

## P5. セレンに富む残土排水のカヤツリグサ科マツバイによる浄化

### Phytoremediation of aqueous Selenium eluted from surplus soil waste from construction by aquatic macrophyte *Eleocharis acicularis*

○榊原正幸・蔵本 翔（愛大院理工）・岡崎健治・伊東佳彦・大日向昭彦  
（（独）寒地土木研究所）・竹花大介（（株）地圏総合コンサルタント）

#### 1. はじめに

日本列島には、有害重金属等に富むもしくはそれらを溶出しやすい地層や岩石が広く表層付近に分布している。そのため、国内の建設工事現場では、このような地層や岩石に頻繁に遭遇する。その際、建設発生土から漏水する有害重金属に富む浸出水に対する適切な対応が求められる。

セレン (Se) は化学的性質が S に類似するため、硫化鉱物中に少量含有されている。そのため、Se 濃度は火成岩や変成岩では一般に低く、熱水変質岩や石炭などでは相対的に高い。また、泥質岩などでは濃度が著しく低いにもかかわらず、溶出試験によって検出される事例が知られている。

さて、今回、北海道 A 市において、建設発生土からの浸出水が排出基準値を超える Se を含有することが確認された。そのため、遮水シートや建設発生土の覆土によって Se の溶出を抑制しているが、降雨によって発生した浸出水は高濃度の Se を含有している。そのため、この現場では、一時的に浸出水をタンクに貯め、化学的処理などによる Se 濃度の低減を実施している。本研究では、重金属超集積植物であるカヤツリグサ科マツバイ (*Eleocharis acicularis*)<sup>1)2)</sup>を用いたファイトレメディエーションによって浸出水の Se 濃度低減を行うためのフィールド実験を行い、その実用性に関して検討した。

#### 2. 実験方法および分析方法

##### 2.1 実験方法

本研究のフィールド実験は、北海道 A 市の掘削残土仮置き場に設置された水タンクにおいて実施した。タンク中の水は、掘削残土から浸出した Se に富む排水である。実験で使用した水タンクの水量は実験開始時に約 9 m<sup>3</sup>で、終了時に 12.2 m<sup>3</sup>であった。

実験では、空のペットボトルを装着したプラスチックコンテナにマツバイを入れ、それをタンクに浮かせる「フローティング栽培法」<sup>10),11),12)</sup>で行った。マツバイは愛媛県松山市から採取したものおよび北海道恵庭市からのものを実験に使用した。前者は約 350 g/1 コンテナで計 8 個、マツバイの総湿重量が約 2.8 kg、後者は約 1000 ~1700g/1 コンテナで計 20 個、マツバイの総湿重量が約 22.8 kg である。実験期間は、2011 年 8 月 1 日～11 月 1 日までの 3 ヶ月間である。水試料のサンプリングは、実験開始時と終了時に採集また、マツバイのサンプリングは 10、20、30 および 60 日目に愛媛県産マツバイおよび北海道産マツバイから 10 g を各 3 試料ずつ採集した。

##### 2.2 分析方法

水試料の分析は愛媛大学総合研究センターに設置している高周波誘導結合質量分析 (ICP-MS) で行った。採集したマツバイは超純水で十分に洗浄した後、恒温器 (80 °C) で約 2 日間乾燥させ、微粉末にした。マツバイの Se 濃度分析は愛媛大学総合研究センターに設置している高周波誘導結合質量分析 (ICP-MS) で行った。分析確度・精度に関する検定は National Research Council Canada (NRCC) の環境試料 NIES CRM No.1 (リョウブ) を用いて行った。

#### 3. 実験結果

実験開始時は水タンクの Se 濃度は 50.8 µg/L であったのに対して、3 ヶ月後の実験終了後には 13.1µg/L と約 4 分の 1 に低減した。

実験開始前のマツバイ中の Se 濃度は、地上部が北海道産で平均 0.39 mg/kg-DW (n=3)、愛媛県産で平均 0.58 mg/kg-DW (n=3) で、根部がそれぞれ 0.49 mg/kg-DW、0.78 mg/kg-DW である。北海道産マツバイの地上部の Se 濃度は 10 日目に 4.66、20 日目に 2.83、30 日目に 3.16、60 日目に 7.31、90 日目に 4.15 mg/kg-DW であった。

また、根部の Se 濃度は 10 日目に 6.09、20 日目に 5.99、30 日目に 5.98、60 日目に 12.5、90 日目に 12.9 mg/kg-DW であった。一方、愛媛県産マツバイの地上部の Se 濃度は 10 日目に 2.52、20 日目に 3.37、30 日目に 4.39、60 日目に 2.60、90 日目に 4.17 mg/kg-DW であった。また、根部の Se 濃度は 10 日目に 5.18、20 日目に 10.5、30 日目に 8.32、60 日目に 11.5、90 日目に 12.5 mg/kg-DW であった。

## 4. 考 察

### 4.1 フィールド栽培実験におけるマテリアルバランス

今回の 3 ヶ月間のフィールド栽培実験によって、マツバイによるファイトレメディエーションが排水タンクの Se 濃度を 50.8 µg/L から 13.1 µg/L に低減できることを実証した。

ファイトレメディエーションの実証試験において、マテリアルバランス計算は必要不可欠である。これは、媒体の濃度が減少した場合、植物による吸収・蓄積が原因であるかを検証するためのプロセスである。本研究の実験で、タンクの水の Se 濃度の減少が有意に減少していた。この Se の減少がマツバイに吸収・蓄積されたことによるものかどうかは、水の総 Se 量およびマツバイの総 Se 量のマテリアルバランス計算によって検証することが可能である。マツバイの平均的な Se 濃度は、本実験の栽培期間とマツバイの重金属濃度から求めた。

ここでは As を例にマテリアルバランス計算を行う。ただし、今回の実験結果に基づいて、実験開始時のマツバイの平均濃度を 0.5 mg/kg-DW、実験終了時のそれを 10 mg/kg-DW とし計算する。

・タンクの水の総 Se 低減量=実験終了時の総 Se 量-実験開始時の総 Se 量=9×103 (L) ×50.8(µg/L)

−12.2×103 (L)×13.1 (µg/L) =298.28 (mg) -----①

・マツバイ中の総 Se 量=実験終了時のマツバイ中の総 Se 量-実験開始時のマツバイの総 Se 量

=10 (mg/kg)×0.8 (kg)-0.5 (mg/kg)×1.3 (kg)=7.35 (mg) -----②

このマテリアルバランスの検討結果は、マツバイがタンク水中の総 Se 量の約 3 %程度しか蓄積していないことを示している。

### 4.2 マツバイにおける Se のファイトボラティリゼーション

上記のマテリアルバランスの結果は、減少した Se に 2 つの可能性があることを示唆している。一つは他の鉱物に吸着してタンク底に沈殿した可能性と他の一つはマツバイ体内で Se がメチル化して気化した (ファイトボラティリゼーション、phytovolatilization) 可能性が考えられる。①の可能性に関しては、コンテナに付着した鉄酸化沈殿物の Se 濃度を測定した。その結果、沈殿物中に 26.8 mg/kg の Se が含有されていた。しかしながら、実験期間中に形成された沈殿物総量は少なく (おそらく 1 kg 以下)、Se のリザーバーには成らないと考えられる。②の可能性に関しては、いくつかの植物で Se をメチル化した後、気化して放出することが明らかになっている<sup>13)</sup>。今後は、マツバイによって蒸散された水蒸気を回収し、その Se 濃度を分析する必要がある。

## 5. まとめ

北海道の Se に富む排水を用いて、マツバイによるファイトレメディエーション実験を行い、3 ヶ月間でタンクの水の Se 濃度を約 4 分の 1 に低減することに成功した。しかし、マテリアルバランス計算の結果、マツバイ中に蓄積された Se は、タンクの水から除去された Se のわずか 3 %程度あることが明らかになった。その除去された Se は、沈殿物とともに沈殿した可能性とマツバイによってメチル化して気化した可能性が考えられ、後者の可能性が高い。

## 6. 謝辞

本研究を行うにあたり、科学研究費補助金（基盤研究 B、研究課題番号：19340153、研究代表者：榊原正幸）、愛媛大学産学連携促進事業経費（研究種目：産業シーズ育成、研究代表者：榊原正幸）および科学技術振興機構、研究成果最適展開支援事業（A-STEP）フィージビリティスタディステージ探索タイプ（課題番号：AS221Z00271E、研究代表者：榊原正幸）の事業費を使用した。

## 7. 参考文献

- 1) 榊原正幸, 原田亜紀, 佐野 栄, 堀 利栄, 井上雅裕 (2006): マツバイを用いたファイトレメディエーションによる重金属に汚染された水環境の浄化, 第 12 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 545-548.
- 2) 榊原正幸, 大森優子, 佐野 栄, 世良耕一郎, 濱田 崇, 堀 利栄 (2008): マツバイによる廃止鉱山残土堆積場の重金属汚染された水・底質環境の浄化, 第 14 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 130-133.
- 3) Ha, N. T. H., Sakakibara, M., Takehana, D., Sano, S., and Sera, K. (2008): Accumulation of heavy metals by *Eleocharis acicularis* in an abandoned mining site of Hokkaido, Japan, The 14th Symposium on Soil and Groundwater Contamination and Remediation, 550-553.
- 4) Ha, N. T. H., Sakakibara, M., Sano, S., Hori, R. S., and Sera, K. (2009a): The potential of *Eleocharis acicularis* for phytoremediation: case study at an abandoned mine site, CLEAN - Soil, Air, Water, 37, 203-208.
- 5) Ha, N. T. H., Sakakibara, M., and Sano, S. (2009b): Phytoremediation of Sb, As, Cu and Zn from Contaminated Water by the Aquatic Macrophyte *Eleocharis acicularis*. CLEAN - Soil, Air, Water, 37, 720-725.
- 6) Sakakibara, M., Harada, A., Sano, S., and Hori, R. S. (2009): Heavy metal tolerance and accumulation in *Eleocharis acicularis*, a heavy metal hyperaccumulating aquatic plant species, Geo-pollution Science, Medical Geology and Urban Geology, 5, 1-8.
- 7) 榊原正幸, 菅原久誠, Ha, N. T. H., 彦田真友子 (2010): マツバイ中の植物珪酸体における重金属集積, 第 20 回環境地質学シンポジウム論文集, 251-254
- 8) Ha, N. T. H., Sakakibara, M., and Sano, S. (2011): Accumulation of Indium and other heavy metals by *Eleocharis acicularis*: An option for phytoremediation and phytomining, Bioresource Technology, 102, 2228-2234.
- 9) Sakakibara, M., Ohmori, Y., Ha, N.T.H., Sano, S., and Sera, K. (2011): Phytoremediation of heavy metal-contaminated water and sediment by *Eleocharis acicularis*, CLEAN-Soil, Air, Water, 39, 735-741.
- 10) 榊原正幸, 久保田有紀 (2012a): 福島県における放射性 Cs 汚染土壌のカヤツリグサ科マツバイによるファイトレメディエーション, 第 18 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 154-156.
- 11) 藏本 翔, 榊原正幸, 佐野 栄, 世良耕一郎 (2012b): カヤツリグサ科マツバイによる

重金属汚染水のファイトレメディエーションにおけるクレンカアッシュの有効性, 第 18 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 445-448.

- 12) Sakakibara, M., Hikoda, M., Sano, S., and Sera, K., 2012, Phytoremediation of heavy metal-contaminated river water in mine site by aquatic macrophyte *Eleocharis acicularis*, Proceeding of 1st International Seminar of Environmental Geoscience in Asia(in press).
- 13) Terry, N., Carlson, C., Raab, T. K., and Zayed, A. M. (1992): Rates of selenium volatilization among crop species, *J. Environ. Qual.*, Vol. 21, pp. 341-344.