

TiO₂ を担持した壁面に付着した PAHs の分解と毒性の低減

広島大学大学院 正会員 ○尾崎 則篤
 広島大学大学院 中島 和希* , 中里 聡洋**
 広島大学大学院 正会員 金田一 智規, 大橋 晶良
 (*現復建調査設計, **現三菱重工)

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(PAHs)はおもに化石燃料の燃焼によって生じる物質群であり, benzo(a)pyrene をはじめ発ガン性を持つものも多い. PAHs は自動車, 工業, 家庭での燃焼など広範な発生源をもっている. 負荷低減策の一つとして道路の遮音壁に光触媒コーティングを行い分解を促進するという方法がある. 本法は壁面自体の防汚のほか主に NO_x の除去を意図されているが付着した他の汚染物質も分解される¹⁾. 一方光分解性生物が毒性をもつ可能性もありその面からの検討も重要である. 本研究では TiO₂ を担持した模擬壁面(ガラス板)に付着した PAHs がどの程度光分解されるかを実験的に板表面に PAHs を人工的に塗布することで分解率を検討した. また付着物の毒性試験(AhR および発光細菌毒性試験)も実施した.

2. 実験方法

ガラス板(面積 12.3 cm²)に光触媒溶液(PSA-15; (株)光触媒研究所)をDIP法により担持し600℃で1時間半焼成しTiO₂板を作成した. またTiO₂を含まない溶液(AP-7)を用いて同様に作成したものをblank板とした. 板に対してPAHs(DCM溶液)を均一に滴下し暗所にて溶媒を揮発させPAHsを付着させた. 付着量は実験によって異なり8~16,000 ng cm⁻²である. 作成したPAHs付着板に対してブラックライト(20W, 波長300-400 nm, ピーク波長は352nm, UV-Cは含まれていない; 東芝電機)2本で照射した. 板面での紫外線強度は6.0~6.8 W m⁻²(UV-A)であった. 照射時間は実験によって異なり6-48時間, 温度は室温(25±3℃)であった. 明条件はTiO₂板およびblank板で行った. 暗条件はTiO₂板で行った(blank板およびガラス板でも一部暗条件で行ったがTiO₂板とほとんど変わらなかった; そこで両方測定した場合はそれらの平均を取った). 付着させたPAHsは15種類の代表的なPAHsである(USEPAのPAHsに関する16の優先物質リストからnaphthaleneを除いたもの). また分解性を詳細に見ることを目的としてphenanthrene (Phe), chrysene (Chr), benzo(a)pyrene (B(a)p)を単独で付着させた分解実験を実施した. 実験終了後, 壁面をDCMで洗浄, 抽出しPAHs濃度を測定した. また同時に一部をDMSOに溶

媒転移し, 二種類の毒性試験(Ah イムノアッセイキット(AhR)((株)クボタ), 発光細菌(V. fischeri)に対する毒性試験; ISO 11348-1(2007))を実施した.

3. 実験結果

(1) 15PAHs での低減(各 8.1 ng cm⁻² 添加)

図-1 に 15PAHs を各 8.1 ng cm⁻² 塗布した場合の濃度低下を Phe, Chr, B(a)p の 3 物質を例として示す.

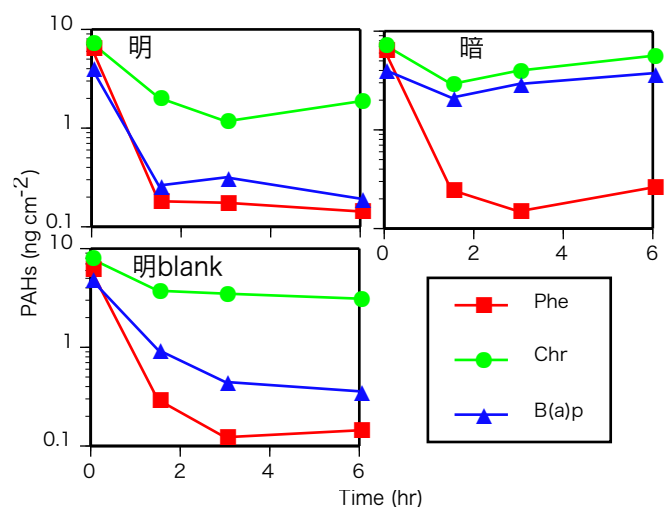


図-1 15PAHs をそれぞれ 8.1 ng cm⁻² 塗布した場合の結果例 (Phe, Chr, B(a)p の例; n=2(明), 4(明 blank), 6(暗))

まず暗条件を見ると低分子である Phe のみ減少しており, 揮発によると考えられる. 明条件では Chr は明 blank での分解は小さく明条件での低下は光触媒による分解が主と考えられる. 一方 B(a)p は明 blank でもかなり分解が進行しておりこれは直接光分解の影響も大きいことを意味していると考えられる. また全体に 1.5 時間経過後は反応率は低減し一定の水準に漸近しているようである. 各分解プロセスの影響を見るために安定した 1.5~6 時間後の平均値(幾何平均)を用いて(明 blank/暗)の比を(直接光分解), また光触媒による分解の影響を見るために(明/明 blank)の比を取った(図-2). 結果を見ると光触媒による分解はいくつかの低分子を除き物質によらず同程度に生じており, 一方直接光分解は Ant, B(a)a, B(a)p で突出して大きく, ほかは小さいという特徴が見られた.

キーワード PAHs, 光分解, TiO₂, バイオアッセイ

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL 082-424-5718

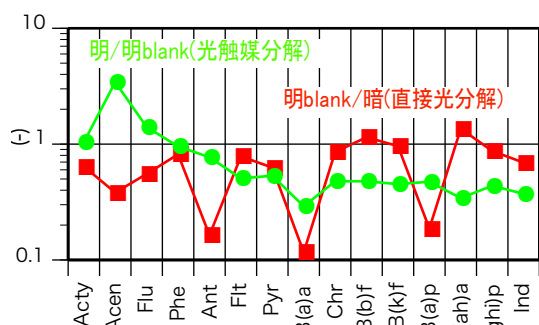


図-2 光触媒による分解と直接光分解

これらは比較的不安定な物質と言われている、環境中においても物質ごとに異なる分解機構があることを窺わせる。低分子は光触媒の程度が小さく測定されたがこれらは揮発による減少が大きくそのため影響がマスクされた可能性もあり、必ずしもほかの物質より光触媒分解されにくいとは言えないと考えている。

(2) 毒性試験結果

PAHsの塗布時と実験終了後(6hrs)の15PAHsと毒性の測定結果を表-1に示す。15PAHsとAhRについては明かな低減が見られ、また明blankとも差があったことから光触媒による分解が進行したと言える。一方発光細菌(V. fischeri)に対する毒性は低減していない。対象とする毒性によって低減の評価が異なってくる可能性があるといえる。

表-1 光分解によるPAHsおよび毒性の低減

		n	初期	明	明blank	暗
15PAHs	ng cm ⁻²	2~6	91.9	14.5	22.4	45.3
AhR	ngTCDD cm ⁻²	1~2	6.79	0.69	4.80	9.92
V. fischeri	mL cm ⁻² *	2~4	3.74	3.60	2.57	2.97
*[(最終検液量)(希釈列前原液; mL)x(100/EC50)](半数致死での希釈倍率))/板表面積(cm ²)						
			初期	明	明blank	暗
15PAHs	初期値を100とした相対値		100	16	24	49
AhR			100	10	71	146
V. fischeri			100	96	69	80

(3) 初期PAHs塗布量が分解に及ぼす影響

PAHsの分解率が一次反動的ではなく低減していることから塗布濃度によって分解効率が変化する可能性があると考えた。そこで、Phe, Chr, B(a)pをそれぞれ異なる濃度(8~16,000ng cm⁻²)で塗布することで分解率がどのように変わるかを調べた。塗布量の影響を見るために各PAHsで個別に実験した。図-3にChrの結果を例に示す(暗条件では初期濃度によらず減少は見られなかったため省略する)。明らかに初期濃度が上昇するに従って濃度の減少率は低下している。効率の低下は光触媒分解(明条件)で顕著である。直接光分解と光触媒分解の寄与を調べるために図-2の解析と同様に、一定濃度に達したと考えた段階で比率を取り初期塗布濃度との関係を調べた(図-4)。実験時間は条件によって最長48時間行った。その場合8時間以降はある程度濃度は安定していたため8時間以降の実験終

了までの平均(幾何平均)を取った。また、図-2の結果を全PAHs合計の初期塗布濃度(97.6 ng cm⁻²)として合わせて示した。

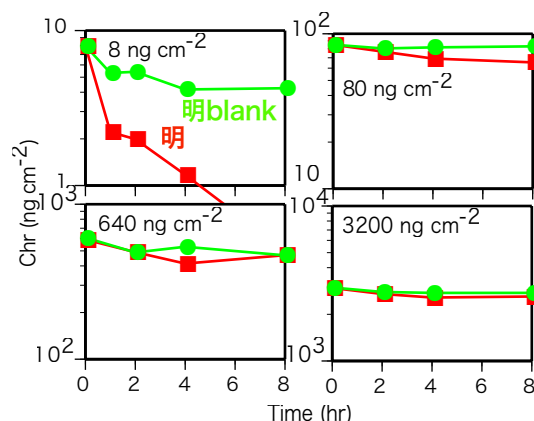


図-3 初期濃度による分解効率の違いの例(Chr)

Pheは直接光分解は塗布量の上昇と共に大きくなり光触媒分解は塗布量によらず小さい。Chrは直接光分解は塗布量によらず小さく、一方光触媒分解はB(a)pと共通に塗布量が増えると分解効率は低下している。B(a)pについては直接光分解についても濃度が上昇すると効率が低下している。

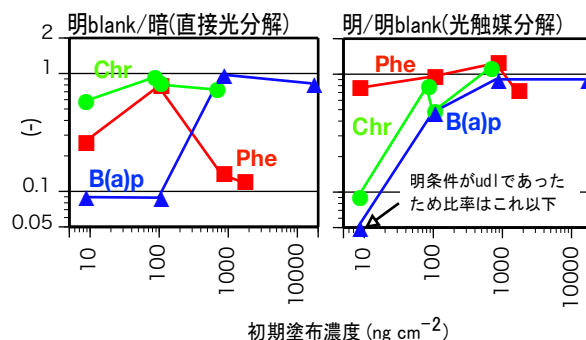


図-4 初期濃度による直接/光触媒分解の違い

これらよりある程度以上の高分子では直接光分解、光触媒分解共に表面への付着量が増えると表面積当たりの反応効率が低下するといえる。

4. まとめ

光触媒を担持した模擬壁面(ガラス板)に人工的に付着したPAHsの光分解性を検討した。光触媒はどの物質でも同程度生じた。一方限られた物質においては直接光分解が生じた。毒性試験を実施したところAhRでは良好な分解評価であったが発光細菌毒性試験では分解率が小さかった。また分解効率は初期付着量に依存することが明らかとなった。実環境中では付着量や分解機構を踏まえた評価が重要になってくると考えられる。

参考文献

- 1) 藤島(1999), RITE Now, 31(1) 2-3.