

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05892

研究課題名(和文)酸化触媒を担持した石炭灰による閉鎖性水域の難分解性底泥の分解材の開発

研究課題名(英文) Development of the environmental remediation materials for decomposition of refractory organic matter in marine sediments using the oxidation catalyst doped granulated coal ash

研究代表者

浅岡 聡 (ASAOKA, Satoshi)

神戸大学・内海域環境教育研究センター・助教

研究者番号：60548981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,100,000円

研究成果の概要(和文)：瀬戸内海表層堆積物に含まれる難分解性有機物を定量的に把握するとともに、堆積物の難分解性有機物分解材料について開発を試みた。表層堆積物の難分解性有機物濃度は4.7-21.4 mg/gの範囲であり、表層堆積物のTOCに対して72-94%であった。海洋の植物プランクトンが海底にPOMとして堆積し、ヒューミン、難分解性有機物に変化したと考えられた。また、瀬戸内海表層堆積物中の残留性農薬、有機フッ素化合物濃度を定量化し、難分解性堆積物の分解実験を室内および現場で行ったところ、フライアッシュと高炉セメントから合成した石炭灰造粒物が堆積物の有機物分解を促進することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、河川や湖沼の有機物の組成が生物に分解されにくい難分解性成分が増えている報告を受け、本研究では知見が不足している沿岸域の堆積物に含まれる難分解性有機物を定量的に把握した点で学術的意義がある。また、ストックホルム条約の発効によって、随時、廃絶・使用が制限されたはずの残留性農薬が、近年堆積したと考えられる瀬戸内海表層堆積物において検出されていることがわかった。引き続き、残留性有機汚染物質の環境動態の解明が必要であることを示した点で学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are to (1) quantify labile and refractory organic matter in coastal marine sediments from the Seto Inland Sea, Japan, and to (2) develop an environmental remediation material for decomposition of refractory organic matter in marine sediments. Refractory organic matter content in sediments ranged from 4.7 to 21.4 mg/g, a percent composition equivalent to 72 to 94% of TOC. The concentrations of perfluorocarboxylic acid in surface sediments from the Sea ranged from 0.05 to 0.67 ng/g. The concentrations of HCHs, DDTs, and CHLs in sediments from the Sea were <0.002 to 1.20 ng/g, 0.01 to 2.51 n/g, and 0.01 to 0.48 ng/g, respectively. The organic matter decomposition experiments were carried out to optimize the environmental remediation materials. When the granulated coal ash which was prepared by mixing coal fly ash and blast furnace cement was applied to the sediments, the organic matter decomposition was enhanced compared to control.

研究分野：環境分析化学

キーワード：残留性有機汚染物質 有機フッ素化合物 難分解性有機物 瀬戸内海 堆積物 石炭灰造粒物 ヒューミン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

法整備や排水処理技術の向上は、陸域から瀬戸内海へ流入する栄養塩(窒素・リン)の負荷量を高度経済成長期に比べて半減させ、富栄養化対策としての一定の成果をもたらした。ところが、近年、BODは減少する一方でCODが増加から横ばいで推移するという乖離現象が見られている。すなわち、河川や湖沼の有機物の組成が生物に分解されにくい難分解性成分が増えている。この事実を鑑みれば、大都市を流れる河川など陸域からの流入負荷の影響を強く受ける閉鎖性水域では、陸域由来の難分解性有機物が海底に堆積すると予想される。したがって、閉鎖性水域に堆積した底泥に含まれる有機物についても、生分解されにくい難分解性物質の比率が高くなっていると予想される。しかし、国内外において底泥に含まれる難分解性有機物を定量的に把握した報告例は極めて少ない。また、底泥の有機物を分解して底質改善を行うため、本課題の申請者はこれまでに火力発電所から副産する石炭灰にセメントを混合し比表面積を大きくした底質改善材料(石炭灰造粒物)に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンを酸化できることを明らかにしている。本研究では石炭灰造粒物の酸化力を向上させて堆積物の難分解性有機物分解材料の開発を試みる。

### 2. 研究の目的

- (1) 国内外で知見が乏しい閉鎖性水域に堆積した底泥に含まれる難分解性有機物を定量的に把握する。
- (2) 比表面積の大きい石炭灰造粒物に酸化触媒を担持して、閉鎖性水域に堆積した難分解性の底泥を酸化分解し、底質を改善するための底泥分解材を開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 瀬戸内海表層堆積物に含まれる難分解性有機物の定量

2016年、2017年に瀬戸内海にて不攪乱柱状採泥器あるいは、スミス・マッキンタイヤー採泥器を用いて表層堆積物を採取した(図1)。また、表層堆積物の採取地点における表層水の粒状有機物(POM)をGF/Fフィルターで採取した。堆積物の表層5cmをカットし、均質化した後、有機物分解実験に供した。

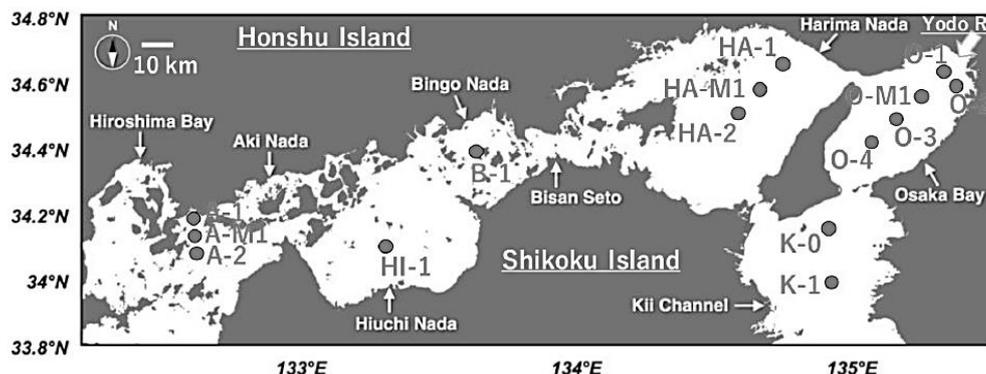


図1 瀬戸内海の底泥採取地点

有機物分解実験は、表層堆積物200mLおよび200mLの人工海水(マリンアート;大阪薬研)を500mLのポリビンに入れ、堆積物表面にエアストーンを取り付けたエアポンプから通気し好気条件にて25°Cで90日間培養した。堆積物の分解は堆積物の全有機炭素濃度(TOC)の変化で見積もった。培養5日以内で分解した有機物を易分解性、90日間の培養後も残存する有機物を難分解性、培養5~90日の間で分解した有機物を準易分解性と定義した。

底泥のフミン酸、フルボ酸、ヒューミンの定量は国際腐植物質学会の抽出法を参考に行った。また、表層水のPOMおよび表層堆積物を塩酸蒸気下で脱炭酸し、安定同位体比質量分析装置にて炭素・窒素安定同位体比を測定した。

難分解性有機汚染物質定量用の表層堆積物は、メタノールで洗浄したステンレス容器に冷暗を保って研究室へ持ち帰った後、ヘキサクロロシクロヘキサン類(HCHs)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、ジクロロジフェニルトリクロロエタン(DDTs)、クロルデン類(CHLs)を高速溶媒抽出・濃縮・精製後、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析装置で定量した。また、有機フッ素化合物(PFASs)は、抽出・濃縮・精製後、液体クロマトグラフ・タンデム質量分析装置で定量した。

#### (2) 難分解性堆積物分解材の作製と難分解性堆積物の分解実験

難分解性堆積物分解材プロトタイプ作製の一例を以下に示す。石炭火力発電所から発生するフライアッシュに高炉セメントを87:13の質量比で混合し、加水しながら造粒後、6か月間ボゾラン反応させ養生し、石炭灰造粒物を合成した。石炭灰造粒物にモリブデン酸化物あるいはマンガン酸化物の担持率が、2.5%となるように、モリブデン酸アンモニウム溶液あるいは、過マンガン酸カリウム溶液に1日間浸漬させて含浸にてモリブデンあるいはマンガン石炭灰造粒物に担持した。その後、110°Cで乾燥、500°Cで焼成した。

より現場に近い環境で実験を行うため、野外水槽内に広島県竹原市地先の自然海水を砂ろ過した海水を海水交換率 4 回転/日で常時かけ流し擬似現場試験を行った。堆積物 (TOC: 2.2%) には、GCA, フェリハイドライトを担持した GCA-Fe, 酸化チタンを担持した GCA-Ti を混合し、3 か月間、分解実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 閉鎖性水域に堆積した底泥に含まれる難分解性有機物の定量

瀬戸内海の表層堆積物 (0-5 cm 層) の有機炭素濃度は  $5.3\text{--}22.9\text{ mg g}^{-1}$  の範囲であり、大阪湾奥の St. 0-1 ( $22.9\text{ mg g}^{-1}$ ) および St. 0-2 ( $21.6\text{ mg g}^{-1}$ )、で他の地点に比べて高かった。これらの地点は淀川から有機物の流入負荷および赤潮などが頻発し、内部生産が大きいためと考えられた。これに対して、潮流が速く堆積物が堆積し難い St. K-1 および St. HA-1 の表層堆積物の有機炭素濃度は、それぞれ  $5.4$ ,  $5.3\text{ mg g}^{-1}$  で他の地点に比べて低かった。

有機物分解実験より表層堆積物の難分解性有機物濃度は  $4.7\text{--}21.4\text{ mg g}^{-1}$  の範囲であり、表層堆積物の TOC に対し

て 72-94% であった。特に、大阪湾奥に位置する St. 0-1 および St. 0-2 で難分解性有機物濃度が高かった。一方、易分解性および準易分解性有機物濃度は、 $0.1\text{--}1.4\text{ mg g}^{-1}$  および  $0.1\text{--}2.3\text{ mg g}^{-1}$  であった (図 2)。これらは底泥の TOC に対して、それぞれ、0.5-12.9%, 1.8-17.1% に相当した。表層堆積物のフミン酸、フルボ酸およびヒューミンの濃度はそれぞれ、 $0.05\text{--}0.56\text{ mg g}^{-1}$ ,  $0.56\text{--}3.3\text{ mg g}^{-1}$ ,  $3.5\text{--}20.6\text{ mg g}^{-1}$  であった。難分解性有機物の 93% がヒューミンであり、難分解性有機物のほとんどがヒューミンであった。

表層水のクロロフィル濃度が高い地点では難分解性有機物濃度も高かった ( $Y=3.76\ln X+7.22$ ;  $r=0.891$ )。また、表層堆積物の炭素・窒素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{15}\text{N}$ ) は、それぞれ、 $-21.41\text{--}-20.31\text{‰}$ ,  $5.28\text{--}8.79\text{‰}$  で POM の  $-23.0\text{--}-17.4\text{‰}$ ,  $5.59\text{--}10.0\text{‰}$  に近いことから、堆積物の有機物の起源は POM と考えられた。以上より、海洋の植物プランクトンが海底に POM として堆積し、ヒューミン、難分解性有機物に変化したと考えられた。

瀬戸内海表層堆積物 (0-5 cm 層) の HCHs 濃度は、 $<0.003\text{--}1.20\text{ ng g}^{-1}$  であった。特に大阪湾奥で St. 0-1 ( $0.99\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-2 ( $1.20\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-M1 ( $0.39\text{ ng g}^{-1}$ ) で他の地点 ( $<0.003\text{--}0.24\text{ ng g}^{-1}$ ) よりも高かった。HCHs の組成比は、 $\alpha\text{-HCH}$ ,  $\beta\text{-HCH}$ ,  $\gamma\text{-HCH}$  でそれぞれ、20.0-46.6%, 24.0-57.5%, 10.6-46.3% であった。 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$  比は HCH の起源を示し、工業由来の HCH は、0.54-5.85, リンデンは 0 である (Zhang et al., 2003)。瀬戸内海表層堆積物中の  $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$  比は 0.5-4.4 であり、HCHs の起源は工業由来の HCH とリンデンの両者の混合であると考えられた。

瀬戸内海表層堆積物中の DDTs 濃度は  $0.01\text{--}2.51\text{ ng g}^{-1}$  で、特に St. 0-1 ( $2.28\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-2 ( $2.51\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-M1 ( $1.32\text{ ng g}^{-1}$ ), St. A-M1 ( $1.18\text{ ng g}^{-1}$ ), St. HA-M1 ( $0.81\text{ ng g}^{-1}$ ) で高かった。 $p, p'\text{-DDT}/(p, p'\text{-DDE}+p, p'\text{-DDD})$  比は一部の地点を除き 0.12-0.27 であった。組成比が 1 より小さいことから、表層堆積物に過去に使用された DDT が残留していると考えられた (Jiang et al., 2009)。

瀬戸内海表層堆積物の CHLs 濃度は  $0.01\text{--}0.48\text{ ng g}^{-1}$  で特に、St. 0-1 ( $0.45\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-2 ( $0.48\text{ ng g}^{-1}$ ), St. 0-M1 ( $0.12\text{ ng g}^{-1}$ ) で高かった。 $\text{trans-CHL}/\text{cis-CHL}$  比は一部の地点を除き 1 以上であり、過去に使用された CHL が残留していると考えられた。

調査地点の表層の POM 中の POPs 濃度と付近の沈降フラックスから HCHs, HCB, DDTs それぞれの沈降フラックスを求めたところ、St. 0-1 (DDTs;  $9.1\text{ pg cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ ), St. 0-4 (DDTs;  $17\text{ pg cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ ) を除き、沈降フラックスは小さく、POM の沈降が表層堆積物のそれらの濃度と与える影響は無視できると考えられた。一方、CHLs の沈降フラックスは、 $<0.12\text{--}46\text{ pg cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$  かつ、堆積物の CHLs 濃度より POM 中の CHLs 濃度の方が、0.5-150 倍高かった。したがって、表層堆積物の CHLs 濃度については、POM の沈降の影響を受けていると考えられた。

瀬戸内海表層堆積物の PFCA s 濃度は、 $0.05\text{--}0.67\text{ ng g}^{-1}$  であった (図 3)。特に、St. HA-2 ( $0.63\text{ ng g}^{-1}$ ) と St. 0-4 ( $0.67\text{ ng g}^{-1}$ ) で他の地点と比べて濃度が高かった。PFTeDA は、St. 0-1 ( $0.08\text{ ng g}^{-1}$ ) と St. 0-2 ( $0.06\text{ ng g}^{-1}$ ) で検出された。PFPeA と PF0cDA は全ての地点で検出限界以下 ( $<0.01\text{ ng g}^{-1}$ ) あるいは、定量限界以下 ( $<0.03\text{ ng g}^{-1}$ ) であった。一方、PFUnDA 全ての地点で検出され、濃度範囲は  $0.05\text{ to }0.24\text{ ng g}^{-1}$  であった。PFOA の代替として使用されている PFHxA

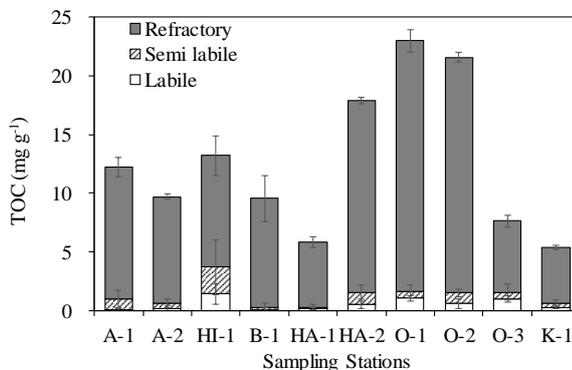


図 2 瀬戸内海底泥の難分解性・準易分解性・易分解性有機物濃度

が大阪湾や紀伊水道から検出された。紀伊水道を除き、底泥のPFCAs濃度は堆積速度と正の相関があった( $r=0.935$ ,  $p<0.00003$ )。海水中のPFCAsがPOMに吸着して堆積するため表層堆積物中のPFCAs濃度は堆積速度に支配されると考えられた。

瀬戸内海表層堆積物のPFSAs濃度は、全ての地点で、PFBS, PFHxA, PFDSは検出限界以下( $<0.02\text{ ng g}^{-1}$ )であった。PFOS濃度は、St. HI-1 ( $0.12\text{ ng g}^{-1}$ ), St. HA-M1 ( $0.13\text{ ng g}^{-1}$ ), St. HA-2 ( $0.15\text{ ng g}^{-1}$ ), St. O-M1 ( $0.16\text{ ng g}^{-1}$ )であった。他の地点のPFOS濃度は、定量下限( $<0.06\text{ ng g}^{-1}$ )以下であった。

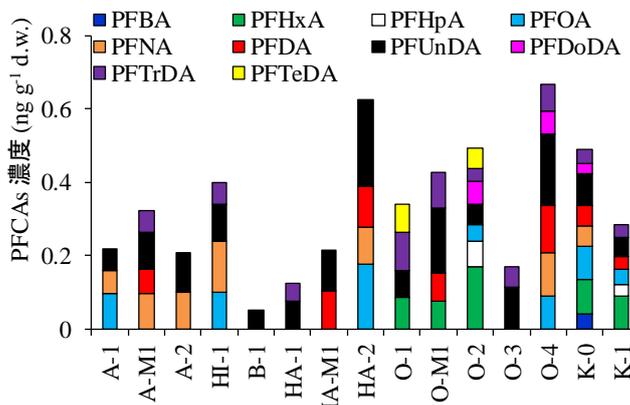


図3 瀬戸内海表層底泥のPFCAs濃度

## (2) 難分解性堆積物分解材の作製と難分解性堆積物の分解実験

大阪湾奥で採取した表層堆積物(TOC: 2.0%)について難分解性堆積物分解後のTOCベースにおける分解率を図4に示す。図4でControl区は表層堆積物のみ、GCAは石炭灰造粒物添加区、GCA-Moは石炭灰造粒物にモリブデン酸化物を担持したプロトタイプ添加区、GCA-Mnは石炭灰造粒物にマンガン酸化物を担持したプロトタイプ添加区を示す。石炭灰造粒物区で対照区に比べて、堆積物のTOCの分解率が高かった。一方、GCA-MoやGCA-Mnの堆積物の分解率は低かった。この結果を踏まえて、擬似現場試験では3か月間、分解実験を行った。実験前後のTOC濃度差からTOCベースにお

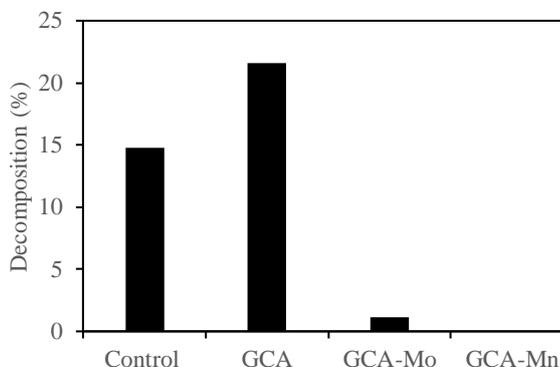


図4 各種プロトタイプによる堆積物の分解率

ける有機物の分解率を求めた。3か月後の堆積物のTOCはいずれの試験区においても増加して、見かけの堆積物の分解率は負となった。この原因として、水槽内で増殖した微細藻類すなわち、POC負荷によって堆積物のTOCが増加したと考えられた。対照区におけるTOCの増加を差し引き、正味の堆積物の分解率を求めたところ、GCA区、GCA-Fe区、GCA-Ti区それぞれ、5.5%、0%、1.9%であり、GCA区が最も分解率が高かった。

実験(1)、(2)より、瀬戸内海表層堆積物の有機物は、TOCベースで72-94%が難分解性有機物で、非常に生分解されにくいことが分かった。また、瀬戸内海堆積物に含まれる難分解性有機物の内、ストックホルム条約の発効によって、随時、廃絶・使用が制限されたはずの残留性農薬(HCHs, HCB, DDTs, CHLs)が、近年堆積したと考えられる瀬戸内海から採取した表層堆積物(0-5 cm層)において検出されていることがわかった。何故、これらの残留性農薬が堆積物表層に存在するのか?すなわち、今後の課題として表層堆積物に含まれる残留性農薬の起源の推定が必要である。

## <引用文献>

Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., & Yu, G. (2003). Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. *Chemosphere*, 52(9), 1423-1430.

Jiang, Y. F., Wang, X. T., Jia, Y., Wang, F., Wu, M. H., Sheng, G. Y., & Fu, J. M. (2009). Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 989-997.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Asaoka Satoshi, Umehara Akira, Haga Yuki, Matsumura Chisato, Yoshiki Ryosuke, Takeda Kazuhiko	4. 巻 149
2. 論文標題 Persistent organic pollutants are still present in surface marine sediments from the Seto Inland Sea, Japan	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Marine Pollution Bulletin	6. 最初と最後の頁 110543
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.marpolbul.2019.110543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asaoka Satoshi, Yoshiki Ryosuke, Haga Yuki, Matsumura Chisato, Umehara Akira, Takeda Kazuhiko	4. 巻 18
2. 論文標題 Spatial distribution of perfluorinated organic compounds in surface marine sediments from the Seto Inland Sea, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Water and Environment Technology	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浅岡 聡
2. 発表標題 富栄養な海、貧栄養な海、それぞれの環境修復技術
3. 学会等名 神戸大学内海域環境教育研究センター，アジア太平洋地球変動研究ネットワーク (APN)，公益財団法人 国際エメックスセンター共催セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi ASAOKA, Takahito OIKAWA, Hideaki NOHARA
2. 発表標題 Remediation of eutrophic sediments using granulated coal ash derived from coal fired generation
3. 学会等名 4th Green & sustainable Chemistry Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅岡 聡
2. 発表標題 閉鎖性水域の堆積物中の硫黄の化学形態と石炭灰造粒物を利用した閉鎖性水域の底質改善法
3. 学会等名 2019年度立命館大学SRセンター成果報告会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅岡 聡
2. 発表標題 火力発電所からの石炭灰をリサイクルした環境修復材料の開発
3. 学会等名 はりま産学交流会創造例会10月（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅岡 聡、Jadoon Waqar、竹田一彦、梅原 亮、藤嶽暢英
2. 発表標題 瀬戸内海の表層堆積物の分解特性と腐植物質組成
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅岡 聡、山本民次、早川慎二郎、井上智子
2. 発表標題 石炭灰造粒物を用いた閉鎖性水域の環境改善
3. 学会等名 日本セラミクス協会第30回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	梅原 亮 (UMEHARA Akira)		
研究協力者	ジャドーン ワカール (JADOON Waqar)		
研究協力者	松村 千里 (MATSUMURA Chisato)		
研究協力者	羽賀 雄紀 (HAGA Yuki)		
研究協力者	吉識 亮介 (YOSHIKI Ryosuke)		
研究協力者	竹田 一彦 (TAKEDA Kazuhiko)		
研究協力者	藤嶽 暢英 (FUJITAKE Nobuhide)		