存在する可能性が高いと考えられる。このことは、粒子の最表面にグリセリンは存在しなく、ノナデカン酸が表面に支配的に存在していることを示している。従って、エアロゾル溶液と固定化剤を同時に揮発凝縮させている本発生形態においても、粒子内で成分が分離しノナデカン酸が表面に局在化することで粒子は固定化されていると考えられる。これは粒子表面を考えた際に、窒素と酸素で主に構成される空気の極性が低く、粒子表面は極性の低い脂肪酸が存在し、内部に極性の高い親水性の溶液等が配置される構造がエネルギー的に最も低く安定するためと思われる。これまでの粒子固定化に関する報告では全て固定化剤を粒子上へ凝縮させる過程を別に設け、粒子を



固定化させるが、エアロゾル溶液と固定化剤の組み合わせにより同一の発生過程によっても固定化は可能であることが分かった。

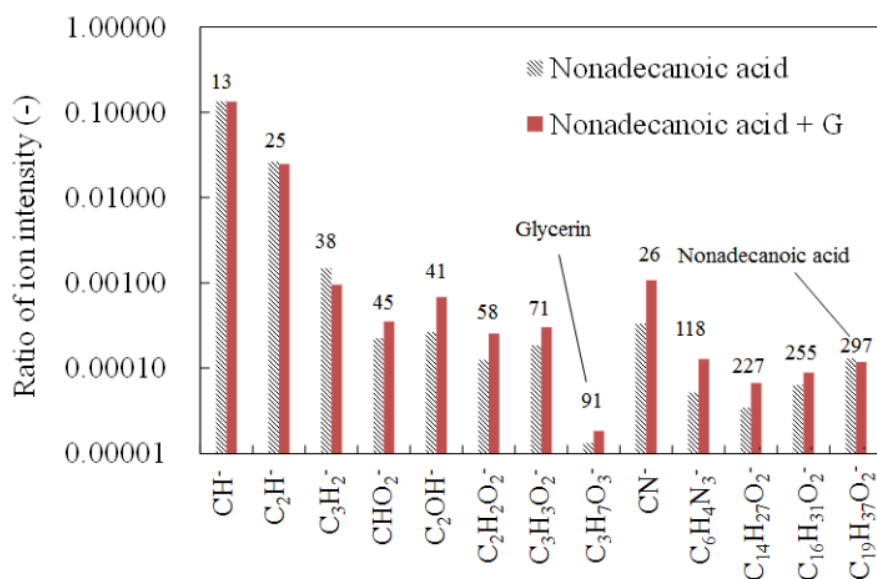


Figure 4-14. Comparison of TOF-SIMS results ( $N = 2$ ) for the surface analysis of aerosol particles generated by HTP with tobacco powders and nonadecanoic acid and tobacco powders, glycerin, and nonadecanoic acid.

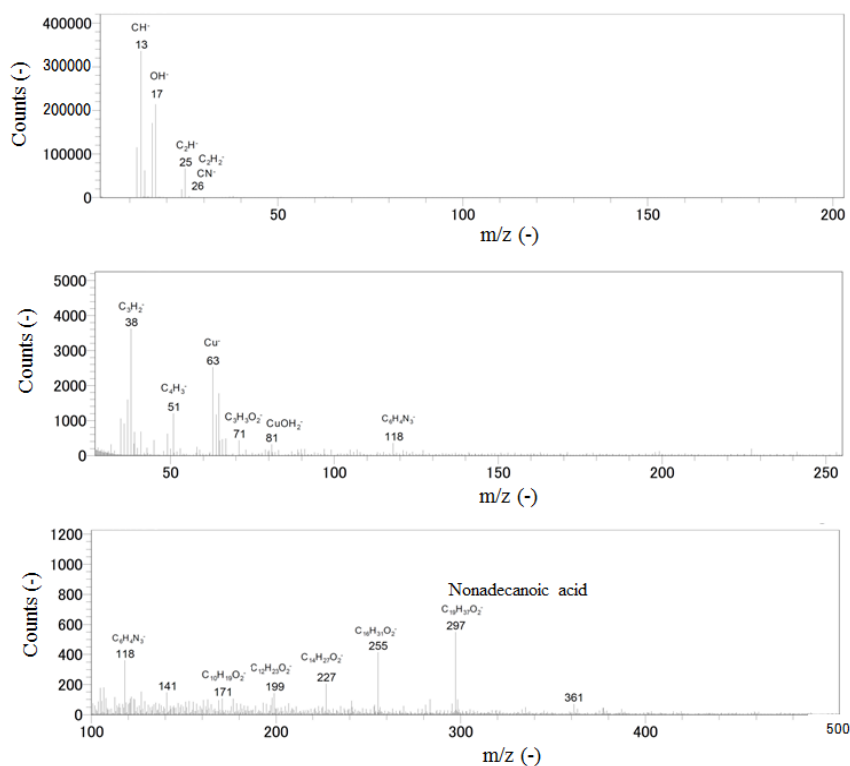


Figure 4-15. TOF-SIMS mass spectrum of the tobacco smoke generated from HTP (the tobacco powders and nonadecanoic acid).

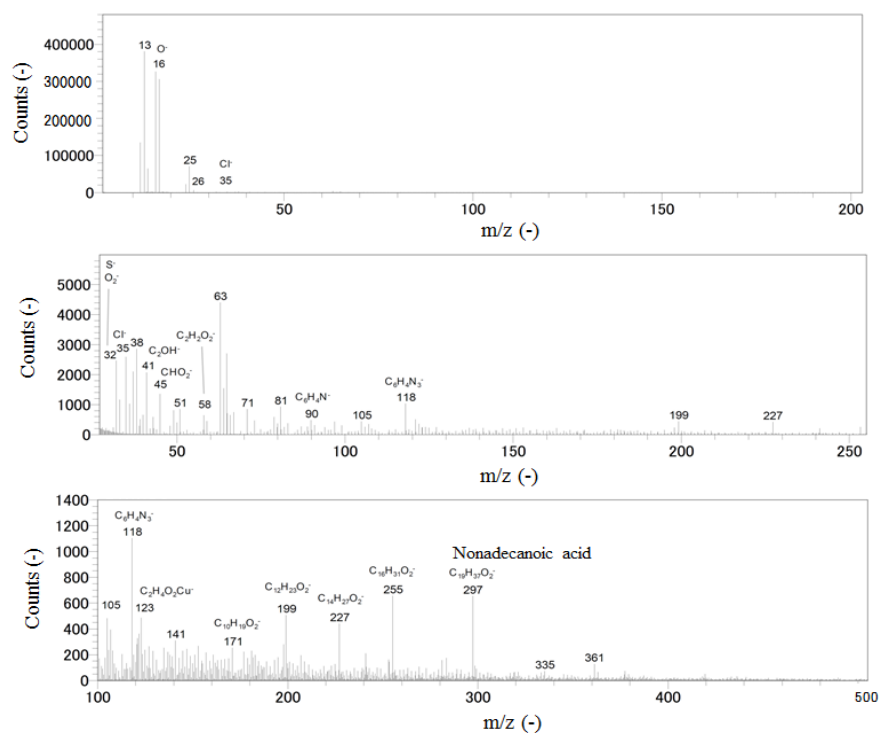


Figure 4-16. TOF-SIMS mass spectrum of the tobacco smoke generated from HTP (the tobacco powders, glycerin, and nonadecanoic acid).

#### 4.4 まとめ

本章では、HTP から生成する揮発性粒子を対象として、粒子の固定化による揮発性を抑制する手法の構築および AMS や SMPS ならびに SEM-EDX や TOF-SIMS を用いた固定化効果の検証を実施した。揮発性粒子を従来までに用いられている希釈や減圧を伴う粒径分布計測器でそのまま測定した場合、希釈や減圧条件が影響し、粒子が縮小/消失することが明らかになった。これらの影響を回避する手段として、粒子を固定化する方法が有効であり、AMS や SMPS での測定は可能となることが分かった。プロピレングリコールおよびグリセリンを効果的に固定化可能な固定化剤はノナデカン酸であり、固定化の効果は固定化剤への溶解度が大きく影響することが分かった。固定化剤を用いて SMPS にて測定した粒子濃度は、光散乱方式である *welas* と比較可能な範囲でよく一致し、SMPS で得られた粒径分布は同じく光散乱方式である無希釈の条件で測定した *Spraytec* によって得られた粒径分布と近いものとなった。

固定化された揮発性粒子は、真空条件下でも測定が可能なほど安定化しており、TOF-SIMS および SEM-EDX の結果から、ノナデカン酸が粒子表面に局在的に存在していることが示唆された。本実験結果より、海塩粒子で報告されている脂肪酸被覆粒子は水だけでなく、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生成されることが明らかとなった。固定化された粒子を AMS の P-ToF mode を用いて粒子の成分組成について粒径物に調査したところ、固定化剤の質量割合は粒径に大きく依存せず一定の割合で存在していることが分かり、スペクトルの成分組成は粒径毎で特徴的な傾向は示さず、粒径によらず一様である可能性が示唆された。

本研究では、減圧条件を伴う粒径分布計測器として AMS を用い、希釈条件を伴う計測器として SMSP を用いたが、減圧条件での計測は AMS での感度や精度の制約の影響を受けナノサイズ (特に 300 nm 以下) での固定化能については、確認することができなかったため、今後他の装置等を用いた測定を行う必要がある。

#### 参考文献 (第 4 章)

- 1) Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2018). Measurements for Size and Composition of Volatile Particles Generated from a Heated Tobacco Product Using Aerosol Fixation Agents. *Aerosol and Air Quality Research*, in press.
- 2) Aerodyne Research, Inc., H-TOF Aerosol Mass Spectrometer Operator Manual version 2.0 [Manual] translated by Shoreline Science Research, Inc., Tokyo (in Japanese).
- 3) Yuki D. and Giles L. (2018). Pharmacokinetics of Nicotine Following the Controlled Use of a Pod-type Heated Tobacco Product. *Journal of Basic and Clinical Pharmacy*, in press.
- 4) Hansen C. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook. -- 2nd edition*, Boca raton, London, New York, Taylor & Francis group.
- 5) Schaller J.-P., Keller D., Poget L., Pratte P., Kaelin E., McHugh D., Cudazzo G., Smart D., Tricker A. R., Gautier L., Yerly M., Pires R. R., Bouhellec S. L., Ghosh D., Hofer I., Garcia E., Vanscheeuwijck P., and Maeder S. (2016). Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 81: S27-S47.
- 6) Forster M., Fiebelkorn S., Yurteri C., Mariner D., Liu C., Wright C., McAdam K., Murphy J., and Proctor C. (2018). Assessment of Novel Tobacco Heating Product THP1.0. Part 3: Comprehensive Chemical Characterisation of Harmful and Potentially Harmful Aerosol Emissions. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 93:14-33.
- 7) Rozicka A., Kujawski W., Guarnieri V., Lorenzelli L., Vasilie A., and Filippov V. (2012). Hydrophobic Membranes for System Monitoring Underwater Gas Pipelines. *Architecture Civil Engineering Environment*, 4: 99-106.
- 8) Murphy D. M. (2016). The effects of molecular weight and thermal decomposition on the sensitivity of a thermal desorption aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 50, (2): 118-125.
- 9) Jurányi Z., Loepfe M., Burtscher H., Allemann M., and Lauber S. (2013, June). *Combination of Optical and Mobility based Number Size Distribution Measurements of Combustion Generated Particles*. Poster session presented at the meeting of 17th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Swiss.
- 10) Zerrath A., Beeston M., Bischof O., Horn H.-G., Krinke T., Johnson T., and Erickson K. (2011, September). *Comparison of a New Optical Particle Sizer to Reference Sizing Instruments for Urban Aerosol Monitoring*. Poster session presented at the meeting of European Aerosol Conference, Manchester, United Kingdom.
- 11) Liu B. Y. H., Romay F. J., Dick W. D., Woo K.-S., and Chiruta M. (2010). A Wide-Range Particle Spectrometer for Aerosol Measurement from 0.010  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ . *Aerosol Air Qual. Res.*

- 10: 125-139.
- 12) Liu Y. and Daum P. H. (2000). The Effect of Refractive Index on Size Distributions and Light Scattering Coefficients Derived from Optical Particle Counters. *J. Aerosol Sci.* 31, (8): 945-957.
- 13) Pandey A., Chakrabarty R. K., Liu L., and Mishchenk M. I. (2015). Empirical Relationships between Optical Properties and Equivalent Diameters of Fractal Soot Aggregates at 550 nm Wavelength. *Opt Express* 23, (24): A1354-62.
- 14) Peterson R. E. and Tyler B. J. (2002). Analysis of Organic and Inorganic Species on the Surface of Atmospheric Aerosol Using Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). *Atmospheric Environment*, 36: 6041-6049.
- 15) Tervahattu H., Juhanaja J., and Kupiainen K. (2002). Identification of an Organic Coating on Marine Aerosol Particles by TOF-SIMS. *Journal of Geophysical Research*, 107, D16: ACH 18-1-ACH 18-7.
- 16) Ellison G. B., Tuck A. F., and Vaida V. (1999). Atmospheric Processing of Organic Aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 104, D9: 11633-11641.



## 第5章 揮発性粒子のたばこ充填層における濾過特性に関する研究

### 5.1 はじめに

本章では、第2章にて実施したたばこ充填層におけるシガレットから生成したたばこ煙の濾過特性の調査を、pod-type heated tobacco product (HTP) から発生した揮発性粒子に置換し実施した。第3章および第4章より、揮発性粒子は粒子中に含まれる成分が粒子から揮発しガス化しやすいことが明らかとなったため、たばこ充填層での濾過は、機械的濾過と吸着が組み合わさった複雑な挙動を取ることが予想される。本検討では第2章と同様に、刻形状や大きさが異なるたばこ充填層を用いて、揮発性粒子の濾過率を各成分において測定することで濾過特性を調査した。解析は、第2章にて得られたたばこ充填層の機械的濾過率が予測可能な実験式を活用し、機械的な濾過と吸着を切り分け実施した。揮発性粒子は前章までと同様に HTP を用いて発生させ、エアロゾル溶液にはグリセリンおよびプロピレングリコールを同量ずつ添加したものを使用した。

揮発性粒子は、その揮発性の高さから構成する成分が環境条件によって揮発し、ガスとして濾材に吸着すると思われる。そのため、成分によって揮発性が異なり、濾過特性も異なると予想される。比較的性状が安定しているシガレットのたばこ煙を対象としたフィルター濾過においても、濾材や成分により濾過率が異なることが報告されており<sup>1-4)</sup>、揮発性粒子ではその影響は顕著となることが予想される。Baggett and Morie (1975)<sup>1)</sup> は、様々な種類の濾材を用いた際のシガレットのたばこ煙における各種セミボラタイル成分（ベンゼン、トルエン、リモネンなど）の濾過率を測定している。成分の蒸気圧が高い程、濾過率は高い傾向が確認されており、特に活性炭は蒸気圧が高い成分の濾過率が高い結果となっている。Tokida *et al.* (1985)<sup>2)</sup> は、6種類の活性炭繊維を用い、各種セミボラタイル成分の成分量を比較し、成分の沸点によって濾過率に差異が生じることを報告している。Formella *et al.* (1992)<sup>3)</sup> は、フィルターの各種パラメーターが濾過率に与える影響を調査しており、セミボラタイル成分を中心に考察が行われている。Inagaki (2003)<sup>4)</sup> は、フィルターの捲縮等に着目した試験を実施し、各種セミボラタイル成分の測定が実施されている。Inagaki (2003) の報告では、粒子相からの成分の揮発やセミボラタイル成分において中程度の蒸気圧を有する成分で最も濾過率が高い結果が示されている。これらの結果は、シガレットのたばこ煙においても、粒子相からガス相への揮発が起きることで機械的な濾過に加えて吸着等のガス捕捉の機構が寄与していることを示している。しかしながら、既往の報告ではシガレットのたばこ煙且つフィルター部のみに対する試験のみ実施され、揮発性が高い粒子についての知見はこれまでに報告されていない。またセミボラタイル成分の濾過特性はたばこ煙およびシガレット用フィルターを対象とした報告がある一方で、一般的な充填層での報告は、これまでにほとんど存在しない。本検討では、限られた成分数ではあるが、揮発性粒子の充填層濾過に関する濾過特性を明らかにするため検討を実施した。なお、第

3 章および第 4 章の結果より、HTP から発生した揮発性粒子は、粒径毎の成分組成は大きく異なることはなく、ガス-粒子分配に関しても発生直後の状態では、粒子相が支配的であることを前提に、試験および解析を実施した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 たばこ充填層のサンプル

試験に用いたサンプルを Table 5-1 に示す。第 2 章で用いたシガレットサンプルと同様に、市場品シガレットから異なる刻物性を持つサンプルを選択した。たばこ充填層は、100 本の平均重量に対して標準偏差に概ね等しい $\pm 10$  mg で選別を行い、湿度 60 %、室温 22°C で 48 時間以上調和した後、たばこ充填層の通気抵抗の平均値に対して標準偏差に概ね等しい $\pm 5$  mmH<sub>2</sub>O で選別を行い試験に使用した。シガレットのフィルター部は除去し、巻紙からの空気流入による影響を除外するため、セロハンテープにより巻紙部をシールした。

各サンプルにおける充填率は、刻の見掛け密度を水銀圧入法により測定し、刻重量およびシガレット内空塔体積より求めた。サイズ形状係数は、市場品の刻物性に左右されるが、本実験実施時のシガレットの刻物性は特異的なもの（刻幅が小さい/大きいなど）が存在しなくなっていた。そのため本章での試験は、第 2 章の試験時と比較し、サイズ形状係数の値の幅が小さくなっている。しかしながら、濾過率とサイズ形状係数の傾向は確認できると考え、本試験では Table 5-1 に記載の 8 種類のシガレットサンプルにて実施した。

Table 5-1. Physical properties of tobacco columns with various commercial products (8 products)

Sample name	Net tobacco weight (g/cigarette)	Packing density (-)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Column length (mm)	Circumference (mm)	Shape-size Factor (-)
Commercial brand G	0.605	0.333	0.664	57.0	24.8	2.25
Commercial brand H	0.485	0.385	0.461			4.07
Commercial brand I	0.675	0.323	0.765			3.24
Commercial brand J	0.560	0.327	0.627			3.77
Commercial brand K	0.650	0.345	0.690			2.06
Commercial brand L	0.600	0.329	0.666			3.14
Commercial brand M	0.530	0.393	0.494			3.85
Commercial brand N	0.535	0.336	0.582			3.25



### 5.2.2 たばこ充填層の刻物性の測定

たばこ充填層の刻物性は第2章と同様の方法にて実施した。第2章の検討結果より、たばこ充填層の濾過率とサイズ形状係数は相関性が高かったため、本章においてもサイズ形状係数を求めるため同様に通気抵抗測定を実施した。通気抵抗の測定は、流量に対する充填層の空気抵抗を測定した。具体的には、通気抵抗測定器（玉置製作所，通気抵抗測定装置）を用い、流量（0.4 L/min -2.5 L/min）の範囲で吸引した際の大気圧との差圧を水柱高さとして測定した。得られた通気抵抗値と式（2-27）-（2-29）を用いて、サイズ形状係数を求めた。

### 5.2.3 HTP の仕様および濾過率測定

HTP は Table 5-2 に示す仕様にて試験を実施した。第4章にて揮発性粒子の揮発性低減に用いた固定化剤は、粒子表面に局在的に存在することで揮発性を低減させることが明らかとなっている。そのため、固定化剤は粒子からの成分の揮発性を低減する効果が期待でき、本試験では、固定化剤を用いた際の充填層における濾過率への影響を併せて調査するため、プロピレングリコールおよびグリセリンに対して効果的なノナデカン酸を添加したサンプルも併せて用いた。プロピレングリコールおよびグリセリンは同重量比で添加し、第3章で用いた HTP B の構成と同様である（僅かにたばこ細粉重量とエアロゾル溶液量の比が異なるのみ）。

HTP から生成する1吸煙当たりの煙量は、フィルターを使用していないシガレットと比較すると絶対量が少ないため、分析機器での検出および測定精度低下が懸念される。そのため、本試験では5吸煙当たりの捕集を行い、5吸煙毎に濾過率を求める方法を採用した。測定は15吸煙目まで継続させ、1-5吸煙目、6-10吸煙目、11-15吸煙目の3区分に分け5吸煙毎にたばこ充填層を交換し、濾過率を求めた。5吸煙毎に交換することで付着した成分の再リリースによる影響を極力排除することが可能である。HTP から生成する粒子は、初期の吸煙であるほど水分の含水率が高く、本実験ではグリセリンやプロピレングリコールを揮発性粒子の主成分として解析を行うことを目的に、水分の含水率が低い11-15吸煙目の結果にて解析を行った。

Table 5-2. Sample conditions of HTP used in the filtration experiments

Sample	Tobacco leaf	Net tobacco weight (mg/pod)	Aerosol substrate	Substrate amount (mg/pod)	Fixation agent	Fixation amount (mg/pod)	Smoking condition
HTP D					-	-	
	Burley	100	PG/G	50/50			HCl
HTP E					Nonadecan- oic acid	10	(55 ml/2s)

喫煙試験は、喫煙機 (Borgwaldt, RM20D) を用いて測定を実施した。HTP から発生した直後の煙および空気は、加熱部ヒーターにより熱を保持し、たばこ充填層部で蒸気が凝縮する可能性が懸念されたため、HTP から 5 cm のシリコンチューブを設け、放熱させた状態でたばこ充填層に導入させた。熱電対を用いた測定により、煙および空気の温度は 30°C を下回っていることを確認しており、たばこ充填層 (実験条件の 22°C) との温度差は 10°C 以下のため、温度差による凝縮の影響はほぼ無視できる条件と言えるであろう。たばこ充填層の長さは 7 mm、14 mm、27 mm、57 mm の 4 つの条件にて試験を実施し、喫煙条件は 55 ml/2s (喫煙間隔 28 秒) の下、喫煙試験を 4 回以上繰り返し実施した。試験では、予めたばこ充填層を使用していない条件にて生成量を把握した後、たばこ充填層を着用させ、通過したエアロゾルをケンブリッジフィルター (Borgwaldt, 44 mmφ) に捕集し、対象とする成分および TPM 重量の測定することで、減衰率から濾過率を求めた。Figure 5-1 に実験の概要図を示す。

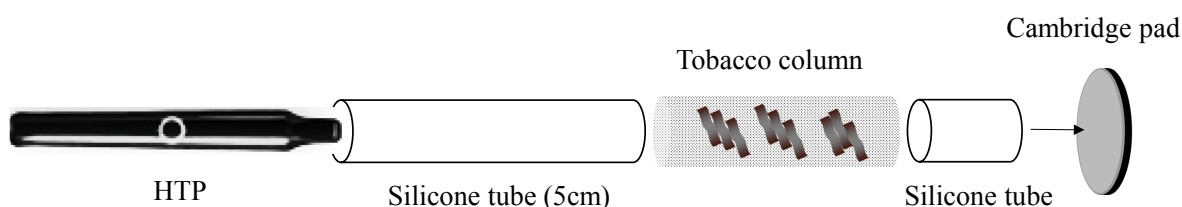


Figure 5-1. Experimental setup of the filtration measurement with HTP.

#### 5.2.4 抽出および成分分析

エアロゾル中の構成成分の代表物質として、揮発性粒子の主成分であるグリセリン、プロピレングリコールを測定対象成分とした。加えて、香喫味成分の一種であり、且つ第 3 章の実験にてガス-粒子分配率が既知であるニコチンも分析対象とした。また、第 3 章にてアニュラーデニューダーを用いた試験を実施し、デニューダー内での粒子からの成分揮発速度を求めており、たばこ充填層内においても同様に成分が粒子から揮発することが予想され、揮発速度を比較するため共通した成分としてニコチンを指標とした。HTP から生成する TPM は水や揮発性有機化合物を多く含むため、TPM はグリセリンやプロピレングリコールと比較してより揮発性が高い成分の挙動を示すと考えられる。従って、本試験では他の揮発性有機化合物の指標として TPM も濾過率測定の対象とした。

成分分析は、揮発性粒子が捕集されたケンブリッジフィルター (Borgwaldt, 44 mmφ) をメタノール溶液にて 40 分間振とう抽出を行い、FID (Flame Ionized Detection)を備えた GC (Agilent, California, USA, 7890A, Gas Chromatograph) にて分析を行った。カラムは DB-WAX (Agilent, length: 30 m, inner diameter: 0.53 mm, thickness: 1 μm) を使用した。GC の条件は、

キャリアガスにヘリウムを用い、流量は 3.0 ml/min の下、導入部を 230°C、検出器の温度を 250°C、オーブンの温度を 160°C に設定し測定を実施した。

#### 5.2.5 粒径分布測定

たばこ煙の粒径分布測定は、Spraytec (Milvern, Worcestershire, UK, model STP5321) により実施した。測定方法は第3章にて記載の内容と同一である。約70 ml の小型のセルに HTP の吸い口部から吐き出される煙を導入して計測することで、632.8 nm 波長のヘリウム-ネオンレーザーにより測定した。測定は各サンプルに対して3 - 4 回繰り返して実施し、喫煙パフ毎に測定を実施した後、平均値を測定値とした。測定結果は、各パフ2秒間の喫煙において、レーザーの透過光強度が、20 - 60 %にあり且つ安定的に頻度分布が得られている領域の0.1秒毎の測定値を平均化した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 揮発性粒子の機械的濾過と濾過特異性

HTP を用い Commercial brand H を用いた際の各成分の濾過率および対数透過値を Figure 5-3 に示す。なお Figure 5-3 には、第 2 章にて確立したたばこ充填層における機械的濾過率の予測式を用いた計算結果を併記した。Figure 5-2 に示す通り、喫煙回数の進行に伴い僅かに粒径は小さくなる傾向があるものの、質量ピーク粒径に大きな差異は確認されなく、約 550 nm 付近であった。そのため Figure 5-3 の機械的濾過率の計算では、エアロゾル粒子径を 550 nm として計算した。

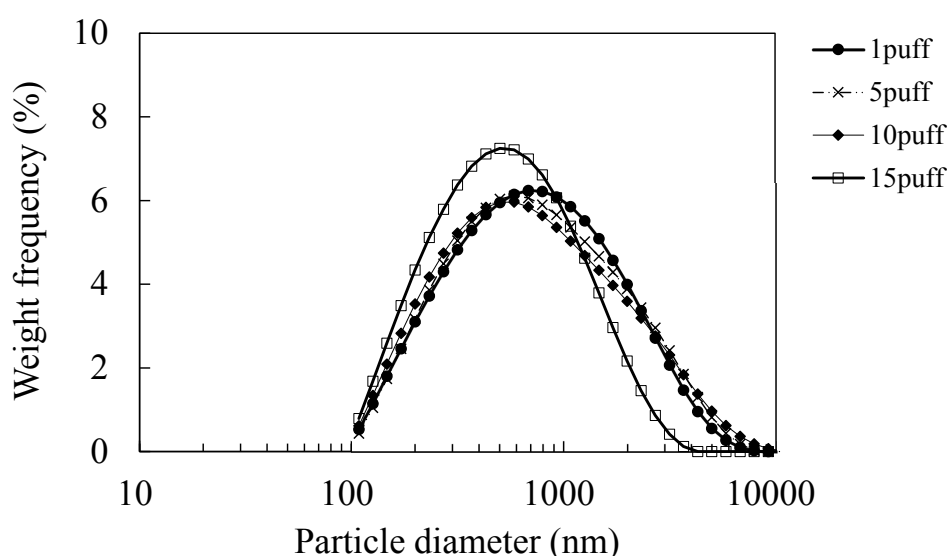


Figure 5-2. Particle size distribution of HTP D on weight basis.

Figure 5-3 より TPM の濾過率が最も高いことが分かり、次いで、プロピレングリコールニコチン、グリセリンの順に高い結果となっていることが分かる。濾過率は、蒸気圧と関係性が高く、20°C における蒸気圧 (TPM: 11.6 Pa、プロピレングリコール: 10.6 Pa、ニコチン: 6 Pa、グリセリン: 0.01 Pa) の順となった。TPM は様々な成分を含む総称のため、ケンブリッジフィルター上に捕集した温度毎の TPM 重量減少速度からニコチン、プロピレングリコール、グリセリンの成分減少速度を参照し見積もった値である。

グリセリンは蒸気圧が低い成分であり、概ね 550 nm の粒子の機械的濾過率と値が一致していることから、捕捉機構は機械的濾過に支配されていると言える。一方でその他の成分は、グリセリンよりも濾過率が高いことから、機械的濾過に加えて、他の捕捉機構が作用していることが分かる。この理由として、充填層内において粒子からの成分揮発によりガス相へ分配した成分が、充填層内の充填物表面にガス吸着していることが考えられる。第 3 章にて行ったアニュラーデニューダー内での粒子からの成分揮発に似た現象が起きて

いると思われ、粒子相からガス相への揮発進行および吸着サイトへのガス捕捉が充填層内部において生じていると考えられる。たばこ刻は多くの空隙を持つ多孔質体として知られており、表面に多くの吸着サイトを持つ。Sakamoto and Nakanishi (1993)<sup>5)</sup>の報告によれば、約  $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有しているため吸着サイトは十分存在し、対象とする粒子の揮発性が高い場合、充填層内部では機械的な濾過に加え、粒子相から揮発した成分の吸着が生じると考えられる。

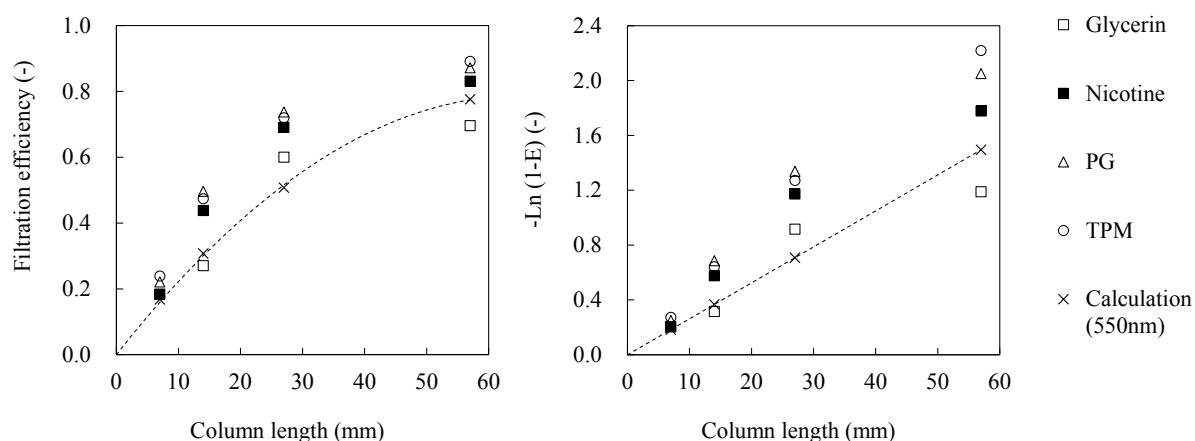


Figure 5-3. Filtration efficiencies and logarithm transparent ( $\ln(1-E)$ ) of various compounds through the tobacco column (Commercial brand H).

ここで機械的濾過に支配されているグリセリンとの各成分の濾過率の差分を充填層長さに対してプロットすることで、見掛けの吸着により捕捉された成分量を見積もることができる。対数透過値とした見掛けの吸着率の結果を Figure 5-4 に示す。Figure 5-4 より機械的な濾過率を差し引いた後の見掛けの吸着量の対数値は、カラム長さに対して一次直線として示すことが可能であった。このことは、カラム長さに対して、擬一次的にたばこ刻への吸着が起きていることを示している。

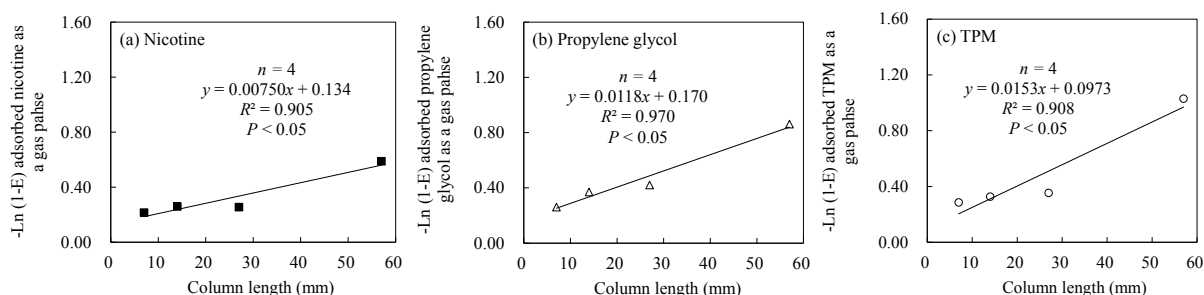


Figure 5-4. The apparent adsorption rate of (a) nicotine, (b) propylene glycol, and (c) TPM with respect to the tobacco column length (Commercial brand H). The adsorption rate was calculated by the difference in the filtration efficiencies between glycerin and each compound.

第3章にてアニュラーデニューダー内でのニコチンの揮発速度 (Figure 3-13) と本実験で得られた見掛けの吸着速度を比較すると、アニュラーデニューダーでは mm 単位当たりの吸着速度定数  $K$  は 0.0014 (-/mm) となる。一方で、たばこ充填層内部での吸着速度定数  $K$  は 0.011 (-/mm) となりオーダーが異なる速さで吸着が起き、同一長さ当たりの吸着量はたばこ充填層において圧倒的に多い結果となる (揮発速度はたばこ充填層またはデニューダー長さに対する対数透過値の傾きで示される。式 (3-3) を参照)。たばこ充填層内部では吸着物が、流路の至る箇所が存在するため、濾過と吸着が同時に進行する。一方で、アニュラーデニューダーでは、吸着剤は管壁にのみ存在する。そのため、吸着剤が至る場所に存在するたばこ充填層での吸着はより加速して起きやすいと考えられるが、詳細はさらなる調査が必要である。

本実験結果から、たばこ充填層のような多孔質体および充填構造であれば、機械的な濾過に加えて粒子からの成分の揮発およびガス吸着が生じ、見掛けの濾過率は大きな値となることが明らかとなった。ここで、Commercial brand H を含め Table 5-1 に示す異なる刻物性を持つ市場品 8 種類を用いた際の見掛けの吸着量を充填層通気抵抗に対してプロットした結果を Figure 5-5 に示す。見掛けの吸着量は、異なる刻物性を持つサンプルを含めた際、通気抵抗と高い相関関係を示すことが分かる。見掛けの吸着量を対数値とした場合、通気抵抗に対して直線関係となっていることから、吸着は通気抵抗に対して擬一次的に生じている。通気抵抗は充填層の表面積を最も反映する物理量として考えることができ、たばこ充填層での見掛けの吸着量は成分毎に通気抵抗との関係性を把握することで容易に推定が可能であると思われる。これらの結果は、たばこ充填層でのガス吸着は、表面積が不足し吸着律速となっていることを示しており、粒子からの成分の揮発は比較的速い速度で起きていることを示している。

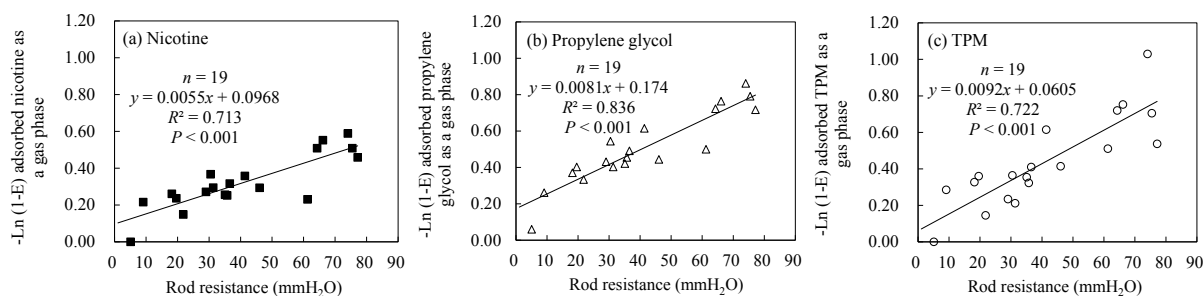


Figure 5-5. The apparent adsorption rate of (a) nicotine, (b) propylene glycol, and (c) TPM with respect to the tobacco rod resistance among 8 commercial products.

### 5.3.2 揮発性粒子におけるサイズ形状係数と濾過率の関係性

Table 5-1 に示した異なる刻物性を持つ 8 種類の市場品シガレットを用い、サイズ形状係数と機械的濾過率の指標成分となるグリセリンの濾過率との関係性について調査した。結果を Figure 5-6 に示す。なお、本結果は市場品シガレットによって充填率が異なるため、充填率を 0.385 と一定した条件での計算結果 (式 (2-14) を使用) およびたばこ充填層長さを 27 mm とした条件にて結果を示している。第 2 章における PSL を用いた結果と同様に、サイズ形状係数とグリセリンの濾過率の間にはやや高い相関関係が認められた。第 2 章の結果と比較し (Figure 2-9)、サイズ形状係数と濾過率の間の傾きがやや大きく、同等の線速度相当の実験条件で比較した場合 (吸煙容量 55ml/2s は 1.65 L/min に相当)、PSL: 0.0323 (-) と HTP: 0.0585 (-) と大きい値となった。このことは、本実験では HTP を用いた粒子発生により、粒子径がシガレットのたばこ煙を模擬した PSL (200 nm) と比較し大きく濾過率されやすい条件にあることが起因していると考えられる。そのため、サイズ形状係数に対する濾過率の応答性は対象とする粒子によって異なり、濾過率の推定や実験式構築においては、別途実験式を構築する必要があると思われる。本結果より、揮発性粒子においても機械的濾過の指標成分は、サイズ形状係数と濾過率の間に関係性が認められたため、サイズ形状係数は機械的濾過特性を示す成分には有効であると言える。

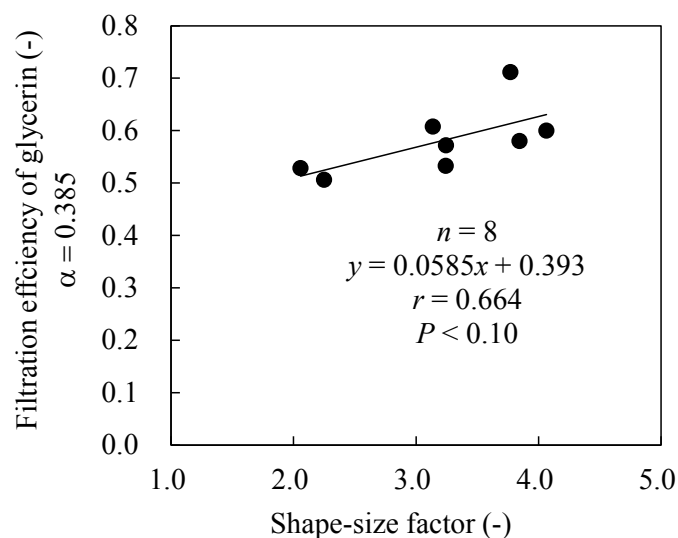


Figure 5-6. Relationships between filtration efficiency of glycerin in tobacco smoke generated from HTP and shape-size factor.

### 5.3.3 固定化剤添加による揮発性粒子の濾過率への効果

固定化剤 (ノナデカン酸) を用いた際の充填層における濾過率への影響を Figure 5-7 に示す。固定化剤を用いた場合、プロピレングリコールおよび TPM の濾過率がやや低減する傾向が確認された。一方でグリセリンやニコチンへの影響は確認されなかった。また、

プロピレングリコールおよび TPM の濾過率はグリセリンと同等までは低減することはできなかったため、固定化剤の粒子被覆による成分の揮発性低減効果は、濾過において十分に発揮できていない可能性が示唆される。固定化剤はより揮発性が高い成分に有効に作用すると考えられ、プロピレングリコールや揮発性成分を多く含む TPM においては効果が見られたと考えられる。一方でグリセリンは揮発性が十分低く、濾過機構は機械的濾過に支配されているため、ノナデカン酸の効果はほとんど見られなかったと考えられる。ニコチンはグリセリンよりも揮発性が高いため、一定の効果が見られると予想されたが、本試験結果では固定化剤添加による差異が見られなかった。この理由として、固定化剤の効果が完全ではないことやニコチンは他の支配要素があることが考えられる。第 4 章の AMS を用いたスペクトル解析では、ノナデカン酸を用いた際の粒子中のニコチンのスペクトル ( $m/z = 161$ ) は十分な強度にて確認されていたことから、粒子内にニコチンが存在していることは AMS による減圧条件下の測定においても確認されている。従って、固定化剤を用いた条件においても、ニコチンが充填層内で粒子から揮発しガス吸着することは、他の支配要素により粒子中から揮発しやすい状態となっていたことが推察される。仮にニコチンが固定化剤を添加した条件において、粒子表面に局在化していた場合は、固定化の効果は顕著に見られず、粒子から揮発しやすい状態にあると思われる。AMS での測定時と異なる条件は用いた葉たばこの種類であり、葉たばこから生成した成分の違いが影響している可能性等も示唆されるが、固定化剤の効果が特定の成分で見られないことは今後さらなる調査が必要である。本実験結果より、固定化剤は揮発性粒子の濾過に寄与することが確認できたが、成分によって効果の多寡が異なることが分かった。

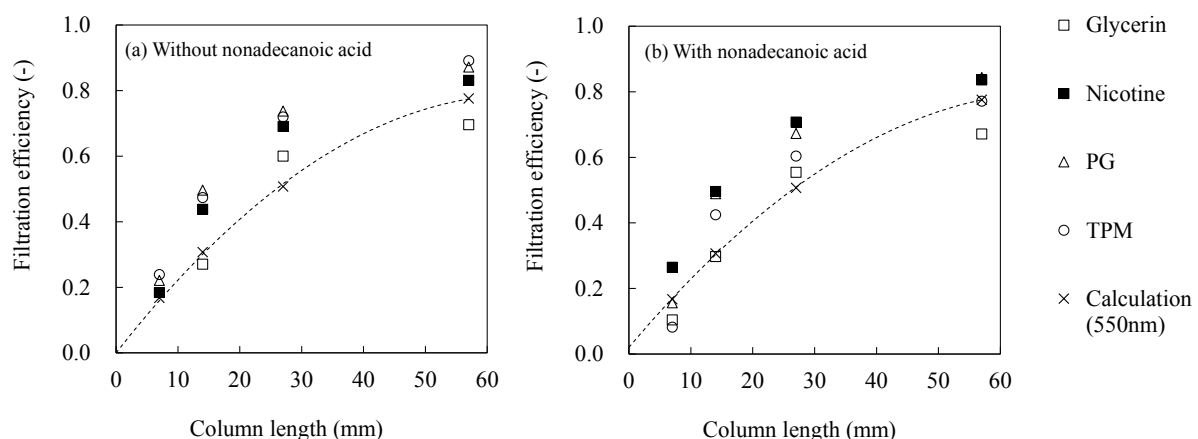


Figure 5-7. Filtration efficiencies of the tobacco column (Commercial brand H) (a) without the fixation agent (nonadecanoic acid) and (b) with the fixation agent (nonadecanoic acid).



## 5.4 まとめ

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た。揮発性粒子の機械的濾過率は、揮発性が十分に低い成分を指標成分とした場合、粒子径に依存した機械的濾過率と一致することから、従来までの充填層の知見が適用できることが分かった。また第 2 章にて示されたサイズ形状係数は、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が分かった。

揮発性粒子の特異的な濾過現象として、粒子中に易揮発性の成分を含んでいる場合、粒子から成分が揮発し充填層の濾材表面に吸着することが分かった。濾過率において機械的濾過率からの増加分を見掛けの吸着率とすると、見掛けの吸着率はたばこ充填層の通気抵抗と関係性が高く、擬一次的速度でたばこ充填層内に吸着していることが示唆された。これらの吸着による濾過率の増加は固定化剤を用いることで、揮発性の高い成分について低減することが可能であった。しかしながら、機械的な濾過率とは若干の差異が見られ、また一部の成分については効果が見られなかったことから、今後他の因子を含めたさらなる調査が必要であると思われる。

## 参考文献 (第 5 章)

- 1) Baggett M. S. and Morie G. P. (1975). Selective Removal of Semivolatile Components of Cigarette Smoke by Various Filters. *Beitrage zur Tabakforschung*, 8, (3): 150-152.
- 2) Tokida A., Toda T., and Maeda K. (1985). Selective Removal of Semivolatile Components of Cigarette Smoke by Activated Carbon Fibers. *Sen'i Gakkaishi*, 41, (12): 65-73.
- 3) Formella K., Braumann T., and Elmenhorst H. (1992). The Influence of Different Filter Parameters on the Semivolatile Composition of Mainstream Smoke. *Beitrag zur Tabakforschung International*, 15, (3): 123-128.
- 4) Inagaki M. (2003). *Study on Filtration Mechanism of Particulate and Vapor Components in Tobacco Smoke by Cigarette Filters* (Unpublished doctoral dissertation). Kanazawa University, Kanagawa (in Japanese).
- 5) Sakamoto K. and Nakanishi Y. (1993). Preparation for Measurement of the Distribution of Pore Sizes of Tobacco. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 67, (12): 1721-1725.

## 第 6 章 結論

### 6.1 各章の結論

本論文は、たばこ充填層の濾過特性を明らかにすることを目的として、シガレットのたばこ煙および pod-type heated tobacco product (HTP) のたばこ煙を用いた調査を実施した。HTP を含む Heated Tobacco Product はごく近年普及してきた製品形態であるため、濾過特性に関わる粒径分布やガス-粒子分配を把握する評価系の確立およびその評価を本研究において実施した。以下に第 2 章から第 5 章までの各章の結論を記載する。

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。

第 3 章では、たばこ煙のガス-粒子分配測定の評価手法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 AD-FP 法に着目し、評価手法の確立を実施した。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となることが確認できた。また本評価においてシガレットおよび HTP から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は大きく、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、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および評価を実施した。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分かった。特に、電子たばこや Heated Tobacco Product 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唆された。固定化された揮発性粒子は真空条件を伴う SEM-EDX や 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していることが明らかとなった。

第5章では、第2-4章にて得られた知見を活かし、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成分が揮発し、充填物表面にガス吸着することが示唆された。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示すことが可能であった。

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り、今後のさらなる研究への活用が期待される。

## 6.2 今後の課題

本論文はたばこ充填層の濾過ならびに揮発性粒子の粒子特性の評価について多くの新しい知見を見出し、併せて新しい評価手法を構築した。しかしながら研究過程において、未解明な部分や課題も抱えている。

第2章では、既往の充填層の機械的濾過式についてサイズ形状係数の組み込みを実施したが、たばこ充填層での適合性は良好であるものの、他の充填層を用いた際の適用性について実施には至らず、今後、他の充填物などを用いた試験が必要であると思われる。

第4章では、固定化を用いた揮発性粒子の測定手法について簡易的且つ実用的な提案を実施したが、用いた測定装置の検出精度が影響し、300 nm 以下の減圧条件下における固定化能については確認が不十分である。減圧を伴う測定装置としては、DMS などが既製品として存在するため、これらの装置を用いた測定を通じて今後検証が必要である。

第5章では、揮発性粒子のたばこ充填層での濾過について調査を実施した。揮発性粒子の特異性として、充填層内部において粒子中から成分が揮発し、充填物にガス吸着する現象が確認されたものの、本実験では固定化剤を用いた粒子の揮発性低減の効果が確認できる成分とできない成分に二分された。固定化剤は粒子表面に局在化することで、粒子の揮発性を低減する一方で、充填層内部においてこれらの効果が不十分である成分が存在することは、固定化能が十分ではないこと、または特定の成分が粒子内部で同様に局在化している可能性が考えられる。本論文で実施した試験では、これらの調査は実施に至らなかったため、今後詳細に検討をする余地があるものと思われる。

## 記号一覧

### (第1章)

- $A$ : 対象成分のガス相の濃度 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )  
 $B$ : ガス相分配比 (-)  
 $C$ : 粒子相分配比 (-)  
 $D$ : ガス拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_C$ : 球相当径 ( $\text{m}$ )  
 $F$ : 対象成分の粒子相の濃度 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )  
 $f_{\text{gas}}$ : ガス分配率 (%)  
 $H$ : ヘンリー定数 (-)  
 $i$ : 通過させる粒子の粒径 ( $\mu\text{m}$ )  
 $j$ : 事前に沈着した粒子の粒径 ( $\mu\text{m}$ )  
 $L$ : デニューダー長さ ( $\text{cm}$ )  
 $k$ : 実験式の切片 ( $\text{g}$ )  
 $K_a$ : ガス吸着定数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $K_e$ : ガス揮発定数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $m$ : ガス量 ( $\text{g}$ )  
 $m_P$ : 粒子一つ当たりの平均質量 ( $\text{kg}$ )  
 $n$ : 粒子個数 (個)  
 $P$ : 粒子の透過率 (%)  
 $Q$ : 流量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )  
 $q_F$ : 濾過効率 ( $\%/\text{mmH}_2\text{O}$ )  
 $r$ : デニューダーの段数 (-)  
 $S$ : 非球形粒子の表面積 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )  
 $\sigma$ : 沈着した粒子体積を充填物体積で除した値 (-)  
 $\Delta p$ : 圧力損失 ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )  
 $\rho_P$ : 粒子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $\varphi$ : エアロゾル粒子体積率 (-)  
 $\phi$ : Wadell の球形度 (-)  
 $\omega$ : ストークス数とさえぎりパラメーターから求めた実験定数 (-)

### (第2章)

- $A$ : 流体力学的因子 (-)  
 $C_m$ : カニングガムのすべり定数 (-)  
 $D_G$ : 充填物粒子径 ( $\mu\text{m}$ )

$D_P$ : エアロゾル粒子径 ( $\mu\text{m}$ )  
 $E$ : 濾過率 (-)  
 $G$ : 重力パラメーター (-)  
 $g$ : 重力加速度 ( $980.6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$ )  
 $K$ : サイズ形状係数 (-)  
 $k$ : 桑原流体力学ファクター (-)  
 $L$ : 充填層長さ (mm)  
 $R$ : さえぎりパラメーター = 粒子径/充填物粒径 (-)  
 $Re$ : レイノルズ数 (-)  
 $Sc$ : シュミット数 (-)  
 $stk$ : ストークス数 (-)  
 $stk_{eff}$ : 修正ストークス数 (-)  
 $v$ : 流速 (m/s)  
 $\alpha$ : 充填率 (-)  
 $\varepsilon$ : 空隙率 (-)  
 $\eta$ : 単一体捕集効率 (-)  
 $\eta_D$ : 拡散による単一体捕集効率 (-)  
 $\eta_G$ : 重力による単一体捕集効率 (-)  
 $\eta_I$ : 慣性による単一体捕集効率 (-)  
 $\eta_R$ : さえぎりによる単一体捕集効率 (-)  
 $\mu$ : 空気粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )  
 $\rho_a$ : 空気密度 ( $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )  
 $\rho_P$ : エアロゾル粒子密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )  
 $\rho_W$ : 水密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )  
 $\Delta P$ : 充填層圧力損失 ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )

### (第3章)

$C$ : 濃度 (-)  
 $C_0$ : 初期濃度 (-)  
 $D$ : 粒子径  $d$  の拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_{gas}$ : ガス拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $d_1$ : 各チャンネルの外径 (cm)  
 $d_2$ : 各チャンネルの内径 (cm)  
 $h$ : アニュラーの間隙 (cm)  
 $i$ : デニューダーの段数 (-)

$K$ : デニューダー内での粒子相からガス相への揮発速度定数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

$L$ : デニューダー長さ ( $\text{cm}$ )

$Q$ : 流量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$W$ : デニューダーチャンネルの外径と内径の平均値に円周率を掛けた値 ( $\text{cm}$ )

$\eta_L$ : 粒子損失率 (-)

$\eta_i$ : デニューダー段数での粒子損失率 (-)

## 本論文に関連する研究業績一覧

### 学術論文 (査読付き)

- Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2016). Experimental study on mechanical filtration through tobacco columns: Influence of cutfiller shape and size distribution on filtration efficiencies. *Aerosol Science and Technology*, 50, (5): 521-533.
- Ishikawa N. and Sekiguch K. (2017). Influence of Volatilization from Mainstream Tobacco Smoke Particles on the Gas-particle Distribution in Annular denuders. *Aerosol Science and Technology*, 51, (5): 642-652.
- Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2018). Measurements for Size and Composition of Volatile Particles Generated from a Heated Tobacco Product Using Aerosol Fixation Agents. *Aerosol and Air Quality Research*, in press.

### 学会発表

- Ishikawa N. and Sekiguchi K. (2015, October). *Study on mechanical filtration through tobacco columns: the effects of cut filler shape and size distribution*. CORESTA Meeting, Smoke Science/Product Technology, ST50, Jeju, Korea.

### 関連特許

- Ishikawa N., Tsuji M., and Sadakari K. (2016-5-27). Tobacco Filling for Non-Combution-Type Heating Smoking Aarticle. WO Patent 2017/203686A1.



## 謝辞

本論文を執筆するにあたり、埼玉大学大学院 理工学研究科の関口和彦准教授に多大なるご指導・ご高配を賜りました。公私に渡りご助言を賜り、博士過程の修了を支えて頂いたことに大変感謝申し上げます。博士前期課程に加え博士後期課程を関口先生の下で修了することができ大変嬉しく思います。

学位論文の審査に当たっては、ご指導・ご助言を頂きました埼玉大学大学院 理工学研究科 黒川秀樹教授、王青躍教授、藤野毅准教授に厚く御礼申し上げます。また物質循環制御研究室の三小田憲史助教を始め在籍されていらっしゃる皆様には、Group Meeting、研究報告会、雑誌会や Review 発表会などを通じて有益な議論・ご指摘を頂きました。特にAMSの使用に際しては、濱大祐様、中村駿太郎様に日程の調整や機器のメンテナンス等多大なる協力を頂きました。また研究室での研究機器の設置等には、西谷俊秀様にご協力頂きました。ご協力頂いた皆様に変感謝申し上げます。

測定や分析に関して、TOF-SIMS の測定や解析ならびに固定化剤の溶解度の測定や相談をさせて頂いた住化分析センター株式会社の高橋聖人様、平野直子様、中村和紀様に感謝申し上げます。AMS の測定や解析に関して、汀線科学研究所の疋田利秀様に使用方法等含め技術的な支援を頂いたことに感謝申し上げます。

最後に本博士論文に関わって頂いたすべての皆様に感謝申し上げます。