

紫外線照射下での TiO₂ 光触媒板に付着した PAHs の光分解能の評価

広島大学大学院	学生会員	○中島 和希
広島大学大学院	学生会員	中里 聡洋
広島大学大学院	正会員	尾崎 則篤
広島大学大学院	正会員	金田一智規
広島大学大学院	正会員	大橋 晶良

1. はじめに

現在、建物の壁面や道路付近に酸化チタン光触媒をコーティングし、光触媒と太陽光により大気汚染の主な原因物質である NO_x を除去する技術が用いられている。その際に、NO_x のみでなく他の微量有害化学物質も分解していると考えられる。しかし、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限らない。そこで典型的な微量有害化学物質である多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; 以下 PAHs) の分解に着目した。PAHs の中には発がん性や変異原性を有するものが多く、生物への影響も懸念されている。発生源が多岐に渡るため排出規制は難しいことから、大気中の PAHs の削減対策が求められている。そこで、酸化チタン上での光分解前後の PAHs に対して PAHs 量の測定と、Microtox を用いたバイオアッセイを試み、毒性の増減を確認することで光触媒の PAHs 光分解能を評価することを本研究の目的とした。Microtox とはバイオアッセイのひとつで、発光微生物を用いた毒性試験である。去年の同系列の実験では 16 種類の PAHs 混合物の光分解を行った結果、PAHs の分解が起こり毒性も低減された¹⁾。そこで、本研究ではいくつかの代表的な物質に絞り、その量及び毒性の低減を正確に知ることを目的に個別の物質で実験を行った。物質には、環数の違いにより、3 環の Phenanthrene(Phe)、4 環の Chrysene(Chr)、5 環の Benzo(a)pyrene(B(a)P)を用いた。

2. 実験方法

PAHs をガラス上に添加し、紫外線照射 (明条件) と暗室静置 (暗条件) にて光分解実験を行った。紫外線の照射にはピーク波長 352nm のブラックライト蛍光灯 FL20S・BLB-A スタート形 20 ワット (TOSHIBA) を用い、紫外線強度 (UV-A) はデジタル紫外線強度計 UV-340 (株式会社カスタム) を用いて測定した。それぞれの物質数、明/暗条件、酸化チタンコーティングあり/なしの数だけ光触媒担体としてのガラス (面積 12.3cm²) を用意した。Phe、Chr、B(a)P の添加量はそれぞれ 20、40、200g とした。実験時間は 0、0.5、1.0、2.0 (各時間につき担体を用意した) とした。光触媒 (PSA-015) を焼き付けた TiO₂ ガラスと光触媒なしであるブランクガラス (光触媒の担体 [AP-7] のみを焼き付けたもの) それぞれについて 2 系列行った。なお、暗条件については 0、2.0 時間のみとした。2 時間後、ジクロロメタンを 10 mL 注ぎ超音波抽出器で 1 時間抽出した。抽出は暗所にて行った。抽出液を 2 等分し SPC 受器に移し片方を GC/MS による PAHs 総量測定用サンプルとした。もう一方にジメチルスルホキシドを 1 mL 入れジクロロメタンを窒素パージによって揮発させることでジメチルスルホキシドへの溶媒転移を行った。この作業で得られた溶液を純水で 10 倍希釈し Microtox による毒性試験用サンプルを得る。作成したサンプルより、光分解前後の PAHs 総量の測定と Microtox による毒性評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1. PAH の量変化

図 1 に Phe の量変化を示す。暗条件ではどちらのガラスでも Phe が減少しなかった。明条件では Phe が時間とともに減少した。また、2 時間後の結果から、光触媒により 13% の分解率の差が確認された。しかし、図 2、図 3 に示すように、Chr と B(a)P は減少しなかった。当研究室の過去の実験から PAHs の添加量が 100ng の場合には分解された (同じ条件下で 2 時間後の分解率は Chr では 6 割、B(a)P では 9 割程度¹⁾)。本研究は過去の実験よりも相当量多く添加しており、添加量が多いため反応が抑制された可能性がある。また本研究では光触媒ガラス

を再使用しているが、それによる性能低下の可能性も考えられる。そこで、PAHs 添加量を減らし(Chr は 8 μ g、B(a)P は 10 μ g に変更)、ガラスを新たに作成し、さらに、実験時間を 48 時間に延長して実験を行った。図 4 に Chr の添加量は変えず実験時間のみを延長した結果を、図 5 に Chr の添加量を減らし、実験時間を延長した結果を示す。図 4 に示すように、Chr は添加量が多い場合には TiO₂ ガラスの新、旧に関わらず時間を延長しても Chr が分解されなかった。図 5 に示すように、添加量を少なくし時間を延長した場合にガラスの新、旧に関わらず明条件で分解された。しかし、TiO₂ の有無に関わらず分解量に大きな差はなく、光触媒による分解率の向上は確認できなかった。同様に図 6 には B(a)P の添加量は変えず実験時間のみを延長した結果を、図 7 には、B(a)P の添加量を減らし、実験時間を延長した結果を示す。結果は Chr と同様であった。これらの結果から、PAHs の添加量が多いために反応が抑制されたことが示唆された。また、ガラスの再使用による分解性能の低下はなかった。

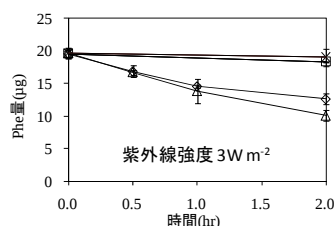


図1 Pheの量変化

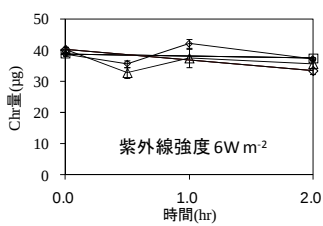


図2 Chrの量変化

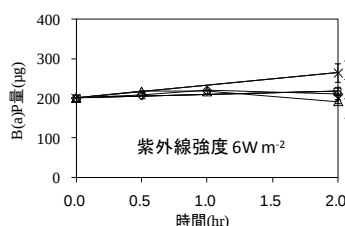


図3 B(a)Pの量変化

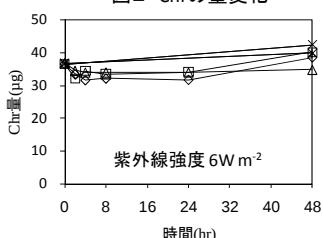


図4 Chrの量変化

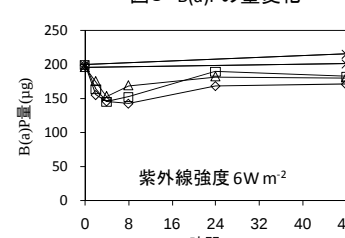


図5 B(a)Pの量変化

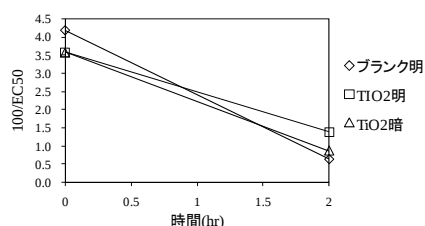


図6 Pheの毒性変化

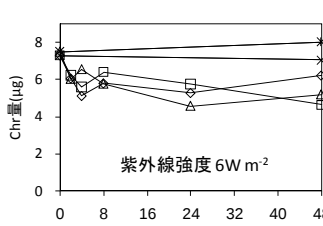


図7 Chrの量変化

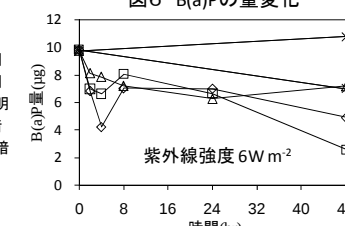


図8 B(a)Pの量変化

3-2. PAH の Microtox 毒性の変化

図 8 に Phe 添加時のガラスの Microtox 毒性の変化を示す (Chr、B(a)P は十分な減少が見られなかったため毒性試験を行っていない)。毒性試験は実験開始 0 時間と 2 時間後のサンプルに対して行った。空白ガラスの暗条件 2 時間のサンプルには試験を行っていない。Microtox では、半数致死濃度 (EC₅₀) が小さいほど毒性が大きいことを示す。簡単のため、100/EC₅₀ という値で毒性の比較を行った。図 2 より、2 時間後の値は TiO₂ ガラス、空白ガラスとも 0 時間から半分程度、Phe 自体の低下と同程度減少していた。しかし、Phe が分解されなかった TiO₂ 暗でも毒性が減少した。そのため、Phe の分解と毒性変化に厳密な相関が得られなかった。

4. まとめ

TiO₂ 光触媒板に付着した 3 種類の PAHs に紫外線を照射し、その分解能と毒性変化を観測した。3 環の Phe が分解されることが示され光触媒によりある程度分解効率も上がった。しかし、4 環の Chr と 5 環の B(a)P は分解されなかった。これらは、PAHs の添加量が多すぎたことが原因だと考えられるため今後は、Chr と B(a)P についてガラスへの添加量と紫外線照射時間を変更し実験を行う。また、Phe の分解と毒性変化に厳密な相関が得られなかったことについて検討が必要である。

参考文献 1)中里ら(2008)：第 60 回土木学会 中国支部 研究発表会発表概要集 (講演番号VII-26 CD-ROM)