

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18404011

研究課題名（和文）ヒ素汚染地域の土壌からのメチルヒ素エミッション測定

研究課題名（英文） Study on the emission of methyl arsenic from contaminated soil

研究代表者

氏名（アルファベット）福士 謙介（FUKUSHI KENSUKE）

所属機関・所属部局名・職名東京大学・サステナビリティ学連携研究機構・准教授

研究者番号 30282114

研究成果の概要：

本研究の目的はタイやバングラデシュのヒ素汚染地域から大気中に放出されるヒ素の量と速度を測定し、さらに、大気中の動きを予測し、そのフェートを明らかにすることである。メチルヒ素へ変換する微生物の生理活性と濃度を測定し、間接的にエミッションを推定することを試みた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	4,420,000	1,020,000	5,440,000
2007 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	14,220,000	3,960,000	18,180,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：ヒ素、メチルヒ素、バングラデシュ、エミッション、土壌

1. 研究開始当初の背景

ヒ素による汚染は世界の多くの地域で深刻である。その原因は鉱工業などの人為的な物の場合もあるが、自然にヒ素を土壌中に含んでいる場合もある。たとえばバングラデシュはインド東部に属する国で、その国土の 8 割がヒ素により汚染されている。近年、様々な理由（地下水位低下による酸化、微生物による溶出等）によりその土壌中のヒ素が地下水に溶出して多くの関心を集めている。バング

ラデシュの賦存ヒ素量は約 5 億トンと推定されており、世界の中でも群を抜いて多い。バングラデシュ以外の地域（ネパール、タイ、メキシコ、中国など）でもヒ素汚染地域はアジアや中南米などに確認されており、我が国として注目すべき汚染地域は、南部タイの汚染地域（ロン・ピブン地区）である。ロン・ピブン地区は古くから、スズ鉱山で栄えていたが、ヒ素を高濃度に含む廃鉱石が徐々に酸

化し、水溶性の亜ヒ酸として表層水を汚染した。

土壤中に普遍的に存在するメタン生成古細菌（例えば*Methanobacterium formicicum*）等がヒ素を還元し、常温で気体であるメチルヒ素（MMA, DMA, TMA等）に変換する能力を持つことは知られており、土壤中にメタン生成古細菌は常在するので、汚染土壤中からは常にある程度のヒ素が大気中に放出されているものと思われる。メチルヒ素は無機態のヒ素よりもかなり毒性が低い（TMAの場合、約1万分の1）が、自然の生態系などでどのような変遷を受けるかは不明である。なお、蒸散したヒ素は大気中を巡り降雨と共に海洋や地上に還元されると予測しており、ヒ素が世界中に拡散される可能性をこの研究グループは危惧している。本研究グループの今までの研究でも自然サンプルより採取されたメタン生成菌のある一定のグループにヒ素気化能力があることを確認している。

このような背景のなか、バングラデシュやタイなどヒ素による土壤汚染地として代表的な地域における自然のメチルヒ素エミッションを測定し、ヒ素メチル化（ガス化）によるヒ素汚染物質浄化技術導入に関する安全性を検討したい。

2．研究の目的

本研究の目的は当初、タイやバングラデシュのヒ素汚染地域から大気中に放出されるヒ素の量と速度を測定し、さらに、大気中の動きを予測し、そのフェート进行を明らかにすることであり、また、それらの基礎データを元に、対象地域の地理的特性とメチルヒ素蒸散量を関連づけ、自然ヒ素エミッション量・速度をリモートセンシングデータから算出するためのモデルの提案も行うこととしていたが、ヒ素をメチル化する微生物の生理的な特性が明らかにされないで現場での土壤からのエミッ

ションを調べることは、その結果の汎用性に関して。

3．研究の方法

土壤からのメチルヒ素エミッションの測定を行うことを計画し、現地にメチルヒ素捕集装置を設置した。しかし、ヒ素のエミッション速度が小さいため、活性炭カラムからはほとんどヒ素が検出されなかった。エミッション測定は継続して進行中であるが、ヒ素をメチル化する微生物の生理的な特性を理解し、ヒ素汚染地域からのエミッション量を間接的に予測する方向に研究方向を軌道修正している。ヒ素メチル化微生物(AsMB)とメタン生成菌の計数は本研究グループが改良したMPN法で行った。

4．研究成果

異なる環境条件下における嫌気性消化プロセスのヒ素の気化特性を調べるにあたり、中温域で運転されている嫌気性消化槽からの汚泥を用い、2.5、7.5、22.5、37.5、75 mg l⁻¹ という異なるヒ素濃度条件下で嫌気性消化槽の運転を行った。いずれのヒ素濃度条件下においても気体ヒ素の生成が確認され、また気体ヒ素の形態はどの場合もトリメチルアルシン（TMA）のみであった。これまでの知見では、嫌気性消化汚泥からアルシン、モノメチルアルシン（MMA）、ジメチルアルシン（DMA）、TMAの4種の気体ヒ素の生成が確認された報告、また牛糞由来微生物、汚染土壤由来微生物を用いてメタン生成槽からアルシンとMMAの生成が確認された報告がある。本研究ではTMAのみであり、これまでの報告と関与している微生物群が異なる可能性が示唆された。気体ヒ素生成速度に関しては、ヒ素濃度が高くなるにつれて大きくなることが分かった。ヒ素の毒性のメタン生成活性に与える影響は、加えたヒ素濃度

が高くなるにつれ ($2.5 \text{ mg l}^{-1} \rightarrow 75 \text{ mg l}^{-1}$) メタン生成速度の低下が大きくなる (ヒ素を加えない場合のメタン生成速度に対して、53.6%、46.9%、19.4%、9.15%、6.1%(2.5、7.5、22.5、37.5、75 mg l^{-1} の順)) という結果となった。ヒ素濃度が $2.5\text{-}37.5 \text{ mg l}^{-1}$ の場合ではその後回復が見られたが、75 mg l^{-1} では回復は見られなかった。このことから 37.5 mg l^{-1} までのヒ素濃度に対しては馴化する能力があることが分かった。ヒ素濃度が 75 mg l^{-1} の場合ではメタン生成がほぼ停止していたが、TMA の生成は起きていた。このことよりメタン生成細菌以外の微生物もヒ素の気化に関与していることが示唆された。

メタン生成活性に対する気体ヒ素生成活性を調べると 0.042、0.064、0.070、0.138 $\mu\text{mol As mmol CH}_4^{-1}$ という値が得られた。牛糞由来微生物および汚染土壌由来微生物を用いたメタン生成槽におけるこの値は 0.089 (牛糞由来微生物)、0.022 (汚染土壌由来微生物) $\mu\text{mol As mmol CH}_4^{-1}$ であり、本研究で用いた嫌気性消化槽によるヒ素気化活性は、ヒ素の浄化へと応用が可能と示されたメタン生成槽と比較しても遜色のないことが示された。

ヒ素の気化を担っている微生物を特定するため、運転している嫌気性消化槽において、ヒ素を気化することが知られている水素資化性メタン生成細菌および酢酸資化性メタン生成細菌の存在を調べたところ、水素資化性メタン生成細菌 *Methanobacterium* spp. の存在が確認された。*Methanobacterium* spp. には高いヒ素気化能を持つと言われる *Methanobacterium formicum* が属しており、運転した嫌気性消化槽におけるヒ素の気化に対し *Methanobacterium* spp. の寄与が示唆された。

嫌気性消化槽からのヒ素気化において

Methanobacterium spp. の関与が示唆されたことより、そのヒ素気化特性を調べることとした。*Methanobacterium* spp. として、*M. formicum* および *M. bryantii* を用いた。いずれもヒ素を気化することが報告されている。この2種の水素資化性メタン生成細菌を異なるヒ素濃度条件 (2.5、7.5、22.5、37.5、75 mg l^{-1}) 下において純粋培養を行い、ヒ素の気化特性を調べた。*M. formicum*、*M. bryantii* とともに 37.5 mg l^{-1} のヒ素濃度までの培養系において気体ヒ素が確認され、その気体ヒ素形態はアルシン、モノメチルアルシン (MMA)、ジメチルアルシン (DMA)、TMA の4種であった。 37.5 mg l^{-1} までのヒ素濃度におけるヒ素のメタン生成速度への影響として 15% ほどの低下が見られた。しかし 75 mg l^{-1} のヒ素濃度においてはほぼメタン生成が停止するという結果となった。このことよりこれら水素資化性メタン生成細菌は 37.5 mg l^{-1} までのヒ素濃度には耐性があることが分かった。培養系内の各形態別ヒ素濃度 (As(III)、MMAA、DMAA、TMAO) と各気体ヒ素生成速度 (アルシン、MMA、DMA、TMA) を比較したところ、DMA の生成のみ DMAA の濃度変化に対して遅滞して起きていることが分かった。また、DMAA から TMAO への変換に関しても遅滞して起きていることが確認された。

気体ヒ素の最大生成速度に関しては、*M. formicum* の方が *M. bryantii* に比べ 1.6-6 倍高いヒ素気化能を持つことが示された。メタン生成速度に対する気体ヒ素生成速度を算出した結果を嫌気性消化プロセスにおける値と比較すると、各ヒ素濃度において純粋培養系の方が 2.5-12 倍大きいことが分かった。

純粋培養によりヒ素の気化特性が調べられたメタン生成細菌が嫌気性消化プロセス

においてどのようにヒ素の気化に寄与しているかを調べるために、*M. formicicum*、*M. bryantii* が属する *Methanobacterium* spp. の嫌気性消化プロセスにおける挙動を定量 PCR 法により追った。その結果、*Methanobacterium* spp. の 16S rDNA のコピー数は 10^6 - 10^7 ml⁻¹ のオーダーで存在することが分かった。純粋培養によりヒ素の気化特性を調べた *M. formicicum* の同コピー数と菌体量との比較から *Methanobacterium* spp. が *M. formicicum* であると仮定した場合の *Methanobacterium* spp. のメタン生成および気体ヒ素生成への寄与を推定したところ、メタン生成への寄与率は 20-280 %、気体ヒ素生成したとして、先に得られた *M. bryantii* の最大ヒ素気化活性の $1/10^4$ 程度の寄与になると言え、嫌気性消化プロセスにおけるヒ素の気化に対する *Methanobacterium* spp. としての寄与は非常に小さいものであることが分かった。このことより、嫌気性消化プロセスにおけるヒ素の気化には *Methanobacterium* spp. 以外の微生物の寄与が示唆された。

一方、ヒ素汚染地域として知られているバングラデシュにおいて、土壌中のヒ素をメチル化する微生物 (AsMB) の計数を行った。その結果、図 1 のようにメタン生成菌の約 3 オーダー程度低い数の AsMB が土壌中から検出された。なお、どの地域からも AsMB が検出されたことにより、ヒ素のメチル化 (気化) は普遍的に起こっていると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Hassan, K.M., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K. Leaching of arsenic in response to organic matter contamination in groundwater treatment practice. *Journal of Water and Environment Technology* 7 (1),

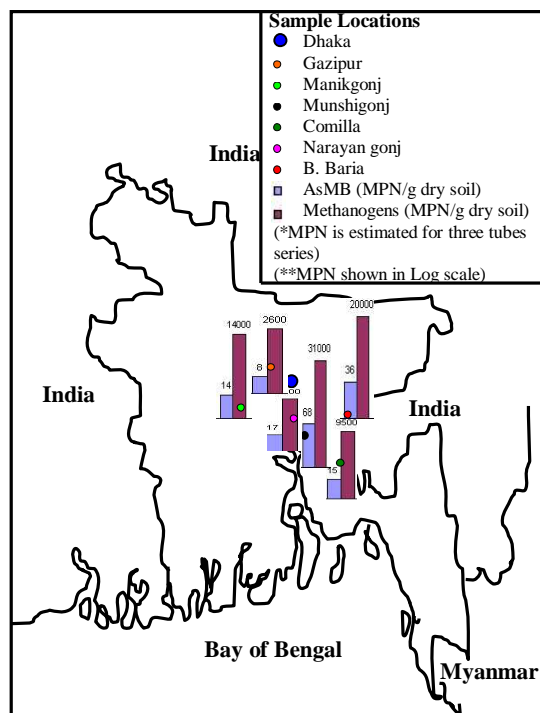


図 1 バングラデシュにおける土壌中のメタン生成菌数とヒ素メチル化微生物 (AsMB) 数。

-41, 2009.

S.M. Atiqul Islam, Kensuke Fukushi, Kazuo Yamamoto, Ganesh C. Saha, Estimation of biological gasification potential of arsenic from contaminated natural soil by enumeration of arsenic methylating bacteria (AsMB), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, 323-338, 2007

橋本崇史、イスラム・アティクル、福土謙介、山本和夫、嫌気性微生物によるヒ素気化、*用水と排水* 49-11 巻、941-950、2007

〔学会発表〕(計 3 件)

Hassan, K.M., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K. Organic hindrance in groundwater arsenic removal practice. *Proceedings of the Second International Symposium on Food and Water Sustainability in Asia (Macau, China)*. October, 2008.

Fukushi, K., Islam, S.M.A., Hassan, K.M., Hashimoto, T. Arsenic in the environment - microbial gasification of arsenic. *Proceedings of the 6th International Symposium on Southeast Asian Water Environment (Bandung, Indonesia)*. October, 2008.

橋本崇史、イスラム・アティクル、福士謙介、山本和夫：メタン生成細菌による嫌氣的ヒ素気化、第41回水環境学会年会講演集, p.170 (大阪, 2007.3)

〔図書〕(計1件)

S.M.A. Islam, K. Fukushi and K. Yamamoto Contamination of agricultural soil by containing irrigation water in Bangladesh: overview of status and a proposal for novel biological remediation, in *Environmental Toxicology*, A.G. KUNGOLOS (Ed), WIT Press, p.299-309, 2007

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

福士 謙介 (FUKUSHI KENSUKE)
東京大学・サステイナビリティ学連携研究機構・准教授
研究者番号：30282114

(2)研究分担者

(平成18年度～平成19年度)

徳永 光晴 (TOKUNAGA MITSU HARU)
金沢工業大学・環境・建築学部・教授
研究者番号：00301135

(3)連携研究者

(平成20年度)

徳永 光晴 (TOKUNAGA MITSU HARU)
金沢工業大学・環境・建築学部・教授
研究者番号：00301135