

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510074

研究課題名(和文) 光による土壌・底質中 POPs の削減に関する研究

研究課題名(英文) Study on Reduction of POPs in Soils, River Sediments and Combustion Ash, Using Sunlight and Hydrogen Peroxide.

## 研究代表者

高橋 敬雄

(TAKAHASHI YUKIO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：70134955

研究成果の概要(和文)：環境中に蓄積したダイオキシン類を、太陽光と過酸化水素水によって殆ど全て分解する方法を見いだした。これによって、特に水田土壌と河川底質においては、清浄な生産環境(米と魚介類)の構築が可能になり、河川底質と焼却炉周辺土壌においては、激甚なダイオキシン類汚染の削減が可能になった。またダイオキシン類の減少が脱塩素によって生じることを、異性体分析によって明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A large amount of dioxins is stocked in paddy fields, river sediments and circumjacent soils of a solid waste incinerator. The author found the mild way of decomposing these dioxins almost completely using sunlight and hydrogen peroxide. This provides the clean environment for rice and fish production. This can also clean up heavily polluted river sediments and surrounding soils of a solid waste incinerator. In addition, It was made clear as a result of congener analysis that the reduction of the dioxins occurs by dechlorination.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：ダイオキシン類、太陽光、過酸化水素水、水田土壌、焼却灰、河川底質

## 1. 研究開始当初の背景

化学物質の利用や環境排出を秩序立て・制限する試みは盛んに行われているが(PRTR法1999年、ダイオキシン環境基準1999年など)、水田、廃焼却炉や焼却炉周辺土壌、河口域底質など、環境中にはダイオキシン類・農薬など難分解性有機汚染物質(POPs)の蓄積が顕著であり、これらの削減には殆ど関心が払われていない。

## 2. 研究の目的

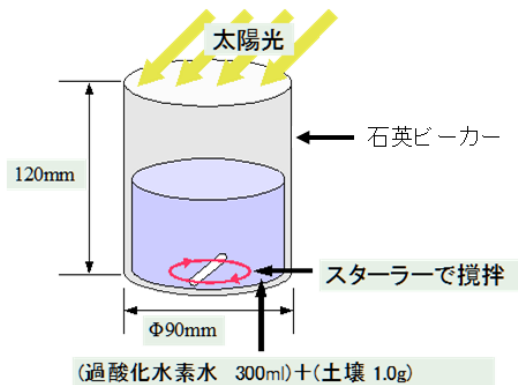
本研究では、光を単独で、或いは易分解性物質を併用して、水田・焼却炉周辺土壌・河川底質などに蓄積したPOPs、特にダイオキシン類を、①オンサイトで(水田・底質・焼却炉のあるところで)完全分解できる方法の開発を行ない、②人を含めた生態系における有害化学物質の蓄積を減らす方途を示し、米や魚の生産基盤たる農地・海域の浄化を図る、事を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 基本方針：申請者の既往研究から、水田土壌を試料とし、キセノン光あるいは水銀光と、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とを併用して作用させると、試料中ダイオキシン類を実測濃度・等価毒性濃度(TEQ)の何れも95%以上除去できる事を踏まえ、太陽光とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との組み合わせで、水田土壌中、焼却炉周辺土壌中、河川底質中にそれぞれ存在するダイオキシン類を削減できるか検討し、水田土壌については、太陽光とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理後の土壌の化学性を調べ、稲作が可能かを検討した。

(2) 具体的な実験方法：500ml石英ビーカーに濃度を定めた過酸化水素水300mlを入れた。それぞれの濃度について、量を定めた試料を入れ検体とした。これらを7階建物の屋上で、6時から18時まで、マグネチックスターラー(約540rpm)で攪拌しながら太陽光を照射した(図1)。

合計太陽光照射時間は36時間を基本とした。実験中、照射量(可視光域、紫外線A域、同B域)は20分間隔、過酸化水素濃度は2時間間隔で測定した。ダイオキシン類は前処理の後、高分解能GC/MSで定量し、全量濃度・



TEQを産出し、同族体解析・異性体(コンジェナー)解析を行った。

図1. 実験の概要

### 4. 研究成果

(1) 太陽光と過酸化水素水の有効性を確認：夏期(8・9月)の太陽光とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を併用した(照射36時間、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は0, 3, 12%、マグネチックスターラーによる攪拌有りと無し)。

水田土壌中ダイオキシン類の実測濃度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>無添加であれば実験前と変わらず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が3%以上であればその濃度に関わらず90~92%減少した。

毒性等価濃度(TEQ)は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>無添加の場合、実験前より増加した。これは太陽光による脱塩素反応により、低毒性の高塩素化ダイオキシンが高毒性の低塩素化ダイオキシンに変化したためだった。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加した場合、TEQはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が高いほど、攪拌をし

ない場合よりする場合の方が減少し、最大97%減少した(図2)。

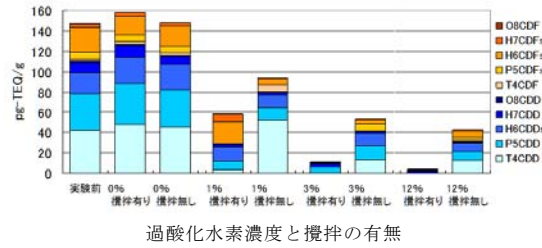


図2. 照射実験後の水田土壌TEQ

(2) 焼却炉周辺土壌でも太陽光と過酸化水素水の組み合わせは有効：環境基準(1,000pg-TEQ/g)を超えるダイオキシン類で汚染された廃棄物焼却場周辺土壌を試料とし、太陽光を光源としH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を0, 3, 12%に維持し、36・48または72時間照射した。

その結果、実測濃度・TEQの何れも、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度・照射時間の増加と共に減少し、TEQの場合、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度3%・照射時間48時間で87%減少し、国による調査開始指標値(250 pg-TEQ/g)を下回った。また12%・72時間照射で99%の除去が達成出来た(図3)。

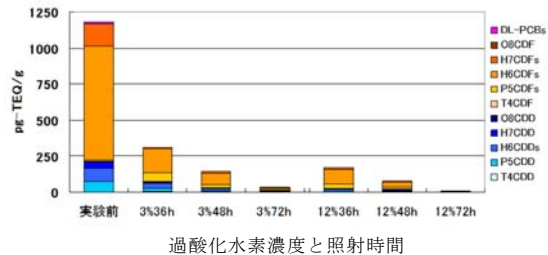


図3. 照射実験後の焼却炉周辺土壌TEQ

(3) 河口域底質のダイオキシン類濃度と特性を解明：太陽光と過酸化水素水の組合せによるダイオキシン類削減の有効性をより広く検証するため、信濃川下流域5地点で底質試料を採取した。

実測濃度(図4、次頁)は3~63ng/gで、最高値を示した試料(山の下橋)はPCBの占める割合が極めて高かった。榎尾大橋では、PCDDsの4塩素体と8塩素体が支配的だったが、他の4地点では、PCBsが支配的だった。

コンジェナー解析より、何れの試料のダイオキシン類も主に除草剤PCP・CNP、製品PCBに由来することが分かった。

TEQ(図5、次頁)は24~174pg-TEQ/gで、最高値を示した地点は実測濃度の最高値を示した地点とは異なり、4および5塩素化ジベンゾダイオキシンの占める割合が高く底質の環境基準150pg-TEQ/gを超えていた。

(4) 河口域底質に対しても太陽光と過酸化

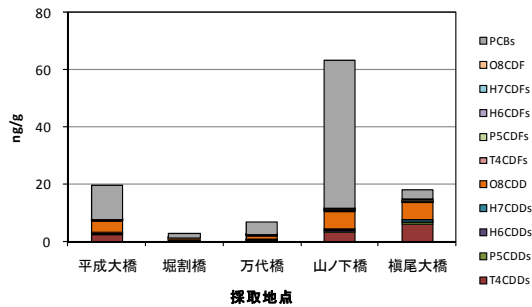


図4. 河口域底質のダイオキシン類(総量濃度)

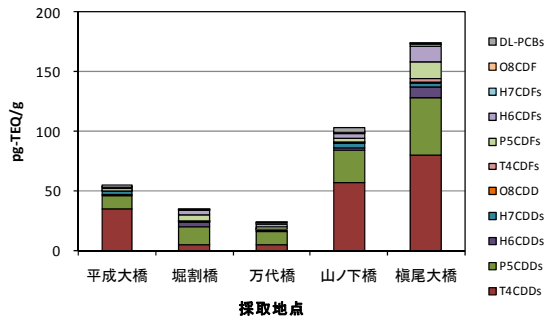


図5. 河口域底質のダイオキシン類(TEQ)

水素水の組合せは有効：(3)の試料のうち、最もTEQが高かった試料を用い、(2)と同様の条件で実験を行ったところ、同様の傾向が見られ、照射36時間、 $H_2O_2$ 濃度3%で95%、 $H_2O_2$ 濃度12%で98%のTEQが除去された。

(5) TEQ減少の過程を解明：全ての実験試料それぞれに対し異性体分析を行ったところ、TEQの減少は塩素数の減少(脱塩素化)によって生じること、この間、毒性の強い2378体が増加し、その後、減少に転じることが分かった。この2378体が増加する過程で、ジベンゾフランに属するものの種類と量が大きいことが分かった(図6)。

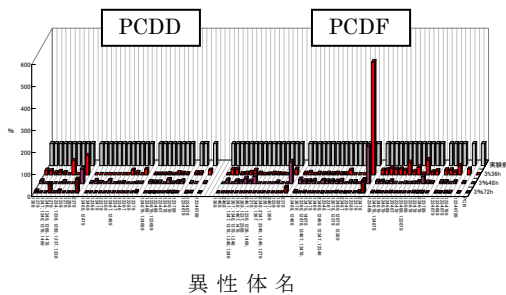


図6. (2)の実験における $H_2O_2$ 濃度3%時のコンジェナート比(奥行軸は奥から実験前値(これを100としてある)、照射36時間後値、同48時間後値、同72時間後値)

(6) 分解処理後の水田土壌の稲作適用性を検討：光と $H_2O_2$ により水田土壌中ダイオキシン類を分解した後、再び水田土壌とし

て使うことが可能かを検証する第一歩として、分解実験後の水田土壌について、それらの化学性を検討した。

試料は新潟市内の4水田土壌を用い、分解条件は照射時間36時間、 $H_2O_2$ 濃度3%とした。実験結果を図7に示す。TEQの減少率は、11~57%だった。

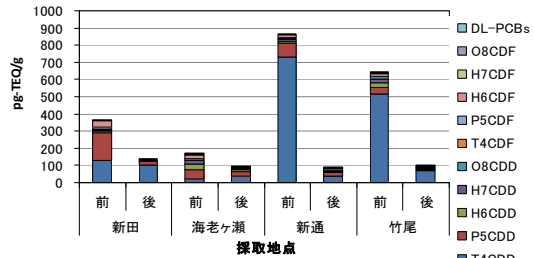


図7. 水田土壌中ダイオキシン類の分解結果(TEQ)

pHは分解実験後、若干減少するに留まった。VTS(熱灼減量、有機物量を表す。図8)は6.7~8.4%であったものが4.5~5.9%に減少した。減少率では27.4~32.8%とあまり差がなかった。

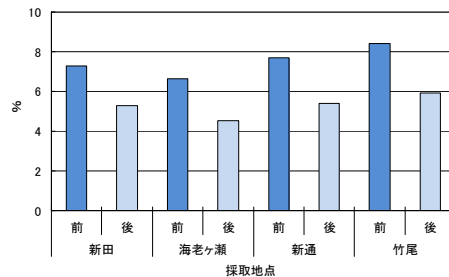


図8. 分解処理後の水田土壌の性質(VTS)

腐植含量(図9)はVTSと同程度に減ったものが2試料、減らなかったものが2試料だった。フルボ酸はいずれの試料でも減少したが、前者の2試料では腐植酸が減らず、後者の2試料ではフルボ酸が減った分腐植酸が増加した。

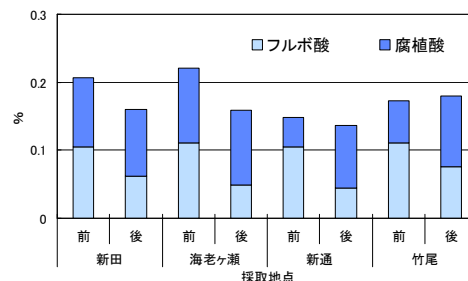


図9. 分解処理後の水田土壌の性質(腐植物質)

電気伝導度は顕著に増加し、陽イオン交換容量(CEC)も20%程度増加した(図10)が、

稲作適正值域(15~30meq/100g、農水省)内に収まった。

リン酸吸収係数(図11)は、全ての試料で増加した。

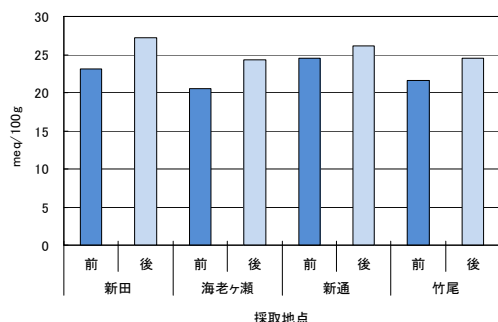


図10. 分解処理後の水田土壌の性質 (CEC)

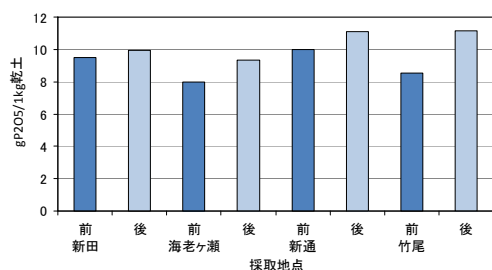


図11. 分解処理後の水田土壌の性質 (リン酸吸収係数)

イネは灌漑されながら生育するので、ダイオキシン類分解処理後に生じた物質は、流亡の可能性がある。しかし実際の影響は、ポット試験や圃場試験を実施して今後明らかにしていく必要がある。

(7) 総括 = 太陽光と過酸化水素水の使用によって実験室レベルで環境中ダイオキシン類の削減に成功: 総じて本研究で最初に企図した環境中に蓄積したダイオキシン類を穏和な方法(太陽光と過酸化水素水の使用)で分解出来ることを明らかにした。

特に水田土壌と河川底質においては、清浄な生産環境(米と魚介類)の構築が可能なことを示し、河川底質と焼却炉周辺土壌については、激甚なダイオキシン類汚染の低減に本法が有効であることを示した。

またTEQの減少が脱塩素によって生じ、途中、2378体が増加する過程で、ジベンゾフランに属するものの寄与が大きいことが異性体分析によって明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yukio Takahashi and Fukumura Kinumi; Accumulation and Transition of Dioxins in

Environment of Niigata Prefecture, Japan, The 2nd Korea-Japan Symposium on Environmental Chemistry, 査読有, Vol.2, 2010, pp.27-38.

- ② Yukio Takahashi, Syunsuke Kikuchi, Osamu Suzuki and Kinumi Fukumura; Decomposition of Dioxins in Soil of Paddy Fields and Soil of Municipal Solid Waste Incinerator Surroundings Using Sunlight and Hydrogen Peroxide, Organohalogen Compounds, 査読有, Vol.71, 2009, pp.2834-2839.

- ③ Kinumi Fukumura, Kohta Sasagawa, Syunsuke Kikuchi, Mizuki Sakai and Yukio Takahashi; Photodecomposition of the Dioxins in Paddy Field Soil and Ash, Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Japan, edited by Morita Masatoshi, 査読有, Vol.1, 2008, pp.70-76.

- ④ Kinumi Fukumura, Hideo Kajihara and Yukio Takahashi; Dioxins Contamination of Sediments, Fish and Human Adipose Tissue in the Niigata Plain, Organohalogen Compounds, 査読有, Vol.70, 2008, pp.1617-1620.

[学会発表] (計 4 件)

- ① Osamu Suzuki, Yukio Takahashi; Research on solar and hydrogen peroxide decomposition for dioxins, The 2nd Korea-Japan Symposium on Environmental Chemistry, 査読無, Vol.2, 2010, p.235.

- ② 鈴木 理・高橋敬雄; 河川底質中のダイオキシン類組成と分解に関する研究, 第 19 回環境化学討論会, 査読無, 2010, pp.340-341.

- ③ 菊池俊亮・福村絹海・高橋敬雄; 光と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を併用した土壌中ダイオキシン類の分解に関する研究, 第 18 回環境化学討論会, 査読無, 2009, pp.402-403.

- ④ 福村絹海・梶原秀夫・高橋敬雄; 新潟平野の河川下流域における底質・魚類・人体脂肪中のダイオキシン汚染に関する研究, 第 17 回環境化学討論会, 査読無, 2008 年 6 月, pp.16-17.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 敬雄 (TAKAHASHI YUKIO)  
新潟大学・自然科学系・教授  
研究者番号: 70134955

### (2) 研究分担者

福村 絹海 (FUKUMURA KINUMI)  
新潟大学・自然科学系・特任助手  
研究者番号: 70467067