

研究 成 果

サブテーマ名： - 2 里海の物質循環、 小課題名： ・(A) 英虞湾底質の解明
サブテーマリーダー 三重大学大学院生物資源学研究科 教授 前川行幸 研究従事者 三重大学大学院工学研究科 准教授 金子 聡、助教 勝又英之、教授 太田清久 三重大学環境保全センター 助教 鈴木 透 東京工業大学大学院理学研究科 教授 中嶋 悟 大阪大学大学院理学研究科 教授 中嶋 悟 (財)三重県産業支援センター 雇用研究員 A.H.A.ダブワン、雇用研究員 藪内 誠
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>研究の概要</p> <p>底質中の有機物の酸化分解を効率的に行うために、英虞湾底質中からフミン物質を抽出し、その特性、特にフミン物質の起源を明らかにするとともに、有効な分解手法について検討する。三次元蛍光スペクトロスコピー等を活用して、腐植物質の起源を探索する。</p> <p>研究の独自性・新規性</p> <p>海底汚泥中のフミン物質に関連する研究は、全く行われてきていない。したがって、海底汚泥中のフミン物質の有効利用法を含めた特性に関する研究は、独創性・新規性が極めて高い。特に、腐植の起源から負荷源を見つけ出すことにより、環境浄化の有効性を向上する手法の検討は全く行われていない。</p> <p>研究の目標（各フェーズ枚に数値目標等をあげ、具体的に）</p> <p>フェーズ：英虞湾の3カ所から抽出したフミン酸、フルボ酸について、深度別にサイズ排除クロマトグラフィーやフーリエ変換赤外吸収スペクトル(FTIR)で解析し、海洋性フミン物質の特性に関する知見を得る。また、抽出法は、安価に簡便な抽出手法の開発を行う。</p> <p>さらに、英虞湾底質からフミン物質溶液を抽出し、3次元蛍光分光測定等を行い、深さによる底質中フミン物質の変化速度を、堆積速度等と対比して定量的に検討する。これらの結果をフミン酸、フルボ酸標準試料及びその加熱実験生成物の3次元蛍光分光測定結果と対比する。</p> <p>フェーズ：フェーズで得られた知見を基に、酸化チタン、フェントン反応、オゾン処理等による高次酸化処理を検討する。また、英虞湾底質の有機物の起源、分解過程と近年の底質のCOD増加とを総合的に検討するため、英虞湾底質中のフミン物質溶液について、化学的酸素要求量CODの測定を行う。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <p>(1) 英虞湾の3カ所から抽出したフミン酸、フルボ酸について、深度別にサイズ排除クロマトグラフィー解析を行った結果、深度が深くなるにつれて(堆積時間が長時間になるにつれて)、分子量分布が高分子量領域にシフトする傾向が得られた。また、フミン物質の特性解明の一端として、立神とタコノポリから抽出したフミン物質のIR測定を行った。</p> <p>フミン酸の分解法のアプローチとして光フェントン反応を用いる手法を検討した。フミン酸初期濃度を10mg/Lと設定し、Fe(II)や過酸化水素の初期濃度を最適化した。また、全有機炭素の減少率も測定した。さらに、サイズ排除クロマトグラフィーにより分子量分布の変化を検討した。酸化チタンによる光触媒分解と同様に、フェントン反応によりフミン物質を分解・低分子化することができた。</p> <p>(2) 2004年7月に湾央・湾奥の二地点の底質をサンプリングし、深さ0.3-3.6-6.6mの計6点について、フミン物質の抽出処理を行った。抽出溶液の3次元蛍光分光測定を行ったところ、フミン酸様の蛍光スペクトルが得られた。これら抽出溶液の定量的な3次元蛍光分光測定を行うため、全有機炭素濃度TOCをそろえた希釈率の溶液を作成し、3次元蛍光分光測定を行った。また、フミン酸、フルボ酸標準試料及びその加熱実験生成物の3次元蛍光分光測定を行い、蛍光スペクトルの特徴とその変化を追跡した。</p> <p>英虞湾底質中のフミン物質溶液の254nmでの吸光係数および310nm励起430nm蛍光強度を用いた吸光・蛍光ダイヤグラムにおける腐植物質の変化傾向を解析した。また、英虞湾底質中のフミン物質溶液の化学的酸素要求量CODの測定を行い、底質の深さ方向へのCODの変化を調べた。また、これらの底質試料の254nmでの吸光係数および310nm励起430nm蛍光強度を用いた吸光・蛍光ダイヤグラム上での変化傾向と対比検討した。</p>
<p>主な成果</p> <p>具体的な成果内容</p> <p>1. 英虞湾中のフミン物質はカルボキシル基に富んでいる事が分かった。また、土壌由来のフミン物質の</p>

IR スペクトルとの比較を行った結果、英虞湾底質中のフミン物質と土壌由来のそれとは、末端基の構造に違いが見られた。

2. 英虞湾底質湾奥・湾中央 2 箇所（深さ 0.3-3.6-6 m の計 3 点）からの抽出溶液の 3 次元蛍光分光測定結果から、アミノ酸やタンパク質のような生体活性物質とフミン物質様のものが観察され、3 次元蛍光分光測定を行ったところ、440nm の蛍光強度（励起波長 340nm）が深さと共に増大した。各地点での堆積速度は 2~3cm/年程度なので、10cm までの深度は 20~30 年程度にあたる。これは、フミン物質標準試料の加熱加速実験から推定される変化速度と大体あっており、フミン物質の官能基が深さ方向に変化していると考えられる。

英虞湾底質中のフミン物質溶液の COD の測定を行ったところ、底質の深さ方向へ COD が増加する傾向が見られた。これらの底質試料の 310nm 励起 430nm 蛍光強度は、COD と非常に良い相関を示している。英虞湾底質フミン物質の官能基が深さ方向に増加しており、英虞湾底質フミン物質は、起源物質から生成されている途中であることが示唆された。

特許・論文・発表

特許件数：3

論文数：4

口頭発表件数：3

研究成果に関する評価

1. 国内外における水準との対比

・海洋性フミン物質の特性を解明した研究は、国内外でほとんど無く、その知見の重要性は高く、研究成果は国際的学術雑誌に掲載されている。また、海洋性フミン物質に関する 3 件の特許も、その実用化が大いに期待されている。

・国内外において、フミン物質の 3 次元蛍光分光測定は行われているが、その水準はもちろん超えている。その結果を、標準物質の加熱実験と対比し、また堆積速度と対比して、英虞湾底質フミン物質が 10 年スケールで生成途上であることを明らかにしたことは、世界で類を見ない成果である。

2. 実用化に向けた波及効果

泥中の海洋性フミン物質を安価で簡便に分離回収する手法は、既に特許に出願済み（「泥中フミン物質の分離回収方法」）で、現在審査請求中である。また、この抽出した海洋性フミン物質をアレルゲン低減化に応用できる知見は、特許を申請済み（特願 2007-37362）である。さらに、光触媒担持水質浄化用焼結体についても、特許を申請済み（特願 2006-23777）である。現在、これらの 3 件の出願特許についての市場調査を三重 TLO を通じて行っており、複数の企業からの問い合わせ・相談が寄せられている状況である。

残された課題と対応方針について

- (1) 現在、英虞湾と有明海の底泥中のフミン物質を抽出し、オゾン処理による分解・無害化を試みている。本手法も、学術論文だけでなく、特許申請を予定している。
- (2) 英虞湾底質からの抽出溶液の 350nm 付近の蛍光ピークは、アミノ酸・タンパク質様物質によると考えられ、その起源はアコヤガイ洗浄によるアカ等の可能性がある。アコヤガイ生体成分の加水分解物などの分析結果との対比が必要であろう。いずれにせよ、底質の活性な有機物の割合が 20~30 年程度の時間経過とともに増大している可能性を示唆しており、近年の底質の COD 増加に寄与している可能性がある。底質の浄化についても、現在だけでなく将来にわたっての検討が必要である。

	JST 負担分（千円）							地域負担分（千円）							合計
	H14	H15	H16	H17	H18	H19	小計	H14	H15	H16	H17	H18	H19	小計	
人件費	-	-	-	2,965	2,623	-	5,588	-	-	-	-	-	-	-	5,588
設備費	-	-	-	-	490	-	490	-	-	-	-	-	-	-	490
その他研究費 （消耗品費、 材料費等）	-	700	2,000	7,420	4,470	-	14,707	-	-	-	-	-	-	-	14,707
旅費	-	-	-	315	587	-	1,184	-	-	-	-	-	-	-	1,184
その他	-	-	-	61	182	-	275	-	-	-	-	-	-	-	275
小計	-	700	2,000	10,761	8,352	-	22,244	-	-	-	-	-	-	-	22,244

代表的な設備名と仕様

JST 負担による設備：小型ボックス炉 (KBF828N, 光洋サーモシステム)、電気炉装置 (KBF624N, 光洋サーモシステム)、オゾン発生装置 (ED-OG-R4, エコデザイン)、他

地域負担による設備：