

# 論文の内容の要旨

論文題目「光触媒反応による大気中粒子態多環芳香族炭化水素の無害化に関する研究」

学位申請者 蘓原 滉稀

キーワード: 大気汚染 微小粒子状物質 多環芳香族炭化水素  $\cdot\text{OH}$  産生能 光触媒反応

微小粒子状物質 (Particulate Matter 2.5,  $\text{PM}_{2.5}$ ) による大気汚染は、先進国・開発途上国を問わず公衆衛生学上の大きな課題となっている。 $\text{PM}_{2.5}$  は、空気中に浮遊する固体または液体のうち、粒径  $2.5\ \mu\text{m}$  の粒子を 50% 除去する装置を通過した粒子のことを指す。 $\text{PM}_{2.5}$  が呼吸に伴って吸入されると細気管支や肺胞に沈着し、さらにその一部の成分は血液に移行して循環し、種々の有害な反応を引き起こす。主たる構成成分は、有機炭素、元素状炭素、水溶性塩類、金属酸化物などであり、特に有機炭素の成分である多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) およびその酸化誘導体である PAH キノン類は、ヒトに対する健康影響に強く関与すると考えられている。

PAHs はヘテロ原子や置換基を含まないベンゼン環が二つ以上縮合した有機化合物の総称であり、主として炭素の不完全燃焼によって生成し、大気中では化学構造に応じてガス態、あるいは微粒子に付着した粒子態で存在する。例えば、ベンゾ[a]ピレンは発がん性や変異原性を示す有害な PAHs の一つであり、 $\text{PM}_{2.5}$  中ではその多くが粒子相に存在する。一方、大気中の PAHs は光やオゾン作用で酸化され、酸化還元活性物質である PAH キノン類を生成する。PAH キノン類は肺から血液を通じて細胞内に取り込まれると、電子伝達物質との酸化還元サイクルを介し、活性酸素種 (Reactive Oxygen Species, ROS) の産生を助長し、この ROS によって惹起される酸化ストレスが DNA 損傷やタンパク質の酸化を引き起こし、健康影響をもたらすと考えられている。したがって、 $\text{PM}_{2.5}$  の無害化を図る上で、PAHs および PAH キノン類は主要なターゲットとなる。

$\text{PM}_{2.5}$  に起因する健康リスクを低減するには、個人レベルで利用可能な即効性のある対策技術が必要である。マスクや空気清浄機は、ろ過技術を基礎とする粒子の除去技術として需要が高まっている。しかし、このような技術はフィルター表面に  $\text{PM}_{2.5}$  を捕捉して濃縮するのみであり、積極的に無害化を図るものではない。そのため、フィルターユニットの交換や清掃の際に、濃縮された  $\text{PM}_{2.5}$  の再飛散や接触による曝露の危険性が指摘されている。そこで、学位申請者が所属する東海大学関根嘉香研究室 (環境化学) では、 $\text{PM}_{2.5}$  の捕集用ろ過材である石英繊維製フィルターに光触媒活性を有するアナターゼ型酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を担持した  $\text{TiO}_2$  担持フィルターを開発した。光触媒反応は環境中の有害化学物質の分解・除去に広く利用されているが、その大多数は液-固、気-固での反応であり、 $\text{PM}_{2.5}$  を対象とした固-固反応による研究は独創的なものである。これまで、 $\text{TiO}_2$  担持フィルター

を用いて PM<sub>2.5</sub> 捕集し、紫外線照射に伴う PM<sub>2.5</sub> 重量の減少、炭素含有量の減少、二酸化炭素の生成、ROS の一種であるスーパーオキシドアニオンラジカル (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>) 産生能の低減などを明らかにしてきた。しかしながら、PM<sub>2.5</sub> に含まれる個々の化学物質には着目しておらず、また、ROS の中で、最も反応性が高く、人体にとって最も有害なヒドロキシラジカル (·OH) の産生能に対しては、評価法がなく未検討であった。本研究の目的は、光触媒を用いた固-固反応によって PM<sub>2.5</sub> の無害化を図ることであり、TiO<sub>2</sub> 担持フィルターに捕集した PM<sub>2.5</sub> に紫外線を照射することによって、PM<sub>2.5</sub> に含まれる PAHs 量、および PAH キノン類に起因する ·OH 産生能に対する光触媒の影響を明らかにすることである。

神奈川県平塚市に所在する東海大学湘南校舎 17 号館屋上にて、ハイボリュームエアサンプラーを用いて TiO<sub>2</sub> 担持フィルター上に PM<sub>2.5</sub> を捕集した。捕集した PM<sub>2.5</sub> 試料の抽出物を高速液体クロマトグラフ-蛍光検出器を用いて分析した結果、3 環のフェナントレン、アントラセン、4 環のピレン、クリセン、5 環のベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、6 環のベンゾ[g,h,i]ペリレンの合計 9 種の PAHs が検出された。本実験で捕集した PM<sub>2.5</sub> の重量は 0.014 ± 0.0043 g であり、PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs の総量は PM<sub>2.5</sub> 重量の 0.006% を占めていた。光触媒反応の影響を検討するため、PM<sub>2.5</sub> 試料に紫外線 (ピーク波長 365 nm) を 1.1 mW/cm<sup>2</sup> で 24 時間照射したところ、PM<sub>2.5</sub> に含まれる各 PAH の減少量は、石英繊維製フィルターで 15~40%、TiO<sub>2</sub> 担持フィルターで 40~63% であり、光触媒反応による有意な PAHs の減少が確認された。しかし、光触媒反応による PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs の減少を一次反応と仮定した際の半減期は 18~33 時間であり、さらなる減少速度の向上が望まれた。PM<sub>2.5</sub> は様々な種類の固体の混合物であり、水溶性塩類を含む共存固体成分が光触媒反応による PAHs の減少の制御因子として作用している可能性が推測された。そこで、PM<sub>2.5</sub> 内部に存在する水溶性塩類を簡易的な水処理で除去したところ、水処理していない PM<sub>2.5</sub> 試料に比べ、水処理した試料では減少率が約 1.5 倍上昇することを見出した。

次に、PM<sub>2.5</sub> の ·OH 産生能を評価するため、従来のテレフタル酸二ナトリウム (TPT) アッセイに、新たにフローインジェクション分析 (FIA) を組み合わせた測定法 (FIA-TPT アッセイ) を構築した。実際に FIA-TPT アッセイを用いて PM<sub>2.5</sub> 試料の ·OH 産生能を測定した結果、·OH 産生能の大部分は PM<sub>2.5</sub> に含まれる有機炭素成分に起因することが判明した。このことから、PM<sub>2.5</sub> の ·OH 産生能は光触媒反応の影響を受けることが推測された。そこで、PM<sub>2.5</sub> 試料に紫外線を 24 時間照射したところ、石英繊維製フィルター上に捕集した PM<sub>2.5</sub> 試料の ·OH 産生能は、紫外線照射前後で大きな変化は見られなかった。その一方で、TiO<sub>2</sub> 担持フィルター上に捕集した PM<sub>2.5</sub> 試料の ·OH 産生能は、紫外線照射前が 0.58 ± 0.40 pmol/ (min m<sup>3</sup>) であったのに対し、照射後には 0.22 ± 0.13 pmol/ (min m<sup>3</sup>) と約 60% 減少しており、有意な ·OH 産生能の低下が確認できた。このことから、TiO<sub>2</sub> 担持フィルターの光触媒反応は、PM<sub>2.5</sub> の ·OH 産生能の低減に有効であることが示された。

以上のことより、光触媒反応 (固-固) を用いることによって、PM<sub>2.5</sub> に含まれる PAHs 及びその関連物質に起因する有害性を低減できることが明らかとなった。大気汚染による健康影響が大きな課題となっている現在において、光触媒技術が PM<sub>2.5</sub> による汚染の制御に貢献できると考える。