バイオレメディエーションと物理化学処理の併用によるセレン酸汚染土壌の浄化処理短時間化の検討

芝浦工業大学 SIT 総合研究所レアメタルバイオリサーチセンター (正)○大塚治※,(非)小竹史哉, (非)山下光雄
株式会社ケー・エフ・シー (正)西里亮,(正)奥野稔,(正)武藤宏行

1. はじめに

セレン(Se)は主に火山性堆積物に含まれている元素であり, 日本では低濃度で自然中に広く分布している. そして Se は可溶性の亜セレン酸やセレン酸として土壌中に混在している. これら可溶性 Se は高い毒性を持つことから, 健康被害を防止するために環境省告示第 18 号により土壌溶出量 0.01 mg/L という厳しい基準が定められた. 平成 22 年の改正土壌汚染対策法の施行により, 自然由来とされる Se 汚染であっても基準値を超えた土壌の浄化処理が必要となった. 近年は汚染土壌の処理方法として鉄系薬剤を使用する不溶化工法や吸着工法など物理化学処理の適用が増加している. 亜セレン酸は薬剤との反応性が高く処理が容易だが, セレン酸は薬剤との反応性が低いため浄化には多量の薬剤を要し高コストとなる. そこで現状の処理方法に代わる新たなセレン酸汚染土壌浄化方法が望まれており, 生物の特異的な金属代謝を利用したバイオレメディエーションが提案されている [1].

これまでに筆者らはセレン酸を無毒で不溶性の元素態セレンまで還元する好気性セレン酸還元細菌 *Pseudomonas stutzeri* NT-I 株を単離した [2), 3)] (図 1). NT-I 株は厳密な嫌気条件を必要としないセレン酸還元酵素を有していることから, 他の微生物よりも取り扱いが容易である [4)]. これまでに NT-I 株培養液を使用したバイオレメディエーションにより, 土壌中のセレン酸を 72 時間で浄化できることを報告した [5)]. しかし実際の工事現場においては汚染の拡散を防ぐために土壌浄化処理中は作業を停止する必要があり, 作業工程の遅延は高コスト化に繋がる. そこでセレン酸汚染土壌の処理時間の短縮を目指し, 土壌中のセレン酸を NT-I 株によって亜セレン酸まで還元させ, 亜セレン酸を鉄系薬剤で処理させる方法を検討した.

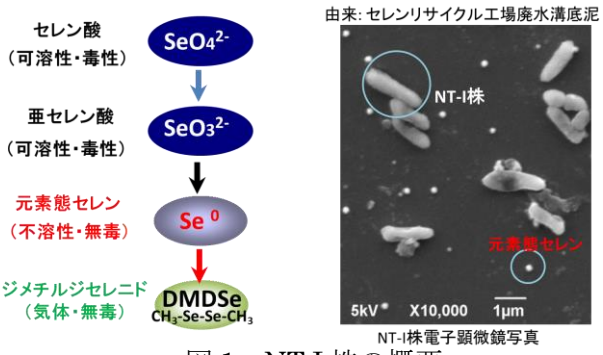

図 1 NT-I 株の概要

2. 実験方法

2.1 模擬セレン酸汚染土壌の作製

トンネル掘削で出たずりを乳鉢で破砕し 1 mm 以上 2 mm 以下に篩い分けした. このずりにセレン酸ナトリウムを土壌溶出量 0.1 mg/L となるように添加して 72 時間風乾したものを模擬セレン酸汚染土壌とした.

2.2 模擬汚染土壌の土壌浄化試験

バイオレメディエーションと物理化学処理は模擬セレン酸汚染土壌に OD_{600}=1.0 に調製した NT-I 株培養液もしくは $FeCl_2$ 溶液を単独で添加し, 20℃の恒温器で静置した. 両処理方法の併用はまず模擬汚染土壌に OD_{600}=1.0 に調製した NT-I 株培養液を添加し, 20℃の恒温器で静置した. 次に NT-I 株培養液添加から 24 時間目の試験土壌に $FeCl_2$ 溶液を添加し, 20℃の恒温器で 1 時間静置した. 試験土壌は各溶液添加 0 時間目から 72 時間目までを採取した. 採取した試験土壌は 50℃の恒温器で 2 時間乾燥し, 土壌溶出試験をおこなった.

2.3 土壌溶出試験

土壌溶出試験は環境省告示第 18 号に定められた試験方法を一部修正した. 具体的には乾燥した模擬汚

キーワード：土壌浄化, セレン, バイオレメディエーション, *P.stutzeri* NT-I
※現所属 株式会社ケー・エフ・シー
連絡先 〒347-0010 埼玉県加須市大桑 1 丁目 19 株式会社ケー・エフ・シー加須技術研究所 TEL (0480)76-0095

© Japan Society of Civil Engineers

染土壌を 5.0g 定量し，50 ml の純水で 6 時間振とう溶出した．溶出液をフィルターろ過にて模擬汚染土壌を取り除き検液とした. 検液中の各元素濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）にて定量測定した. 分析を 3 回行い，平均値を土壌溶出量とした.

3. 実験結果および考察

3.1 模擬セレン酸汚染土壌

模擬セレン酸汚染土壌の土壌溶出量を表 1 に示す．ずりからは環境省で汚染物質と定められている重金属はクロム（Cr）が基準値以下の濃度で検出された. ずりと比較して顕著に増減する元素が Se 以外にないことから，本模擬セレン酸汚染土壌を試験に使用した.

表 1　ずりと模擬セレン酸汚染土壌の溶出量

（単位 mg/L）	As	Cd	Cr	Pb	S	Se	Zn
ずり	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	21.1	<0.005	N.D.
模擬セレン酸汚染土壌	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	24.3	0.08	N.D.

3.2 模擬汚染土壌の土壌浄化試験

図 2 に Se 土壌溶出量の経時変化を示す. 模擬汚染土壌中の Se 濃度に対して 1000 倍濃度の $FeCl_2$ 溶液を添加すると，添加後 1 時間で Se 溶出量が 0.06mg/L まで低減したが，72 時間目でも 0.06mg/L のままであった．一方で NT-I 株培養液を添加した場合，Se 溶出量は時間を経るごとに低減し 72 時間目に基準値以下の 0.007 mg/L まで低減した．$FeCl_2$ 溶液添加では短時間で反応が終わるが土壌溶出量基準を達成できず, NT-I 株培養液添加は長時間を要するが土壌溶出量基準を達成できることがわかった.

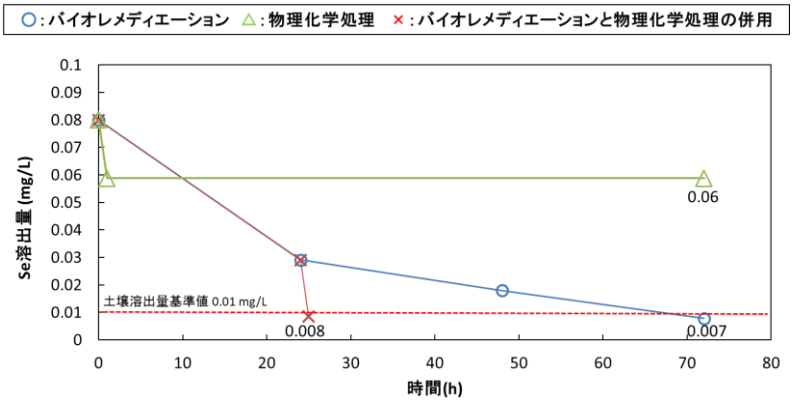

図 2　Se 土壌溶出量の経時変化

次にバイオレメディエーションと物理化学処理の併用による浄化時間の短縮を検討した．NT-I 株培養液を添加すると 24 時間目までに Se 溶出量は 0.03mg/L まで低減し，そこに $FeCl_2$ 溶液を添加し 1 時間静置すると溶出量基準値以下の 0.008mg/L まで低減した. 両処理方法を併用すると合計 25 時間で Se 溶出量基準を達成でき，バイオレメディエーションのみと比較して処理時間を 47 時間短縮することができた．これは土壌中のセレン酸を NT-I 株が特異的に亜セレン酸まで還元し，亜セレン酸が $FeCl_2$ によってすばやく不溶化したためだと推定される.

4. まとめ

本研究ではバイオレメディエーションと物理化学処理を併用するとセレン酸汚染土壌を短時間で処理できることを示した. 一般的に物理化学処理に比べてバイオレメディエーションは微生物を扱う専門的な知識が必要であり，現場において汚染土壌と微生物培養液との混合が必要で作業工程が煩雑となることが課題である. 今後は本技術の実用化に向けて，作業工程の少ない低コストの汚染土壌処理方法の検討を行う.

5. 参考文献

1) W. T. Frankenberger Jr *et al.*, Bio Factors 14, pp.241-254, 2001.
2) M. Kuroda *et al.*, J. Biosci. Bioeng. 112, pp.259-264, 2011.
3) T. Kagami *et al.*, Water Res. 47, pp.1361-1368, 2013.
4) M. Ike *et al.*, J. Env. Biotech. 15, pp.71-75, 2016.
5) 大塚治他：セレン酸還元細菌 Pseudomonas stutzeri NT-I 株によるセレン汚染土壌のバイオレメディエーション，第 72 回土木学会年次学術講演会, 2017.

© Japan Society of Civil Engineers