

微生物由来の加水分解酵素を用いた重金属(ヒ素)の不溶化に関する研究

富山県立大学 学生会員 ○永井 拓史
富山県立大学 正 会 員 畠 俊郎

1. はじめに

近年、トンネル掘削や道路開発などの公共工事で発生する残土中に含まれる自然由来の重金属類による土壤汚染が問題となっている。中でも環境基準の超過事例が多数報告されているヒ素に着目することとした。ヒ素を含む汚染土壤の処理技術として不溶化が用いられる事例が多い。汚染土壤を原位置で封じ込めた上での有効利用を図るためには、環境基準と同程度(またはそれ以下)まで不溶化処理することが求められる。現在は石膏やキレート剤など多くの不溶化剤が使用されているが、その中でも最も広く用いられているセメントを用いた不溶化処理に着目した。セメントは他の不溶化剤に比べ、安価で使用する事ができる。しかし、セメントの添加により土壤中の pH が上昇する問題も指摘されている。またヒ素汚染土壤を環境基準以下まで不溶化するためには多くのセメントを用いる必要がある。そのため、土壤中の pH が上昇しアルカリ障害が発生し、植物の生育に影響を及ぼすことが課題とされている。そこで、セメント量を減らし pH の上昇を抑制する新しい不溶化処理技術について検討した。

2. 目的

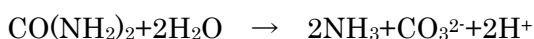
本研究では汚染土壤の不溶化にセメントと微生物固化を併用することでセメント添加量の削減と、pH の上昇を抑制する新しい技術に着目した。具体的には微生物を併用したセメント改良土を対象に初期強度の確認および純水による曝露試験を行い、純水中に溶出したヒ素の分析を行う。試験結果に基づき重金属類の不溶化のメカニズムを把握し、不溶化効果の期待できる配合の提案を目的としている。

セメントを用いた不溶化処理で想定されている難溶性塩の生成によるヒ素の不溶化メカニズムを以下に示す。



加えて、本研究で着目した微生物による炭酸カルシウム析出の化学反応式を以下に示す。

(尿素の加水分解)



(炭酸カルシウムの析出)



この土粒子表面に析出した炭酸カルシウムの結晶にヒ酸カルシウムが吸着しヒ素の再溶出を抑制する効果を期待している。

提案手法の有効性検証を目的とし、天然由来のヒ素を含み不溶化処理が必要と考えられる長野県北部で採取した土を用いた実験を行い、不溶化効果と強度の関係について考察した。

3. 実験方法

研究フローを図-1 に示す。供試体サイズは直径 35mm、高さ 80mm とし、表-1 に示す配合を用いて不溶化に適した配合の決定を目的として 3 種類の供試体を作成した。また、それぞれの配合においてセメント量を湿潤土重量に対して 5%、10% の 2 種類、計 6 種類を各 3 本ずつ作成した。セメントは高炉セメント B 種を用いた。今回、実験に使用した *Sporosarcina aquimarina* (JCM 番号 10887) は $\text{NH}_4\text{-YE}$ 培地を用いて培養を行った。 $\text{NH}_4\text{-YE}$ 培地に菌体を添加し 30℃ の恒温器内で 1 週間菌体培養を行った。

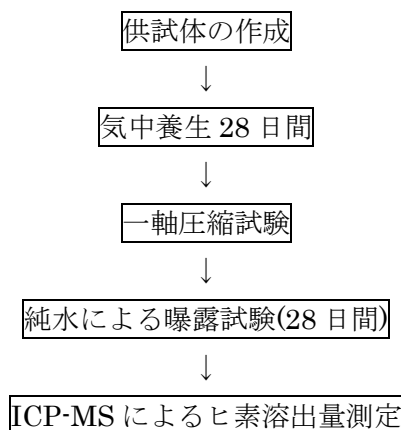


図-1 研究フロー

培養後の菌のウレアーゼ活性値は 221.8U/L であった。供試体作成時には 5 倍希釈した培養液を用いた。その後 20℃の恒温室内で 28 日間の気中養生を行った。気中養生後一軸圧縮試験を行い、初期強度比較を行った。試験後、破壊した供試体を対象に純水による曝露試験を行った。曝露試験は一軸圧縮試験後の供試体を図-2 に示す純水 150ml を入れたプラスチック容器内で行った。曝露試験 28 日経過後に曝露水を採水し、ICP-MS での測定前に相対比較を目的とした簡易キットを用いたヒ素溶出量の測定を行った。その後、曝露水に含まれるヒ素の濃度を ICP-MS を用いて測定および pH の分析を行った。これらの結果を比較することにより強度とヒ素の不溶化効果の高い配合の評価を行った。

4. 実験結果および考察

一軸圧縮試験結果を図-3 に示す。すべてのサンプルについてセメント添加量の増加に伴い強度が増加する傾向が明らかとなった。しかしながら、サンプル C の強度はサンプル A, B と比較して低くなった。これは培養液中に含まれる有機物がセメントの水和反応を阻害した影響と考えられる。詳細については今後検討する計画である。表-2 に簡易キットを用いて目視により判定した濃度レベルの結果を示す。サンプル A および C のセメント量 5% のサンプルについては不溶化効果が期待できる結果となった。次に ICP-MS によるヒ素溶出量及び pH の測定結果を図-4 に示す。すべてのサンプルにおいて環境基準以下までの溶出量低減効果を得ることができなかった。しかしながら、セメントのみのサンプル A に比べ *S.aquimarina* を添加したサンプル C ではヒ酸カルシウムや炭酸カルシウムが生成されヒ素の溶出量を抑制が期待できる結果が示された。また、尿素を加えたサンプル B のヒ素溶出量が高くなった原因としては pH が低く、ヒ酸カルシウムの生成条件を満たさなかったことが考えられる。

5. まとめ

ヒ素を含む汚染土壌の新しい固化・不溶化処理として、気中養生 28 日後の一軸圧縮試験および曝露期間 28 日間の試験を行い、ヒ素の溶出量測定を行

った。今回の実験により簡易キットによる測定結果と ICP-MS による測定結果は同様の傾向を示したことから、現場において簡易キットを用いた溶出量測定の有効性が明らかとなった。また、*S.aquimarina* を添加したサンプル C ではセメントのみのサンプル A と同程度の不溶化効果であったが、長期的に見た場合、炭酸カルシウムの生成によりヒ素の再溶出を防ぐ効果が期待される。

表-1 サンプル詳細

サンプル名	配合(セメント量各 5%, 10%)
A	セメントのみ
B	セメント+尿素
C	セメント+尿素+ <i>S.aquimarina</i>

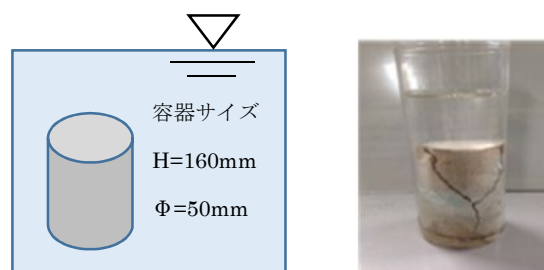


図-2 養生方法(右：実際の様子)

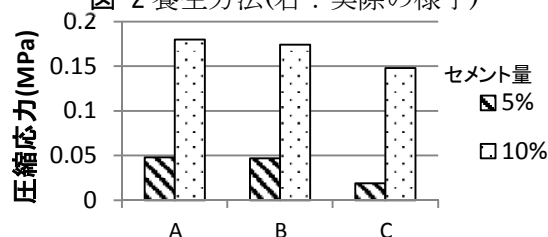


図-3 一軸圧縮試験結果

表-2 簡易キットを用いた溶出量測定結果

サンプル	セメント量	
	5%	10%
A	0.1~0.2	0.5<
B	0.5<	0.5<
C	0.1~0.2	0.5<

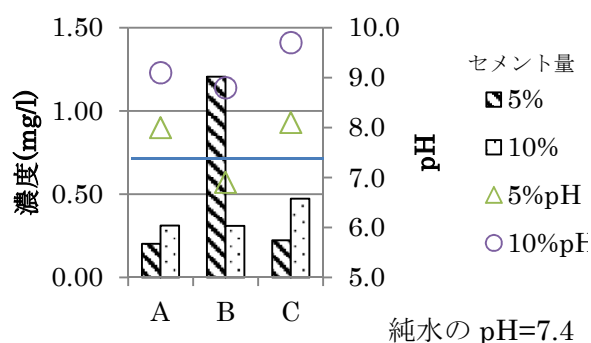


図-4 ICP-MS と pH 測定結果