

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K20479

研究課題名（和文）最終処分場での硫黄酸化細菌が改質硫黄水銀固型化物の水銀溶出・揮発に及ぼす影響評価

研究課題名（英文）Effect of sulfur-oxidizing bacteria on leaching and volatilization of mercury from sulfur polymer mercury solidified/stabilized in waste landfills

研究代表者

尾形 有香 (Ogata, Yuka)

国立研究開発法人国立環境研究所・資源循環領域・主任研究員

研究者番号：50714200

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：最終処分場において微生物反応が改質硫黄水銀固型化物の安定性に及ぼす影響を明らかにするため、硫黄酸化細菌に着目し、水銀固型化物からの水銀の溶出・揮発に及ぼす影響を評価した。硫黄酸化細菌の共存により、水銀固型化物からの水銀の揮発が促進され、水銀の揮発量は無菌系と比べ18-58倍高い値を示した。一方、溶存態の水銀は検出されなかったことから、水銀固型化物から溶出した水銀は速やかに揮発するものと推察された。また、硫黄酸化細菌の株によって、水銀の揮発速度および揮発量が異なることが示された。最終処分場において水銀廃棄物を長期的に適正管理するためには、微生物反応による水銀放出の抑制を考慮することが重要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、今後需要が高まる最終処分場での改質硫黄水銀固型化物を用いた、長期的な適正管理方法の確立に貢献する。水銀固型化物からの水銀放出を抑制するためには、硫黄酸化細菌等の微生物反応の抑制が重要となることが示された。また、硫黄酸化細菌によって、水銀固型化物からの水銀の揮発が促進されるという、極めて新規性の高い知見を得た。

研究成果の概要（英文）：In order to reveal the effects of microbial reactions on the stability of sulfur polymer solidified/stabilized of mercury in waste landfills, we focused on sulfur-oxidizing bacteria to evaluate their effects on the leaching and volatilization of mercury from the mercury solidified/stabilized products. The coexistence of sulfur-oxidizing bacteria accelerated the volatilization of mercury from the mercury solidified/stabilized products, and the amount of mercury volatilization was 18-58 times higher than in the sterile system. On the other hand, there was no dissolved mercury detected, suggesting that the dissolved mercury volatilized quickly. It was also indicated that the rate and amount of mercury volatilization differed depending on the strain of sulfur-oxidizing bacteria. For the appropriate long-term management of mercury wastes in waste landfills, it is important to consider the control of mercury emissions through microbial reactions.

研究分野：環境工学

キーワード：水銀 最終処分場 改質硫黄水銀固型化物 硫黄酸化細菌

1. 研究開始当初の背景

水銀の人為的な排出および放出を防ぎ、人の健康および環境を保護するために、平成 29 年に、水銀に関する水俣条約が発効された。今後、最終処分場での水銀含有廃棄物の埋立量の増加が見込まれ、中長期的には、最終処分場における水銀廃棄物の安全で適正な管理方法を確立することが世界的な課題となっている。国内においては、水俣条約を踏まえ、廃棄物処理法施行令等が改正された。廃水銀および廃水銀等は、特別管理廃棄物に指定され、大臣指定の方法で硫化・固型化した上で、埋設することが規定された。水銀含有物を固型化するための結合剤としては、安定な固型化方法として広く知られている改質硫黄（粉末状の硫黄と添加剤を混合し、及び溶解することにより硫黄と添加剤とを反応させ高分子化したもの）を用いた方法が示されている。改質硫黄水銀固型化物（以下、水銀固型化物）の物理化学的特性や、水銀の放出・移動性については詳細な評価が実施されており¹⁾、知見が集積されている。一方、微生物反応が水銀固型化物に及ぼす影響は明らかとされていない。

最終処分場での物質変換は、物理化学的反応に加え、微生物反応が強く関与していることが知られている。水銀廃棄物の適正な管理方法の確立には、微生物反応が水銀固型化物の劣化や水銀溶出等に及ぼす影響を把握することが重要である。これまでに、好気性の化学合成独立栄養細菌である硫黄酸化細菌が、硫化金属を溶解し、金属類の溶出を促進する作用（バイオリーチング）を有することは広く知られている。また、硫黄酸化細菌は、一般環境中においても広く生息し、最終処分場においてもその存在が確認されている。

しかしながら、硫黄酸化細菌が、高い安定性を示す水銀固型化物に対しても、同様にバイオリーチング機能を発揮するのことは明らかとなっていない。水銀廃棄物の安全な管理方法を確立するためには、その影響を明らかにすることが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、硫黄酸化細菌が水銀固型化物からの水銀の溶出・揮発に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。更に、ここで得た水銀の放出特性を数理モデルで表現し、そのパラメータを水銀固型化物と細菌共存下で定量化した。

3. 研究の方法

(1) 実験材料

水銀固型化物は、純度が 99.9% 以上の水銀を用いて作製された硫化水銀に、改質硫黄（粉末状の硫黄と添加材としてジシクロペンタジエン[DCPD] を全体質量の 5% となるように添加したものを）を 1:1 となるように混合、熔融し作製されたものを対象とした。培養試験には破碎した水銀固型化物（粒径 1 mm 以下）を用いた。

硫黄酸化細菌は、*Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13701 株 および *Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13724 株の 2 株を用いた。これらの菌株は、いずれも硫黄をエネルギー源、二酸化炭素を炭素源として増殖可能な独立栄養細菌である。

(2) 実験方法

実験系は、ブランクとして、培地のみ系 (A)、培地と水銀固型化物の添加系 (B)、水銀固型化物及び *T. thiooxidans* NBRC 13701 株の共存系 (C)、および水銀固型化物と *T. thiooxidans* NBRC 13724 株の共存系 (D) の 4 系を作製した。試験は、本研究で開発した密閉バイアル試験系（詳細は 4 (1)) を用いて評価した。実験系 A 及び B は、バイアル瓶に 10 ml の 224 培地を分注し、実験系 B については、そこに破碎した水銀固型化物を 0.01 g 添加した。なお、培養液の pH は、実験系 C 及び D と同条件にするため調整した (pH1.7)。実験系 C と D には、それぞれ硫黄酸化細菌の前培養液を使用した。前培養は、乾熱滅菌を施した 500 ml 三角フラスコに、50 ml の 224 培地 (表 1) と 0.05 g の元素態硫黄を添加した後、各硫黄酸化細菌の前々培養液を 100 µl 植種し、綿栓を使用して振盪培養 (4 days, 30 °C, 120 rpm) を行った。増殖が確認された各硫黄酸化細菌の前培養液 10 ml をバイアル瓶に分注し、破碎した水銀固型化物を 0.01 g 添加した。これら 4 つのバイアル瓶を密閉し、振盪培養を行った (30 °C, 100 rpm)。経時的にガス状水銀を採取するとともに、試験終了時において各実験系の試験水を採取した。ガスおよび溶液中の水銀は、加熱気化法にて測定した。

表 1 224 培地成分

	濃度 (g L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0
KNO ₃	3.0
KH ₂ PO ₄	3.0
MgCl ₂ · 6H ₂ O	5.0 × 10 ⁻¹
CaCl ₂ · 2H ₂ O	2.5 × 10 ⁻¹
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.0 × 10 ⁻²
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	5.0
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	3.0 × 10 ⁻⁴
Yeast extract	1.0 × 10 ⁻¹

4. 研究成果

(1) 試験系の構築

予備検討として、硫黄酸化細菌共存下における水銀固定化物の安定性を評価したところ、水銀固定化物からの硫黄の可溶化が確認されるとともに、水銀の揮発化が示唆された²⁾。水銀固定化物からのガス状水銀の放出挙動を把握するためには、密閉系での試験系の構築が必要である。一方、硫黄酸化細菌は好気性の独立栄養細菌であるため、増殖のためには酸素と二酸化炭素の供給が必要である。これら条件を両立するため、硫黄酸化細菌の増殖維持とガス状水銀を捕捉するための水銀捕集管を接続可能な密閉バイアル試験系を構築した(図1)。バイアル瓶(容量100 ml)に対して、液量は10 mlと設定した。バイアル瓶の密閉は、フッ素 ETFE ライナーゴム栓を挿入した後、キャップで閉じた。そこに、ロック型横穴針を2本設置し、片方には、三方活栓と水銀捕集管(金アマルガム捕集管)を接続できるようにチューブを設置し、もう片方には三方活栓と0.2 μm フィルターを繋げた。振盪培養中は三方活栓を閉じて実施し、ガス状水銀を採取する際は、水銀捕集管を接続し、三方活栓を開けてポンプを用い吸引することで、発生したガス状水銀を水銀捕集管に捕捉するとともに外部から大気を流入し、試験容器中のガスを置換した。また、定期的に新たな水銀捕集管と入れ替えた。

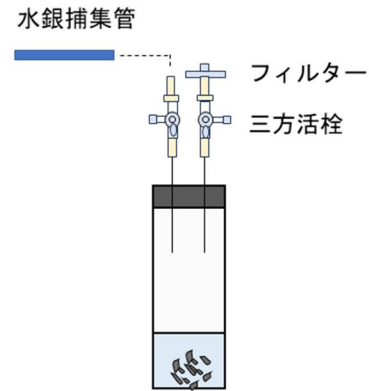


図1 硫黄酸化細菌の増殖維持とガス状水銀を捕捉可能な密閉バイアル試験系

(2) 硫黄酸化細菌による水銀固定化物からの水銀の揮発促進

培養試験における水銀固定化物からのガス状水銀の累積放出挙動を図2に示す。ブランクのため実施した実験系 A は、ガス状水銀は検出されなかった。また、水銀固定化物単体(実験系 B)では、ガス状水銀はほとんど放出されず、試験終了時の累積放出量は0.05 ngであった。一方、硫黄酸化細菌 *T. thiooxidans* NBRC 13701 株を植菌した実験系 C では、試験開始後3日目よりガス状水銀が1.6 ng 検出され、その後サンプリング毎にガス状水銀の放出が確認された。試験終了時には、ガス状水銀の累積放出量は3.2 ng になった。また、硫黄酸化細菌 *T. thiooxidans* NBRC 13724 株を植菌した実験系 D においても、試験開始後3日目よりガス状水銀が0.3 ng 検出され、その後サンプリング毎にガス状水銀の放出が確認された。試験終了時のガス状水銀の累積量は1.0 ng であった。以上のことから、硫黄酸化細菌の存在によって、水銀固定化物からの水銀の揮発が促進されることが明らかとなった。また、本試験期間におけるガス状水銀放出量の総量は、水銀固定化物単体(実験系 B)と比較して、*T. thiooxidans* NBRC 13701 株添加系(実験系 C)は58倍、*T. thiooxidans* NBRC 13724 株添加系(実験系 D)では18倍となった(図3)。硫黄酸化細菌の株の違いによって、水銀の揮発速度と揮発量が異なることが示された。なお、本試験では、全ての実験系において溶解態の水銀は検出されなかったことから、硫黄酸化細菌共存系では、水銀固定化物から溶出した水銀は速やかに揮発するものと推察される。

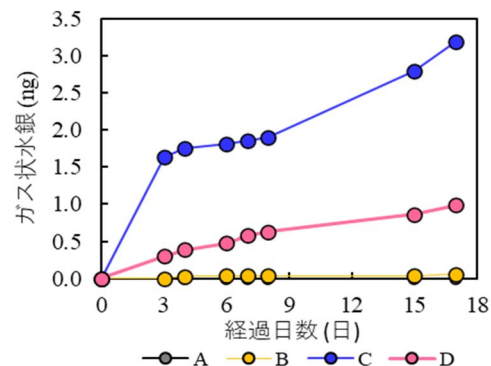


図2 硫黄酸化細菌共存による改質硫黄水銀固定化物からのガス状水銀の累積放出挙動

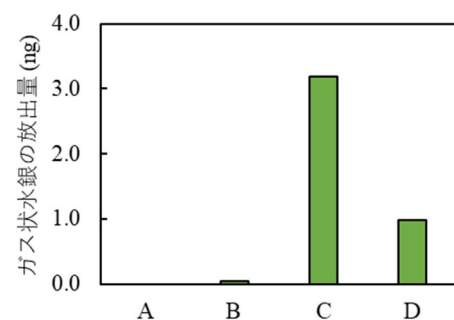


図3 硫黄酸化細菌共存による改質硫黄水銀固定化物からのガス状水銀放出の促進

(3) 硫黄酸化細菌共存下における水銀固定化物からの水銀放出モデルの検討

実験より得られたガス状水銀の累積放出量から、水銀固定化物からの水銀放出に係る動態を予想するためのモデルを構築した。モデル構築は水銀に関する質量保存則に基づき定式化するが、定式化に必要な放出速度を本研究では直接測定していないため、ガス状水銀の累積放出量と経過日数の関係を関数 $F(t)$ にフィッティングしその傾きを放出速度と扱った。ここで $F(t) = a[1 - \exp(-bt)]$ と定義したとき、水銀固定化物単体 (Case B) では $a = 0.051$ 、 $b = 0.166$ (決定係数 0.74) となり、*T. thiooxidans* NBRC 13701 株共存下 (Case C) の場合は、 $a = 3.13$ 、 $b = 0.16$ (決定係数 0.90)、*T. thiooxidans* NBRC 13724 株共存下 (Case D) の場合は、 $a = 1.23$ 、 $b = 0.088$ (決定係数 0.99) であった。図4に、実測値とシミュレーション値を併せたものを示す。

水銀固型化物からの水銀放出をシミュレーションするための基礎方程式は次式となる。

$$m \frac{dw(t)}{dt} \equiv -\frac{dF(t)}{dt} = -a \cdot b \cdot \exp(-bt) \quad (1)$$

ここで、 m ：水銀固型化物の質量 (g)、 $w(t)$ ：固型化物中の水銀濃度 (ng/g)、 t ：経過時間 (day) である。したがって、式(1)を経過時間で積分すれば、水銀放出下にある固型化物の水銀濃度を予測するための式が次のように得られる。

$$w(t) = w(0) + \frac{a}{m} \cdot [\exp(-bt) - 1] \quad (2)$$

式(2)を用いて、水銀固型化物からの水銀放出量を揮発率として表わすと、本試験条件下では30日間は揮発が顕著であるが、30日を経過すると揮発は収まる傾向となった。試験開始後60日目の揮発率は、水銀固型化物のみの場合 (Case B) は $1.1 \times 10^{-6}\%$ であったのに対し、硫酸化細菌共存系では、Case C の場合は $7.0 \times 10^{-5}\%$ 、Case D の場合では $2.8 \times 10^{-5}\%$ となり、硫酸化細菌の共存によって揮発量が24~61倍に増加することが示された。ただし、本試験は硫酸化細菌の最適条件下でのバッチ試験での結果であるため、今後、最終処分場条件下での連続試験の実施やパラメータの取得等、シミュレーションの検証を行うことで、水銀固型化物を埋設した最終処分場の適正管理に資する科学的知見の提供が期待される。

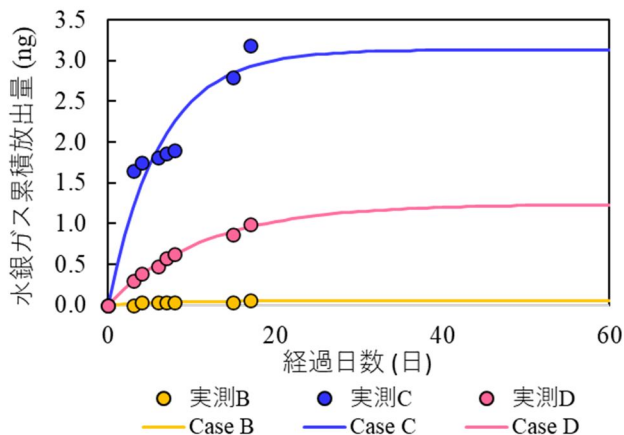


図4 硫酸化細菌共存による改質硫酸水銀固型化物からのガス状水銀の累積放出における実測値とシミュレーション値の比較

(4)おわりに

本研究において、最適条件下でのバッチ試験ではあるが、硫酸化細菌により水銀固型化物からの水銀放出の促進が確認されたことから、最終処分場において、水銀廃棄物を長期的に適正管理するためには、微生物反応に不適な環境条件の形成や水銀固型化物の破損防止等、微生物反応による水銀放出の抑制を考慮することが重要である。なお、現行の廃棄物処理法施行令等の改正では、それらを反映した管理法となっており、詳細は水銀廃棄物ガイドラインに記されている³。

<引用文献>

- ¹石垣智基ら (2017) 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書 (3K153004)
- ²尾形ら (2017) 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集 p487-488
- ³環境省 水銀廃棄物関係 <https://www.env.go.jp/recycle/waste/mercury-disposal/> (参照 2023-06-15)

<謝辞>

本研究の遂行にあたり、水銀放出モデルの検討において国立環境研究所 石森洋行様の協力を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 尾形有香, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人
2. 発表標題 硫黄酸化細菌による廃水銀等の安定化・固化物からの水銀の揮発挙動
3. 学会等名 廃棄物資源循環学会関東支部 講演会・研究発表会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------