

ヒ素高蓄積植物を用いたヒ素汚染水処理技術の開発

Development of Arsenic Removal Technology from Arsenic Contaminated Water Using Hyperaccumulator Plant

宮内 啓介^{1*}, 黄 毅^{1,2}, 菅原 一輝^{2,3}, 水戸 光昭⁴, 成瀬 美樹⁵, 中村真理子⁵,
門間 聖子⁶, 井上 千弘², 遠藤 銀朗¹

KEISUKE MIYAUCHI¹, YI HUANG^{1,2}, KAZUKI SUGAWARA^{2,3}, MITSUAKI MITO⁴, HARUKI NARUSE⁵, MARIKO NAKAMURA⁵,
MARIKO MONMA⁵, CHIHIRO INOUE² and GINRO ENDO¹

¹ 東北学院大学工学部環境建設工学科 〒985-8537 宮城県多賀城市中央 1-13-1

² 東北大学大学院環境科学研究科 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-20

³ 成蹊大学理工学部物質生命理工学科 〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

⁴ 仙台市交通局 〒982-0032 仙台市青葉区木町通 1-4-15

⁵ 応用地質(株)東北支社技術部 〒983-0043 宮城県仙台市宮城野区萩野町 3-21-2

⁶ 応用地質(株)技術本部技師長室 〒305-0841 茨城県つくば市御幸が丘 43 (地球環境事業部駐在)

* TEL: 022-368-7445 FAX: 022-368-7070

* E-mail: kmiya@mail.tohoku-gakuin.ac.jp

¹ Department of Civil and Environmental Engineering, Tohoku Gakuin Univ., 1-13-1, Chuo, Tagajo, Miyagi 985-8537, Japan

² Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ., 6-6-20, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

³ Department of Materials and Life Science, Seikei Univ., 3-3-1, KichijojiKitamachi, Musashino, Tokyo, 180-8633, Japan

⁴ Transp. Bureau of Sendai City, 1-4-15, Kimachi-dori, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-0801, Japan

⁵ OYO Co., Ltd., 3-21-2, Haginomachi, Miyagino-ku, Sendai, Miyagi 983-0043, Japan

⁶ OYO Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305-0841, Japan

キーワード: ヒ素汚染, ファイトレメディエーション, モエジマシダ, 水耕栽培

Key words: arsenic pollution, phytoremediation, *Pteris vittata*, hydroponics treatment

(原稿受付 2017年4月18日/原稿受理 2017年5月5日)

1. はじめに

ヒ素は地殻の構成元素であり、水圏・地圏や岩石中など自然界に広く分布している。工業的には半導体の材料として用いられており、またその毒性を利用して農薬や防腐剤、さらには薬として使用されてきた歴史がある。地殻中のヒ素は地下水に溶け出すことで井戸水を通じた飲料水・農業用水の汚染の原因になり、バングラディッシュをはじめとする世界中の国で、4千万人以上が飲料水のヒ素汚染の危険にさらされている¹⁾。環境中での水溶性のヒ素は、ヒ酸(5価)イオンまたは亜ヒ酸(3価)イオンの形で存在し、亜ヒ酸の方が毒性が高い。

筆者らは、2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震によって引き起こされた大津波による堆積物の多くが、ヒ素で汚染されていることを明らかにした²⁾。このような比較的低濃度で広範囲の汚染を浄化する方法として、植物を用いた浄化法(ファイトレメディエーション)が期待されている。本稿では、我々がおこなったヒ素汚染土壌の植物を用いた浄化法を紹介し、それを応用したヒ素汚染水の浄化実験について報告したい。

2. 植物を用いたヒ素汚染土壌の浄化とモエジマシダ

「はじめに」で述べたような低濃度・広範囲のヒ素土壌汚染を浄化する方法については、客土による汚染の低下や土壌の入れ替えなど様々な方法が考えられるが、その中でも植物による浄化(ファイトレメディエーション)は有望な方法の一つであると言える。ファイトレメディエーションは他の方法に比べて、省エネルギー、低コスト、低環境負荷であるため、実用化が望まれる方法である。ファイトレメディエーションのためには、浄化したい化合物や元素を吸収(あるいは分解や蒸発)させるための植物の選定が重要な要素になる。ヒ素を吸収する植物としては、モエジマシダ(*Pteris vittata* L.) (図1)がよく知られている。モエジマシダはイノモトソウ科イノモトソウ属のシダ植物で、アジア、アメリカ等世界各地に分布し、日本では和歌山県以南に自生する多年草である。モエジマシダは2001年にMaらによってヒ素超蓄積植物として報告された³⁾。ここで言うヒ素超蓄積植物とは、地上部に1 mg/g以上のヒ素を蓄積可能な植物と定義されている⁴⁾。この植物はヒ素汚染土壌で阻害を受けることなく生育することが可能であると同時に、ヒ

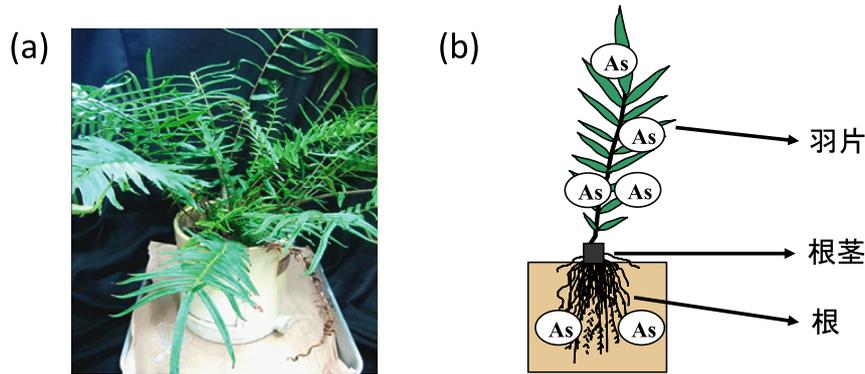


図1. モエジマシダ (*Pteris vittata*) の写真 (a) と模式図 (b). 地上部を羽片 (frond) と呼び、地下部は根茎 (rhizome) と根 (root) からなっている。

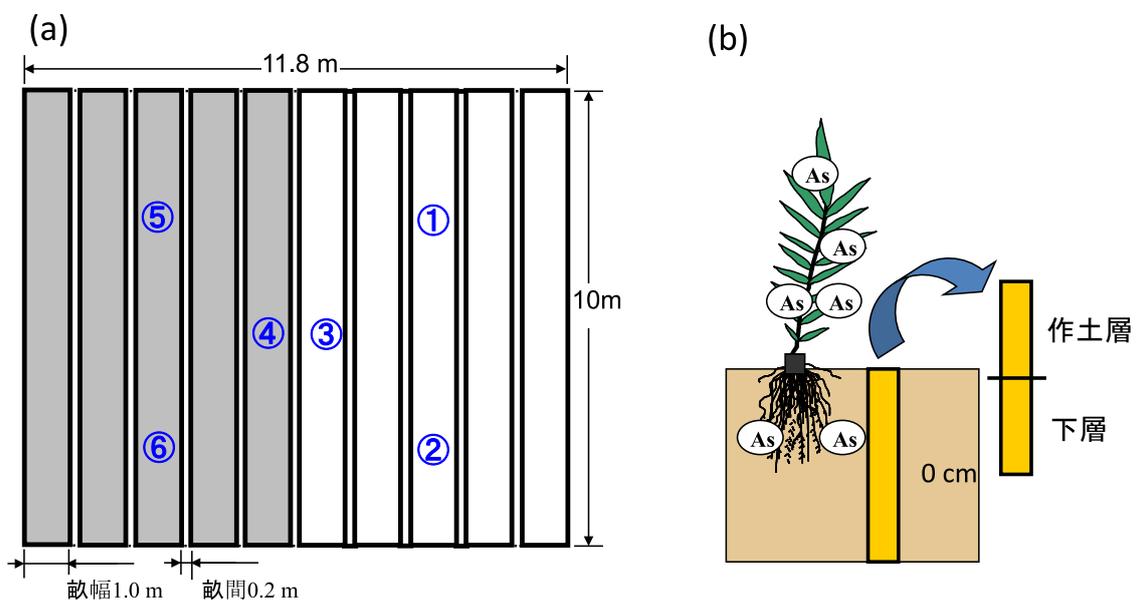


図2. (a) 圃場の見取り図 ①-⑥の6カ所でサンプリングを行った。(b) サンプルの模式図

素を地上部である羽片 (図1) に高濃度で蓄積し、その濃度は実験室内で最大 $20 \text{ g/kg dry weight}$ (乾燥重量, 以降 DW) にも上る。また、植物生産量も $1\text{--}2 \text{ kg DW/m}^2$ と高く、ファイトレメディエーションに適した植物であるといえる。

3. モエジマシダを用いたヒ素汚染土壌の浄化実験

筆者らは、宮城県内の圃場を用いて、モエジマシダを用いたヒ素汚染土壌のファイトレメディエーションの実証試験をおこなっている。詳細は以前の総説⁹⁾をご覧ください。圃場の中の一カ所について、ここで簡潔に紹介したい。この圃場は津波被災地域ではないが、元来のヒ素濃度が高い土壌である。上記の通りモエジマシダは和歌山県以南にのみ自生するため、この圃場にモエジマシダを植えるにあたり、冬場の低温で枯死してしまうことが予想された。そのため、気温が上昇し始める5月に苗を植え、気温が下がる前の11月に刈り取ることとして実験をスタートした。その間、一ヶ月ごとに土壌とシダをサンプリングし、それぞれのヒ素濃度を測定した。

$1 \text{ m} \times 10 \text{ m}$ の畝を十本作り、一畝に100株のモエジマシダ苗を植えた (計1,000株) (図2(a))。土壌は手動の土壌サンプラーを用いて地表から30 cmの土壌を直径約6 cmの円柱の形でサンプリングし、上層15 cmと下層15 cmに分け (図2(b))、水溶出、塩酸溶出、酸分解の各処理を行った後、ICP-MSでヒ素濃度を測定した。図3に、2015年度の結果の一部を示す。シダは7月までは大きく生長せず、7月に入ってから急激な生長を見せた (図3(a)) が、5月に植えた直後からヒ素の吸収・蓄積はおこっており (図3(b))、8月に羽片内の濃度は約 140 mg/kg DW に達した。この年は秋にヒ素濃度の減少が見られたものの、最終的にモエジマシダ羽片一株当たり約 2.4 mg のヒ素を吸収することができた。圃場には1000株を植えたので、 2.4 g のヒ素を羽片 (地上部) で吸収したことになる。これらの結果から、モエジマシダは宮城県のような比較的寒冷地な場所においても、ヒ素汚染土壌からヒ素を吸収することが可能であることが明らかとなった。しかし、土壌の水溶出ヒ素濃度は大きな変化を見せなかった (データは示さない)。この圃場の土壌中のヒ素のうち、水で溶出される割合はごく一部

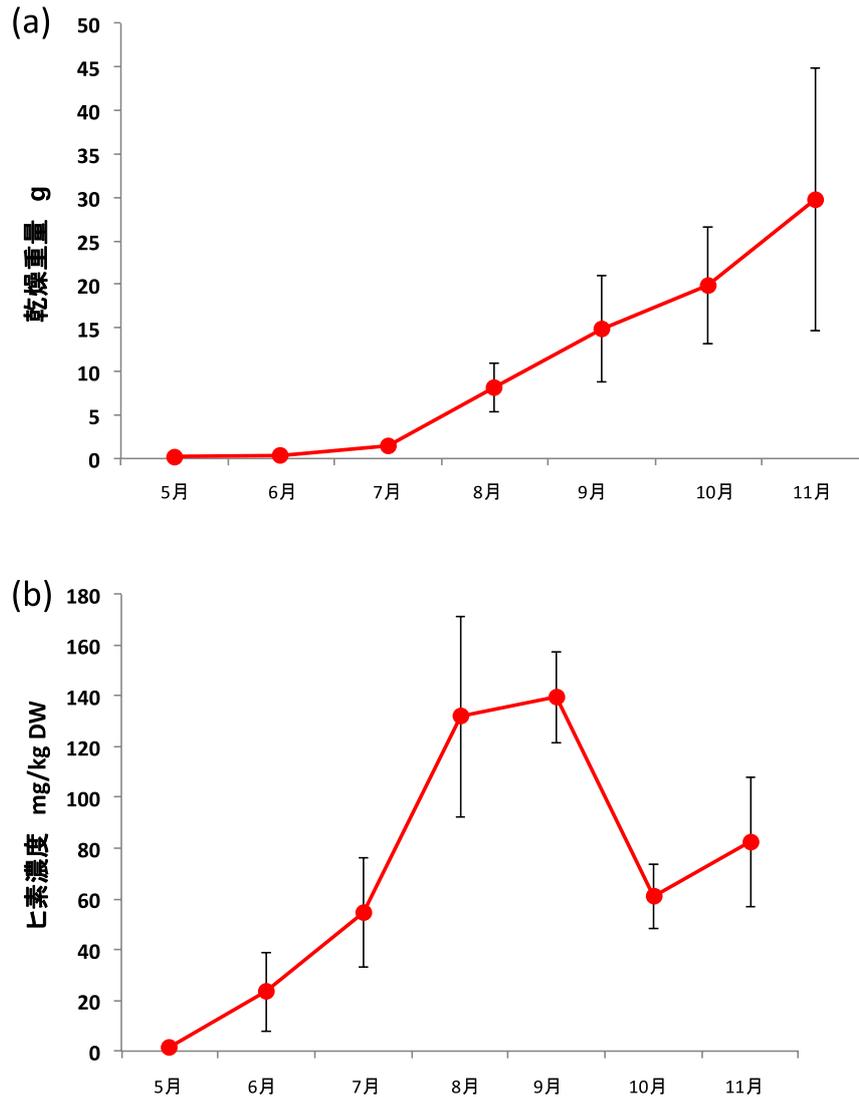


図3. 2015年度のモエジマシダ羽片のバイオマス量 (a) とヒ素濃度 (b) の経時変化. 一株当たりの乾燥重量 (g) と乾燥重量当たりのヒ素濃度を一ヶ月ごとに測定した.

(約 1/1000) であり、水溶性のヒ素がシダによって吸収された後、不溶性画分のヒ素の形態が変化して水溶出画分に移動してしまう可能性や、近傍の鉱山から地下水に乗ってヒ素が運ばれてくる可能性が考えられた。

4. モエジマシダを用いたヒ素汚染水の浄化実験⁶⁾

上記の結果を踏まえて、ヒ素汚染水中でモエジマシダを水耕栽培することで、ヒ素汚染水の浄化が可能であると考えられた。ヒ素汚染水を浄化する際は、汚染土壌と異なり、シダの根が届く範囲以上の汚染浄化も期待できる。

まず、モエジマシダの水耕栽培が可能であるかを検討する実験をおこなった⁶⁾。モエジマシダの苗を人工気象器内で水耕栽培に供したところ、モエジマシダの根茎が水につかると成長が止まり枯れてしまうことが明らかとなった。また、栽培のために特別な培地やエアレーションは必要なく、一般的に植物栽培に用いる Hoagland 培地を 1/5 に希釈したものを一週間に一度根茎に少量 (2 mL) 与えることで生育が維持されることも明らかとなった。

この条件を用いて、モエジマシダの水耕栽培を用いたヒ素汚染水の浄化実験を、実験室レベルでおこなった。苗を土壌で栽培して植物体を大きくしたもの (以降シダ 1, 1 タンクに 4 株) と、苗をそのまま (以降シダ 2, 1 タンクに 16 株) の 2 種類を準備して実験に用いた。これらのシダをタンク (縦 30 cm × 横 30 cm のタンクに 15 L の水道水を入れたもの) に浮かべ、ヒ素汚染水を与える前に、無曝気、低栄養で生育させたところ、根が 50 cm 以上に伸長した。その後ヒ素汚染水を循環させて、ヒ素濃度の変化を観察した。ヒ素としてはヒ酸を用い、初期濃度は 50 $\mu\text{g/L}$ とし、ヒ素濃度が検出限界以下になったあと、ヒ酸濃度を 500 $\mu\text{g/L}$ に、そしてさらに 1000 $\mu\text{g/L}$ へと上昇させた。水サンプルは毎日回収し、ヒ素濃度を測定した。その結果、モエジマシダは良好なヒ素浄化能を示した。ヒ素濃度 50 $\mu\text{g/L}$ の水を用いたとき、水中のヒ素濃度は 24 時間以内に 10 $\mu\text{g/L}$ 以下になり、5 日で検出限界 (0.1 $\mu\text{g/L}$) 以下になった (図 4(a))。次に、同じシダをそのまま用いて初期濃度を 500 $\mu\text{g/L}$ にした場合、シダ 1 とシダ 2 を用いたときの水中のヒ素

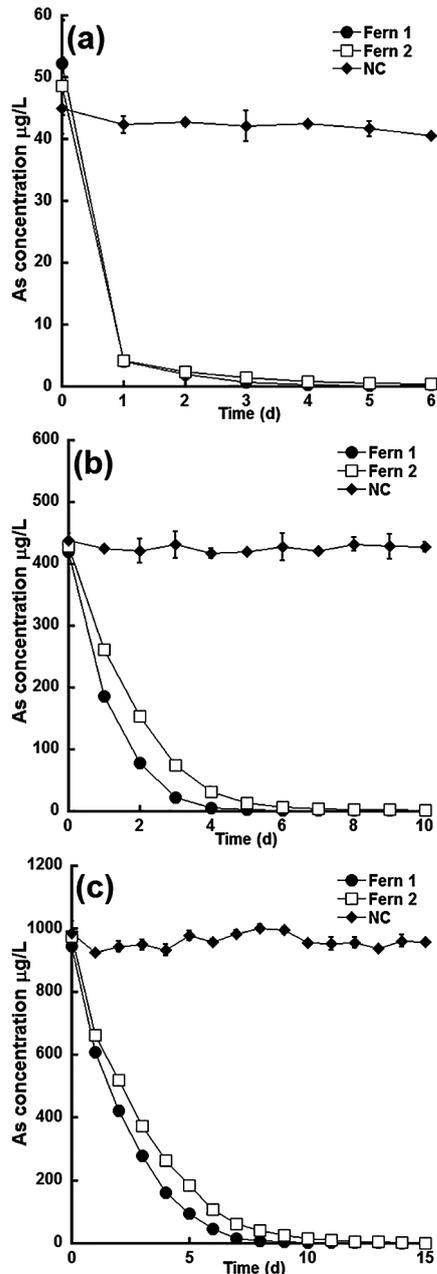


図4. ヒ素汚染浄化実験における時間ごとのヒ素除去量⁹⁾. (a) ヒ酸濃度 50 µg/L で開始した実験の結果, (b) (a) の実験でヒ素濃度が検出限界以下になった後, ヒ酸濃度を 500 µg/L にして開始した実験, (c) (b) の実験でヒ素濃度が検出限界以下になった後, ヒ酸濃度を 1000 µg/L にして開始した実験

濃度はそれぞれ 4 日と 6 日で 10 µg/L 以下になった (図 4(b)). さらに初期濃度を 1000 µg/L にした場合, シダ 1 とシダ 2 を用いたときの水中のヒ素濃度はそれぞれ 8 日と 10 日で 10 µg/L 以下になった (図 4(c)). シダ 1 とシダ 2 どちらにおいても根がよく発達し (図 5(a)), 羽片と根のヒ素濃度を測定したところ, 羽片には根の 100 倍程度の濃度でヒ素が蓄積していることが明らかとなった (図 5(b)). これらの結果より, モエジマシダは無曝気・低栄養条件下でヒ素に高いアフィニティーを示し, 取り込むことが示された。

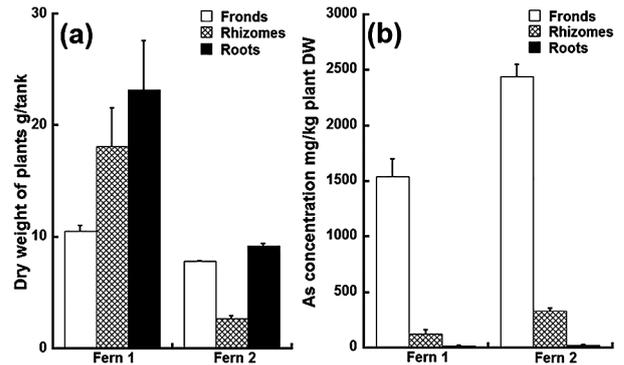


図5. 水耕栽培終了時のモエジマシダ (シダ 1 とシダ 2) の羽片, 根茎, 根のバイオマスとヒ素含有量⁹⁾. (a) バイオマスの乾燥重量と (b) ヒ素含有量. n=3

5. モエジマシダを用いたヒ素含有浸出水の現場浄化実験⁷⁾

仙台市では 2015 年 12 月に地下鉄東西線が開通したが, 地下鉄建設に伴って出た掘削土から環境基準を超えるヒ素が検出され, 問題となった。その量は約 50 万立方メートルにおよび, 仙台市内にて遮水シートにより封じ込め処理の上保管されている。掘削土を堆積する際, 施工性を改善するため掘削土にセメント系固着剤を添加して盛土を行った結果, そこからの浸出水のヒ素濃度が環境基準を超過してしまう事態が発生した。現在は吸着剤を用いた吸着除去処理をおこなっているが, 費用・手間がかかるため, 他の方法が求められている。そこで, この浸出水の処理に, モエジマシダの水耕栽培によるヒ素浄化法が適用可能かどうかを調査することにした。

縦横 180 cm×90 cm, のタンクを 2 つ用意し, 分岐させた浸出水をこれらの並列したタンクに誘導した。2 つのタンクのうち片方にモエジマシダの苗を約 250 株浮かべ, もう片方はコントロールとした。週に一度, 流入水と流出水のヒ素濃度, 溶存酸素量, 電気伝導度, pH, ORP を測定した。植物サンプルは二週間に一回, 1 サンプル抜き取り, 羽片, 根茎, 根の乾燥重量とヒ素濃度を測定した。初年度の実験は, 2015 年 8 月から行った。詳しい結果は論文をご覧ください⁷⁾ が, 環境基準の約 2 倍程度であったヒ素濃度を基準値以下に下げることが成功した。この結果から, モエジマシダの水耕栽培を用いたヒ素の除去方法は, 現場においても有効であることが明らかとなった。

6. おわりに

モエジマシダを用いたヒ素汚染の浄化法は, 宮城県のような比較的寒冷な地域でも有効であった。また, 土壌浄化だけでなく, 水処理にも有効であることが示された。本方法は, 低栄養, 無曝気条件でも根が生育し, ヒ素が効率よく吸収されることから, 経済的で手間のかからない有効なヒ素汚染水の処理方法であると考えられる。効率的に汚染水が根と接触出来るような水路の構築, 冬期において低温から植物体を保護する方法, ヒ素

を蓄積したバイオマスの処理など、まだ課題は多いが、今後の研究で解決していきたい。

謝 辞

本研究の一部は「H27年度 東北学院大学学長研究助成金」（平成27年度）の助成を受けておこないました。

文 献

- 1) Nordstrom, D.K. 2000. Public health—Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*. 296: 2143–2145.
- 2) 簡 梅芳, 宮内啓介, 井上千弘, 北島信行, 遠藤銀朗. 2013. 宮城県主要河川沖積平野部の土壌ヒ素濃度と東北地方太平洋沖地震津波の影響. *土木学会論文集 (G 分冊)* 69: 19–24.
- 3) Ma, L.Q., K.M. Komar, C. Tu, W. Zhang, Y. Cai, and E.D. Kennelley. 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*. 409: 579.
- 4) Verbruggen, N., C. Hermans, and H. Schat. 2009. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytol.* 181: 759–776.
- 5) 宮内啓介, 簡 梅芳, 黄 毅, 大友俊介, 和泉卓也, 井上千弘, 北島信行, 遠藤銀朗. 2013. 津波による土壌のヒ素汚染とその修復への取り組み. *J. Env. Biotech.* 13: 27–30.
- 6) Huang, Y., K. Miyauchi, C. Inoue, and G. Endo. 2016. Development of suitable hydroponics system for phytoremediation of arsenic contaminated water using an arsenic hyperaccumulator plant *Pteris vittata*. *Biosci. Biotech. Biochem.* 80: 614–618.
- 7) 黄 毅, 宮内啓介, 水戸光昭, 中村真理子, 成瀬美樹, 遠藤 司, 井上千弘, 遠藤銀朗. 2017. ヒ素高蓄積植物による建設残土埋立地からのヒ素含有アルカリ性浸出水浄化方法の開発. 投稿中.