

環境中ダイオキシン類の分解に関する研究

新潟大学 学生会員 足立 渉
 新潟大学 学生 佐々川 浩太
 新潟大学 正会員 酒井 美月
 新潟大学 正会員 高橋 敬雄

1. はじめに

ダイオキシン類の環境中への排出量は、ダイオキシン類特別措置法を契機に年々減少している¹⁾。しかし、過去に大量使用されたPCP, CNPなどの水田除草剤に由来するダイオキシン類は、現在でも水田土壌に広範囲に残留していることが当研究室の過去の研究からも明らかとなっている²⁾。しかしダイオキシン類の環境中残留は、水田土壌に限ったことではなく、湖沼や河川の底質、使用廃止した焼却炉等にも見られ、周辺土壌の汚染、水系に流出し食物連鎖を通じ水生生物に蓄積することが懸念されている。

そこで本研究では、生産基盤である圃場の浄化、湖沼や河川の底質の浄化、焼却灰中のダイオキシン削減を目的とし、光と助剤を使用した効果的な分解法の検討を行った。

2. 研究方法

2-1 試料について

表1に試料のダイオキシン類濃度を示す。水田土壌試料は、2000年に採取した秋田県能代市の水田土壌で、 O_8 塩素化ダイオキシン(O_8CDD)が支配的な試料、 T_4 塩素化ダイオキシン(T_4CDDs)が支配的な試料である。

焼却灰試料は、使用を廃止した焼却炉の洗浄水中の焼却灰を一度風乾した物を使用した。

2-2 光源について

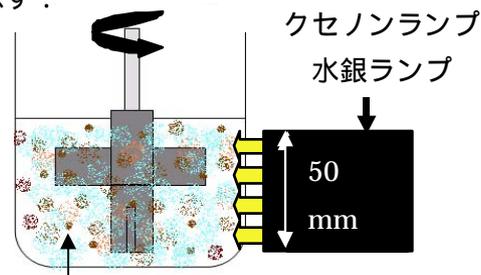
各ランプの特徴を表2に示す。光源はクセノンランプ(Xe UXL-500SX ウシオ電機)と超高圧水銀ランプ(Hg USH-500SC ウシオ電機)を使用した。また、助剤としては過酸化水素を用いた。

表2 使用した光源とその特徴

ランプ	特徴	365nmUV 強度
Xe	太陽光と似たスペクトルを持つ	17mW/cm ²
Hg	遠紫外域にスペクトルを持ち、紫外線強度が強い	67mW/cm ²

3. 実験方法

純水 300ml もしくは濃度を調整した過酸化水素水 300ml に試料を 1.0g (焼却灰の場合 0.5g) 添加し、ジャーテスターで攪拌(120rpm)しながら、クセノンランプもしくは水銀ランプを照射した。実験条件を表3に示す。



純水 300ml (または過酸化水素水) + 水田土壌 (焼却灰)

図1 実験方法の概要

表1 試料の同族体別実測濃度, 総実測濃度, 毒性等価濃度
(単位は ng/g-dry ただし TEQ は pgTEQ/g-dry)

	4D	5D	6D	7D	8D	4F	5F	6F	7F	8F	CoPCB	Total	TEQ
水田土壌	29.5	2.0	2.2	11.0	80.1	1.1	0.8	2.4	4.4	3.0	0.4	136.9	330.6
水田土壌	13.1	5.4	0.5	1.2	9.1	0.5	0.4	0.4	0.8	0.7	0.3	32.3	109.8
焼却灰	8.5	3.9	2.8	1.3	2.3	9.0	4.4	1.7	0.6	0.2	31.0	65.8	540.2

キーワード ダイオキシン, 難分解性, 水田土壌, 光, 分解手法
 連絡先 〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐2の町 8050 新潟大学

環境計画研究室
 TEL025-262-7023 E-mail: f06d064b@mail.cc.niigata-u.ac.jp

表 3 実験条件

ランプ・助剤	Xeのみ	Xe+ H ₂ O ₂		Hgのみ	Hg + H ₂ O ₂		光なし**
	照射時間	照射時間	H ₂ O ₂ 濃度	照射時間	照射時間	H ₂ O ₂ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度
水田土壌	24時間	36時間	24%	36時間	36時間	12%	12%
	36時間		12%				
	48時間		4%				
	168時間		複数回添加*				
	672時間		1回(18時間後) 3回(9時間毎)				
水田土壌		36時間	12%				
焼却灰	36時間	36時間	12%		36時間	12%	

*)複数回添加：初期 H₂O₂濃度 12%，1回，3回それぞれ 70ml，45ml（蒸発分）を 24% H₂O₂ で補充

***)光なし：36 時間攪拌

4．結果と考察

4-1 クセノンランプ照射のみによる実験

図 2 に各照射時間の実測濃度を示す．時間経過と共に減少傾向にあり，その減少量は時間とともに低下している．同族体別の実測濃度をみると，実測濃度の減少は主に O₈CDD の大幅な減少が原因であることがわかる．また，PCDDs，DFs とともに高塩素化物が減少し，低塩素化物が増減を繰り返していることから，一部の高塩素化物が脱塩素化し，低塩素化物に移行した可能性が考えられる．

図 3 に各照射時間の毒性等価濃度とその異性体別内訳を示す．毒性等価濃度は増減を繰り返し，時間経過と共に増加していることがわかる．また，毒性係数の小さい高塩素化物は徐々に減少し，毒性係数の大きい低塩素化物が徐々に増加していることがわかる．これは実測濃度と同様に脱塩素化によるものと考えられる．

4-2 過酸化水素を添加した実験

光照射のみでは効果的にダイオキシン類を低減できなかったため，次に過酸化水素（酸化剤）を併用した（過酸化水素水を添加のものは図で H₂O₂ と示す）．

図 4 に各条件の実測濃度を示す．H₂O₂のみ光なしでは約 50%減少している．過酸化水素濃度 24%，12%，4%では約 80～75%減少となり，僅かずつであるが減少している．また，過酸化水素水を複数回添加したものは，それぞれ約 85%減少しているが，回数による差は見られない．各条件で多少の違いはあるものの，クセノン光のみのときに比べ，減少が顕著であることがわかる．同族体別にみると，低塩素化物が効果的に分解されていることがわかるが，O₈CDD の

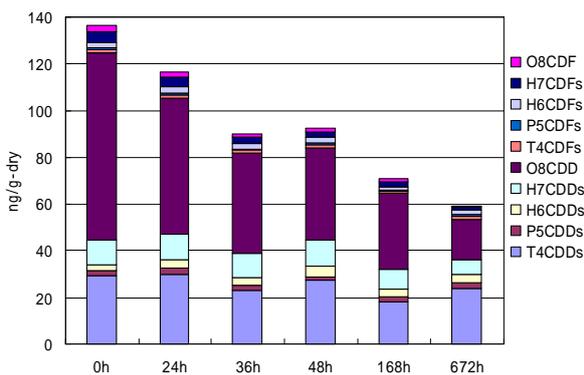


図 2 各照射時間の実測濃度

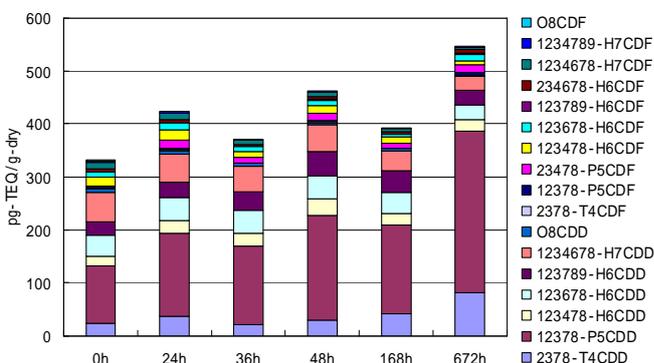


図 3 各照射時間の毒性等価濃度

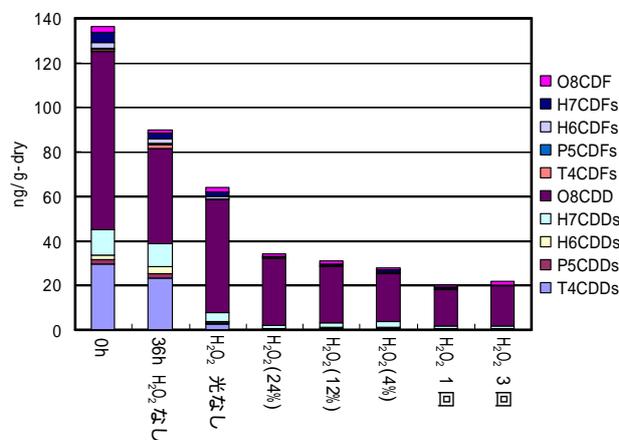


図 4 各条件の実測濃度

残存量は大きい。

図5に各条件の毒性等価濃度とその異性体別内記を示す。光なし H₂O₂ では約 50%減少し、過酸化水素濃度 24%、12%、4%では約 75~90%減少となっている。複数回添加したものは、それぞれ約 90%減少している。

同様な実験を T₄CDDs が支配的な水田土壌で行い、結果を図6に示す。試料では同条件で、約 80%の減少していたのに対し、約 85%の減少が見られた。毒性等価濃度では、試料の減少率が約 80%であるのに対し、今回の試料では約 95%と大きく減少した。O₈CDD が支配的な試料に比較し、実測濃度、毒性等価濃度ともに減少率が大きくなっていることがわかる。

水田土壌 (図4)(図6), より、過酸化水素を添加したものは、光のみの場合と異なり、低塩素化合物が減少しやすい傾向があると考えられる。

4-3 水銀ランプを使用した実験

水田土壌で各過酸化水素濃度条件での違いが見られなかったこと、複数回添加により分解効率がそれほど上がらなかったことから、過酸化水素と光照射36時間の併用によるダイオキシン類分解の限界が考えられた。そこで、光源を水銀ランプに変更した実験を行った。

図7に水銀ランプを使用した場合の実測濃度、毒性等価濃度をクセノンランプの場合と比較して示す。実測濃度では、水銀ランプの方がクセノンランプに比べより減少量大きい傾向にある事がわかる。毒性等価濃度では、光のみでは徐々に増加傾向にあることはクセノンランプの場合と変わらないが、過酸化水素水添加のものでは水銀ランプの方が、減少量が少ない。

図8に同族体別の実測濃度の減少率を示す。水銀ランプは高塩素化合物が減少しやすいが低塩素化合物が残存する傾向があった。

4-4 焼却灰を使用した実験

焼却灰を試料とした場合で水田土壌と同様にダイオキシン類の分解を得られるかを調べた。図9, 図10に実測濃度、毒性等価濃度を示す。過酸化水素を添加し、水銀ランプを36時間照射したものが最も分解が進んでいることがわかる。特に毒性等価濃度は他の2条件で Co-PCBs が増加しているのに対し、顕著

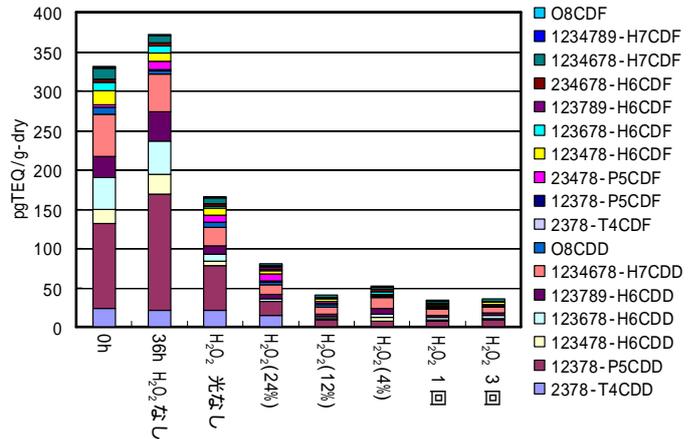


図5 各条件の毒性等価濃度

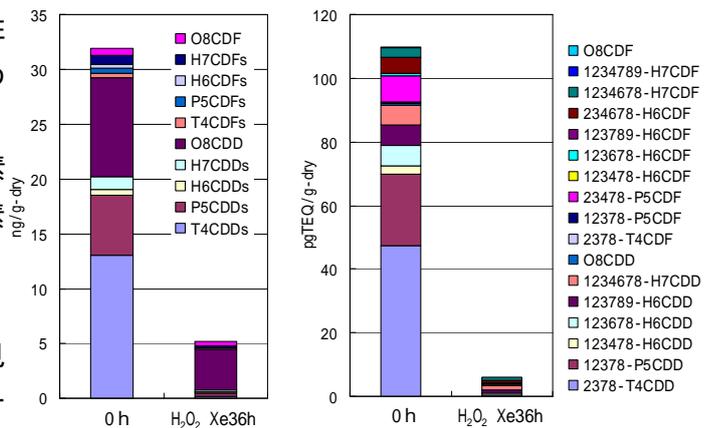


図6 水田土壌での実測濃度、毒性等価濃度
左：実測濃度 右：毒性等価濃度

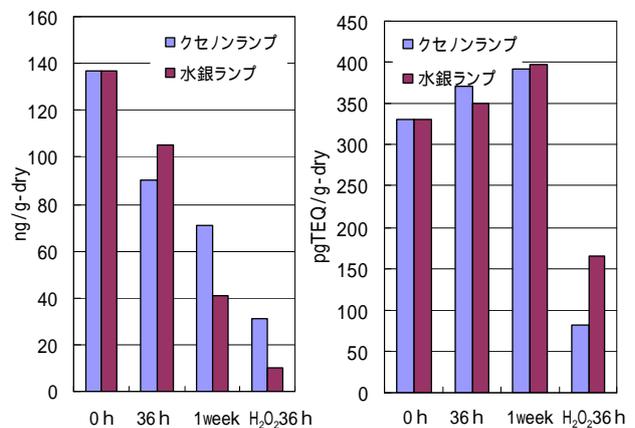


図7 クセノンランプと水銀ランプの効果
左：実測濃度 右：毒性等価濃度

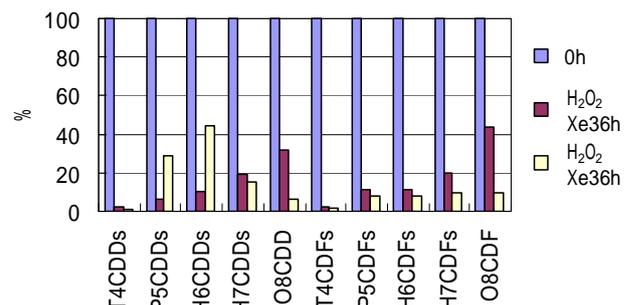


図8 クセノンランプと水銀ランプの効果
同族体別実測濃度

に減少していしていることがわかる。このことから、水銀ランプと過酸化水素の組み合わせは、Co-PCBs 削減に有効と考えられた。

図 11 に同条件下での各試料の残存率を示す。実測濃度、毒性等価濃度ともに焼却灰、水田土壌、の順に残存率が高い。また、図 12 に同族体別の残存率を示す。焼却灰は水田土壌に比較し、低塩素化物が分解されにくい傾向があり、試料の種類によって減少傾向が異なる結果となった。

5. まとめ

- ・懸濁状態にした水田土壌、焼却灰にそれぞれクセノンランプ、水銀ランプを照射することで、実測濃度を低減することが出来た。しかし、毒性等価濃度は徐々に増加する傾向にあった。
- ・ランプ照射に過酸化水素添加を併用することで、実測濃度、毒性等価濃度ともに低下させることが出来た。
- ・過酸化水素を添加することで、特に低塩素化物を大幅に減少させることが出来た。
- ・光源の違いによって分解傾向が異なっていた。
- ・水銀ランプと過酸化水素の組み合わせで Co-PCBs を、効果的に分解することが出来た。
- ・クセノンランプは低塩素化物を、水銀ランプは高塩素化物を分解しやすい傾向があった。長所を組み合わせることで、分解を促進できることが示唆された。
- ・試料によって分解傾向が異なっていた。
- ・水田土壌 の試料では、今回の分解法で毒性等価濃度 95%減と良好な結果が得られた。

参考文献

(1) 環境省「ダイオキシン類の排出の目録」2006 pp.2-3
 (2) 酒井美月「新潟平野下流におけるダイオキシン類汚染の歴史の変遷に関する研究」新潟大学博士論文 2005pp.4-4,5

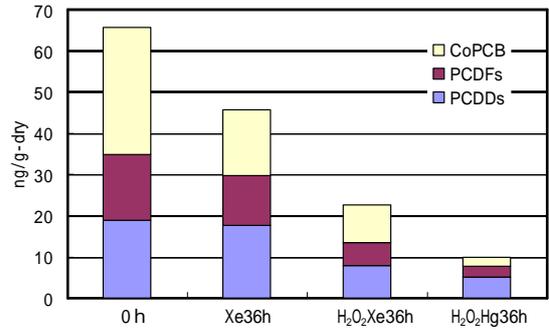


図 9 各条件の実測濃度 (焼却灰)

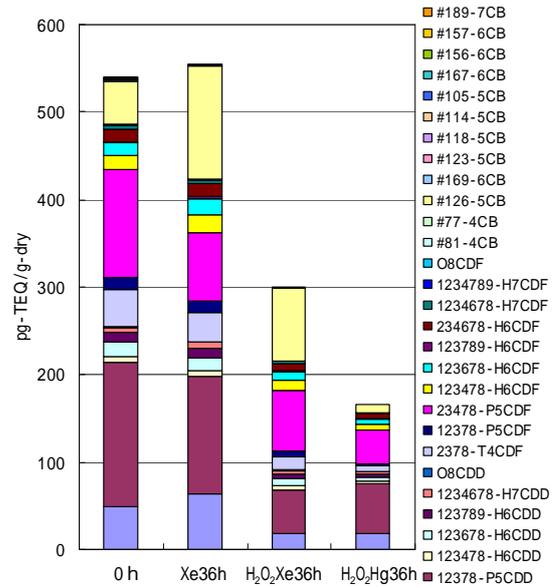


図 10 各条件の毒性等価濃度 (焼却灰)

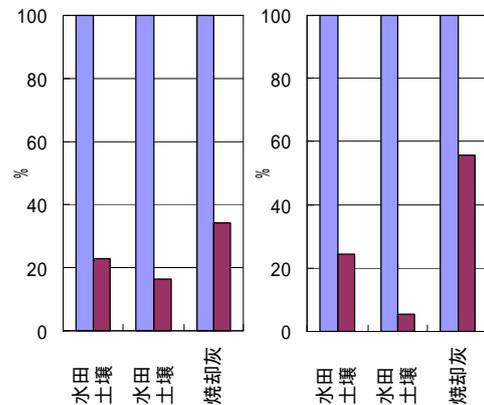


図 11 12% H_2O_2 + クセノンランプでの各試料の減少率
 左：実測濃度 右：毒性等価濃度

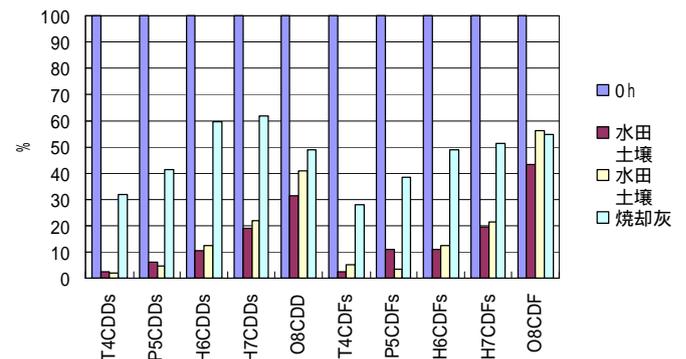


図 12 12% H_2O_2 + クセノンランプでの各試料の減少率
 同族体別実測濃度