

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410198

研究課題名(和文) 光触媒による微小粒子状物質(PM2.5)の無害化

研究課題名(英文) Detoxification of Particulate Matter 2.5 (PM2.5) by photocatalyst

研究代表者

関根 嘉香 (SEKINE, YOSHIKA)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：50328100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：微小粒子状物質(PM2.5)に含まれる酸化還元活性物質(キノン類等)は、生体内で活性酸素の生成を促し、活性酸素による酸化ストレスが健康障害を引き起こす可能性がある。そこで本研究では、酸化チタンを担持した石英繊維フィルターを作成し、PM2.5をろ過捕集した後に紫外線(UV)を照射し、光触媒反応によるPM2.5の無害化を試みた。その結果、UV照射に伴いPM2.5の重量、有機・元素状炭素量が減少すると共に二酸化炭素の生成が認められ、光触媒反応により炭素成分を分解できることがわかった。またPM2.5の活性酸素産生能はUV照射後に有意に減少し、酸化ストレスの緩和に寄与することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous constituents in fine particulate matter 2.5 (PM2.5) are often associated with increased adverse health effect partly due to their potential production of Reactive Oxygen Species. Then, this study aimed to realize a photocatalytic detoxification of PM2.5 with a decomposition of carbonaceous compounds. PM2.5 samples were collected on a quartz fiber filter impregnated with titanium dioxide (TiO₂) and then irradiated with UV light. Mass of PM2.5 and carbon components gradually decreased with time during the photo-induction with a significant release of carbon dioxide. This means carbonaceous constituents in PM2.5 were successfully converted to carbon dioxide. Since PM-induced oxidative stress is considered as a potential cause on health effect, oxidative potential (OP) of PM2.5 was also evaluated. The OP of PM2.5 was remarkably decreased after UV irradiation. This shows the photo-induced TiO₂ potentially works for reducing oxidative stress caused by exposure to PM2.5 in air.

研究分野：環境化学

キーワード：PM2.5 光触媒 酸化ストレス 無害化 大気汚染 室内空気汚染 環境 ジチオトレイトール

1. 研究開始当初の背景

微小粒子状物質 (Particulate Matter 2.5、以下 $PM_{2.5}$ と略記する) は、空気中に浮遊する固体または液体のうち、粒径 $2.5\mu m$ の粒子を 50% 除去する装置を通過した粒子を指す。呼吸に伴って吸入されると細気管支や肺胞に沈着し、さらにその一部の成分は血液に移行して全身を循環すると考えられている。

$PM_{2.5}$ の健康影響は、1990 年代の米国における疫学研究によって注目されるようになった。その後、都市大気中 $PM_{2.5}$ 濃度とヒトの死亡、呼吸器疾患、循環器疾患等との関連を示す多くの疫学研究および毒性学研究が蓄積され、わが国では 2009 年に $PM_{2.5}$ を指標とする環境基準が設定された。2012 年冬頃から中国東部における深刻な大気汚染の発生や西日本を中心とする越境汚染の可能性が連日のように報道され、環境省でも社会的要請に配慮して「注意喚起のための暫定的な指針」(2013) を緊急に取りまとめるなど、 $PM_{2.5}$ が国民的関心事となり、防塵マスクや空気清浄機の需要が増大した。

$PM_{2.5}$ は未知・未確認の化学成分を含み、これらの単独または複合的な作用により毒性が発現すると考えられる。池田・関根 (2009) は大気中粒子状物質の水溶出物について海洋性発光バクテリアを用いた発光細菌試験を行い、粒径 $2.1\mu m$ 以下の微小粒子ほど発光細菌の生物発光を阻害する性質が強く、この毒性を示す要因の一つがすす等の黒色炭素粒子であることを明らかにした。一方、ナノサイズの酸化チタン (TiO_2) は、紫外線を照射すると活性酸素の生成に伴う酸化還元活性を示し、すすを分解することと報告されている (Lee and Choi, 2002)。

$PM_{2.5}$ のヒトに対する作用機序は未だ十分に明確ではないが、吸入曝露された $PM_{2.5}$ が血液を通じて細胞内に侵入し、細胞内で $PM_{2.5}$ 中の酸化還元活性物質 (キノン類など) によって活性酸素の生成が促され、この活性酸素によって惹起される酸化ストレスが健康被害をもたらす可能性が指摘されている。

しかしながら、防塵マスクや空気清浄機等のろ過技術では、 $PM_{2.5}$ をろ過材表面に捕捉して濃縮するのみであり、 $PM_{2.5}$ を積極的に分解して無害化を図る技術は存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ろ過材である石英繊維フィルターに光半導体を担持し、光触媒反応により $PM_{2.5}$ に含まれる炭素成分を分解し、無害化する技術を確認することである (図 1)。光触媒反応はこれまで不均一系反応 (気固、液固) において有害有機化合物の分解に利用されてきたが、 $PM_{2.5}$ のような主として固体を対象とする均一系反応での適用例は少ない。そこで本研究では、石英繊維フィルターに TiO_2 を担持し、これに $PM_{2.5}$ を捕捉してバンドギャップに相当する紫外線を照射し、 $PM_{2.5}$ 中の炭素分量や二酸化炭素 (CO_2) 生成量の変

化を調べ、また活性酸素産生能をジチオトレイトール (DTT) アッセイにより評価した。

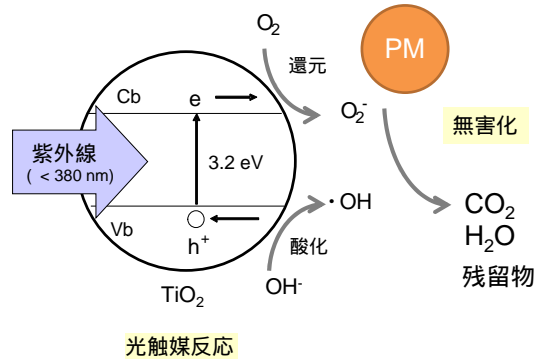


図 1 光触媒反応による $PM_{2.5}$ の無害化

3. 研究の方法

(1) 光触媒担持フィルターの作製

石英繊維フィルター (アドバンテック東洋製、QR-100、110 mm) を 2%-チタニウムテトライソプロポキシド / 2-プロパノール溶液に 1 時間浸漬し、乾燥後 500 で 2 時間焼成し、 TiO_2 担持フィルターを作製した。作製した TiO_2 担持フィルターを $PM_{2.5}$ 分粒装置付ハイボリューム・エアサンプラー (Hi-Vol、柴田科学製、HV-500R) に装着し、神奈川県平塚市に所在する東海大学湘南校舎屋上において、流量 500 L/min で 24 時間空気をろ過して $PM_{2.5}$ を捕集し、試験体とした。



図 2 TiO_2 担持フィルターによる $PM_{2.5}$ の捕集

(2) 光触媒反応による $PM_{2.5}$ の分解

$PM_{2.5}$ を捕集したフィルターの捕集面に紫外線 (波長: 365 nm、紫外線強度: 1.1 mW/cm^2) を照射し、次の項目について評価した。

輝度: デジタルカメラでフィルターを撮影後、Adobe Photoshop[®] を用いて RGB 値を測定して輝度を求めた。

重量: フィルターを 21、40% で 24 時間恒量化後、UV 照射前後の重量を電子天秤により測定した。

CO_2 生成量: 捕集後のフィルターを PVDF 製バッグに入れて空気 0.8 L を導入し、UV 照射前後の CO_2 濃度を検知管 (ガステック社製、No.2LC) により測定した。

炭素成分: 捕集後のフィルターを UV 照射 1 日毎にくり抜き、 $PM_{2.5}$ 中の有機炭素 (OC) および元素状炭素 (EC) 量をカーボンエアロ

ゾル分析装置(ラボ用、Sunset Laboratory 社製)を用いて分析した。

(3) DTT アッセイによる PM_{2.5} の無害化評価

PM_{2.5} に含まれる 酸化還元活性物質 (キノ ン類等) は DTT から酸素 (O₂) への電子伝達 を触媒することで活性酸素を生じる。DTT 消費 速度はその触媒活性に比例する。そこで Cho et al. (2005) の方法に準じて DTT 消費 速度を求め、PM_{2.5} の活性酸素産生能を評価し た。PM_{2.5} を捕集したフィルターを 36 mm に くり抜き、2 ピースを超純水 10 mL で 30 分間 超音波抽出後、抽出溶液 0.5 mL に 100 μM-DTT/0.1 M-リン酸緩衝溶液 3 mL を加え、 37 °C にて反応させた。一定時間ごとに反応溶 液 0.5 mL を採取し、10%-トリクロロ酢酸溶 液 0.5 mL を加えて反応停止し、10 mM-5,5'- ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)/0.1 M-リン 酸緩衝溶液 50 μL、0.4 M-トリス(ヒドロキシ メチル)アミノメタン溶液 2 mL を順次加え、 残留 DTT 濃度を波長 412 nm において比色定 量し、その経時変化から DTT 消費速度を求め た。全ての操作は暗室で行った。

(4) DTT アッセイの簡易・迅速化の検討

上記(3)の DTT アッセイは、操作が煩雑で 反応試薬に光分解性があるなど実用上の課 題があった。そこでフローインジェクション 分析を適用し、本法の簡易・迅速化を図った。

4. 研究成果

(1) 光触媒担持フィルターの作製

作製したフィルターの TiO₂ 担持量はフィ ルター1枚あたり約 0.05 g であり、Hi-Vol に装着して空気を吸引した際の圧力変化は 未処理のフィルターに対して 5%以内の増加 であった。TiO₂ の結晶構造を X 線回折により 調べたところアナターゼ型であった。また走 査電子顕微鏡により観察した結果、TiO₂ は粒 子状ではなく、石英繊維表面を覆うように担 持されていることがわかった(図3)。メチレ ンブルー分解試験により作製した TiO₂ 担持 フィルターが光触媒活性を有することを確 認して、PM_{2.5} の分解実験に供した。

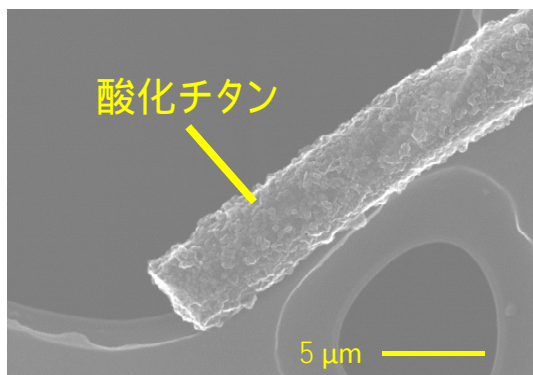


図3 TiO₂担持フィルターのSEM画像

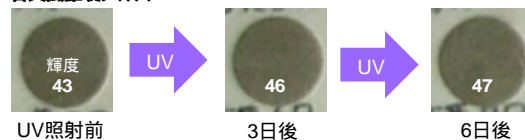
(2) 光触媒反応による PM_{2.5} の分解

TiO₂担持フィルターおよび未処理の石英繊

維フィルターをそれぞれ装着した 2 台の Hi-Vol を用いて PM_{2.5} を同時捕集し、光触媒 反応による PM_{2.5} の分解を試みた。

図4にUV照射による輝度の変化を示す。 石英繊維フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料で は輝度に変化が見られなかったが、TiO₂担持 フィルターでは試料表面の退色による輝度 の上昇が認められた。これはPM_{2.5}中で黒色を 呈するすす等の炭素成分が減少したこと に起因すると考えられる。

石英繊維製フィルター



TiO₂担持フィルター



図4 PM_{2.5}試料のUV照射に伴う輝度の変化

一方、TiO₂担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料では、UV照射に伴い重量減少が見られ、 その減少量が大きくなるにつれて PVDF 製バ ッグ内の CO₂ 濃度増加量が増加する傾向が見 られた(図5)。すなわち、PM_{2.5}中の炭素成分 が光触媒反応により分解され、無機化されたと 考えられる。ただし、重量減少量あたりの CO₂ 生成量は、捕集された PM_{2.5}量が増加する につれて減少する傾向が見られた。これは捕 集量が多い場合、光源からの紫外線がフィル ター深部に捕集された PM_{2.5} 粒子に到達しに くなるためと考えられた。そこで捕集面の 裏面から紫外線を照射したところ、捕集面に 比べて生成速度は緩慢になるが、同様に CO₂ の生成が認められた。

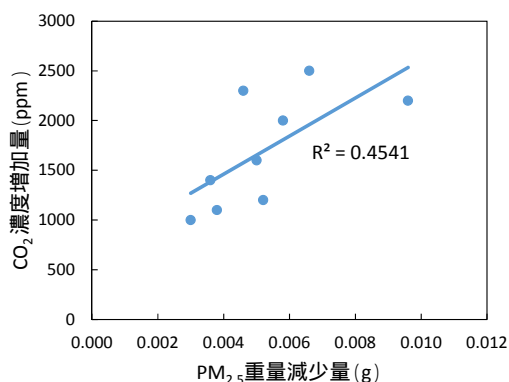


図5 TiO₂担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料の重量減少量と CO₂ 濃度増加量の関係 (UV照射72時間後)

そこで、PM_{2.5}試料中の炭素成分量の変化を 測定した。炭素成分は加熱温度および分析雰 囲気を変化させて有機炭素を4フラクション、 元素状炭素を3フラクションに分けて測定し、 有機炭素 (OC) は(OC1 + OC2 + OC3 + OC4)+

Pyro、元素状炭素 (EC) は (EC1 + EC2 + EC3) - Pyro、全炭素 (TC) は両者の和として求めた (注: Pyro とは OC の一部が炭化して EC として検出される炭素分)。図 6 に UV 照射に伴う OC、EC および TC 量の経時変化を示す。TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料では、はじめに OC 量が減少し、次いで EC 量も 3 日後から減少に転じ、UV 照射 6 日後には初期 TC 量の 82% が分解された。また TC の減少量と CO₂ 生成量は炭素ベースではほぼ同等となり、炭素成分は CO₂ に転化されたことがわかった。

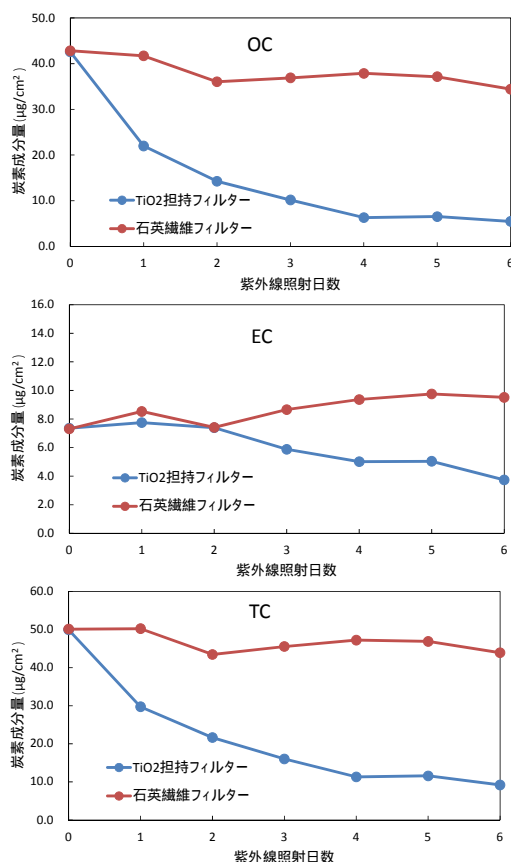


図 6 UV 照射に伴う炭素成分量の変化

次に炭素成分のどのフラクションに光触媒が作用するのかを詳細に調べた結果、比較的低い温度条件で測定される OC1 は、UV 照射に伴う揮発減量があり、OC1 量は未処理の石英繊維フィルターでも減少したが、TiO₂ 担持フィルターの方が有意に減少した。一方、OC2、OC3 および OC4 では TiO₂ 担持の有無の影響は顕著であり、光触媒反応による有機炭素の分解が認められた。一方、元素状炭素に対しては EC1 に対して光触媒反応は有効であったが、EC2 および EC3 に対しては石英繊維フィルター使用時と有意な差は見られなかった。このことから、TiO₂ は比較的熱分解温度の低い有機炭素 (OC1 ~ OC4) および EC1 に対して分解作用を示すことがわかった。

(3) 光触媒反応による PM_{2.5} の無害化評価

TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料について DTT アッセイを適用した結果、反応溶液中の DTT 濃度は経時的に減少し、活性酸

素生成能を有することがわかった。そこで UV 照射を 72 時間行った後、同様に DTT アッセイを行った結果、試料により差は見られるが、いずれの試料においても DTT 消費速度は減少し (図 7)、光触媒反応により PM_{2.5} の活性酸素産生能を緩和できることがわかった。

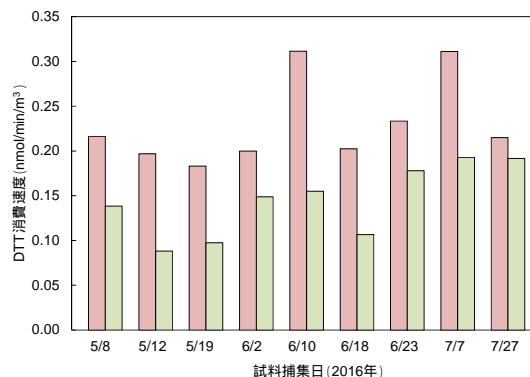


図 7 UV 照射に伴う DTT 消費速度の変化

(4) DTT アッセイの簡易・迅速化

DTT アッセイの操作性を向上させるため、図 8 に示すフローインジェクション分析システムを構築し、反応溶液 (PM_{2.5} 抽出液 + DTT) をシリンジから導入し、流路中で残留 DTT の発色反応を行い、連続的に残留 DTT 濃度を定量できるように改良した。その結果、従来法に比べて少量の PM_{2.5} 試料で分析でき、反応停止剤のトリクロロ酢酸が不要となり、また暗所で行う必要もなくなり、飛躍的に操作を簡便化することができた。

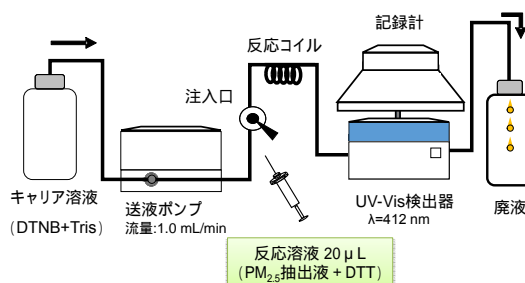


図 8 本研究で開発した DTT アッセイのフローインジェクション分析システム

< 引用文献 >

- 池田四郎、関根嘉香、大気環境学会誌、44 巻 1 号、2009、16-23
- Lee M. C., Choi W., *J. Phys. Chem. B*, Vol.106, 2002, 11818-11822
- Cho A. K. et al., Vol.99, 2005, 40-47

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- 関根嘉香、三澤和洋、生活環境の空気浄化に寄与する無機材料とその応用、査読有、*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*、22 巻、2015、348-353
- Shiori Ota, Junya Hanasaki, Kazuhiro Toki,

Takuto Horigome, Akihiro Takemasa, Yuri Ohkoshi, Nami Takahashi, Yoshika Sekine, Measurement of PM_{2.5} and water-soluble ions at central Tokyo, Japan and source apportionment, *The Global Environmental Engineers*, 査読有、Vol.2、2015、71-78 DOI:http://dx.doi.org/10.15377/2410-3624.2015.02.02.4

関根嘉香、太田栞、微小粒子状物質による大気汚染と最新対策技術、査読無、*Material Stage*、14巻、2014、6-9

〔学会発表〕(計16件)

三澤和洋、熊井夕貴、関根嘉香、光触媒を担持した石英繊維製フィルターによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の無毒化、平成27年室内環境学会学術大会、2016年12月16日、産業技術総合研究所(茨城県つくば市)熊井夕貴、三澤和洋、関根嘉香、フローインジェクション分析(FIA)を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の簡易迅速測定、平成27年室内環境学会学術大会、2016年12月15日、産業技術総合研究所(茨城県つくば市)

三澤和洋、熊井夕貴、関根嘉香、光触媒を担持した石英繊維製フィルターによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の無毒化、神奈川県ものづくり技術交流会、2016年10月27日、神奈川県産業技術センター(神奈川県海老名市)

熊井夕貴、三澤和洋、関根嘉香、フローインジェクション分析(FIA)を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の簡易迅速測定、神奈川県ものづくり技術交流会、2016年10月27日、神奈川県産業技術センター(神奈川県海老名市)

Kazuhiro Misawa, Yuki Kumai, Yoshika Sekine, Detoxification of Particulate Matter 2.5 (PM_{2.5}) by photocatalyst supported on quartz fiber filter, 17th IUAPPA World Clean Air Congress and 9th CAA Better Air Quality Conference, 2016年9月1-2日、釜山(韓国)

Yuki Kumai, Kazuhiro Misawa, Yoshika Sekine, Simple and rapid measurement of oxidative potential of PM_{2.5} by DTT assay employing Flow Injection Analysis, 17th IUAPPA World Clean Air Congress and 9th CAA Better Air Quality Conference, 2016年9月1-2日、釜山(韓国)

Shiori Ota, Kazuhiro Misawa, Yoshika Sekine, Measurement of oxidative potential of particulate matter by DTT assay, 2016 The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON 2016)、2016年3月6日、アトランタ(アメリカ合衆国)

太田栞、三澤和洋、関根嘉香、DTTアッセイによる粒子状物質の酸化ストレスの測定、平成27年室内環境学会学術大会、2015

年12月4日、沖縄コンベンションセンター(沖縄県宜野湾市)

三澤和洋、太田栞、関根嘉香、光触媒を担持した石英繊維製フィルターによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の無毒化、平成27年室内環境学会学術大会、2015年12月4日、沖縄コンベンションセンター(沖縄県宜野湾市)

三澤和洋、太田栞、熊井夕貴、関根嘉香、光触媒を担持した石英繊維製フィルターによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の無毒化、第56回大気環境学会年会、2015年9月15-17日、早稲田大学(東京都新宿区)

Yoshika Sekine, Detoxification of atmospheric aerosol particles by photocatalyst supported on quartz fiber filter, The 3rd International Conference on Energy and Environment-Related Nanotechnology (ICEEN2014)、2014年10月25日、北京(中国) *招待講演

太田栞、関根嘉香、大越優里、DTTアッセイによる空气中粒子状物質の酸化ストレスの測定、平成26年室内環境学会、2014年12月5日、工学院大学(東京都新宿区) *室内環境学会大会長奨励賞受賞

太田栞、関根嘉香、大越優里、三澤和洋、武政晃弘、微小粒子状物質(PM_{2.5})の有害性評価と無害化技術に関する研究、神奈川県ものづくり技術交流会、2014年10月24日、神奈川県産業技術センター(神奈川県海老名市)

関根嘉香、微小粒子状物質による大気汚染：発生、挙動および健康影響、粒子状物質セミナー、2014年10月17日、技術情報協会(東京都品川区) *招待講演

Yoshika Sekine, Shiori Ota, Ayano Azuma, Kazuma Motohashi, Detoxification of airborne particulate matter by photocatalyst supported on quartz fiber filter, 第55回大気環境学会、2014年9月17日、愛媛大学(愛媛県松山市)

関根嘉香、微小粒子状物質(PM_{2.5})の現状と対策、日立研究所講演会、2014年7月4日、日立研究所(茨城県日立市) *招待講演

〔その他〕

毎日新聞、オピニオン 関根嘉香
http://www.mainichi.jp/sp/tokaism/opinion/con34_1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関根嘉香(SEKINE, Yoshika)
東海大学・理学部・教授
研究者番号：50328100

(4) 研究協力者

武政 晃弘(TAKEMASA, Akihiro)
太田 栞(OTA, Shiori)
三澤 和洋(MISAWA, Kazuhiro)
熊井 夕貴(KUMAI, Yuki)