

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21310048

研究課題名（和文） 酸化触媒による臭素系難燃剤の分解と毒性に及ぼす腐植酸の影響

研究課題名（英文） Influences of humic acids on the degradation and toxicity of brominated flame retardants by oxidation catalysts

研究代表者

福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40344113

研究成果の概要（和文）：鉄ポルフィリン触媒による臭素系難燃剤テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の酸化分解に及ぼす腐植酸の影響について検討を行った。これまで研究を行ってきた塩素化フェノール類とは異なり、TBBPA は鉄ポルフィリン触媒による脱ハロゲン化が起こりにくく、主としてオリゴマーが生成する酸化重合が優先的に起こることがわかった。したがって、腐植酸を共存させたときには、TBBPA や BP の酸化生成物と腐植酸とのカップリング化合物が生成し、その転化率は 50-60% 程度であった。また、藻類(*P.subcapitata*) 成長阻害試験により TBBPA のみを酸化した場合と腐植酸を共存させた場合に関する毒性評価を行ったが、腐植酸の共存により TBBPA の毒性が低減することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Influences of humic acids on the catalytic oxidation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) using iron(III)-porphyrin catalysts were investigated. The TBBPA was difficult to be oxidized and dehalogenated by the catalysts, compared to chlorinated phenols that had been investigated. In the catalytic oxidation of TBBPA, oxidative coupling reactions that can produce the oligomers were dominant. In the presence of humic acids, coupling compounds between oxidation intermediates from TBBPA and humic acid were mainly formed, and percents conversion of TBBPA to the coupling compounds were from 50 to 60%. The toxicity tests of the reaction mixtures in the absence and presence of humic acids by the inhibition of an algae (*P.subcapitata*) growth demonstrated that toxicity of TBBPA was reduced in the presence of humic acids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2012 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境保全学、環境技術・環境負荷低減

キーワード：環境技術、水質汚濁・土壌汚染防止・浄化、触媒・化学プロセス、超分子化学

1. 研究開始当初の背景

家電製品等のプラスチック部分に使用されてきたテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) など臭素系難燃剤は、処分場から浸

出し、浸出水中の濃度は数十 ppb～数 ppm におよぶ。処分場から水環境に流出した臭素系難燃剤の大部分が底質に蓄積され、食物連鎖を経て人体へ影響を及ぼすことが懸念され

ている。TBBPAの分解法としてフェントン反応など酸化処理が挙げられるが、多量の薬剤を必要としDOC共存下で分解率が低下する問題点がある。したがって、DOCが存在しても酸化反応が進行し、穏やかな条件(常温、常圧など)と少量の薬剤でも効果があるソフトケミカルな手法が必要である。

一方、鉄ポルフィリン触媒は木材腐朽菌が生産する酸化酵素の活性中心を模倣したバイオミメティック触媒として知られている。これは、毒性も低く常温かつ少量で有機汚染物質を酸化できるので、ソフトケミカルな浄化剤としての可能性を秘めている。研究代表者らは、ペンタクロロフェノール(PCP)など難分解性有機塩素化合物で汚染された土壌の浄化に対して鉄ポルフィリン触媒の適用を図る目的で、鉄ポルフィリン触媒によるPCP酸化に及ぼす腐植酸の影響について検討してきた。これまでの研究代表者の研究結果から、鉄ポルフィリン触媒によりPCP酸化生成物の70%が、DOCへ共有結合し腐植化することにより無害化することを明らかにし、有機汚染物質を腐植化すればその無害化に繋がるとの結論を得た。ゆえに、DOC共存下では、有害なTBBPAの酸化生成物が腐植化し無害化されると期待できる。

2. 研究の目的

HAのようなDOCを含む浸出水中の臭素系難燃剤としてTBBPAなどブロモフェノール類を対象にし、鉄ポルフィリン触媒によるTBBPAなどブロモフェノール類の酸化経路を解明すると共に、HA共存下でのTBBPAの酸化過程における生成物の毒性変化を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 触媒の合成

テトラヒドロキシテトラフェニルスルホン酸ポルフィリン鉄(III) ($\text{FeTPP}(\text{OH})_4$) とHAをアルカリ条件下でホルムアルデヒドで架橋した超分子触媒FeTHPを合成した。これ以外に、ヒドロキノン(HQ)でHAを修飾したHQ-SHA-FeTHP、HQ-TAH-FeTHPも合成して比較検討した。

(2) 活性評価

20 mLのL字型試験管に2 mLのリン酸 / クエン酸緩衝液 (pH 4 - 8) を分取し、0.01 M ハロゲン化フェノール(HPs)アセトニトリル溶液を50 μM となるように添加した。その後、200 μM FeTPPS 水溶液を0.05 - 5 μM となるように加え、1000 mg L^{-1} 腐植酸水溶液を0あるいは50 mg L^{-1} となるように添加し軽く攪拌した後振とう式恒温水槽 (25°C) へセットした。その後、0.01 M KHSO_5 水溶液を0 - 1000 μM となるように添加して反応を開始した。30分反応後、反応を停止させるために

2-プロパノールを1 mL添加し、よく混ぜ、その溶液をHPLCで溶液中に残存しているHPsを分析し、イオンクロマトグラフィーにて遊離したハロゲン化物イオンを分析した

(3) 分解生成物の評価

試験溶液に反応停止と生成物を還元する目的で、1 Mのアスコルビン酸2 mLを加え、内部標準として1 mMアントラセンのヘキサン・アセトン (1 : 1 = v/v) 混合溶液 500 μL を添加した。さらに K_2CO_3 を加えて反応液のpHを11 - 11.5に調整した。その後、無水酢酸5 mLを1 mLずつ添加し、基質および分解生成物中のフェノール性水酸基をアセチル化した。この溶液に分液漏斗を用いて、*n*-ヘキサンで2回溶媒抽出を行い、抽出液をGC/MSへ導入し、生成物を分析した。

HAに取り込まれた分解生成物に関しては、反応液からHA分画を限外ろ過 (1 kDa) で濃縮し、透析 (1 kDa) で脱塩し凍結乾燥させ、酸化反応後の各基質のHA粉末試料を得た。この粉末試料について、北海道大学機器分析センターに依頼し、元素分析によりHA分画中に含まれる臭素及び塩素含有量を求めた。また、HAに結合した有機ハロゲン化物を熱分解GC/MS (py-GC/MS)により同定した。

(4) 毒性評価

試験容器として96ウェルの丸底マイクロプレート (ウェル容量300 μL) を使用した。試験は1ウェルにつき試験対象物質100 μL と50 ppmフミン酸50 μL を含む培地200 μL に細胞懸濁液 (105 cells/mL) 50 μL を接種して行った。蛍光プレートリーダーでクロロフィルaのピークが検出される励起/蛍光波長440/684 nmの蛍光強度を測定し、96時間培養後の生長量を評価した。濃度反応曲線から対象汚染物質の生長阻害半数影響濃度 (EC50)、およびフミン酸10ppm共存下におけるEC50を求めた。紫外線の照射にはUV-Bランプ (ピーク波長306 nm) を用いた。

4. 研究成果

(1) ハロゲン化フェノールの酸化分解挙動

レゾール型触媒によるトリハロゲン化フェノール(TrXP, X = F, Cl, Br, I)の均一酸化反応系に関して、反応溶液のpHを3-7と変化させ、分解率と脱ハロゲン化量を測定した。いずれのTrXPでも分解率はpH3で最大になり、超分子触媒を用いた方がFeTHP触媒のみの場合に比べ高くなる傾向を示した。しかし、脱ハロゲン化量はTrXPの種類により異なり、 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に低くなった。酸化反応におけるTrXPの脱ハロゲンは、活性種(FeTHPの場合は $\text{FeIV}=\text{O}$ 等)による求核炭素の生成とそれへの求核試薬(H_2O)の攻撃に伴う、ハロゲンとの置換反応である。芳香環上でハロゲンが付加した炭素の求核性は高くなるが、それはハロゲンの電気陰性度に依存する。したが

って、電気陰性度の大きなハロゲンに付加した炭素ほど求核性は高くなるので、Fでは高い脱F-の量が観測されたと考えられる。一方、電気陰性度の序列は各ハロゲン原子半径の大きさの序列でもあり、 $I > Br > Cl > F$ の順に小さくなる。原子が大きくなればなるほど、求核炭素に対する H_2O の攻撃が立体障害のため起こり難くなるため、脱ハロゲン化し難くなると考えられる。TrXPへの H_2O の求核付加により酸化生成物として、2,6-ジハロゲンベンゾキノン(2,6-DXQ)が生成し、これらはGC/MSにより検出することができた。図1は、各TrXPを酸化した際の主生成物2,6-ジハロゲン化ベンゾキノン(2,6-DXQ)の転化率(a)および2量体生成物の相対ピーク面積を示している。これら酸化生成物の生成量の序列は $F > Cl > Br > I$ となり、電気陰性度が大きく原子半径が小さなハロゲンの方が、主生成物2,6-DXQやダイマーを生成し易いことがわかった。FeTHPはHAと超分子を形成すると、いずれのTrXPでも分解率を増加させる傾向を示したが、HAへの触媒の修飾は脱塩素化量と2,6-DXQやダイマーの生成量には大きな影響を及ぼさなかった。したがって、分解率は触媒の酸化力に依存するが、脱ハロゲン化は置換基の電気陰性度によることがわかった。

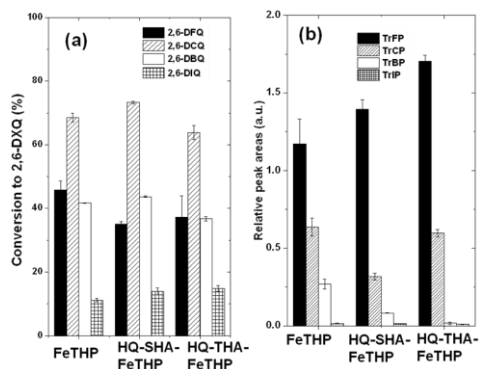


Figure 1. (a) Percent conversion of TrXPs to 2,6-DXQs; (b) Relative peak areas for the produced dimers.

(2) TBBPAの酸化生成物

反応生成物を同定するため、鉄ポルフィリン触媒でTBBPAの酸化分解を行った反応液のヘキサン抽出物をGC/MSにて分析した。主生成物として、2-ヒドロキシイソプロピル-2,6-ジブromoフェノール(2-HIP-2,6-DBP)を検出することができた。また、HA分画中の臭素含有量を測定した結果、分解したTBBPAの臭素の内65%がHAに取り込まれていることがわかった。臭素がどのような化合物として取り込まれているのかを明らかにするため、py-GC/MSによりHA分画を分析した結果、TBBPA酸化生成物とHAとのカップリン

グ化合物を検出した。以上の結果から、HA共存下におけるTBBPAの酸化経路を図2のように考えた。

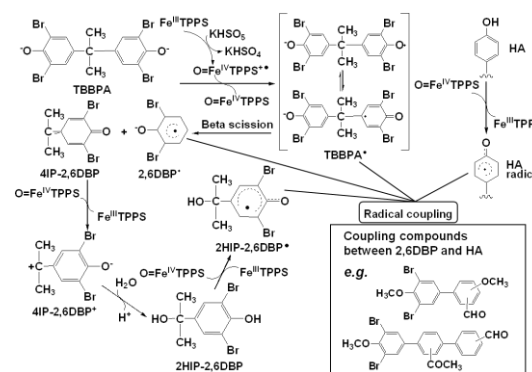


Figure 2. Oxidation pathways of TBBPA in the presence of HA

(3) 毒性評価

図3はTBBPAにFeTPPS、FeTPPSおよびHA 50 ppmを共存させ、1分または30分酸化分解を施した試料のEC50である。FeTPPSを利用してTBBPAを分解することで、EC50は5.08から12.6 ppmに、さらにフミン酸HAが共存することで16.6 ppmとなった。この結果は、TBBPAをHA共存下で酸化分解するとその毒性が低減されることを示唆している。

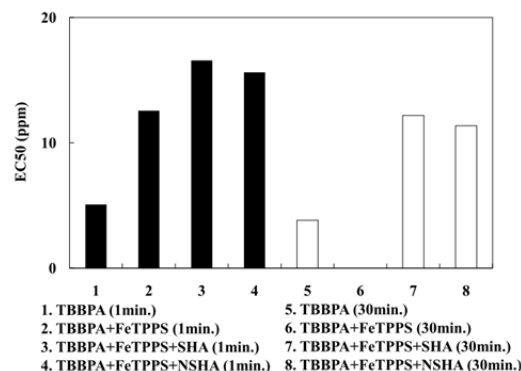


Figure 3. EC50 values of the reaction mixtures as a result of catalytic oxidation using FeTPPS in the absence and presence of HA

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

1. [M Fukushima](#)(5番/6人), [H. Kuramitz](#)(6番/6人), Evaluation of the toxicity of tetrabromobisphenol A and some of its oxidation products using a microscale algal growth inhibition test. *Toxicol. Environ. Chem.* In press, 査読有 DOI: 10.1080/02772248.2013.775290
2. [M. Fukushima](#)(4番/5人), Effects of surface

- Fe(III) oxides in a steel slag on the formation of humic-like dark-colored polymers by the polycondensation of humic precursors. *Colloid Surf. A* **418**, 117-123 (2013). 査読有 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.032
3. H. Kuramitz(1 番/5 人), M. Fukushima (5 番/5 人), Electrochemical mutagenicity assay based on SOS/umu test using hydrodynamic voltammetry in a droplet. *Sensors* **12**, 17414-17432 (2012). 査読有 DOI: 10.3390/s121217414
 4. M. Fukushima(2 番/5 人), Fe-loaded zeolites catalyze the formation of humic substance-like dark-colored polymers in polycondensation reactions of humic precursors. *Clay Miner.* **47**, 355-364 (2012). 査読有 DOI: 10.1180/claymin.2012.047.3.06
 5. M. Fukushima(3 番/6 人), Enhanced humification by carbonated basic oxygen furnace steel slag II. Process characterization and the role of inorganic components in the formation of humic-like substances. *Bioresource Technol.* **114**, 637-643 (2012). 査読有 DOI:10.1016/j.biortech.2012.03.064
 6. M. Fukushima(4 番/4 人), Thermal treatment of rice bran by portion-wise addition in the presence of an organo-iron catalyst. *J. Mater. Cycle Waste* **14**, 139-145 (2012). 査読有 DOI: 10.1007/s10163-012-0049-x
 7. M. Fukushima(3 番/5 人), Enhanced humification by carbonated basic oxygen furnace steel slag - I. Characterization of humic-like acids produced from humic precursors. *Bioresource Technol.* **104**, 497-502 (2012). 査読有 DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.021
 8. M. Fukushima, Y. Mizutani, S. Maeno, Q. Zhu, H. Kuramitz, S. Nagao, Influence of halogen substituents on the catalytic oxidation of 2,4,6-halogenated phenols by Fe(III)-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl) porphyrins and potassium monopersulfate. *Molecules* **17**, 48-60(2012). 査読有 DOI: 10.3390/molecules17010048
 9. 福嶋正巳, 寺島元基, 藪田ひかる, 腐植物質と疎水性有害有機物質との相互作用とその土壌浄化への活用(総説), 分析化学, 60, 895-909 (2011). 査読有 URL: https://www.jstage.jst.go.jp/browse/bunsekikagaku/60/0/_contents
 10. M. Fukushima(4 番/6 人), Effect of different fractions of weathered pumice in the formation of humic-like substances. *Clay Miner.* **46**, 637-648 (2011). 査読有 DOI:10.1180/claymin.2011.046.4.637
 11. M. Fukushima, S. Shigematsu, S. Nagao, Degradation of pentachlorophenol in a contaminated soil suspension using hybrid catalysts prepared via urea-formaldehyde polycondensation between tetrakis(hydroxyphenyl) porphine(III) and humic acid. *Environ. Chem. Lett.* **9**, 223-228 (2011). 査読有 DOI: 10.1007/s10311-009-0269-z
 12. M. Fukushima(1 番/9 人), Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide: Influence of the structural features of humic acids on iron(II) binding capacity. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **91**, 323-331 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.008
 13. H. Kanno, N. Tachibana, M. Fukushima, Optimization of conditions for thermal treatment of rice bran using an accelerator including an organo-iron compound. *Bioresource Technol.* **102**, 3430-3436 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.039
 14. M. Fukushima(4 番/6 人), Spectroscopic investigations of humic-like acids formed via polycondensation reactions between glycine, catechol and glucose in the presence of natural zeolites. *J. Mol. Struct.* **982**, 181-186 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.08.032
 15. M. Fukushima(3 番/7 人), Characterization of an adsorbed humin-like substance on an allophanic soil formed via catalytic polycondensation between catechol and glycine, and its adsorption capability to pentachlorophenol. *Chemosphere* **83**, 1502-1506 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.053
 16. S. Shigematsu, M. Fukushima, S. Nagao, Oxidative degradation of 2,6-dibromophenol using an anion-exchange resin supported supramolecular catalysts of iron(III)-5,10,15,20-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin bound to humic acid prepared via formaldehyde and urea-formaldehyde polycondensation. *J. Environ. Sci. Heal. A* **45**, 1536-1542 (2011). 査読有 DOI: 10.1080/10934529.2010.506110
 17. M. Fukushima, Y. Ishida, S. Shigematsu, H. Kuramitz, S. Nagao, Pattern of oxidation products derived from tetrabromobisphenol A in a catalytic system comprised of iron(III)-tetrakis(*p*-sulphophenyl)porphyrin, KHSO₅ and humic acids. *Chemosphere* **80**, 860-865 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.041
 18. M. Fukushima, S. Shigematsu, S. Nagao, Influence of humic acid type on the

- oxidation products of pentachlorophenol using hybrid catalysts prepared by introducing iron(III)-5,10,15,20-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin into hydroquinone-derived humic acids. *Chemosphere* **78**, 1155-1159 (2010). 査読有 DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.12.010
19. M. Fukushima(1 番/4 人), Studies of structural alterations of humic acids from conifer bark residue during composting by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide (TMAH-py-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyr.* **86**, 200-206 (2009). 査読有 DOI: 10.1016/j.jaap.2009.06.005
 20. 倉光英樹(1 番/6 人), マイクロスケール藻類生長阻害試験を用いた銅の毒性に対する溶存有機物質に含まれる抑制成分の探索. *水環境学会誌*, **32**, 309-314 (2009). 査読有 URL: https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jswe/32/6/_contents/-char/ja/
 21. M. Fukushima, S. Shigematsu, S. Nagao, Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in contaminated soil suspension using a supramolecular catalyst prepared via formaldehyde polycondensation between tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphineiron(III) and humic acid. *J. Environ. Sci. Heal. A* **44**, 1088-1097(2009). 査読有 DOI: 10.1080/10934520903005053
- [学会発表] (計 34 件)
1. 福嶋正巳(5 番/5 人), SBA-15 に担持した鉄ポルフィリン触媒による臭素系難燃剤の酸化分解、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/21-24、立命館大学(草津).
 2. 福嶋正巳(5 番/5 人), イオン交換樹脂に担持した鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化分解、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/21-24、立命館大学(草津).
 3. 福嶋正巳(4 番/4 人), シリカに担持した鉄フタロシアニン触媒による臭素系難燃剤の酸化分解挙動、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/21-24、立命館大学(草津).
 4. 福嶋正巳(5 番/5 人), イオン交換樹脂に担持した鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化に及ぼす腐植酸の影響、化学系学協会北海道支部冬季研究発表会、2013/1/29-30、北海道大学(札幌).
 5. 福嶋正巳(5 番/5 人), 陽イオン交換樹脂に担持した鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化：腐植酸の影響、第 28 回腐植物質学会講演会、2012/11/21-22、首都大学東京(八王子).
 6. M. Fukushima(4 番/4 人), Influences of a humic acid on potassium monopersulfate oxidation of 2,4,6-tribromophenol by a SiO₂-supported iron(III)-porphyrin catalyst. The 16th Meeting of the International Humic Substances Society, 2012/9/9-14, 浙江大学(杭州)、中国.
 7. M. Fukushima(1 番/6 人), Sorption of pentachlorophenol to organo-clay complexes prepared by polycondensation reactions of humic precursors. The 16th Meeting of the International Humic Substances Society, 2012/9/9-14, 浙江大学(杭州)、中国.
 8. 福地茂樹、西本遼、福嶋正巳、鉄をドーブしたゼオライト触媒による不均一フェントン反応系における 2,4,6-トリブロモフェノールの酸化分解に及ぼす有機酸の添加効果、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/27、慶応大学(横浜).
 9. 福嶋正巳(4 人中 4 番)、担持型鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化分解に及ぼす腐植酸の影響、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/27、慶応大学(横浜).
 10. 福嶋正巳(4 人中 4 番)、鉄フタロシアニン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化分解に及ぼす腐植酸の影響、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/27、慶応大学(横浜).
 11. 福嶋正巳、有害化学物質と腐植物質の相互作用に関する分析化学的研究(依頼講演)、化学系学協会北海道支部冬季研究発表会、2012/2/1、北海道大学(札幌).
 12. 福嶋正巳(4 人中 4 番)、鉄(III)-フタロシアニン触媒によるテトラブロモビスフェノール A の酸化分解挙動、化学系学協会北海道支部冬季研究発表会、2012/2/1、北海道大学(札幌).
 13. 福嶋正巳(1 番/5 人)、鉄ポルフィリン-腐植酸超分子触媒によるハロゲン化フェノールの酸化：生成物の解析、日本腐植物質学会第 27 回講演会、2011/11/17、金沢大学(金沢).
 14. 福嶋正巳(2 番/7 人)、ベントナイト層間に形成した人工ヒューミンへのペンタクロロフェノールの吸着能、日本分析化学会第 60 年会、2011/9/16、名古屋大学(名古屋).
 15. 水谷祐介、前野翔平、福嶋正巳、水溶性鉄ポルフィリン触媒によるハロゲン化ビスフェノール A の酸化分解生成物の解析、日本分析化学会第 60 年会、2011/9/14、名古屋大学(名古屋).
 16. 水谷祐介、福嶋正巳、鉄ポルフィリン触媒によるハロゲン化ビスフェノール A の酸化分解に及ぼす腐植酸の影響、化学系学協会北海道支部冬季研究発表会、

- 2011/2/2、北海道大学学術交流会館(札幌).
17. 倉光英樹(2番/5人)、福嶋正巳(5番/5人)、蛍光検出—藻類生長阻害試験の検討と腐植物質存在下におけるテトラブロモビスフェノールAの毒性評価、第26回日本腐植物質学会講演会、2010/11/30、筑波大学(つくば).
 18. 福嶋正巳、水谷祐介、倉光英樹、長尾誠也、鉄ポルフィリン—腐植酸超分子触媒によるハロゲン化フェノールの酸化挙動、第26回日本腐植物質学会講演会、2010/11/30、筑波大学(つくば).
 19. 福嶋正巳(7人中3番)、カテコールとグリシンの縮重合生成物とベントナイトとの複合体に対するペンタクロロフェノールの吸着挙動、第26回日本腐植物質学会講演会、2010/11/29、筑波大学(つくば).
 20. 福嶋正巳、重松聡子、鉄ポルフィリン—腐植酸超分子触媒の陰イオン交換樹脂への担持とその触媒活性評価、第71回分析化学討論会、2010/5/11、島根大学(松江).
 21. K. Sazawa, H. Kuramitz, N. Hata, and S. Taguchi, Development of mutagenic assay based on hydrodynamic voltammetry in a droplet. The 17th Asian Symposium on Ecotechnology(ASET17), 2010/11/12, 宇奈月国際会館(黒部).
 22. M. Fukushima, Y. Ishida, S. Shigematsu, Influences of humic acids on the pattern of oxidation products of tetrabromobisphenol A derived from a catalytic system using iron(III)-tetrakis(p-sulfophenyl)porphyrin and KHSO₅. 15th Meeting of the International Humic Substances Society, 2010/7/1, Tenerife - Canary Islands, Spain.
 23. S. Nagao(6人中1番), Size selective complexation for Am with groundwater humic and fulvic acids. The 6th International Conference on Interfaces against pollution, 2010/5/16-19, Beijing Friendship Hotel(北京)、中国.
 24. S. Nagao(6人中1番), $\Delta 14C$ values of dissolved humic and fulvic acids in the Tokachi River system. The third Asian and Oceanic Congress on Radiation Protection, 2010/5/23-28, タワーホール船堀(千葉).
 25. 重松聡子、福嶋正巳、イオン交換樹脂に担持した鉄ポルフィリン—腐植酸超分子触媒による2,6-ジブロモフェノールの酸化分解、日本化学会第90春季年会、2010/3/27、近畿大学(大阪).
 26. 福嶋正巳、腐植物質の機能による有機ハロゲン化物の無害化(依頼講演)、日本化学会第90春季年会、2010/3/26、近畿大学(大阪).
 27. 石田洋輔、重松聡子、福嶋正巳、水溶性鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノールAの酸化生成物に及ぼす腐植酸の影響、化学系学協会北海道支部2010冬季研究発表会、2010/1/27、北海道大学(札幌).
 28. 福嶋正巳、石田洋輔、重松聡子、倉光英樹、水溶性鉄ポルフィリン触媒によるテトラブロモビスフェノールAの酸化分解挙動に及ぼす腐植酸の影響、第25回日本腐植物質学会講演会、2009/11/26、兵庫県立大学(姫路).
 29. 倉光英樹、液滴試料の対流ボルタンメトリーによるイムノアッセイとバイオアッセイの高度化(依頼講演)、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009/11/7、岐阜大学(岐阜).
 30. 倉光英樹(2番/4人)、新規電気化学的変異原性試験法を用いた土壌・底質中の有害汚染物質の毒性変化、日本分析化学会第58年会、2009/9/24、北海道大学(札幌).
 31. H. Kuramitz(5人中1番), Development of microscaled algal growth inhibition test and assessment for mitigating effect of dissolved humic substances on various environmental pollutants toxicity. Asia Young Analytical Chemist Session (AYACS) 2009, 2009/8/10, Putra World Trade Center (Kuala Lumpur), Malaysia.
 32. 福嶋正巳、有機汚染物質の無害化促進に有用な腐植物質の機能解明(依頼講演)、第27回九州分析化学会若手の会夏季セミナー、2009/7/30、宮崎観光ホテル(宮崎).
 33. 倉光英樹(5人中2番)、対流ボルタンメトリーを用いた変異原性試験法の開発、第70回分析化学討論会、2009/5/17、和歌山大学(和歌山).
 34. M. Fukushima(3番/3人), Introduction of tetra(p-hydroxyphenyl) porphine iron (III) into humic acid via covalent binding to retard its self-degradation. The 3rd INTERNATIONAL WORKSHOP AND CONFERENCE ON EARTH RESOURCES TECHNOLOGY, 2009/5/13, 北海道大学(札幌).
6. 研究組織
- (1)研究代表者
福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)
 北海道大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：40344113
 - (2)研究分担者
倉光 英樹 (KURAMITZ HIDEKI)
 富山大学・理工学研究部・教授
 研究者番号：70397165
長尾 誠也 (NAGAO SEIYA)
 金沢大学・環日本海域環境研究センター・教授
 研究者番号：20343014