

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19201015

研究課題名（和文）酸化チタンナノ粒子の安全性評価とその光触媒反応を利用した環境浄化に関する研究

研究課題名（英文）Study on risk assessment of TiO<sub>2</sub> nano particles and environmental improvement utilizing TiO<sub>2</sub> photocatalysis

研究代表者

橋本 和仁 (HASHIMOTO KAZUHITO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：00172859

研究成果の概要（和文）：酸化チタンナノ粒子のリスク評価については、酸化チタン粉体が封入された材料を強制的に暴露した際に発生したナノ粒子が、合衆国の専門機関(NIOSH)で提案された許容量の1/50未滿しか観察されなかったため、ナノリスクは低いレベルであることが示唆された。環境浄化に関する研究については、土壌浄化、水浄化ともそれに適した材料とシステムを作製し、地下汚染土壌、養液栽培の排培養液の浄化が実用レベルで可能であることが確認できた。

研究成果の概要（英文）：The exposure of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanosized particle from TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials was less than 1/50<sup>th</sup> of permissible dose in NIOSH, suggesting that the risk of nano-particle exposure from the TiO<sub>2</sub> materials is very low level. The photocatalytic materials for soil and water purification were prepared respectively, and it was confirmed that polluted soil and agricultural wastewater were cleaned up by each system with the photocatalytic material in a level of practical use.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2008年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2009年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
年度			
総計	36,000,000	10,800,000	46,800,000

研究分野：光化学、環境科学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術

キーワード：酸化チタン・ナノ粒子・ナノリスク評価・環境浄化・土壌浄化・農業廃液浄化・光触媒材料

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) ナノリスク評価について

光触媒として用いられている酸化チタンは、一次粒子がナノ粒子であることが多い。ナノ粒子は、大きさを示す3次元のうち少なくとも一つの次元が約1nm～100nmである

ナノ物質およびナノ物質により構成されるナノ構造体と定義されている。よく知られているのは、カーボンブラック、ニッケル金属、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛などのナノ粒子やフラーレン、 dendroliマーなどのナノ材料である。このようなナノ粒子・ナノ材料は、

比表面積が大きいことや、電氣的、光學的、磁氣的、力學的にもそれぞれに特徴をもつが、その特徴が生体にどのような影響を与えるかなどのナノリスクに関する研究は、米国や欧州で始められ、日本でも NEDO などの国家プロジェクトとして研究が進められてきた。しかし、それらのナノリスク研究や評価は、ほとんどが純粋な物質を使った評価であることが多い。

一方、酸化チタン光触媒は、1995 年頃より製品として上市され、外装建材を中心として光触媒製品のマーケットは、現在では欧州・米国・アジアをふくめて、1000 億円以上となっている。そのため、酸化チタン粒子そのもののナノリスク評価とともに、製品として利用されている形態のまま、リスク評価をすることが、重要であると考えた。

ナノリスク評価をする際、そのリスクは、  
 $(\text{リスク}) = (\text{有害性}) \times (\text{暴露量})$   
 と表すことができると知られている。すなわち、リスク評価においては、ナノマテリアルの安全性だけではなく、その暴露量も非常に重要なファクターを担っているということから、本研究では、暴露量からのリスク評価を行うことを試みた。酸化チタン粉末自体の「有害性」は、他の報告を参考にすることができるが、暴露量は、その製品の種類によって異なると考えたからである。

## (2) 環境浄化について

1950 年代より現在までのわずか数十年間に、われわれ人類は化石燃料を大量消費し、化成品を造り、廃棄物として汚染物質と CO<sub>2</sub> を大量に排出してしまった。そのため、自然に備わっている自浄作用が間に合わず汚染物質が蓄積し、環境問題が発生したと考えられる(図 1)。この原因から考えると、廃棄物である汚染物質を無害化するには、自然循環による自浄作用を無視しない、自浄作用を促進する技術が必要と考える。また、汚染物質浄化のために必要なエネルギーを化石燃料に求めると、CO<sub>2</sub> 排出などから、新たな環境問題を引き起こしてしまうため、浄化のために必要なエネルギーは、自然エネルギーに求めるべきである。

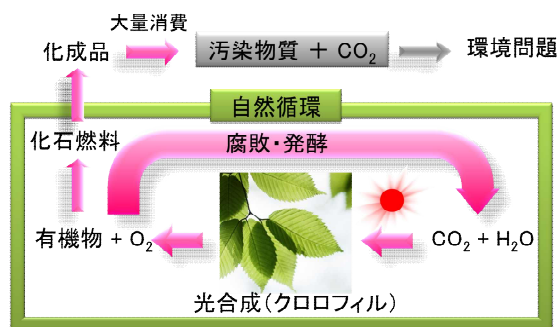


図 1 自然循環と環境問題の関係

本研究においては、図 1 のコンセプトを基に、光触媒材料が活かせる土壌浄化と水浄化に取り組もうと試みた。

土壌浄化の現状として、揮発性有機化合物(VOC)による土壌汚染は、工場跡地のように平地だけではなく、中小工場やクリーニング店のように、操業中で建物がある地下土壌にも多く見られる。一方、土壌浄化の方法は種々知られ、例えば、汚染土壌を掘削・除去し、産業廃棄物として処理する、あるいは、VOC をガスとして吸引し、活性炭などに吸着させ、その活性炭を産業廃棄物として処理する、などである。これらの方法は、VOC を目の前から目の届かないところに移動させただけであり、CO<sub>2</sub> などにまで分解・浄化した訳ではない。また、建物がある地下土壌に対して、適応できる場合もあれば、できない場合もある。さらに、処理にかかるエネルギーも大きく、土壌に対しては浄化になっていても、地球環境全体にとっては、CO<sub>2</sub> や VOC の大気排出などの別の環境問題を引き起こしている場合もある。

水浄化については、農業の養液栽培の排培養液の浄化を対象にした。現在は「かけ流し方式」と言われ、排培養液はそのまま圃場などから排出される。排培養液には、作物が吸収しなかった養液成分(高濃度のリン、窒素成分)の他、植物の根から滲出される生育阻害物質をふくんでいる。そのため、そのまま再利用すれば、生育阻害が起こるため、かけ流し方式が採用されている。しかし、高濃度のリン、窒素成分の排出は、地下水や河川の富栄養化を引き起こすため、循環利用が望まれている。そこで、排培養液にふくまれている生育阻害物質を光触媒反応によって分解・無害化し、養液として再利用ができないかと考えた。この浄化にかかるエネルギーも太陽光などの自然エネルギーを利用することを考えた。

## 2. 研究の目的

### (1) ナノリスク評価について

酸化チタン粉末自体ではなく、製品に近い形態のナノリスク評価が行えないかと、本研究では、以下の土壌浄化や水浄化のために開発してきた酸化チタン含有光触媒材料のリスク評価を行うことを目標とした。土壌浄化であれば光触媒シート、水浄化であれば酸化チタンシラスパルーンと呼んでいる光触媒材料からの酸化チタンナノ粒子の暴露量について知見を得ようと試みた。

### (2) 環境浄化について

土壌浄化に関しては、操業中の中小工場やクリーニング店など地上に建物がある場合、その地下土壌が VOC に汚染されている場合について、光触媒材料と浄化のエネルギー源と

して太陽光を使った浄化システムを開発することを旨とした。

また、水浄化については、農作物栽培のひとつである養液栽培の際に排出される排培養液の浄化に適した低コストの光触媒材料の作製とやはり太陽光のエネルギーを利用した浄化システムの構築を図った。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノリスク評価について

##### ① 酸化チタンエアロゾルの発生とその粒子観察

まず、酸化チタンエアロゾル粒子を実験室にて発生させたとき、酸化チタンナノ粒子を捕捉し観察することが可能であるかを評価した。酸化チタン粒子をふくむエアロゾルの発生は、エアロゾルジェネレータ (Model ATM-226、ドイツ ATI 社製・日本カノマックス) または、エレクトロスプレーエアロゾル発生器 (Model3480、TSI 社製・東京ダイレック) を用いて、酸化チタンゾル (STS-01、石原産業株) の水希釈液より実験室にて発生させた。その際、インパクター (NanoMoudi-II Model125、米国 MSP 社製・日本カノマックス) によって、発生させたエアロゾルを捕集し、13 段階の粒子径によって分級して捕捉した。この捕捉したサンプルを TEM-EDX 分析することによって、酸化チタンナノ粒子の観察を行った。

##### ② 環境浄化用光触媒材料からの暴露量の評価

次に、実際の土壌浄化に利用している光触媒材料「光触媒シート」に強制的に窒素ガスを流し暴露させ、エアロゾルを発生させた。具体的には、図 2 に示した装置を組み、窒素ボンベまたは窒素発生器よりの乾燥窒素を光触媒シート (約 20m<sup>2</sup>) あるいは光触媒シラスバルーン (10kg) を封入したステンレス容器 (Φ0.43m、高さ 0.45m) に強制的に流し、光触媒材料を通ったあとのガスをインパクターにて捕集した。捕集後のエアロゾルを溶解し、ICP 発光分析によりチタンを定量し、もとのエアロゾル中にふくまれていた酸化

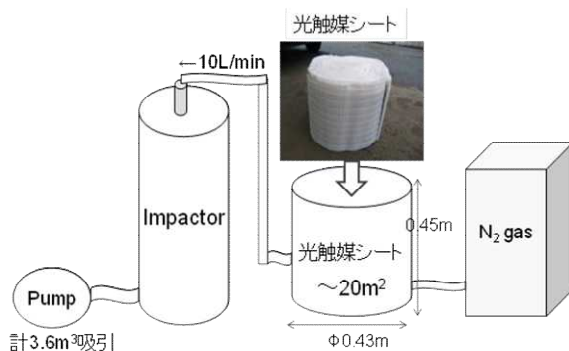


図 2 光触媒シートからのエアロゾルを捕捉するシステムの模式図

チタン量を求め、光触媒材料からの酸化チタンナノ粒子の暴露量を見積もった。なお、光触媒シートは、土壌浄化用に酸化チタンと活性炭を混合した粉末(120g/m<sup>2</sup>)から成っており、光触媒シラスバルーンは、農業廃液浄化用にシラスバルーンに酸化チタンがコーティングされているものである。

#### (2) 環境浄化について

##### ① 土壌浄化

ナノリスク評価でも用いた光触媒シートを使って、汚染された地下土壌から光触媒シートに VOC を吸引・吸着する装置を試作し、操業中のクリーニング店の汚染地下土壌に対して浄化実験を行った (図 3)。さらに、ドラム缶に砂をつめての実験室での VOC 分布と浄化モデル実験も行った。

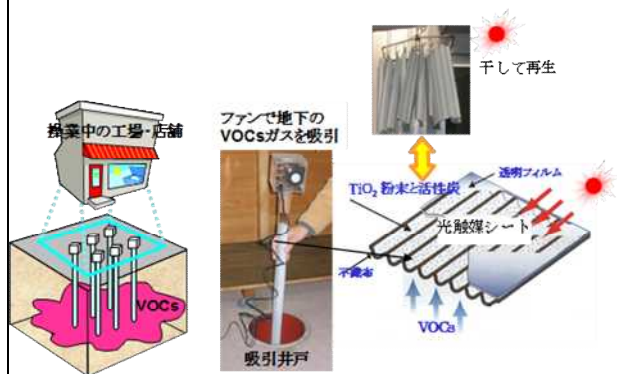


図 3 光触媒シートを利用した建物がある地下汚染土壌浄化システム

##### ② 水浄化

養液栽培の際に排出される排培養液を浄化し、再利用するために、まず低コストである光触媒材料を作製するために、種々の基材に酸化チタンを担持して、その分解・浄化の効果を調べた。次に、その光触媒材料を使って、実際のトマト養液栽培現場で実証実験を行い、耐久性やその効果について調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) ナノリスク評価について

##### ① 酸化チタンエアロゾルの発生とその粒子観察

酸化チタンゾルから強制的に発生させ、インパクターによって捕捉した酸化チタン粒子は、56nm~1000nm の範囲で多く観察され、その中で、ナノ粒子である 56nm~100nm の粒子径をもつエアロゾルが捕集できるステージでのサンプルを TEM-EDX によって観察した。その TEM 像を図 4 に示した。図中の A、B のポイントで EDX 分析を行ったところ、A、B のポイントともカーボンが 60~70% の含有量で検出され、他は、チタンと酸素がおよそ 1 : 2 の割合で検出された。このことか

ら、酸化チタンゾルから発生させたエアロゾル中に、カーボンブラックの粒子とともに、酸化チタン粒子が確認された。使用した酸化チタンゾルは、一次粒径が約7nmの酸化チタンから成っているが、この観察結果から、酸化チタンナノ粒子は、数nmの一次粒子のまま、エアロゾルとして存在し難いことを示しており、エアロゾルの発生と同時に、あるいは発生後の空気中において、数十～数百nmくらいの凝集体として存在することが示唆された。この観察結果と同様の結果が、100nm～180nmや180nm～320nmの粒子径が捕集できるステージのサンプルでも得られた。

これらの結果は、エアロゾルジェネレータ

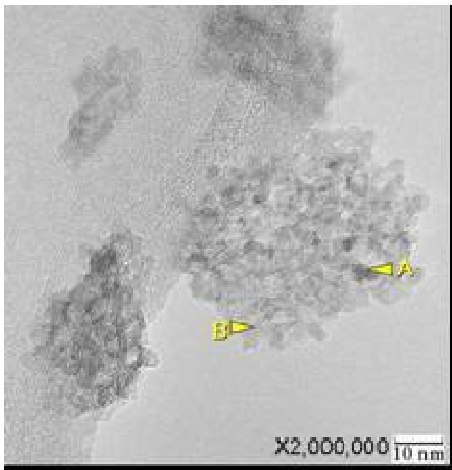


図4 酸化チタンゾルから強制的に発生させたエアロゾルのTEM観察結果(A, B; EDX analysis points)

とインパクトを使うことによって、酸化チタンエアロゾルの発生と捕捉ができることを確認することができた。

## ② 環境浄化用光触媒材料からの暴露量の評価

図2の装置を使って、酸化チタン粉末が封入された光触媒シートから発生するエアロゾルについて分析を行った。酸化チタンゾルから発生させたエアロゾル中にふくまれる酸化チタン含量と光触媒シートからのエアロゾル中にふくまれていた酸化チタン含量をエアロゾル粒子径毎に示して比較した(図5)。光触媒シートからのエアロゾル中にふくまれるナノサイズの酸化チタン粒子含量は、酸化チタンゾルから発生させた場合に比べて、格段に少なく、多く見積もってもおよそ $2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ であり、Degussa社が自社製品の酸化チタンに設定したAEL (Acceptable Exposure Limit)の $1 \text{ mg/m}^3$ やAISTが2009年10月に中間報告として酸化チタンのナノリスク評価として提出したAELの $1.2 \text{ mg/m}^3$ やNIOSHの報告書にある $0.1 \text{ mg/m}^3$  (Exposure limit at work place for 40h. working time.)に比較して1/600～1/50の少ない暴露量であると見積もることができた。また、光触媒シート

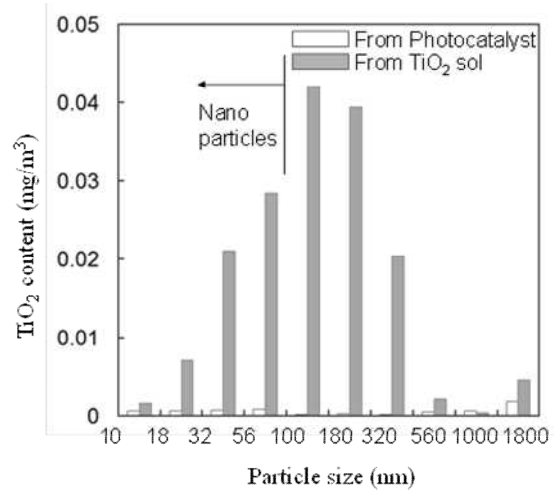


図5 光触媒シートから及び酸化チタンゾルからのエアロゾル中にふくまれる粒径毎の酸化チタン量

の代わりに、光触媒シラスバルーンを用いた場合は、さらに少ない暴露量であった。これらの結果から、我々が環境浄化に用いている光触媒材料からの酸化チタンナノ粒子の暴露量は低いレベルにあるため、暴露量の因子からは、酸化チタンナノ粒子のリスクは低いことが示唆された。

## (2) 環境浄化について

### ① 土壌浄化について

ドラム缶に砂をいれ、強制的に汚染土壌を作製し、吸引する装置を変えて、どの吸引方法が適切かを調べたところ、吸引力の強い真空ポンプより10W程度の弱いファンで吸引する方が、まんべんなく少しの風量で吸引することができ、光触媒シートに吸着させるにも有利であることがわかった(図6)。

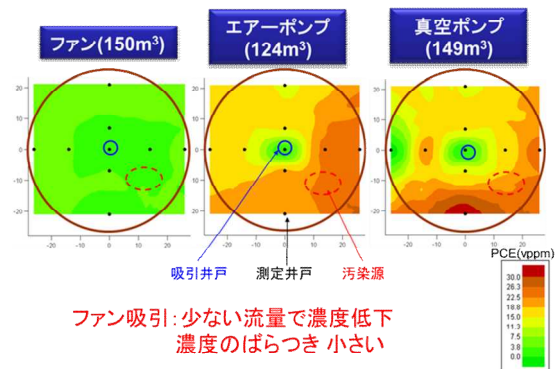


図6 ドラム缶を使った疑似汚染土壌による吸引方法の検討

次に、このファンによる吸引で東京都にあるクリーニング店のPCEに汚染された地下土壌に対して、図3のように浄化実験を行ったところ、地下のPCE濃度の減少が観察され、徐々にではあったが、浄化の効果を確かめることができ、最終的には、公定法に従い土壌中のPCE濃度を測定したところ環境基準値以下まで減少し、浄化がほぼ完了したこ

とを示した(図7)。さらに、光触媒シートは、太陽光に干すことによって再生し、1-2年は何度も繰り返し使えることを確認した。

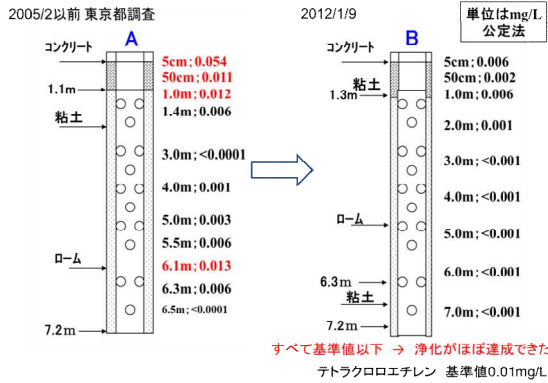


図7 浄化実証実験現場の地下 7m までの土壤の公定法による PCE 溶出量変化 浄化前(左)、浄化後(右)

## ② 水浄化について

農業廃液である排培養液の浄化に適した酸化チタンをコーティングする基材の検討を行ったところ、シラスパルーン(図8)と呼ばれる多孔質材料を用いると、低コストで、高い光誘起分解活性が得られることがわかった。その材料を用いて、実際のトマト栽培農家から排出される排培養液を用いて浄化実験を行ったところ(図9)、トマトの根から排出される生育阻害物質が分解・不活化でき、排培養液を循環利用した栽培が低コストである酸化チタンシラスパルーンで可能であることがわかった。



図8 水浄化用光触媒シラスパルーン

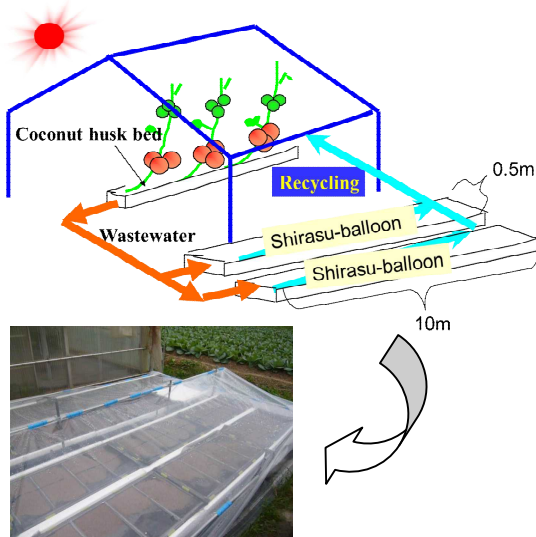


図9 養液栽培の排培養液の浄化システム模式図と実証現場で用いた光触媒シラスパルーン

## (3) 今後の展望

本研究においては、紫外光に反応する酸化チタン光触媒を用いたナノリスク評価であり、環境浄化システムの研究であったが、近年、当研究室では、新しい原理による光誘起分解活性の高い可視光応答型光触媒材料の創製に成功した。今後は、可視光応答型光触媒材料を使った光触媒製品も上市されてくることから、それら製品のナノリスク評価が必要となる時、本知見が活かせることができると考えている。また、環境浄化材料についても、可視光応答型光触媒材料の利用が考えられ、光エネルギーにLEDなどを使用することにより、省エネルギーが達成され、本研究で開発した太陽光下でのシステムの機械装置化も期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計19件)

- ① Yu, H. G.; Irie, H.; Hashimoto, K., Conduction Band Energy Level Control of Titanium Dioxide: Toward an Efficient Visible-Light-Sensitive Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (20), 6898-6899, 査読有
- ② Shibata, T.; Irie, H.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K., Surface Residual Stress Dependence on Photoinduced Highly Hydrophilic Conversion and Back-reaction in the Dark of Rutile Single Crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (28), 7911-7916, 査読有
- ③ Irie, H.; Shibayama, T.; Kamiya, K.; Miura, S.; Yokoyama, T.; Hashimoto, K., Characterization of Cr(III)-grafted TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Reaction Under Visible Light. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *96* (1-2), 142-147, 査読有
- ④ 砂田香矢乃、橋本和仁、光触媒反応による抗菌・抗ウイルス効果とナノリスク評価、*塗装工学* **2010**, *45*(9), 348-353, 査読無
- ⑤ Shibata, T.; Irie, H.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K., Effect of Residual Stress on the Photochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (29), 12811-12817, 査読有
- ⑥ Shibata, T.; Irie, H.; Hashimoto, K., Photoinduced Hardness Change on TiO<sub>2</sub> Single Crystal Surfaces. *Chemical Communications* **2009**, (25), 3735-3737, 査読有
- ⑦ Miyama, Y.; Sunada, K.; Fujiwara, S.; Hashimoto, K., Photocatalytic Treatment of Waste Nutrient Solution from Soil-less Cultivation of Tomatoes Planted in Rice Hull

Substrate. *Plant and Soil* **2009**, 318 (1-2), 275-283, 査読有

⑧ 砂田 香矢乃、橋本 和仁、農業への光触媒反応の利用、農業機械學會誌 **2009**, 71(6), 4-8, 査読無

⑨ Sunada, K.; Ding, X. G.; Utami, M. S.; Kawashima, Y.; Miyama, Y.; Hashimoto, K., Detoxification of Phytotoxic Compounds by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in a Recycling Hydroponic Cultivation System of Asparagus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, 56 (12), 4819-4824, 査読有

⑩ Sakai, Y. W.; Obata, K.; Hashimoto, K.; Irie, H., Enhancement of Visible Light-induced Hydrophilicity on Nitrogen and Sulfur-codoped TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Vacuum* **2008**, 83 (3), 683-687, 査読有

⑪ Irie, H.; Tsuji, K. I.; Hashimoto, K., Hydrophobic anatase TiO<sub>2</sub>-based Thin Films Modified with Al, Cr Derivatives to Reach Reversible Wettability Control. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10 (21), 3072-3076, 査読有

⑫ Irie, H.; Obata, K.; Shibata, T.; Hashimoto, K., Photoelectrochemical Etching on Zinc Oxide Single Crystals: Crystallographic Surface Dependence and Wettability Control. *Electrochemistry* **2008**, 76 (2), 171-174, 査読有

⑬ Obata, K.; Irie, H.; Hashimoto, K., Enhanced Photocatalytic Activities of Ta, N Co-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films under Visible Light. *Chemical Physics* **2007**, 339 (1-3), 124-132, 査読有

⑭ Irie, H.; Maruyama, Y.; Hashimoto, K., Ag<sup>+</sup>- and Pb<sup>2+</sup>-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts. A Correlation between Band Structure and Photocatalytic Activity. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (4), 1847-1852, 査読有

⑮ 砂田香矢乃、橋本和仁、光触媒の農業分野への利用を拓く、農林水産技術研究ジャーナル **2007**, 30(10), 36-41, 査読無

[学会発表] (計 14 件)

① Miyama, Y.; Hashimoto, K. et al., Photocatalytic Treatment of Waste Nutrient Solution from Soilless Cultivation, IHC2010, 2010年8月25日, ポルトガル

② Hashimoto, K. Novel Efficient Visible Light Sensitive TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts and Their Anti-virus Effect, IPS-18, 2010年7月27日, 韓国

③ Kiriya, H.; Sunada, K.; Hashimoto, K. et al., Soil Cleanup Using Photocatalytic Sheet and Observation of TiO<sub>2</sub> Aerosol from the Sheet, SIEMME'16, 2009年9月27日, Changchun (China)

④ 砂田香矢乃、橋本和仁、酸化チタンエア

ロゾル中の酸化チタンの存在状態の観察、第26回 エアロゾル科学・技術研究討論会、2009年8月19日、岡山

⑤ 桐谷久恵、砂田香矢乃、橋本和仁他、太陽光と光触媒シートを利用した原位置汚染土壌浄化方法の検討、環境科学会 2008 年会、2008年9月18日、サピアタワー(東京)

⑥ Miyama, Y.; Sunada, K.; Hashimoto, K. et al., Hydroponic Cultue System with New TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008年7月30日, Sydney(Australia)

⑦ Sunada, K.; Kiriya, H.; Hashimoto, K. et al., Photocatalytic Sheet for Cleanup of Soil Polluted by VOCs, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008年7月30日, Sydney(Australia)

⑧ 砂田香矢乃、メリア・サンディア・ウタミ、橋本和仁他、アスパラガスアレロパシー物質の光触媒反応による無害化とその分解過程、農業環境工学関連学会、2007年9月12日、東京

⑨ 桐谷久恵、砂田香矢乃、橋本和仁他、太陽光と光触媒シートを利用した簡易な汚染土壌浄化、環境科学会、2007年9月11日、長崎

[図書] (計 2 件)

① 橋本和仁、東京図書、光触媒応用技術、2007、208 ページ

② 砂田香矢乃、入江寛、橋本和仁、日刊工業新聞社、「触媒材料」(社)日本セラミックス協会編、各論 2.2 環境浄化用光触媒、2007、84-94

[その他]

ホームページ

<http://www.light.t.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橋本 和仁 (HASHIMOTO KAZUHITO)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：00172859

### (2) 研究分担者

深山 陽子 (MIYAMA YOKO)  
神奈川県農業技術センター・経営情報研究部・主任研究員  
研究者番号：00502098