

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19859

研究課題名（和文）ダム貯水池からの堆積物の挑戦的ヒ素低減及び不溶化手法の開発

研究課題名（英文）Development of an innovative method for decreasing and insolubilizing arsenic in sediment from Dam reservoir

研究代表者

伊藤 歩（Ito, Ayumi）

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90312511

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：As(V)還元細菌のAs(V)含有培地とFe(III)還元細菌のFe(III)含有培地に活性汚泥微生物を接種して無酸素培養した結果、As(V)態As濃度は減少してAs(III)態As濃度が増加し、溶解性Fe(II)濃度が増加し、活性汚泥中のAs(V)還元細菌とFe(III)還元細菌の存在を確認できた。
上述のAs(V)とFe(III)の還元細菌の培養物と培地をAs含有堆積物に添加して嫌気条件で振とう培養した結果、溶解性のAs濃度が増加した。堆積物中のAs(V)やFe(III)の一部を還元細菌によってAs(III)やFe(II)に還元することで堆積物中のAsを溶出除去できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果はFeやAlと共存する堆積物中のAsを微生物学的に低減するための新たな学術的知見を提供する。将来における水環境リスクの回避や埋立地確保の困難性、さらには資源循環および貯水池の持続可能性の観点から、将来の対策手法の一つとして、Asを含有する堆積物を適切に処理して土木資材として有効利用できることが望まれる。そのために堆積物中のAs含有量を低減するとともに、有効利用後に再溶出しにくい状態まで未利用資源である浄水汚泥を活用して不溶化するための新規低コスト型処理手法を開発するうえで本研究成果は役立つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The media containing arsenate or ferric oxide were inoculated with activated sludge to cultivate arsenate reducing bacteria and iron reducing bacteria, respectively. Arsenate concentration was decreased, while arsenite one was increased. And dissolved ferrous concentration was increased. These results suggested the presence of both reducing bacteria in activated sludge and their utilization to dissolve arsenic in sediment. Both reducing bacteria from the cultivation were added to the sediment containing arsenic from reservoir and cultivated under anaerobic condition, which resulted in an increase in dissolved arsenic concentration. This suggests that both reducing bacteria would be useful for the remediation of sediment polluted with arsenic.

研究分野：環境衛生工学

キーワード：ヒ素汚染修復

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の異常気象により長期に渡る大雨は甚大な洪水被害をもたらしている。既存のダム貯水池では堤体の嵩上げや放流管の増設などのダム再生事業が展開されている。貯水池の上流部に旧鉱山を有する地域では、過去の坑廃水の影響により有害な重金属類を含む土砂が堆積している場合がある。堤体の直上流部への仮締切などの設置に伴い堆積物の表面や深部が乱され、重金属を含んだ濁水と掘削した堆積物の処理が必要になると考えられる。

ヒ素 (As) の場合、ヒ酸 (H_3AsO_4 : As(V)) と亜ヒ酸 (H_3AsO_3 : As(III)) の化合物として存在し、As(III)は As(V)に比べてより有害であり、水に溶出して拡散しやすい。濁水に関しては、既存の技術を応用して処理できる。一方、ヒ素を含む土壌については、通常、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) などの水酸化物や酸化物を用いた共沈や吸着によって不溶化した後、埋戻しや埋め立て処分される。しかしながら、資源循環の観点から、掘削した堆積物や濁水中の浮遊物質は、As 含有量を低減するとともに As の不溶化処理を施した後に、埋戻し材や盛土材のような土木資材として有効活用されることが望ましい。

2. 研究の目的

将来における水環境リスクの回避や埋立地確保の困難性、さらには資源循環および貯水池の持続可能性の観点から、将来の対策手法の一つとして、As を含有する堆積物を適切に処理して土木資材として有効利用することが考えられる。そのために堆積物中の As 含有量を低減するとともに、有効利用後に再溶出しにくい状態まで未利用資源である浄水汚泥を活用して As を不溶化するための新規低コスト型処理手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

3.1 As 還元および Fe 還元細菌の培養実験

まず、As(V)還元細菌と Fe(III)還元細菌の培養液をそれぞれ得るために、盛岡市内の下水処理場から採取した活性汚泥と嫌気性消化汚泥を植種源とした。培地は Zhang ら (J. Environ. Sci., 24(3), 440-448, 2012) の報告を参考とし、有機炭素源としての乳酸ナトリウムおよび酵母エキスと無機塩類を含む液体状とし、As(V)還元細菌の培養培地では基質として $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を As(V)濃度が 100 mg/L となるように、Fe(III)還元細菌の培養培地では基質として Fe_2O_3 を Fe(III)濃度が 500 mg/L となるように加えた。容量 30 mL のセブタム付キャップ式のガラス製バイアル瓶を複数個用意し、それらに液体培地を採取した後、植種源を加え、 N_2 ガスで 5 分間パージすることで無酸素状態として嫌気培養を開始した。

As(V)還元細菌については、7 日間程度の培養期間とした。経時的に試料を採取し、孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過し、As(III)態 As および As(V)態 As 濃度を高速液体クロマトグラフ (Shimadzu, CLC-10Avp システム) -ICP/MS (HPLC-ICP-MS) を用いて測定した。培養液 1 mL を新しい液体培地 20 mL を含む培養ビンに添加し、上記の培養を繰り返した。

Fe(III)還元細菌については、30 日間程度の培養期間とした。経時的に試料を採取し、遠心分離 (3,000 rpm, 5 分) 後の上澄み液を孔径 0.22 μm のフィルターでろ過し、そのろ液の溶解性 Fe(II)濃度を 1,10-フェナントロリン法で測定した。培養液 1 mL を液体培地 20 mL に添加し、上記の培養を繰り返した。

3.2 堆積物からの As の溶出実験

本研究に用いた堆積物は盛岡市内の四十四田ダム堆積物のコアサンプルである。堆積物を酸で加熱分解処理し、その分解液の As 濃度を ICP/MS で測定し、堆積物の乾燥重量当たりの量に換算して含有量を求めた。含有量は 547 mg/kg であり、過去の坑廃水の影響を受けた部分のコアサンプルを用いた。

四十四田ダムの堆積物と、上述の As(V)還元細菌と Fe(III)還元細菌の継代・集積培養液 (各培養液と両培養液の計 3 条件) および液体培地を固液比で 1:10 となるように滅菌後のガラス製バイアル (容量 30 mL) に添加して懸濁液を作成した。液体培地は基本的に上述と同様の成分であるが、基質である As(V)と Fe(III)をそれぞれ除き、乳酸の濃度を 100 mM とした。比較のために還元細菌を含まない培地と超純水を添加した試料もそれぞれ用意した。 N_2 ガスでパージして無酸素状態とし、25°C、120 rpm で振とうした。培養期間は培養液を加えた 3 条件では 88 日間、培養液を添加しない 2 条件では 54 日間とした。

経時的に採取した試料の pH と酸化還元電位 (Eh) を測定し、遠心分離後の上澄み液を孔径 0.22 μm のフィルターでろ過した。ろ液に関して HPLC- ICP/MS を用いて形態別 As 濃度、1, 10-フェナントロリン法により溶解性 Fe(II)濃度を測定した。また、ろ液を酸処理した後、ICP/MS と ICP/AES を用いて溶解性全 As 濃度と溶解性全 Fe 濃度を測定した。

4. 研究成果

4.1 As 還元および Fe 還元細菌の培養実験

図-1 に汚泥添加時および植え継ぎ 1 回目での As(V)還元細菌培養液における溶解性形態別 As 濃度の経時変化を示す。汚泥無添加の場合では As(III)態 As 濃度は増加せず、As(V)態 As 濃度は初期濃度のままで変化しなかった。一方、活性汚泥あるいは消化汚泥添加時では、どちらも As(V)濃度は減少し、As(III)濃度は増加した。植え継ぎ 1 回目においても As(V)濃度は減少し、As(III)濃度は増加した。この As(III)濃度の増加は、下記の反応式(Huang, Chemosphere, 194, 49-56, 2018) に示されるように、汚泥中の As(V)還元細菌による As(V)の As(III)への微生物学的な還元によるものと考えられる。



これらの結果から、活性汚泥や消化汚泥には As(V)還元細菌が存在し、その細菌を集積培養できる可能性が示された。

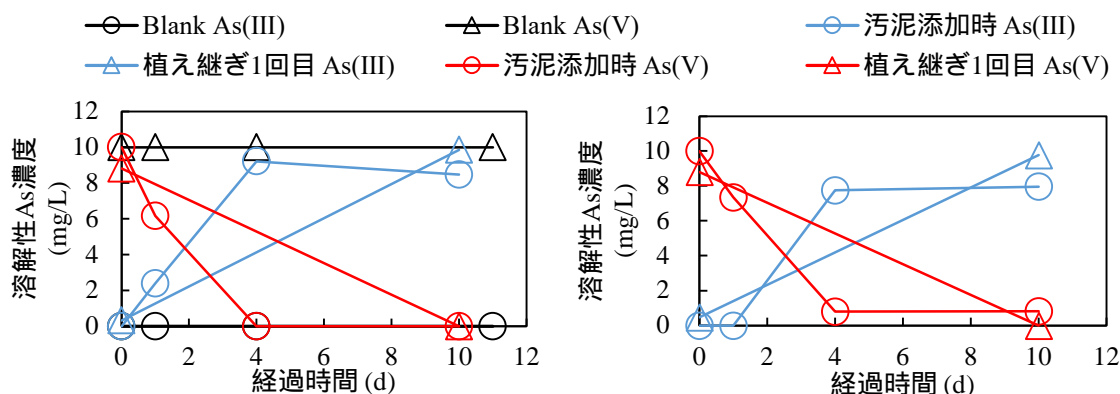


図-1 汚泥添加時および植え継ぎ 1 回目での溶解性形態別 As 濃度の経時変化
(左：汚泥無添加 (Blank) と活性汚泥添加、右：消化汚泥添加)

図-2 に汚泥添加時および植え継ぎ 1 回目での Fe(III)還元細菌培養液における溶解性 Fe(II)濃度の経時変化を示す。汚泥無添加の場合では、溶解性 Fe(II)濃度は増加しなかった。活性汚泥添加時では、Fe(II)濃度は増加した。その後の植え継ぎ 1 回目においても、溶解性 Fe(II)濃度は増加した。Fe(II)濃度の増加は、基質である Fe₂O₃ の Fe(III)が汚泥中の Fe(III)還元細菌によって還元され、Fe(II)酸化物が生じ、その一部が溶解したためと考えられる。消化汚泥添加時では、初期段階に溶解性 Fe(II)濃度は増加したが、その後の増加はみられなかった。そのため、消化汚泥での植え継ぎは行わず、後述の実験では活性汚泥での培養液を使用した。消化汚泥を添加した条件において、溶解性 Fe(II)濃度が減少したのは、消化汚泥によって硫化物が生じ、それが Fe(II)と反応して不溶性の FeS のような硫化鉄化合物が生じたことも一因として考えられる。

これらの結果から、活性汚泥や消化汚泥には Fe(III)還元細菌が存在し、その細菌を集積培養できる可能性が示された。

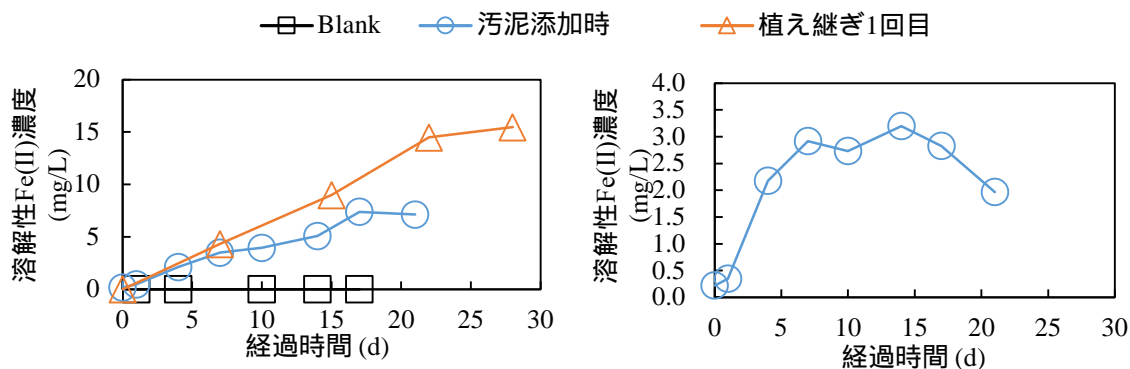


図-2 汚泥添加時および植え継ぎ 1 回目での溶解性 Fe(II)濃度の経時変化
(左：汚泥無添加 (Blank) と活性汚泥添加、右：消化汚泥添加)

4.2 堆積物からの As の溶出実験

図-3 に堆積物からの As 溶出実験における pH と Eh の経時変化を示す。なお、データは初期値を示さず、培養開始から 1 日目の値から示している。純水(凡例では「水」)のみの条件では、pH が 5.4 ~ 5.8 の範囲であり、Eh は 390 mV から徐々に 200 mV まで低下した。培養液を添加せずに培地のみとした条件では、pH が 6.1 から徐々に 7 程度まで上昇した。Eh は 1 日目では 345 mV であったが、5 日目に 33 mV まで低下し、その後、84 mV 程度まで一旦増加したが、54 日目に 61 mV に低下した。

As(V)還元細菌の培養液を添加した条件では、pHが6から6.7まで徐々に増加した。Ehは335 mVから5日目に-2 mVまで低下し、その後、徐々に増加して54日目に55 mVに達した。

Fe(III)還元細菌の培養液を添加した条件とAs(V)還元細菌の培養液およびFe(III)還元細菌の培養液の双方を添加した条件（凡例では「As+Fe還元細菌」）では、pHは同様な変化を示し、6から5.2に一旦低下した後、13日目に6程度に回復し、その後は徐々に増加して54日目に6.6程度に達した。EhはFe(III)還元細菌の培養液を添加した条件では335 mVから5日目に58 mV、13日目に4 mVまで低下し、その後は徐々に増加して61 mVに達した。両培養液を添加した条件では、335 mVから5日目に100 mVに低下した後、緩やかに50 mV程度まで減少し、その後は50~60 mVで推移した。

水のみ以外の4条件において、Ehが5日目に顕著に低下したのは、培地の主成分である乳酸塩が堆積物中の酸化物を還元することで還元型の物質の割合が増加したことが一因として考えられる。水中のAsの平衡状態における存在形態を示すpH-Eh図にpHが6~7程度でEhが0~100 mVの範囲を当てはめると、As(III)に該当し、懸濁液は溶解性AsがAs(III)として存在できる条件になっていることが示唆される。

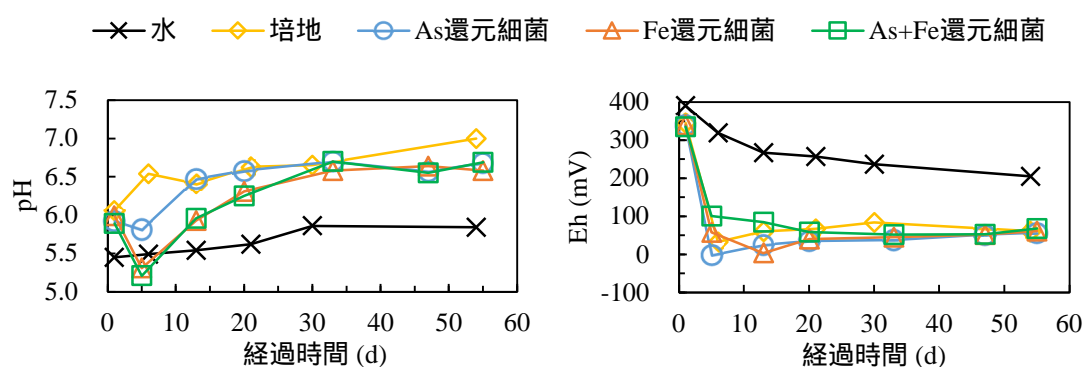


図-3 堆積物懸濁液におけるpHとEhの経時変化

図-4に堆積物懸濁液における溶解性の全AsおよびAs(III)態As濃度の経時変化を示す。なお、As(V)態Asは実験期間を通じてほとんど検出されなかった。純水のみでは、溶解性の全AsおよびAs(III)濃度は最大で12 μg/Lに増加し、土壌の汚染に係る環境基準値（溶出濃度）の10 μg/Lをわずかに上回ったが、他の条件に比べて低かった。培地のみでは、全AsおよびAs(III)態As濃度は培養開始から20日目にかけて徐々に増加し、約70 μg/Lに達したが、その後はほとんど増加しなかった。

As(V)還元細菌の培養液を添加した条件と両細菌の培養液を添加した条件では、全As濃度は培養開始から54日目にかけて徐々に増加し140~150 μg/Lに達した。前者の条件ではその後も濃度がさらに増加して88日目に340 μg/Lに達したが、後者の条件では濃度が大きく増加しなかった。Fe(III)還元細菌の培養液を添加した条件では、全As濃度は培養開始から20日目にかけて増加し、約200 μg/Lに達したが、33日目に約100 μg/Lに低下した後、再度増加して88日目に約240 μg/Lに達した。培地のみと培養液を添加した3条件について54日目までのデータを比較すると、後者の方において全As濃度が高いことから、細菌の働きによって堆積物からAsが効果的に溶出したと考えられる。54日目のAs(III)態As濃度も培養液を添加した3条件において培地のみと比べて高いことから、堆積物中のAs(V)の一部がAs(III)に還元されて溶出し易くなったと推察される。

堆積物濃度を100 g/L、As溶出濃度が約350 μg/Lの場合、溶出量(0.35 mg/L ÷ 0.1 kg/L)は3.5 mg/kgとなる。堆積物の含有量(約550 mg/kg)から溶出率(溶出量3.5 mg/kg ÷ 含有量550 mg/kg × 100)を求めると、0.63%であり、非常に低いことが分かる。

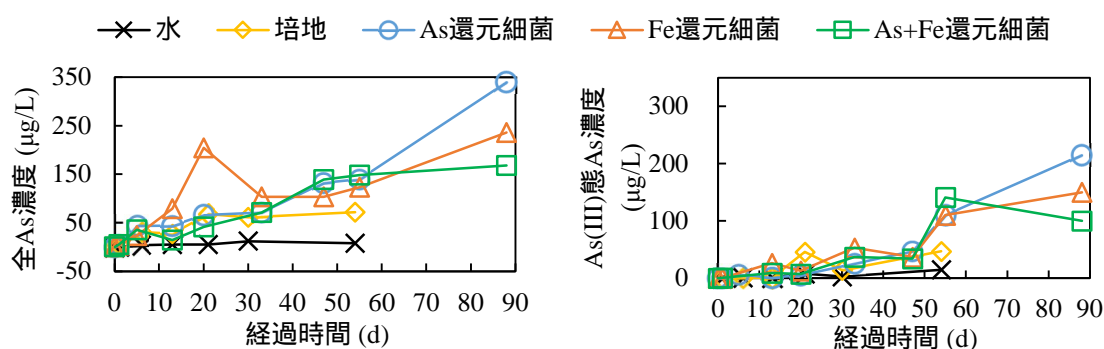


図-4 堆積物懸濁液における溶解性の全AsおよびAs(III)態As濃度の経時変化

図-5 に堆積物懸濁液における溶解性の全 Fe および Fe(II)濃度の経時変化を示す。水のみ条件では、全 Fe および Fe(II)濃度が徐々に 120 mg/L 程度まで上昇した。培地のみ条件では、培養開始から 13 日目にかけて濃度が一旦増加し、純水のみ条件よりも高くなるが、その後は低下した。この Fe 濃度の増加は、培地中の乳酸塩による堆積物中の Fe(III)の還元による Fe(II)の溶出や、Fe と乳酸塩との錯イオンの形成によるものと考えられる。

As(V)還元細菌の培養液を添加した条件では、全 Fe と Fe(II) の濃度は 5 日目から 13 日目にかけて約 2,000 mg/L と 470 mg/L までそれぞれ増加し、その後は徐々に低下して 47 日目に約 100 mg/L まで減少した。Fe(III)還元細菌の培養液を添加した条件では、全 Fe 濃度と Fe(II)は 5 日目から 20 日目にかけて約 2,500 mg/L と 600 mg/L までそれぞれ増加し、その後は低下して 47 日目に約 100 mg/L まで減少した。両細菌の培養液を添加した条件では、全 Fe は集積培養液に由来すると考えられる Fe の混入により 1 日目の濃度が高いが、5 日目に低下した。5 日目から 20 日目にかけて全 Fe と Fe(II)の濃度は約 2,500 mg/L と約 600 mg/L にそれぞれ増加し、その後は低下して 47 日目に約 100 mg/L まで減少した。

鉄(III)還元細菌の培養液を添加した 2 条件では、20 日目における溶解性 Fe(II)濃度は培地のみ条件よりも高かった。これは添加した鉄(III)還元細菌によって堆積物中の Fe(III)が Fe(II)に還元され、その一部が溶解したためと考えられる。また、溶解性全 Fe 濃度は Fe(II)濃度よりも顕著に高かった。鉄(III)還元細菌によって堆積物中の Fe(III)が Fe(II)に還元され、その Fe(II)が培地成分の乳酸塩や堆積物中の有機物と錯イオンを形成したためと考えられる。

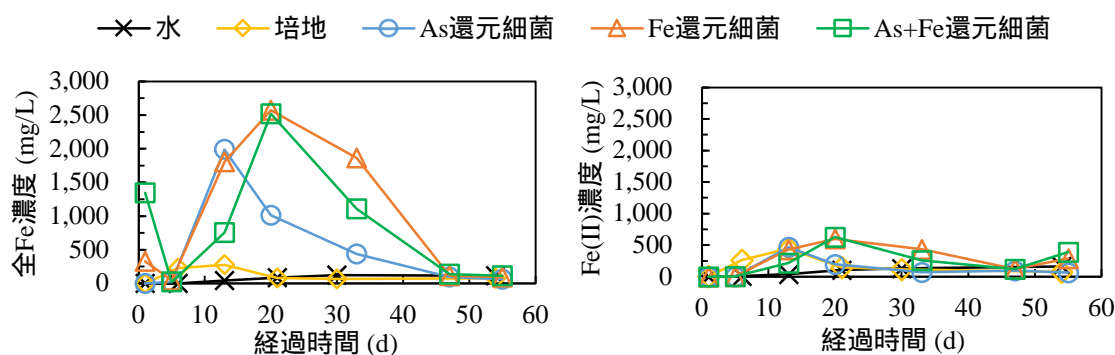


図-5 堆積物懸濁液における溶解性の全 Fe および Fe(II)濃度の経時変化

細菌の培養液を添加した 3 条件では、培養が進むにつれて懸濁液が赤褐色から黒色に変化した。堆積物について SEM-EDS による分析を行ったところ、S が 1%程度含まれていた。この S は過去の坑廃水に含まれる硫酸塩 (SO_4^{2-}) に由来するものと考えられる。集積培養物については各細菌を単離していないことから、他の細菌類も含まれている可能性があり、培養液に存在する硫酸塩還元細菌が堆積物中の硫酸塩を還元して硫化物を生成した可能性がある。この硫化物と懸濁液中の Fe(II)やその錯イオンが反応して FeS のような不溶性の硫化鉄化合物が生じ、培養液を添加した条件において溶解性の全 Fe 濃度が 20 日目以降に減少した可能性が考えられる。

細菌の培養液を添加した条件について、懸濁液を遠心分離して上澄み液を除去し、残留する堆積物に固液比が 1:10 となるように純水を加え、6 時間の振とうによる溶出操作を行った。遠心分離後の上澄液のろ液について溶解性の全 As 濃度を分析したところ、約 130 $\mu\text{g/L}$ であった。そこで、上述の残留堆積物に Al 含有浄水汚泥の HCl 酸性懸濁液を加えて As を不溶化処理した後、同様に純水を加えて溶出操作を行ったが、溶出濃度は 150 $\mu\text{g/L}$ であり、不溶化が起らなかった。そのため、残留堆積物に過酸化水素 (H_2O_2) 水を加えて混合した後、純水を加えて溶出操作を行ったところ、As の溶出濃度は 60 $\mu\text{g/L}$ に低下した。これは残留堆積物から溶出する As は As(III)であり、その As(III)の一部が H_2O_2 によって As(V)に酸化され、堆積物に存在する Fe や Al 化合物に再吸着したと考えられる。従って、還元処理した後の残留堆積物の As の溶出を抑制するためには酸化処理が必要であり、その後に Al 含有浄水汚泥を添加することで As を不溶化できると考えられる。

今後は微生物の増殖をモニタリングしながら還元的培養を強化するとともに Al の溶出も考慮した As 低減処理を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 細谷宥喜, 小笠原慶乃, 山西啓太, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩	4. 巻 79
2. 論文標題 鉄(VI)酸塩とAl含有浄水汚泥の併用による亜ヒ酸の酸化・不溶化と再溶解抑制効果の評価	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 土木学会論文集	6. 最初と最後の頁 n/a ~ n/a
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2208/jscej.23-25037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小笠原慶乃, 山西啓太, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩
2. 発表標題 鉄(VI)酸カリウムと浄水汚泥の併用 による亜ヒ酸の酸化と不溶化
3. 学会等名 土木学会第59回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 細谷宥喜, 小笠原慶乃, 笹本誠, 石川奈緒, 伊藤歩
2. 発表標題 鉄(VI)酸塩と浄水汚泥の併用による亜ヒ酸の不溶化とその再溶解抑制効果の検証
3. 学会等名 令和4年度土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小笠原慶乃, 細谷宥喜, 石川奈緒, 伊藤歩
2. 発表標題 鉄酸塩と浄水汚泥によるヒ素の不溶化とその再溶解抑制効果の評価
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 細谷宥喜, 小笠原慶乃, 山西啓太, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩
2. 発表標題 鉄(VI)酸塩とAl含有浄水汚泥の併用による亜ヒ酸の酸化・不溶化と再溶解抑制効果の評価
3. 学会等名 土木学会第60回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松橋波生, 細谷宥喜, 笹本誠, 石川奈緒, 伊藤歩
2. 発表標題 As還元およびFe還元細菌による貯水池堆積物からのAsおよびFeの溶出特性
3. 学会等名 令和5年度土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 細谷宥喜, 松橋波生, 石川奈緒, 伊藤歩
2. 発表標題 過去の鉱山廃水の影響を受けた貯水池堆積物からのヒ素の生物学的溶出
3. 学会等名 第58回日本水環境学会年会
4. 発表年 2024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
研究 分担者	石川 奈緒 (Ishikawa Nao) (10574121)	岩手大学・理工学部・准教授 (11201)	

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
---------	---------