

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12300

研究課題名（和文）微生物不活性化手法を用いた海成堆積物の長期・短期汚染リスク同時抑制手法の開発

研究課題名（英文）Development of a method to simultaneously reduce short-term and long-term contamination risks of marine sediments using microbial inactivation techniques

研究代表者

石山 高 (Ishiyama, Takashi)

埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・地盤担当・担当部長

研究者番号：80297621

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）：黄鉄鉱を含む海成堆積物は、長い期間大気中に放置されると徐々に酸性土壌へと変化し、そこからは様々な有害重金属類（鉛、カドミウム、ヒ素など）が溶出する。本研究では、アルカリ性の素材（炭酸カルシウム、酸化マグネシウム）を用いた海成堆積物の低コスト・低負荷型汚染対策手法を開発した。アルカリ性の材料は黄鉄鉱の酸化抑制剤として有効であり、海成堆積物に2.5wt%以上添加することで黄鉄鉱の酸化が抑制できることが分かった。酸化マグネシウムは、砒素の不溶化にも有効であることが分かった。本手法は、海成堆積物の長期・短期汚染リスクを同時抑制できることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、海成堆積物由来の土壌汚染が日本各地で発生している。開発した技術は従来技術よりも簡単で安価な技術であり、これにより土地所有者等に生ずる経済的なコスト負担が大幅に軽減される。また、安価な対策技術の開発により土地開発や都市開発が活発となるなど、本技術は環境面だけでなく、経済面でも大いに貢献する。

また、微生物活動を抑制することで土壌汚染を未然に防止するという本技術は、従来技術にはない独創的かつ画期的な発想に基づいている。微生物が引き起こす環境汚染は数多く存在することから、本技術は様々な環境汚染問題に展開できると考えている。

研究成果の概要（英文）： Marine sediments containing framboidal pyrite gradually change to acidic soil owing to long-term atmospheric weathering; subsequently, various harmful heavy metals such as lead, cadmium, and arsenic are leached into the environment. In this study, low-cost, environment-friendly countermeasures against long-term contamination risk of marine sediments containing alkaline materials (CaCO₃, MgO) were developed.

Alkaline materials were effective oxidation inhibitors of the pyrite, and the oxidation of the pyrite was suppressed even in the atmosphere by adding materials to the marine sediments with more than 2.5 wt%. MgO was also found to be effective in immobilizing arsenic. This method was able to simultaneously reduce the risk of long-term and short-term contamination of marine sediments.

研究分野：分析化学、無機化学、土壌環境学

キーワード：土壌汚染 黄鉄鉱 重金属類 微生物不活性化

1. 研究開始当初の背景

海成堆積物由来の土壤汚染では、含有量は自然レベルであるものの、基準を上回る重金属の溶出が問題となっている。この汚染は、海成堆積物に含まれるランボイダル型黄鉄鉱の酸化に伴う土壤の強酸性化(長期汚染リスク)と掘削直後における砒素、ふっ素、ほう素やセレンの溶出(短期汚染リスク)という2つの汚染リスクが原因で発生する(図1)。現在、海成堆積物の対策手法としては、遮水工封じ込めや吸着層工法など、黄鉄鉱と酸素や水との接触を遮断するとともに重金属類の溶出を防止する方法が採用されているが¹⁾、これらの方法は多大な労力と時間を要するため、簡便で迅速な対策技術の開発が切望されている(図2)。

黄鉄鉱の酸化には水や酸素のほか、土壤微生物が関与しており、硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌の働きにより、黄鉄鉱の酸化や硫酸の生成が促進されることが知られている²⁾。申請者は、これらの微生物の働きを抑えれば水や酸素との接触を遮断せずに黄鉄鉱の酸化が抑制できると考え、海成堆積物にホタテ貝の貝殻(CaCO₃)を加えpHを中性付近に制御することで微生物活性を抑える手法を開発した³⁾。この方法は、覆土や遮水シート処理を必要としないため、従来の対策技術に比べて簡便かつ迅速で工期短縮に伴う人的コストの削減効果も得られる。しかし、この方法では短期汚染リスクを同時に抑制することができず、黄鉄鉱の酸化抑制率も70%前後で留まるなど改善を要するいくつかの課題が存在した。硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌は中性から酸性領域で活性化するものが多いため、不活性化効果を高めるにはCaCO₃よりもアルカリ性の強い材料を適用する必要がある。このように、簡便迅速な海成堆積物の汚染対策技術を開発するには、微生物に対する強い不活性化機能と重金属類に対する不溶化機能を併せ持った材料を見つけ出すことが非常に重要である。

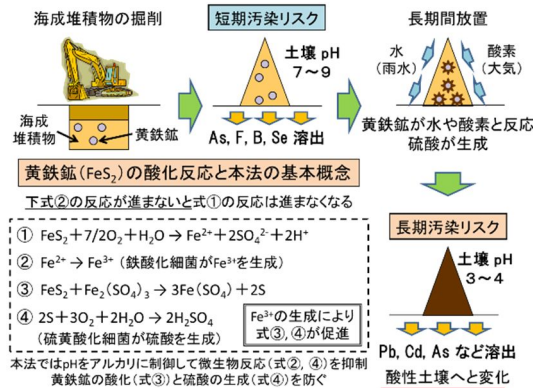


図1 海成堆積物由来の土壤汚染

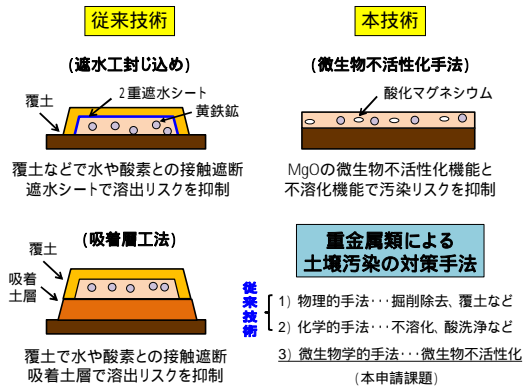


図2 本技術と従来技術の比較

2. 研究の目的

本研究では、微生物の不活性化剤としてホタテ貝の貝殻片(CaCO₃)、酸化マグネシウム(MgO)及びホタテ貝の焼成材(CaO)などのアルカリ性材料を適用し、覆土処理や遮水シート処理を要しない簡便迅速な対策技術の開発を目指した。

ホタテ貝の貝殻は、水産加工業から産業廃棄物として毎年大量に廃棄されている。ホタテ貝の貝殻片や焼成材を環境保全材料として適用することができれば、廃棄資源の有効利用やリサイクル化にもつながる。また、汚染対策の簡略化は、土壤汚染対策を促進し、土地開発の活発化や周辺住民の安心や安全の向上にも役立つなど社会的な波及効果にもつながる。

3. 研究の方法

3.1 試験に用いた地質試料

本研究では、埼玉県東部地域(中川低地)、南部地域(荒川低地)及び大宮台地南部の谷底低地に分布する海成堆積物を使用した。硫黄含有量から海成堆積物を識別し、ここでは硫黄含有量0.6~0.7wt%レベルの海成堆積物を用いた。各海成堆積物の土壤物性を整理したものを表1に示す。地質試料の掘削方法は、機械ボーリング(打ち込み式)とし、ボーリング孔径は86mmで無水掘のオールコアボーリング(振動式)とした。掘削深度は、中川低地の試料で18m、荒川低地の試料で15m、谷底低地の試料で15mとした。海成堆積物は、黄鉄鉱の酸化が進まないよう、脱酸素剤(三菱ガス化学製 RP-3K)、酸素インジケータ(三菱ガス化学製 NDE-7 酸素濃度が0.1vol%以上になると赤色から青色へ変化)とともにガスバリア袋(三菱ガス化学製 PB220300P)内に封入し、冷暗所に保管した。

表1 各海成堆積物の土壤物性

	S含有量 (wt%)	土壤溶出液 pH	備考
谷底低地	0.5~2.5	6.0~7.0	直上に腐植土層存在
荒川低地	0.4~0.6	7.3~7.8	砂分多い、貝化石散在
中川低地	0.4~0.7	8.5~9.5	貝化石散在

3.2 風化試験

海成堆積物にホタテ貝の貝殻片、酸化マグネシウム、ホタテ貝の焼成材(850 1h)の一定量を添加したものを分析用試料として調製した(表2)。風化試験は、35 に設定した保冷温庫内で行った。市販のタッパに分析用試料約20g(乾重量)を入れた秤量と水約20mLを入れた秤量皿を設置した。試料には予め約10mLの水を加えて湿状態になるようにした。

風化試験の最中に分析用試料を採取し、風乾後、メノウ乳鉢で土壤試料を粉碎してから、環境省告示18号で規定されている土壤溶出量試験を行った。ただし、操作の簡便性を考慮し、ここでは土壤試料量を2g、水を20mLに設定し、50mLポリスチレン製の遠沈管で振とう操作を行った。分析用試料は、試験を開始する前に1回、試験開始後は原則1ヶ月に1回の間隔で採取した。ただし、試験開始後2ヶ月までは、半月に1回の間隔で試料を採取した。黄鉄鉱の酸化分解については、土壤溶出液中における硫酸イオン濃度の経時変化から評価した。

3.3 重金属類の溶出リスク

本研究では黄鉄鉱の酸化抑制効果とともに、有害重金属類の不溶化効果についても検討した。測定対象元素としては、海成堆積物から溶出しやすい砒素、ふっ素などだけでなく、亜鉛、ニッケルなど酸に対して溶出しやすい重金属も選択した。補足データとして土壤溶出液のpH、電気伝導度(EC)、濁度(NTU)も計測した。

4. 研究成果

4.1 黄鉄鉱の酸化抑制効果

風化試験における硫酸イオン濃度の経時変化を図3に示す。谷底低地と荒川低地の海成堆積物では、風化試験開始直後から黄鉄鉱の酸化分解が確認された。特に、谷底低地の海成堆積物では、試験開始2週間後で高濃度の硫酸イオンが検出された。一方、中川低地の海成堆積物では、黄鉄鉱の酸化分解はほとんど進行せず、風化試験開始から5ヶ月が経過した段階でも硫酸イオン濃度の増加は確認されなかった。黄鉄鉱の酸化分解には、鉄酸化細菌や硫酸化細菌などの土壤微生物が密接に関与していることが知られている。これらの微生物はpHによって活性度が大きく変化し、中性から弱酸性領域で活性度が高く、アルカリ環境下になると活性度が著しく低下することが調べられている。谷底低地や荒川低地の海成堆積物に比べて、中川低地の海成堆積物は土壤pHが9以上と高いため(表1)、黄鉄鉱の酸化分解が迅速に進行しなかったものと考えられる。図3から、谷底低地や荒川低地の海成堆積物では、土壤温度が35 付近まで増加する可能性が考えられる夏季には掘削後ただちに黄鉄鉱の酸化分解が進行する可能性が認められた。

海成堆積物にアルカリ性材料を添加したところ、全ての材料で黄鉄鉱の酸化抑制効果が認められることが明らかとなった(図3)。硫酸イオンの生成を促進する硫酸化細菌は、アルカリ条件下になると活性度が大きく低下する。アルカリ性材料を添加して土壤pHをアルカリ性に制御することで黄鉄鉱の分解が抑制されたものと考えられる。

表2 風化試験の設定条件

海成堆積物	アルカリ性材料の添加率
谷底低地	無添加
	CaCO ₃ 8wt%
	CaCO ₃ 5wt% MgO 3wt%
	CaCO ₃ 3wt% MgO 5wt%
	MgO 8wt%
	CaO 8wt%
荒川低地	無添加
	CaCO ₃ 8wt%
	CaCO ₃ 5wt% MgO 3wt%
	CaCO ₃ 3wt% MgO 5wt%
	MgO 8wt%
	CaO 8wt%
中川低地	無添加
	CaCO ₃ 8wt%
	CaCO ₃ 5wt% MgO 3wt%
	CaCO ₃ 3wt% MgO 5wt%
	MgO 8wt%
	CaO 8wt%

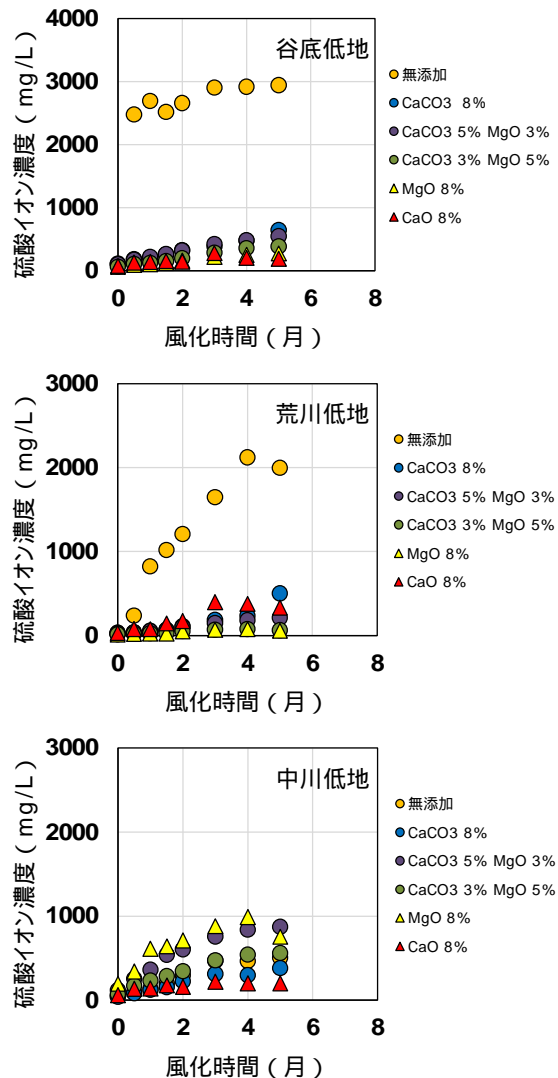


図3 黄鉄鉱の酸化分解挙動

4.2 不溶化効果の確認

土壌溶出量試験の結果を図4に示す。ホタテ貝の貝殻片 (CaCO_3) では重金属類の不溶化効果は認められなかったが、酸化マグネシウム (MgO) とホタテ貝の焼成材 (CaO) では不溶化効果が認められた。なかでも酸化マグネシウムは強い不溶化効果を示し、砒素の溶出濃度が大幅に低減した。ホタテ貝の焼成材も不溶化効果を示したが、中川低地では環境基準付近までしか砒素の溶出濃度は減少しなかった。また、谷底低地の海成堆積物ではホタテ貝の焼成材を添加することで、かえって砒素溶出濃度が増加した。谷底低地の海成堆積物には大量の有機物が混入しており、土壌溶出液も僅かに黄色に着色していた。砒素の形態分析は実施していないが、砒素の一部が有機態として存在することでホタテ貝の焼成材による不溶化効率が減少した可能性が考えられる。カドミウム、セレンや亜鉛は、土壌の酸性化とともに溶出濃度が増加する傾向にあるため、全てのアルカリ性材料の添加で溶出濃度の低下が認められた。アルミニウムとニッケルもカドミウムやセレンなど同様の傾向を示した。鉛の溶出量基準超過は濁質由来であり、酸化マグネシウムやホタテ貝の焼成材を添加した系では土壌コロイドの生成が抑制されたため、鉛の溶出濃度が減少した。中川低地の海成堆積物では、環境基準は超過しなかったもののほう素の溶出が認められた。酸化マグネシウムはほう素の不溶化にも効果的であった。このほか、酸化マグネシウムとホタテ貝の焼成材は、ふっ素の不溶化にも効果を示すことが確認できた。

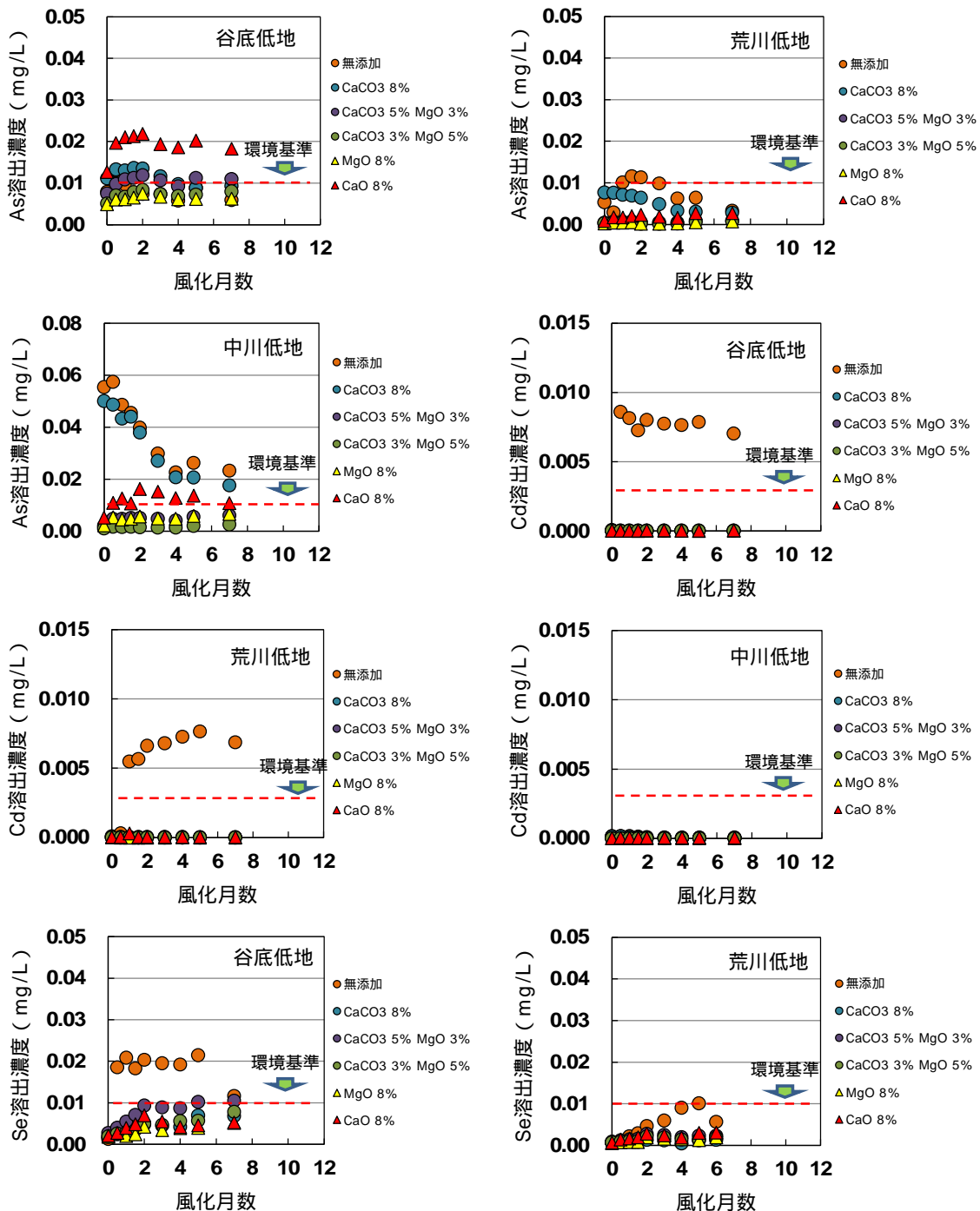


図4 アルカリ性材料による不溶化効果 (抜粋)

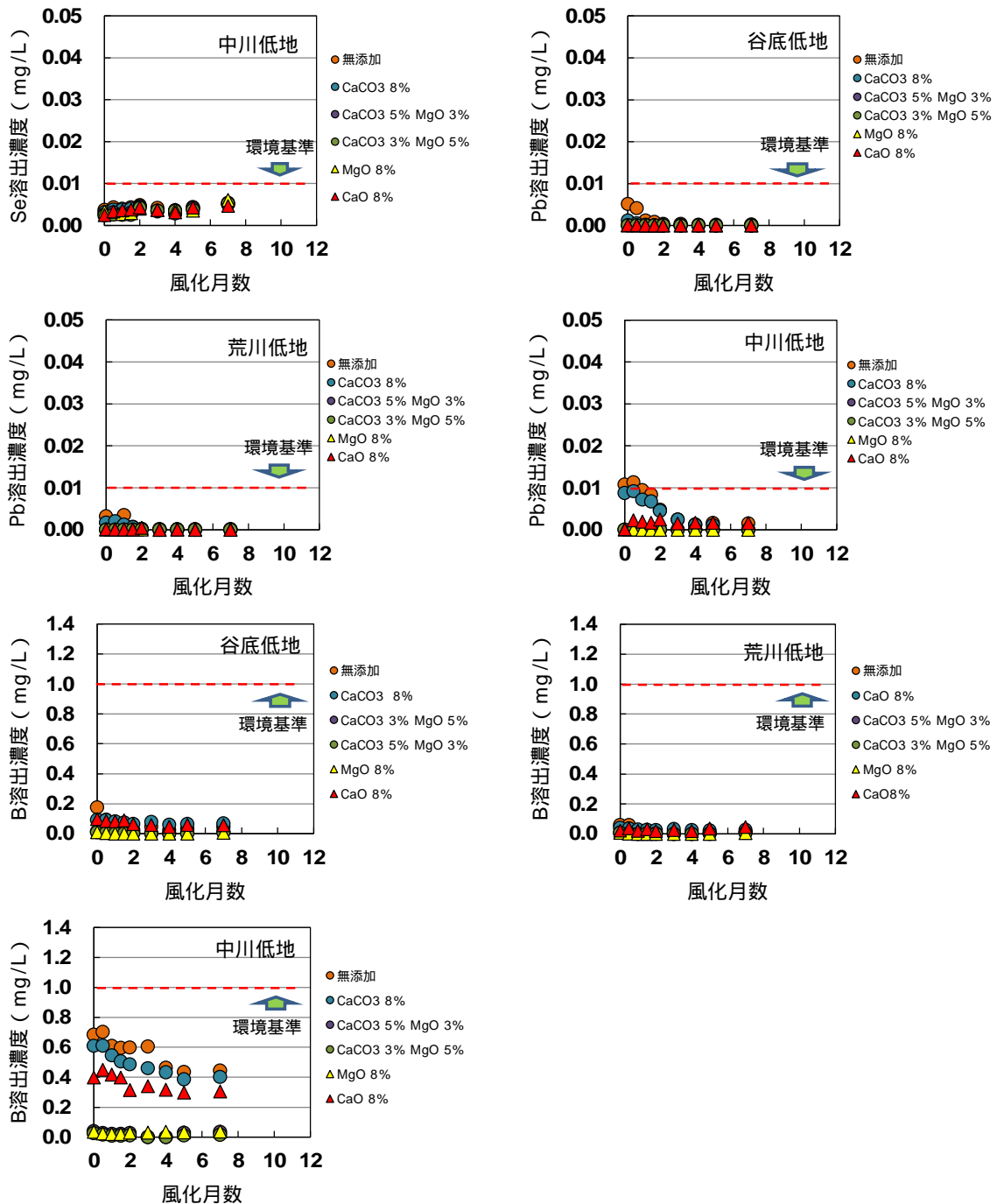


図4 アルカリ性材料による不溶化効果（抜粋）

5. まとめ

酸化マグネシウムやホタテ貝の焼成材は、黄鉄鉱の酸化分解抑制（長期汚染リスク抑制）と砒素やふっ素などの不溶化効果（短期汚染リスクの抑制）を同時に抑制できる機能を有することが確認できた。不溶化効果は酸化マグネシウムのほうが優れているが、海成堆積物の種類によっては、入手コストが安価なホタテ貝の焼成材でも長期・短期汚染リスクの同時抑制効果が得られることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 国土交通省（2010）：建設工事による自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル。
- 2) V. P. Evangelou, Y. L. Zhang (1995): A Review: Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevention, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 25(2), 141-199.
- 3) 石山高, 八戸昭一, 濱元栄起 (2017)：貝殻片を利用した低コストで環境負荷の少ない海成堆積物中重金属類の長期汚染リスク対策手法の開発, 水環境学会誌 40(6), 235-5245.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 1件）

1. 著者名 石山高 柿本貴司 濱元栄起 白石英孝 渡邊圭司	4. 巻 22
2. 論文標題 海成堆積物中黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子の検討	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 埼玉県環境科学国際センター報	6. 最初と最後の頁 65-73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 石山高	4. 巻 275
2. 論文標題 廃棄物資源を活用した低コストで環境に優しい土壌汚染対策技術	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ぶぎんレポート	6. 最初と最後の頁 26-27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石山高、柿本貴志、渡邊圭司
2. 発表標題 酸化マグネシウムを利用した海成堆積物の短期・長期汚染リスクの同時抑制
3. 学会等名 第27回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石山高、柿本貴志、渡邊圭司
2. 発表標題 黄鉄鉱の酸化に影響を及ぼす化学的因子の検討
3. 学会等名 第56回 日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石山高、柿本貴志、渡邊圭司
2. 発表標題 アルカリ性材料による黄鉄鉱の酸化抑制効果の検討
3. 学会等名 第28回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2023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	柿本 貴志 (Kakimoto Takashi) (00462747)	埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・地盤担当・専門研究員 (82405)	
研究分担者	渡邊 圭司 (Watanabe Keiji) (50575230)	埼玉県環境科学国際センター・水環境担当・専門研究員 (82405)	

	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
研究協力者	高沢 麻里 (Takazawa Mari)	埼玉県環境科学国際センター・土壌・地下水・地盤担当・技師 (82405)	

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