

ヒ素高集積植物モエジマシダを用いたファイトレメディエーション

その 1 土壌中ヒ素の存在形態とモエジマシダによるヒ素吸収

北 島 信 行

概 要

ヒ素高集積植物であるモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) を利用したファイトレメディエーション (植物を用いた環境汚染の低減・除去技術) が、研究開発段階から実用化に移行しつつある。ファイトレメディエーションは低コスト・低環境負荷型の原位置浄化技術であるが、高レベルの汚染には適用が難しく、浄化完了までに複数年を要する。したがって、汚染サイトへの適用可能性の判断と浄化目標値の設定のために実施するトリータビリティ試験は、ファイトレメディエーションの計画段階において、きわめて重要な項目であると考えている。

トリータビリティ試験の内容としては、実際の汚染土壌を用いた栽培試験と汚染土壌に含まれるヒ素の分別定量の 2 つを柱としている。今回の報告では、トリータビリティ試験の実施例として、汚染レベルの異なる 3 種類の実汚染土壌に対して土壌中ヒ素の分別定量を行い、これらの汚染土壌をポリポットに充填し、シダ苗を移植して栽培試験を実施した結果について述べる。

Phytoremediation using Arsenic Hyperaccumulator Fern (*Pteris vittata* L.)

Part 1. Classification Analysis of Arsenic in the Contaminated Soils and Uptake Efficiency by the Fern

Abstract

In Japan, the hyperaccumulator fern (*Pteris vittata* L.) has been used to treat sites contaminated with arsenic. Phytoremediation, the technology using plants to reduce or remove pollutants from environment, has the benefits of low cost and low environmental impact. However, it is difficult to apply the technology to highly contaminated area, and it takes more than a year to complete the remediation process. As a result, it is very important to carry out treatability tests in the planning stage of any phytoremediation project, in order to verify the applicability and the end-goal of remediation.

Our treatability test places the emphasis on two major components: a pot culture using contaminated soil from the site and a detailed classification analysis of arsenic therein. This report shows the results of these tests using three different soils with different contamination levels.

キーワード: ファイトレメディエーション, ヒ素,
高集積植物, モエジマシダ,
土壌中ヒ素の分別定量

§1. はじめに

モエジマシダを用いたヒ素汚染土壌の浄化については、実際の汚染サイトにおける適用例¹⁾がでてきており、この植物浄化技術(ファイトレメディエーション)は研究開発段階から実用化に移りつつある。

ファイトレメディエーションは、植物を用いて環境汚染を低減・除去する技術であり、重金属汚染土壌を対象としたファイトレメディエーションを効果的に実施するためには、キレート剤の使用に代表される化学的補助手段を用いて植物体中への吸収・蓄積量を向上させる方法²⁾の他に、特定の化学物質を高レベルで吸収・蓄積する能力のある植物種(高集積植物)を利用する方法がある。重金属元素の高集積能を持つ植物は、現状では野生植物であるものが多く、安定した多収量を得るための栽培手法の確立に多大な努力を要する。しかし、植物それ自体の持つ特殊な吸収・蓄積能力を利用するこの手法では、土壌中重金属のうち移動性が高い化学形態のものが吸収・除去されるため、汚染拡散リスクの低減に有効であると考えられる。

ヒ素汚染対策に取り組む背景としては、以下のような事例をあげることが出来る。

環境省が平成 17 年 12 月に発表した調査結果³⁾によるとヒ素についての環境基準超過事例は累積で 427 件となっており、鉛の 550 件に次いで超過事例の多い汚染物質となっている。また、建設工事に伴うヒ素汚染土壌の発生については、北海道における調査結果がある。道内の道路建設現場で平成元年から同 16 年度にかけて 21 箇所の土壌環境基準超過事例⁴⁾があり、そのほとんどがトンネル事業に伴う掘削ズリであった。その 21 箇所の超過事例のうち最も多いのがヒ素で 15 箇所が該当している。こうした有害物質を含む掘削ズリに対しては遮水工法による管理型土捨て場や盛り土内封じ込め処置がとられ、流出水については、沈砂地やモニタリング用柵に集められ基準値超過の場合、水処理を行ったうえで河川に放流されている。

日本は火山国であり、数多くの温泉にヒ素が恵まれるとともに、過去に起こった火山活動に伴う熱水変質作用によって高濃度のヒ素を含んだ岩石が分布する。このため、地熱発電水、温泉水や、岩石に接した表流水が高濃度のヒ素を含む事例報告^{5,6)}があり、河川水へのヒ素負荷が懸念されている。

これまでの土壌汚染対策は、掘削後に場外へ搬出し処理・処分する方法が採用される場合が多かった。この方法は、短工期で浄化が完了するという利点を持つ一方、エネルギーを大量に消費し浄化コストが高額になるという問

題がある。今後も顕在化することが予想されるヒ素汚染サイトでの浄化対策にあたっては、低コスト・低環境負荷型の浄化技術であるファイトレメディエーションの適用が期待される。

イノモトソウ属のシダ植物であるモエジマシダ(*Pteris vittata* L.)は、Ma⁷⁾によってヒ素の高集積植物として報告されたものであり、ヒ酸カリウムを添加した土壌(As として 1,500mg/kg)で栽培した結果として植物体乾燥重量に換算して 22,630mg/kg という極めて高濃度での As 集積が報告されている⁷⁾。

一方、汚染土壌側の条件としては、土壌中のヒ素の存在形態と各形態へのヒ素分配率がモエジマシダによるヒ素吸収に大きく影響するものと考えられる。そこで、植物浄化開始後の比較的短期間での吸収が期待される水溶態と交換態のヒ素が土壌中のヒ素に占める割合を明らかにすることを主たる目的として試験を行った。すなわち、土壌中のヒ素の分別定量として、水溶態、交換態、ならびに 1N HCl 可溶、酸分解による全含有量の測定を実施した。ここで、交換態ヒ素の抽出には土壌への吸着の大小に応じて、①塩化物イオンによる交換抽出(1M MgCl₂ 溶液を使用)と、②リン酸イオンによる交換抽出(1M NaH₂PO₄ 溶液を使用)の 2 手法を採用した。こうして、土壌中ヒ素の分別定量を行った 3 種類の実汚染土壌をポリポットに充填し、シダ苗を移植して人工気象室内で栽培試験を実施した。

なお、今回報告する試験結果は、「第 11 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会」にて発表したものである。

§2. 試験方法

2.1 実汚染土壌に含まれるヒ素の分別定量

1) 供試土壌

汚染レベルの異なる 3 種の実汚染土壌に含まれるヒ素の分別定量を実施した。後に述べる分析結果から、それぞれを低濃度汚染土壌、中濃度汚染土壌、高濃度汚染土壌とした。低濃度及び高濃度汚染土壌はともに工場跡地のものであり、高濃度汚染土壌では農薬原料に由来するヒ素であることが判っているが、低濃度汚染土壌の汚染原因は不明である。また、中濃度汚染土壌については土壌の来歴、汚染原因がともに不明である。

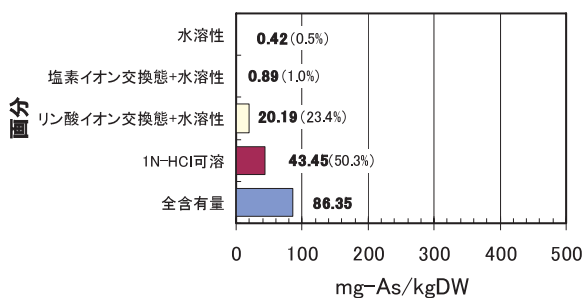
2) 分別定量の方法

土壌に含まれる重金属元素はその化学形態の違いに応じて、土壌固相への吸着に強弱を生じており、重金属の化学形態は環境中での元素の挙動に関連性が深いと考えられる。したがって、土壌中重金属の、形態別分析による定量結果は水の移動に伴う汚染拡散リスクの推定に対し

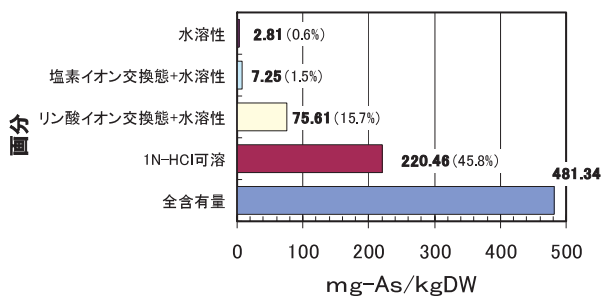
て有用な情報になりうると思われる。こうした考え方に基づいて各種の分析方法が採用されており、その中のひとつに分別対象とする重金属元素の土壌固相への結合状態とその化学的性質に対応して、同一土壌試料へ異なる抽出方法を段階的に適用していく逐次抽出法がある。土壌中の重金属を形態別に分析したのは McLaren らが最初とされ⁸⁾、その後、対象とする各化学形態の峻別と抽出効率の改善を軸としてさまざまな分析方法が提案されている^{8,9,10)}。

一方、土壌汚染対策法に基づく有害物質の基準値には、地下水等摂取リスクと土壌の直接摂取リスクに対応して溶出量基準と含有量基準の 2 つが設けられている。すなわち、溶出量の測定は、土壌中重金属のうち水溶態のものを抽出する操作であり、含有量は(胃酸を想定した)1 規定塩酸によって酸溶出される重金属量である。酸分解による土壌中重金属の全含有量の定量に対して、これら 2 基準の分析方法は一種の分別定量法としての性格を持つと

①低濃度汚染土壌



②中濃度汚染土壌



③高濃度汚染土壌

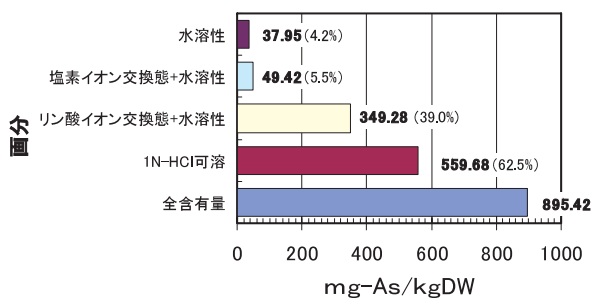


図 1 3 汚染土壌中のヒ素の分別定量結果

考えることができる。筆者は溶出量, 含有量, 酸分解による全含有量の 3 つを並べた場合, 土壌中重金属の化学形態との対応関係は不明瞭であるものの, ファイトレメディエーションを適用する汚染土壌を分別定量によってキャラクターライズする際の骨格となりうるのではないかと考えた。

そこで Keon らが提案しているヒ素の逐次抽出法¹⁰⁾の中から, 塩化物イオンによる交換抽出と, リン酸イオンによる交換抽出による測定 of 2 つを抜き出して, 溶出量, 含有量, 全含有量測定の 3 つと併せて合計 5 段階による分別定量を試みた。以下に示した 5 段階の方法によって作成した検液中のヒ素濃度は, フレームレス原子吸光光度法にて測定した。

- ①全含有量 : 酸分解
- ②1N-HCl 可溶 : 環境省告示 19 号に準拠
- ③リン酸イオン交換態 : 1M NaH_2PO_4 1:10 にて振とう抽出
- ④塩化物イオン交換態 : 1M MgCl_2 1:10 にて振とう抽出
- ⑤水溶態 : 環境省告示 18 号に準拠

2.2 実汚染土壌によるモエジマシダの栽培試験

前項で述べた方法によって土壌中ヒ素の分別定量を行った 3 種類の実汚染土壌にモエジマシダを植えて、シダ地上部へのヒ素集積状況を調査した。

1) 栽培条件

3 種類の実汚染土壌を 3 号のポリポット(上部直径 9cm)に乾土換算で 250g ずつ充填し, 孢子散布から 10 ヶ月を経過したモエジマシダをポット当たり 1 株植えた。土耕試験は人工光型ファイトトロン内で行い, 照度 15,000lux(照明時間 16 時間), 昼温 25℃, 夜温 20℃にて管理した。相対湿度は特に制御を行わず, 昼夜温の切り替えに応じて 50~90%の間で推移した。

栽培期間は 6 ヶ月間とし, 植物体(地上部のみ)を採取して分析に供した。

2) 分析方法

採取した植物体は, 葉のステージ毎に YOUNG, MATURE, OLD の 3 つに仕分けをして, 乾燥後に硝酸による酸分解を行い検液とした。検液中のヒ素濃度は土壌と同じくフレームレス原子吸光光度法にて測定した。

§3. 試験結果

3.1 汚染土壌のヒ素の分別定量結果

図 1 に示したように, 3 種類の実汚染土壌の全含有量

(乾土当り mg/kg)は,それぞれ 86.4,481.3,895.4 であり,1N HCl 可溶のヒ素(乾土当り mg/kg)は,43.5,220.5,559.7 と全含有量に対して 40~60%の割合であった。塩化物イオン抽出によって溶出してくるヒ素は全含有量に対して 1~5%という比較的小さな割合であったが,リン酸イオン抽出によるヒ素は全含有量の 15~40%に達し,塩化物イオン交換態の 10 倍に近いプールサイズであった。

土壌粒子では負荷電が優勢ではあるが,Al,Fe 酸化物,

表 1 モエジマシダの生育状況

移植時	最長葉長 cm	葉数	乾物重 g
	12.8	13.2	0.14

収穫時	最長葉長 mm	葉数	乾物重 g
低濃度汚染土壌	39.6	56.0	7.56
中濃度汚染土壌	38.2	56.0	6.01
高濃度汚染土壌	34.0	52.3	3.70

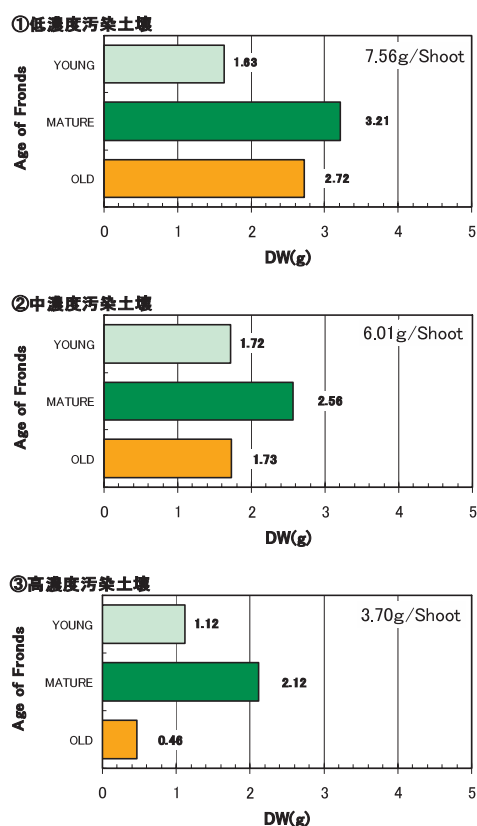


図 2 葉のステージごとの乾物重の比較

水酸化物の表面や粘土鉱物の辺縁部では低 pH 側で正荷電を生ずる^{12,13)}。土壌溶液中のアニオンのうち,Cl⁻,NO³⁻,NO²⁻などはこうした正荷電に吸着され,SO₄²⁻,PO₄³⁻等ではそのほかに土壌粒子表面に生じる水酸基を(OH⁻イオンとして)直接交換する形で吸着される¹⁰⁾。したがって,無機のヒ素のうち塩化物イオンで交換抽出されるものは,オキソ酸アニオンとして土壌中の正荷電に吸着されている形態のヒ素であり,リン酸イオンで交換されてくるヒ素は水酸基との直接交換によってより強く吸着されているものと考えられる。ただし,亜ヒ酸のpKa1は9.1であり,一般的なpHの範囲では非解離化学種が主になるため¹⁴⁾,こうした機構での土壌固相への吸着はヒ酸に比べて小さいと考えられる。

3.2 栽培試験の結果

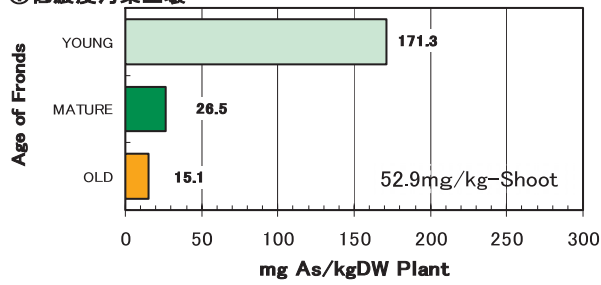
表 1 に汚染土壌への移植時と 6 ヶ月後の収穫時におけるモエジマシダの最長葉長,葉数,乾物重を示した。それぞれの土壌に植えたシダで収穫直前まで新葉の出現・展開が継続したが,高濃度汚染土壌に植えたものが他の 2 土壌に比べて顕著に生育が劣っていた。葉のステージごとに仕分けをして,OLD に分類された葉の乾物重を見ていくと,高濃度汚染土壌に植えた個体では 0.46gDW と他の土壌の場合に比べて極端に低くなっていた。したがって,高濃度汚染土壌で栽培したシダでは,栽培試験初期における生育が他の土壌の株に比べて劣っていたことが判る(図 2)。

図 3 には,葉のステージごとのヒ素濃度を示した。いずれの汚染土壌の場合でも,YOUNG に分類された葉でのヒ素濃度が最も高かった。図 4 には,葉のヒ素濃度と乾物重を掛け合わせたヒ素含有量を示した。葉のステージごとのヒ素含有量も YOUNG の葉がもっとも大きく,地上部に移行したヒ素の 60~70%がこのステージの葉に存在していた。

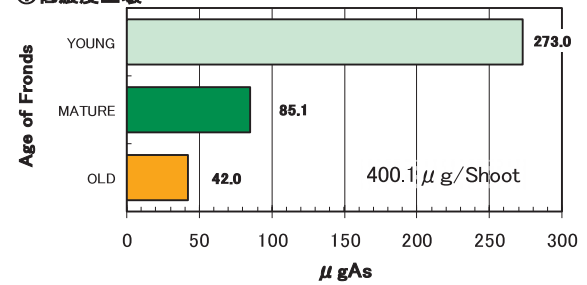
表 2 には画分ごとの土壌中ヒ素量(ポット当たり)に対するモエジマシダのヒ素除去率を算出した結果を示した。実際の汚染サイトにてモエジマシダの栽培を複数年繰り返す場合,土壌中のヒ素の減少は植物への可給性に応じて化学形態ごとに異なる傾向を示すと考えられる。直接的には,土壌溶液中に存在する水溶態ヒ素がシダによって吸収され,その減少に応じて液相との間で平衡状態にある他の画分からヒ素の移動がおこる。したがって,モエジマシダによるヒ素除去は,まず化学形態ごとの分配率によって規定されることが考えられるが,栽培期間中のヒ素吸収に伴う分配率の変動は根圏における植物根と土壌の相互作用による動的な平衡現象であると予想される。

今後は,分別定量によって汚染土壌中のヒ素の化学形態

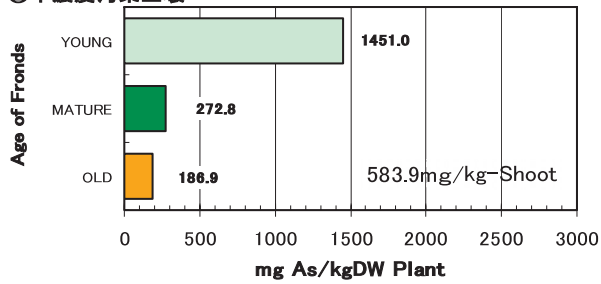
①低濃度汚染土壤



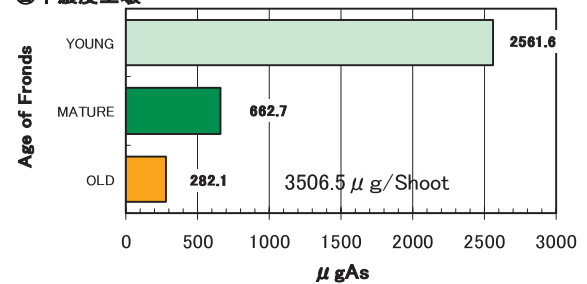
①低濃度土壤



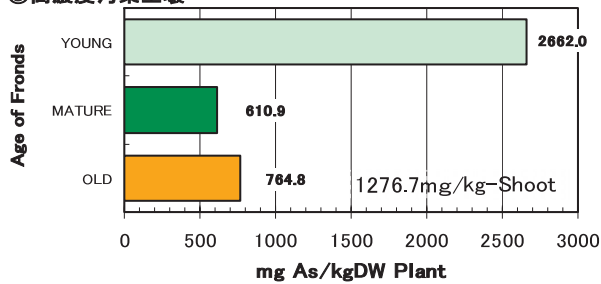
②中濃度汚染土壤



②中濃度土壤



③高濃度汚染土壤



③高濃度土壤

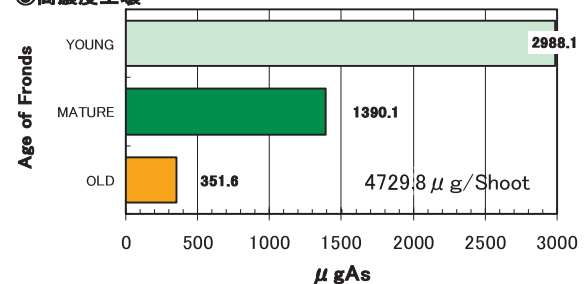


図3 葉のステージごとのヒ素濃度の比較

図4 葉のステージごとのヒ素含有量の比較

表2 画分ごとのモエジマシダによるヒ素除去率の比較

画分	低濃度汚染土壤		中濃度汚染土壤		高濃度汚染土壤	
	mg-As/Pot		mg-As/Pot		mg-As/Pot	
①全含有量	21.6	100.0%	120.3	100.0%	223.9	100.0%
②1N HCl可溶	10.9	50.3%	55.1	45.8%	139.9	62.5%
③リン酸イオン交換態+水溶性	5.0	23.4%	18.9	15.7%	87.3	39.0%
④塩素イオン交換態+水溶性	0.2	1.0%	1.8	1.5%	12.4	5.5%
⑤水溶性	0.1	0.5%	0.7	0.6%	9.5	4.2%

	mg-As/Shoot	mg-As/Shoot	mg-As/Shoot
A: シダ地上部のAs含有量	0.40	3.51	4.73

シダによるAs除去率		
A/①	1.9%	2.9%
A/②	3.7%	6.4%
A/③	7.9%	18.5%
A/④	179.4%	193.5%
A/⑤	385.5%	498.4%

と分配率の変動を確認しながら栽培試験を繰り返して、モエジマシダによるヒ素除去のタイムコースを明らかにして、浄化過程の予想と除去目標値の設定を行えるようにしたいと考えている。

このことは、実際のヒ素汚染土壌浄化に対するモエジマシダの適用性を判断する上で重要な要素となるものと考えており、ファイトレメディエーションの計画段階で実施するトリータビリティ試験の内容として、ポット栽培試験とあわせて本報告で紹介した土壌中ヒ素の分別定量を実施することとしている。

§4. まとめ トリータビリティ試験の重要性

ファイトレメディエーションは、低コスト・低環境負荷を特長とする原位置浄化技術として位置づけられる。しかし、従来の掘削～搬出～処理～処分という方法に比べて浄化に要する期間が長く、高レベルの汚染には適用が困難な手法である。したがって、汚染サイトへの適用可能性の判断は慎重に行う必要がある。こういった意味から、ファイトレメディエーション適用可能性の判断と浄化目標の設定のために実施するトリータビリティ試験は極めて重要なものである。

重金属汚染土壌に対するファイトレメディエーションの適用可能性を判断する際のフローを図5に示した。このフローの中で特に重要なことは、土壌中重金属の分別定量とポット栽培試験を組み合わせたトリータビリティ試験の実施である。

本報告で紹介した土壌中ヒ素の分別定量は、対象土壌にさまざまな化学的形態で含まれているヒ素を環境中での拡散のしやすさを軸に区分けして分析を行うものである。すなわち、土壌のヒ素汚染の構成を明らかにするとともに、水の移動に伴う拡散リスクの大きい形態のヒ素であるほど

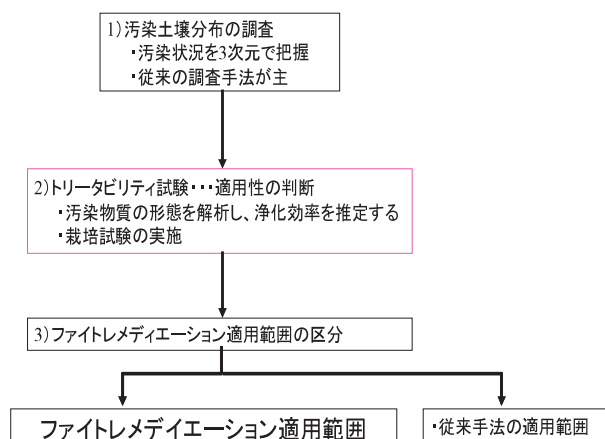


図5 ファイトレメディエーション適用範囲の判断

モエジマシダには吸収されやすいという考え方に基づいて、浄化目標の設定の基盤とすることを目的とした分析方法である。

参考文献

- 1) 茅ヶ崎市ウェブサイト:
<http://www.city.chigasaki.kanagawa.jp/newsection/kouhou/houdou/050927/kemikal.html>
- 2) Raskin, I., Ensley, B.D. ed.: Phytoremediation of Toxic Metals, JHON WILEY & SONS, Inc., pp.53-70, 2000
- 3) 環境省水・大気環境局: 平成15年度土壌汚染対策法の施行状況および土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果の概要, 2005
- 4) 田本修一ほか: 愛媛大学環境浄化研究グループ共同研究シンポジウム講演要旨, 2005
- 5) 独立行政法人産業技術総合研究所ウェブサイト:
<http://staff.aist.go.jp/noda-tetsuro/sonota6.htm>
- 6) 栗屋徹ほか: 神奈川県温泉地学研究所報告、第33巻、pp.49-70, 2002
- 7) L.Q. Ma, K.M. Komar, C. Tu, W. Zhang, and Y. Cai, Nature, 409, 579, 2001
- 8) 定本裕明ら: 土壌中重金属の形態分別法の検討, 日本土壌肥料学雑誌, 第65巻, 第6号, pp.645-653, 1994
- 9) Tessier, A. et al.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Anal. Chem., 51, 7, pp.844-851, 1979
- 10) 岡本保: 石灰系下水汚泥の長期連用により土壌に蓄積する重金属の存在形態と挙動, 日本土壌肥料学雑誌, 第71巻, 第2号, pp.231-242, 2000
- 11) Keon, et al.: Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments, Environ. Sci. Technol., 35, pp.2778-2784, 2001
- 12) Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M., 編著、岩田進午ら訳: 土壌の化学, 学会出版センター, pp.99-105, 1980
- 13) 和田信一郎: 土壌のイオン交換反応 (1) 土壌物質のイオン交換基の種類と量, 日本土壌肥料学雑誌, 第59巻, 第3号, pp.328-332, 1988
- 14) 藤永太郎 監修: 海と湖の化学, 京都大学学術出版会, pp.332-342, 2005



北島 信行

ひとこと

植物浄化技術の本質は農業に極めて近いものです。生育の基盤である土壌を良く知ることが、成功につながるものと考えます。