

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：31302

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2023

課題番号：18KK0302

研究課題名（和文）東南アジア・南アジアにおけるヒ素汚染地下水の生物学的浄化方法の開発

研究課題名（英文）Development of Biotechnology Applicable to Arsenic Removal from Contaminated Groundwater in South and South-East Asia

研究代表者

宮内 啓介（MIYAUCHI, Keisuke）

東北学院大学・工学部・教授

研究者番号：20324014

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：ベトナムとカンボジアなどのメコンデルタで起こっている自然由来のヒ素による環境汚染問題に対して、海外の研究者と共同で、低コスト・省エネの地域結合型新規浄化技術を開発することを目的とした。地下水に多く含まれる亜ヒ酸を酸化するための微生物担体としてコークスを用いることとし、亜ヒ酸がコークスと結合し、表面でヒ酸に酸化されたのちにコークスから離脱することを実験室レベルで示した。この方法で生じたヒ酸と地下水に含まれる鉄イオンの共沈により、ヒ素を除去するシステムを構築した。実験プラントをカンボジアにて作製・設置し連続運転を行い、カンボジアのヒ素水質基準である50ppbまでヒ素を除去することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カンボジアやベトナムでは、飲料水として上水道の整備が進んでいるが、コストが高いという問題があり、灌漑用水として、ヒ素濃度が高い地下水を利用することがあることが明らかとなっている。コークスを用いた亜ヒ酸酸化と地下水中の鉄イオンによる共沈による、現地での維持管理が十分に可能な新たなヒ素浄化設備を構築することで、豊富な地下水資源を生活用水や農業用水に使用することができ、地域産業の発展に大きく寄与することが可能であると考えられる。また本研究では、微生物担体あるいはヒ素吸着剤としてコークスを用いることが可能であるという新たな知見も得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We aim to develop a novel clean-up system for arsenic contamination of groundwater derived from natural occurrences in the Mekong Delta area, including Vietnam and Cambodia. This system should be energy-saving and low-cost. We adopted coke as a carrier for microbes that oxidize arsenite to arsenate. In the lab-scale experiment, we showed that arsenite binds to coke, is oxidized to arsenate, and the resultant arsenate is released from coke. The indigenous ferrous ions will bind to the arsenate and co-precipitated. We constructed an arsenic removal pilot plant in Cambodia and continuously operated it. We successfully reduced the arsenic concentration to 50 ppb, the water quality standard for arsenic in Cambodia.

研究分野：応用微生物学

キーワード：ヒ素汚染浄化 地下水 メコンデルタ 亜ヒ酸酸化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ベトナム、カンボジア、バングラデシュ、ミャンマー、ラオス、中国等のアジア諸国では、ヒマラヤ山脈の地層由来のヒ素による地下水汚染が大きな問題となっている。これらの国ではWHO、UNICEF、JICA 等によるヒ素汚染の調査事例が多数報告されており、深刻なヒ素中毒の発生に対して警鐘が鳴らされている。上記の地域では農業が主要産業であるため、河川水だけでは灌漑用水を賅うことができず、地下水が重要な灌漑用水および生活用水として使用されている。そのため、地下水のヒ素汚染は無視することができない大きな問題である。申請者が平成24～28年度に行った基盤研究(B) (海外学術調査)でも、ベトナム・メコンデルタ地帯の地下水のヒ素濃度は高く、平均で500 ppb、高い場所では1000 ppb以上であった。また、ベトナムの地下水と灌漑用水のヒ素環境基準は50 ppbであるにも関わらず、これらの地下水が野菜畑の灌漑用水として使われていることや、地下水の使用により、表層土壌ではヒ素含量が高くなっていく傾向があることも分かった。

地下水のヒ素汚染を除去するために多くの装置が開発されているが、現地での維持管理が可能で安価なシステムはいまだに存在せず、そのような装置の開発が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究は、東南アジア・南アジアの熱帯・亜熱帯地域においてヒ素汚染地下水の利用によって起こるヒ素汚染問題を解決するための技術的方法の開発及びそれに関する調査研究を、ベトナム、カンボジア両国の研究チームと共同で行うことを目的とする。日本における小規模圃場実験により技術開発フレームワークが確定しつつある低コスト・省エネルギーの植物浄化技術を、現地に自生するヒ素高蓄積植物を用いて再構築し、安定かつ持続的な浄化技術の開発を行う。また、植物処理の前段に用いる微生物を用いた亜ヒ酸酸化によるヒ素除去技術に関しても、現地の地下水を用いた研究を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) サンプルングおよびヒ素・鉄濃度の測定

実験に用いる水は、プノンペンおよびその近郊の井戸から採取した井戸水を用いた。井戸水は複数の井戸から採取し、ヒ素濃度と鉄濃度を比色法で測定した。ヒ素濃度に関しては、サンプルをそのまま測った結果を全ヒ素濃度とし、ヒ酸分離カラムを通じたサンプルから得た濃度を亜ヒ酸濃度とした。測定結果をもとに、実験で使用するサンプルを決定した。

#### (2) コークスによる亜ヒ酸酸化能の測定

直径1cm程度のコークスを詰めた容器の上から、採取した井戸水を散布し、コークス層を通過した水を沈殿層にためて、処理水を得る装置(図1)を作成した。一定時間ごとにサンプルを採取し、ヒ素濃度の測定を行った。

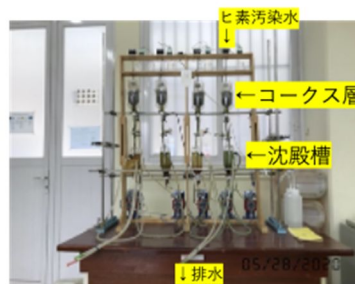


図1. 室内実験用亜ヒ酸酸化装置

#### (3) ヒ素濃度の測定

ヒ素濃度の測定はMerck社のMQuant Arsenic Test Kitを用いた。サンプルをヒ酸分離カラム(Metal Soft Center, Highland Park, NJ, USA)に通して、得られたものを亜ヒ酸のサンプルとした。

#### (4) 鉄、マンガン濃度の測定

鉄イオンの測定は、Merck社のSpectroquant Iron Testを、マンガンイオン濃度の測定は、Merck社のSpectroquant Manganese Testを用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) コークスを用いたヒ素汚染地下水中の亜ヒ酸の酸化

三角フラスコにメコンデルタで採取した地下水を入れ、オートクレーブしたものとし、2つずつ準備した。2つのうち1つにコークスを入れ、4つのフラスコ全てに亜ヒ酸を2000ppbになるように添加し、振とうした。一定期間ごとにサンプルングし、全ヒ素濃度、亜ヒ酸濃度を測定した。その結果(図2)地下水を滅菌することで亜ヒ酸酸化が行われなくなるこ

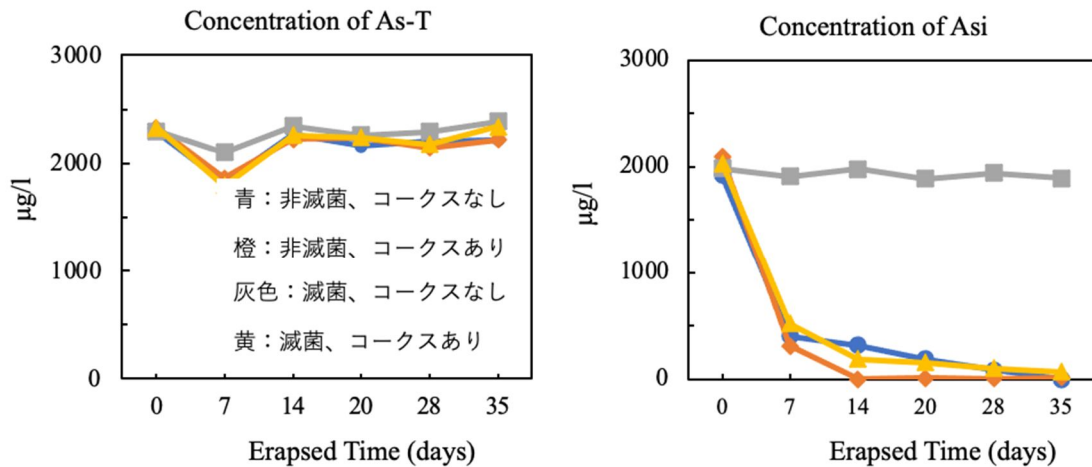


図2. 亜ヒ酸酸化におけるコクスと微生物の関与

とから、亜ヒ酸酸化に微生物が関与している可能性が高いことが示された。滅菌したものにコクスを加えることで亜ヒ酸酸化が起こったが、これがコクス表面における化学的な変化なのか、コクスを入れる際に系内に入った微生物によるものなのかは不明である。いずれにせよ、コクスの添加によって亜ヒ酸酸化が進むことが明らかとなった。非滅菌の地下水については、コクスの添加の有無にかかわらず酸化が進んだが、完全酸化にかかる時間を見ると、コクスの添加がプラスに働いていることが明らかとなった。これらのことから、還元状態にある、すなわち亜ヒ酸の比率が高いヒ素汚染地下水をコクスに通すことで速やかにヒ酸に酸化し、メコンデルタ地帯の地下水に多く含まれると予想される鉄イオンと共沈させることにより、ヒ素を除去することが可能であると考えられた。

(2) 室内実験装置を用いたヒ素汚染地下水の浄化実験

室内実験用のヒ素汚染水処理装置（図1）を作製した。メコンデルタ地帯の地下水を採取し、表1に示した流量で、コクス層に地下水を通した。Phase A では地下水をそのまま装置に供した。サンプリングは、コクス層に入る前、コクス層を通過した後、沈殿層から出た後の3ヶ所で行った。測定は、サンプリングした水のヒ素濃度（全ヒ素=As-T）、ヒ酸分離カラムを通したサンプル（亜ヒ酸=Asi）に対して行い、全ヒ素濃度から亜ヒ酸濃度を引いたものをヒ酸濃度（ヒ酸=Asa）とした。

表1 室内実験での地下水流量

Phases	流量
A (21日間)	1.0 L/day
B (11日間)	1.0 L/day
C (5日間)	1.5 L/day
D (5日間)	2.0 L/day

Phase AからDまで連続で実験をおこなった

図3に、Phase Aにおける全ヒ素濃度と亜ヒ酸濃度の結果を示す。還元状態にあると思われた地下水であったが、その亜ヒ酸含量が低いことが明らかとなった。時間の経過とともに全ヒ素濃度が減少しており、地下水の貯蔵タンク内で亜ヒ酸の酸化とそれに続くヒ酸と鉄イオン（Phase Aにおいては150 ppb程度）の共沈が起きている可能性が考えられた。Phase B以降は鉄イオンを25mg/Lになるように添加したが、貯蔵タンク内でヒ酸と鉄イオンの共沈が起き、コクス槽に入る前にヒ素濃度の減少が観察された。これは裏返せば、亜ヒ酸酸化が起きて、その時に鉄イ

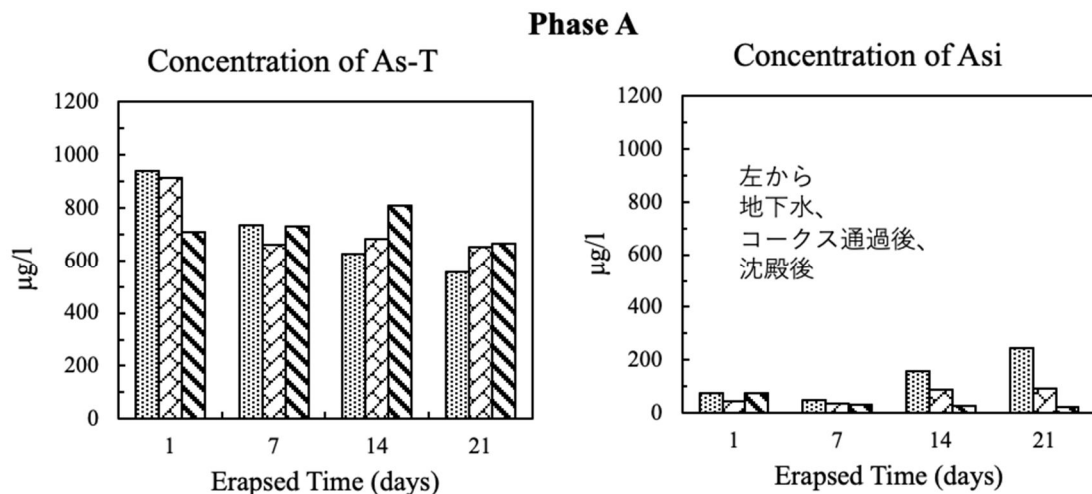


図3. 室内実験装置を用いたヒ素除去実験の結果 (Phase A)



オンが存在すれば、ヒ素濃度の減少が期待できる、ということでもある。結果として、Phase B から D においては地下水中のヒ素の 80-86%を除去することに成功した。

### (3) ヒ素汚染地下水の調査

プノンペン郊外の井戸を 24 ヶ所調査し、全ヒ素濃度、亜ヒ酸の割合、鉄イオン濃度を測定した。全ヒ素濃度およびヒ酸と亜ヒ酸の割合を図 4 に示す。これらの結果と、土地の借用が可能である場所を勘案し、PT-9 の井戸水を用いて、今後の研究を行うこととした。

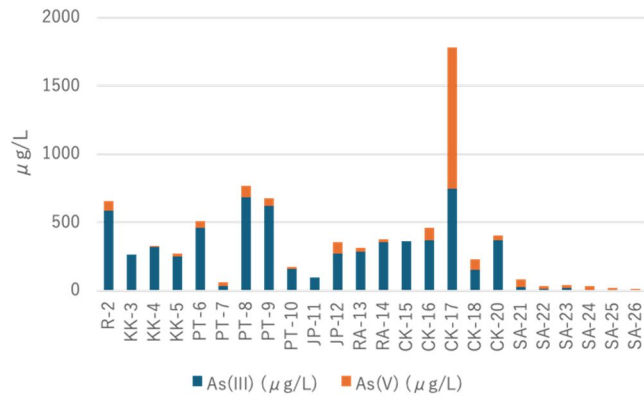


図4. 各井戸水のヒ素濃度とヒ酸・亜ヒ酸の割合

### (4) ヒ素汚染地下水浄化のためのパイロットプラントの建設と運転

決定した井戸がある敷地内に、浄化装置を建設した。浄化装置のイメージ図を図 5 に示す。現地に建設したプラントの写真を図 6 に示す。

運転をスタートし、毎週サンプリングを行い、温度、pH、EC、ORP、Fe 濃度、Mn 濃度、全ヒ素濃度、亜ヒ酸濃度をそれぞれ測定した。鉄イオンについては、実験サイト決定の際よりも濃度が低い状態が続

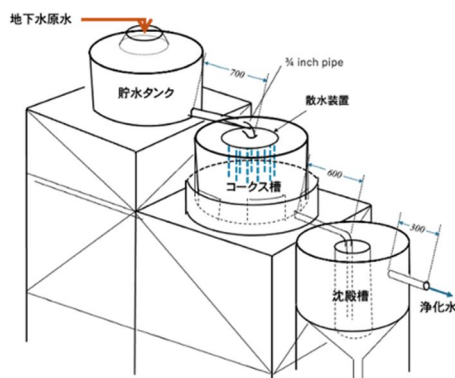


図5. 浄化装置イメージ図



図6. 現地に建設した浄化装置

いたため、沈殿槽に鉄イオンを添加する作業を行った。また、原水 (Raw water) に含まれる全ヒ素濃度は 750-1000 ppb とほぼ一定で推移したものの、亜ヒ酸濃度は 9 日目からほぼ 0 となったことから、井戸水のヒ素の構成成分が変化したことが明らかとなった。添加した鉄イオン由来と考えられるフロック状の濁りが生じ、沈殿が形成されなかったため、ポリマーを添加し沈殿形成を促した。その結果、約 100ppb にまで全ヒ素濃度を減少させることに成功した。

続いて、ポリマーの添加など追加の操作を省くことと、フロックによる濁度の上昇を抑えるため、沈殿槽の代わりに、粗ろ過装置とそれに続く緩速砂ろ過装置を設置した。新たな処理装置で

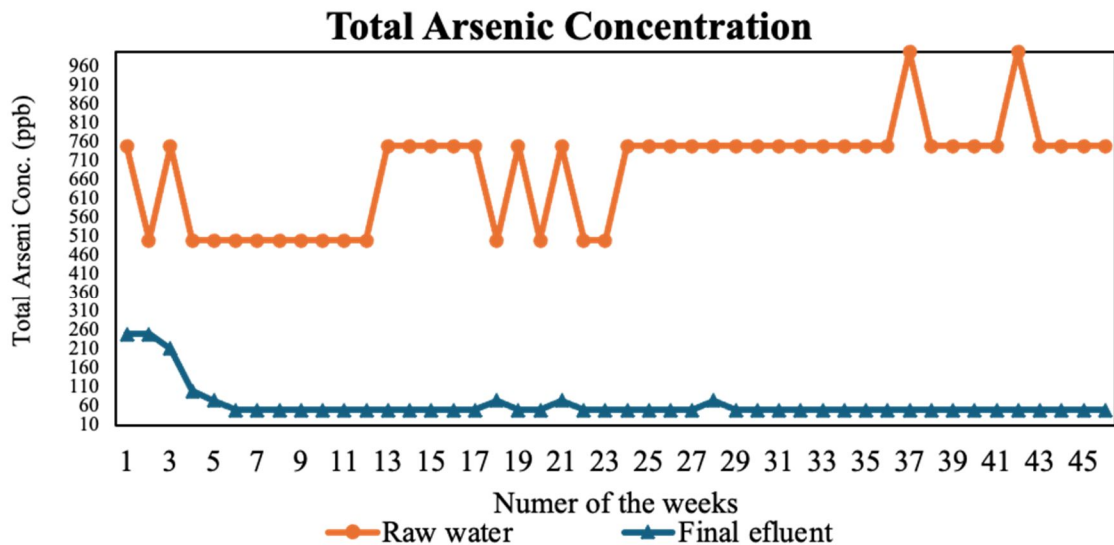


図7. 原水とヒ素除去装置処理後のサンプルの全ヒ酸濃度

浄化実験を行い、全ヒ素、鉄濃度、マンガン濃度の測定を行った。その結果、処理水の濁度が下がり、ヒ素濃度もカンボジアの基準値である 50 ppb にまで下げることが成功した（図 7）。

2023 年からは、土地貸借期間の終了に伴いこの装置を近くの小学校に移設し、同様に稼働させた。この小学校の井戸水の全ヒ素濃度は約 100ppb であり、そのうち約 8 割が亜ヒ酸であった。また、鉄濃度は約 5mg/L であった。約 40 週に亘って全ヒ素濃度、亜ヒ酸濃度、鉄濃度、マンガン濃度を測定した。ヒ酸と亜ヒ酸の構成比は変わることがなく、コークス槽とそれに続く過槽を通ることで、カンボジアにおけるヒ素の水質基準である 50ppb にまでヒ素濃度を低下させることに成功した（図 8）。亜ヒ酸の経時変化を見ると、コークス槽で亜ヒ酸がヒ酸に酸化されていることがわかる（図 9）。今後は、装置の安定した運転を続けるための条件を明らかにすること、ヒ素と鉄の共沈物からヒ素が再溶出しないようにする方法の開発等が必要である。

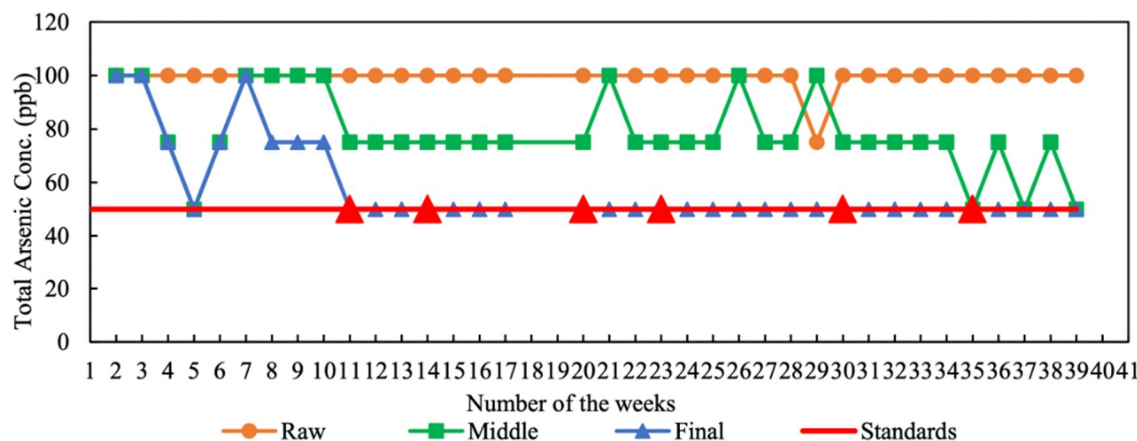


図8. 原水とヒ素除去装置処理後のサンプルの全ヒ素濃度 橙:原水 緑:コークス通過後 青:沈殿槽後(処理水)

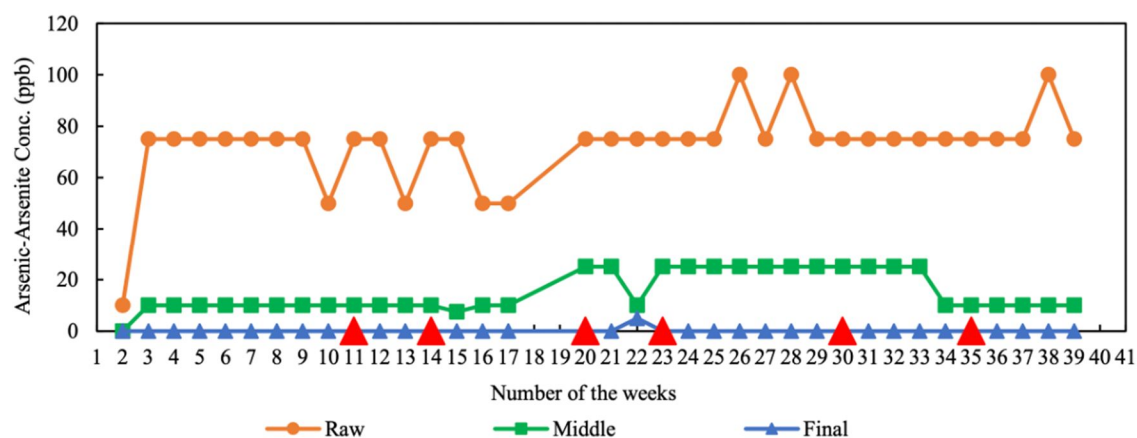


図9. 原水とヒ素除去装置処理後のサンプルの亜ヒ酸濃度 橙:原水 緑:コークス通過後 青:沈殿槽後(処理水)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮内啓介、黄田毅、青山智樹、長田渉希、井上千弘、北島信行、遠藤 銀朗
2. 発表標題 ヒ素高蓄積植物を用いたヒ素汚染土壌の浄化
3. 学会等名 環境バイオテクノロジー学会2019年度大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋森里、石井啓介、宮内啓介、遠藤銀朗
2. 発表標題 微生物を利用したメコンデルタのヒ素汚染水浄化技術の開発
3. 学会等名 平成30年度土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2019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	井上 千弘  (INOUE Chihiro)  (30271878)	東北大学・環境科学研究科・教授    (11301)	
研究分担者	黄田 毅  (KOHDA Takeshi)  (40727442)	東北学院大学・工学総合研究所・研究員    (31302)	

6. 研究組織（つづき）

	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	遠藤 銀朗  (ENDO Ginro)  (80194033)	東北学院大学・工学総合研究所・客員教授    (31302)	

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