

研究概要説明

PM2.5 を混ぜるだけで簡便に検出するための発光型化学センサーの開発

京都大学大学院工学研究科 准教授 田中一生

<背景>

PM2.5 などのマイクロメートル以下のサイズを持つ微小粒子状物質は、生体に対して健康被害をもたらすことから、大気汚染の原因の一つとなっている(図1)。ぜんそくやその他のアレルギー疾患など、具体的な疾病に関する報告も多数集まっており、大気中に長時間・長距離浮遊することから近年では



図1. PM2.5 の現状と従来の計測手法。

世界レベルでの対策が必要とされている。また、微小粒子状物質による水質汚染についても懸念が広がっている。自動車や工業製品に含まれるマイクロプラスチックや本研究で実際に検出対象としたマイクロガラスなどの粒子状物質は、天然では分解できない成分でできていることから、それらが海や川に流れ込み、魚介類により生物濃縮され、人体に到達することも報告されている。それらの物質からの健康被害も想定されてきており、実際、欧米では工業製品にマイクロプラスチックを用いることが禁止されている。したがって、これらのマイクロからナノメートルサイズにいたる物質の環境・生体への影響について調べるのが喫緊の課題とされている。特に、粒子のサイズは浮遊時間から生体中での滞留に至るまで、毒性や環境被害を決める重要な因子であることから、これらの情報を簡便に取得する方法が重要とされている。

これまでに微小粒子状物質を検出するための手法として、微細なフィルターを有する集塵装置や放射線計測に基づく装置が開発され、現在運用されている。実験室レベルでは電子顕微鏡による直接観察や光散乱による粒径の計測等が行われている。一方、これらの手法では大型の装置を用いることや、測定のための試料の前処理など、専門的な技術が必要とされる。これらの状況から、混ぜるだけで測定が可能な蛍光化学センサーの開発に着手した。特に本研究では、上述のように直接的に水質汚染の原因となることや、PM2.5 よりもより捕捉が困難であるシリカ微粒子を標的として検出を試みた。

<本研究成果の概要>

我々はこれまでにケイ素と酸素からなる立方体分子(POSS)が超疎水性を持ち、水中で薬剤や色素を強く吸着・保持することを見出した。今回このPOSSを架橋点として用いて水溶性のゲルを作成することで、超疎水性表面を露出させ、シリカ微粒子のような既存の高分子では接着しにくい物質の捕捉を試みた。具体的には、有機色素とPOSSをネットワーク化させた発光性有機-無機ハイブリッドゲルを合成した(図2)。このゲルは水に可溶であり、水中で強い発光を示した。さらに、想定どおりにシリカ微粒子に高い吸着性を示した。特に、微粒子の粒子径により発光ス

ペクトルが移動することが明らかとなった。元々青色の発光を有するゲルにおいて、数十ナノメートルのシリカ微粒子存在下では発光が長波長側に移動し、一方1マイクロメートル以上の微粒子存在下では紫外領域に発光帯が変化することが示された。解析の結果、微粒子に吸着することでスポンジのように膨潤収縮が引き起こされ、ゲルの内部環境が変化し、発光特性が変わったことが示唆された。

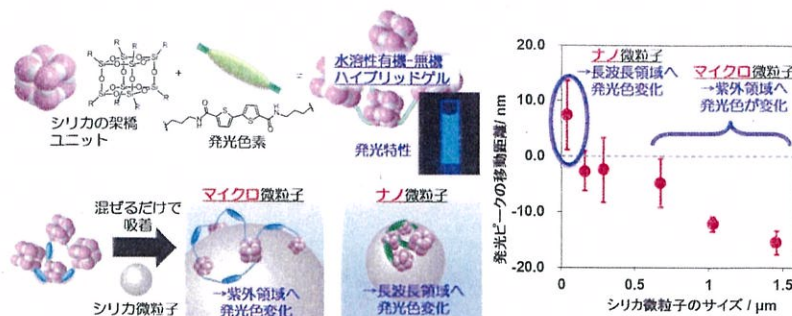


図 2. 本成果で得られたハイブリッドゲルと微粒子吸着による発光特性変化。

<どのような技術が可能になるか>

・PM2.5より小さいナノサイズの埃認識センサー

従来の装置では検出が困難であったナノサイズの埃を計測可能なセンシング材料の開発につながる。特に、シリカ微粒子は大気中の粉塵の主成分の一つであることや、化学物質や放射性元素を吸着していることもあり、大気汚染のパロメータとなると考えられる。特に本成果は既存のフィルター膜では選別が困難なナノメートルでの識別が得意であることから、より小さな粉塵の検出が可能であると期待される。これらは製薬や精密機器、電子部品製造の環境計測に特に有用である。

・粒子の大きさに応じた同時蛍光標識化

従来、微粒子の生体内での移動を調べるには、微粒子自体に発光能を持たせる必要があった。サイズ毎に発光色を変えることができれば、それぞれの径による物理的性質や生体挙動を調べることが可能となる。一方、これまでに数十ナノから数マイクロメートルでサイズに基づいて異なる発光

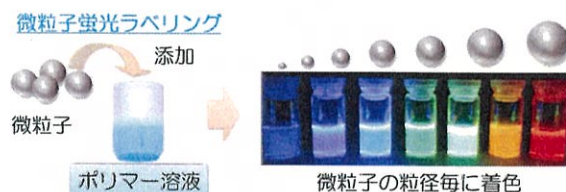


図 3. 微粒子のサイズによる簡易ラベリングの予想図。

色を持たせることは困難であった。本研究成果を用いると、微粒子と混ぜることのみでサイズに応じて異なる発光色に着色できることから、上述の微粒子状物質の挙動を調べることや、粒子を簡便に発光材料化する応用が考えられる(図3)。

・極小微粒子状物質の捕集フィルター

通常の高分子材料は水中でシリカ微粒子に対して吸着しにくいですが、本成果で得られたハイブリッドゲルは高い親和性で結合することができた。これらのハイブリッドゲルを吸着剤として用いることで、従来では困難であったナノレベルの極微小粒子状物質の水中での除去に応用できる。これらは飲用水等の水質向上に貢献できる。

<発表論文>

1. Synthesis of Emissive Water-Soluble Network Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Application as an Optical Sensor for Discriminating the Particle Size

Kakuta, T.; Tanaka, K.; Chujo, Y.

J. Mater. Chem. C **2015**, 3, 12539–12545.

2. Development of Highly-Sensitive Detection System in ^{19}F NMR for Bioactive Compounds Based on the Assembly of Paramagnetic Complexes with Fluorinated Cubic Silsesquioxanes

Kakuta, T.; Jeon, J.-H.; Narikiyo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.

Submitted.