

# 光触媒を担持した石英繊維フィルターによる微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の無毒化

5BSKM014 三澤和洋  
指導教員 関根嘉香

## 1. 緒言

近年、微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)による大気汚染とその健康影響<sup>1)</sup>が注目されている。PM<sub>2.5</sub>は未知・未確認の化学成分を含むが、この中で有害性に炭素成分の寄与が指摘されている<sup>1-3)</sup>。演者ら<sup>4)</sup>の研究で光触媒である酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を担持した石英繊維フィルター上に PM<sub>2.5</sub> を捕集し紫外光(UV)を照射することで重量減少に伴い CO<sub>2</sub> が生成する事が分かっている。しかし、PM<sub>2.5</sub> 中の炭素成分量が光触媒効果によりどのように変化するかは明らかになっていない。そこで本研究では UV 照射に伴う PM<sub>2.5</sub> 中の炭素成分量の変化およびその時の毒性をジチオトレイトール(DTT)アッセイにより調査した。

## 2. 方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub>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)を 2%-チタニウムテトライソプロポキシド/2-ブロパノール溶液に 1 時間浸漬し、乾燥後 500°C で 2 時間焼成し、TiO<sub>2</sub>担持フィルターを作成した。

### 2.2 PM<sub>2.5</sub>の捕集

東海大学湘南校舎屋上において、フィルター上に PM<sub>2.5</sub> 分粒装置付 Hi-Vol(柴田科学製,HV-500R)を用いて PM<sub>2.5</sub> を捕集した。

### 2.3 分解性能評価

捕集後のフィルターの捕集面に UV(365 nm, 1.1 mW/cm<sup>2</sup>)を照射した。UV 照射前後の試料を以下の方法で評価した。

#### 2.3.1 輝度測定

フィルターをデジタルカメラで撮影後、Adobe Photoshop<sup>®</sup>を用いて RGB 値を測定し、(1)式より輝度(L)を算出した。

$$L = \frac{[\text{RGB}]_{\text{PM}_{2.5} \text{ sample}}}{[\text{RGB}]_{\text{TiO}_2 \text{ filter}}} \times 100 \quad \dots (1)$$

#### 2.3.2 重量測定

フィルターを 21°C、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。

#### 2.3.3 CO<sub>2</sub>生成量測定

捕集後のフィルターを PVDF 製バッグに入れ空気 0.8L を導入した。UV 照射前後の CO<sub>2</sub> 濃度を検知管(ガステック社製,No.2LC)により測定した。

#### 2.3.4 炭素成分の測定

捕集後のフィルターを UV 照射 1 日毎にくり抜き、PM<sub>2.5</sub> 中の炭素成分(全炭素(TC)、有機炭素(OC)、元素状炭素(EC))をカーボンエアロゾル分析装置(Sunset Laboratory 社製,ラボ用)を用いて分析した。

#### 2.3.5 DTT アッセイによる毒性評価

PM<sub>2.5</sub> に含まれるキノン類は酸化能を有し、活性酸素(ROS)の生成を促すことから健康に影響を与える。キノン類は DTT から酸素への電子伝達を触媒することで ROS を生じ、DTT 消費速度はその触媒活性に比例し、触媒能と酸化ストレスには相関関係が成立する<sup>5)</sup>。以下の操作により DTT 消費速度を求め PM<sub>2.5</sub> の毒性を評価した。

捕集後のフィルターを 25 mm φ にくり抜き 5 mL の超純水で 30 分間超音波抽出後、0.5 mL 抽出溶液に 3 mL の 100 μM-DTT/0.1 M-リン酸緩衝溶液を加え、37°C にて反応させた。一定時間ごとに反応溶液を 0.5 mL 採取し、0.5 mL の 10%-トリクロロ酢酸溶液を加え、反応を停止させ、50 μL の 10 mM-5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)/0.1 M-リン酸緩衝溶液と 2 mL の 0.4 M-トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン溶液を加え、波長 412 nm における吸光度を測定し、DTT 消費速度を算出した。なお、全ての操作は暗室で行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 光触媒の有無による炭素成分量の変化

PM<sub>2.5</sub> を TiO<sub>2</sub> 担持フィルターおよび石英繊維フィルターにより 2 台の Hi-Vol を用いて同時捕集し、光触媒の有無が輝度および炭素成分量変化に与える影響を調査した。Fig.1 に UV 照射による輝度の変化を示す。石英繊維フィルターでは変化しなかったが、TiO<sub>2</sub> フィルターにおいて試料表面の退色による輝度の上昇が確認できた。

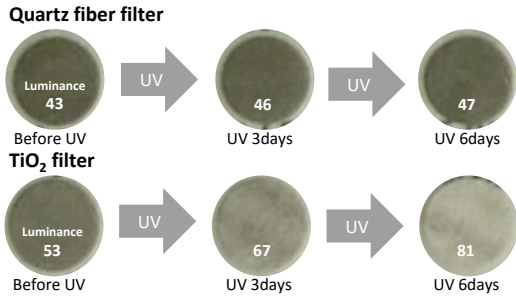


Fig.1 Changes in luminance of PM<sub>2.5</sub> samples before and UV irradiation for 3 days and 6 days. ,sample#48,49 : May 18.2016

次に炭素分量の変化を測定した。まず、光触媒フィルターにおいて TC 量は UV 照射 6 日目までに 81.5%減少した。OC 量の減少は 1 日目から 4 日目の間に顕著で 4 日目までに 85.2%減少し 6 日目までに 87.2%減少した(Fig.2)。EC 量は UV 照射 1 日から 2 日の間は減少が見られなかったが、3 日以降に減少し、UV 照射 6 日目までに 49.2%減少した(Fig.3)。以上のことから光触媒による PM<sub>2.5</sub>の分解において OC の分解が先に起こり、その後 EC の分解が追従することが示唆された。次に、石英繊維フィルターにおいて UV 照射 6 日目までに TC 量は 12.4%減少し、OC 量は 19.6%減少した(Fig.2)。EC 量は 30.2%上昇した(Fig.3)。EC 量が上昇した原因として OC が UV のエネルギーにより炭化し濃度が上昇したと考えられる。以上のことから光触媒フィルターにより OC および EC が減少する事が分かった。

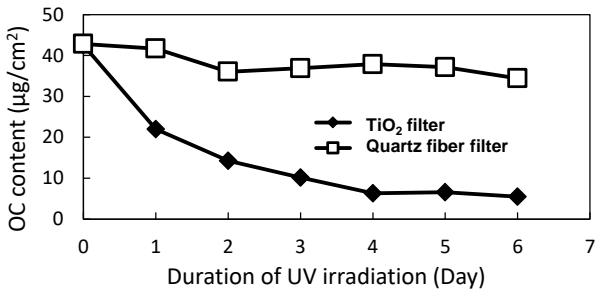


Fig.2 Changes in OC content of PM<sub>2.5</sub> on the Quartz fiber filter and TiO<sub>2</sub> filter during UV irradiation (1.1mW/cm<sup>2</sup>,365 nm) ,sample#48,49 : May 18.2016

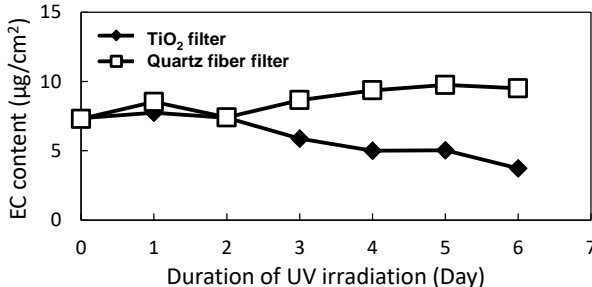


Fig.3 Changes in EC content of PM<sub>2.5</sub> on the Quartz fiber filter and TiO<sub>2</sub> filter during UV irradiation (1.1mW/cm<sup>2</sup>,365 nm) ,sample#48,49 : May 18.2016

### 3.2 UV 照射による炭素分量変化と CO<sub>2</sub> 生成量

PM<sub>2.5</sub> を 2 枚の TiO<sub>2</sub> 担持フィルターにより 2 台の Hi-Vol を用いて同時捕集を行った。1 枚は重量変化および CO<sub>2</sub> 生成量の測定に使用し、もう 1 枚はフィルターをくり抜いて測定に用いる炭素量変化と DTT アッセイの測定に使用した。

UV 照射により PM<sub>2.5</sub> 重量減少し、それに伴い CO<sub>2</sub> が生成した。また、炭素量減少により CO<sub>2</sub> が生成し、炭素量減少と CO<sub>2</sub> 生成量はほぼ同量であった(Fig.4)。これより減少した炭素が光触媒効果により CO<sub>2</sub> まで完全に無機化されたことが考えられる。

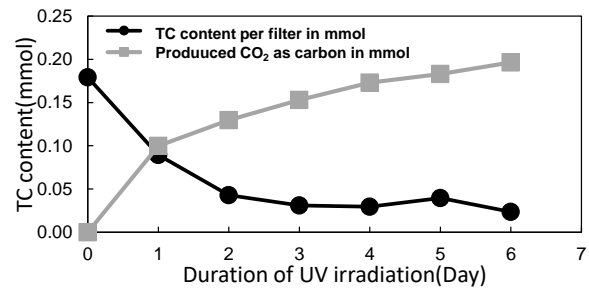


Fig.4 Formation of CO<sub>2</sub> in PVDF bag with a decrease in content of TC during UV irradiation(1.1 mW/cm<sup>2</sup>,365 nm),sample#56,57 :Sept.27.2016

Fig.5 に DTT アッセイの結果を示す。DTT 濃度消費速度(nmol/min/m<sup>3</sup>)は UV 照射により減少した。これより PM<sub>2.5</sub> 中の酸化能を与える成分が UV 照射により減少した事が考えられる。

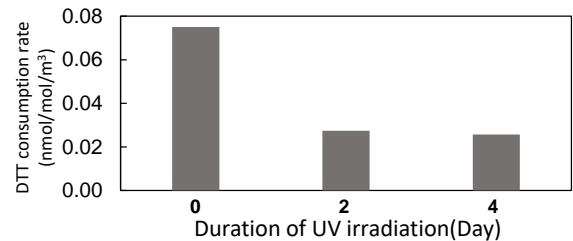


Fig.5 DTT consumption rate normalized by sampling volume,sample#57 : Sept.27.2016

### 4. まとめ

炭素分量を測定したところ TiO<sub>2</sub> 担持フィルターでは UV 照射に伴い炭素成分の顕著な減少が確認出来た。また、炭素成分の減少と CO<sub>2</sub> の生成量を比較したところ、炭素成分の光触媒効果による完全な無機化を確認した。また、毒性を測定したところ UV 照射に伴い PM<sub>2.5</sub> の毒性の減少を確認した。

### 5. 参考文献

- 1) 関根嘉香 : 室内環境,17(1),19-35(2014)
- 2) 池田, 関根 : 大気環境学会誌, 44(1), 16-23(2009)
- 3) P. Lin, J. Z. Yu : *Environ. Sci. Technol.*, 45(24), 10362-10368(2011)
- 4) 三澤, 関根 : 大気環境学会年会講演要旨集,303(2015)
- 5) A. K. Cho et al., *Environ Research*, 99,40-47(2005)

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 26410198 の助成を受けたものです。