

光触媒空気清浄機による環境たばこ煙中ニコチンの除去に関する研究

村上栄造^{*1}, 堀 雅宏^{*2}^{*1} (株) 朝日工業社, ^{*2} 横浜国立大学

Study on the Removal of Nicotine in Environmental Tobacco Smoke with an Air Cleaner by a Photocatalyst

Eizo MURAKAMI^{*1}, Masahiro HORI^{*2}^{*1} Research & Development Center, Asahi Kogyosha Co., Ltd., ^{*2} Yokohama National University

The treatment of Environmental Tobacco Smoke (ETS) was tried in a smoking room by an air cleaner using both a porous ceramic filter mounted with a photocatalyst and an activated carbon fiber filter impregnated with a photocatalyst. As a result, the air cleaner removed about 60% of the nicotine gas in one-pass at the filter rated face velocity (0.6m/s). The initial removal performance was kept for two weeks. Also, about 80% of the nicotine was decomposed to carbon dioxide, when a photocatalytic filter, which was inactivated by the adhesion of nicotine and tar, was irradiated by UV rays (more than 4mW/cm²) for 48 hours under no-load, and the photocatalytic filter was regenerated.

Key Words : photocatalytic air cleaner, Environmental Tobacco Smoke (ETS), removal of nicotine, odor threshold value of nicotine

光触媒担持セラミックスフィルタと光触媒添着活性炭繊維フィルタを組み合わせた空気清浄機を用いて、喫煙室の環境たばこ煙 (ETS) 処理を試みた。その結果、空気清浄機はフィルタ定格面風速 (0.6m/s) において、気相中ニコチンをワンパスで約 60% 除去し、運転 2 週間後も初期性能を維持した。また、光触媒フィルタはニコチン・タールの吸着蓄積により失活したが、無負荷時に 48 時間の UV 照射 (4mW/cm² 以上) するとニコチンの約 80% が二酸化炭素に分解されフィルタは再生された。

キーワード：光触媒空気清浄機によるニコチン除去、環境たばこ煙、ニコチンの嗅覚閾値

1. はじめに

平成 15 年 5 月に施行された健康増進法では、学校、体育館、病院、劇場、観覧場、集会場、展示場、百貨店、事務所、官公庁施設、飲食店その他の多数の者が利用する施設を対象に受動喫煙による健康被害防止に関する条文が盛り込まれた。その結果、喫煙者は喫煙室などの限られた空間での喫煙を強いられ、非喫煙者の環境は大幅に改善された。一方、喫煙室では、換気や分煙機設置により一酸化炭素濃度や浮遊塵量を制御し環境改善を図ることが多いが、その効果は十分でなく、喫煙者自身が喫煙室に漂う有害なニコチンを吸入することがある。

本研究では、光触媒空気清浄機による環境たばこ煙中ニコチンの除去を検討し、その効果を把握するために基礎的な分解実験と喫煙室でのフィールド試験を実施したので得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2. 1 光触媒空気清浄機

Fig. 1 に光触媒空気清浄機の外形図を示す。汚染空気は前方吸込口から吸い込まれ、光触媒フィルタと UV ランプを組み合わせた光触媒ユニットで処理された後、室内へ戻される。光触媒フィルタには、吸着性能に優れた光触媒添着活性炭繊維フィルタ (以下「PAF」と記す) と分解性能に優れた光触媒担持セラミックスフィルタ (以下「PCF」と記す) を複合して用いた。

Fig. 2 に光触媒ユニットの概念図を示す。光触媒ユニットは、15W の UV ランプ (松下電工：ブラックブルーランプ) 10 本でサイズ W400mm×H480mm×D13.5mm (比表面積は、11m²/g) の PCF を挟み込み、さらにその風上側にサイズ W400mm×H480mm×D10mm (比表面積は、600m²/g) の PAF を組み込んだ構造である。この時の UV 照射強度は光触媒励起に十分な 4 mW/cm² 以上¹⁾ であり、PAF は主に粒子状物質の処理を目的としている。

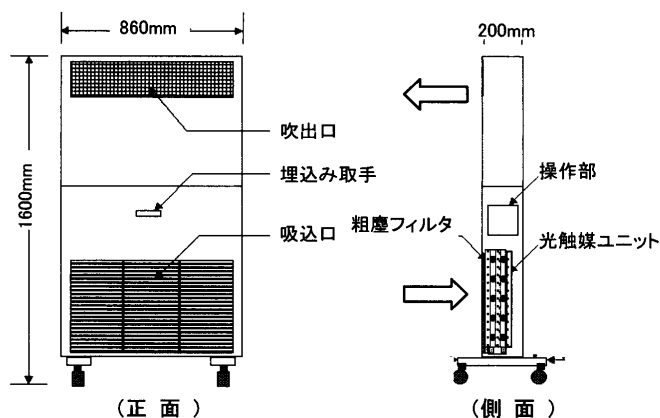


Fig.1 光触媒空気清浄機の外形図

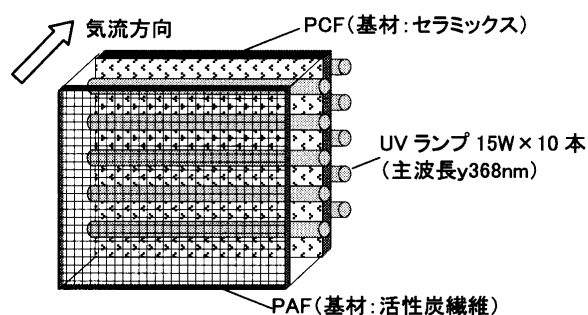


Fig.2 光触媒ユニットの概念図

2. 2 実験方法および実験装置

実験の手順としては、まず内容積 1m^3 のアクリル製密閉チャンバで基礎的な実験を行い、ニコチンの分解特性を調査した。次に実際に使用している喫煙室に光触媒空気清浄機を設置し、環境たばこ煙中ニコチンの除去性能を調査した。

(1) ニコチンの分解特性調査

Fig. 3 にニコチン分解実験装置を示す。装置は、ニコチンを分解させる光触媒ユニット (Fig. 2 参照: 光触媒フィルタは PCF のみ取り付け)、空気を循環するファン、ニコチン分解を確認するための一酸化炭素・二酸化炭素計 (柴田科学; COX-2 型, CO: 定電位電解式, CO₂: 非分散型赤外線吸収式) で構成され、密閉チャンバは設定温度 28°C の空調室に設置した。なお、ニコチン (関東化学; 鹿特級 > 97%) は、PCF 表面に塗布後、UV 照射して分解した。分解特性の調査項目は、①酸化分解速度、②中間生成物の推定とした。

①酸化分解速度 (ニコチン 1g の CO・CO₂ への転化時間)
②中間生成物の推定 (分解前後の PCF 堆積物質を比較)
ここで、PCF 堆積物質調査では、濃度むらによる影響を抑えるため、PCF の数箇所から均等に少量を抜き取り約 5mm 角以下に粉碎後、試料 1g にエタノール 10ml を加えて 15 分間の超音波抽出を抽出効率 80% 以上に達するまで数回繰り返し、抽出総量をガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) で測定した。

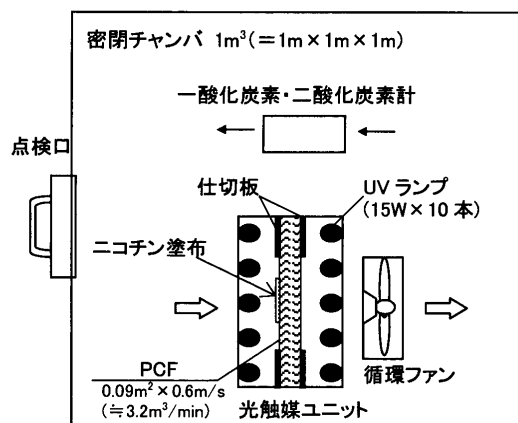
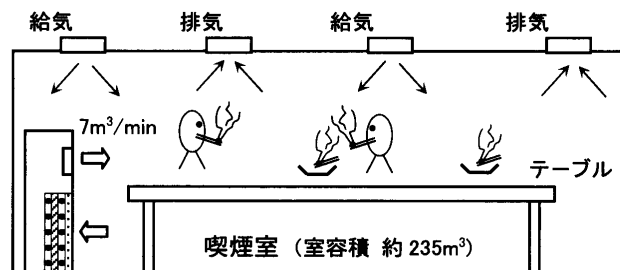


Fig.3 ニコチン分解実験装置

(2) 環境たばこ煙中ニコチンの除去

Fig. 4 にフィールド試験の概略図を示す。常時 40～60 名が在室する喫煙室 (室容積: 約 235m^3 , 床面積: 約 87m^2 , 天井高: 約 2.7m, 分煙機: 未設置, 換気: 約 30 回/時で全量排気) に光触媒空気清浄機 (Fig. 1・Fig. 2 参照) を設置し、風量 $7\text{m}^3/\text{min}$ で循環処理した。



光触媒空気清浄機 3 台運転

Fig.4 フィールド試験の概略図

ニコチン除去性能は、装置通過前後の気相中ニコチンを測定し、その濃度変化から除去率を求めて評価した。また、気相中ニコチン除去が脱臭効果に及ぼす影響を調査するため、ニコチンの嗅覚閾値濃度測定および装置通過前後のタバコ 3 大臭 (アンモニア、酢酸、アセトアルデヒド)・臭気濃度を測定し、気相中ニコチン測定値と比較した。以下に測定方法を示す。

①ニコチンの嗅覚閾値濃度測定

6L 容真空容器 (キャニスター) にニコチン (和光純薬工業; 和光一級 > 97%) を $1\mu\text{l}$ 注入し、不活性ガス (N₂) で容器内を加圧した後 (2 atm), 一定時間 50°C 加熱して気相中ニコチンを得た。次に無臭空気を充填した 3L 容におい袋の気相中ニコチン濃度が約 50ppb (人体への影響を考慮し, ACGIH TLV $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ を下回る値に初期濃度を設定) になるように真空容器内ガスを注入した後、臭気濃度を測定した。最後にニコチン濃度を臭気濃度で除して嗅覚閾値濃度を求めた。なお、気相中ニコチンは ISO 18145²⁾ に基づき, XAD-4 (SUPELCO; Amberlite) 捕集-GC/MS で測定した。

②気相中ニコチン、タバコ 3 大臭、臭気濃度の測定

気相中ニコチンは、吸着管に吸引速度 $0.5\text{L}/\text{min}$ で約

30L を通気捕集後 (60 分間採取), 不活性ガスを通気しながら加熱し, 吸着管から有機物を脱離させてガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) で測定した。

アンモニア・酢酸は, 超純水を充填した 2 段連結インピンジャーに吸引速度 2L/min で 120L を通気捕集後 (60 分間採取), イオンクロマトグラフで測定した。

アセトアルデヒドは, DNPH (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン) 添着サンプラーに吸引速度 0.5L/min で約 30L を通気捕集後 (60 分間採取), アセトニトリルで抽出し, 高速液体クロマトグラフで測定した。臭気濃度は三点比較式臭袋法で測定した。

3. 実験結果

(1) ニコチンの分解特性調査

①酸化分解速度

Fig. 5 に光触媒反応によるニコチン 1g 分解時の一酸化炭素と二酸化炭素の経時変化を示す。一酸化炭素と二酸化炭素は, UV 照射開始から約 2 日間でそれぞれ約 10ppm, 約 1200ppm 上昇し, 光触媒によるニコチンの完全酸化分解を確認した。但し, 二酸化炭素の約 1200ppm は次式から求めた理論上の二酸化炭素変化量 1570ppm の約 76% であり, 残り約 24% のニコチンは完全酸化されずに PCF や密閉チャンバ内壁, 測定器などに付着していると考えられる。

$$\text{CO}_2 \text{ 変化量} = \frac{1[\text{g}] \times 22.4[\text{l/mol}] \times (273+36)[\text{K}] \times 10^6 \times 10}{162[\text{g/mol}] \times 273[\text{K}] \times 1000[\text{l}]}$$

$$\approx 1570 [\text{ppm}]$$

(ニコチンの分子量 162, 炭素数 10, チャンバ温度 36°C, 気圧 1atm)

また, 一酸化炭素は一般的な喫煙室で漂う数 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の約 10^5m^3 に相当するニコチン 1g の分解で 10ppm に達するが, 光触媒空気清浄機を完全密閉空間で使用しなければ特に問題にならない発生量であった。

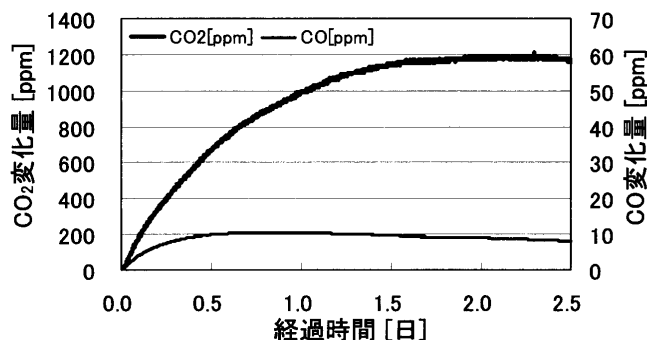


Fig.5 光触媒反応によるニコチン 1g 分解時の一酸化炭素と二酸化炭素の経時変化

②中間生成物の推定

UV 照射 3 日後, 多量のニコチンを塗布した PCF の表面は茶褐色を呈し失活した。Table 1 に UV 照射前後の PCF 堆積物質の測定結果を示す。UV 照射前の PCF 重量当たりのニコチン堆積量 $7400 \mu\text{g}/\text{g}$ を 74% 分解した時,

Table 1 UV 照射前後の PCF 堆積物質の測定結果

物質名	UV 照射前 [$\mu\text{g}/\text{g}$]	UV 照射 3 日後 [$\mu\text{g}/\text{g}$]	除去率 [%]
ニコチン	7400	1900	74
ニコチン酸	<10	180	増加
検出量は 3 回抽出液の合算値 (トルエン換算値)			

ニコチン酸が増加し ($10 \mu\text{g}/\text{g}$ 未満 $\rightarrow 180 \mu\text{g}/\text{g}$), 中間生成物としてニコチン酸を確認した。また, UV 照射前後の TIC クロマトグラムで顕著な差が見られた成分ピークについてライブラリ検索を行った。その結果, 一致率 80% 以上で変化量が多い順に, コチニン, ミオスミン, デメチルニコチン, オレイン酸アミド, ノルニコチン, N,N-ジメチル- α -ピピロール, 3-(1-メチル-2-ピロリジニル)-ピリジンが検出され, ニコチン分解時の中間生成物を確認した。次に UV 照射 3 日後の PCF を以下手順で洗浄し再生を試みた。なお, 超音波洗浄装置 (島津理科; SUS-103) は 100kHz で運転した。

手順 1) アルカリ洗剤 (P&G; ジョイ) + 超音波洗浄 60 分
手順 2) 漂白剤 (花王; ハイター) + 超音波洗浄 60 分
手順 3) UV 照射 60 分

Fig. 6 にニコチン酸化で失活した PCF の洗浄結果を示す。洗浄作業により PCF は新品同様に再生できた。

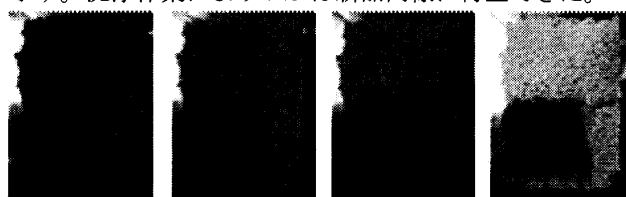


Fig. 6 ニコチン酸化で失活した PCF の洗浄結果

(2) 環境たばこ煙中ニコチンの除去

①ニコチンの嗅覚閾値濃度測定

臭気濃度は真空容器内ニコチン原ガス濃度 1100ppb に対し 100 であった。従って, 嗅覚閾値濃度 (0°C, 1 気圧) は 0.011ppm ($=1.1\text{ppm} \div 100$), $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

②気相中ニコチン, タバコ 3 大臭, 臭気濃度の測定

Table 2 に喫煙室における光触媒空気清浄機の空気浄化性能を示す。処理直後において, 装置通過前後の気相中ニコチン, アンモニア, 酢酸, アセトアルデヒドはそれぞれ 59%, 48%, 18%, 16% 除去され, 臭気濃度も 83% 低減した。ここで, 装置通過前のガス濃度を嗅覚閾値で除して求めた閾希釈倍数は, それぞれ気相中ニコチン 3.8 ($\approx 0.046[\text{ppm}] / 0.012[\text{ppm}-23^\circ\text{C}]$), アンモニア 0.3 ($\approx 0.44[\text{ppm}] / 1.5[\text{ppm}]$), 酢酸 1.2 ($\approx 0.0073[\text{ppm}] / 0.006[\text{ppm}]$), アセトアルデヒド 126.7 ($\approx 0.19[\text{ppm}] / 0.0015[\text{ppm}]$) となり, 気相中ニコチンの臭気寄与率はアセトアルデヒドの約 1/30 であった。その後, 臭気濃度低減率は徐々に減少し, 処理 7 日後で 44% 低減, 処理 14 日後では脱臭効果がなくなった。

Table 2 喫煙室における光触媒空気清浄機の空気浄化性能

処理	物質名	通過前	通過後	除去率
直後	臭気濃度	31	<5.4	83
	アンモニア	0.44	0.23	48
	酢酸	0.0073	0.0060	18
	アセトアルデヒド	0.19	0.16	16
	気相中ニコチン	0.046	0.019	59
7日	臭気濃度	130	73	44
14日	臭気濃度	55	98	増加
	気相中ニコチン	0.075	0.033	56

臭気濃度[無名数]；10未満は5倍希釈まで実施（参考値）
 ガス濃度[ppm]，気相中ニコチン[ppm]：室温23℃の換算値
 測定環境：喫煙者数98人，光触媒空気清浄機の台数：3台

そこで，原因追求のため，処理14日後の光触媒フィルタを取り出して目視調査した。その結果，茶褐色で粘着性のニコチン・タール（水分とニコチンを除いた煙粒子）が光触媒フィルタ風上の表面全体に覆い被さっており，光触媒反応に必要な紫外線を遮ったことが脱臭性能低下の原因であると考えられた。しかしながら，高濃度（0.046～0.075ppm-23℃，307.3～501.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）のニコチンが気相に漂う喫煙室において，処理14日後も初期除去性能を維持しており（初期59%→14日後で56%），今回の光触媒空気清浄機は気相中ニコチン除去に有効であると言える。

次に脱臭性能が低下した処理14日後の光触媒フィルタ2種類（PAF，PCF）を回収し，無負荷状態（1 m^3 気密チャンバ）でUV照射して光触媒による再生能力を調査した。再生効果は，両フィルタ共に再生処理前後の光触媒フィルタ表面の色具合により評価した。Fig. 7とFig. 8にそれぞれ再生処理前後のPAF表面とPCF表面の変化を示す。両フィルタ共にUV照射2日後には，光触媒表面の付着物が除去され，ほぼ新品フィルタと同様の色合いまで回復した。PCFについては，前述した洗浄（3.（1）②参照：アルカリ洗浄＋漂白剤＋超音波洗浄＋UV照射）によって，更に新品フィルタと違いが判別できないレベルまで再生することができた。また，

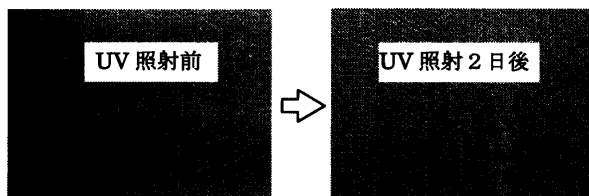


Fig. 7 清浄空間におけるUV照射前後のPAF表面の変化

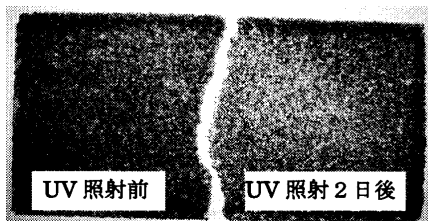


Fig. 8 清浄空間におけるUV照射前後のPCF表面の変化

処理14日後のPCFを無負荷状態（1 m^3 気密チャンバ）で4日間UV照射すると，二酸化炭素が定常（約300ppm）に達した。そこで，PCFに堆積していたニコチンがどの程度の二酸化炭素に転化したのかを把握するため，UV照射前後のフィルタ中ニコチン堆積量を測定した。

Table 3にUV照射前後のPCF中ニコチンの堆積量を示す。UV照射4日間でニコチンは60 $\mu\text{g}/\text{g}$ 減少した。この結果から減少したニコチン全てが二酸化炭素に転化したと仮定すると，諸条件（PCF重量1080g，炭素数10，チャンバ温度25℃，気圧1atm）から密閉チャンバの二酸化炭素増加量は約98ppmとなり，UV照射で分解された有機物の約1/3（=98ppm÷300ppm）がニコチンで残り2/3はタールが占める。また，タールが無ければ，ニコチン0.065g（ $\approx$ PCF重量1080g $\times$ 60 $\mu\text{g}/\text{g}$ ）は，前述した酸化分解速度（3.（1）①参照）より，UV照射約3時間で二酸化炭素に分解できる計算となる。

Table 3 UV照射前後のPCF中ニコチンの堆積量

UV照射前 [$\mu\text{g}/\text{g}$]	UV照射4日後 [$\mu\text{g}/\text{g}$]	減少量 [$\mu\text{g}/\text{g}$]	定量下限 [$\mu\text{g}/\text{g}$]
76	16	60	5

但し，本分析での回収率は約70%である。

4. まとめ

光触媒担持セラミックスフィルタ（PCF）と光触媒添着活性炭繊維フィルタ（PAC）を組み合わせた空気清浄機を用いて，環境たばこ煙（ETS）中気相ニコチンの除去性能を評価した。以下に得られた知見を示す。

- 1) ニコチン分解ではPCF上にニコチン酸等の中間生成物が検出されたが，最終的に二酸化炭素に転化した。
- 2) 気相中ニコチンの嗅覚閾値は，0.011ppm，80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （0℃，1気圧）であり，喫煙室におけるニコチンの臭気寄与率はアセトアルデヒドの約1/30であった。
- 3) PAF/PCFはニコチンに対する吸着能が大きく，高濃度（307.3～501.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）のニコチンが漂う喫煙室において，処理14日後も初期性能（約60%）を維持した。また，光触媒表面にニコチン・タールが覆い失活したが無負荷状態のUV照射でPCF上ニコチンの約80%を分解し，さらにアルカリ洗剤を入れて超音波洗浄すると新品と違いが判別できないレベルまで再生できた。

5. 文献

- 1) 村上栄造，河野仁志，堀雅宏，小野大介：TiO₂/光触媒フィルタによるホルムアルデヒドの除去特性，*におい・かおり環境学会誌*，pp23-32（2006）
- 2) ISO18145 Environmental tobacco smoke ;Determination of vapor phase nicotine and 3-ethenylpyridine in air; Gas-chromatographic method.

<連絡先>

村上栄造

住所 〒275-0001 千葉県習志野市東習志野 6-17-16

所属 (株)朝日工業社 技術研究所

E-mail : eizo-murakami@asahikogyosha.co.jp