

光触媒を用いた PAHs 分解とその毒性評価

広島大学大学院 学生会員 ○中里聡洋
広島大学大学院准教授 正会員 尾崎則篤
広島大学大学院教授 正会員 大橋晶良
広島大学大学院助教 正会員 金田一智規

1. 背景・目的

現代社会は環境問題と常に隣り合わせであるといえる。温室効果ガスやオゾン層の破壊など地球全体の問題から事業計画や普段の生活においてまで様々な面で環境問題を考えさせられる。そのような中、建物の外壁やトイレのタイル、窓ガラス、食器類などに二酸化チタンを組み込んだ製品が多く出回っている。これは光触媒である二酸化チタンの特性¹⁾をうまく活かしており、その大気浄化・脱臭・浄水・抗菌・防汚といった働きから環境浄化製品として注目されている。

また、近年多くの環境問題の中で我々の生活と深く結び付いている大気汚染の問題はますます深刻なものとなっている。その対策として、大気汚染の主な原因物質であるNO_xやSO_xを分解するために建物の壁面や道路付近にTiO₂を組み込んだ構造物が設置してあり、それらは他の微量有害物質も分解しているはずである。そのときに本当に毒性が低減されているのか、また分解に伴う生成物の影響で新たに毒性が生まれないとも言いきれない。そこで典型的な微量大気有害物質のひとつである非特定汚染源²⁾から発生する多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; 以下 PAHs と略す)に着目をする。PAHsは主に石炭や石油などの化石燃料の燃焼過程により生成し、発がん性や変異原性を有するものが多いため生物への影響も懸念されている。

現在、環境中には数十万種以上の微量化学物質が存在し、これらの環境実態を個別に把握することは費用、時間、労力の面で限界がある。よって、生物の物質に対する反応を測定することで物質の安全性を評価する「バイオアッセイ (生物検定法)」と呼ばれるシステムが様々なところで利用されはじめている。そこで、TiO₂

を用いて光分解したPAHsに対しバイオアッセイを試み、毒性の低減を確認することを本研究の目的とした。

2. 実験方法

本研究では光触媒としてPSA-015 (Photo-Catalytic Materials) を用いた。実験の簡単な流れとして、TiO₂溶液を焼き付けたガラス上にPAHsを添加し、紫外線照射後にガラス上から回収した。回収したPAHs量を測定し、バイオアッセイ法を用いて毒性評価を行った。

TiO₂ガラス作成のために以下に説明するDIP法³⁾という方法を用いた。TiO₂溶液にパイレックスガラスを浸し、一定速度(2mm/s以下)で垂直に引き上げTiO₂膜をいったん固定する。その膜を室温で乾燥した後、70°Cで約1時間乾燥させる。その後、600°Cで1時間半焼成することでTiO₂ガラスを作成した。ガラス上のPAHs回収では超音波抽出を行った。紫外線照射後のガラスをジクロロメタンに浸し、超音波抽出を90分間行った。

PAHsの濃度分析にはガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製 ; Gas Chromatograph/Mass Spectrometer : GC-17A/MS-QP5050 : 以下GC/MSと略す)を用い、分解後の毒性評価にはAhイムノアッセイ法とマイクロトックス試験法を用いる。Ahイムノアッセイ法ではダイオキシン類がAhレセプターと結合し、ヒトの体内で毒性を発現する重要な段階を模擬しており、Benzo(a)pyreneをはじめとするPAHsはAhレセプターへの結合⁴⁾がその発がん性の発現に関わっているといわれている。その点でPAHsも含むような一群の発がん性物質の総合的な評価になりうるものであるといえる。また、バイオアッセイの一種であるマイクロトックス試験法⁵⁾とは発光バクテリアを用いる手法で、サンプルの毒性が強いほど光が弱まる原理に基づいて毒性を評価する。

3. 実験結果

光分解実験結果例を以下に示す。PAH-Mix溶液 500 μ Lを約 10cm²のガラス上にたらしことでPAH対象 16 物質を各 100ngずつ添加し、紫外線強度 6W/m²で波長 352nmの紫外線を照射した。太陽光の最大紫外線強度は 30~35W/m²であり、実験系の紫外線強度は太陽光と比較しても決して大きい値ではない。紫外線照射 0 時間と照射 6 時間と非照射 6 時間についてそれぞれTiO₂ガラスとAP-7 ガラスの場合でおこなったもののPAHs量測定と毒性評価の結果を総括的に表 1 に表す。なお、AP-7 ガラスとは、TiO₂溶液の溶媒であるアルコール類だけを焼き付けたガラスであり、TiO₂の有無による違いを比較する目的で作成した。

最初に本表に基づき PAH 全量に対する考察を行う。添加した PAH 全量は 1600ng になる。しかし、ガラス上にたらし乾燥させすぐに回収した表 1 の 0 時間をみると約 7 割程度に減少していた。そこで、0 時間、6 時間における各 16 物質の PAH 量を図 1~3 に示す。

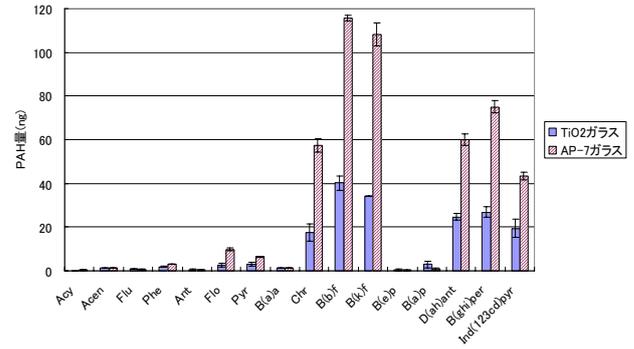


図 2 6 時間(明条件)の PAH 量(n=2)

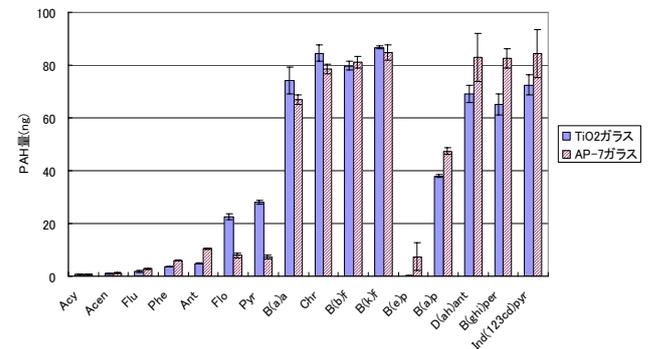


図 3 6 時間(暗条件)の PAH 量(n=2)

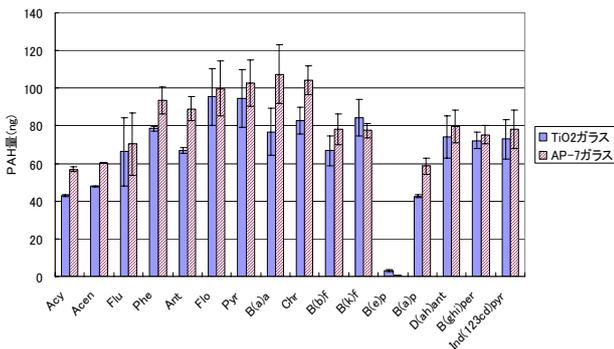


図 1 紫外線照射 0 時間の PAH 量(n=2)

図 1 より揮発の影響ではほとんどの PAHs が 8 割程度に減少しており、低分子 PAH である Acy,Acen にいたっては半分が揮発してしまっていることが確認できた。図 2、3 を比較すると、グラフの左半分にあたる低分子 PAHs(Acy~Pyr)は同じように減少しており、グラフの右半分にあたる高分子 PAHs(B(a)a~Ind(1,2,3cd)pyr)に変化が見られる。おそらく低分子 PAHs は揮発による影響で時間と共に減少し、

表 1 光分解実験結果例

	ガラスの種類	毒性計算値	0時間	6時間	
				明条件	暗条件
PAH全量(ng)	TiO ₂	1600	1068	178	632
	AP-7		1232	484	652
Ahイムノアッセイ (ngTCDD)	TiO ₂	400 (11物質)	80.1	8.5	108.3
	AP-7		86.9	59.0	135.8
Microtox (100/EC50)	TiO ₂	0.40 (9物質)	8.36	9.04	7.07
	AP-7		9.06	6.62	6.73

高分子PAHsは紫外線の照射で分解されたと考えられる。また、高分子PAHsはAP-7 ガラス上ではあまり変化がないがTiO₂ガラス上では量が低減していることからTiO₂の光分解機能が確認できる。なお、B(e)pの値はGC/MSの不調で測定できなかつた。続いて、反応速度係数kを図4に示す。

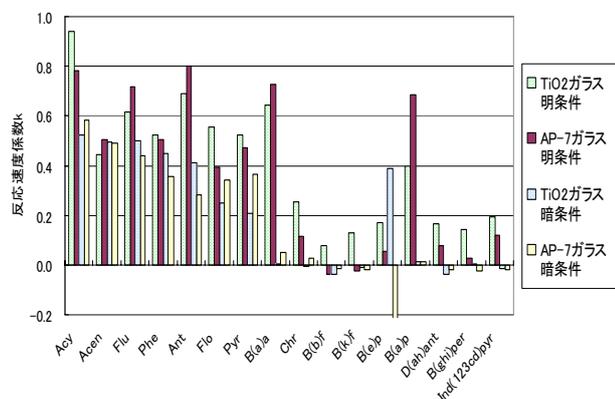


図4 反応速度係数

図4から明条件のTiO₂ガラスでは他の条件に比べて高分子PAHsでの値が大きいことが特徴的であり光分解の様子が見て取れる。

次に、表1に基づき光分解後のPAHsのAhイムノアッセイによる毒性評価結果について考察する。サンプルの毒性をダイオキシン類で最も毒性が強い2,3,7,8-TCDDに対する等価毒性量(ngTCDD)として表している。Ahイムノアッセイ販売元であるエンテストジャパン株式会社公表の交差反応値(どのくらい2,3,7,8-TCDDとおなじようにAhレセプターと反応するのかという値)を用いてPAH対象16物質中11物質に対する毒性評価の積算値を算出すると400(ngTCDD)である。また、PAH16物質(各PAH100ng)に対して実際にAhイムノアッセイを行った値は351(ngTCDD)である。TiO₂ガラス上のPAHsに紫外線を6時間照射した結果、その毒性は約1/10にまで低減していた。AP-7ガラスの毒性と比較からわかるように紫外線自体による毒性低減だけでなく、TiO₂の光分解機能による毒性低減が行われていることが確認できた。ここで、Ahイムノアッセイ法とマイクロトックス試験の2つの毒性評価法についての文献を元にした毒性計算値と、対象PAH16物質各100ngを実際に毒性評価して得られた実験値を表2に

まとめる。

表2 それぞれの毒性評価法についての毒性計算値と測定値

	PAH16物質各100 ngに対するの毒性測定値	文献を元にした毒性計算値
Ahイムノアッセイ (ngTCDD)	341	400 (PAH11物質)
マイクロトックス (100/EC50)	4.77	0.40 (PAH9物質)

最後に、表1から光分解後のPAHsに対するマイクロトックス試験についての考察を記す。値は半数致死量であるEC50の値を用いて100/EC50と表示し、半数致死量の何倍量存在するかを表す。PAH16物質(各PAH100ng)に対して実際にマイクロトックス試験を行った値は4.77である。

今回の測定結果では0時間と6時間の値に大きな変化は見られなかつた。しかし、16物質中9物質に対しての毒性積算値と比較して実験値がかなり大きいことから、回収したPAHsと共にガラス上の何らかの物質と反応している可能性がある。

4. まとめ

今回の実験でTiO₂の光分解機能によるPAHs量の減少が確認できた。ガラス上にPAH溶液を垂らした場合、揮発の影響で低分子PAHsは紫外線非照射時も減少した。また、高分子PAHsは紫外線照射時にしか減少せず、光触媒が存在するときはPAH量のさらなる減少が見られた。

Ahイムノアッセイによる毒性評価よりTiO₂ガラス上のPAH-Mixの毒性が低減されている結果が得られた。紫外線強度6W/m²のUV-Aを6時間照射した場合のTiO₂上のPAH-Mixは、もともとのPAH-Mixの毒性の約1/10まで低減していたことからTiO₂の光分解はPAHsの毒性に対して有効であるといえる。しかし、マイクロトックス試験では毒性が低減されているという明白な結果は得られなかつた。Ahレセプターと結合するPAHsが分解され、新たな分解生成物がマイクロトックス試験で反応したことが考えられ、原因の追及とTiO₂の光分解効率の向上、現地における実験などが今後の課題として挙げられる。

参考文献

- 1) 竹内浩士,村澤貞夫,指宿堯嗣：光触媒の世界,工業調査会,pp.20-42,1998
- 2) 松沢貞夫：有害多環芳香族炭化水素(PAH)の環境動態と運命－PAH の発生源、移動および分解について－,NIRE ニュース
- 3) 光触媒研究所：製品資料, <http://www.photocatalyst.co.jp/seihin/seihin.htm>
- 4) エンテストジャパン株式会社：Ah イムノアッセイ反応原理,<http://www.entest.co.jp>
- 5) 竹内真也：光変換が PAHs の運命および毒性に及ぼす影響,広島大学大学院工学研究科修士論文,2003