

原著論文 (技術論文)

## 六価クロム含有高アルカリ性建設泥土のバイオレメディエーション

### Bioremediation of High Alkali Cement Sludge Contaminating Hexavalent-Chromium

椎葉 究<sup>1\*</sup>, 隈丸 潤<sup>1</sup>, 岩城 全<sup>1</sup>

KIWAMU SHIBA, JUN KUMAMARU, SONOO IWAKI

河原 智治<sup>1</sup>, 林 亮<sup>2</sup>, 宝示戸恒夫<sup>2</sup>

TOMO HARU KAWAHARA, RYO HAYASHI and TSUNEO HOUSHIDO

<sup>1</sup> 日清製粉株式会社つくば研究所 〒300-2611 茨城県つくば市大久保13

<sup>2</sup> 清水建設株式会社技術第三部 〒105-8007 東京都港区芝浦一丁目2-3

\* TEL.: 029-865-1178 FAX: 029-865-1237

\* E-mail: shiibak@mail.ni-net.co.jp

<sup>1</sup> *Tsukuba Research Laboratory, Nisshin Flour Milling Co. Ltd., 13 Ohkubo, Tsukuba, Ibaraki 300-2611, Japan*

<sup>2</sup> *3<sup>rd</sup> Construction Technology Department, Shimizu Corporation, 1-2-3 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8007, Japan*

キーワード: セメント泥土, 高アルカリ性, 六価クロム, 嫌気性発酵, DGGE

Key words: Cement sludge, high alkali, hexavalent-chromium, anaerobic fermentation, DGGE

(原稿受付 2005年1月30日/原稿受理 2006年4月18日)

## 1. 緒 言

大型土木工事現場などから発生するセメント系泥土は、セメント中に含まれる水酸化カルシウムの影響で強アルカリ性を示す<sup>7)</sup>。また、泥土中にはセメント原料由来の六価クロムが混入<sup>7)</sup>している場合もあり、六価クロム処理能力を持つ管理型処分施設への運搬、処理が必要である。しかしながら、産業廃棄物処理処分先の枯渇や運搬・処理による LCA (ライフサイクルアセスメント) 上環境負荷・高コスト化等の問題から、廃棄物を外部に持ち出すことなく、工事現場内で処理を行う「自ら処理」が望まれている。しかしながら、通常用いられている物理化学的処理では現場内で高度施設が必要となり高コストにもなることから、低コストで環境負荷の少ないバイオレメディエーション工法が求められている。

これまでに日清製粉株式会社では、家畜糞や伐採材などの発酵を促進するため、小麦成分を主体とした発酵促進資材やコンポストの品質評価方法を開発してきた<sup>7,9-11)</sup>。また、石油汚染土壌を浄化する方法として、同様な資材を用いて自然環境下であっても石油分解を促進するバイオレメディエーション方法を開発してきた<sup>19)</sup>。本稿においては、発酵促進資材を用いた発酵技術をセメント系泥土へ応用することで、工事現場内において低コストでの pH 中和、六価クロムのバイオレメディエーション処理方法について検討した。ここでは、嫌気性発酵時に活躍する微生物菌叢を DGGE 法により分析すると同時に、微生物の産出する有機酸を利用した pH 中和作用 および六価クロムから三価クロムへの還元作用によるセメント系泥土を無害化する方法の検討と植物栽培

試験による評価を行ったので報告する。

## 2. 材料と方法

### 2.1. 発酵促進資材

発酵促進資材は、主成分として小麦アラビノキシランを26.0%含有 (Van Soest法<sup>12)</sup>による測定) し有機炭素率39.4%, その他化学成分 (肥料分析法に基づく測定) として N 2.55%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.45%, K<sub>2</sub>O 1.38%, CaO 0.16%, MgO 0.77%, C/N 比15.5, 水分10.4%である。ペレット状に加工された日清製粉 (株) 社製 (商品名) ニュートラルコンポ (以下 NC と略) を用いた。

### 2.2. セメント系建設泥土

大型土木建設現場のセメント系泥土は、図1のような濁水処理工程中で発生する。濁水処理設備において、炭酸ガスによる中和処理、凝集材での濁度処理を施される。凝集されたスラリー成分は含水率を低下させるために脱水処理が実施され、脱水ケーキとなり<sup>9)</sup>、上清部である処理水は施設外へ放流される。この際、処理水は「水質汚濁に係る環境基準」に定められた pH 6.5~8.5 の範囲に収まるものの、凝集されたスラリー成分は、炭酸ガスによる中和処理後も、セメントに含まれる水酸化カルシウムの影響で高い pH 値を保っており、産業廃棄物として処理されている。

本試験では、山梨県東山梨郡の琴川ダム建設現場から産生するスラリー成分をセメント系泥土として用いた。琴川ダム建設現場のセメント系泥土には、六価クロムが含まれていないため、本試験の実施にあたっては、琴川

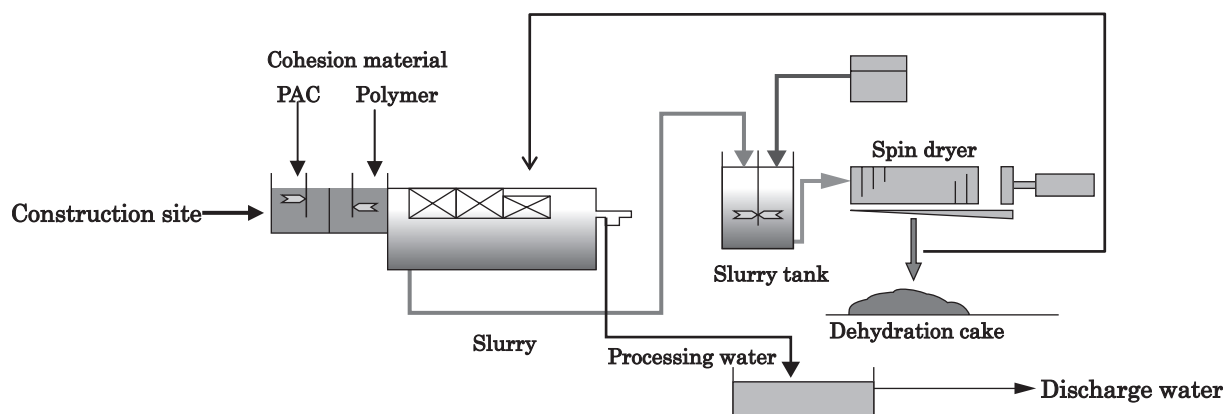


図1. 建設現場での泥土発生のフロー。

ダム濁水処理設備内で凝集材による濁度処理を行った pH 11.2 のセメント混じりスラリーに対して、以下の手順で六価クロムを含むセメントを加えたものを用いた。まず、六価クロムを含むセメント 25 kg を水 30 kg に溶かしセメント溶液を作製した。次にセメント溶液 55 kg と琴川ダムセメント混じりスラリー 500 kg とを混合することによって、pH 12.1 の六価クロム含有セメント系泥土を作製した。

### 2.3. 炭酸ガスによる中和方法

上記2.2で作製した六価クロム含有セメント系泥土に対して、濁水処理設備における中和処理と同様に炭酸ガスを用いて pH 12.1 の泥土から、初期 pH 10.6 の泥土を調製し、以下の試験に供した。

### 2.4. 資材混合および嫌気性発酵方法

上記2.3の炭酸ガスによる中和処理により、pH 10.6 に調整されたセメント系泥土に対して、NC をセメント系泥土乾物重量に対して重量比で5%になるように投入して攪拌後、脱水を行い、NC 入りの脱水ケーキを作製した（水分40.5%）。対照区は、NC を添加せず同様の操作で調製した。その後、脱水ケーキをプラスチック製の容器（長 55 cm×幅 36 cm×高 25 cm）に入れ、上にシートで被覆することで外気との接触を遮断し、約1ヶ月間にわたり嫌気性に発酵させた。発酵中は、一切切返し等を行わなかった。

### 2.5. セメント系泥土中の微生物菌叢分析

セメント系泥土中の DNA の抽出および精製は、ISOIL for beads beating(日本ジーン製)を用いて行った。精製された DNA の PCR による増幅方法は Zwart らの方法<sup>4)</sup> により行い、DGGE 用アクリルアミドゲルを用いた菌叢分析は、Muyzer の方法<sup>4)</sup> により行った。

### 2.6. 植物栽培試験

セメント系泥土を発酵処理したサンプル100（重量比）に対し、肥料成分の補給として化成肥料（N:P:K=10:10:10）を0.3、市販のパーク堆肥（N:P:K=0.5:0.2:0.3）を15入れて混合した。円筒型ワグネルポット（直径158 mm×高さ190 mm）の底に市販の赤玉土を630 ml 敷き、その上にその混合物を1260 ml 載せて、トールフェ

スク (*Festuca arundinacea*) 種子約30粒 (500 μl) を播種し温室内で1ヶ月間栽培した (case I)。また、上記の化学肥料とパーク堆肥の他、トールフェスク種子を各0.3, 15, 0.1混合して同様のワグネルポットでの生育試験も行った (case II)。給水は、週5日間50 ml/日/ポット行った。栽培は温室内で行った。比較として、セメント系泥土を発酵処理したサンプルの代わりに市販の黒土を用いて同様の2種類の試験を行った。

### 2.7. 測定方法

#### (1) 水素イオン濃度 (pH) 及び酸化還元電位 (Eh)

試料の乾物重量に対して5倍量となる水を加え、室温で30分間の振とう後、5分程度静置させ、pH および Eh を、東亜ディーケーケー株式会社製「pH メーター HM-50S」「pH 複合電極 (GST-5721C)」「ORP 複合電極 (PTS-5011C)」を使用して測定した。

#### (2) 有機酸

試料中の有機酸は、BTB ポストカラム法<sup>6)</sup> により測定した。

#### (3) 六価クロム

六価クロムの溶出試験方法は、平成15年環境省告示第18号に準拠し、検液中の六価クロム濃度の分析は、JIS-K0120.65.2.1 に準拠して実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 嫌気性発酵中セメント系泥土の pH 変化

嫌気性発酵処理泥土においては、NC 添加区では、開始後10日以内に pH 9 以下まで低下し、20日以内に pH 8.5 以下に達し「水質汚濁に係る環境基準」に定められた pH 6.5~8.5 の基準を満たした (図2)。NC 添加により、有機酸の産生があり、これが pH を中和したものと考えられる。実際、NC を水分60%にして嫌気性状態で14日間発酵後有機酸を測定した結果、NC 1 g あたり 42 mg 乳酸、35 mg クエン酸、6 mg コハク酸、2 mg ギ酸、19 mg 酢酸、30 mg 酪酸の生成が確認された。今回の泥土のアルカリ度 (pH 8.0 まで低下させる乳酸量) は泥土 1 g 当たり換算で 5.8 mg に相当することから、これら有機酸は NC 5%添加で 6.7 mg 生産されていることとなるため pH を中和化するのに十分な量であり、嫌気性発酵中にこれら生成した有機酸が中和化に作用した

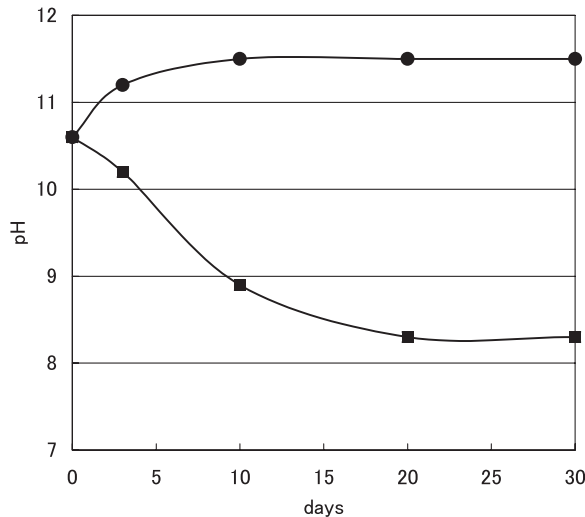


図2. 嫌気性発酵時の pH の変化。

● 対照区 (without NC) ■ 試験区 (with NC)

ことを示唆している。一方、対照区(NC 無添加)の場合、pH が初期の時点で上昇している。これは、炭酸ガスによる pH 調整後炭酸ガスが抜けていくために生じると考えられているいわゆる「戻り」と呼ばれる現象であり、約一週間で10.6から11.5まで上昇した。

### 3.2. 嫌気性発酵中セメント系泥土の六価クロム溶出量の変化

六価クロム溶出量が、処理開始前において  $0.28 \text{ mg/L}^{-1}$  であった泥土は、発酵処理開始後3日で土壌の汚染に係る環境基準に定められた上限値  $0.05 \text{ mg/L}^{-1}$  の基準以下まで減少した(図3)。一方、NC 無添加区においては六価クロム低減の効果は認められなかった。

### 3.3. 嫌気性発酵中セメント系泥土の酸化還元電位 (Eh) の変化

六価クロム低減効果の確認された NC 添加区では、3日目で Eh の急激な低下が認められた(図4)。これ

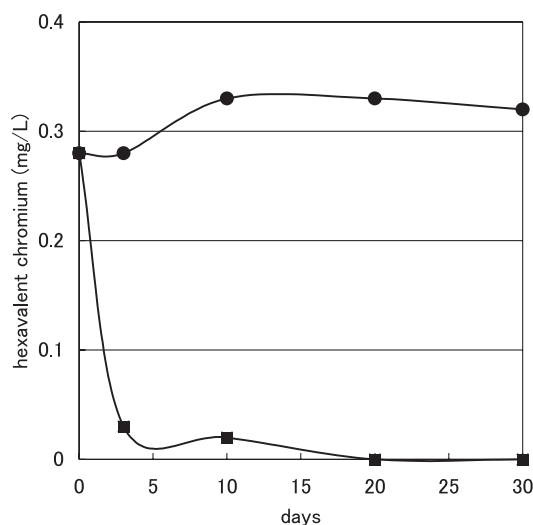


図3. 嫌気性発酵時の六価クロム溶出量の変化。

● 対照区 (without NC) ■ 試験区 (with NC)

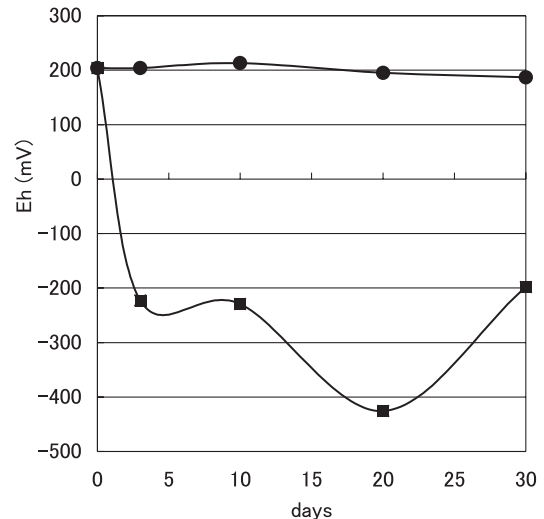


図4. 嫌気性発酵時の酸化還元電位の変化。

● 対照区 (without NC) ■ 試験区 (with NC)

は、泥土中への NC の添加による増殖した微生物により還元状態になったものと考えられる<sup>24)</sup>。その結果、泥土中の六価クロムは三価クロムへ還元され低減したのと考えられた<sup>7)</sup>。六価クロム低減の認められなかった NC 無添加区の泥土では、Eh 低下は認められなかった。以上から、NC の添加による六価クロムの減少は酸化還元電位の低下に起因していることが示唆された。

### 3.4. 微生物菌叢の変化

嫌気性発酵0日後、30日後の泥土中の DGGE パターンを図5に示した。初期泥土中の菌叢は、メインバンド(矢印 A と B)の比較的単純な菌叢であった。NC 添加初期泥土には、A, B の他に NC 由来のバンド C が認められた以外は、大きな違いはなかった。これに対して、発酵30日後では、NC 添加区でバンド A はわずかに認められるが B, C いずれも認められず、それに代わって菌叢が多様化していることが確認できた。NC 由来の菌は、発酵の途中で活躍した可能性もあるが、発酵30日後には認められなかった。以上から、菌叢変化と pH および酸化還元電位の変化の相関性については十分な検証がされていないが、対照区では、30日後であってもほとんど菌叢パターンの変化が認められなかったため、十分性は不明確であるが pH 低下と六価クロムの減少効果について微生物菌叢変化の影響である可能性は示唆された。

### 3.5. 植物栽培試験

発酵30日後の嫌気性発酵処理泥土および比較として黒土を用いて、トールフェスク芝の発芽性と生育性試験結果 (n=3 の平均値) について表1に示した。発芽率は、黒土の場合を100とした相対値で表した。生育性は、茎丈の実測値で表した。その時の生育状態について図6に示した。後から播種した場合 (case I) では、NC 無添加区においても発芽と生育は認められたが、NC 添加区と比較して著しく発芽率、成長率が悪かった。NC 添加区においては、黒土の場合とほぼ同等な発芽率、成長が認められた。最初から種子混合した場合 (case II) では、泥土に NC を添加していない区においては、発芽はまっ

たく認められなかった。NC 添加区においては、黒土の場合と比較すると発芽率は低下しているが認められた。生育性は比較的良好であった。

以上の結果から、NC 添加区では高 pH や六価クロムによる生育抑制因子が排除されたため、植物に対する生育性が確保されたものと推察された。

強アルカリ性であり六価クロム混入の可能性をもつセメント系泥土は、一般的に管理型処分施設へ運搬して処分されているが、処分先の枯渇や、発生場所と処分先の

運搬距離の関係などから、環境負荷の増大・高コスト化等の問題を抱えている。これらを背景として、廃棄物を外部に持ち出すことなく、工事現場内で処理を行う自ら処理が望まれている。今回開発したセメント系泥土の再利用方法では、既存の濁水処理設備での炭酸ガス処理後に、本手法用に開発した小麦アラビノキシランを主成分とする資材（ニュートラルコンボ）を泥土に添加することによって、高アルカリ泥土の環境中においても微生物増殖による嫌気性発酵を促進させる。その際、発酵過程で生ずる有機酸類が泥土のアルカリ性を中和し、同時に泥土中の酸化還元電位の減少から六価クロムが三価クロ

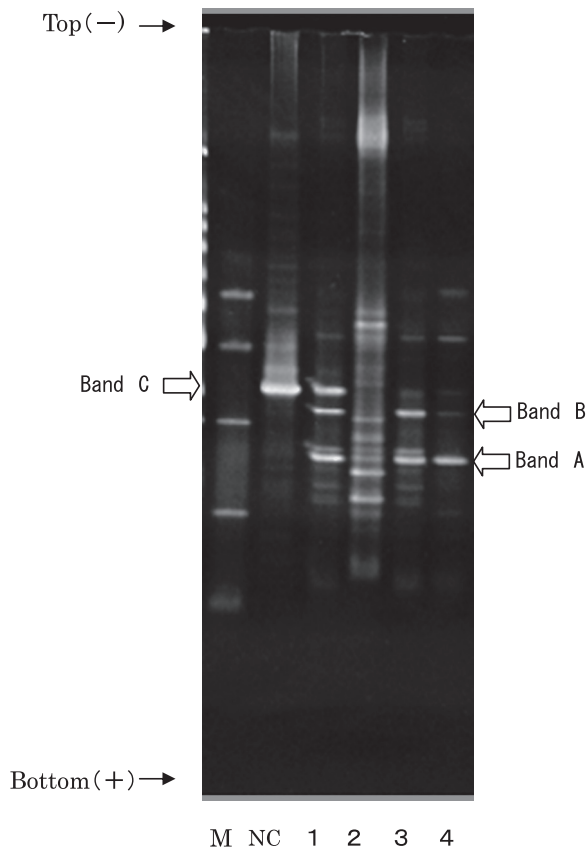


図5. 発酵促進資材および泥土から調製した DNA の DGGE パターン。

M : DNA マーカー

NC : 発酵促進資材

1 : 試験区 (with NC), 発酵開始時

2 : 試験区 (with NC), 発酵一ヵ月後

3 : 対照区 (with NC), 発酵開始時

4 : 対照区 (with NC), 発酵一ヵ月後

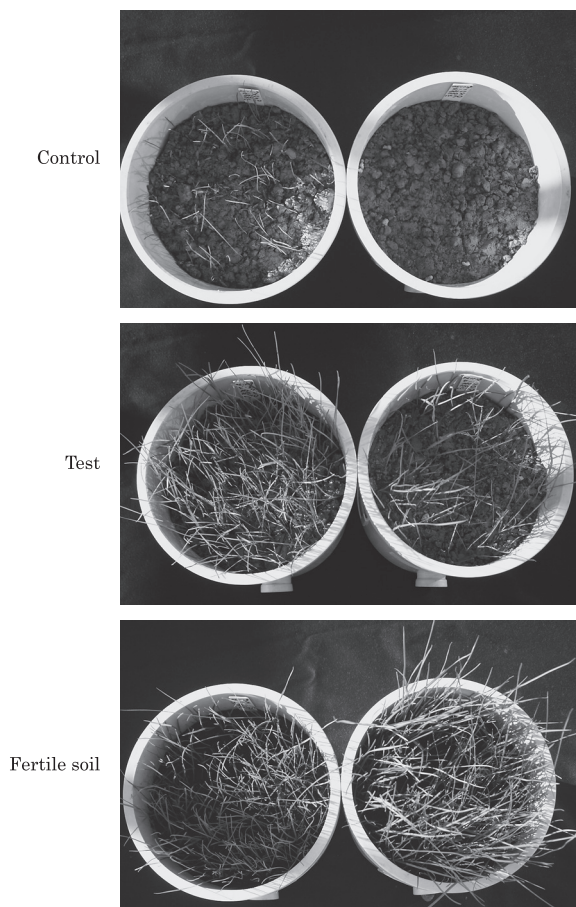


図6. 植物生育テスト。

左側 : case I 右側 : case II  
内容は、表1に準じる

表1. トールフェスクを用いた発芽率と生育性試験。(Ave. n=3)

Medium	Germination rate (%)		Plant length (cm)	
	case I <sup>a</sup>	case II <sup>b</sup>	case I <sup>a</sup>	case II <sup>b</sup>
Control <sup>c</sup>	32.6	0	11.3	0
Test <sup>d</sup>	93.5	35.0	15.5	15.8
Fertile soil <sup>e</sup>	100	100	14.4	17.2

<sup>a</sup> seeding on medium mixed the fermented sludge with compost and chemical fertilizer.

<sup>b</sup> mixed the fermented sludge with compost, chemical fertilizer, and seed.

<sup>c</sup> medium using anaerobic fermentation sludge without NC.

<sup>d</sup> medium using anaerobic fermentation sludge with NC.

<sup>e</sup> medium using fertile soil (Black soil) without NC.

ムへと還元されるバイオレメディエーション処理方法の可能性が見出された。上記の作用によって、泥土の中和、六価クロムの低減が完了し、埋め戻しや緑化基盤材としてセメント系泥土の再利用の可能性を見出した。

本報告の一部は2005年度土木学会全国大会において発表した。

## 謝 辞

本試験の実証試験の実施にあたり、株式会社陸商事から実験場所のご提供をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 石川洋二, 小松 透, 高田尚哉, 小峰法子, 椎葉 究, 長谷川清. 2006. 油汚染土の温度管理型バイオ処理技術. 土壤環境センター技術ニュース. in press.
- 2) 川口正人, 浅田素之, 堀内澄夫, 堀尾正鞠. 2004. 前処理を変化させたセメント系固化材改良土の六価クロム溶出特性. 廃棄物学会論文誌. 15: 37-44.
- 3) 前田正夫, 松尾嘉郎. 1989. 土壌の基礎知識, pp. 156-159. 東京 農山漁村文化協会編.
- 4) Muyer, G., E. Waal, and A. Uitterlinden. 1993. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 695-700.
- 5) (財)日本ダム協会施工技術研究会著. 2000. ダム建設工事における濁水処理, pp. 89-120. 東京 (財)日本ダム協会編.
- 6) (財)日本食品衛生協会著. 2000. 食品中の食品添加物分析, pp. 194-213. 日本食品衛生協会編.
- 7) 岡田憲三, 宮崎英二, 神前 健, 椎葉 究. 1997. 高速液体クロマトグラフィーによる畜ふんのコンポスト熟度の評価. *土肥誌.* 68: 175-177.
- 8) 佐々木崇, 島袋 出, 大下英吉. 2003. アルカリイオン濃度に基づくコンクリートの炭酸化による pH 遷移に関する解析的研究. *コンクリート工学年次論文集.* 25: 689-694.
- 9) 椎葉 究. 2003. コンポスト化技術の拡張 (第8章), バイオマス資源のコンポスト化技術. 木村俊範監修, pp. 185-200. 東京 シーエムシー出版.
- 10) 椎葉 究, 神前 健, 松本 聡. 2003. 豚ふん堆肥の品質評価についての提案. *土肥誌.* 74: 339-342.
- 11) Shiiba, K., N. Komine, K. Kanzaki, T. Kimura. 2004. Changes in microorganisms flora during cattle manure composting. processing by small-scale composting reactor. *J. Jap. Soc. Agri. Machinery.* 66: 75-81.
- 12) Van Soest, P.J. 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. Preparation of Fiber Residue of Low Nitrogen Content. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 46: 825-835.
- 13) 戸川和樹, 中井 信, 小原 洋. 2004. 斑鉄周辺の微量元素の集積. *土肥誌.* 75: 701-705.
- 14) Zwart, G., R. Huisman, M. Ageterveld, Y. Peer, P. Rijk, H. Eenhoorn, G. Muyzer, E.. Hannen, H. Gons, and H. Laanbroek. 1998. Divergent members of the Bacterial division Verruco microbiales in a temperate freshwater lake. *FEMS Microbiol. Ecology.* 25: 159-169.