

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月24日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656205

研究課題名（和文） 海洋性微細藻類及び貝類をバイオリアクターとした無機ヒ素含有廃水処理および無害化

研究課題名（英文） As(V) wastewater treatment by bioreactor using marine microalgae

研究代表者

所 千晴（TOKORO CHI HARU）

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：90386615

研究成果の概要（和文）：真昆布を用いて、As(V)を含有する廃水処理特性と、その取り込み機構を検討した。実験は全て模擬海水組成を用いて行った。真昆布は、初期 As(V)濃度が高い場合には As(V)を吸収するが、低い場合には逆に体内の As(V)を放出する特性があることがわかった。また、As(V)を取り込んだ藻類を XAFS 測定に供したところ、何らかの有機ヒ素の形態で As(V)を取り込んでいることが確認された。他の金属元素の処理またはリサイクルを目的として、Al、Co、Ni の単独または混合溶液に対する吸着特性を調べたところ、Al のみを選択的に吸着除去する特性を有し、Co や Ni のリサイクルに有効であることが確認された。

研究成果の概要（英文）：Treatment of As(V) in a simulant marine water was investigated using wasted genera Laminaria. It adsorbed As(V) when the initial As(V) concentration was high, whereas it discharged As(V) when the initial As(V) concentration was low. XAFS analysis showed that As(V) was adsorbed in the form of organoarsenic by it. Recycling of metals from wastewater was also investigated using wasted genera Laminaria. Al was selectively adsorbed by it from mixed solution of Co and Ni. These results suggested that Co and Ni could be recycled from wastewater using genera Laminaria.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	0	2,000,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、地球・資源システム工学

キーワード：地層汚染修復、廃水処理

1. 研究開始当初の背景

ヒ素は有害物質の1つであり、汚染飲料水摂取による健康被害等、世界中で環境汚染が問題となっている。また、資源開発の分野では、世界的な鉱物資源への需要の高まりから、ヒ素含有率の高い鉱石も開発せざるを得な

い状況になりつつある。したがって、有害物質であるヒ素を如何に処理し制御するかは、今後の重要な課題の1つである。ヒ素汚染廃水や土壌を処理する場合、一般的には、沈殿法や吸着法を用いて汚泥にヒ素を濃縮する方法を用いるため、この汚泥を適切に管理し

なければ2次汚染が生じる可能性がある。一方、ヒ素の毒性は形態によって異なり、無機ヒ素である亜ヒ酸が最も毒性が高く、次いでヒ酸の毒性が高いが、有機ヒ素の毒性はこれらに比べて低いことが知られている。例えば、経口投与におけるLD50値はヒ酸が亜ヒ酸の約1/3、ジメチルアルシン酸は亜ヒ酸の1/44である。また、溶液中のヒ素を取り込み、体内で有機ヒ素として濃縮する性質がある海洋性微細藻類や貝類の存在が知られており、これらの機能をバイオリクターとして有効的に活用することによって、ヒ素含有廃水・汚染土壌を浄化すると共に無害化する処理方法を開発できる可能性がある。

2. 研究の目的

藻類をバイオリクターとして用い、毒性の高い無機ヒ素を、毒性のより低い形態の有機ヒ素に変化させ、ヒ素含有廃水や汚染土壌を浄化すると共に無害化(低有害化)する方法を検討する。藻類による廃水・汚染土壌浄化能を定量的に分析すると共に、藻類および貝類中での無機性ヒ素から有機性ヒ素への形態変化メカニズムを、XAFS解析により明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は、初年度を基礎的検討期間、次年度を実践的検討期間と位置づける。基礎的検討期間では、藻類を入手し、それらを用いて、無機ヒ素含有廃水の処理試験を行い、初期ヒ素濃度やpH、電解質種や濃度、共存イオン種や濃度、処理時間の影響を定量的に把握すると共に、藻類中でのヒ素の形態変化を、XAFSを用いてin situに観察する。また、実践的検討期間では、実在のヒ素含有廃水の処理試験を行なうと共に、処理後の藻類および貝類に焼却や乾燥処理を加え、それらの溶出試験を行う。さらに、これらの試験中における藻類および貝類中でのヒ素の形態変化を、XAFSを用いてin situに観察する。

また、ヒ素以外の金属に関しても、藻類による濃縮や廃水処理の可能性を探る。

具体的な実験フローは以下の通りである。宮城漁協より提供を受けた廃棄昆布を実験試料として用いた。廃棄昆布は、漁協より提供を受けた後、すぐに実験に供した。また、予め海水の組成を試薬で模擬した廃水に、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加えた溶液を、人工廃水として用いた。

トールビーカー内に初期As(V)濃度0.850または0.100 mg/dm³の人工廃水を入れ、これを初期溶液とした。それらの溶液中に廃棄昆布を50 g/dm³入れ、静置した。溶液を0, 24, 72, 96, 120, 144 h毎に採取し、孔径0.1 μmのMembrane filter (ADVANTEC)を用

いてろ過した。その後、溶液中のヒ素濃度を水酸化物発生装置およびICP-AES(バリアンテクノロジージャパン Vista-MPX ICP)にて測定した。また、ヒ素処理後の固体を高エネルギー加速器研究機構(KEK)内の放射光施設(PF)のビームライン12CにてXAFS測定に供した。

また、廃昆布によるヒ素以外の有害金属処理または有価金属回収を目的として、新規吸着剤の開発を試みた。廃昆布を乾燥させ、粉碎させて得られた得られたアルギン酸を主成分とする粉末を吸着剤として、種々の陽イオンの選択的吸着特性を把握した。Al、Co、Niの今後溶液から、リサイクルにとっての忌避元素であるAlのみを選択的に回収することを目的として、それぞれの単独および混合溶液に対する吸着特性を検討した。

4. 研究成果

4.1 ヒ素処理実験結果

初期As(V)濃度0.100および0.850 mg/dm³の2種類のヒ含有海水を用意し、昆布投入後の溶液中ヒ素濃度を計測した結果を図1に示す。初期濃度0.100 mg/dm³の場合にはヒ素濃度が増加したが、初期濃度0.850 mg/dm³の場合にはヒ素濃度が減少した。この実験結果より、廃昆布にはヒ素処理能力を有する一方で、条件によっては逆にヒ素が溶出する可能性もあることが確認された。

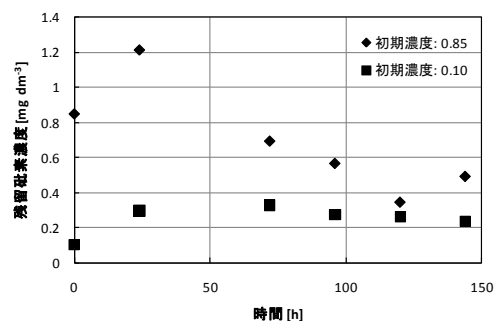


図1 残留ヒ素濃度の経時変化

また、図2にはワカメやひじきなどに取り込まれたヒ素をXAFS分析に供した結果得られたXANESスペクトルを示す。図には、参照試料として、アルセノバタイン、アルセノコリンプロミド、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、トリフェノールヒ素、ジメチルアルシン酸を示している。図より、ひじきやワカメなどに取り込まれたヒ素は、明らかに無機ヒ素とは異なるスペクトルを示していることから、何らかの有機ヒ素の形態で取り込まれていると推察される。

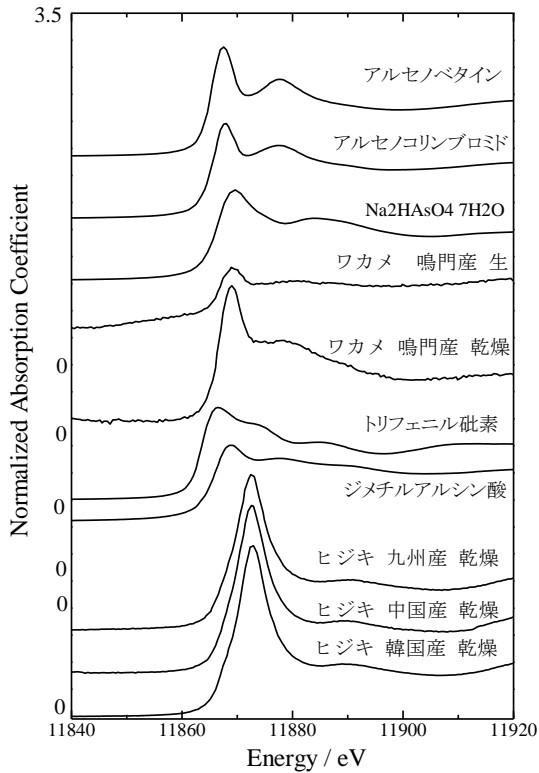


図2 XAFS測定結果

4.2 金属回収実験結果

真昆布による各種金属元素の取り込み機構を検討するために、昆布を乾燥させて粉碎し、粉末状にしたものを XRD 測定に供した。得られたスペクトルを図3に示す。図には、参照試料として、アルギン酸ナトリウムおよびアルギン酸のスペクトルも示している。図より、粉末の主成分はアルギン酸であることがわかる。

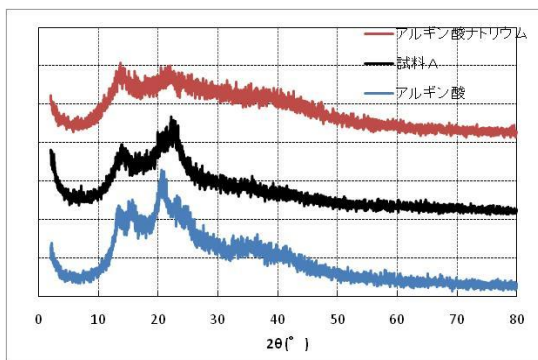


図3 真昆布粉末のXRDパターン

図4および5は、初期濃度 100 mg/dm^3 の Al 溶液に対して、吸着実験を試みた際の吸着量の経時変化と、Al 濃度と添加量との関係を示したものである。図より、平衡状態に達するには時間がかかるものの、十分な Al 吸着特

性を有していることがわかる。本実験より、Al の飽和吸着量は 83 mg/g となった。

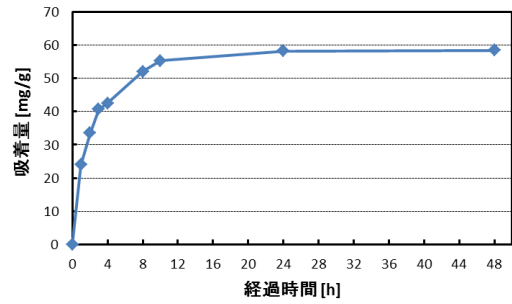


図4 Al吸着における経時変化

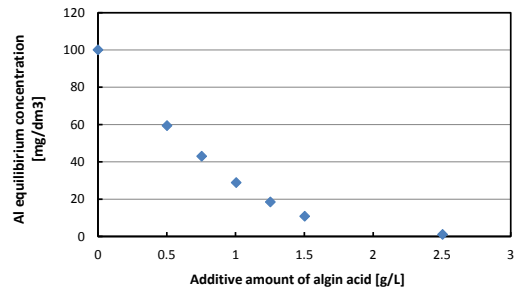


図5 Al単独系におけるAl除去実験結果

図6および7はAlとCoまたはNiがそれぞれ 100 mg/dm^3 共存した溶液において、吸着実験を試みた結果を示す。どちらの実験結果においても、Alのみが選択的に除去されており、Alの除去がほぼ終了した後に、CoやNiが除去されていることがわかる。

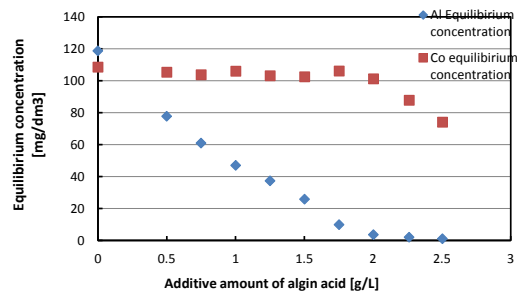


図6 Al-Co共存系におけるAl除去実験結果

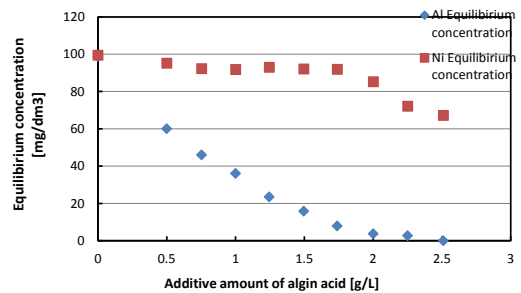


図7 Al-Ni共存系におけるAl除去実験結果

また、図 8 は Al、Co、Ni の 3 成分がそれぞれ 100 mg/dm³ ずつ共存した溶液において、吸着実験を試みた結果である。結果より、2 成分共存系と同様に、Al のみが選択的に除去されており、Al の除去がほぼ終了した後に、Co と Ni が除去されている様子が確認できる。

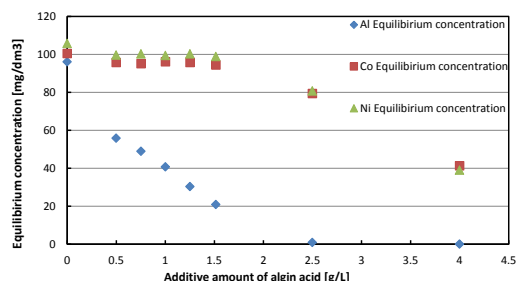


図 8 Al-Co-Ni 共存系における Al 除去実験結果

以上の結果より、真昆布によりリサイクル廃液から Al のみを選択的に除去することが可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) 所千晴・古賀創・小田祐史・大和田秀二・高橋嘉夫：“XAFS による Ferrihydrite への As(V) 共沈機構の考察”，*Journal of MMIJ*, Vol.127, pp213-218, 2011.

[学会発表] (計 2 件)

(1) 所千晴：“水酸化第二鉄による As(V) の共沈機構”，2011 年度日本地球化学会年会 (9 月 14 日-16 日，北海道)，pp320, 2011.

(2) 原口大輔・所千晴・大和田秀二：“廃水中の As(V) と金属水酸化物との共沈機構の解明”，資源・素材春季大会講演資料 (3 月 26 日-28 日，東京)，pp.105-106, 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所千晴 (TOKORO CHIHARU)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号：90386615

(2) 研究分担者

沼子 千弥 (NUMAKO CHIYA)