

東海大学大学院令和4年度博士論文

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

指導 関 根 嘉 香 教授

東海大学大学院
地球環境科学研究科 地球環境科学専攻

蘓 原 滉 稀

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

微小粒子状物質 (Particulate Matter 2.5, $PM_{2.5}$) 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。 $PM_{2.5}$ 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。 $PM_{2.5}$ 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、 $PM_{2.5}$ 中ではその多くが粒子相に存在する。一方、大気中の PAHs は光やオゾンの作用で酸化され、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、 $PM_{2.5}$ 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。

$PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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、 $PM_{2.5}$ 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 (TiO_2) を担持した 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、 $PM_{2.5}$ 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、 TiO_2 担持フィルターを用いて $PM_{2.5}$ 捕集し、紫外線照射に伴う $PM_{2.5}$ 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 ($O_2^{\cdot-}$) 産生能の低

減などを明らかにしてきた。しかしながら、PM_{2.5}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_{2.5}の無害化を図ることであり、TiO₂担持フィルターに捕集したPM_{2.5}に紫外線を照射することによって、PM_{2.5}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TiO₂担持フィルター上にPM_{2.5}を捕集した。捕集したPM_{2.5}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_{2.5}の重量は0.014 ± 0.0043 gであり、PM_{2.5}中PAHsの総量はPM_{2.5}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_{2.5}試料に紫外線(ピーク波長365 nm)を1.1 mW/cm²で24時間照射したところ、PM_{2.5}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%、TiO₂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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}試料の・OH産生能を測定した結果、・OH産生能の大部分はPM_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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、TiO₂担持フィルター上に捕集したPM_{2.5}試料の・OH産生能は、紫外線照射前が0.58 ± 0.40 pmol/(min m³)であったのに対し、照射後には0.22 ± 0.13 pmol/(min m³)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、TiO₂担持フィルターの光触媒反応は、PM_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}による汚染の制御に貢献できると考える。

光触媒反応による粒子態多環芳香族炭化水素の 無害化に関する研究

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	2
1.2 本研究の目的	6
1.3 本論文の構成	7
1.4 参考文献	8
第 2 章 微小粒子状物質の有害性および低減対策の現状	11
2.1 緒言	12
2.2 微小粒子状物質とは	12
2.2.1 発生源及び生成機構	12
2.2.2 粒径分布	14
2.2.3 化学組成	15
2.3 PM _{2.5} の環境基準	17
2.4 粒子状物質の体内動態	19
2.5 PM _{2.5} の健康影響	20
2.6 暴露量低減対策	26
2.7 光触媒技術	27
2.8 参考文献	29
第 3 章 光触媒反応による微小粒子状物質に含まれる 多環芳香族炭化水素量の低減	39
3.1 緒言	40
3.2 方法	41
3.2.1 TiO ₂ 担持フィルターの作製	41
3.2.2 PM _{2.5} の捕集	41
3.2.3 光触媒反応による PAHs 量の低減	42

3.2.4	PAHs の測定	43
3.2.5	水溶性イオンの測定	45
3.3	結果及び考察	47
3.3.1	光触媒反応による PM _{2.5} 中 PAHs 量の低減	47
3.3.2	光触媒反応による PM _{2.5} 中 PAHs 量の低減効果に及ぼす 含有塩類の影響	53
3.4	結論	57
3.5	参考文献	58
第 4 章 光触媒反応による微小粒子状物質の・OH 産生能の低減		61
4.1	諸言	62
4.2	方法	63
4.2.1	PM _{2.5} の捕集	63
4.2.2	・OH 産生能の測定	63
4.2.3	OC/EC 分析	66
4.2.4	光触媒反応による・OH 産生能の低減	67
4.3	結果および考察	68
4.3.1	FIA-TPT アッセイの精度管理	68
4.3.2	PM _{2.5} の・OH 産生能の測定	69
4.3.3	・OH 産生能と炭素成分の関係	70
4.3.4	光触媒反応による PM _{2.5} の・OH 産生能の低減	72
4.4	結論	73
4.5	参考文献	74
第 5 章 総論		77
5.1	本研究で明らかになったこと	78
5.2	今後の展望	79
研究業績		80
学会での活動		84
謝辞		86

第 1 章

序論

1.1 研究背景

大気汚染とは、大気中に微粒子やガス成分が増加し、ヒトの健康や生態系、文化財などに悪影響をもたらす現象であり、先進国・開発途上国を問わず世界的に重要な課題となっている。主要な大気汚染物質の一つに微小粒子状物質 (Particulate Matter 2.5, PM_{2.5}) が挙げられる。PM_{2.5}とは、空気中に浮遊する固体または液体のうち、粒径 2.5 μm の粒子を 50%除去する装置を通過した粒子のことを指す。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する。PM_{2.5}の人に対する健康影響は、1990年代のハーバード大学 6 都市研究やアメリカがん協会研究など、北米の大規模な疫学研究によって注目されるようになり、その後、都市大気中 PM_{2.5} 濃度と人の死亡、呼吸器疾患、循環器 (心血管) 疾患等との関連を示す多くの研究が蓄積されている。ドイツのマックスプランク研究所は、PM_{2.5} とオゾンによる大気汚染に起因する超過死亡数は年間 880 万を超え、世界的な平均寿命の損失は約 3 年であると報告した^{1.1)}。日本では 2012 年冬頃から中国東部における視程障害を伴う深刻な大気汚染の発生、および中国大陸から日本への越境汚染の可能性が連日報道され、PM_{2.5} が流行語になるほどの国民的関心事となった。現状、日本では大気中 PM_{2.5} 濃度は年々減少傾向にあるが^{1.2)}、開発途上国等では交通や産業に加え、山火事や野焼きに由来する PM_{2.5} により、大気汚染がますます深刻な問題となっている^{1.3,1.4)}。PM_{2.5} による健康影響には、PM_{2.5} に含まれ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 キノン類が関与すると考えられている。

PM_{2.5} は、様々な発生源に由来する固体および液滴の混合物であり、その大気中濃度、物理・化学的性状および有害性等は、各発生源からの寄与に応じて複雑かつ多様に変化する。主たる構成成分は、炭素成分、水溶性塩類、金属酸化物などであり、特に有機炭素 (Organic Carbon, OC) および元素状炭素 (Elemental Carbon, EC) から構成される炭素成分がヒトの健康に関わる主な毒性成分と考えられている^{1.5)}。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、非意図的に生産され、環境中に放出される有害汚染物質である^{1.6)}。図 1.1 に代表的な PAHs の構造を示す。PAHs は大気中においてガス態、あるいは微粒子に付着した状態である粒子態で存在する。分子量が大きい 5,6 環の PAHs は、蒸気圧が低いため主に粒子態で存在するのに対して、4 環以下の PAHs は一部もしくは大部分がガス態で存在して粒子態との間で平衡状態にある。PAHs は発がん性や変異原性を有し、低濃度の曝露でも人体に悪影響を与えるとの報告もされている^{1.7)}。国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) は、60 種類の PAHs を対象に発がん性を評価し、いくつか

の PAHs を表 1.1 に示すようにヒトに対する発がん性評価に関する証拠の強さに応じてグループ 1 (ヒトに対して発がん性がある)、グループ 2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)、グループ 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある) に分類した^{1.11)}。

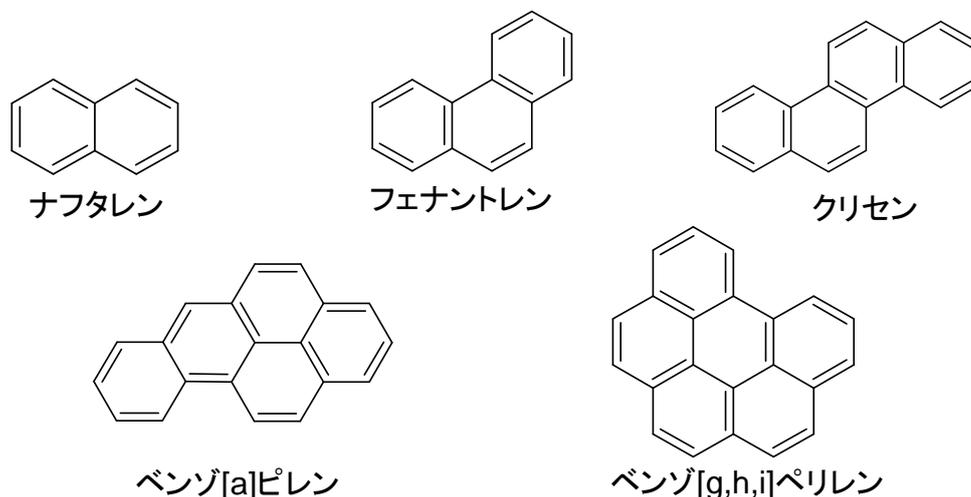


図 1.1 代表的な PAHs の化学構造

表 1.1 IARC 発がん性対象一覧にリストされた PAHs

Group 1	benzo[a]pyrene
Group 2A	cyclopenta[cd]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, dibenzo[a,l]pyrene
Group 2B	benz[j]aceanthrylene, benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[c]phenanthrene, chrysene, dibenzo[a,h]pyrene, dibenzo[a,i]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, 5-methyl chrysene

また、大気中の PAHs は光やオゾンの影響で酸化され、酸化還元活性物質 (Redox active chemicals) である PAH キノン類を生成する^{1.12-1.14)}。PAH キノン類は分子内に二つのケトン基を有する環状有機化合物の総称である。代表的な PAH キノン類の化学構造を図 1.2 に示す。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、電子伝達物質であるニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADPH) との酸化還元サイクルを介し、三重項酸素(³O₂)からスーパーオキシドアニオンラジカル (O₂^{•-})、過酸化水素 (H₂O₂)、ヒドロキシルラジカル (•OH) などの活性酸素種 (Reactive Oxygen Species, ROS) のカスケードな生成を促進する (図 1.3)^{1.15)}。ROS は通常、生

体内酵素や食品に含まれる抗酸化成分によって消去されるが、過剰に産生されると酸化ストレスを引き起こす。酸化還元活性物質による過剰な酸化ストレス刺激は、DNA 損傷やタンパク質の酸化を引き起こし、がん、老化、循環器疾患（糖尿病を含む）などの健康障害を引き起こす要因になると考えられている^{1.16,1.17}。ROS 産生能力を有する PAH キノン類のような酸化還元活性物質を個々に定量することは重要である。しかしながら、PM_{2.5}に含まれるこれらの物質は極微量かつ多種多様であるため、個々の分離・定量が困難であり、また物質毎に ROS 産生能が異なることから、疫学研究では PM_{2.5} 試料抽出物が有する ROS 産生能を網羅的に評価する *in vitro* 試験が行われている^{1.18-1.20}。

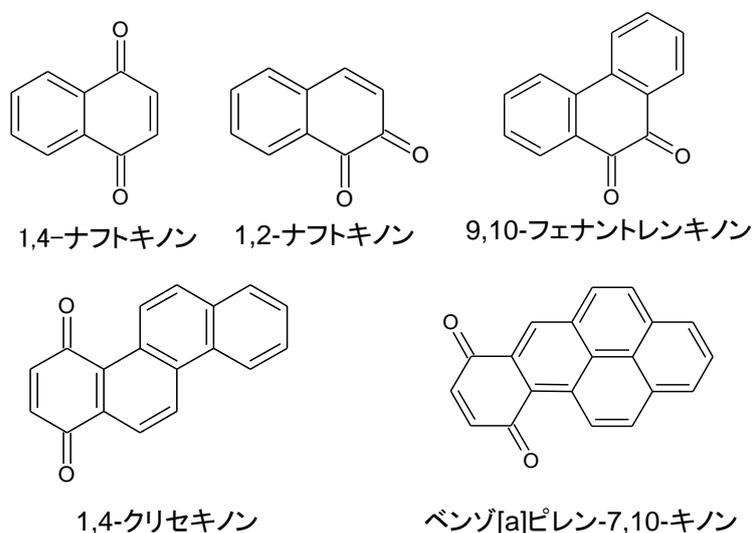


図 1.2 代表的な PAH キノン類の化学構造

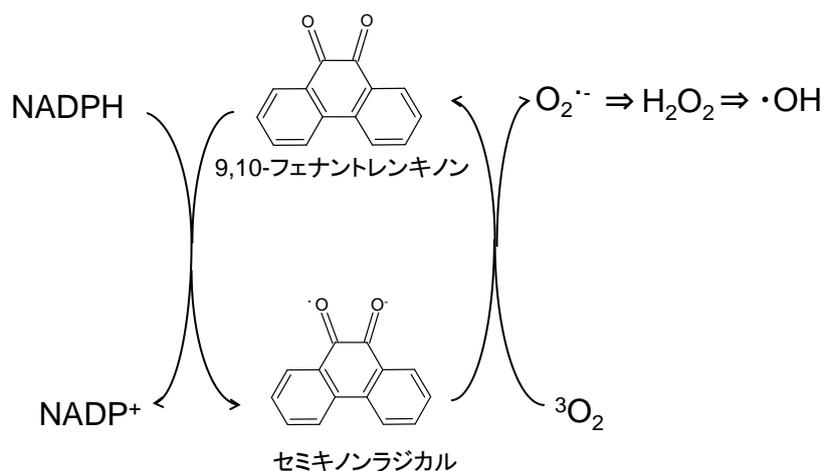


図 1.3 酸化還元活性物質による ROS 産生機構
(模式図, 9, 10-フェナントレンキノンを例に)

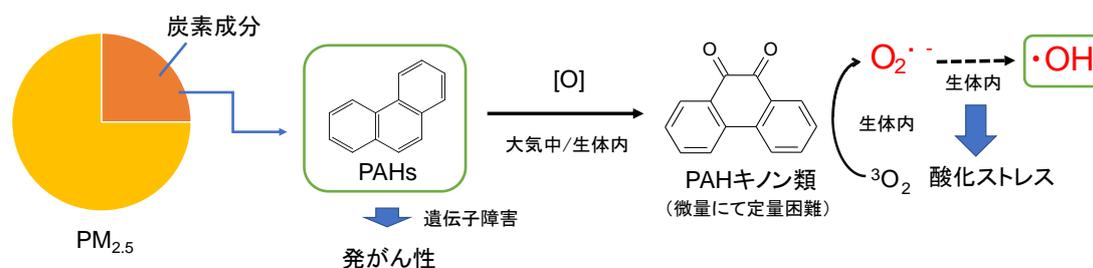
PM_{2.5}による大気汚染を防ぐには、その汚染メカニズムを明らかにし、発生源において排出抑制を図るのが基本原則である。しかしながら、PM_{2.5}の発生源は多種多様であり、発生施設の同定が困難な場合が多い。また、砂漠土壌や山火事など自然発生源からの寄与も無視できない。したがってPM_{2.5}に起因する健康リスクを低減するには、個人レベルで利用可能な即効性のある対策技術も必要である。近年、大気環境や室内空気環境への関心の高まりから、マスクや空気清浄機などの需要が増加しており、花粉、ウイルス飛沫やPM_{2.5}等の対策を謳う商品が増えている。ろ過技術を基礎とする粒子の除去技術は、公共施設や事業所・工場等の集塵装置としても使用されており、PM_{2.5}の曝露を防ぐために重要である。しかし、このようなろ過技術はフィルター表面に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^{1,21-1,23}。

光半導体は、バンドギャップに相当する光を吸収すると伝導帯に励起電子(e⁻)、価電子帯に正孔(h⁺)を生成する。生成した励起電子および正孔は、光半導体に接触した物質に対して酸化・還元活性を示し、酸素分子からはO₂^{·-}、水分子から·OHなどの強力な酸化剤を生成することから、水や空気など環境媒体中に存在する有害な有機化合物の分解に広く用いられている。この光半導体は目的物の分解反応において、触媒のような働きをすることから光触媒(photocatalyst)とも呼ばれる。光触媒反応はこれまで気-固、液-固での反応において有害有機化合物の分解に利用されてきたが、固体を対象とする固-固反応での適用例は少なく、特にPM_{2.5}に対する適用は本論文著者(蘓原滉稀)が所属する東海大学関根嘉香研究室(環境化学)において唯一試みられている独創的な取り組みである。これまで光触媒反応によるPM_{2.5}中の炭素分量の減少とそれに伴う二酸化炭素の生成(無機化)、O₂^{·-}産生能の低減などを明らかにしてきたが、PAHs量やPAHキノン類に起因する·OH産生能に及ぼす影響については未解明であった。

1.2 本研究の目的

東海大学関根嘉香研究室（環境化学）では、約 10 年にわたり光触媒反応による PM_{2.5} の無害化研究に取り組んできた。概略を簡易的にまとめたものを図 1.4 に示す。池田四郎博士（平成 24 年度博士論文）^{1.24)}は、*Vibrio fischeri* を生物材料とする発光細菌試験により PM_{2.5} 抽出物の毒性評価を試み、PM_{2.5} 中の炭素を主成分とする黒色微粒子が *Vibrio fischeri* の生物発光を阻害する要因であることを示した。そこで、光半導体活性を有する酸化チタン (TiO₂) を担持した石英繊維フィルターを開発した。この TiO₂ 担持フィルターに PM_{2.5} 試料を捕集して紫外線を照射した結果、*Vibrio fischeri* の生物発光阻害を有意に低減できることがわかった。しかしながら、光触媒反応が PM_{2.5} 中の“何”を分解したのかは未解明であり、また発光細菌試験における評価結果をヒトの健康影響に外挿することは困難であった。そこで、三澤和洋博士（令和 2 年度博士論文）^{1.25)}は、炭素成分に着目し、光触媒反応による OC および EC の減少量と二酸化炭素生成量の間には質量収支が成立すること、揮発性の中間生成物は検出できなかったことを明らかにした。さらに PM_{2.5} の ROS 産生能を評価する *in vitro* 試験としてジチオトレイトール (DTT) アッセイ^{1.19)}をフローインジェクション分析(FIA)と組み合わせた簡易迅速な測定法を開発し、O₂^{·-}産生能の低減効果を確認した。しかしながら、これまでの研究では PM_{2.5} に含まれる個々の化学物質には着目しておらず、また、ROS 産生能についても、最も反応性が高く、人体にとって最も有害な・OH の産生能は評価していなかった。本研究の目的は、固相光触媒反応により PM_{2.5} の無害化を図ることであり、PM_{2.5} 中の PAHs 量、および PAH キノン類に起因する・OH 産生能に対する影響を明らかにすることである。

●評価対象



●光触媒反応による分解

池田博論(2012)

- 生物発光による毒性評価
- 光触媒フィルターの開発

三澤博論(2020)

- PM_{2.5}中炭素成分(OC,EC)の分解
- O₂^{·-}産生能の低減

本論文(2022)

- PM_{2.5}中PAHsの分解
- ・OH産生能の低減

図 1.4 光触媒反応による PM_{2.5} の無害化研究(2012~2022)

そこで本研究では、PM_{2.5} のろ材である石英繊維製フィルターに TiO₂ を担持した光触媒フィルターを作成し、これにハイボリュームエアサンプラーを用いて PM_{2.5} を捕集した。その後、紫外線を照射し、PM_{2.5} 中の PAHs 量の経時変化を調べた。また、PM_{2.5} の・OH 産生能の評価法として、従来のテレフタル酸二ナトリウム (TPT) アッセイ^{1.20)}に FIA を組み合わせた FIA-TPT アッセイを新たに構築し、光触媒反応による・OH

産生能の低減効果を調べ、PM_{2.5}の無害化を実証した。本研究における光触媒反応を用いたPM_{2.5}の無害化の概念図を図1.5に示す。

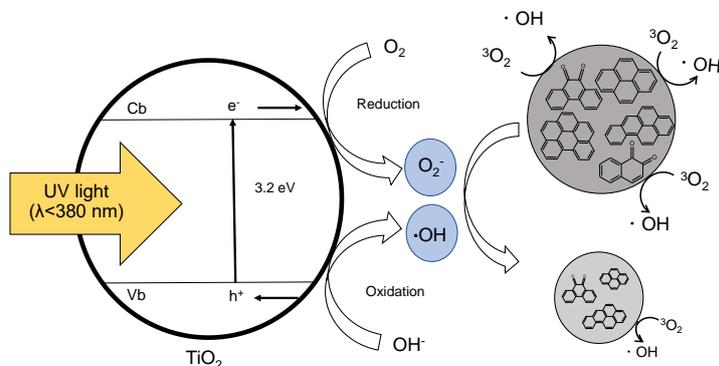


図 1.5 本研究における光触媒反応による PM_{2.5} の無害化の概念図

1.3 本論文の構成

本論文は5章構成になっており、全体の構成図を図1.6に示す。

第1章では、本研究の背景・目的・位置づけ及び全体の構成を示した。

第2章では、本研究の背景となるPM_{2.5}の物理的・化学的性質、毒性およびヒトへの健康影響、暴露量低減対策や光触媒反応に関する既往研究について整理した。

第3章では、光触媒反応によるPM_{2.5}中のPAHs量に対する低減効果について検証した。TiO₂を担持した石製繊維製フィルターを作成し、神奈川県平塚市にてPM_{2.5}を捕集した。捕集後の試料に紫外線を照射したところ、PAHs量が有意に減少することを認め、これにより光触媒を用いた固-固反応でPM_{2.5}中のPAHs量を低減できることを明らかにした。また、その過程において、光触媒反応によるPAHsの減少速度はPM_{2.5}の内部構造の影響を受けることが推測された。そこで、PM_{2.5}中の水溶性塩類を除去したところ、減少率の上昇が認められた。

第4章では、光触媒反応によるPM_{2.5}の·OH産生能の低減効果を検討した。·OH産生能を測定するために、TPTアッセイにFIAを組み合わせたFIA-TPTアッセイを新たに構築した。FIA-TPTアッセイを用いてPM_{2.5}の·OH産生能を測定したところ、·OH産生能はPM_{2.5}濃度ではなくPM_{2.5}に含まれる炭素成分の濃度と相関関係があり、今回捕集したPM_{2.5}の·OH産生能は有機炭素による寄与率が高いことが推測された。そこで、光触媒反応を適用したところ、紫外線照射に伴いPM_{2.5}の·OH産生能は有意に低下し、PM_{2.5}の·OHに起因する酸化ストレスを緩和できることが明らかになった。

第5章では、以上の内容をまとめ、今後の展望を記した。

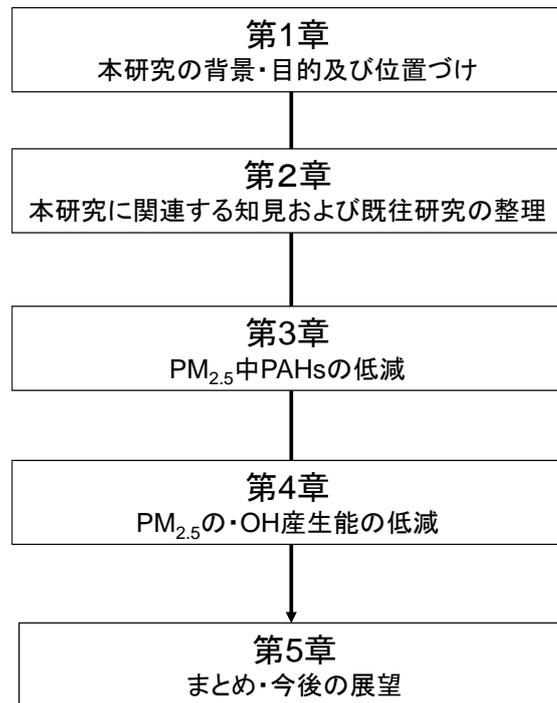


図 1.6 本論文の構成

1.4 参考文献

- 1.1) Lelieveld, J.; Pozzer, A.; Pöschl, U.; Fnais, M.; Haines, A.; Münzel, T. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. *Cardiovasc. Res.*, **2020**, *116*, 1910-1917, doi: 10.1093/cvr/cvaa025.
- 1.2) 環境省: 令和 2 年度大気汚染物質(有害大気汚染物質を除く)に係る常時監視測定結果. <https://www.env.go.jp/content/900400269.pdf>
- 1.3) Hassan, N.; Murad, S.M.W. Does air pollution increase child mortality? Evidence from 58 developing countries. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2022**, *29*, 28913-28932, doi: 10.1007/s11356-021-18319-z.
- 1.4) Giwa, S.O.; Nwaokocha, C.N.; Sharifpur, M. An appraisal of air quality, thermal comfort, acoustic, and health risk of household kitchens in a developing country. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2022**, *29*, 26202-26213, doi: 10.1007/s11356-021-17788-6.
- 1.5) 嵯峨井 勝. PM_{2.5} 中の毒性成分とそのメカニズムに関する考察-主に硫酸塩と炭素成分の毒性について-. *日本衛生学会誌*, **2019**, *74*, 19004, doi: 10.1265/jjh.19004.
- 1.6) Roy, R.; Jan, R.; Gunjal, G.; Bhor, R.; Pai, K.; Satsangi, P.G. Particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Toxicity and health risk assessment of exposed inhabitants. *Atmos. Environ.*, **2019**, *210*, 47-57, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.04.034.

- 1.7) Kalf, D.F.; Crommentuijn, T.; van de Plassche, E.J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **1997**, *36*, 89–97, doi: 10.1006/eesa.1996.1495.
- 1.8) Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N., Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, 1st ed.; Academic Press: London, UK, **2000**; pp. 466–520.
- 1.9) Wang, Y.; Liu, M.; Dai, Y.; Luo, Y.; Zhang, S. Health and ecotoxicological risk assessment for human and aquatic organism exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baiyangdian Lake. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *28*, 574–586, doi:10.1007/s11356-020-10480-1.
- 1.10) Akhbarizadeh, R.; Dobaradaran, S.; Torkmahalleh, M.A.; Saeed, R.; Aibaghi, R.; Ghasemi, F.F. Suspended fine particulate matter (PM_{2.5}), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications. *Environ. Res.*, **2021**, *192*, 110339, doi: 10.1016/j.envres.2020.110339.
- 1.11) International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Available online: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications> (2022 年 8 月 12 日閲覧)
- 1.12) Fatadi, A.J. Effects of temperature and of ultraviolet radiation on pyrene adsorbed on garden soil. *Environ. Sci. Technol.*, **1967**, *1*, 570-572, doi: 10.1021/es60007a003.
- 1.13) Barbas, J.T.; Sigman, M.E.; Dabestani, R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 1776-1780, doi: 10.1021/es950769p.
- 1.14) Wang, L.; Akinson, R.; Arey, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reaction of phenanthrene. *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, 2025-2035, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.008.
- 1.15) Kishikawa, N.; Ohkubo, N.; Ohyama K.; Nakashima, K.; Kuroda, N. Chemiluminescence assay for quinones based on generation of reactive oxygen species through the redox cycle of quinone. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *393*, 1337-1343, doi: 10.1007/s00216-008-2541-7.
- 1.16) Hirano, S.; Furuyama, A.; Koike, E.; Kobayashi, T. Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, **2003**, *187*, 161-170, doi: 10.1016/s0300-483x(03)00053-2.
- 1.17) Li, N.; Sioutas, C.; Cho, A.; Schmitz, D.; Misra, C.; Sempf, J.; Wang, M.; Oberley, T.; Froines, J.; Nel, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, *111*, 455-460, doi: 10.1289/ehp.6000.
- 1.18) Squadrito, G.L.; Cueto, R.; Dellinger, B.; Pryor, W.A. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Bio.*, **2001**, *31*, 1132-1138, doi: 10.1016/s0891-5849(01)00703-1.

- 1.19) Cho, A.K.; Sioutas, C.; Miguel, A.H.; Kumagai, Y.; Schmitz, D.A.; Singh M.; Eiguren-Fernandez, A.; Froines, J.R. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environ. Res.*, **2005**, *99*, 40-47, doi: 10.1016/j.envres.2005.01.003
- 1.20) Xiong, Q.; Yu, H.; Wang, R.; Wei, J.; Verma, V. Rethinking dithiothreitol-based particulate matter oxidative potential: measuring dithiothreitol consumption versus reactive oxygen species generation. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 6507-6514, doi: 10.1021/acs.est.7b01272.
- 1.21) Jankowska, E.; Reponen, T.; Willeke, K.; Grinshpun, S.A.; Choi, K. Collection of fungal spores on air filters and spore re-entrainment from filters into air. *J. Aerosol Sci.*, **2000**, *31*, 969-978, doi: 10.1016/S0021-8502(00)00017-3.
- 1.22) Maddineni, A.K.; Das, D.; Damodaran, R.M. Inhibition of particle bounce and re-entrainment using oil-treated filter media for automotive engine intake air filtration. *Powder Technol.*, **2017**, *322*, 369-377, doi: 10.1016/j.powtec.2017.09.025.
- 1.23) Motta, O.; Pironti, C.; Venier, M.; Proto, A. An innovative filtering system for the handling of asbestos-based products: Improvement of safety and quality of work in analysis laboratories. *Toxics*, **2022**, *10*, 281:1-281:8, doi: 10.3390/toxics10060281.
- 1.24) 池田 四郎. 東海大学大学院平成 24 年度博士論文「大気及び室内環境中の粒子状汚染物質を対象とした有害性評価手法に関する研究」.
- 1.25) 三澤 和洋. 東海大学大学院令和 2 年度博士論文 「光触媒反応による微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の無害化に関する研究」 . https://opac.time.utokai.ac.jp/webopac/zenbun_k_misawa_kazuhiro_20200624._?key=XGQFCM

第 2 章

微小粒子状物質の有害性および低減対策の現状

2.1 緒言

本研究の背景となる大気汚染の主要な原因物質の一つである粒子状物質、特に微小粒子状物質（Particulate Matter 2.5, PM_{2.5}）の物理的、化学的性質、ヒトへの健康影響、微粒子の曝露量低減対策、光触媒反応に関する既往研究について整理する。

2.2 粒子状物質とは

大気中に浮遊する粒子状物質は、様々な発生源に由来する固体または液体の混合物であり、その大気中濃度、物理・化学的性状および有害性等は各発生源からの寄与に応じて複雑かつ多様に変化する。本項では、大気中微粒子の発生源、粒径分布、化学組成及び粒子形態について物理・化学的側面から述べる。

2.2.1 発生源及び生成機構

粒子状物質は発生源によって自然起源および人為起源、生成過程の違いによって一次粒子と二次粒子に分けられる。図 2.1 に大気中微粒子の主な発生源および生成機構による分類、図 2.2 に大気中微粒子の簡易的な生成模式図を示す。

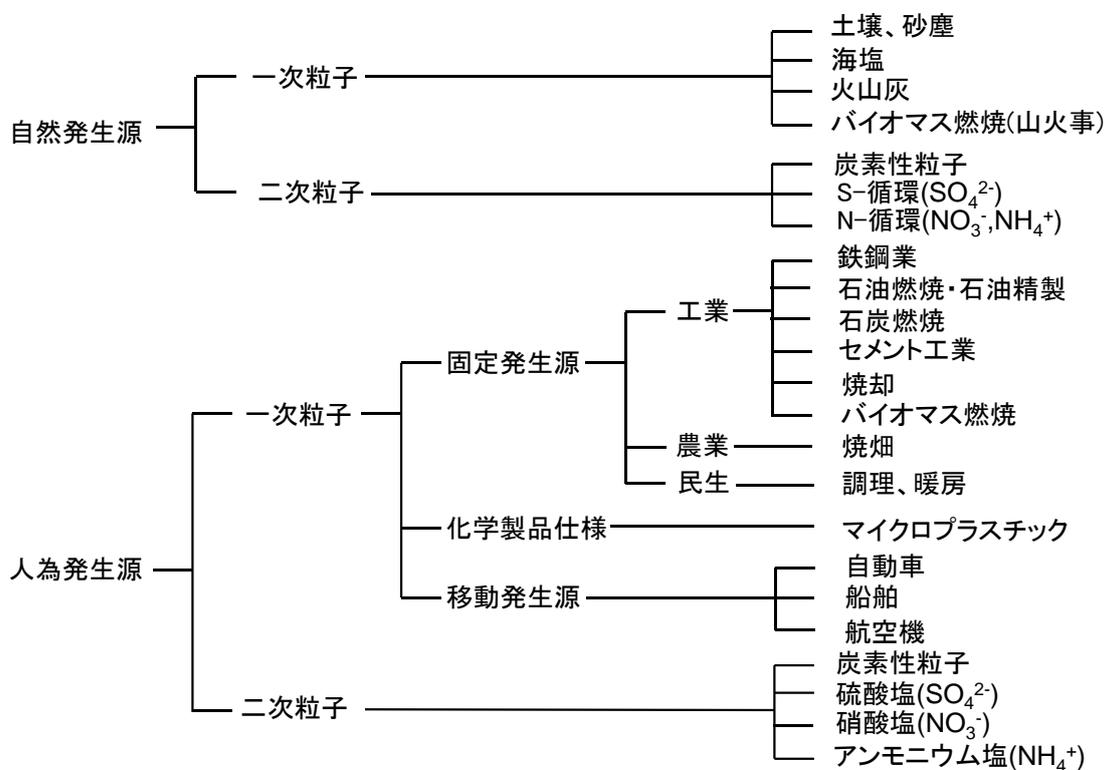


図 2.1 大気中微粒子の主な発生源及び生成機構による分類

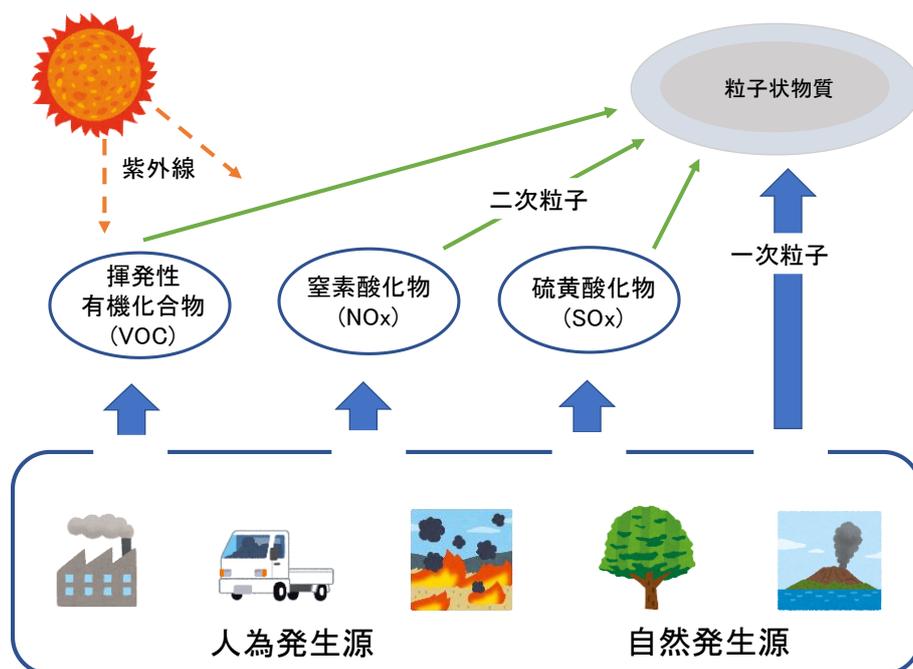


図 2.2 粒子状物質発生の模式図

一次粒子は、発生源から粒子として直接大気に放出され分散した粒子である。自然起源としては、土壌粒子、海塩粒子、火山灰などがある。例えば、日本で春先に観察される黄砂は、中国砂漠土壌粒子の長距離輸送によるものである。一方、人為起源としては、工場等の固定発生源において燃焼または熱源の使用に伴い発生する粒子（ばいじん）、物の粉碎・選別・その他の機械処理または体積に伴い飛散する粒子（粉じん）、あるいは船舶や自動車などの移動発生源から排出される微粒子などがある。また焼畑農業や調理、暖房等における燃焼または熱源の使用も微粒子の発生源となる。また、近年では新たな大気汚染物質としてマイクロプラスチック（MPs）の存在が見いだされた²⁾¹⁾。MPsによる海洋汚染および海洋生物への影響が大きな関心を集めているが、大気中においてもポリエチレンやポリプロピレン等の繊維や断片、フィルムが存在が認められている。MPsによるヒトへの健康影響が懸念されているが、大気中MPsに関する研究は現状ではほとんど存在せず、今後の研究が期待されている。

二次粒子とは、船舶や自動車、工場などでの産業活動から硫黄酸化物（SOx）や窒素酸化物（NOx）などのガス状物質として排出されたものが、大気中の化学反応により粒子に変化した物であり、このような生成機構をガス-粒子転換という。例えば、二酸化硫黄(SO₂:気体)は空気中で酸化され硫酸（H₂SO₄:液体）の液滴となり、アンモニア（NH₃）との酸・塩基反応により硫酸アンモニウム（(NH₄)₂SO₄:固体）となる。

2.2.2 粒径分布^{2.2)}

大気中微粒子は広い粒径範囲に分布しているが、質量（体積）濃度分布は一般に3つのピークが存在する^{2.3)}。図2.3に模式的に示す。粒径の大きいほうを粗大粒子、小さいほうを微小粒子と呼ぶ。微小粒子はさらに分類され約0.1 μm 以下の粒子を超微小粒子と呼ぶことがある。主として粗大粒子は自然起源からの発生、機械的な破碎や摩耗等により微細化して発生し、非球形の様々な形態で存在するが、微小粒子は燃焼に伴う高温蒸気からの形成や気体からの二次生成によるもので球形粒子として存在する。また、粒子はその粒径から核形成モード、蓄積モード、粗大粒子モードに分類されるが、核形成モードの粒子は、凝集により速やかに蓄積モードの粒子に移行する。さらに、相対湿度が高い条件下では吸湿性の蓄積モード粒子は、微小粒子と粗大粒子が重複するサイズ(1~3 μm)、場合によってはそれ以上に成長する。超微小粒子や粗大粒子の大気中での半減期は数分から数時間であるのに対し、蓄積モード粒子は数日から数週間にわたり大気中に存在することから、環境やヒトの健康には蓄積モード粒子が大きく関与していることが推測される。

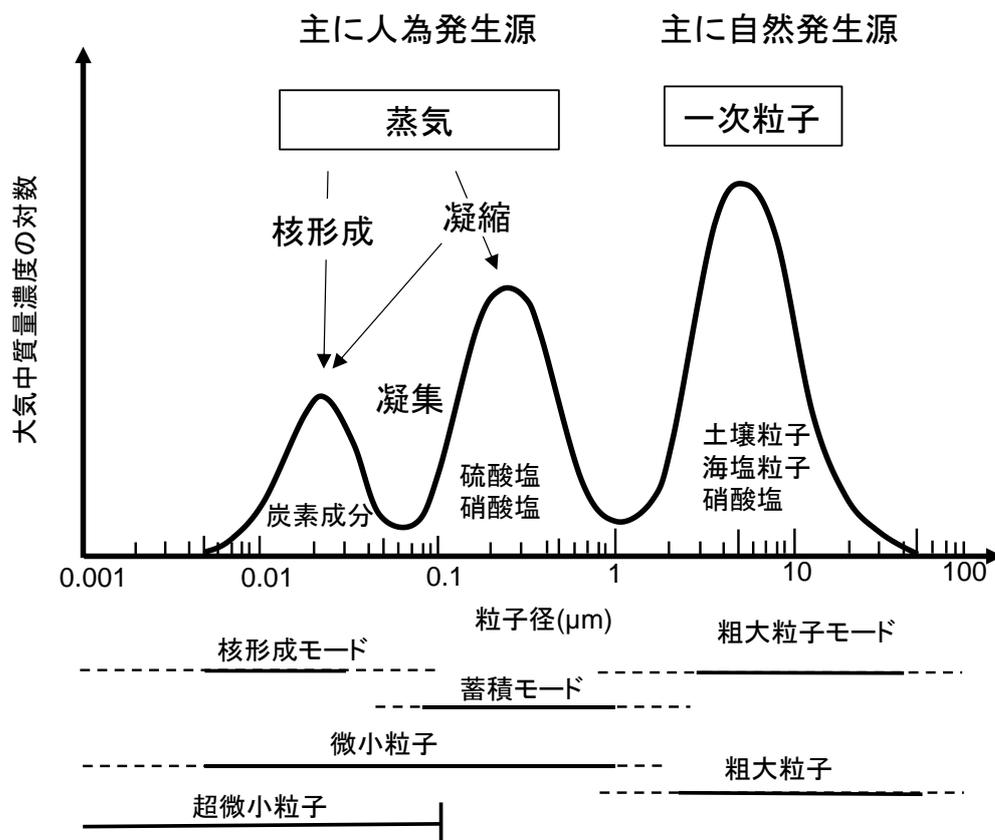


図 2.3 粒子状物質の粒径分布の模式図（微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書^{2.2)}より引用、一部改変）

大気中微粒子の濃度をモニタリングする場合、上述等の理由から粒径範囲の設定が重要であり、図 2.4 に示すように測定対象とする粒径範囲によって TSP（総浮遊粒子状物質）、PM₁₀（粒径 10 μm 50%カット）、SPM（粒径 10 μm 100%カット）などのように呼称が異なる。中でもこれら大気中に浮遊する粒子状物質のうち、粒径 2.5 μm の粒子を 50%除去する装置を通過した粒子を PM_{2.5} と呼称している。PM_{2.5} はその健康影響等から多くの研究が行われている。日本では SPM および PM_{2.5} に対して大気環境基準が設定されており、常時監視測定が行われている。

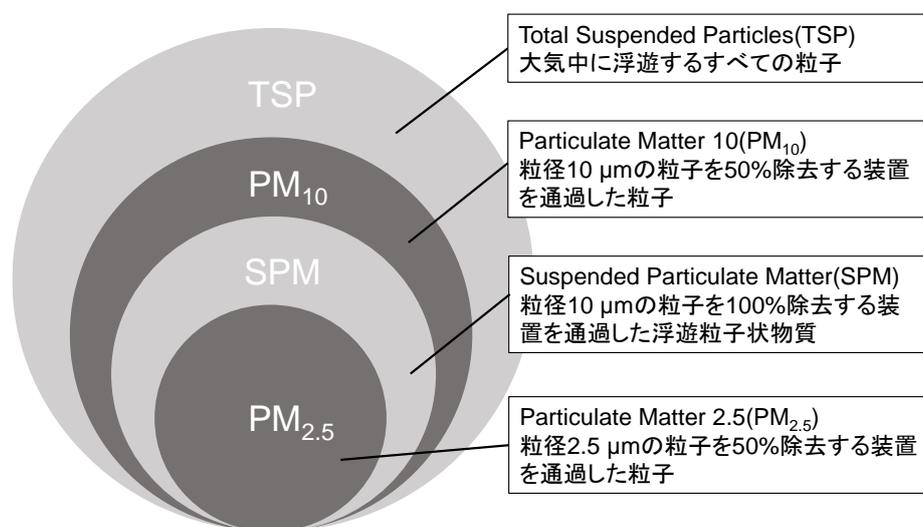


図 2.4 大気中微粒子の粒径別分類とその呼称^{2,4)}

2.2.3 化学組成

粒子状物質は様々な生成過程を得たものの混合体であり、複数の物質が含まれている。本項では、粒子状物質のうち多くの研究がなされている PM_{2.5} に対して述べていく。日本における一般環境、道路沿道およびバックグラウンド地域における大気中 PM_{2.5} の平均的な化学組成を図 2.5 に示す。PM_{2.5} は炭素成分や塩類、水溶性や吸湿性の高い成分との結合水等から構成されており、成分組成割合は地域、交通量、季節や気象条件等により変動する。一般に、冬季では炭素成分を主体とした一次粒子、夏季では光化学反応が主な要因である二次粒子が主要構成要素となる。しかし、概ね 20~30%を炭素性粒子、40~50%を水溶性塩類、残り 20~30%をその他の成分が占める。

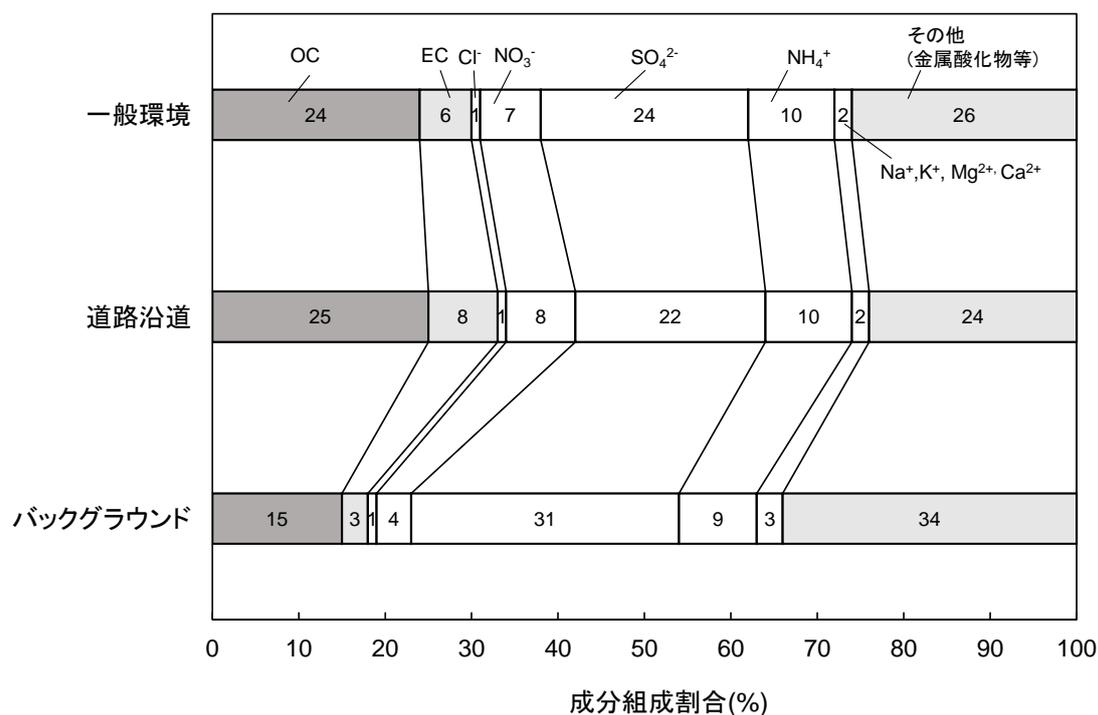


図 2.5 日本で観測された PM_{2.5} の成分組成

(令和 2 年度一般環境 113 地点、道路沿道 33 地点、バックグラウンド地域 11 地点の年平均組成, 令和 2 年度常時監視測定結果^{2.5)}をもとに筆者作成)

1)炭素性粒子

炭素性粒子には元素炭素 (Elemental Carbon, EC)、有機炭素 (Organic Carbon, OC)、および炭酸塩炭素 (Carbonate Carbon, CC) がある。しかし、CC は粗大粒子に含まれる土壌粒子に由来し、PM_{2.5} における割合は非常に少ないため、PM_{2.5} の炭素成分の主体は EC と OC である。

EC は炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成するグラファイト様物質である。ヒトの目には黒く見え、光を吸収することから黒色炭素 (Black Carbon) とも呼ばれ、主にボイラーやエンジンなどの内燃機関による化石燃料の燃焼によって排出され、中でもディーゼル排気由来の粒子に多く踏まれている。PM_{2.5} を捕集した際のフィルターの色は主にこの EC によるものである。また、EC はその光を吸収する性質から地球気候変動に影響を与えるとされる^{2.6)}。

一方、OC は有機物に含まれる炭素である。OC は燃焼、工場、地質などから発生する一次有機炭素、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) の光化学反応による凝縮によって粒子化するものや浮遊している粒子に吸着してできる二次有機炭素

が存在する。一次有機炭素の代表的な物質には多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、鎖状炭化水素などが存在する。また、二次有機炭素にはカルボン酸や芳香族カルボン酸などが含まれる。

2) 水溶性塩類

水溶性塩類の主たるイオンは工場や排ガスが主な発生源の硫酸イオン (SO_4^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-) およびアンモニウムイオン (NH_4^+) であり、これらガス-粒子転換によって生じた二次粒子である。ナトリウムイオン (Na^+) および塩化物イオン (Cl^-) は主に海塩粒子に由来する。海塩粒子とは、海面から波飛沫等が上がる際に大気中に放出された液滴が乾燥した粒子である。しかし、大気中の硝酸、硫酸、OH ラジカル等と反応してガス状の塩化水素や塩素を放出するため^{2.7)}、 $\text{PM}_{2.5}$ を捕集し分析した際の Cl^- の海塩粒子発生初期と比較して少ない。カルシウムイオン (Ca^{2+}) やマグネシウムイオン (Mg^{2+}) は砂漠土壌やセメント粒子の影響と考えられ、黄砂発生時期にはその量が増える。カリウムイオン (K^+) は廃棄物焼却および植物燃焼に由来する。

3) その他

その他の成分には土壌粒子に由来する粘土鉱物 (アルミニウムやケイ素の酸化物)、各種工業や移動発生源に由来する遷移金属 (鉄、亜鉛、銅、マンガン、バナジウムなど) およびその酸化物などが含まれる。

上述のように $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる成分の発生源は様々であり、特にアルミニウムは土壌粒子、ナトリウムは海塩粒子、マンガンは鉄鋼業、カリウムはバイオマス燃焼、バナジウムは石油燃焼、セレンやテルルは石炭燃焼排出物など、 $\text{PM}_{2.5}$ の発生源を特徴づける指標物質の役割を果たすものがある。よって、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる成分を測定し、成分量や割合などを手掛かりに、統計的な解析手法をもって発生源の同定および寄与率の推定を行うことができる^{2.8)}。

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準^{2.9,2.10)}

環境基準とは環境基本法第 16 条において、「人の健康を保護し、及び生活環境を保全するうえで維持されることが望ましい基準」とされている。また、環境省によると、「維持されることが望ましい基準」とは「人の健康等を維持するための最低限度としてではなく、より積極的に維持されることが望ましい目標として、その確保を図っていこうとするもの」であり、「終局的に、大気、水、土壌、騒音をどの程度に保つことを目標に政策を実施していくのかという行政上の政策目標を定めたもの」とある^{2.11)}。

日本では粒子状物質のうち 1973 年に SPM に対して環境基準が定められた。その後、SPM よりさらに粒径が小さい PM_{2.5} の健康影響が懸念され、疫学的、科学的知見が蓄積されていき、1997 年に米国で PM_{2.5} の環境基準が設定され、世界保健機関 (World Health Organization, WHO) は PM_{2.5} の環境目標値に対するガイドラインを 2006 年に設定した。日本においても 2008 年 12 月に環境省の中央環境審議会に「微小粒子状物質に係る環境基準の設定」について諮問し、2009 年 1 月に答申がなされ、PM_{2.5} の環境基準が設定された。疫学的知見から総合的に判断された長期基準 (年平均)、短期的な高濃度暴露による健康影響を防止する観点から短期基準 (日平均) の二つを設定している場合がほとんどである。表 2.1 に米国、WHO、欧州連合 (European Union, EU)、日本、中国、韓国の PM_{2.5} の環境基準を示す。

表 2.1 各国・機関が設定した PM_{2.5} に対する環境基準

国・機関	環境基準	設定年	平均時間	基準値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
米国 ^{2.12)}	National Ambient Air Quality Standard	2012 (改定)	年(primary)	12.0
			年(secondary)	15.0
			24 時間	35
WHO ^{2.13)}	WHO Global Air Quality Guidelines	2021	年	5
			24 時間	15
EU ^{2.14)}	Air Quality Standard (limit value)	2008	年	25
	Average Exposure Indicator		3 年平均	20
日本 ^{2.9)}	大気環境基準	2009	年	15
			24 時間	35
中国 ^{2.15)}	環境大気質基準(濃度上限)	2012	年(一級)	15
			24 時間(一級)	35
			年(二級)	35
			24 時間(二級)	75
韓国 ^{2.16)}	大気環境基準	2018 (改定)	年	15
			24 時間	35

◎米国…primary: 公衆衛生保護を目的とし、高感受性群の保護を含む

secondary: 公共福祉保護を目的とし、視程障害、動植物、建物の保護を含む

◎中国…一級: 自然保護区、風到名勝エリア、及び特殊な保護が必要な地域用

二級: 都市計画の中で確定された居住エリア、商業・交通及び住民の混合エリア、文化エリア、一般工業エリア、農村地区、特定の工業エリア

2.4 粒子状物質の体内動態

空気中の粒子状物質は、呼吸器系を通じて体内に取り込まれる。呼吸器系は上気道（鼻、咽頭、喉頭）、下気道（気管、気管支）および肺から構成される。ヒトの肺における粒子状物質の輸送と沈着に影響を与える主なメカニズムには、慣性衝突、重力沈降、ブラウン拡散が含まれ、程度は低い乱流混合、遮断、粒子荷電なども存在する。沈着する部位や沈着量は粒子状物質の物理的性状（粒径、形状、表面性状、密度など）や化学的性状（吸湿性や水溶性など）、呼吸パターン、暴露濃度や気管など多くの因子に依存している^{2.17)}。図 2.6 に粒子状物質の粒径と呼吸器系の沈着部位、図 2.7 に粒子状物質の呼吸器系への沈着率を示す。この図より、粒径の小さい粒子ほど呼吸器系の奥へ到達することがわかる。粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は肺胞に到達し、さらに粒径が小さくなるにつれ肺胞での沈着率は上がっていく。また、沈着減少には生物学的要因も考えられる。体格や気道のサイズ差などから性差による沈着の差異が推測されるが、明確な男女差は見られていない^{2.18-2.20)}。また、小児は成人と比較し健康リスクは高いと考えられるが、小児の中でも体格や呼吸パターン、住居環境の影響を受けることが示唆されている^{2.21-2.23)}。呼吸器系疾患、中でも慢性閉塞性肺疾患では気道閉塞により全肺、特に気管支領域での沈着が増加すると考えられている^{2.24,2.25)}。

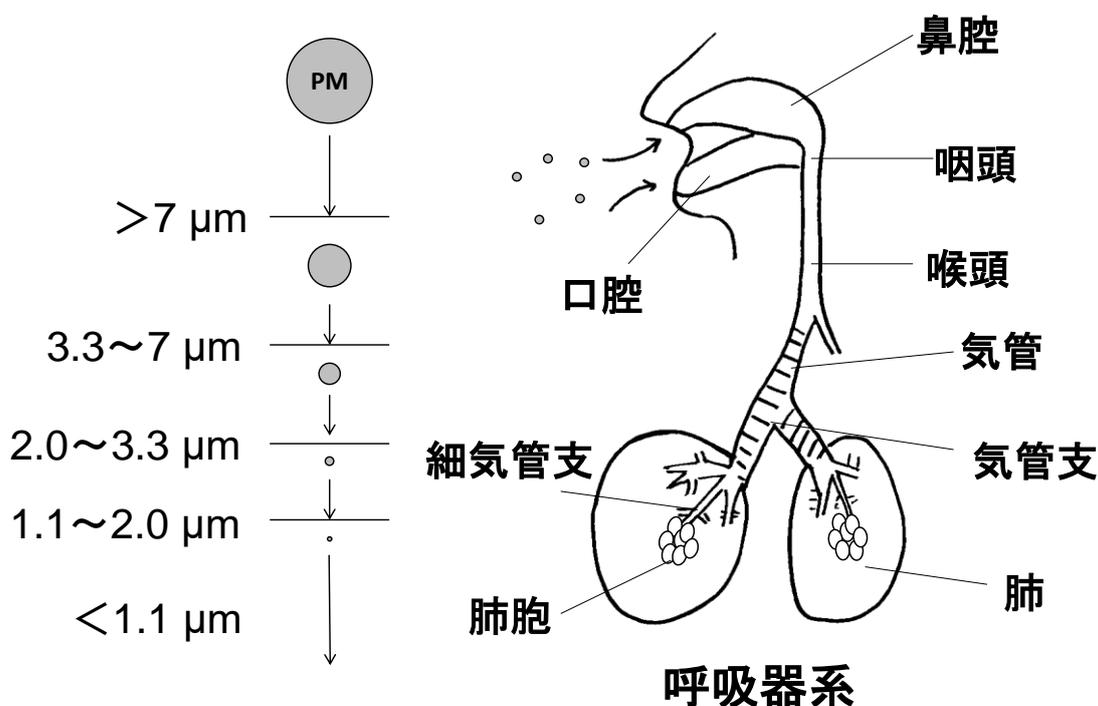


図 2.6 粒子状物質の粒径と呼吸器系への沈着部位^{2.26,2.27)}

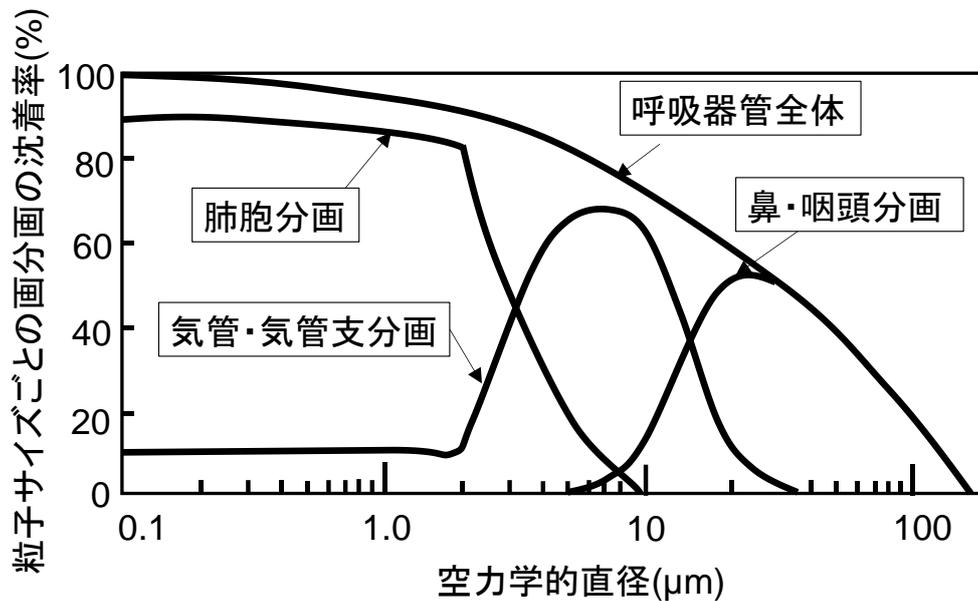


図 2.7 粒子状物質の呼吸器管各部に沈着する割合（大谷ら^{2.28)}、一部改変)

呼吸器系に沈着した粒子状物質は鼻汁、気道クリアランス（線毛運動）、咳反射、肺泡クリアランスなどのメカニズムによって除去される。肺泡に沈着した粒子状物質は一般に、粘膜線毛輸送で排出される軌道に沈着した粒子より保持時間が長く、肺泡マクロファージによる貪食、リンパ節への移行、溶解し上皮細胞から吸収され体循環に移行し、種々の有害な生体反応を引き起こすと考えられる^{2.29)}。また、肺に堆積する粒子状物質の成分には、数秒から数分で溶解するもの、数時間から数日かけて溶解するもの、さらに何か月または何年も肺に残るほど溶けにくい成分も存在する^{2.30-2.32)}。

2.5 PM_{2.5}の健康影響

PM_{2.5}に曝露されることによって、生体に深刻な影響があると考えられている。WHOの一組織である国際がん研究機関(International Agency for Research on Cancer, IARC)は、発がん性の疑いのある物質を優先的に調査し、2022年8月現在、約1000種類の化学物質や混合物の発がん性についてまとめている^{2.33)}。中でも、大気汚染と粒子状物質は2013年にグループ1（ヒトに対して発がん性あり）に指定されている^{2.34)}。PM_{2.5}の健康影響が広く世界に知られるようになったのは1990年代の米国における研究などがきっかけである^{2.35,2.36)}。その後も世界中で多くの疫学研究が行われ、知見が蓄積されている。日本では、PM_{2.5}濃度と総死亡および循環器系症状の間には関連は見られず、肺がんなどの呼吸器系症状とのみ関連性が認められている（表2.2）^{2.37,2.38)}。また、米国環境保護庁

(United States Environmental Protection Agency, U.S.EPA) では、北米を中心とする疫学的知見および毒性学的知見を総合して PM_{2.5} の曝露と健康影響について表 2.3 のように総括した^{2.39)}。大気中 PM_{2.5} 濃度と死亡、呼吸器系症状および循環器系症状の間には明確な関連が認められ、日本とは違う傾向が得られた。

表 2.2 日本における PM_{2.5} 曝露と健康影響の因果関係の評価

微小粒子状物質			
	影響判定点	評価	摘要
短期暴露	総死亡	△	濃度上昇により死亡リスクがわずかに増加
	循環器系	×	当日~5 日前の PM _{2.5} 濃度と関連なし
	呼吸器系	○	3 日前の PM _{2.5} 濃度上昇により有意に増加
	循環器系	×	SPM 濃度と心室性不整脈との関連なし
	呼吸器系	○	喘息児の肺機能に影響
	喘息による受診	×	関連なし
長期暴露	呼吸器系	△	小児の症状とは関連性はないが保護者に影響
粒子状物質			
	影響判定点	評価	摘要
長期暴露	総死亡	×	関連なし
	循環器系	×	SPM 濃度と負の関連
	呼吸器系	△	女性で SO ₂ 、NO ₂ と有意な関連 (SPM は関連なし)
	肺がん	○	喫煙等のリスク因子調整後、SPM と正の相関

○: PM_{2.5} または SPM の影響あり、△: 関連は示唆されるが明らかとは言えない、×: PM_{2.5} または SPM の影響なし

表 2.3 米国における PM_{2.5} 曝露と健康影響の因果関係の評価

	影響判定点	因果関係
短期暴露	死亡	明確
	循環器系症状	明確
	呼吸器系症状	ほぼ明確
	中枢神経症状	不十分
長期暴露	死亡	明確
	循環器系症状	明確
	呼吸器系症状	ほぼ明確
	生殖・発達	示唆
	発がん、変異原性、遺伝毒性	示唆

先述の 90 年代における研究では死亡率に最も強く寄与していた物質は PM_{2.5} であり、それに続いて高い関連を示したのは硫酸塩であったとある。その後も多くの疫学研究において硫酸塩と死亡率との間に高い関連があったとする報告が存在する^{2.40-2.44})。しかし、硫酸塩は PM_{2.5} の主成分の 1 つであり、大気中 PM_{2.5} 濃度と硫酸塩濃度は相関関係にあるので^{2.8})、その結果死亡率と硫酸塩濃度との間に高い関連性が生じたことが考えられる。さらに、硫酸塩曝露による呼吸器系への影響やヒトの死亡との関連性は見られないとする報告も存在する^{2.45-2.48})。現在、ヒトの健康にかかわる主な毒性成分は EC や OC などの炭素成分だと考えられている^{2.49})。

PM_{2.5} に含まれる有害炭素成分のうち、代表的なものの一つが PAHs である。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る。PAHs は大気中においてガス態、あるいは微粒子に付着した状態である粒子態で存在する。分子量が大きい 5,6 環の PAHs は、蒸気圧が低いため主に粒子態で存在するのに対して、4 環以下の PAHs は一部もしくは大部分がガス態で存在して粒子態との間で平衡状態にある^{2.50})。IARC は PAHs がディーゼル排気ガス中に存在する最も強力な変異原性物質および発がん性物質の 1 つであると報告した^{2.51})。また、PAHs の毒性は高く、ごく低濃度の曝露でも人体に悪影響を与えるとの報告が存在する^{2.52})。IARC の発がん成分分類において、官能基やアルキル基をもたない PAHs のうち 12 種類がグループ 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある) 以上に該当し、中でもベンゾ[a]ピレンはグループ 1 に指定されている^{2.53,2.54})。ベンゾ[a]ピレンに関する研究の歴史は古く、1930 年代にコールタールから初めて単離された発がん性物質はベンゾ[a]ピレンであった^{2.55})。また、1952 年のロンドンにおける調査で初めて環境大気中で PAHs が検出され、その時に検出されたのはベンゾ[a]ピレンであった^{2.56})。日本では、1996 年の中央審議議会の答申により、ベンゾ[a]ピレンが「大気環境中の有害大気汚染物質における優先取組物質」に選定され^{2.57})、令和 2 年度における測定地点は 298 地点であった^{2.58})。しかし、2022 年現在でもベンゾ[a]ピレンの環境基準値や指針値は設定されていない。EU では、ベンゾ[a]ピレンの大気環境基準として年間 1 ng/m³ と定められている^{2.14})。PAHs は光やオゾン酸化反応、あるいはヒドロキシラジカル (・OH) 開始反応、または生体内の代謝によって PAH キノン類 (ケトンをもつ芳香族化合物) を生成する^{2.59-2.65})。この PAH キノン類は活性酸素種 (Reactive Oxygen Species, ROS) を生成し、酸化ストレスを惹起することが知られている。

ROS は酸素分子（三重項酸素, $^3\text{O}_2$ ）が活性化され、より反応性が高くなった分子群の総称である。一般的にスーパーオキシドアニオンラジカル ($\text{O}_2\cdot^-$)、過酸化水素 (H_2O_2)、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$)、 $\cdot\text{OH}$ を指す。生体内では、ミトコンドリア内の電子伝達系において電子伝達物質であるニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADPH) の酸化還元サイクルを介して $\text{O}_2\cdot^-$ が産生し、さらに H_2O_2 や $\cdot\text{OH}$ が生成される。

ROS は常に生体内で生成されているが (図 2.8)、スーパーオキシドジスムターゼ、カタラーゼ、ペルオキシターゼなどの抗酸化酵素やビタミン C などの外来因子による ROS 除去機構が働くことで、生体内の ROS 量は均衡が保たれている。しかし、生体内の ROS がなんらかの外来因子等の影響により過剰になると酸化ストレス (酸化反応を伴うストレス刺激) となり、細胞の老化やがんや動脈硬化など人体に様々な障害を引き起こす要因の一つと考えられている^{2.66-2.68)}。また、*in vitro* 研究において、ディーゼル排気粒子が生物学的活性化システムの存在なしに $\text{O}_2\cdot^-$ および $\cdot\text{OH}$ の生成を誘発することが報告されている^{2.69,2.70)}。

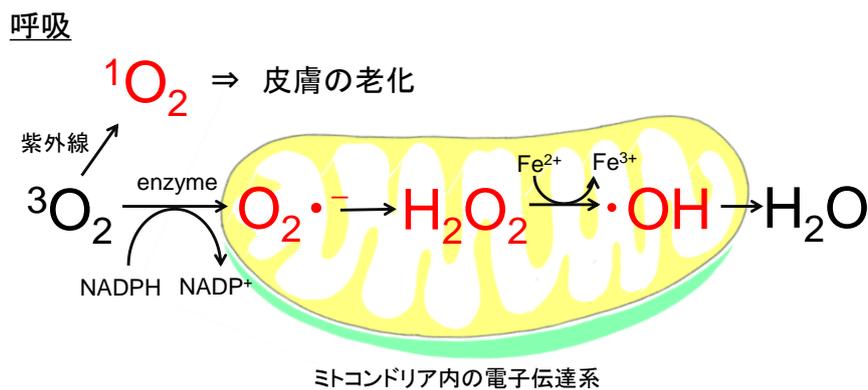


図 2.8 生体内における ROS の生成 (模式図)

現在、粒子状物質がどのように酸化ストレスを誘発するかについて、3つの理論が報告されている。第一に粒子表面に付着している可溶性遷移金属によるものである。これらはフェントン反応によってヒドロキシラジカルを生成し、生物系で ROS の生成を誘発することが報告されている^{2.71-2.73)}。第二のメカニズムとして肺胞マクロファージと好中球による反応が挙げられる。肺胞マクロファージと好中球は、肺から吸入された粒子を摂取して除去することが知られている。それによって細胞が活性化され、「呼吸バースト」を介して ROS だけでなく、いくつかのサイトカインが放出され、生体内で炎症を引き起こす^{2.74,2.75)}。第三のメカニズムに 9,10-フェナントレンキノンなどの PAH キノン類によるものが挙げられる。PAH キノン類の電子還元により、非常に不安定なセミキ

ノンが生成され、これが急速に $^3\text{O}_2$ を $\text{O}_2^{\cdot-}$ に還元し、PAH キノンが再生されることにより、1つの酸化還元サイクルが完了する（図 2.9）。この酸化還元サイクルにより、ROS の生成を誘導し、酸化ストレスを引き起こすとされる^{2.76-2.81}。また、各種燃焼由来粒子による酸化ストレスが炎症につながるメカニズムを図 2.10 に示す。

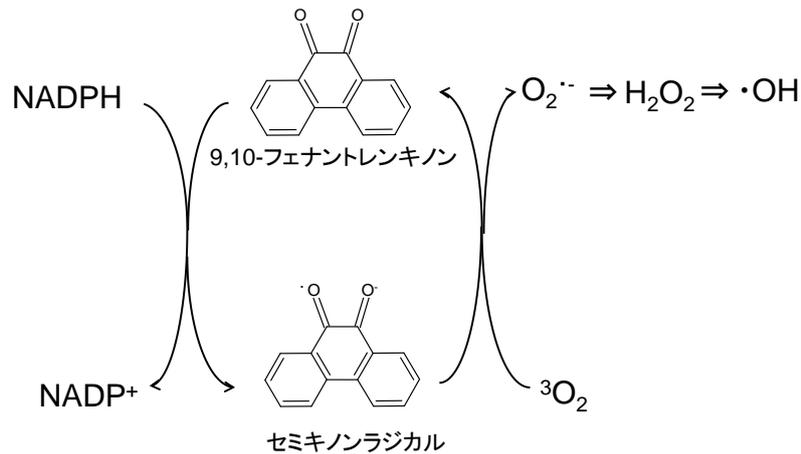


図 2.9 粒子状物質中の PAH キノン類による ROS の生成 (9,10-フェナントレンキノン为例に)

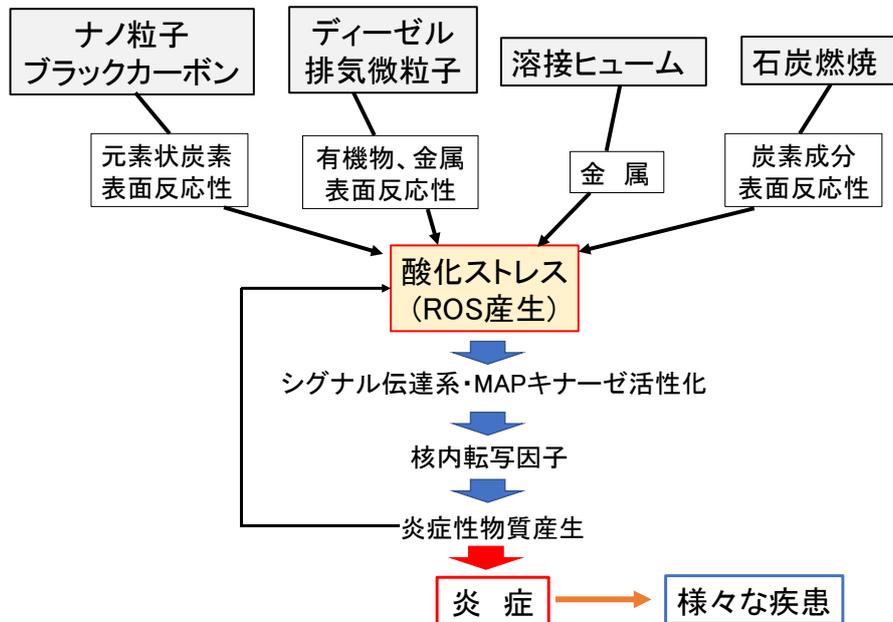


図 2.10 EC や OC、金属などを含む微粒子が体内で ROS を産生し、炎症起こすメカニズム (嵯峨井ら^{2.49}、一部改変)

PM_{2.5}による酸化ストレスの間接的な指標として ROS 産生能を測定した報告が数多く存在する。ROS 産生能測定法は多岐にわたり、酸化還元活性を測定するジチオトレイトール (DTT) アッセイ^{2.82)}、酸化力を測定するアスコルビン酸消失法^{2.83)}、遷移金属によって生じる ROS を測定する電子スピン共鳴アッセイ^{2.84)}、マクロファージを用いるバイオアッセイ等が提案されている^{2.85)}。特に DTT アッセイは疫学研究において広く利用されている。PM_{2.5}中の PAH キノン類は DTT から³O₂への電子伝達系を触媒し O₂・を生じる。この時に DTT の消費速度はその触媒活性に比例することから、残留 DTT を測定することで PM_{2.5}中の触媒能を測定することができ、山内ら^{2.86)}は PM_{2.5}中 PAHs と酸化ストレスの関係について報告した。Charrier et al.^{2.87)}は、フェナントレンキノンを含む 5 種の PAH キノン類と 3 種の PAHs、鉄や銅を含む 12 種の遷移金属のうち最も DTT 消費率が多かったのはフェナントレンキノンであると報告した。しかし、DTT アッセイでは ROS のうち O₂・産生能しか測定できず、より反応性が高く人体に悪影響を及ぼすと考えられる・OH は対象にしていない。近年、・OH 産生能測定法としてテレフタル酸二ナトリウム (TPT) を用いた方法 (TPT アッセイ) が提案された^{2.88)}。・OH と TPT が反応すると 2-ヒドロキシテレフタル酸 (2-OHTA) が生成される (図 2.11)。2-OHTA の生成量は・OH の生成量に比例するため、2-OHTA の線形増加は PM_{2.5}の・OH 産生能の指標として用いることができる。しかし、TPT アッセイによる PM_{2.5}の・OH 産生能の測定はごく少数しか報告されていない^{2.88-2.90)}。また、TPT アッセイによる・OH 産生能測定結果と DTT アッセイによる O₂・産生能測定結果の間には相関がないことが報告されている^{2.88)}。

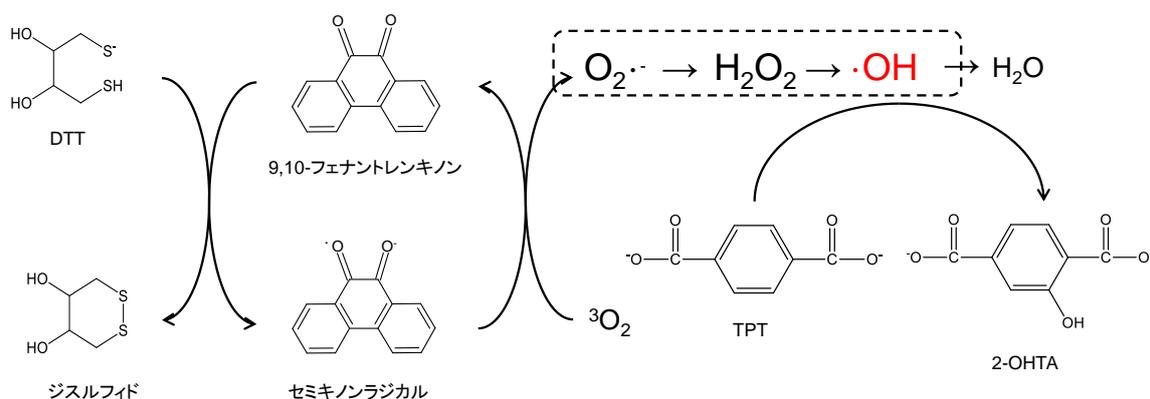


図 2.11 PAH キノン類と DTT との反応による O₂・の生成と TPT を用いた・OH との反応による 2-OHTA の形成 (9,10-フェナントレンキノンを例に)

2.6 暴露量低減対策

粒子状物質による健康被害や汚染を防ぐには、その汚染メカニズムを明らかにし、発生源において排出抑制を図り、曝露量を低減することが基本原則である。しかし、そもそも微粒子を扱う環境や作業工程において必然的に発生してしまう場合も存在し、また発生源が大規模プロセスの場合には、対策コストや利害関係などにより対策の実行までに長期間を要することもある。現在、即効性のある暴露量低減対策として、ろ過技術が広く用いられている。製薬や工場などの作業環境では集塵装置が用いられており、個人レベルにおいては、近年の COVID-19 の影響もありマスクや空気清浄機などの需要が高まっている。

マスクはその用途により一般用マスク、医療用マスク、産業用マスクの3種に分けられる。一般用マスクにはガーゼや不織布マスク等が存在し、薬事法に該当しない衛生用品であり、花粉、飛沫やPM_{2.5}対応と謳うものが増えている。高性能な微粒子用マスクとして、米国労働安全衛生研究所(National Institute for Occupational Safety & Health, NIOSH)が定めた規格に基づく N95 マスク、日本の厚生労働省が定めた国家検定規格に基づく DS2 マスク、EU が定めた EN 規格に基づく FFP2 マスクが存在する。また、大気中の粒子状物質に対する暴露量低減効果も盛んに検証されている^{2,91-2,93})。Pacitto et al.^{2,94})は市販の一般用マスク 9 種類を対象にし、その結果、PM_{2.5}の濃度範囲 25~5 µg/m³において、曝露量を 43% (中央値) 低減可能であったと報告した。

作業環境における集塵装置や家庭用空気清浄機等の集塵方式には、大別して物理吸着を利用したフィルター方式と静電吸着を利用した電気集塵方式が採用されている。フィルター方式は、空気をろ材に通過させて微粒子を捕捉するものである。高性能なろ材として HEPA (High Efficiency Particulate Air) フィルターがあり、日本産業規格 (Japanese Industrial Standards, JIS) において「定格風量で粒径が 0.3 µm の粒子に対して 99.97%以上の粒子捕集率を有しており、かつ初期圧力損失が 245 Pa 以下の性能を持つエアフィルター」と規定されており、家庭用空気清浄機にも HEPA フィルターを搭載したモデルが多く存在する。一般にフィルター方式は、捕集効率は高いが圧力損失も大きく、目詰まりしやすいという問題がある。一方、電気集塵方式は、粒子を負または正に帯電させ、正または負の電極板や静電気を帯びているフィルターに捕捉するものである。捕集効率はフィルター方式に比べやや劣るが、圧力損失が小さい、目詰まりしづらいというメリットもある。

室内環境の PM_{2.5} の発生機構には、室内発生源に加え、換気等による大気中 PM_{2.5} の屋外からの侵入がある^{2.95)}。空気清浄機を用いることによって、少なくとも室内環境中の PM_{2.5} の吸入暴露量を低減できると考えられる。Fazlzadeh et al.^{2.96)}は、空気清浄機を利用することで、PM_{2.5}濃度の低下に伴い、PAHs、重金属、無機イオンも効果的に除去され、健康リスクが大幅に減少したと報告した。

マスクや空気清浄機等のろ過技術において、ろ材表面に捕捉された粒子状物質は、その毒性成分により、その後処理されないと危険な状態になる可能性がある。そのため、フィルターの交換や清掃の際に、再飛散や接触によって濃縮された PM_{2.5} に曝露する危険性がある^{2.97-2.99)}。

2.7 光触媒技術

光触媒は、光を吸収して触媒作用を示す（化学反応を促進する）物質の総称である。光によって励起状態になり、そのエネルギーを他に与えることができる物質は光触媒になることが可能である。典型的な光触媒として半導体が挙げられる。半導体は通常絶縁体であるが、バンドギャップ(E)に相当するエネルギーを吸収すると、伝導体のような特性を示す。 E は以下の式(2.1)より求められ、バンドギャップに相当するエネルギーの光の波長(λ)が紫外光のものを紫外光応答型光触媒、可視光のものを可視光応答型光触媒と呼ぶ。代表的な光触媒とそのバンドギャップを図2.12に示す。

$$E = hc/\lambda \quad (2.1)$$

h :プランク定数、 c :光の速さ

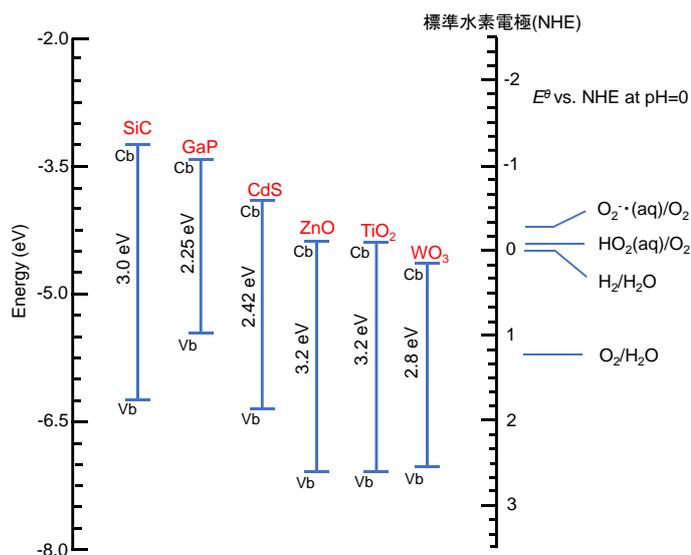


図 2.12 水中の様々な酸化還元対のエネルギー準位に対する光触媒のバンド端の位置 (Tong et al.^{2.100)}より引用、一部改変)

光触媒は光照射時に伝導帯 (Cb) に励起電子 (e^-)、価電子帯 (Vb) に正孔 (h^+) を生成する。生成した e^- および h^+ は、光触媒に接触した物質に対して酸化・還元活性を示し、 O_2 から $O_2^{\cdot-}$ 、 H_2O から $\cdot OH$ などの強力な酸化剤を生成する (式 2.2~2.5)。光触媒作用の模式図を図 2.13 に示す。

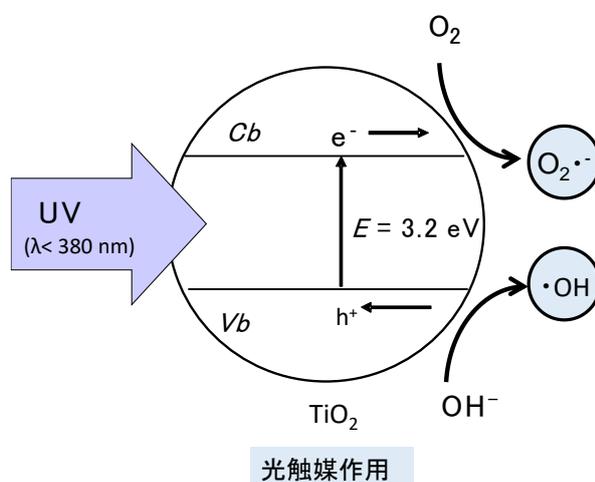
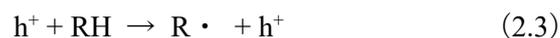


図 2.13 光触媒作用の模式図 (TiO_2 を例に)

光触媒は、地球規模のエネルギー危機や環境問題を持続可能かつ環境に負担をかけない方法で解決できる可能性があるため、世界中で大きな注目を集めている^{2.101-103}。特に酸化チタン (TiO_2) は、有機汚染物質の分解^{2.104,2.105}、重金属イオンの除去^{2.106,2.107}、水素の生成^{2.108}など、光触媒として圧倒的に多く研究されている材料である。三澤ら^{2.109}は TiO_2 担持石英フィルターを開発し、 TiO_2 担持石英フィルターに捕集した $PM_{2.5}$ の表面に紫外線を照射することで炭素成分を分解することに成功したが、個々の成分には着目しておらず、実際に $PM_{2.5}$ に含まれる微量な有害成分が分解されているかは不明であった。 $PM_{2.5}$ に含まれる微量有害成分の代表例として PAHs が挙げられる。PAHs は環境汚染物質として知られており、光触媒反応を利用した PAHs の除去に関する報告は多数存在する^{2.110,2.111}。既往研究の収集としてデータベースを

「JdreamIII」、検索対象ファイルを「JSTPlus + JMEDPlus + JST7580」とし、検索キーワード①「photocatalytic or photocatalysis or photocatalyst」②「PAHs or PAH or polycyclic

aromatic hydrocarbons or BaP」で文献を検索したところ、光触媒を用いて PAHs の分解を試みた文献は 81 件ヒットした（原著論文のみ、会議録・review・筆者執筆論文を除く、2022 年 9 月 25 日現在）。これらの文献は PAHs を含む媒体が液体のものが 63 件、気体が 3 件、固体が 15 件であった。詳しい内訳を表 2.4 に示す。表 2.4 から分かる通り、PAHs の光触媒分解実験の大部分は液-固反応で行われており、PM_{2.5}に含まれる PAHs（固-固反応）を対象にした研究は存在しなかった。

表 2.4 JdreamIIIで検索キーワード①「photocatalytic or photocatalysis or photocatalyst」
②「PAHs or PAH or polycyclic aromatic hydrocarbons or BaP」でヒットした文献リスト

媒体	対象物	件数
液体 (63 件)	PAHs 溶液	53
	工業廃水	5
	汚泥・堆積物	4
	原油	1
気体 (3 件)	室内空気	1
	標準ガス	1
	排ガス	1
固体 (15 件)	土壌	12
	すす・フライアッシュ	2
	汚泥	1

2.8 参考文献

- 2.1) Xu, A.; Shi, M.; Xing, X.; Su, Y.; Li, X.; Liu, W.; Mao, Y.; Hu, T.; Qi, S. Status and prospects of atmospheric microplastics: A review of methods, occurrence, composition, source and health risks. *Environ. Pollut.*, **2022**, *303*, 119173, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119173.
- 2.2) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書，**2008**.
<https://www.env.go.jp/air/report/h20-01/index.html>
- 2.3) Whitby, K.T. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, **1978**, *12*, 135-159, doi: 10.1016/0004-6981(78)90196-8
- 2.4) 大気環境学会環境基準研究会:大気環境基準のあり方に関する研究・調査・研究. *大気環境*, **2009**, *44*, 特別号(一部変更)
- 2.5) 環境省: 令和 2 年度大気汚染物質(有害大気汚染物質を除く)に係る常時監視測定結果. <https://www.env.go.jp/content/900400269.pdf>

- 2.6) Kirkevåg, A.; Iversen, T.; Dahlback, A. On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols. *Atmos. Environ.*, **1999**, *33*, 2621-2635, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00309-4.
- 2.7) 田中 茂, 小田切 幸成, 加藤 利明, 橋本 芳一. 海洋大気中での汚染物質による海塩粒子からの塩素の脱離. *日本化学会誌*, **1982**, *12*, 1946-1952, doi: 10.1246/nikkashi.1982.1946.
- 2.8) Yamauchi, K.; Sun, X.; Sohara, K.; Takemasa, A.; Kanayoshi, K.; Sekine, Y. Long-term observation of PM_{2.5} and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan. *Proc.Sch.Sci.TOKAI UNIV.*, **2021**, *56*, 1-9, , doi: 10.18995/24352640.56.1.
- 2.9) 環境省: 微小粒子状物質 (PM2.5) に関する情報. <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html> (2022年8月17日閲覧)
- 2.10) 在日中国人大使館: 中国における大気汚染について. https://www.cn.emb-japan.go.jp/itpr_ja/eco_04_3.html (2022年8月17日閲覧)
- 2.11) 環境省: 環境基準. <https://www.env.go.jp/kijun/> (2022年8月17日閲覧)
- 2.12) U.S.EPA: NAQQS Table. <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table> (2022年8月17日閲覧)
- 2.13) WHO: WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334> (2022年8月17日閲覧)
- 2.14) EU: EU air quality standards. https://environment.ec.europa.eu/topics/air/air-quality/eu-air-quality-standards_en (2022年8月17日閲覧)
- 2.15) 中国环境监测总站: 2020年4月全国城市空气质量报告. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/dqhj/cskqzlkzyb/202005/P020200526319448154824.pdf>
- 2.16) 藤木 夏人. 韓国の粒子状物質対策 —特別法の制定を中心に—. *外国の立法*, **2019**, *279*, 73-95, https://dl.ndl.go.jp/view/download/digidepo_11249610_po_02790003.pdf?contentNo=1
- 2.17) Darquenne, C. Aerosol Deposition in Health and Disease. *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.*, **2012**, *25*, 140-147, doi: 10.1089/jamp.2011.0916.
- 2.18) Daigle, C.C.; Chalupa, D.C.; Gibb, F.R.; Morrow, P.E.; Oberdörster, G.; Utell, M.J.; Frampton, M.W. Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise. *Inhal. Toxicol.*, **2003**, *15*, 539-552, doi: 10.1080/089583703044468.
- 2.19) Kim, C.S, Jaques, P.A. Respiratory dose of inhaled ultrafine particles in healthy adults. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **2000**, *358*, 2693-2705, doi: 10.1098/rsta.2000.0678.
- 2.20) Princhar, J.N.; Jefferies, S.J.; Black, A. A. Sex differences in the regional deposition of inhaled particles in the 2.5-7.5µm size range. *J. Aerosol Sci.*, **1986**, *17*, 385-389, doi: 10.1016/0021-8502(86)90110-2.

- 2.21) Bunn, H.; Dinsdale, D.; Smith, T.; Grigg, J. Ultrafine particles in alveolar macrophages from normal children. *Thorax*, **2001**, *56*, 932-934, doi: 10.1136/thorax.56.12.932.
- 2.22) Bennett, W.D.; Zeman, K.L. Effect of body size on breathing pattern and fine-particle deposition in children. *J. Appl. Physiol.*, **2004**, *97*, 821-826, doi: 10.1152/jappphysiol.01403.2003.
- 2.23) Bennett, W.D.; Zeman, K.L.; Kim, C. Variability of fine particle deposition in healthy adults. *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.*, **1996**, *153*, 1641-1647, doi: 10.1164/ajrccm.153.5.8630615.
- 2.24) Bennett, W.D.; Zeman, K.L.; Kim, C.; Mascarella, J. Enhanced deposition of fine particles in COPD patients spontaneously breathing at rest. *Inhal. Toxicol.*, **1997(online:2008)**, *9*, 1-14, doi: 10.1080/089583797198376.
- 2.25) Brown, J.S.; Zeman, K.L.; Bennet, W.D. Ultrafine particle deposition and clearance in the healthy and obstructed lung. *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.*, **2002**, *166*, 124-1247, doi: 10.1164/rccm.200205-399OC.
- 2.26) U.S.EPA: Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, 2004). EPA 600/P-99/002aF-bF, **2004**, <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903>
- 2.27) 坂本 和彦. 第 1 章 大気中微小粒子状物質による管問題の経緯, 知っておきたい PM_{2.5} の基礎知識. 一般財団法人日本環境衛生センター, **2013**, p5
- 2.28) 大谷 吉生, 江見 準, 井伊谷 鋼一. 人体影響評価のためのエアサンプラー捕集粒子径の定義. *粉体工学会誌*, **1984**, *21*, 294-300, doi: 10.4164/sptj.21.294.
- 2.29) Kido, T.; Tamagawa, E.; Bai, N.; Suda, K.; Yang, H.C.; Li, Y.; Chiang, G.; Yatera, K.; Mukae, H.; Sin, D.D.; van Eeden, S.F. Particulate Matter Induces Translocation of IL-6 from the Lung to the Systemic Circulation. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, **2011**, *44*, 197-204, doi: 10.1165/rcmb.2009-0427OC.
- 2.30) Kreyling, W.G.; Scheuch, G. Clearance of particles deposited in the lungs. In: Gehr, P.; Heyder, J. eds. Particle-lung Interactions. New York, Marcel Dekker, **2000**, 323-376.
- 2.31) Bailey, M.R.; Fry, F.A.; James, A.C. The long-term clearance kinetics of insoluble particles from the human lung. *Ann. Occup. Hyg.*, **1982**, *26*, 273-290, doi: 10.1093/annhyg/26.2.273.
- 2.32) Schlesinger, R.B.; Vollmuth, T.A.; Naunmann, B.D.; Driscoll, K.E. Measurement of particle clearance from the alveolar region of the rabbit respiratory tract. *Fund. Appl. Toxicol.*, **1986**, *7*, 256-263, doi: /10.1016/0272-0590(86)90155-7.
- 2.33) IARC: Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications> (2022 年 8 月 17 日閲覧)
- 2.34) IARC: Outdoor Air Pollution. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, **2015**, *109*.

- 2.35) Dockery, D.W.; Pope, C.A., III.; Xu, X.; Spengler, J.D.; Ware, J.H.; Fay, M.E.; Ferris, B.G.; Speizer, F.E. An Association between Air Pollution and Mortality in Six US Cities. *N. Engl. J. Med.*, **1993**, *329*, 1753-1759, doi:10.1056/NEJM199312093292401.
- 2.36) Pope, C.A., III.; Thun, M.J.; Namboodiri, M.M.; Dockery, D.W.; Evans, J.S.; Speizer, F.E.; Heath, C.W., Jr. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U. S. adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **1995**, *151*, 669-674, doi:10.1164/ajrccm/151.3_Pt_1.669.
- 2.37) 環境省: 微小粒子状物質暴露影響調査報告書. **2007**.
- 2.38) 大気汚染に係る粒子状物質による長期暴露影響調査検討会: 大気汚染に係る粒子状物質による長期暴露影響調査報告書. **2009**.
- 2.39) U.S.EPA: Quantitative Health Risk Assessment for Particulate Matter- Final report. **2010**.
- 2.40) Pope, C.A., III.; Burnett, R.T.; Thun, M.J.; Calle, E.E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.*, **2002**, *287*, 1132-1141, doi:10.1001/jama.287.9.1132.
- 2.41) Pope, C.A, III.; Rodermund D.L.; Gee M.M. Mortality effects of a copper smelter striker and reduced ambient sulfate particulate matter air pollution. *Environ. Health Perspect.*, **2007**, *115*, 679-683, doi: 10.1289/ehp.9762.
- 2.42) Ostro, B.; Lipsett, M.; Reynolds, P.; Goldberg, D.; Herlz, A.; Garcia, C.; Henderson, K.D.; Bernstein, L. Long-term exposure to constituents of fine particulate air-pollution and mortality: Results from California Teachers Study. *Environ. Health Perspect.*, **2010**, *118*, 363-369, doi: 10.1289/ehp.0901181.
- 2.43) Ueda, K.; Yamagami, M.; Ikemori, F.; Hisatsune, K.; Nitta, H. Associations between fine particulate matter components and daily mortality in Nagoya, Japan. *J. Epidemiol.*, **2016**, *26*, 249-257, doi: 10.2188/jea.JE20150039.
- 2.44) Lin, H.; Tao, J.; Liu, T.; Qian, Z.; Tian, L.; Di, Q.; Rutherford, S.; Guo, L.; Zeng, W.; Xiao, J.; Li, X.; He, Z.; Xu Y.; Ma. W. Particle size and chemical constituents of ambient particulate pollution associated with cardiovascular mortality in Gungzhou, China. *Environ. Pollut.*, **2016**, *208*, 758-766, doi: 10.1016/j.envpol.2015.10.056.
- 2.45) Reiss, R.; Anderson, E.L.; Cross, C.; Hidy, G.; Hoel, D.; McClellan, R.; Moolgavkar, S. Evidence of health impacts of sulfate and nitrate-containing particles in ambient air. *Inhal. Toxicol.*, **2007**, *19*, 419-449, doi: 10.1080/08958370601174941.
- 2.46) Avol, E.L.; Jones, M.P.; Bailey, R.M.; Chang, N.M.; Kleinman, M.T.; Linn, W.S.; Bell, K.A.; Hackney, J.D. Controlled exposures of human volunteers to sulfate aerosols. Health effects and aerosol characterization. *Am. Rev. Respir. Dis.*, **1979**, *120*, 319-327, doi: 10.1164/arrd.1979.120.2.319.

- 2.47) Koenig, J.Q.; Dumler, K.; Rebolledo, V.; Williams, P.V.; Pierson, W.E. Respiratory effects of inhaled sulfuric acid on senior asthmatics and nonasthmatics. *Arch. Environ. Health*, **1993**, *48*, 171–175, doi: 10.1080/00039896.1993.9940816.
- 2.48) Utell, M.J.; Morrow, P.E.; Speers, D.M.; Darling, J.; Hyde, R.W. Airway responses to sulfate and sulfuric acid aerosols in asthmatics. An exposure-response relationship. *Am. Rev. Respir. Dis.*, **1983**, *128*, 444–450, doi: 10.1164/arrd.1983.128.3.444.
- 2.49) 嵯峨井 勝. PM_{2.5} 中の毒性成分とそのメカニズムに関する考察-主に硫酸塩と炭素成分の毒性について-. *日本衛生学会誌*, **2019**, *74*, 19004, doi: 10.1265/jjh.19004.
- 2.50) 金堀 蒼史, 長田 道紀, 塊場 丈士, 河邊 信弘, 竹田 一彦, 伊藤 一明. 大気中粒子態及びガス態多環芳香族炭化水素類の動態解析 -東広島市における濃度, 分配, 季節変動について-. *近畿大学工学部研究報告*, **2017**, *51*, 9-13.
- 2.51) IARC: Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, **1989**, *46*.
- 2.52) Perera, F.P.; Li, Z.; Whyatt, R.; Wang, S.; Camann, D.; Rauh, V. Prenatal airborne polycyclic aromatic hydrocarbon exposure and child IQ at age 5 years. *Pediatrics*, **2009**, *24*, e195-202, doi: 10.1542/peds.2008-3506.
- 2.53) IARC: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, **2010**, *92*, 394-423.
- 2.54) IARC: Chemical agents and related occupations A review of human carcinogens. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, **2012**, *100F*, 111-144.
- 2.55) Cook, J.W.; Hewett, C.L.; Hieger, I. The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar. Parts I, II, and III. *J. Chem. Soc.*, **1933**, *1*, 395-405, doi: 10.1039/JR9330000395.
- 2.56) Waller, R.E. The Benzpyrene Content of Town Air. *Br. J. Cancer*, **1952**, *6*, 8-21, doi: 10.1038/bjc.1952.2.
- 2.57) 中央環境審議会大気部門専門委員会:有害大気汚染物質に係るリストについて-健康リスク総合専門委員会報告-. *大気環境学会誌*, **1997**, *32*, 11-15, doi: 10.11298/taiki1995.32.4-2_11.
- 2.58) 環境省: 令和 2 年度 大気汚染状況について (有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告) . https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_r02/index.html
- 2.59) Shen, J.; Zhang, S.; Lian, J.; Kong, L.; Chen, J. Benz[a]anthracene heterogeneous photochemical reaction on the surface of TiO₂ particles. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1531-1536, doi: 10.1016/S1872-1508(07)60078-3.
- 2.60) Fiorelli, S.; Arce, R. Photochemical transformations of benzo[e]pyrene in solution and adsorbed on silica gel and alumina surface. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3646-3655, doi: 10.1021/es049192e.

- 2.61) Pal, B.; Sharon, M. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles; a study of intermediate photoproducts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *160*, 453-460, doi: 10.1016/S1381-1169(00)00280-6.
- 2.62) Fatadi, A.J. Effects of temperature and of ultraviolet radiation on pyrene adsorbed on garden soil. *Environ. Sci. Technol.* **1967**, *1*, 570-572, doi: 10.1021/es60007a003.
- 2.63) Barbas, J.T.; Sigman, M.E.; Dabestani, R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1776-1780, doi: 10.1021/es950769p.
- 2.64) Wang, L.; Akinson, R.; Arey, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reaction of phenanthrene. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 2025-2035, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.008.
- 2.65) Greife, A.L.; Warshawsky, D. Influence of the dose levels of cocarcinogen ferric oxide on the metabolism of benzo[a]pyrene by pulmonary alveolar macrophages in suspension culture. *J. Toxicol. Environ. Health*, **1993**, *38*, 399-417, doi: 10.1080/15287399309531728.
- 2.66) Hirano, S.; Furuyama, A.; Koike, E.; Kobayashi, T. Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology* **2003**, *187*, 161-170, doi: 10.1016/s0300-483x(03)00053-2.
- 2.67) Li, N.; Sioutas, C.; Cho, A.; Schmitz, D.; Misra, C.; Sempf, J.; Wang, M.; Oberley, T.; Froines, J.; Nel, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.* **2003**, *111*, 455-460, doi: 10.1289/ehp.6000.
- 2.68) Finkel, T.; Holbrook, N.J. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature* **2000**, *408*, 239-247, doi: 10.1038 / 35041687.
- 2.69) Sagai, M.; Saito, H.; Ichinose, T.; Kodama, M.; Mori, Y. Biological effects of diesel exhaust particles. I. in vitro production of superoxide and in vivo toxicity in mouse. *Free Radic. Biol. Med.*, **1993**, *14*, 37-47, doi: 10.1016/0891-5849(93)90507-Q.
- 2.70) Dellinger, B.; Pryor, W.A.; Cueto, R.; Squadrito, G.J.; Hegde, V.; Deutsch, W.A. Role of Free Radicals in the Toxicity of Airborne Fine Particulate Matter. *Chem. Res. Toxicol.*, **2001**, *14*, 1371-1377, doi: 10.1021/tx010050x.
- 2.71) Han, J.; Takeshita, K.; Utsumi, H. Noninvasive detection of hydroxyl radical generation in lung by diesel exhaust particles. *Free Radic. Biol. Med.*, **2001**, *30*, 516-525, doi: 10.1016/S0891-5849(00)00501-3.
- 2.72) Gurgueira, S.A.; Lawrence, J.; Coull, B.; Murthy, G.G.; González-Flecha, B. Rapid increases in the steady-state concentration of reactive oxygen species in the lungs and heart after particulate air pollution inhalation. *Environ. Health Perspect.*, **2002**, *110*, 749-755, doi: 10.1289/ehp.02110749.

- 2.73) Ghio, A.J.; Richards, J.H.; Carter, J.D.; Madden, M.C. Accumulation of Iron in the Rat Lung after Tracheal Instillation of Diesel Particles. *Toxicol. Pathol.*, **2000**, *28*, 619-627, doi: 10.1177/019262330002800416.
- 2.74) Becker, S.; Soukup, J.M.; Ian Gilmour, M.; Devlin, R.B. Stimulation of Human and Rat Alveolar Macrophages by Urban Air Particulates: Effects on Oxidant Radical Generation and Cytokine Production. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1996**, *141*, 637-648, doi: 10.1006/taap.1996.0330.
- 2.75) Goldsmith, C.A.; Imirich, A.; Danaee, H.; Ning, Y.Y.; Kobzik, L. Analysis of air pollution particulate-mediated oxidant stress in alveolar macrophages. *J. Toxicol. Environ. Health A*, **1998**, *54*, 529-545, doi: 10.1080/009841098158683.
- 2.76) Hirano, S.; Furuyama, A.; Koike, E.; Kobayashi, T. Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, **2003**, *187*, 161-170, doi: 10.1016/s0300-483x(03)00053-2.
- 2.77) Li, N.; Sioutas, C.; Cho, A.; Schmitz, D.; Misra, C.; Sempf, J.; Wang, M.; Oberley, T.; Froines, J.; Nel, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, *111*, 455-460, doi: 10.1289/ehp.6000.
- 2.78) Finkel, T.; Holbrook, N.J. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*, **2000**, *408*, 239-247, doi: 10.1038 / 35041687.
- 2.79) Schuetzle, D. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ. Health Perspect.*, **1983**, *47*, 65-80, doi: 10.1289/ehp.834765.
- 2.80) Casellas, M.; Fernandez, P.; Bayona, J.M.; Solanas, A.M. Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain). *Chemosphere*, **1995**, *30*, 725-740, doi: 10.1016/0045-6535(94)00438-Z.
- 2.81) Squadrito, G.L.; Cueto, R.; Dellinger, B.; Pryor, W.A.; Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Bio. Med.*, **2001**, *31*, 1132-1138, doi: 10.1016/S0891-5849(01)00703-1.
- 2.82) Cho, A.K.; Sioutas, C.; Miguel, A.H.; Kumagai, Y.; Schmitz, D.A.; Singh, M.; Eiguren-Fernandez, A.; Froines, J.R. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environ. Res.* **2005**, *99*, 40-47, doi: 10.1016/j.envres.2005.01.003.
- 2.83) Mudway, I.S.; Stenfors, N.; Duggan, S.T.; Roxborough, H.; Zielinski H.; Marklund S.L.; Blomberg, A.; Frew, A.J.; Sandström T.; Kelly J.F. An in vitro and in vivo investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants. *Arch. Biochem. Biophys.* **2004**, *423*, 200-212, doi: 10.1016 / j.abb.2003.12.018.

- 2.84) Shi T., Schins, R.P.F.; Knnapen, A.; Kuhlbusch, T.; Pitz, M.; Heinrich, J.; Borm, P.J.A. Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition. *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 550-556, doi: 10.1039/b303928p.
- 2.85) Landreman, A.P.; Shafer M.M.; Hemming, J.C.; Hannigan, M.P.; Schauer, J.J. A Macrophage-Based Method for the Assessment of the Reactive Oxygen Species (ROS) Activity of Atmospheric Particulate Matter (PM) and Application to Routine (Daily-24 h) Aerosol Monitoring Studies. *Aerosol Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 946-957, doi: 10.1080/02786820802363819.
- 2.86) 山内 克也, 蘓原 滉稀, 孫 旭, 関根 嘉香, 池田 四郎, 韓 汶延, 田中 薫. 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能に及ぼす多環芳香族炭化水素の影響. *臨床環境医学*, **2020**, *29*, 60-69.
- 2.87) Charrier, J.G.; Anastasio, C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, *12*, 9321-9333, doi: 10.5194/acp-12-9321-2012.
- 2.88) Xiong, Q.; Yu, H.; Wang, R.; Wei, J.; Verma, V. Rethinking dithiothreitol-based particulate matter oxidative potential: measuring dithiothreitol consumption versus reactive oxygen species generation. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 6507-6514, doi: 10.1021/acs.est.7b01272.
- 2.89) Cheng, Y.; Ma, Y.; Dong, B.; Qiu, X. Hu, D. Pollutants from primary sources dominate the oxidative potential of water-soluble PM_{2.5} in Hong Kong in terms of dithiothreitol (DTT) consumption and hydroxyl radical production. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *405*, 124218, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124218.
- 2.90) Yu, Q.; Chen, J.; Qin, W.; Ahmad, M.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xin, K.; Ai, J. Oxidative potential associated with water-soluble components of PM_{2.5} in Beijing: The important role of anthropogenic organic aerosols. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *433*, 128839, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128839.
- 2.91) Ji, W.; Li, X.; Wang, C. Composition and exposure characteristics of PM_{2.5} on subway platforms and estimates of exposure reduction by protective masks. *Environ. Res.*, **2021**, *197*, 111042, doi: 10.1016/j.envres.2021.111042.
- 2.92) Shen, H.; Liu, B.; Chen, Y.; Zhu, X.; Yun, X.; Meng, W.; Lu, C.; Shen, G.; Hu, Y.; Russell, A.G.; Smith, K.R.; Tao, S. Individual and population level protection from particulate matter exposure by wearing facemasks. *Environ. Int.*, **2021**, *146*, 106026, doi: 10.1016/j.envint.2020.106026.

- 2.93) Xu, J.; Xiao, X.; Zhang, W.; Xu, R.; Kin, S.C.; Cui, Y.; Howard, T.T.; Wu, E.; Cui, Y. Air-Filtering Masks for Respiratory Protection from PM_{2.5} and Pandemic Pathogens. *One Earth*, **2020**, *3*, 574-589, doi: 10.1016/j.oneear.2020.10.014.
- 2.94) Pacitto, A.; Amato, F.; Salmatoniadis, A.; Moreno, T.; Alastuey, A.; Reche, C.; Buonanno, G.; Benito, C.; Querol, X. Effectiveness of commercial face masks to reduce personal PM exposure. *Sci. Total Environ.*, **2019**, *650*, 1582-1590, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.109.
- 2.95) 関根 嘉香, 藤原 滉稀, 三澤 和洋. 大気中の微粒子およびその室内への侵入. *室内環境*, **2020**, *23*, 121-127, doi: 10.7879/siej.23.121.
- 2.96) Fazlzadeh, M.; Salarifar, M.; Hassanvand, M.S.; Nabizadeh, R.; Shamsipour, M.; Naddafi, K. Health benefits of using air purifier to reduce exposure to PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), heavy metals and ions. *J. Clean. Prod.*, **2022**, *352*, 131457, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131457.
- 2.97) Jankowska, E.; Reponen, T.; Willeke, K.; Grinshpun, S.A.; Choi, K. Collection of fungal spores on air filters and spore reentrainment from filters into air. *J. Aerosol Sci.*, **2000**, *31*, 969-978, doi: 10.1016/S0021-8502(00)00017-3.
- 2.98) Maddineni, A.K.; Das, D.; Damodaran, R.M. Inhibition of particle bounce and re-entrainment using oil-treated filter media for automotive engine intake air filtration. *Powder Technol.*, **2017**, *322*, 369-377, doi: 10.1016/j.powtec.2017.09.025.
- 2.99) Motta, O.; Pironti, C.; Venier, M.; Proto, A. An innovative filtering system for the handling of asbestos-based products: Improvement of safety and quality of work in analysis laboratories. *Toxics*, **2022**, *10*, 281:1-281:8, doi: 10.3390/toxics10060281.
- 2.100) Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Osikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv. Mater.*, **2011**, *24*, 229-251, doi: 10.1002/adma.201102752.
- 2.101) Pedanekar, R.S.; Shaikh, S.K.; Rajpure, K.Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Curr. Appl. Phys.*, **2020**, *20*, 931-952, doi: 10.1016/j.cap.2020.04.006.
- 2.102) Muscetta, M.; Russo, D. Photocatalytic Applications in Wastewater and Air Treatment: A Patent Review (2010-2020). *Catalysts*, **2021**, *11*, 834:1-834:26, doi: 10.3390/catal11070834.
- 2.103) Chen, Y.; Xin, X.; Zhang, N.; Xu, Y. Aluminium-Based Plastic Photocatalysis. *Part. Part. Syst. Character.*, **2017**, *34*, 1600357, doi: 10.1002/ppsc.201600357.
- 2.104) Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R.; et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Clean. Prod.*, **2020**, *268*, 121725, doi: 10.1016/j.jclpro.2020.121725.

- 2.105) Ceglie, C.D.; Pal, S.; Murgolo, S.; Licciulli, A.; Mascolo, G. Investigation of Photocatalysis by Mesoporous Titanium Dioxide Supported on Glass Fibers as an Integrated Technology for Water Remediation. *Catalysts*, **2022**, *12*, 41: 1-41:14, doi: 10.3390/catal12010041.
- 2.106) Shawky, A.; Alsheheri, A.Z.; Alsaggaf, W.T.; Al-Hajji, L.A.; Zaki, Z.I. Promoted hexavalent chromium ion photoreduction over visible-light active RuO₂/TiO₂ heterojunctions prepared by solution process. *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *429*, 113906, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.113906.
- 2.107) Alsheheri, S.Z.; Shawky, A.; Alsaggaf, W.T.; Zaki, Z.I. Visible-light responsive ZnSe-anchored mesoporous TiO₂ heterostructures for boosted photocatalytic reduction of Cr(VI). *Nanotechnology*, **2022**, *33*, 305701, doi: 10.1088/1361-6528/ac6816.
- 2.108) Rusinque, B.; Escobedo, S.; de Lasa, H. Hydrogen Production via Pd-TiO₂ Photocatalytic Water Splitting under Near-UV and Visible Light: Analysis of the Reaction Mechanism. *Catalysts*, **2021**, *11*, 405. <https://doi.org/10.3390/catal11030405>
- 2.109) Misawa, K.; Sekine, Y.; Ksukubo, Y.; Sohara, K. Photocatalytic degradation fine particulate matter (PM_{2.5}) collected on TiO₂ supporting quartz fibre filter. *Environ. Technol.*, **2020**, *41*, 1266-1277, doi:10.1080/09593330.2018.153696.
- 2.110) Ireland, J.C.; Dávila, B.; Moreno, H.; Fink, S.K.; Tassos, S. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere*, **1995**, *30*, 965–984, doi: 10.1016/0045-6535(94)00452-Z.
- 2.111) Zhang, L.; Li, P.; Gong, Z.; Li, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 478–484, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.119.

第 3 章

光触媒反応による微小粒子状物質に含まれる
多環芳香族炭化水素量の低減

3.1 緒言

2.5 μm 以下の粒子状物質 (PM_{2.5}) による大気汚染は世界的に主要な健康リスクの一つであり、著しい超過死亡率と平均寿命の減少を引き起こしている^{3.1)}。PM_{2.5}は、自然および人為的な発生源から放出または発生した様々な固体および飛沫の混合物であり、健康影響の可能性は PM_{2.5} 中の化学物質によって決まる可能性がある^{3.2)}。

PM_{2.5}に含まれる有害成分として多環芳香族炭化水素 (PAHs) が知られている。PAHs は、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。PAHs は、発がん性や変異原性があるため、健康影響の重要な要因の一つとして認識されている^{3.3-3.6)}。また、PAHs はごく微量でも毒性は高く、低濃度レベルの曝露でも影響を受けることが報告されている^{3.7)}。

マスクや空気清浄機などの空気ろ過は、PM_{2.5} への曝露を防止するための重要な技術である。しかし、フィルター表面に捕捉された PM_{2.5} を積極的に分解して無害化を図る技術ではないため、フィルターの交換や清掃の際に、濃縮した PM_{2.5} に接触する危険性がある^{3.8-3.10)}。Misawa et al.は^{3.11)}、酸化チタン担持石英繊維製フィルター (TiO₂ 担持フィルター) を開発し、PM_{2.5} 中の炭素成分の分解に適用した。その結果、PM_{2.5} 中の全炭素量は紫外線照射中に減少し、CO₂ が主要生成物であることを明らかにした。しかし、個々の成分には着目しておらず、PAHs のような微量な有害成分も減少しているかは不明であった。さらに、光触媒反応は土壌や水中の PAHs の分解に応用されているが^{3.12,3.13)}、PM_{2.5} 中 PAHs への応用はこれまで報告されていない。本章では TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 中 PAHs に対する光触媒の効果を検証することを目的とした。本章における研究の概念図を図 3.1 に示す。

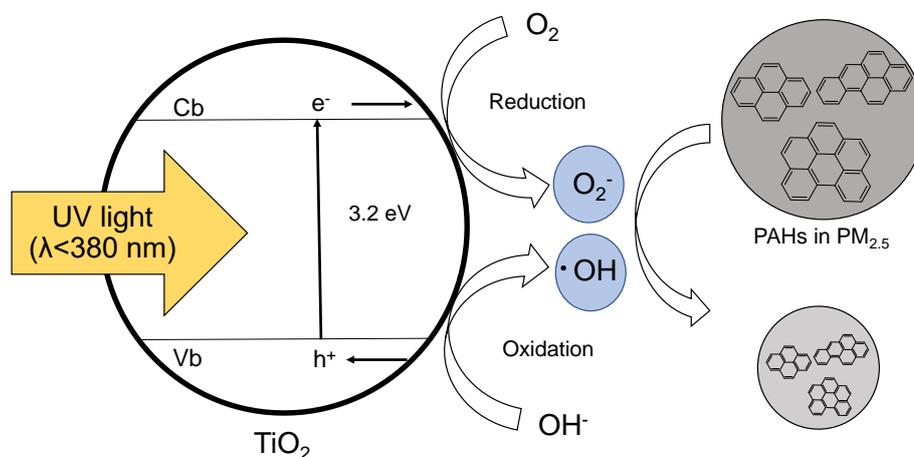


図 3.1 光触媒反応による PM_{2.5} 中 PAHs 量低減の概念図

3.2 方法

3.2.1 TiO₂担持フィルターの作成

環境省の成分測定用微小粒子状物質捕集方法^{3,14)}によると、エアサンプラーによるPM_{2.5}の捕集には石英繊維製フィルター又は四ふっ化エチレン樹脂製フィルターを用いるとある。石英繊維製フィルターはSiO₂純度99%以上の微細な繊維から作られ、粒子状物質の高い捕集効率を有しており、1000℃までの温度に耐えられるため、本研究では石英繊維製フィルターをTiO₂の支持材として採用した。

Misawa et al.^{3,11)}の報告を参照して、石英繊維製フィルター（アドバンテック東洋製、直径: 110 mmφ、厚さ:0.38 mm。SiO₂>99%）を2% チタニウムテトライソプロポキシド（関東化学社製、特級）/2-プロパノール（関東化学社製、特級）溶液に1時間浸漬させた。その後、フィルターを1時間風乾させ、電気炉（Thermo Scirntific 社製、FB1400）を用いて500℃で2時間焼成した（図3.2）。これにより石英繊維製フィルターで支持されたTiO₂層を得た。

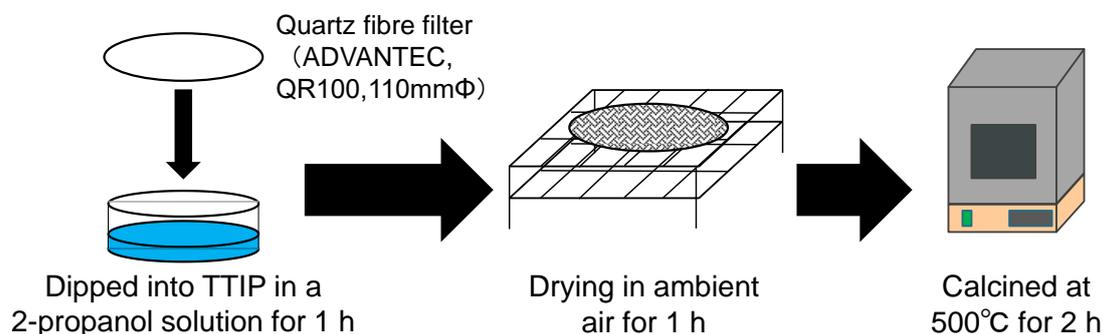


図 3.2 TiO₂担持フィルター作成法

3.2.2 PM_{2.5}の捕集

PM_{2.5}は分粒装置付きハイボリュームエアサンプラー（柴田化学社製、HV-500R）を用いて、流量 500 L/min、24 時間単位で TiO₂担持フィルター上に捕集した。捕集場所は神奈川県に所在する東海大学湘南校舎の 17 号館屋上、捕集期間は 2018 年 5 月～2019 年 9 月であった。

捕集前後のフィルターは硝酸カルシウム飽和水溶液（関東化学社製、特級）を調湿剤とした恒温恒湿槽内（温度：21℃、相対湿度：40±4%）に 24 時間静置して恒量化させた後、電子天秤（島津製作所製、ATX224）にて重量差を測定して PM_{2.5}重量を求めた。

PM_{2.5} 濃度 (μg/m³) は、捕集前後の重量差 (μg) を通気流量 (m³) で除して算出した。

対照として、TiO₂ を担持していない石英繊維製フィルター (捕集効率 : 99.99%、0.3 μm ポリアルフオオレフィン粒子を分散した大気を 5 cm/s の通気速度でろ過時)^{3,15)} に対して TiO₂ 担持フィルターと同様の方法で PM_{2.5} を捕集し測定した。

3.2.3 光触媒反応による PAHs 量の低減

(1) 標準溶液中の PAHs

TiO₂ 担持フィルターの光触媒反応が PAHs へ及ぼす影響は未知数だったため、事前実験として標準 PAH 溶液 (Sig-ma-Aldrich 社製、TCL PAH Mix certified reference material; acetonitrile: methanol (9:1), varied) を石英繊維製フィルターと TiO₂ 担持フィルターに直接滴下し、暗所で数分放置し溶媒を揮発させた後、光触媒実験に用いた。光触媒実験は室温 (~20 °C) の大気雰囲気下で行った。ブラックライト蛍光灯 (東芝ライテック社製、FL15BLB、ピーク波長=365 nm) 3 本を並列に配置し、TiO₂ または石英繊維製フィルターの表面から 10 cm の高さで均一照射を行った。紫外線照射時間は 0.25、0.50 時間とした。紫外線照射前および照射後の PAHs の量は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて測定した。UV メータ (Custom 社製、UVA-365) で測定したフィルター表面の紫外線照射強度は 1.1 mW/cm² で、実験中のフィルター表面温度は 34.2 ~ 37.3 °C であった。

(2) PM_{2.5} 中の PAHs

PM_{2.5} の濃度と化学組成は日々変化するため、TiO₂ 担持フィルターと石英繊維製フィルターの同時捕集は、隣接する 2 台のサンプラーを用いて 3 回行われた。捕集した PM_{2.5} 試料に対し、(1) と同様の操作を行った (図 3.3)。紫外線照射時間は、6、12、24 時間とし、HPLC を用いて PAHs 量を測定した。



図 3.3 本研究で使用した紫外線照射装置

(3)水溶性塩類除去後の PM_{2.5} 中 PAHs

光触媒反応に及ぼす水溶性塩類の影響を調べるため、隣接する 2 台のサンプラーを用いて 3 組の TiO₂ 担持フィルター上に PM_{2.5} 試料を捕集した。1 台目のサンプラーで捕集した PM_{2.5} 試料は、PM_{2.5} 内部の水溶性塩類を除去するため、0.5 L のイオン交換水で吸引ろ過された後、40 °C で 1 時間乾燥した (図 3.4)。2 台目のサンプラーの試料は対照として用いられ、PM_{2.5} 試料を水処理せずに 40 °C で 1 時間乾燥させた。その後、(1)と同様の実験に使用され、紫外線照射 2.5、5.0、7.5 時間後に PAHs 量を測定した。



図 3.4 PM_{2.5} の水処理および乾燥の様子

3.2.4 PAHs の測定

PAHs の測定方法は環境省の PAHs 測定マニュアル^{3.16)}を参考にした。PM_{2.5} 捕集フィルターから 25 mmφ のフィルター 2 枚をポンチでくり抜いた後、細かく切断し容量 15 mL の遠沈管に移した。遠沈管に 10 mL のジクロロメタン (関東化学、試薬特級) を加え、20 分間超音波抽出を行った。次に、抽出液を 3000 rpm で 10 分間遠心分離機にかけた。得られた上澄み液 5 mL を容量 50 mL の遠沈管に移し、そこに 30 μL のジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級) を加えた。1.0 mL/min の窒素気流下でジクロロメタンを揮発させた後、0.97 mL のアセトニトリル (関東化学、HPLC 用) を残渣と混合し総量 1.0 mL とした。その後、酢酸セルロースメンブレンフィルター (Advantec 社製、DISMIC-25CS、孔径=0.20 μm) でろ過し、褐色バイアルに移し、分析するまで -20 °C で保存した。その後、高速液体クロマトグラフ-蛍光検出器 (図 3.5、HPLC-FL) で定量し、フィルター全体量 (有効捕集面積: 100 mm φ) に換算した (ng/filter)。分析条件を表 3.1 に示す。励起・蛍光波長は鳥羽ら^{3.17)}の報告を参考にした。

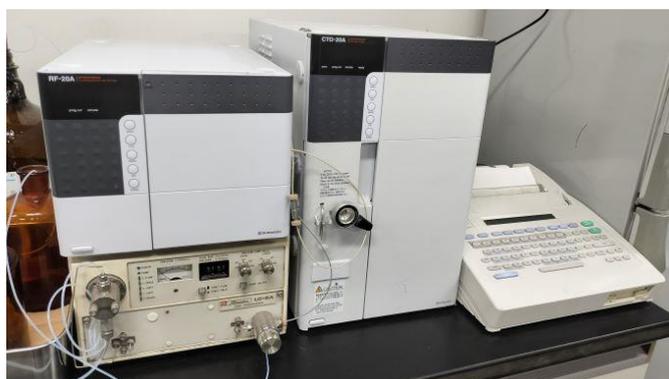


図 3.5 HPLC-FL

表 3.1 HPLC-FL の装置構成と分析条件

ポンプ	島津製作所社製 LC-6A
記録計	島津製作所社製 C-R6A
カラムオーブン	島津製作所社製 CTO-10A
検出器	島津製作所社製 RF-20A
分離カラム	GL Science 社製 Inertsil ODS-P (4.6 mmΦ × 250 nm; 粒径:5 μm)
カラム温度	40 °C
溶離液	アセトニトリル:超純水(Milli-Q)= 8:2
流量	1.2 mL/min (isocratic)
注入量	20 μL
励起(Ex)・蛍光(Em)波長	0~16 min: Ex = 250 nm, Em = 400 nm 16~40 min: Ex = 286 nm, Em = 433 nm

本研究では、米国環境保護庁が優先汚染物質として指定した 16 種類の PAH のうち 10 種類 (フェナントレン:PHE、アントラセン:ANT、ピレン:PYR、ベンゾ[a]アントラセン:BaA、クリセン:CHR、ベンゾ[b]フルオランテン:BbF、ベンゾ[k]フルオランテン:BkF、ベンゾ[a]ピレン:BaP、ジベンゾ[a,h]アントラセン:DahA、ベンゾ[g, h, i]ペリレン:BghiP) を測定対象とした。6 種の PAHs を除いた理由として、2-3 環の PAHs は揮発性が高い (粒子相中に占める割合が低い) こと^{3,18)}、各 PAH の分析感度や蛍光性の有無、および夾雑成分の影響が挙げられる。検量線には標準 PAH 溶液 (Sig-ma-Aldrich 社製、TCL PAH Mix certified reference material; acetonitrile: methanol (9:1), varied) を用いて 5 点校正を実施した。典型的な HPLC クロマトグラムを図 3.6 に示す。検量線の直線回帰の相関係数 (r) は、すべての PAH で >0.99 だった。各 PAH の検出限界値 (LOD) と定量下限値 (LOQ) を表 3.2 に示す。

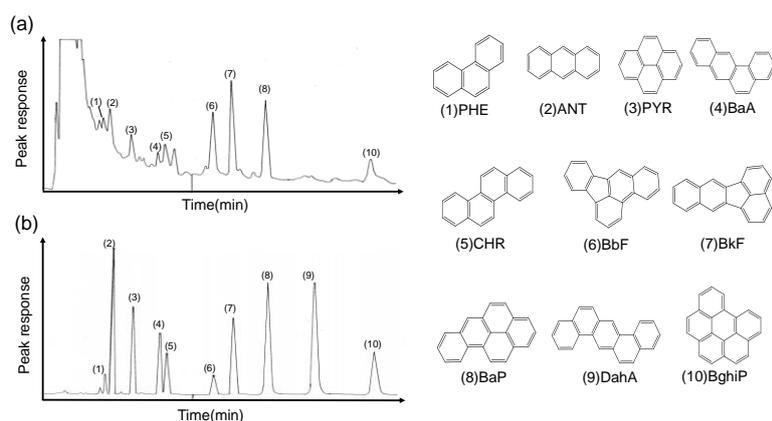


図 3.6 (a)UV 照射前の PM_{2.5} 抽出液と(b)1 万倍希釈標準 PAH 溶液の HPLC クロマトグラム

表 3.2 PAH の LOD および LOQ (ng/filter)

	LOD	LOQ
PHE	4.5	15
ANT	0.26	0.85
PYR	0.13	0.43
BaA	0.13	0.44
CHR	0.26	0.86
BbF	0.15	0.50
BkF	0.04	0.14
BaP	0.04	0.13
DahA	0.16	0.53
BghiP	0.18	0.59

3.2.5 水溶性イオンの測定

Ota et al.^{3,19)}の方法に従い、イオンクロマトグラフィーを用いて水溶性イオン (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) を定量した。これらのイオンは日本の PM_{2.5} 試料に含まれる水溶性塩類の主成分である。水処理を行った試料と行っていない試料について、フィルターをポンチで 14 mm φ に 2 枚くり抜いた。くり抜いたフィルターを容量 50 mL の遠沈管に移し、10 mL の超純水 (Milli-Q) を加え、シェイカー (As-One 社製、SR-1) により 170 rpm で 60 分間振とう抽出を行った。その後、酢酸セルロースメンブレンフィルターでろ過した後分析に用いた。抽出液中の水溶性イオン量は、フィルター全体量 (有効捕集面積: 100 mm φ) に換算した (mg/filter)。

抽出液に含まれる陽イオン (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) は陽イオンクロマトグラフィー (図 3.7)、陰イオン (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) は陰イオンクロマトグラフィー (図 3.7) を用いて定量した。装置構成と分析条件を表 3.3 及び 3.4 に示す。検量線用標準溶液は、 NaCl (富士フィルム和光純薬社製、特級)、 NH_4Cl (関東化学社製、特級)、 KCl (富士フィルム和光純薬社製、一級)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光純薬社製、特級)、 CaCl_2 (関東化学社製、特級)、 NaNO_3 (関東化学社製、特級)、 Na_2SO_4 (富士フィルム和光純薬社製、一級) を Milli-Q で調製したものを用いた。なお、調製前に 110°C に設定した乾燥機にて、60 分間乾燥させた。各イオンの LOD と LOQ を表 3.5 に示す。



図 3.7 イオンクロマトグラフ装置 (左:陽イオン用、右:陰イオン用)

表 3.3 陽イオンクロマトグラフィーの装置構成および分析条件

ポンプ	島津製作所製 LC-20AD
記録計	島津製作所製 C-R8A
カラムオーブン	島津製作所製 CTO-10AVP
検出器	島津製作所製 COD-10AVP
オートサンプラー	島津製作所製 SIL-10Ai
システムコントローラー	島津製作所製 SCL-10AVP
分離カラム	昭和電工製 Shodex IC YS-50 (4.6 × 125 mm)
カラム温度	40 °C
溶離液	2.5 mM シュウ酸溶液
流量	1.0 mL/min
注入量	20 μL

表 3.4 陰イオンクロマトグラフィーの装置構成および分析条件

ポンプ	Thermo 社製 AQUION
検出器	Thermo 社製 AS-AP
ガードカラム	Thermo 社製 IonPac AS-9-HC Guard (4 mmΦ × 50 mm)
分離カラム	Thermo 社製 IonPac AS-9-HC Analytical (4 mmΦ × 50 mm)
カラム温度	40 °C
溶離液	5.0 mM 炭酸ナトリウム溶液
再生液	1.5 mM 硫酸溶液
流量	1.0 mL/min
注入量	25 μL

表 3.5 水溶性イオンの LOD および LOQ (μg/filter)

	LOD	LOQ
Na ⁺	5.4	18
NH ₄ ⁺	3.0	10
K ⁺	2.3	7.8
Mg ²⁺	3.2	11
Ca ²⁺	1.3	4.4
Cl ⁻	1.0	3.4
NO ₃ ⁻	2.9	10
SO ₄ ²⁻	3.6	12

3.3 結果及び考察

3.3.1 光触媒反応による PM_{2.5} 中 PAHs 量の低減

今回作成した TiO₂ 担持フィルターの TiO₂ 担持量は 0.048 ± 0.0051 g/filter (n=3) であった。また、Misawa et al.^{3,11)}の報告によると本フィルター作成法における TiO₂ の結晶構造はアナターゼ型であった。図 3.8 にハイボリュームエアサンプラーおよび PM_{2.5} 捕集前後における典型的なフィルター変化の様子を示す。今回捕集された PM_{2.5} の濃度は石製繊維製フィルターで 19 ± 7.5 μg/m³ (n=3)、TiO₂ 担持フィルターで 20 ± 7.0 μg/m³ (n=3) であり、日本の大気環境基準の一日平均値 (35 μg/m³) 以下であった。また、フィルター間の PM_{2.5} 捕集量に有意差は見られなかった。

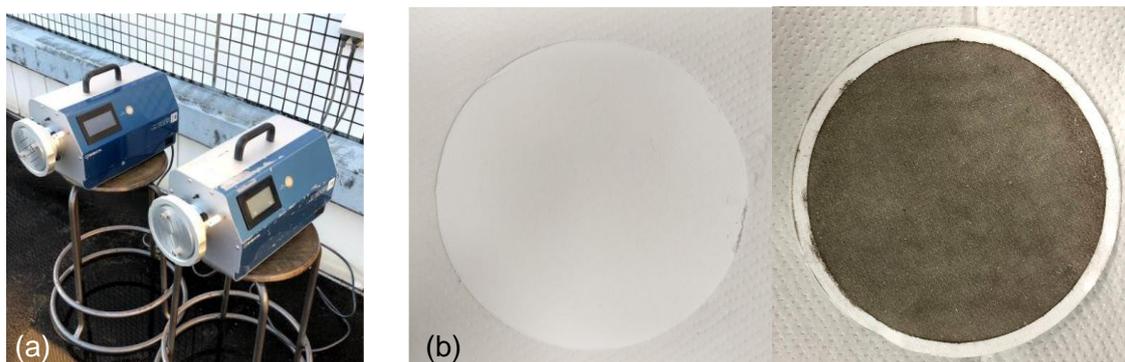


図 3.8 (a)ハイボリュームエアサンプラーと(b)捕集前後のフィルター

表 3.6 に石英繊維製フィルターおよび TiO_2 担持フィルターに捕集された紫外線照射前の $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs の量を示す。本実験で対象にした 10 種の PAHs のうち、DahA を除く 9 種が検出された。 $\text{PM}_{2.5}$ 捕集量と同様に $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 量も両フィルター間で有意差は見られなかった。測定された PAHs の総量は $\text{PM}_{2.5}$ の 0.006wt% を占めていた。

表 3.6 石英繊維製、および TiO_2 担持フィルターで捕集した紫外線照射前の $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAH 量 (ng/filter)

	石英繊維製フィルター	TiO_2 担持フィルター
PHE	182 ± 47	196 ± 45
ANT	8.7 ± 2.0	9.3 ± 2.0
PYR	142 ± 39	151 ± 41
BaA	48 ± 15	61 ± 28
CHR	97 ± 34	111 ± 25
BbF	113 ± 47	148 ± 19
BkF	38 ± 17	45 ± 18
BaP	70 ± 32	89 ± 41
DahA	N.D.	N.D.
BghiP	99 ± 29	121 ± 46

事前実験として標準 PAH 溶液（Sig-ma-Aldrich 社製、TCL PAH Mix certified reference material; acetonitrile: methanol (9:1), varied）を石英繊維製フィルターと TiO₂ 担持フィルターに直接滴下し、紫外線を照射した際の PAHs 量の経時変化を測定した。結果を図 3.9 に示す。図 3.9 の縦軸は紫外線照射前の各 PAH の初期重量 (m_0) で正規化したものである ($m/m_0, \%$)。また、用いた標準 PAH 溶液はいくつかの PAH の混合溶液のため各 PAH の溶液中の濃度は様々である。そのため、PM_{2.5} 中の PAHs 量を参考にし（表 3.6）、日本において大気汚染の優先取組物質に指定されている BaP を基準にして PAHs 濃度を調製した。紫外線照射前の各 PAH 初期量は PHE: 85 ng/filter、ANT: 38 ng/filter、PYR: 176 ng/filter、BaA: 96 ng/filter、CHR: 98 ng/filter、BbF: 38 ng/filter、BkF: 40 ng/filter、BaP: 93 ng/filter、BghiP, 150 ng/filter であった。いくつかの PAH で PM_{2.5} 中 PAHs より少ない量となっているが、光触媒反応による PAHs の減少は多くの場合一次反応に即すので、初期濃度の影響は小さいと考える^{3.20-3.22}。石英繊維製フィルターにおいて、程度の差はあるが各 PAH の減少が認められ、特に ANT と BaP はすぐに減少した。PAHs は紫外線に対して不安定であることが知られているので、これら重量の減少は紫外線照射による光分解、誘導体への変化、フィルター表面温度の上昇に伴う揮発が原因と推測される^{3.23,3.24}。TiO₂ 担持フィルターではわずか 0.25 時間の紫外線照射で、全 PAH の量が著しく減少しており、石英繊維製フィルターに比べ、TiO₂ 担持フィルターの方が PAHs の減少率が高く、光触媒による効果が認められた。

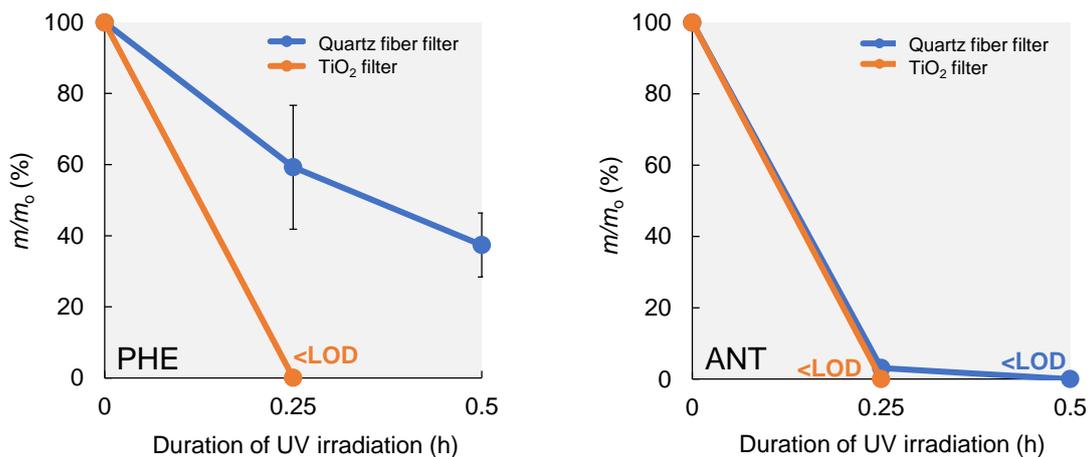


図 3.9 石英繊維製フィルター及び TiO₂ 担持フィルターに滴下した標準溶液中 PAH 量の紫外線照射に伴う経時変化 (各フィルター:n=3)

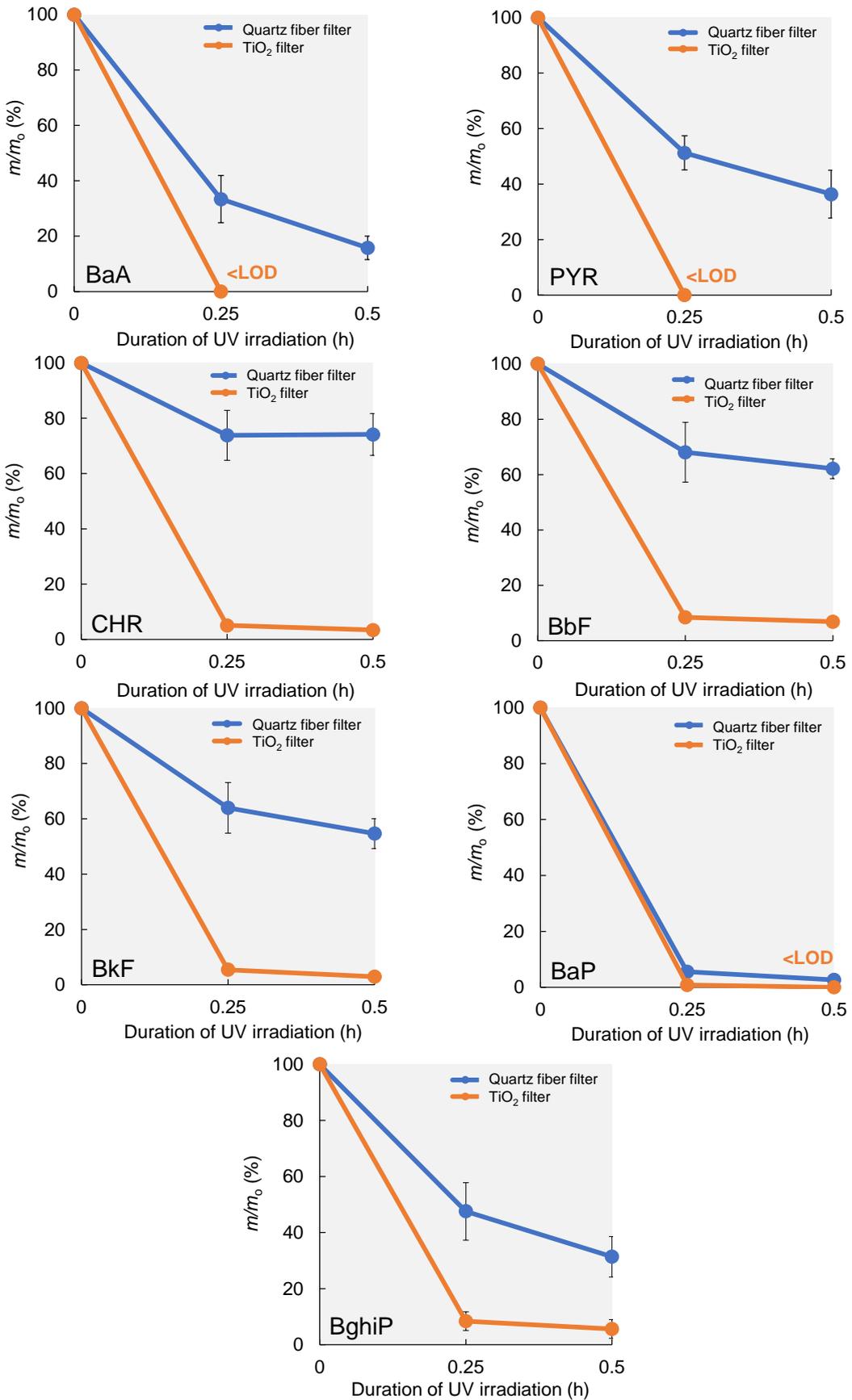


図 3.9 (続き)

次に、捕集した PM_{2.5} 試料に紫外線を照射した際の PM_{2.5} 中 PAHs 量の経時変化を図 3.10 に示す。石英繊維製フィルターでは、紫外線照射 24 時間後の PM_{2.5} 中 PAH 残留量は PHE: 60±4.2%、ANT: 75±5.0%、PYR: 74±9.9%、BaA: 69±6.0%、CHR: 82±9.2%、BbF: 84±9.7%、BkF: 83±11%、BaP: 85±9.3%、BghiP: 83±9.7% であり、若干量の減少が見られた。減少した要因として、事前実験と同様に光や熱の影響が考えられる。一方、TiO₂ 担持フィルターで捕集した PM_{2.5} 中 PAHs の紫外線照射 24 時間後の残留量は PHE: 37±8.2%、ANT: 50±2.1%、PYR: 46±3.1%、BaA: 45±5.2%、CHR: 46±0.38%、BbF: 56±2.2%、BkF: 58±3.3%、BaP: 60±4.3%、BghiP: 48±8.2% であり、石英繊維製フィルターと比較して、全 PAH において有意な減少が認められた ($p < 0.05$)。このことから、TiO₂ 担持フィルターの光触媒作用は PM_{2.5} 中 PAHs 量の低減の促進に有効であることが示された。

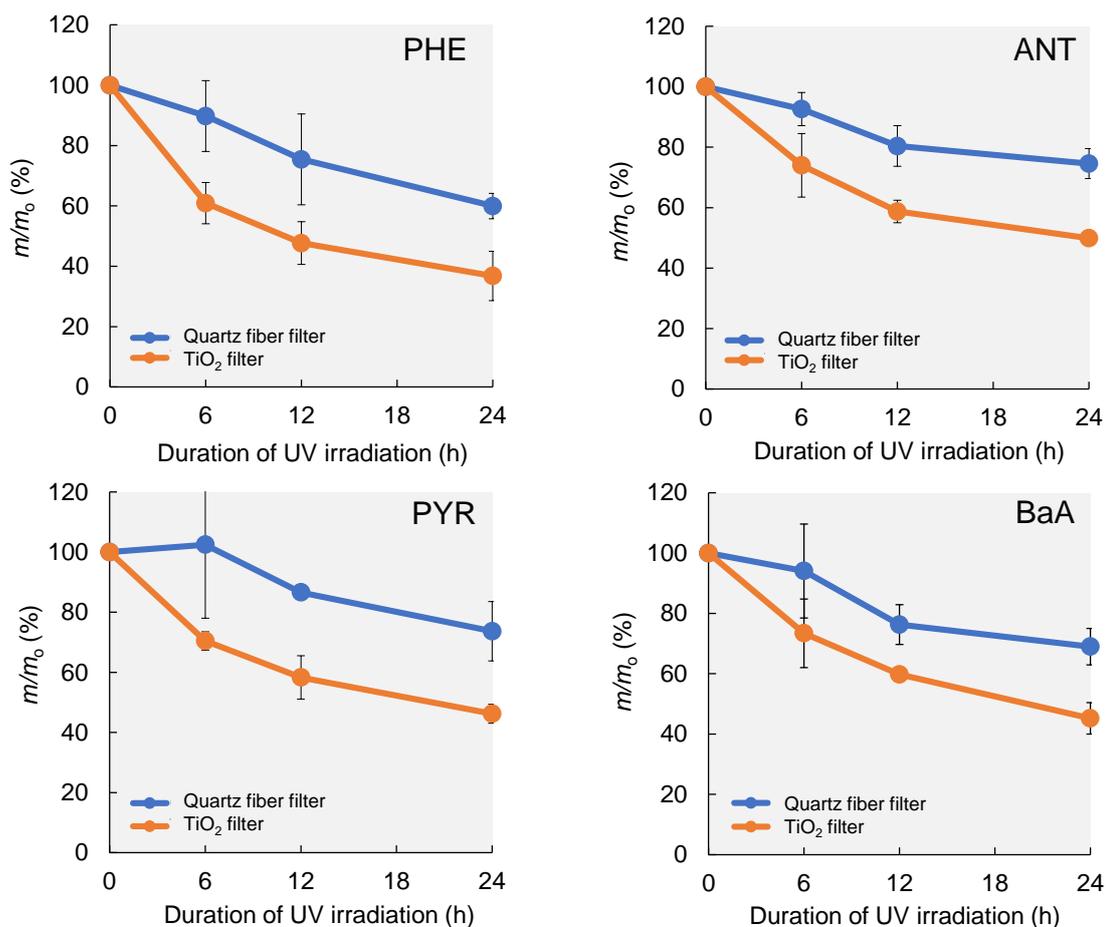


図 3.10 石英繊維製フィルター及び TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 中 PAH 量の紫外線照射に伴う経時変化 (各フィルター:n=3)

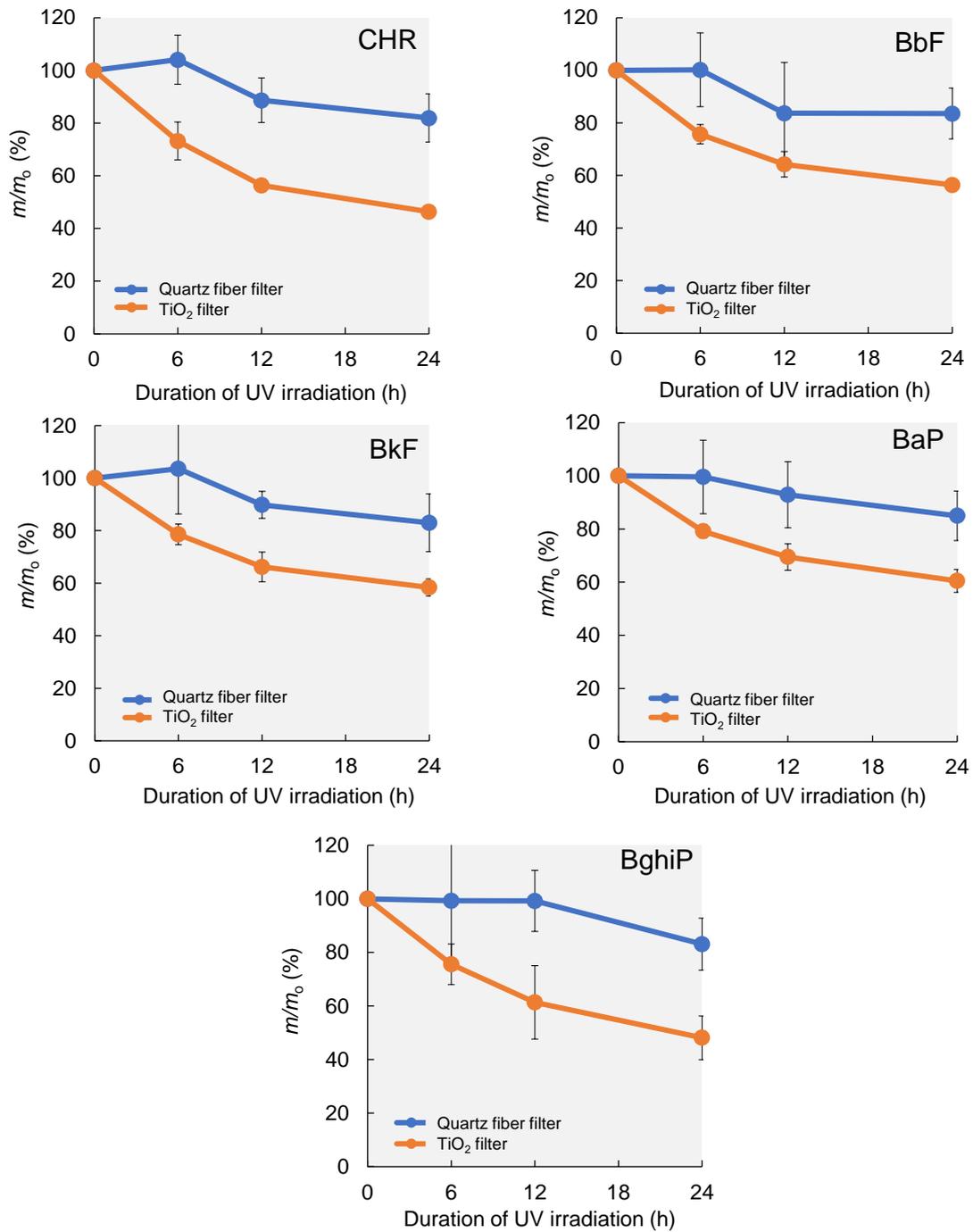


図 3.10 (続き)

光触媒反応による PM_{2.5} 中 PAHs の減少を一次反応と仮定し、図 3.10 に示す m/m_0 を用いて得られた減少速度 (k (/h)) から、PM_{2.5} 中 PAHs 量の半減期 ($t_{1/2}$) を以下の式から求めた (式 3.1~3.2)。

$$\ln(m/m_0) = -kt \dots (3.1)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k \dots (3.2)$$

その結果、PM_{2.5} 中各 PAH の半減期は PHE:18 時間、ANT: 25 時間、PYR: 23 時間、BaA: 20 時間、CHR: 22 時間、BbF: 31 時間、BkF: 31 時間、BaP: 33 時間、BghiP: 21 時間であり、事前実験に比べ PM_{2.5} 中の PAHs 量の減少は非常に緩やかであり、光触媒反応の効果は小さかった。実用的な技術として用いるには、減少速度を上げ、紫外線照射時間を短くする必要があると思われる。

3.3.2 光触媒反応による PM_{2.5} 中 PAHs 量の低減効果に及ぼす含有塩類の影響

環境汚染物質の触媒分解が均一な界面 (固体-固体) で行われる場合、その分解効率は対象物質と触媒の接触に依存する可能性がある。Di Sarli et al.^{3.25)} はディーゼル排気微粒子捕集触媒フィルターの再生には、すす粒子と触媒との間の分離を回避または最小限にすることが重要であることを示した。また、Lee and Choi^{3.26)} は、すす/TiO₂ 界面での固相光触媒反応を行い、光触媒反応メカニズムの定量的理解には、活性酸素種の移動性を考慮する必要があると述べている。Misawa et al.^{3.11)} は、紫外線照射後も TiO₂ 担持フィルター表面には数個の粒子が残存していることを確認し、これらの粒子は、主に硫酸塩、硝酸塩、金属酸化物、元素状炭素 (TiO₂ の光触媒分解に不活性)、多孔質炭素質粒子などの無機成分から構成されていたことを報告した。また、Mayama et al.^{3.27)} は、飛行時間型二次イオン質量分析計を用いて個々のエアロゾル粒子の構造と組成を観察し、不完全燃焼排出物であるブラックカーボン (BC) が、硫酸塩の表面に存在し、それらは通常有機物に覆われていることを明らかにした。PAHs は有機物であるが、BC にも吸着していることが知られており^{3.25)}、坂本^{3.26)} は水溶性塩類の内部にも BC が含まれていることを報告した。これらの結果から、PM_{2.5} 中の PAHs は TiO₂ 層と直接接触しておらず、共存する固体成分が活性酸素種と PAHs の反応を阻害している可能性が推測される (図 3.11)。そこで、PM_{2.5} に含まれる固体成分である水溶性塩類を除去することで PM_{2.5} の内部構造を変化させ、光触媒反応による PAHs の減少効率の上昇を試みた。

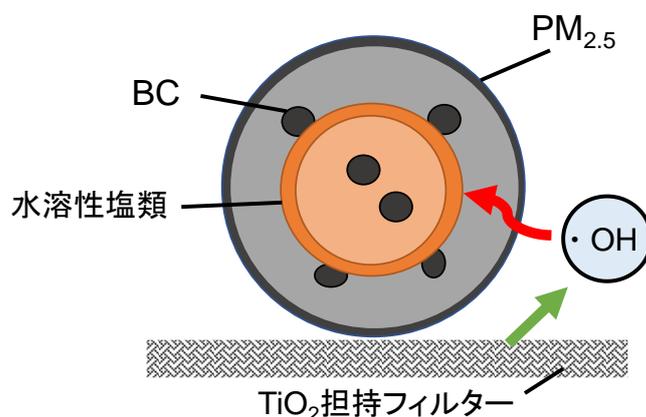


図 3.11 PM_{2.5} 中 PAHs に働く光触媒反応の模式図

1 台目のサンプラーの PM_{2.5} 捕集量は $21 \pm 4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=3$)、2 台目は $20 \pm 4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=3$) であり、捕集量に有意差は見られなかった。表 3.7 に水洗い前の PM_{2.5} 中水溶性イオン及び PAHs の量を示す。PM_{2.5} に占める水溶性イオンの割合は 37wt% であり、主たるイオンは NH_4^+ と SO_4^{2-} であった。また、今回測定された PAHs の総量は PM_{2.5} の 0.005wt% を占めていた。

表 3.7 水処理前の PM_{2.5} 中水溶性イオン及び PAHs 量

水溶性イオン	mg/filter	PAHs	ng/filter
Na^+	0.34 ± 0.16	PHE	148 ± 59
NH_4^+	1.1 ± 0.021	ANT	8.6 ± 3.7
K^+	0.071 ± 0.017	PYR	153 ± 128
Mg^{2+}	0.019 ± 0.037	BaA	45 ± 27
Ca^{2+}	0.13 ± 0.023	CHR	108 ± 81
Cl^-	0.0066 ± 0.0055	BbF	95 ± 76
NO_3^-	0.065 ± 0.017	BkF	29 ± 24
SO_4^{2-}	4.0 ± 0.074	BaP	55 ± 57
		DahA	N.D.
		BghiP	65 ± 49

また、水処理前後の PM_{2.5} 中の水溶性イオンおよび PAHs 量の変化を図 3.12 に示す。全ての水溶性イオンで重量減少がみられ、約 95% の水溶性イオンが水処理によって容易に除去されたことが確認できた。また、PAHs は水に対し難溶性であるが、約 30% が水処理によって除去された。これは、より微細な粒子との共溶出によって除去されたこと、または水処理後の乾燥工程によって揮発したことが考えられる。

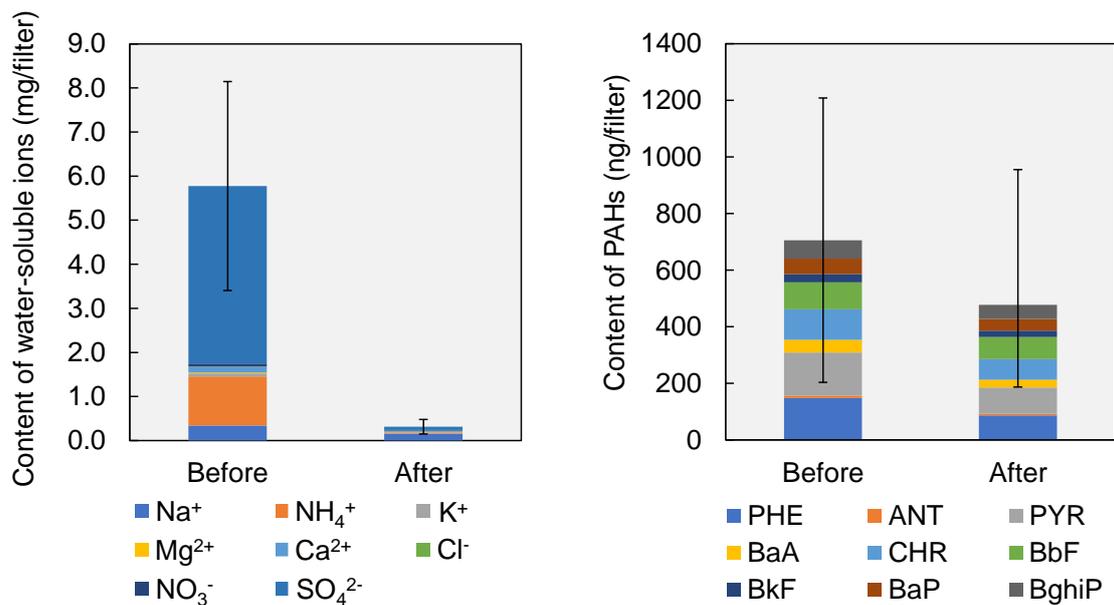


図 3.12 水処理前後における PM_{2.5} 中 (a) 水溶性イオンと (b) PAHs 量の変化

次に、水溶性塩類の除去が光触媒反応による PM_{2.5} 中 PAHs の減少効率に与える影響を検討した。その結果、水処理した試料の PM_{2.5} 中総 PAHs の減少率は、紫外線照射 7.5 時間で、水処理していない PM_{2.5} 試料と比較して約 1.5 倍上昇していた。また、紫外線を照射した際の各 PAH の残留量の経時変化を図 3.13 に示す。PHE のみ 3 試料中 2 試料において紫外線照射 2.5 時間で LOD 以下となってしまう、傾向が捉えづらいため、LOD 以下にならなかった 1 試料のデータを示す。この図より、水溶性塩類を除去していない PM_{2.5} 試料と比較し、除去した PM_{2.5} 試料では、ほぼすべての PAHs において著しい減少がみられた。このことから、水溶性塩類を除去したことによって、PAHs の減少効率が上昇したことが確認された。一方、PYR のみ塩類除去の有無に関わらず同程度の減少量となったが、紫外線照射 2.5 時間では塩類を除去した試料の方が減少率が高いため、初期の段階では効果が認められていたと考えられる。これらの結果は、PM_{2.5} に含まれる水溶性塩類が、光触媒反応に必要な紫外線を吸収あるいは散乱させることや、TiO₂ 層で生成した活性酸素の拡散を妨げることにより、PAHs 減少の速度制御因子として作用していることを示している。このように、PAHs の全体的な減少速度は TiO₂ 担持フィルターに捕集された PM_{2.5} に含まれる共存固体成分に影響を受けていたことが明らかになった。

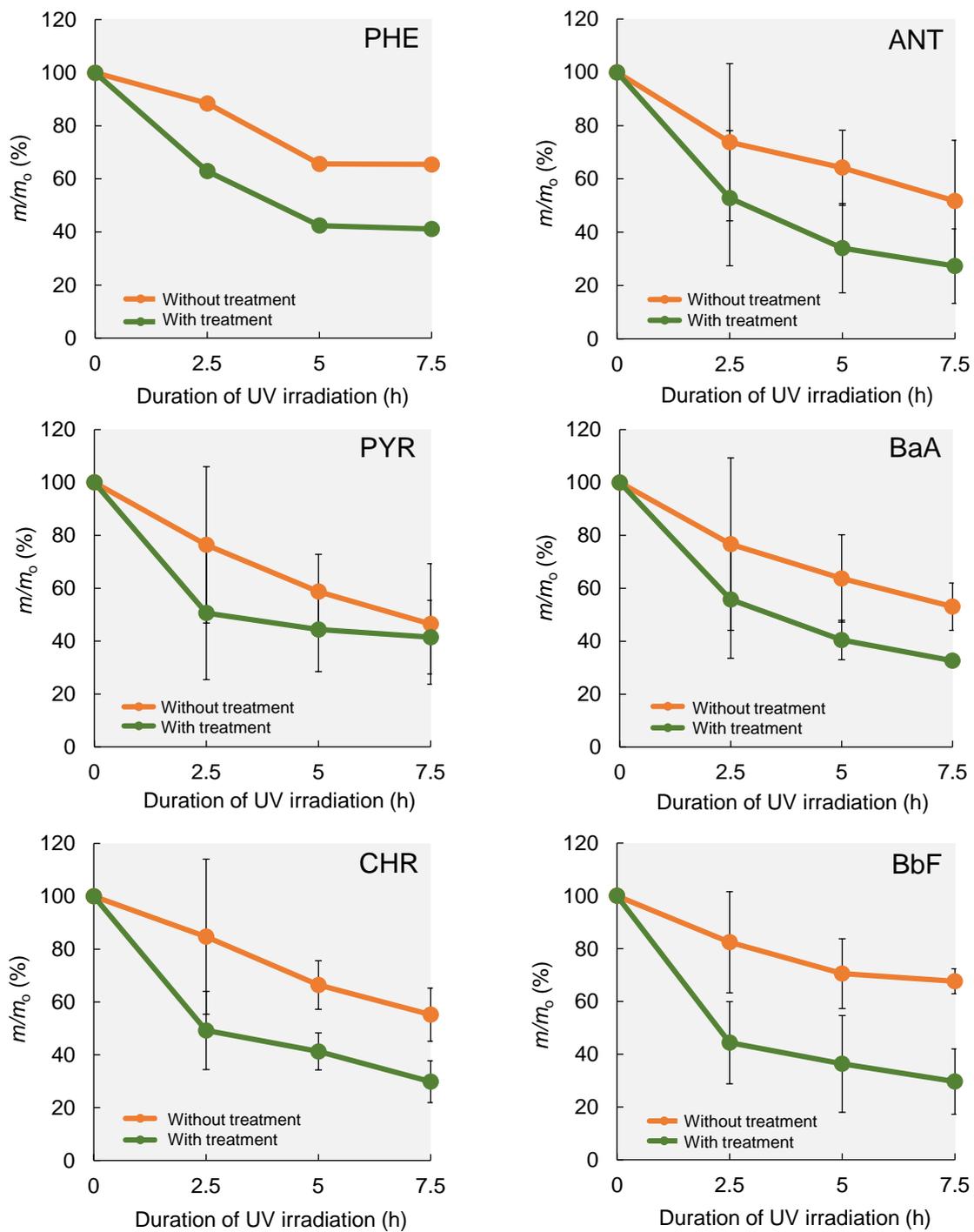


図 3.13 水処理を行った場合と行わなかった場合における TiO₂ 担持フィルターで捕集した PM_{2.5} 中 PAHs 量の紫外線照射に伴う経時変化 (各 $n=3$)

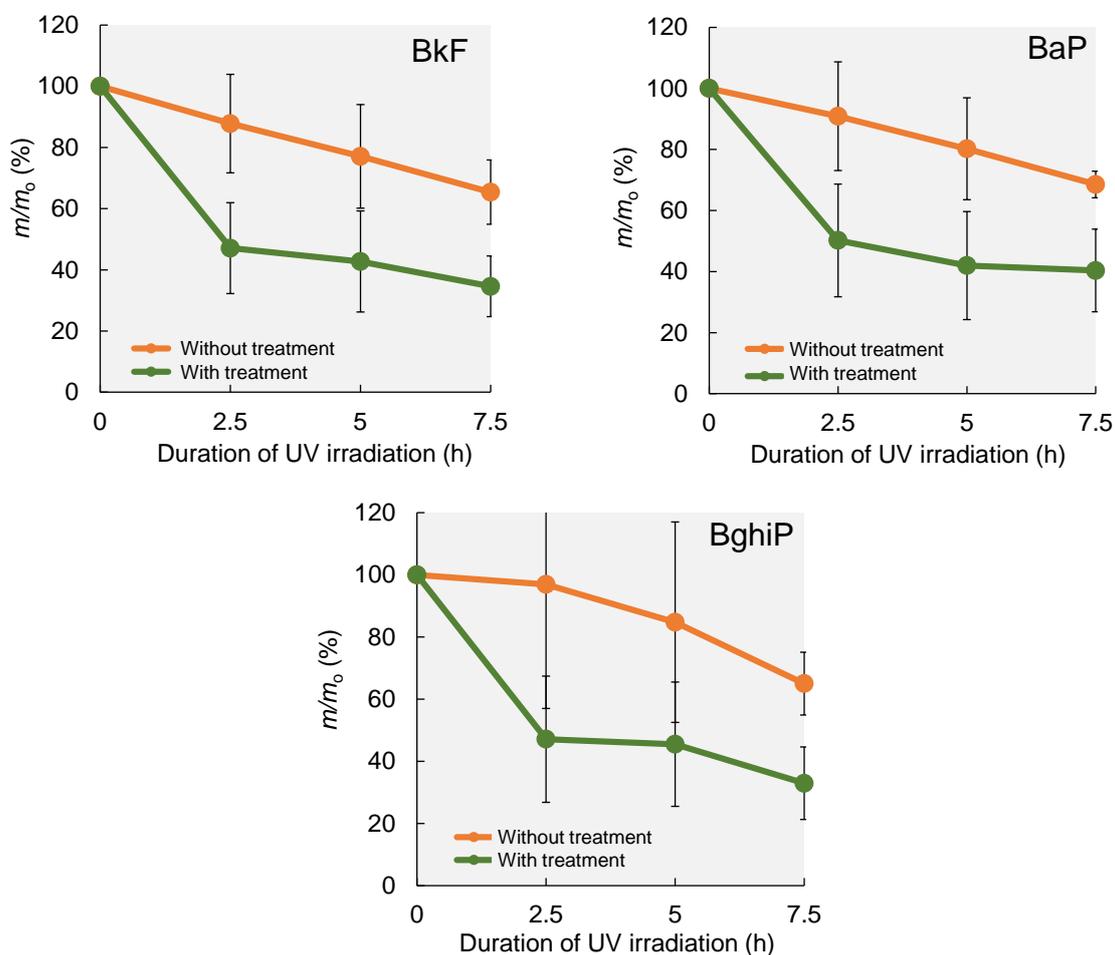


図 3.13 (続き)

3.4 結論

本章における研究では光触媒反応による $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる PAHs 量の低減を試みた。石英繊維製フィルターの表面に TiO_2 層を形成させた後、ハイボリュームエアサンプラーを用いて $\text{PM}_{2.5}$ をフィルター上に捕集した。 TiO_2 担持フィルターに捕集した $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs の量は、紫外線照射 (1.1 mW/cm^2) 中に時間とともに徐々に減少し、対照である石英繊維製フィルターにおける減少量は 15~40%であったのに対し、 TiO_2 担持フィルターでは 40~63%であり、光触媒反応による有意な減少が確認された。しかし、フィルターに直接滴下した標準溶液中 PAHs は 30 分以内にほぼ全て除去されていたのに対し、 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs の半減期は 18~33 時間とその減少速度は非常に緩やかだった。 $\text{PM}_{2.5}$ 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 減少の速度制御因子として作用する可能性が示唆された。したがって、TiO₂ 担持フィルターに捕集された PM_{2.5} 試料の減少速度は、試料の内部構造の影響を受けていることが推測される。そこで、PM_{2.5} 中に共存する水溶性塩類を簡単な水処理で除去したところ、光触媒反応による PAHs の減少率が約 1.5 倍上昇することを見出した。

*本章の研究内容より以下の文献を執筆した。本章の文章、および図表等は以下の文献の内容の一部もしくは全部に準ずる。

・ Koki Sohara, Katsuya Yamauchi, Xu Sun, Kazuhiro Misawa, Yosika, Sekine. Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Collected on TiO₂-Supporting Quartz Fibre Filters. *Catalyst*, **2021**, *11*, 400, doi:10.3390/catal11030400.

3.5 参考文献

- 3.1) Lelieveld, J.; Pozzer, A.; Pöschl, U.; Fnais, M.; Haines, A.; Münzel, T. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: A worldwide perspective. *Cardiovasc. Res.*, **2002**, *116*, 1910–1917, doi:10.1093/cvr/cvaa025.
- 3.2) Sekine, Y. Human health effect of Particulate Matter 2.5 (PM_{2.5}). *Indoor Environ.* **2014**, *17*, 19–35, doi:10.7879/siej.17.19.
- 3.3) Kalf, D.F.; Crommentuijn, T.; van de Plassche, E.J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **1997**, *36*, 89–97, doi: 10.1006/eesa.1996.1495.
- 3.4) Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N., Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, 1st ed.; Academic Press: London, UK, **2000**; pp. 466–520.
- 3.5) Wang, Y.; Liu, M.; Dai, Y.; Luo, Y.; Zhang, S. Health and ecotoxicological risk assessment for human and aquatic organism exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baiyangdian Lake. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *28*, 574–586, doi:10.1007/s11356-020-10480-1.
- 3.6) Akhbarizadeh, R.; Dobaradaran, S.; Torkmahalleh, M.A.; Saeed, R.; Aibaghi, R.; Ghasemi, F.F. Suspended fine particulate matter (PM_{2.5}), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications. *Environ. Res.*, **2021**, *192*, 110339, doi: 10.1016/j.envres.2020.110339.
- 3.7) Perera, F.P.; Li, Z.; Whyatt, R.; Wang, S.; Camann, D.; Rauh, V. Prenatal airborne polycyclic aromatic hydrocarbon exposure and child IQ at age 5 years. *Pediatrics*, **2009**, *24*, e195-202, doi: 10.1542/peds.2008-3506.
- 3.8) Jankowska, E.; Reponen, T.; Willeke, K.; Grinshpun, S.A.; Choi, K. Collection of fungal spores on air filters and spore re-entrainment from filters into air. *J. Aerosol Sci.*, **2000**, *31*, 969-978, doi: 10.1016/S0021-8502(00)00017-3.

- 3.9) Maddineni, A.K.; Das, D.; Damodaran, R.M. Inhibition of particle bounce and re-entrainment using oil-treated filter media for automotive engine intake air filtration. *Powder Technol.*, **2017**, *322*, 369-377, doi: 10.1016/j.powtec.2017.09.025.
- 3.10) Motta, O.; Pironti, C.; Venier, M.; Proto, A. An innovative filtering system for the handling of asbestos-based products: Improvement of safety and quality of work in analysis laboratories. *Toxics*, **2022**, *10*, 281:1-281:8, doi: 10.3390/toxics10060281.
- 3.11) Misawa, K.; Sekine, Y.; Ksukubo, Y.; Sohara, K. Photocatalytic degradation fine particulate matter (PM_{2.5}) collected on TiO₂ supporting quartz fibre filter. *Environ. Technol.*, **2020**, *41*, 1266–1277, doi:10.1080/09593330.2018.153696.
- 3.12) Ireland, J.C.; Dávila, B.; Moreno, H.; Fink, S.K.; Tassos, S. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere*, **1995**, *30*, 965–984, doi: 10.1016/0045-6535(94)00452-Z.
- 3.13) Zhang, L.; Li, P.; Gong, Z.; Li, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 478–484, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.119.
- 3.14) 環境省：成分測定用微小粒子状物質捕集法 第2版。 **2019**, <https://www.env.go.jp/content/900400183.pdf>
- 3.15) ADVANTEC QR-100. <https://axel.as-1.co.jp/asone/d/4-859-09/> (2022年8月20日)
- 3.16) 環境省：多環芳香族炭化水素測定法(HPLC法及びGC-MS法)。 **2019**, <https://www.env.go.jp/content/900400190.pdf>
- 3.17) 鳥羽 陽、本間 千春、宇於崎 和歌、Thanyarat CHUESAARD、唐 寧、早川 和一。蛍光検出 HPLC を用いるタバコ煙粒子中多環芳香族炭化水素の定量。 *分析化学*, **2014**, *63*, 23-29, doi: 10.2116/bunsekikagaku.63.23.
- 3.18) Brimblecombe, P. *Air Composition and Chemistry*, 2nd ed.; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 1996, 74–75.
- 3.19) Ota, S.; Hanasaki, J.; Toki, K.; Horigome, T.; Takemasa, A.; Ohkoshi, Y.; Takahashi, N.; Sekine, Y. Measurement of PM_{2.5} and water-soluble ions at central Tokyo, Japan and source apportionment. *Glob. Environ. Eng.* **2015**, *2*, 71–78. doi:10.15377/2410-3624.2015.02.02.4.
- 3.20) Schnabel, T.; Dutschke, M.; Schuetz, F.; Hauser, F.; Springer, C. Photocatalytic air purification of polycyclic aromatic hydrocarbons: Application of a flow-through reactor, kinetic studies and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2022**, *430*, 113993, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.113993.
- 3.21) Rani, M.; Rachna; Shanker, U. Metal oxidate-chitosan based nanocomposites for efficient degradation of carcinogenic PAHs. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *8*, 103810, doi: 10.1016/j.jece.2020.103810.

- 23.22) Bai, H.; Zhou, J.; Zhang, H.; Tang, G. Enhanced adsorbability and photocatalytic activity of TiO₂-graphene composite for polycyclic aromatic hydrocarbons removal in aqueous phase. *Collids Surf. B*, 2017, 150, 68-77, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.11.017.
- 3.20) Baek, S.O.; Field, R.A.; Goldstone, M.E.; Kirk, P.W.; Lester, J.N.; Perry, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.*, **1991**, 60, 279–300, doi: doi.org/10.1007/BF00282628.
- 3.21) Fan, Z.; Kamens, R.M.; Zhang, J.; Hu, J. Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2821-2827, doi: 10.1021/es960076o.
- 3.22) Di Sarli, V.; Landi, G.; Lisi, L.; Saliva, A.; Di Benedetto, A. Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: Effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance. *Appl. Cat. B: Environ.*, **2016**, 197, 116–1240, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.073.
- 3.23) Lee, M.C.; Choi, W. Solid phase photocatalytic reaction on the soot/TiO₂ interface: The role of migrating OH radicals. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11818–11822.
- 3.24) Mayama, N.; Miura, Y.; Misawa, K.; Takami, A.; Sakamoto, T.; Fujii, M. Characterization of black carbon in fine aerosol particles using high lateral resolution TOF - SIMS. *Anal. Sci.*, **2013**, 29, 479-481, doi:10.2116/analsci.29.479.
- 3.25) Lammel, G.; Shili, A.M.; Bond, T.C.; Feichter, J.; Grassl, H. Gas/particle partitioning and global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons - A modelling approach. *Chemosphere*, **2009**, 76, 98-106, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.017.
- 3.26) 坂本 哲夫. 高分解能 TOF-SIMS による PM2.5 粒子の個別粒子分析. *クリーンテクノロジー*, **2013**, 23, 43-46.

第 4 章

光触媒反応による微小粒子状物質の

・OH 産生能の低減

4.1 緒言

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) によるヒトへの健康影響は、スーパーオキシドアニオンラジカル (O₂^{•-})、過酸化水素 (H₂O₂)、ヒドロキシラジカル (•OH) などの活性酸素種 (ROS) による酸化ストレスが原因だと考えられている。一般に、多環芳香族炭化水素 (PAHs) の酸化誘導体である PAH キノンなどの酸化還元活性物質は、細胞内に取り込まれる電子伝達物質との酸化還元サイクルにより、ROS のカスケードな生成を促進する^{4.1-4.3})。酸化還元活性物質による過剰な ROS 生成は酸化ストレスを惹起し、DNA 損傷やタンパク質の酸化を引き起こし、がん、糖尿病、老化など人体における様々な障害を引き起こす要因の一つと考えられている^{4.4-4.6})。いくつかの疫学研究で、PM_{2.5} 試料の *in vitro* での ROS 産生能が評価されており、O₂^{•-} の産生能の評価にはジチオトレイトール (DTT) アッセイが広く用いられている^{4.7-4.9})。

三澤ら^{4.10})は、光触媒反応によって PM_{2.5} の O₂^{•-} 産生能が低下することを DTT アッセイによって評価した。しかし、DTT アッセイは、ほぼすべての種類の高分子に損傷を与える最も有害な ROS である •OH の生成は評価できていない。近年、•OH 産生能を評価するための方法として、テレフタル酸二ナトリウム (TPT) アッセイが提案された^{4.11})。また、•OH は O₂^{•-} から生成されるが、DTT アッセイによる PM_{2.5} の O₂^{•-} 産生能と TPT アッセイによる •OH 産生能の間に相関関係はみられないという報告がある^{4.11})。本章では、TPT アッセイとフローインジェクション分析 (FIA) を組み合わせた測定法を新たに構築し、TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} の •OH 産生能に及ぼす光触媒反応の影響について検討した。本章における研究の概念図を図 4.1 に示す。

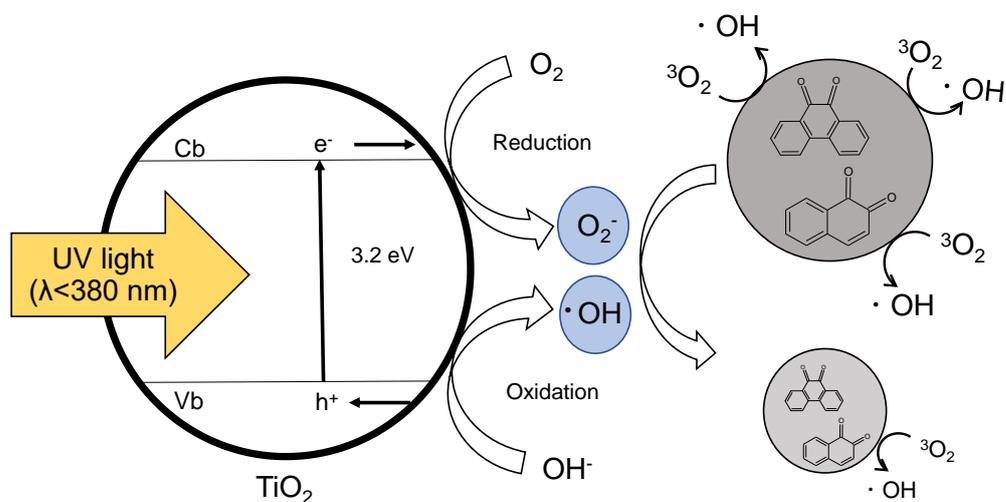


図 4.1 光触媒反応による PM_{2.5} の •OH 産生能低減の概念図

4.2 方法

4.2.1 PM_{2.5}の捕集

大気中の PM_{2.5} は、PM_{2.5} 分粒装置付きハイボリュームエアサンプラー（柴田化学社製、HV-500R）を用いて石英繊維製フィルター（Advantec 東洋製、QR-100、110 mmφ、厚み = 0.38 mm、SiO₂ > 99%）に捕集された。捕集場所は神奈川県に所在する東海大学湘南校舎の 17 号館屋上で、500 L/min の流量で 24 時間捕集した。図 4.2 に使用したハイボリュームエアサンプラーと石英繊維製フィルターに捕集された典型的な PM_{2.5} 試料を示す。PM_{2.5} 試料の捕集は 2021 年 8 月から 11 月までの間に実施された。捕集前後の石英繊維製フィルターは、硝酸カルシウム（関東化学社製、特級）飽和水溶液を調湿剤としたインキュベータ内（温度:21°C、相対湿度:40±4%）に 24 時間以上静置して恒量化させた後、電子天秤（島津製作所製、ATX224）を用いてフィルターの重量を測定した。重量差（μg）と捕集した空気の総量（m³）から PM_{2.5} 濃度（μg/m³）を算出した。

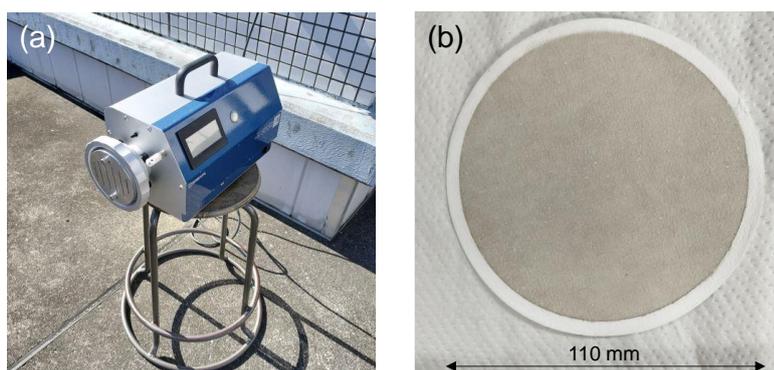


図 4.2 (a)ハイボリュームエアサンプラーと(b)石英繊維製フィルターに捕集された典型的な PM_{2.5} 試料

4.2.2 ・OH 産生能の測定

PM_{2.5} の ・OH 産生能の測定には、Xiong et al.^{4.11)} の TPT アッセイに FIA を組み合わせた FIA-TPT アッセイを使用した。関根らの研究において^{4.12)}、光分解性試薬の取り扱い向上と迅速な測定のために、FIA を DTT アッセイに適用することに成功した。TPT アッセイ用の FIA システムは、関根らの研究^{4.12)}に基づいて構築された。装置図を図 4.3 に示す。システム構成は、キャリア溶液保管瓶、L-6000 アイソクラティックポンプ（日立製作所製）、インジェクタ（IDEX Health & Science 社製、7725 Sample Injector）、蛍光検出器:RF-20A、記録計:C-R6A Recorder（島津製作所製）および廃棄瓶から構成された。

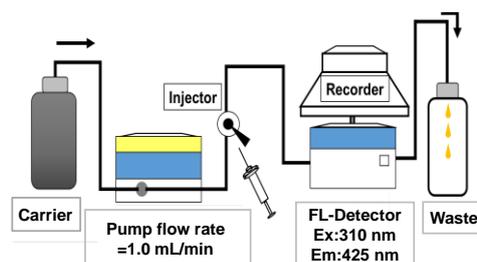


図 4.3 FIA を組み合わせた TPT アッセイの装置図

図 4.4 に TPT アッセイの原理図を示す。PM_{2.5} 中の酸化還元活性物質 (PAH キノン類等) に DTT を作用させると、酸化還元サイクルを経て三重項酸素 (³O₂) から O₂^{·-} が生成され、DTT はジスルフィド型に変換される。O₂^{·-} が生成されるとカスケードに他の ROS が生成され、最終的には H₂O が生成される。O₂^{·-} から生成した \cdot OH が溶液中で TPT と反応すると、蛍光プローブとして 2-ヒドロキシテレフタル酸 (2-OHTA) を生成する。2-OHTA の生成量は \cdot OH の生成量に比例するため、2-OHTA の線形増加量は PM_{2.5} 試料の \cdot OH 産生能の指標として利用できる^{4.11,4.13,4.14}。

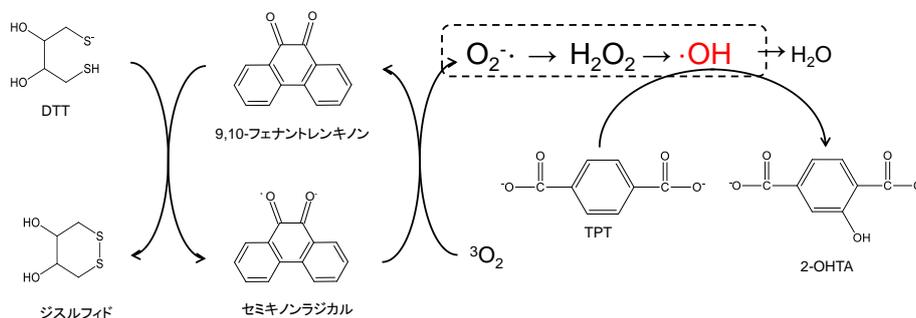


図 4.4 酸化還元活性物質と DTT との反応による O₂^{·-} の生成と TPT を用いた \cdot OH 産生能測定 の原理図 (9,10-フェナントレンキノン を例に)

図 4.5 に FIA-TPT アッセイのフローチャートを示す。PM_{2.5} を捕集したフィルターを 25 mmφ で 2 枚くりぬき、細断した後、15 mL 遠沈管に移した。遠沈管に 10 mL の超純水 (Milli-Q) を加え、30 分間超音波抽出を行った後、抽出液を酢酸セルロースメンブランフィルター (Advantec 社製、DISMIC-25CS、孔径=0.20 μm) でろ過した。ろ過後の抽出液 3.2 mL を 0.1 M-リン酸緩衝液 1 mL、1 mM-DTT 溶液 0.6 mL、50 mM-TPT 溶液 1.2 mL と褐色バイアル内で混合し、37°C の恒温槽に保管し反応させた。FIA システムの分析条件はキャリア溶液: 0.4 M-Tris 緩衝液、流速: 1.0 mL/min (isocratic)、注入量: 20 μL、励起波長: 310 nm、蛍光波長: 425 nm に設定した。1 試料の分析に対し、反応開始直後か

ら 15 分間隔で最大 60 分間 2-OHTA 生成量を測定した。1 回の測定で 5 回注入を繰り返し、その平均値を時間ごとの 2-OHTA 生成量とした。各試料の測定値はブランクフィルターの測定値を差し引いて求めた。検量線として、2-OHTA 溶液の希釈系列を用いて、5 点校正を行った。1 つの濃度に対し 5 回注入を行い、その平均値を用いた。検量線の線形回帰の相関係数 (r) は >0.99 であった。図 4.6 に FIA-TPT アッセイを用いた 2-OHTA 溶液と $PM_{2.5}$ 試料の典型的なクロマトグラムを示す。また、DTT は光分解を起こす性質があるため^{4,15)}、褐色バイアルをアルミホイルで覆い、分析は暗室で行った。

本操作で用いた溶液は次のように調製した。

- 0.1 M-リン酸緩衝溶液 (pH=7.4) : 0.1 M-リン酸水素二カリウム (関東化学社製、鹿特級) と 0.1 M-リン酸二水素カリウム (関東化学社製、鹿特級) を 8:2 の割合で混合して調製した。
- DTT、TPT、2-OHTA 溶液: DL-DTT (東京化学工業社製、 $>98.0\%$)、TPT (東京化学工業社製、東京化成一級)、2-OHTA (東京化学工業社製、 $>98.0\%$)、をそれぞれの溶液に合わせ 0.1 M-リン酸緩衝溶液に溶解し、調製した。
- キャリア溶液: トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (東京化成工業社製、 $>99.0\%$) を Milli-Q に溶解後、希塩酸を加えて pH=8.9 とし、0.4 M-Tris 緩衝溶液を調製した。

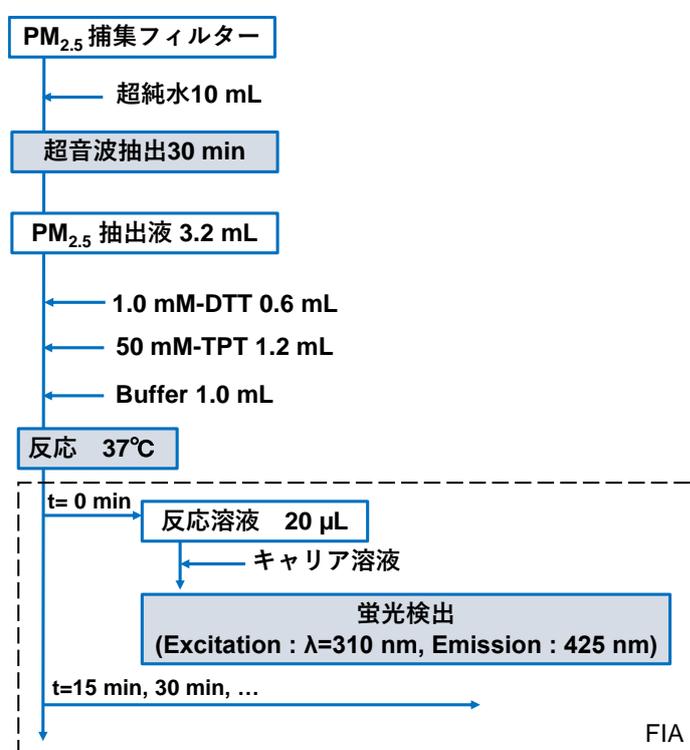


図 4.5 本実験で行った FIA-TPT アッセイのフローチャート

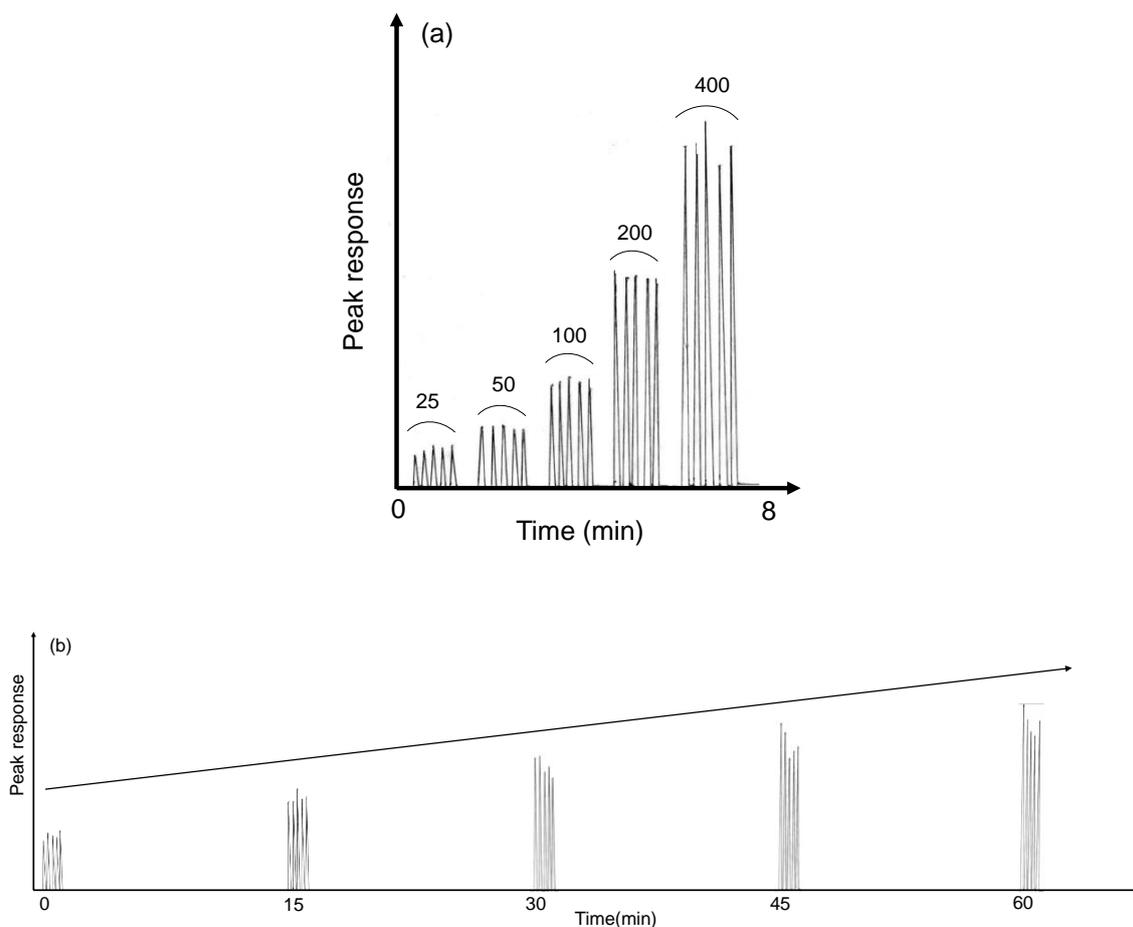


図 4.6 (a) 2-OHTA 溶液 (25、50、100、200、400 nM) のピーク応答と(b) PM_{2.5} 試料から生成した 2-OHTA のピーク応答の線形増加 ((a)と(b)で縮尺は別)

4.2.3 OC/EC 分析

石英繊維製フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料を 1.5 cm × 1.0 cm にくり抜き、有機炭素 (OC) / 元素炭素 (EC) 濃度を Carbon Aerosol Analyzer Model 5 (Sunset Laboratory 社製) を用いて定量した。EC には標準となる物質が存在しないため、OC と EC の区別は分析法によって定義される。本実験では IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) プロトコールに基づく熱分離・光学補正法を採用し、加熱温度および分析雰囲気を変化させて OC を 4 フラクション (OC1~OC4)、EC を 3 フラクション (EC1~EC3) に分けて測定した。熱分離・光学補正法では EC が光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分が EC とされ、OC は He 雰囲気中で分析試料を加熱して揮発分離される炭素成分であるが、実際には揮発分離の過程で OC が熱分離して炭化する。この熱分解して炭化する量 (*Pyro*) を、試料の吸光率の変化をモニタすることに

より補正し、この補正法には、試料のレーザ光反射率あるいは透過率によるものがあり、それぞれ TOR (Thermal Optical Reflectance) 及び TOT (Thermal Optical Transmittance) と呼ばれる。本実験では両方の補正法を採用した。

表 4.1 に IMPROVE プロトコールにおける分析条件を示す。初めに純 He 雰囲気中で 120°C (OC1)、240°C (OC2)、450°C (OC3)、および 550°C (OC4) に段階的に昇温して各フラクション量を求め、次に 98%He-2%O₂ 雰囲気中で 550°C (EC1)、700°C (EC2)、および 800°C (EC3) の各フラクションを求めた。OC 量および EC 量は以下の式 (式 4.1~4.2) から算出した。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + Pyro \quad (4.1)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - Pyro \quad (4.2)$$

表 4.1 IMPROVE プロトコールにおける OC および EC フラクションの分析条件

フラクション	温度(°C)	分析雰囲気
OC1	120	He
OC2	240	He
OC3	450	He
OC4	550	He
EC1	550	98%He + 2%O ₂
EC2	700	98%He + 2%O ₂
EC3	800	98%He + 2%O ₂

4.2.4 光触媒反応による PM_{2.5} の・OH 産生能の低減

第 3 章と同様に、石英繊維製フィルター (Advantec 東洋製、QR-100、110 mmφ、厚み = 0.38 mm、SiO₂ > 99%) を 2%-チタニウムテトライソプロポキシド (関東化学社製、鹿特級) /2-プロパノール (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級) 溶液に 1 時間浸漬し、乾燥後 500°C で 2 時間焼成し TiO₂ 担持フィルターを作成し、実験に用いた。

PM_{2.5} の濃度や化学組成は日によって異なる可能性があるため、TiO₂ 担持フィルターと石英繊維製フィルターを搭載した 2 台のハイボリュームエアサンプラーを併設し、同時捕集を 5 回行った。すべての捕集は 2021 年 9 月から 11 月にかけて、東海大学湘南校舎の 17 号館屋上で 500 L/min の流量で 24 時間実施した。PM_{2.5} の光触媒実験は、室温 (~20°C) の大気雰囲気下で行った。並列に並べた 3 台のブラックライト (東芝ライテック社製、FL15BLB、ピーク波長:365nm) からの紫外線を、フィルター表面の 10 cm 上

方から TiO₂ または石英繊維製フィルター上に捕集した PM_{2.5} 試料に均一に照射した。UVA-365 モニター (Custom 社製) を用いて測定した紫外線強度は 1.1 mW/cm² であった。

炭素成分の分解に伴う PM_{2.5} の色の変化を定量化するために、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) のカラーモデルに従って相対輝度に変換した。PM_{2.5} 試料を上方 40 cm に設置したデジタルカメラ (Richo 社製、Caplio R5) を用いて定光下で撮影し、R、G、B の色値から 0 (黒) から 1 (白) に規格化された相対輝度値を求めた。また、紫外線照射前後の PM_{2.5} 試料の・OH 産生能を FIA-TPT アッセイで測定し、さらに paired *t*-test を用いて有意差を検定した。

4.3 結果および考察

4.3.1 FIA-TPT アッセイの精度管理

FIA-TPT アッセイの精度管理として、他の酸化還元物質と比較して O₂・産生能が相対的に高い 9,10-フェナントレンキノン^{4,9)} をポジティブ対照に用いて・OH 産生能を測定した。試料濃度は 0.25、0.50、0.75、1.0 μM とし、各測定値からブランクを差し引き、測定は繰り返し 3 回行った。図 4.7(a) に各試料溶液濃度における 2-OHTA 生成量の経時変化を示す。全ての試料溶液濃度において、2-OHTA の生成量は反応時間に対して直線的に増加した ($R^2 \geq 0.97$)。2-OHTA の生成量は・OH の生成量に比例するので、直線の傾き (pmol/min) から、・OH 産生能の評価が可能であることが分かった。また、各 9,10-フェナントレンキノン濃度と・OH 産生能の関係を示したものを図 4.7(b) に示す。・OH 産生能は 9,10-フェナントレンキノン濃度に対し良好な直線関係を示し ($R^2=0.99$)、このことから、PAH キノンの濃度と・OH 産生能は比例の関係にあることが分かった。

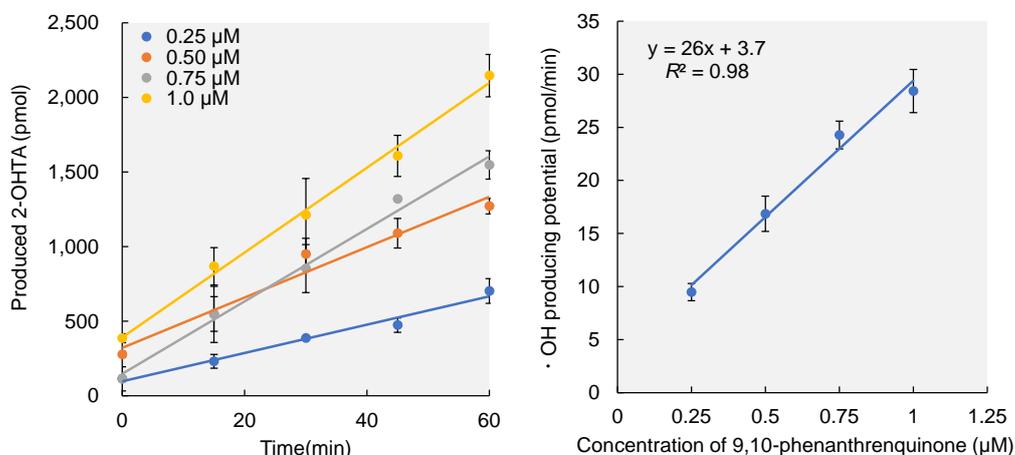


図 4.7 (a) FIA-TPT アッセイを用いた 9,10-フェナントレンキノン溶液の 2-OHTA 生成量の経時変化および(b) 9,10-フェナントレンキノン濃度と・OH 産生能の関係

4.3.2 PM_{2.5}の・OH 産生能の測定

PM_{2.5} の平均大気中濃度は $14 \pm 6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=9$) であり、日本の PM_{2.5} の大気環境基準 ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも低い値であることがわかった。したがって、神奈川県における PM_{2.5}による大気汚染は深刻なものではなかった。次に、これらの試料について FIA-TPT アッセイを用いて・OH 産生能の測定を実施した。図 4.8 に測定した値を PM_{2.5} 試料を捕集したフィルター1枚あたりの量に換算した 2-OHTA 生成量 (有効捕集面積: 100 mm ϕ) の経時変化を示す。各試料において 2-OHTA 生成量は、反応開始後から直線的に増加しており ($R^2 = 0.98 \sim 0.99$)、9,10 フェナントレンキノンと同様の傾向を示した。よって、PM_{2.5} 試料においても、2-OHTA 生成量の経時変化の直線の傾き (pmol/min) から、・OH 産生能 を求められることが判明した。また、この直線の傾きは、異なる条件で捕集された他の PM_{2.5} 試料と容易に比較できるように、空気の総通気量 (m³) で規格化し、空気 1 m³ 当たりの 2-OHTA 生成速度を求め、PM_{2.5} の・OH 産生能 (pmol/ (min m³)) とした。本研究で捕集された PM_{2.5} 試料の・OH 産生能は 0.35~1.3 pmol/ (min m³) で、平均 $0.82 \pm 0.29 \text{ pmol}/(\text{min m}^3)$ であった。この・OH 産生能は、米国イリノイ州での観測値 ($<0.25 \text{ pmol}/(\text{min m}^3)$)^{4.11)}より大きく、中国香港での観測値 ($2.1 \pm 1.4 \text{ pmol}/(\text{min m}^3)$)^{4.13)}よりわずかに小さく、中国北京での観測値 ($64 \pm 91 \text{ pmol}/(\text{min m}^3)$)^{4.14)}より著しく低い値であった。

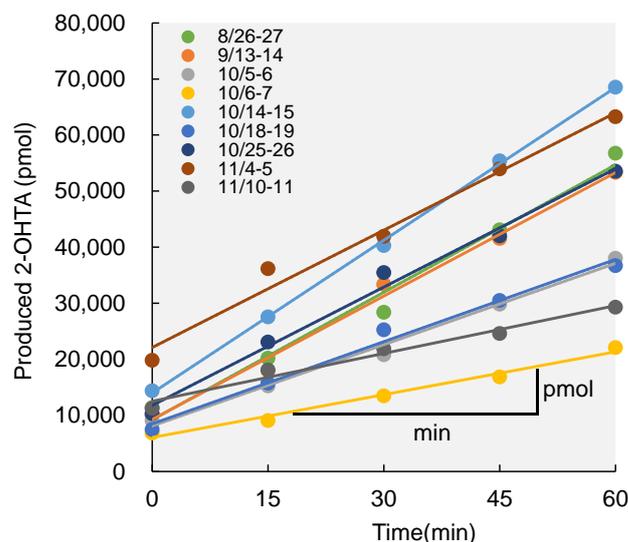


図 4.8 2021 年 8 月から 11 月に神奈川県で捕集された PM_{2.5} 試料に対し FIA-TPT アッセイを用いて測定した 2-OHTA 生成量の経時変化

4.3.3 ・OH 産生能と炭素成分の関係

図 4.9 に PM_{2.5} 濃度と ・OH 産生能の散布図を示す。この図より、2 つの間に明確な相関関係は見られず ($r=0.42$ 、 $p=0.26$)、・OH 産生能は PM_{2.5} 濃度に依存しないことが分かった。現在、PM_{2.5} の許容曝露濃度は 1 m³ 当たりの質量 (μg/m³) で設定されているが、この結果から PM_{2.5} の化学的性質や有害性等も考慮する必要があると考える。

上記の結果を踏まえ、次に OC と EC を主成分とする PM_{2.5} の炭素成分^{4.16,4.17})に着目した。OC の成分は主に PAH キノン類などの有機化合物で、不活性雰囲気中の加熱で揮発する。一方、EC はグラファイト状炭素を含んでおり、高温での酸化によってのみガスに変換される。今回捕集した 9 つの PM_{2.5} 試料について OC/EC 分析を行った。OC と EC の平均濃度、および濃度と ・OH 産生能の相関関係を表 4.2 に示す。Cheng et al.^{4.13})は、香港における PM_{2.5} の ・OH 産生能は OC 濃度と有意な相関にあるが、EC 濃度とは相関がないと報告した。一方、本研究における ・OH 産生能は、両補正法において OC 濃度および EC 濃度と有意な相関があった。しかし、OC の平均濃度は、TOR で EC の平均濃度の約 3 倍、TOT で約 7 倍であった。このことから、神奈川県内の PM_{2.5} の ・OH 生成能は、ほとんどが有機エアロゾルに起因していることがわかった。

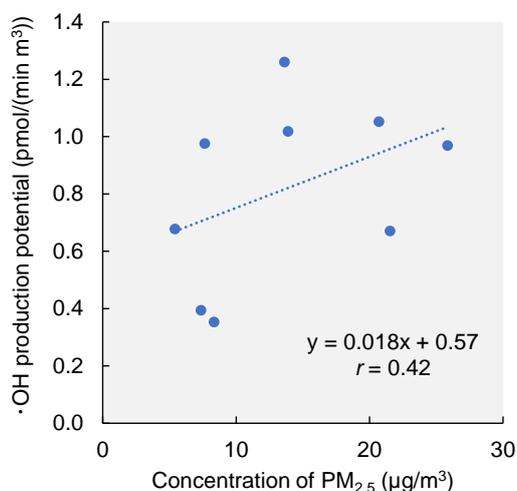


図 4.9 2021 年 8 月から 11 月にかけて神奈川県で捕集された PM_{2.5} 濃度と ・OH 産生能の関係

表 4.2 PM_{2.5} 中炭素成分の濃度 (μg/m³) および濃度と・OH 産生能の Pearson の相関係数 (r) *p < 0.05、**p < 0.01、

補正法	成分	濃度(μg/m ³)	濃度と・OH 産生能間の Pearson の相関係数(r)
TOR	OC	2.3±0.80	0.68*
	EC	0.68±0.26	0.82**
TOT	OC	2.6±0.93	0.68*
	EC	0.39±0.18	0.69*

OC、EC と・OH 産生能の関係をさらに詳しく考察するため、OC と EC を 7 つのフラクシオンに分けた。表 4.3 は PM_{2.5} 中の各フラクシオンの濃度および濃度と・OH 産生能の Pearson の相関係数 (r) を示している。また、補正法の違いによって影響をうけるのは *Pyro* であり、各フラクシオン濃度は補正法の違いによる差はない。全炭素量(OC+EC)に占める各フラクシオンの平均重量割合は、EC1 (40%) > OC2 (23%) ≒ OC3 (23%) > EC2 (5.8%) ≒ OC4 (5.5%) > OC1 (2.1%) ≒ EC3 (0.96%) の順であった。

Misawa et al.^{4,18)}は、紫外線照射 (365 nm、1.1 mW/cm²) 下での TiO₂ 担持フィルターの光触媒作用は、OC1、OC2、OC3、OC4、EC1 の 分解に有効であり、EC2 および EC3 に対しては不活性であったと報告した。全炭素量の約 68%を占める OC3、OC4、EC1 は・OH 産生能と有意な相関を示しており (表 4.3)、PM_{2.5} の・OH 産生能はこれらのフラクシオンに起因していることが推測される。したがって、TiO₂ 担持フィルターの光触媒反応は神奈川県で捕集された PM_{2.5} の・OH 産生能を低下させることが期待された。

表 4.3 PM_{2.5} 中炭素成分の各フラクシオン濃度 (μg/m³) および濃度と・OH 能の Pearson の相関係数 (r) *p < 0.05、**p < 0.01、

フラクシオン	濃度(μg/m ³)	濃度と・OH 産生能間の Pearson の相関係数(r)
OC1	0.063±0.014	-0.41
OC2	0.68±0.26	0.60
OC3	0.67±0.22	0.81**
OC4	0.16±0.047	0.78*
EC1	1.2±0.50	0.72*
EC2	0.17±0.051	0.48
EC3	0.028±0.0076	0.75*

4.3.4 光触媒反応による PM_{2.5} の・OH 産生能の低減

3 章と同様にして TiO₂ 担持フィルターを作成し、石英繊維の表面上にアナターゼ型 TiO₂ 層を形成させた。石英繊維製フィルターに担持された TiO₂ の量は 0.049 ± 0.0011 g/filter ($n = 5$) であった。石英繊維製フィルターと TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} の濃度はそれぞれ 8.0 ± 4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$) と 7.9 ± 4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$) であり、両フィルター間の PM_{2.5} の捕集量に有意差は認められなかった。

図 4.10 に典型的な捕集前後および紫外線照射前後の PM_{2.5} 試料を示す。捕集フィルターの色はもともと白色であり、石英繊維製フィルターの相対輝度が 0.48、TiO₂ 担持フィルターが 0.47 であった。しかし、PM_{2.5} を捕集した後は、PM_{2.5} に含まれる炭素成分の影響もあり、相対輝度 0.20 の黒色となった。その後、石英繊維製フィルターに捕集した PM_{2.5} は、24 時間紫外線を照射しても色調に顕著な変化は認められなかった。一方、TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} は、黒色から灰色への顕著な色調変化と相対輝度の増加が観察された。これは、光触媒反応によって、PM_{2.5} 中の炭素質成分が分解されたことを示唆している。

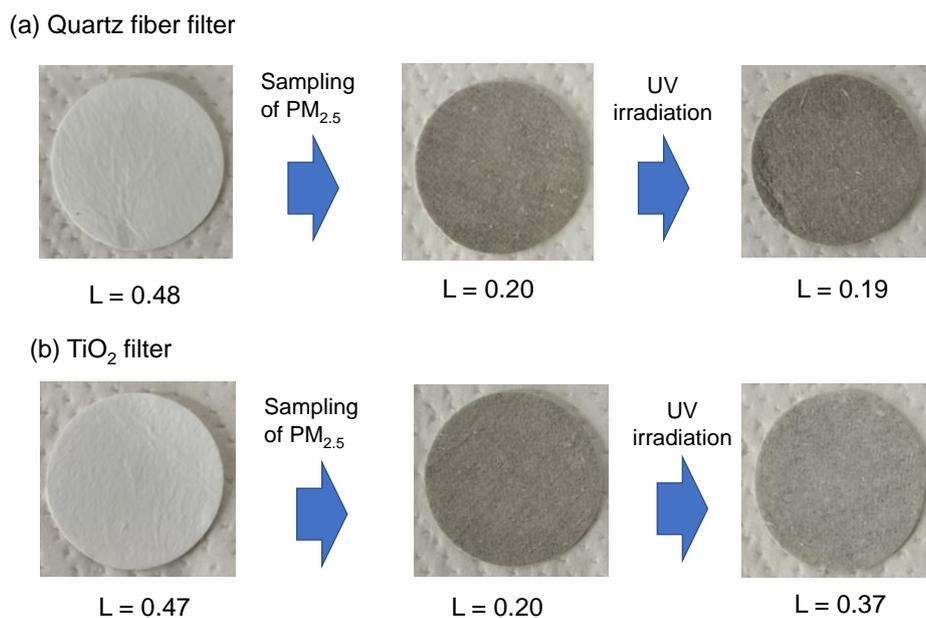


図 4.10 (a) 石英繊維製フィルター、(b) TiO₂ 担持フィルターの PM_{2.5} 試料の捕集前、捕集後/紫外線照射前、紫外線照射 24 時間後の相対輝度の変化

光触媒反応が・OH 産生能に及ぼす影響を調べるため、石英繊維製フィルターと TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料に対し、FIA-TPT アッセイを用いて紫外線照射前後の・OH 産生能を測定した（各フィルター： $n=5$ ）。その結果、2-OHTA 濃度が時間とともに増加し、どの試料も $R^2 \geq 0.95$ と良好な直線性が認められたため、直線の傾きと空気の総通気量から・OH 産生能を求めた。結果を図 4.11 に示す。石英繊維製フィルターに捕集した PM_{2.5} の・OH 産生能は、紫外線照射前後で 0.66 ± 0.53 pmol/ (min m³) から 0.84 ± 0.69 pmol/ (min m³) へと変化し、増加傾向は見られたが有意差はなかった。増加傾向の要因として、PM_{2.5} 中の PAHs が紫外線照射によって PAH キノン類に変化したことが推測される^{4.19.4.20}。一方、TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料の・OH 産生能は、紫外線照射前後で 0.58 ± 0.40 pmol/ (min m³) から 0.22 ± 0.13 pmol/ (min m³) へと約 60%低下しており、有意な減少を確認した ($p=0.032$, paired t -test)。このことから、TiO₂ 担持フィルターの光触媒反応は、PM_{2.5} の・OH 産生能を低減するのに有効であることが示された。

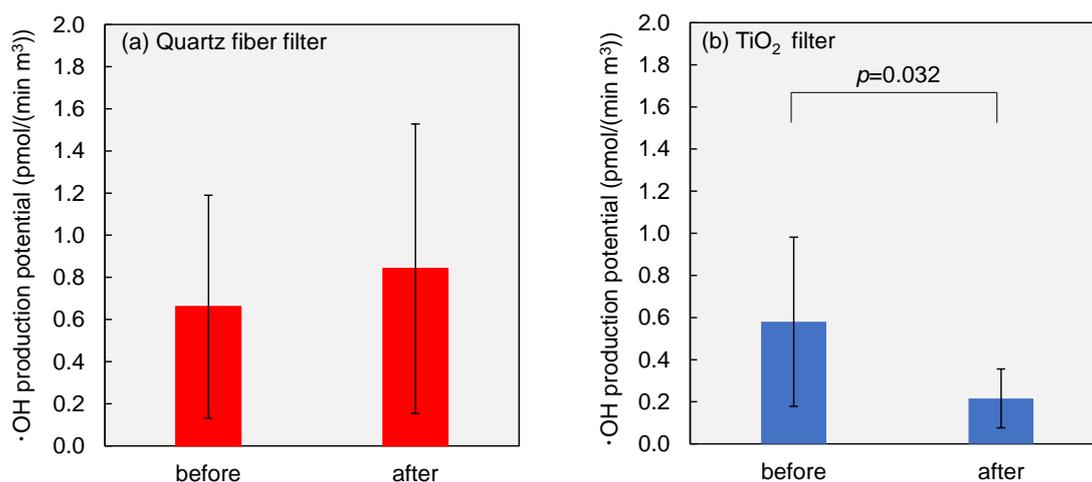


図 4.11 (a) 石英繊維製フィルターおよび(b) TiO₂ 担持フィルターに捕集した PM_{2.5} 試料の紫外線照射前後の・OH 産生能の比較 (paired t -test)

4.4 結論

神奈川県で捕集した PM_{2.5} 試料に対し、FIA-TPT アッセイを用いて人体にとって最も有害な ROS である・OH の産生能を評価した。その結果・OH 産生能の大部分は炭素成分、特に OC に起因しており、PM_{2.5} の・OH 産生能は光触媒の影響を受けることが推測された。そこで、捕集した PM_{2.5} 試料に紫外線を照射したところ、石英繊維製フィルター上の PM_{2.5} 試料の・OH 産生は、紫外線照射前後で有意差は見られなかつ

た。その一方、TiO₂担持フィルターに捕集されたPM_{2.5}の・OH産生能は、紫外線照射前後で0.58 ± 0.40 pmol/ (min m³) から0.22 ± 0.13 pmol/ (min m³) へと有意に約60%減少した (p=0.032)。このことは、TiO₂担持フィルターによる光触媒反応が・OH産生能の低減に有効であることを示しており、フィルター上に濃縮されたPM_{2.5}が人に接触する危険性を下げるのに有用であると考えられる。また、PM_{2.5}の組成や有害性は地域によって異なる。そこで、今後の課題として、多くの地域でPM_{2.5}の捕集を行い、光触媒反応の・OH産生能に対する効果を検証していく。

*本章の研究内容より以下の文献を執筆した。本章の文章、および図表等は以下の文献の内容の一部もしくは全部に準ずる。

・ Koki Sohara, Katsuya Yamauchi, Yosika, Sekine. Evaluation of ・OH Production Potential of Particulate Matter (PM_{2.5}) Collected on TiO₂-Supporting Quartz Filters. *Catalyst*, **2022**, *12*, 1016, doi: 10.3390/catal12091016.

4.5 参考文献

- 4.1) Kishikawa, N.; Ohkubo, N.; Ohyama K.; Nakashima, K.; Kuroda, N. Chemiluminescence assay for quinones based on generation of reactive oxygen species through the redox cycle of quinone. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *393*, 1337-1343, doi: 10.1007/s00216-008-2541-7.
- 4.2) Motoyama, Y.; Bekki, K.; Chung, S.W.; Tang, N.; Toriba, A.; Taguchi, K.; Hayakawa, K. Oxidative stress more strongly induced by ortho- than para-quinoid polycyclic aromatic hydrocarbons in A549 cells. *J. Health Sci.*, **2005**, *55*, 845-850, doi: 10.1248/jhs.55.845.
- 4.3) Sugimoto, R.; Kumagai, Y.; Nakai, Y.; Ishii, T. 9,10-phenanthrenequinone in diesel exhaust particle downregulates Cu, Zn-SOD and HO-1 in human pulmonary epithelial cells: intracellular iron scavenger 1,10-phenanthroline affords protection against apoptosis. *Free Radical Bio. Med.*, **2005**, *38*, 388-395, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.11.003.
- 4.4) Hirano, S.; Furuyama, A.; Koike, E.; Kobayashi, T. Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, **2003**, *187*, 161-170, doi: 10.1016/s0300-483x(03)00053-2.
- 4.5) Li, N.; Sioutas, C.; Cho, A.; Schmitz, D.; Misra, C.; Sempf, J.; Wang, M.; Oberley, T.; Froines, J.; Nel, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, *111*, 455-460, doi: 10.1289/ehp.6000.
- 4.6) Finkel, T.; Holbrook, N.J. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*, **2000**, *408*, 239-247, doi: 10.1038/35041687.

- 4.7) Squadrito, G.L.; Cueto, R.; Dellinger, B.; Pryor, W.A.; Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Bio. Med.*, **2001**, *31*, 1132-1138, doi: 10.1016/S0891-5849(01)00703-1.
- 4.8) Cho, A.K.; Sioutas, C.; Miguel, A.H.; Kumagai, Y.; Schmitz, D.A.; Singh, M.; Eiguren-Fernandez, A., Froines, J.R. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environ. Res.*, **2005**, *99*, 40-47, doi: 10.1016/j.envres.2005.01.003.
- 4.9) Charrier, J.G.; Anastasio, C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, *12*, 11317-11350, doi: 10.5194/acpd-12-11317-2012.
- 4.10) 三澤 和洋, 蘓原 滉稀, 熊井 夕貴, 久須窪 雄希, 関根 嘉香. 光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})の活性酸素産生能の低減. *室内環境*, 2019, *22*, 15-22, doi: 10.7879/siej.22.15.
- 4.11) Xiong, Q.; Yu, H.; Wang, R.; Wei, J.; Verma, V. Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential: Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 6507-6514, doi: 10.1021/acs.est.7b01272.
- 4.12) 関根 嘉香, 熊井 夕貴, 太田 栞. フローインジェクション分析を用いた DTT アッセイによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の測定. *室内環境*, **2018**, *21*, 33-40, doi: 10.7879/siej.21.33.
- 4.13) Cheng, Y.; Ma, Y.; Dong, B.; Qiu, X. Hu, D. Pollutants from primary sources dominate the oxidative potential of water-soluble PM_{2.5} in Hong Kong in terms of dithiothreitol (DTT) consumption and hydroxyl radical production. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *405*, 124218, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124218.
- 4.14) Yu, Q.; Chen, J.; Qin, W.; Ahmad, M.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xin, K.; Ai, J. Oxidative potential associated with water-soluble components of PM_{2.5} in Beijing: The important role of anthropogenic organic aerosols. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *433*, 128839, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128839.
- 4.15) Damodaran, S. Estimation of disulfide bonds using 2-nitro-5-thiosulfobenzoic acid: limitations. *Anal. Biochem.* **1985**, *145*, 200-204, doi: 10.1016/0003-2697(85)90348-3.
- 4.16) Bae, M.; Schauer, J.J.; DeMinter, J.T.; Turner, J.J.; Smith, D.; Cary, R.A. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmos. Environ.*, **2004**, *38*, 2885-2893, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.027.
- 4.17) 関根 嘉香. 微小粒子状物質(PM_{2.5})の健康影響について. *室内環境*, **2014**, *17*, 19-35, doi: 10.7879/siej.17.19.

- 4.18) Misawa, K.; Sekine, Y.; Ksukubo, Y.; Sohara, K. Photocatalytic degradation fine particulate matter (PM_{2.5}) collected on TiO₂ supporting quartz fibre filter. *Environ. Technol.*, **2020**, *41*, 1266-1277, doi:10.1080/09593330.2018.153696.
- 4.19) Fatadi, A.J. Effects of temperature and of ultraviolet radiation on pyrene adsorbed on garden soil. *Environ. Sci. Technol.* **1967**, *1*, 570-572, doi: 10.1021/es60007a003.
- 4.20) Barbas, J.T.; Sigman, M.E.; Dabestani, R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1776-1780, doi: 10.1021/es950769p.

第 5 章

総論

5.1 本研究で明らかになったこと

本研究の目的は、固相光触媒反応により微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の無害化を図ることである。種々の検討を行ったことにより、以下のことを明らかにした。

1. PM_{2.5}に含まれる PAHs の低減

ハイボリュームエアサンプラーを用いて、TiO₂を担持した石英繊維製フィルター上にPM_{2.5}を捕集した。捕集したPM_{2.5}試料からは9種の多環芳香族炭化水素 (PAHs) が検出された。光触媒反応の影響を検討するため、PM_{2.5}試料に紫外線 (ピーク波長 365 nm) を照射したところ、PM_{2.5}に含まれるPAHsの減少量は、石英繊維製フィルターで15~40%、TiO₂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、PM_{2.5}に含まれる各PAH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。

2. 水溶性塩類除去によるPM_{2.5}中PAHs減少率の上昇

PM_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}試料に比べ、PAHs総量に対する減少率が約1.5倍上昇することを見出した。

3. PM_{2.5}の・OH産生能の低減

PM_{2.5}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)アッセイに対し、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。FIA-TPTアッセイを用いてPM_{2.5}試料の・OH産生能を測定した結果、・OH産生能の大部分はPM_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}試料に紫外線を照射したところ、石英繊維製フィルターに捕集したPM_{2.5}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、TiO₂担持フィルターに捕集したPM_{2.5}試料の・OH産生能は約60%減少しており、・OH産生能の有意な低下が確認できた。このことから、TiO₂担持フィルターの光触媒反応は、PM_{2.5}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、固相光触媒反応を用いることによって、PM_{2.5}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_{2.5} による汚染の制御に貢献できると考える。

5.2 今後の展望

本論文をもって 2012 年から始まった光触媒を用いた固-固反応による PM_{2.5} の無害化に関する研究は一旦の完結を迎えたと考える。よって、今後重要なのは得られた技術や知見をどのように応用していくかである。例えば、対象物質の多様化である。現在は PM_{2.5} を対象にしているが、マイクロプラスチックやフライアッシュ等の有害な粒子、その他汚染物質の均一系固相光触媒半による有害性の低減技術に生かしていくことも重要だと考える。また、これまでの研究で用いた光触媒は TiO₂ であり、このバンドギャップに相当するのは紫外光である。TiO₂ は優れた酸化還元力を持つが、室内等の可視光下では使用することはできない。そこで、バンドギャップエネルギーが可視光に相当する光触媒である WO₃ 等を用いることによって、様々な状況下での応用が期待できる。

研究業績

研究業績及び発表状況

1. 学術論文(査読あり):9 件

- 1-1) 三澤 和洋, 蘓原 滉稀, 熊井 夕貴, 久須窪 雄希, 関根 嘉香. 光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})の活性酸素性能の低減. *室内環境*, **2019**, 22(1), 15-22, doi: 10.7879/siej.22.15.
- 1-2) Kazuhiro Misawa, Yoshika Sekine, Yuki Kusukubo, Koki Sohara. Photocatalytic degradation of atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) collected on TiO₂ supporting quartz fibre filter. *Environ. Technol.*, **2020**, 41(10), 1266-1274, doi: 10.1080/09593330.2018.1530696.
- 1-3) 蘓原 滉稀, 山本 匠, 佐藤 祥大, 関根 嘉香, 中井 里史, 柳沢 幸雄. 電子・加熱式たばこから発生するカルボニル化合物に及ぼす吸煙プロトコールの影響. *室内環境*, **2020**, 23(2), 89-97, doi: 10.7879/siej.23.89.
- 1-4) 山内 克也, 蘓原 滉稀, 孫 旭, 関根 嘉香, 池田 四郎, 韓 汶延, 田中 薫. 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能に及ぼす多環芳香族炭化水素の影響. *臨床環境医学*, **2020**, 29(2), 60-69, http://jsce-ac.umin.jp/200725/jjce29-2/60-69_Yamauchi.pdf
- 1-5) Koki Sohara, Katsuya Yamauchi, Xu Sun, Kazuhiro Misawa, Yoshika Sekine. Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Collected on TiO₂-Supporting Quartz Fibre Filters. *Catalysts*, **2021**, 11(3), 400, doi: 10.3390/catal11030400.
- 1-6) Katsuya Yamauhi, Xu Sun, Koki Sohara, Akihiro Takemasa, Kentaro Kanayoshi, Yoshika Sekine. Long-term observation of PM_{2.5} and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan. *Proc.Sch.Sci.TOKAI UNIV.*, **2021**, 56, 1-9, doi: 10.18995/24352640.56.1.
- 1-7) Takumi Yamamoto, Yoshika Sekine, Koki Sohara, Satoshi Nakai, Yukio Yanagisawa. Influence of relative humidity on the behavior of aerosols generated from heated tobacco products. *Proc.Sch.Sci.TOKAI UNIV.*, **2022**, 57, 11-17. doi: 10.18995/24352640.57.11.
- 1-8) Koki Sohara, Katsuya Yamauchi, Yoshika Sekine. Evaluation of ·OH Production Potential of Particulate Matter (PM_{2.5}) Collected on TiO₂-Supporting Quartz Filters. *Catalysts*, **2022**, 12(9), 1016, doi: 10.3390/catal12091016.
- 1-9) Takumi Yamamoto, Yoshika Sekine, Koki Sohara, Satoshi Nakai, Yukio Yanagisawa. Effect of Heating Temperature on Ammonia Emission in the Mainstream Aerosols from Heated Tobacco Products. *Toxics*, **2022**, 10(10), 592, doi: 10.3390/toxics10100592.

2. 学術論文(査読なし) : 3 件

- 2-1) 三澤 和洋, 久須窪 雄希, 蘓原 滉稀, 関根 嘉香. 光半導体担持フィルタによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の無害化. *クリーンテクノロジー*, **2018**, 28(2), 30-34.
- 2-2) 関根 嘉香, 蘓原 滉稀, 三澤 和洋. 大気中微粒子の発生源, 物理・化学的性状よび室内への侵入. *室内環境*, **2020**, 23, 121-127, doi: 10.7879/siej.23.121.

- 2-3) 関根 嘉香, 山内 克也, 蘓原 滉稀, 孫 旭. 微小粒子状物質(PM_{2.5})の活性酸素能の測定と無害化. *Aroma Research*, **2021**, 22, 22-28.
3. 国際学会：ポスター発表 2 件
- 3-1) Kazuhiro Misawa, Yuki Kusukubo, Koki Sohara, Yoshika Sekine, “Reduction of oxidative potential of atmospheric fine particulate matter(PM_{2.5}) by TiO₂ photocatalyst”, 7th EuCheMS Chemistry Congress, PC51, Liverpool UK, 2018.8
- 3-2) Koki Sohara, Yuki Kusukubo, Kazuhiro Misawa, Yoshika Sekine, “Photocatalytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric fine particulate matter collected on TiO₂ supporting quartz fiber filter”, 7th EuCheMS Chemistry Congress, PE72, Liverpool UK, 2018.8
4. 国内学会:口頭発表 13 件, ポスター発表 17 件
- 4-1) 熊井夕貴, 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 三澤和洋, 関根嘉香, “フローインジェクション分析を用いた DTT アッセイによる微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の測定”, 平成 29 年室内環境学術大会, P-08, 佐賀市, 2017.12, ポスター発表
- 4-2) 三澤和洋, 熊井夕貴, 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 関根嘉香, “光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})の分解過程における炭素フラクションの変化”, 平成 29 年室内環境学術大会, P-09, 佐賀市, 2017.12, ポスター発表
- 4-3) 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 熊井夕貴, 三澤和洋, 関根嘉香, “光触媒反応を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})の分解過程における中間生成物の調査”, 平成 29 年室内環境学術大会, P-10, 佐賀市, 2017.12, ポスター発表
- 4-4) 蘓原滉稀, 久須窪雄希, 熊井夕貴, 三澤和洋, 関根嘉香, “光触媒反応を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の分解”, 平成 29 年室内環境学術大会, P-11, 佐賀市, 2017.12, ポスター発表
- 4-5) 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 佐藤祥大, 関根嘉香, “タバコ主流煙中に含まれるカルボニル化合物の捕集・分析法の検討”, 第 31 回におい・かおり環境学会, P-22, 習志野市, 2018.8, ポスター発表
- 4-6) 三澤和洋, 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 関根嘉香, “光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})の分解に及ぼす含有塩の影響”, Innovation Hub 2018, 1PS-1, 海老名市, 2018.10, ポスター発表
- 4-7) 戸高惣史, 佐藤祥大, 二階堂直樹, 蘓原滉稀, 関根嘉香, 平林健一, 木村桂大, “ガン患者のヒト皮膚表面から放散する生体ガスの測定法”, Innovation Hub 2018, 1PS-2, 海老名市, 2018.10, ポスター発表
- 4-8) 蘓原滉稀, 久須窪雄希, 戸高惣史, 三澤和洋, 関根嘉香, “光触媒反応を用いた微小粒子状物質(PM_{2.5})中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の分解の検討”, Innovation Hub 2018, 1PS-3, 海老名市, 2018.10, ポスター発表

- 4-9) 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 佐藤祥大, 二階堂直樹, 安田佳澄, 関根嘉香, “次世代たばこ主流煙中物質の捕集・分析法の検討”, Innovation Hub 2018, 1PS-4, 海老名市, 2018.10, ポスター発表
- 4-10) 三澤和洋, 蘓原滉稀, 山内克也, 関根嘉香, “光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})の分解に及ぼす化学組成の影響”, 平成 30 年室内環境学会学術大会, YP-36, 目黒区, 2018.12, ポスター発表
- 4-11) 蘓原滉稀, 山内克也, 久須窪雄希, 三澤和洋, 関根嘉香, “光触媒反応による微小粒子状物質(PM_{2.5})中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の分解挙動に関する考察”, 平成 30 年室内環境学会学術大会, YP-37, 目黒区, 2018.12, ポスター発表
- 4-12) 久須窪雄希, 蘓原滉稀, 佐藤祥大, 中井里史, 関根嘉香, “次世代たばこ主流煙中カルボニル化合物の捕集・分析法の検討”, 平成 30 年室内環境学会学術大会, A-22, 目黒区, 2018.12, 口頭発表
- 4-13) 山内克也, 関根嘉香, 蘓原滉稀, 三澤和洋, “神奈川県平塚市及びソウル市で捕集した微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の比較”, 第 28 回日本臨床環境学会学術集会, PA-12, 港区, 2019.2, ポスター発表
- 4-14) 蘓原滉稀, 関根嘉香, 山本匠, 佐藤千裕, 木村佳大, “電子・加熱式たばこの主流煙に含まれる化学成分量に及ぼす吸煙プロトコールの影響”, Innovation Hub 2019, 2PS-16, 海老名市, 2019.10, ポスター発表
- 4-15) 山内克也, 蘓原滉稀, 関根嘉香, 三澤和洋, 孫旭, “微小粒子状物質(PM_{2.5})のキャラクターゼーションの開発”, Innovation Hub 2019, 2PS-17, 海老名市, 2019.10, ポスター発表
- 4-16) 三澤和洋, 孫旭, 蘓原滉稀, 山内克也, 関根嘉香, “微小粒子状物質(PM_{2.5})を無害化する光触媒担持石英繊維製フィルターの開発”, Innovation Hub 2019, 2PS-18, 海老名市, 2019.10, ポスター発表
- 4-17) 三澤和洋, 孫旭, 蘓原滉稀, 山内克也, 池田四郎, 植山豪秀, 韓汶延, 関根嘉香, “韓国の高校生を対象とした微小粒子状物質(PM_{2.5})に関する環境教育の実践”, 2019 年室内環境学会学術大会, A-13, 那覇市, 2019.12, 口頭発表
- 4-18) 山内克也, 蘓原滉稀, 孫旭, 三澤和洋, 関根嘉香, “DTT アッセイによる室内及び室外微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の測定”, 2019 年室内環境学会学術大会, A-15, 那覇市, 2019.12, 口頭発表
- 4-19) 蘓原滉稀, 山本匠, 佐藤千裕, 関根嘉香, “電子・加熱式たばこから発生するエアロゾル中化学成分に及ぼす吸煙プロトコールの影響”, 2019 年室内環境学会学術大会, C-02, 那覇市, 2019.12, 口頭発表
- 4-20) 蘓原滉稀, 山内克也, 孫旭, 三澤和洋, 関根嘉香, “光触媒反応を利用した微小粒子状物質(PM_{2.5})中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の分解に関する研究”, 2020 年室内環境学会学術大会, A-08, 郡山市, 2020.12, 口頭発表

- 4-21) 福嶋和真, 若松謙太郎, 片平雄之, 梅沢和夫, 浅井ひとみ, 蘓原滉稀, 関根嘉香, “結核病室における室内空气中ガス状物質の実態調査”, 2020 年室内環境学会学術大会, A-19, 郡山市, 2020.12, 口頭発表
- 4-22) 山内克也, 蘓原滉稀, 孫旭, 関根嘉香, 池田四郎, 韓汶延, 田中薫, “微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中の酸化能に及ぼす多環芳香族炭化水素の影響”, 2020 年室内環境学会学術大会, A-24, 郡山市, 2020.12, 口頭発表
- 4-23) 山本匠, 蘓原滉稀, 関根嘉香, 笈川大介, 中井里史, 柳沢幸雄, “加熱式たばこの主流煙中エアロゾルの物理・化学的性質に関する基礎的研究”, 2020 年室内環境学会学術大会, A-27, 郡山市, 2020.12, 口頭発表
- 4-24) 山本匠, 蘓原滉稀, 関根嘉香, 笈川大介, 中井里史, 柳沢幸雄, “加熱式たばこの主流煙中エアロゾル粒子濃度に及ぼす相対湿度の影響”, 第 29 回日本臨床環境医学会学術集会, O-15, オンデマンド開催, 2021.6, 口頭発表
- 4-25) 蘓原滉稀, 山内克也, 山本匠, 矢島海都, 関根嘉香, “フローインジェクション分析を用いた TPT アッセイによる PM_{2.5} の OH・産生能の測定”, 2021 年室内環境学会学術大会, B-19, 京都市, 2021.12, 口頭発表
- 4-26) 山本匠, 遠藤修太, 蘓原滉稀, 関根嘉香, 笈川大介, 中井里史, 柳沢幸雄, “加熱式たばこから発生する主流煙エアロゾル中のアンモニア測定”, 2021 年室内環境学会学術大会, C-06, 京都市, 2021.12, 口頭発表
- 4-27) 蘓原滉稀, 山内克也, 関根嘉香, “光触媒反応による PM_{2.5} の・OH 産生能の低減”, 第 30 回日本臨床環境医学会学術集会, F-5, 新宿区, 2022.6, 口頭発表
- 4-28) 蘓原滉稀, 山本匠, 関根嘉香, “光触媒担持フィルターを用いた微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の・OH 産生能低減技術の開発”, 2022 年室内環境学会学術大会, 江戸川区, 2022.12, 口頭発表
- 4-29) 関根嘉香, 蘓原滉稀, 白石良樹, 原田一宏, 荻野文敏, 小熊剛, 浅野浩一郎, “真菌アレルギー性気道疾患患者宅における室内空气中揮発性有機化合物の測定(2)”, 2022 年室内環境学会学術大会, 江戸川区, 2022.12, ポスター発表
- 4-30) 川口真槻, 関根嘉香, 柳沢幸雄, 中井里史, 蘓原滉稀, 山本匠, 藤岡裕真, “加熱式たばこから発生する主流煙エアロゾル中のギ酸および酢酸の測定”, 2022 年室内環境学会学術大会, 江戸川区, 2022.12, ポスター発表

学会での活動

- ・一般社団法人室内環境学会 化学物質分科会、委員（事務局） 2020 年度～

謝辭

謝辞

本研究を遂行するにあたって、ご指導ご鞭撻を受け賜りました指導教員の関根嘉香教授に深謝の意を表します。

また、本学位論文の審査を引き受けていただいた齋藤寛教授、小玉修嗣教授、北林照幸教授、虎谷充浩教授には様々なお助言、ご配慮をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

多くの企業、大学の方々に、試料や測定器のご提供を頂いただけでなく、貴重なアドバイスを頂きました。以下に記して感謝申し上げます。

- ・ AIREX 株式会社

笈川大介氏、戸高惣史氏、山本匠氏

- ・ ガステック株式会社

池田四郎氏、青柳玲児氏、植山豪秀氏

- ・ フロンティアフーズ株式会社

村田真一郎氏

- ・ グリーンブルー株式会社

及川雅史氏、三澤和洋氏

- ・ 室内環境学会 化学物質分科会

光崎純氏、古田嶋智子氏、川上敏明氏、徳村雅弘氏、橋本一浩氏、小座野貴弘氏、丸島渉氏、高木麻衣氏、田中薫氏、岸秀子氏、野口美由貴氏、有賀正敏氏、上野郁恵氏、榎本孝紀氏、達晃一氏、呂俊民氏、篠原直秀氏、色摩操氏、白子響氏

- ・ 東海大学附属望星高校

武政晃弘氏

- ・ Sofia University “St. Kl. Ohridski”

Assoc. Prof. Irena Kostva

大学・大学院での研究生生活において、先輩・同期・後輩の皆様には多くの場面でご協力頂き、ありがとうございました。

最後に、両親、祖父母、友人等、支えてくださった全ての方々に心より感謝申し上げます。

令和4年9月吉日

蘓原晃稀