

『平成 28 年度 植物利用型坑廃水浄化技術等基礎調査事業』
に係る報告書

平成 29 年 3 月 17 日

DOWAエコシステム株式会社

＜目次＞

1. 調査の目的と内容

- 1. 1 事業目的 (調査の目的) 4
- 1. 2 事業内容 (提案内容の要約) 5

2. 事業実施結果

- 2. 1 坑廃水データの収集 7
- 2. 2 植物の生長促進に与える影響調査 9
- 2. 3 他の重金属除去方法との比較 15
- 2. 4 重金属回収システムの小型実証試験等について 17
- 2. 5 会議体設置について 25
- 2. 6 まとめ 26

- 引用文献 27

[本文]

「平成 28 年度植物利用型坑廃水浄化技術等基礎調査事業」に係る報告書

【1. 調査の目的と内容】

1. 1 事業目的 (調査の目的)

金属鉱業等の休廃止鉱山は、事業活動終了後も坑口や堆積場等から重金属を含んだ坑廃水が永続的に流出し続けるため、地方公共団体等は廃水処理等の鉱害防止事業を実施している。この鉱害防止事業は収益を伴わない永続的な事業であることから、これに要するランニングコストの低減は、国民経済負担の軽減という観点からも重要な課題である。このコストの主要因としては、重金属除去のための薬剤費用、およびそれに伴って発生する多量の沈殿物の浚渫費用であるため、薬剤使用量の低減と沈殿物低減が主な課題である。

植物が有する重金属吸着性を利用し、坑廃水中の重金属を選択的に濃縮して除去することが可能となれば、上述の課題をクリアできる。

このため、本事業では、重金属を高濃度に蓄積する植物を用いて、坑廃水中の重金属の除去能力や酸性坑廃水への耐性、費用対効果を検討するための基礎試験を実施し、休廃止鉱山の鉱害防止事業のコスト削減策としての適用可能性を調査検討することを目的とする。

1. 2. 期待されるコスト低減効果の把握と開発目標について

H 2 7 年度事業において、秋田県湯沢市の松岡鉱山の坑廃水をモデル坑廃水として選定し、坑廃水中の鉛を浄化可能な植物としてヒョウタンゴケの原糸体（以下、『原糸体』という）を選定した。水質調査データによると、松岡坑廃水処理場では年間 407 kg の鉛が発生し、これを浄化するために使用されるポリ塩化第二鉄に起因する沈殿物が年間 360 m³ 発生する（操業原単位データから推定）。また、薬剤費に占めるポリ鉄の費用も非常に大きい。

そこで、植物により鉛を坑廃水から除去処理した場合の期待される経費削減効果を見積もった。その結果、

薬剤（ポリ鉄、消石灰、凝集剤）費用 年間 1,070 千円

汚泥処分費（20 千円/m³ として） 年間 7,190 千円 となり、

費用削減効果は最大で合計 8 百万円程度と見積もられた（ただし、上記 20 千円/m³ は一般的な処分場に搬出した場合の費用として見積もった額であり、松岡坑廃水処理場の実経費とは異なる）。

松岡鉱山の廃水系統は複数におよぶ。本件等は調査事業ではあるが、実用化の際の経済的評価のための目標設定として、特定の水系をターゲットとして全体の 25 % 程度の鉛を削減することを想定した。この場合、年間 2 百万円の経済効果を得ることができる。

1. 2 事業内容（提案内容の要約）

1. 2. 1 平成27年度調査結果

平成27年度調査事業において、鉛濃度が高く、鉄濃度が低いために鉄塩等の薬剤の投入が必要となっている坑廃水を対象に、鉛を高濃度に蓄積する植物体である原糸体を用いて植物による浄化の可能性を調査した。

その結果、原糸体が坑廃水処理事業のコスト削減策として適用できる可能性を示唆する以下の1)～7)に示す特徴を確認できた。

- 1) 重量当たりの鉛吸着量が他の吸着材と比較して非常に高いこと¹⁾
- 2) 原糸体の生長速度は、基材上で栽培するよりも分散させて生長させた方が速く、生長点を多く確保する事が重要であること
- 3) 低温の現場環境でも生長できること
- 4) 固液接触および生長点確保のための分散と水流による集積の繰り返し操作が容易にできること
- 5) 固液分離を容易に実施できること
- 6) 原糸体の約98%は水分であり、天日などの簡易な乾燥により大幅な減容化が可能なこと
- 7) 吸着速度がゼオライトよりも速いこと

1. 2. 2 平成28年度事業の概要

平成28年度は、1. 2. 1項に記載した特徴を坑廃水処理事業に活用するために、植物の培養（生育）と植物の利用（吸着）という二つの視点から検討を行った。

植物の培養については、栄養塩や炭素源等が生長促進に与える影響調査、坑廃水への耐性確認を実施した。

植物の利用については、坑廃水処理の実施態様および現地装置の規模を設計するうえで必要な吸着に関する基礎データを取得した。また、試験装置を作成して単位操作の確認を行った。

事業の仕様書に記載の事項および提案書で掲げた具体的な実施内容を整理し、提案事項を網羅する内容として、今年度の調査事業内容を以下の(1)から(6)にまとめた。

(1) 坑廃水データの収集

平成27年度事業で選定したモデル坑廃水について、現地でサンプリングを実施し、pHおよび電気伝導度を測定し、採取した坑廃水の水質分析（金属含有分析）を行った。分析項目は鉄、鉛、亜鉛、銅、カドミウム、ヒ素を基本とし、選定したモデル坑廃水の特徴に応じて分析項目の入れ替えを行った。

将来の現場試験を想定し、坑廃水の水量、対象坑廃水系統の鉛分布等のデータを収集した。また、植物の生育に必要となる窒素源についても分析を実施した。

(2) 植物の生長促進に与える影響調査

平成27年度事業で選定した植物体である原糸体について、栽培試験を実施し、栽培環境中の二酸化炭素濃度や栄養塩類濃度等の条件を多段的に設定し、光合成による炭素固定や無機栄養に起因する生長促進の律速条件を調査した。

栄養塩類については、窒素濃度が一律排水基準値以下で放流可能な濃度かどうかを確認した。

(3) 他の重金属除去方法との比較

原糸体による重金属の除去効果について、ゼオライトとの吸着性能の比較を行い、植物による重金属除去性の経済性を評価するための基礎データを収集した。

(4) 重金属回収システムの小型実証試験等

小型実証試験実施の前提として、原糸体の坑廃水への耐性確認を行い、温度条件やpH、共存元素等の影響調査等を行った。また、原糸体を用いた連続回収システムの検討、回収システムの単位操作毎の機能検証試験や小型のシステムの作成等を行った。

(5) 会議体の設置

本分野の専門家を交えた会議体を設置し、調査結果を基に報告書作成のための検討等を実施した。構成員は坑廃水処理に関連のある分野の研究者及び技術者等により構成し、人数は3名とした。会議の開催は年2回程度実施した。

2. 調査事業実施結果

以下に、上述1. 2に記載した(1)～(5)の各々の事業内容について調査結果を記述する。

2. 1. 坑廃水データの収集

現地の採水調査は、平成28年11月10日、12月26日、平成29年2月20日の3回実施した。

昨年度の採水調査では、複数の採水ポイントで採水を実施し、全体像を把握した。採水調査結果より、鉛濃度が高く、冬季の積雪があっても採水が可能なポイントとして大切坑坑内水を浄化のターゲットとして選定した。

今年度は、大切坑坑内水の水質変動の有無について確認するための分析を実施した。

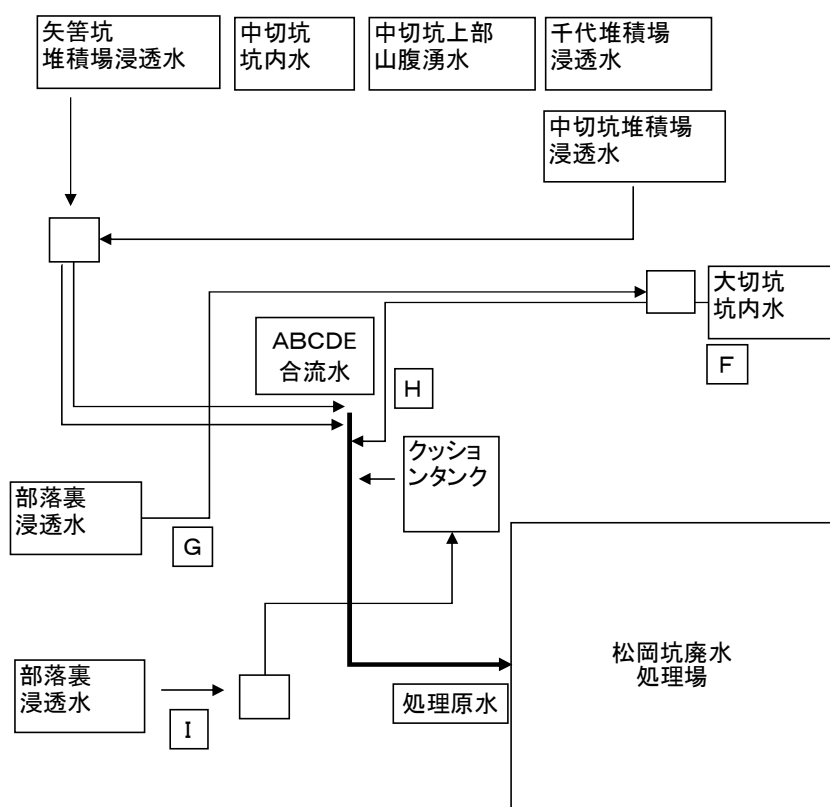
分析項目は、pH、電気伝導度を測定し、鉄、鉛、亜鉛、銅、カドミウム、ヒ素を分析した。金属の分析はICP-AES (iCAP6300, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製) またはICP-MS (NexION300, PerkinElmer 社製) により行った。

同時に、植物の栽培管理に必要な、栄養塩等の分析を実施した。分析方法は、JIS K 0102に記載の方法を用いて行った。分析結果を表2-2-1に示す。

表2-1-1 大切坑坑内水の水質およびPb分布の変動調査結果

大切坑 坑内水	流量 ± SE	pH	電気伝導度	DO	温度	Pb ± SE	Fe	Cu	Zn	As	Cd	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	松岡坑廃水全水量に 占める大切坑内水 の割合	±SE
	L/min	-	[mS/cm]	[mg/l]	℃	[mg/l]	[mg/l]							[%]		
H28 11/10	90	4.99	N.D	6.5	13.9	1.90	<0.01	0.27	6.84	<0.01	0.04	<0.1	<0.1	0.4	50.0	-
H29 12/26	100	5.14	N.D	6.5	8.1	2.16	<0.01	0.27	7.03	<0.01	0.05	<0.1	<0.1	0.77	64.9	-
H28 2/20	60	5.15	N.D	7.26	6.8	1.70	<0.01	0.27	6.13	<0.01	0.04	測定値なし	測定値なし	測定値なし	43.2	-
平均値	83 ± 21	-	N.D	6.75	9.6	1.92 ± 0.23	<0.01	0.27	6.67	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.59	52.7 ± 11	

今年度のサンプリングでは、大切坑坑内水（地点H）、他の坑廃水の合流水（千代堆積場浸透、中切坑上部山腹湧水、中切坑坑内水、中切坑堆積場浸透水、矢筈堆積場浸透水の合流水（地点A、B、C、D、E））、部落裏浸透水（地点I）についてサンプリングし、全体のPb分布を確認した。サンプリング地点を図2－1－1に示す。



A～I 採水ポイント

今年度はターゲットとするポイントH(大切坑坑内水)を主に採取し、松岡坑廃水系統の全体の鉛量に対するポイントHの鉛量の割合を確認するために、ABCDE合流水およびIをサンプリングした。(Gは水量0L/minであったため、FとHは実質同じである。)

図2－1－1 松岡坑廃水系統図とサンプリングポイント

2. 2. 植物の生長促進に与える影響調査

本項目では、平成27年度事業で選定した植物体である原糸体（株名：NB01株）の生長促進に与える環境因子の影響について調査した。

調査では、0.5L規模の扁平型フラスコを用いた液体通気培養法¹⁾で原糸体（株名：NB01株）を2週間培養し、培養後に回収できた原糸体の乾燥重量を生育量データとして集約した。集約したデータを統計的に比較することで、生長促進に与える環境因子の影響について評価した。ここで調査した環境因子は、現地の水、栄養塩類濃度レベル、二酸化炭素濃度レベルであり、実際の試験では、坑廃水、坑廃水処理水（現地での放流水）、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くしたり栄養塩類濃度を多段階に設定したりする区を設けることで、生長促進に与える環境因子の影響について評価を実施した。

本調査では、合計30個の生育量データを得た。すべてのデータを降順に配列した横棒グラフを図2-2-1に示した。筆者らの研究グループがこれまでに最適化してきた本種の原糸体の培養条件（×1なし）2下で今回得られた生育量（平均値±標準偏差（n=3）、 265.8 ± 28.7 ）は、図2-2-1の中で黒色に表示している。この黒色で表示された生育量レベルより高いデータは、今回の調査で3つ得られた。これら3つのデータはいずれも、これまでに最適化されてきた培養条件に対して、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くした場合の条件（×1あり）で得られているということがわかった（図2-2-1）。吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くした場合の条件（×1あり）で得られた生育量（平均値±標準偏差（n=3）、 544.4 ± 17.1 ）は、これまでに最適化されてきた培養条件（×1なし）で得られた生育量（平均値±標準偏差（n=3）、 265.8 ± 28.7 ）を100%とした場合の204.8%に相当し、統計的にも有意差が認められることを確かめた（図2-2-2D）。この吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果は、栄養塩類濃度が潤沢な条件では認められた（ $p < 0.003$ 、図2-2-2D）が、栄養塩類濃度が低い条件（図2-2-2ABC）では認められないことがわかった（栄養塩類濃度条件×1/80の場合、 $p > 0.282$ 、×1/40の場合 $p > 0.563$ 、×1/20の場合 $p > 0.849$ ）。すなわち、窒素あるいはリンを代表とした栄養塩類の供給が限定要因となっている場合には、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果は得られず、栄養塩類の供給が潤沢な場合には、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果が得られることが確かめられた。したがって、筆者らの研究グループがこれまでに最適化してきた本種の原糸体の培養条件（×1なし）²⁾は、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度が限定要因のひとつとなっていたことが明らかとなった。

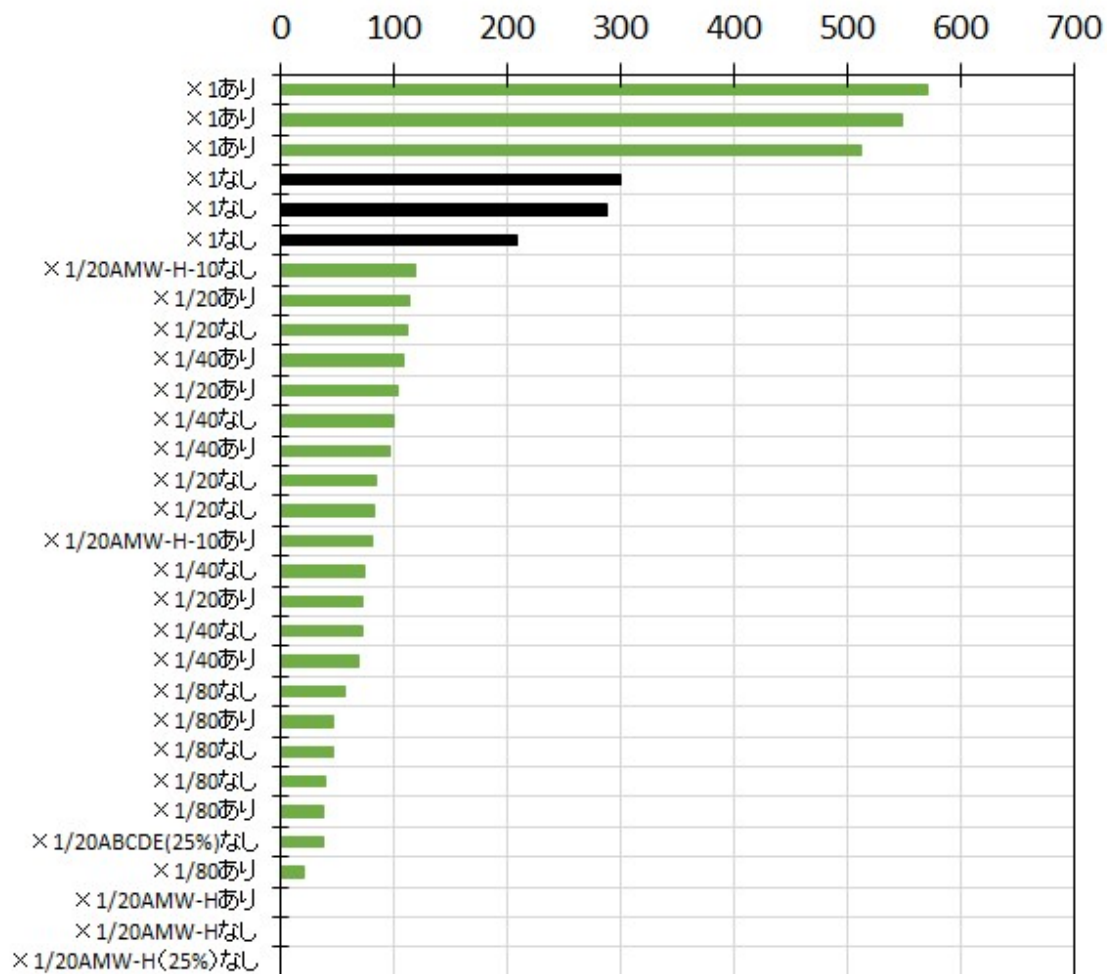


図2-2-1 生育量データ

栄養塩類(主に窒素源)が潤沢な条件で吹き込み大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くしてやることで、従来報告している原系体(株名:NB01株)の生長レベルを200%以上に促進できることがわかった。

縦軸の表示について、×数字は、筆者らの研究グループが既に報告している最適な栄養塩類濃度に対する希釈率を表している。ある／なしは、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くする処理の有無を表示している。なしの場合は、通常の大気を吹き込んでいる。ありの場合は、二酸化炭素濃度が、通常の大気の3.44倍であったが、吹き込み量は、ある／なし間で同じとなるように設定されている。AMW-Hは、大切坑坑内水(坑廃水)を示す。ABCDEは、矢筈坑堆積場浸透水、中切坑内水、中切坑上部山腹湧水、千代坑堆積場浸透水、中切坑堆積場浸透水の合流水(坑廃水)を示す。AMW-H-10は、放流水(処理水)を示す。

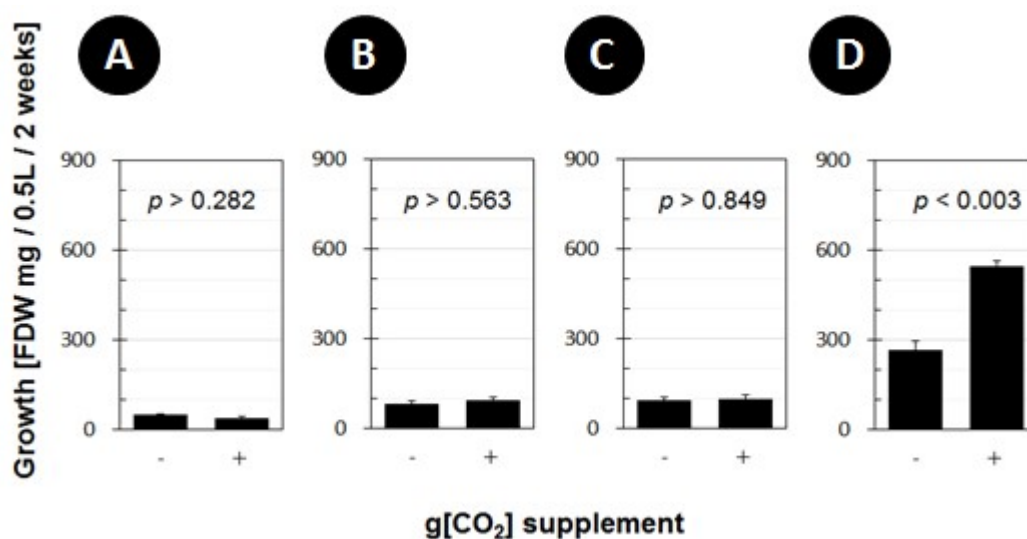


図2-2-2 吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果

－:なし、+:あり。p値は、Welchのt検定の有意確率(n=3, bar =SEM)。さまざまな栄養塩類条件(A: $\times 1/80$ 、B: $\times 1/40$ 、C: $\times 1/20$ 、D: $\times 1$)下で比較したところ、栄養塩類の供給が限定要因となっている場合には、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果は得られず、栄養塩類の供給が潤沢な場合には、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果が得られることがわかった。

なお、松岡鉦山坑廃水処理施設内の大切坑坑内水である坑廃水95%(v/v)と栄養塩類濃度20分の1を含む2つの試験区($\times 1/20$ AMW-Hあり、 $\times 1/20$ AMW-Hなし)あるいは大切坑坑内水である坑廃水25%(v/v)と栄養塩類濃度20分の1を含む1つの試験区

($\times 1/20$ AMW-H(25%)なし)で培養した原糸体はすべて枯死した(図2-2-1)。矢筈坑堆積場浸透水、中切坑内水、中切坑上部山腹湧水、千代坑堆積場浸透水の合流水(坑廃水)25%(v/v)と栄養塩類濃度20分の1を含む1つの試験区($\times 1/20$ ABCDE(25%)なし)で培養した場合には生育できることを確認できたが、その量は、低レベル(37.7mg/0.5L/2週間)であったことから、原糸体は坑廃水を用いて生産することが難しいということがわかった。

対して、松岡鉦山坑廃水処理施設内の坑廃水処理水95%(v/v)と栄養塩類濃度20分の1を含む2つの試験区($\times 1/20$ AMW-H-10なし、 $\times 1/20$ AMW-H-10あり)では、従来報告している生育量の44.6~33.7%程度(118.6 mg/0.5L/2週間、81.8 mg/0.5L/2週間)に増えることが確かめられた。したがって、原糸体は、坑廃水処理水を用いて生産できる可能性が今回の調査ではじめて示された。

次に、培養液の栄養塩類濃度が潤沢な条件（×1）では、培養前後で pH の値が 5.5 から中性あるいは弱アルカリ性に推移した（図 2-2-3 AB）ことから、栄養塩類中のいずれかの元素イオンの取込過程がアルカリ化に関与していることが示唆された。今回の調査試験では、いずれの過程が関与しているかを特定することは出来ないが、一般的に植物の根で報告されている 1 つの硝酸態窒素イオン（ NO_3^- ）と 2 つの水素イオン（ H^+ ）との共輸送による細胞内への取込の過程³⁾が培養液のアルカリ化に関与している可能性が高い。なお、この場合、細胞膜の膜電位のバランスは、1 つの水素イオン（ H^+ ）が ATPase により細胞内から細胞外へ放出されることで維持されていると考えられている³⁾。

培養後の溶液の pH の値が 8 前後だったので、栄養塩類濃度が潤沢な条件（×1）の試験区で pH<4 条件下で検出された溶存 CO_2 ガスは、重炭酸イオン（ HCO_3^- ）であると解釈することができた（図 2-2-3 CD）。すなわち、栄養塩類濃度が潤沢な条件（×1）の試験区の培養後液中には、35~100mg/L 程度の重炭酸イオン（ HCO_3^- ）が含まれていたことになるが、この生育期間には、本種の生長速度が低下あるいは停止することから、本種は、二酸化炭素ガス（ CO_2 ）を取り込むことは出来るが、重炭酸イオン（ HCO_3^- ）を取り込むことはできない可能性が示された。

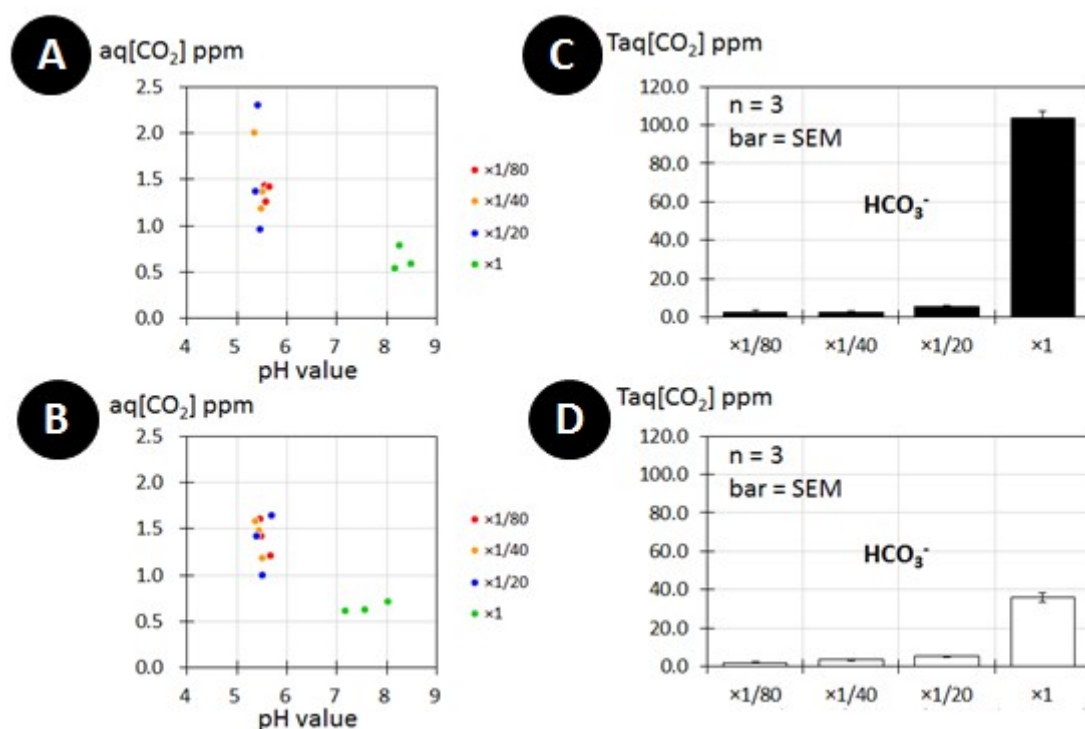


図2-2-3 培養後の pH 値と溶存 CO_2 ガス濃度

二酸化炭素吹込みあり(A と C)となし(B と D)。A と B は、培養後液中の溶存 CO_2 ガス濃度を測定。C と D では、培養液を pH<4 とした場合の溶存 CO_2 ガス濃度を表示しており、A と B に示した pH 値との関係から C と D の ×1 条件の数値は、すべて HCO_3^- イオンの値と解釈できる。

ここで、吹き込み大気中の CO_2 ガス濃度について、変動パターン（図 2-2-4 A）と平均値（図 2-2-4 B）を示した。吹き込み大気中の CO_2 ガス濃度を高くした場合には、培養期間中の吹き込み大気中の CO_2 ガス濃度は一定ではないことがわかった（図 2-2-4 A）。ちなみに、 CO_2 ガスの吹き込み有無間での CO_2 ガス濃度比は 3.44 であった（図 2-2-4 B）。

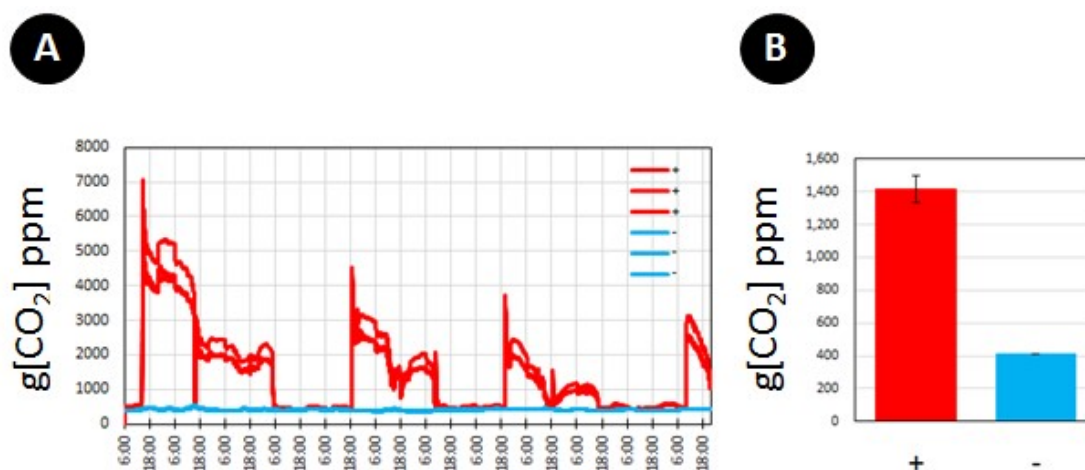


図2-2-4 培養期間中の吹き込み大気中 CO_2 濃度
A 変動パターン B 平均値(バーは標準誤差 $n = 3$)、あり／なし=3.44

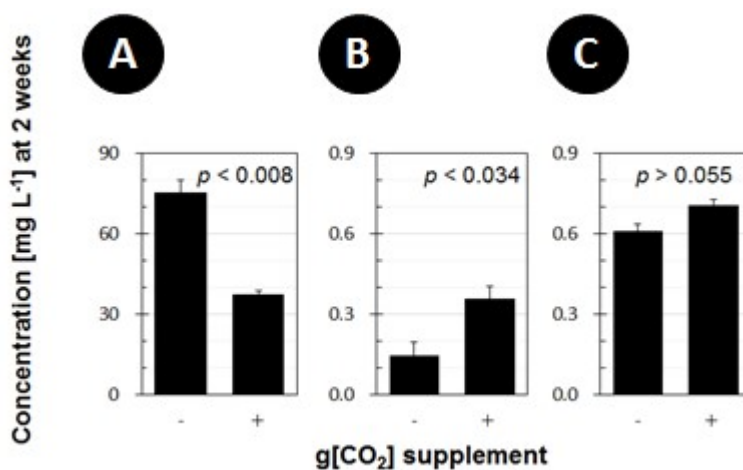


図2-2-5 栄養塩類濃度が潤沢な条件での培養後の溶液中の残留窒素濃度レベルの比較
A: 硝酸態窒素(NO_3^-)、B: アンモニウム態窒素(NH_4^+)、C: 亜硝酸態窒素(NO_2^-)。
p 値は、Welch の t 検定の有意確率 ($n=3$, bar =SEM)。

次に、排水中の窒素濃度レベルについて、一律排水基準値（アンモニア態窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の合計量：100mg/L）を遵守できるかについて確

認するために、培養前後の培養液中の窒素（アンモニウム態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素）濃度レベルの推移についてモニター調査を実施した。

培養前に一律排水基準値を超えていた試験区は、栄養塩類濃度が潤沢な条件（×1）の試験区のみ（ $14 \times 0.4 + 110 + 0.01 = 115.6 \text{ mg/L}$ ）であった。また、培養後には、一律排水基準値を遵守できているかについて確認し、遵守できることを確かめた（図2-2-5）。培養後の溶液中に残留する硝酸態窒素は吹き込み大気中の二酸化炭素ガス濃度を高くした場合に有意に低い値を示し（図2-2-5A）、アンモニウム態窒素はその反対のパターン（図2-2-5B）を示すことが明らかとなった。硝酸態窒素の残留量が他の形態の窒素の残留量より二桁程高くなったことについては、培養後のpHの値が弱アルカリ性となったことで、水素イオン（ H^+ ）が枯渇したため、共輸送される硝酸態窒素イオン（ NO_3^- ）の取込も停止したと推察される。したがって、pHの値を中性～弱酸性付近に制御することで、硝酸態窒素の残留量をさらに下げることができ、生育量もさらに増加させることができると考えられる。

2. 3. 他 の 重 金 属 除 去 方 法 と の 比 較

水溶液中の鉛を受動的に処理する一般的な手法である吸着処理法を対象として、原糸体と天然ゼオライト（図 2-3-1）の鉛除去効果を比較した。

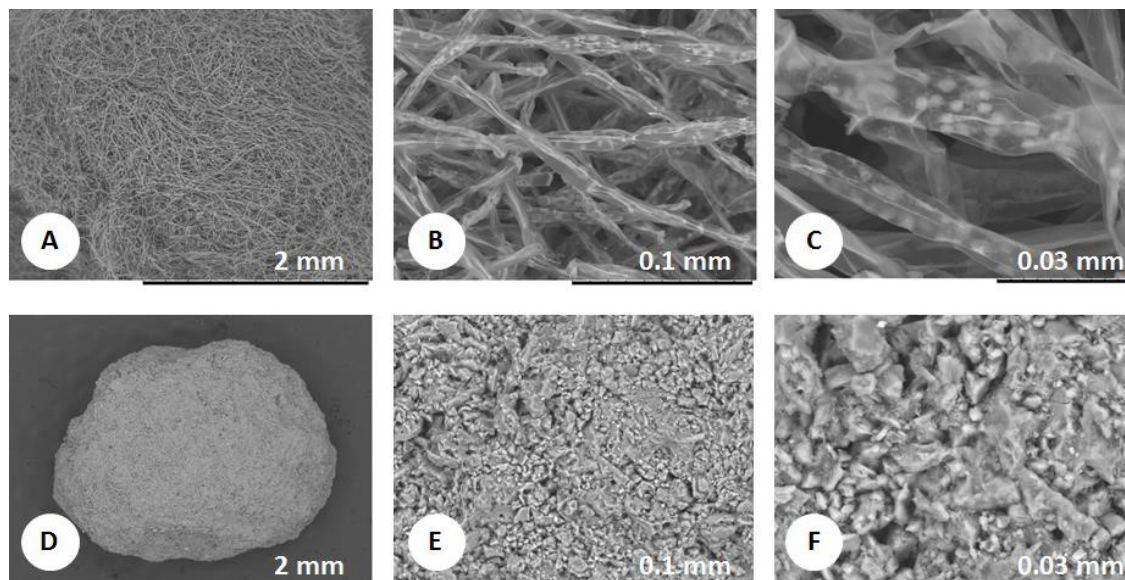


図 2-3-1. 調査で用いた鉛吸着材の比較
卓上型走査型電子顕微鏡装置（HITACHI、TM3000）
A-C：原糸体（変異株、NB01株）
D-F：ゼオライト（日東ゼオライト2号）

H27年度調査では、実坑廃水を対象に、天然ゼオライト（日東ゼオライト2号 10/20mesh, 日東粉化工業製）と原糸体（NB-01）の鉛吸着速度を比較したところ、原糸体の吸着速度が速い事が確認された。

H28年度調査では、各平衡濃度における鉛の吸着量を吸着試験により確認した。ゼオライトについては、50 ml のポリ容器に 20 ml の坑廃水を準備し、吸着材濃度が 2、4、20 g/l となるようにゼオライトを添加し、24時間振とうした。原糸体においては、1000 ml のポリ容器に 100 から 500 ml の坑廃水を準備し、原糸体の濃度が 2~200 mg-dry/l となるように原糸体を添加し、5時間振とうした。振とう後、No. 5 Cろ紙でろ過後にろ液中の鉛濃度を測定し、平衡濃度を求め、元液（坑廃水）の鉛濃度と吸着後のろ液濃度の差から吸着量を求めた。図 2-3-2 にその結果を示す。

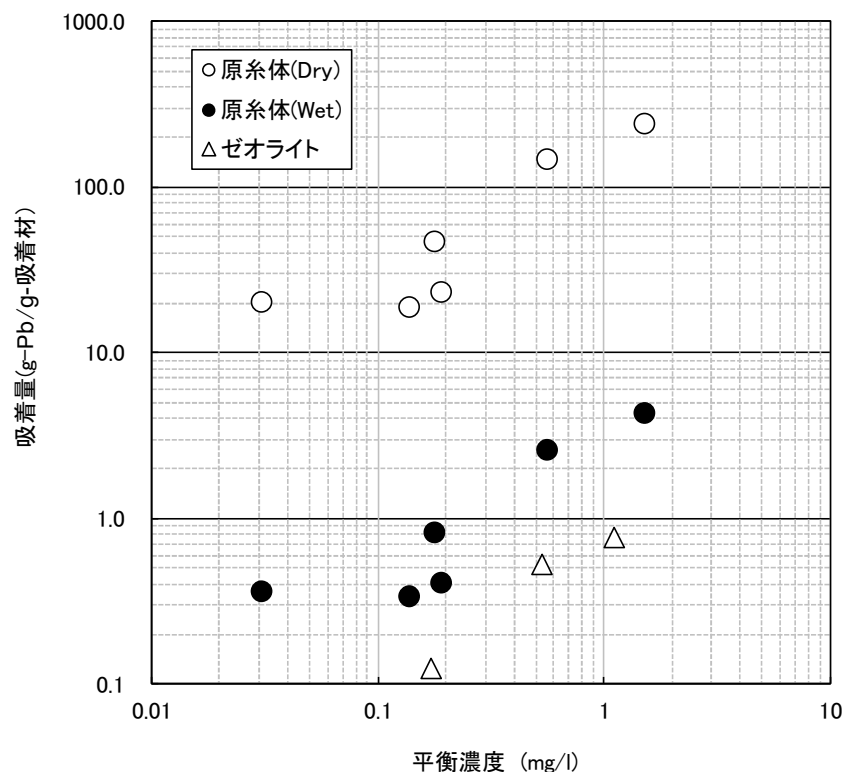


図 2-3-2. 原糸体とゼオライトの鉛吸着量の比較

原糸体の吸着量は、鉛の排水基準である 0.1 mg/l 付近においては、20 g-Pb/kg あり、ターゲットとしている坑廃水の鉛濃度である 2 mg/l 付近では 100g-Pb/kg (10wt%) あることが確認された。

これに対し、ゼオライトでは、0.1 mg/l 付近においては、0.12 g-Pb/kg 程度あり、ターゲットとしている坑廃水の鉛濃度である 2 mg/l 付近では 0.77g-Pb/g であることが確認された。

資材としての鉛蓄積力は、原糸体がゼオライトよりも優れていることが確認された。

仮に松岡鉱山のすべての鉛を上記の坑廃水濃度付近の吸着量で吸着すると仮定すると、吸着材使用量は天然ゼオライトの場合におおむね年間 530t を要し、原糸体の場合には年間 230t(wet)、4.1t(dry)となる。吸着後材の運搬・処分を経済的に行ううえで原糸体を用いること、原糸体を乾燥させることは大いに効果的である。

2. 4 重金属回収システムの小型実証試験等について

2. 4. 1 実坑廃水に対する原糸体の吸着性能確認

ここでは、原糸体の資材としての吸着性能を示す基礎データを取得し、これを用いて実装置の設計データを得た。

まず、原糸体の鉛吸着能力を確認するため、平衡吸着試験（単一のバッチ試験）を実施した。実験のフローを図2-4-1に示す。

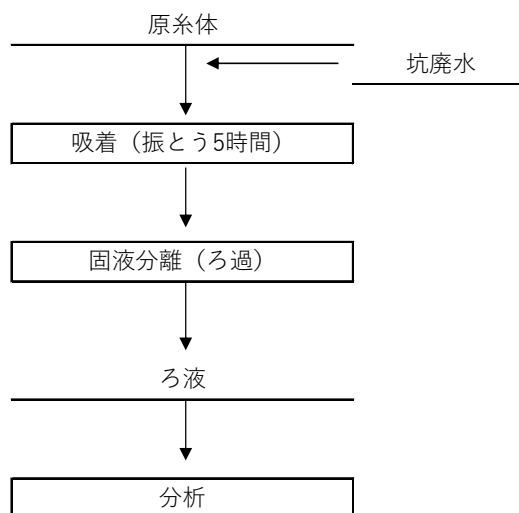


図2-4-1 平衡吸着試験の試験フロー

鉛濃度 2.0 mg/l の坑廃水に対して、原糸体の濃度を 10～1000 mg-dry/l となるように調整し、5 時間振とうさせることで鉛を原糸体に吸着させ、その後原糸体をろ過して分離し、液中の鉛濃度を測定した。その結果を図2-4-2に示す。

その結果、鉛の排水基準である 0.1 mg/l 付近における吸着量は 20 g-Pb/kg 程度、ターゲットとしている坑廃水の鉛濃度である 2 mg/l 付近では 100g-Pb/kg (10wt%) であることが確認された。坑廃水中でも十分な鉛吸着能力があり、低平衡濃度域においても吸着能を有する事から、原糸体の吸着により坑廃水を排水基準以下に浄化できる可能性が確認された。

また、原糸体濃度が 200 mg/l 以上となると鉛の吸着量が低下することがわかった。これは、原糸体濃度が高い時には、植物の根でもみられるような毒性防除等の作用によって鉛吸着を阻害する可能性等が考えられる⁴⁾。

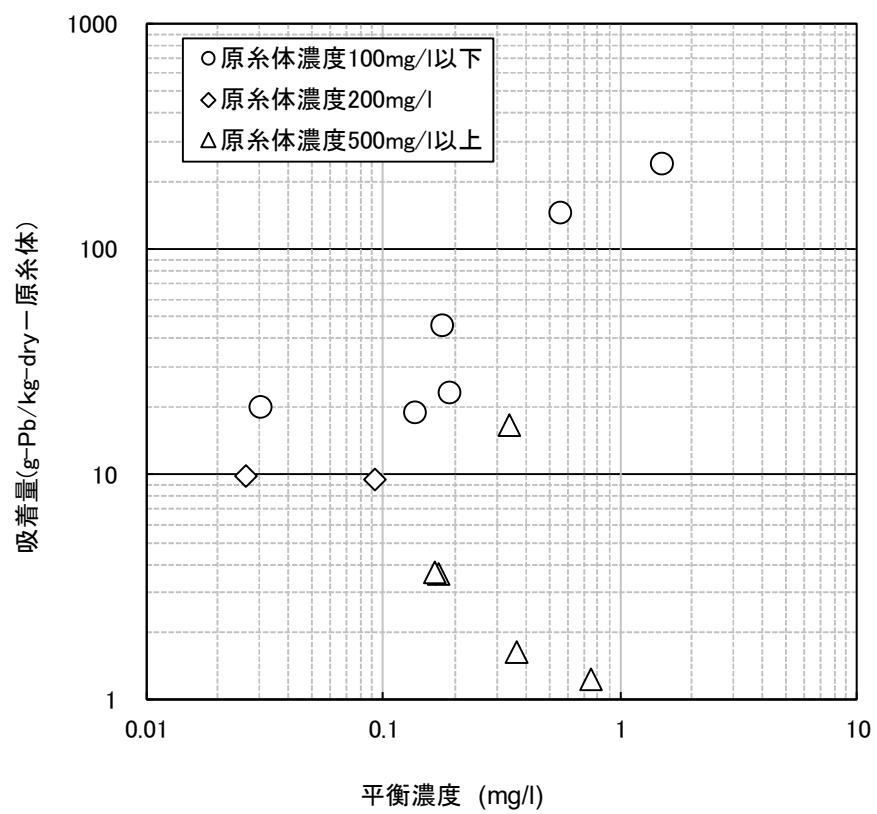


図2-4-2 原系体による坑廃水中鉛の平衡吸着等温線

2. 4. 2 回収システムの検討

現地での原糸体を用いた浄化を想定して、シリアルバッチ試験を行った。試験のフロー図を図2-4-3に、イメージ図を図2-4-4に示す。

本試験では、原糸体が 10 mg-dry 入った吸着槽を 7 槽準備し、第 1 槽に坑廃水を 100 ml 投入し、投入後 30 分静置して原糸体を沈降させ、上澄みを第 2 槽に 90 ml 移液し、第 1 槽には新たな坑廃水を 90ml 投入する操作を繰り返し 17 回実施し、各槽の出口濃度を測定して吸着の推移を確認した。その結果を図2-4-5に示す。

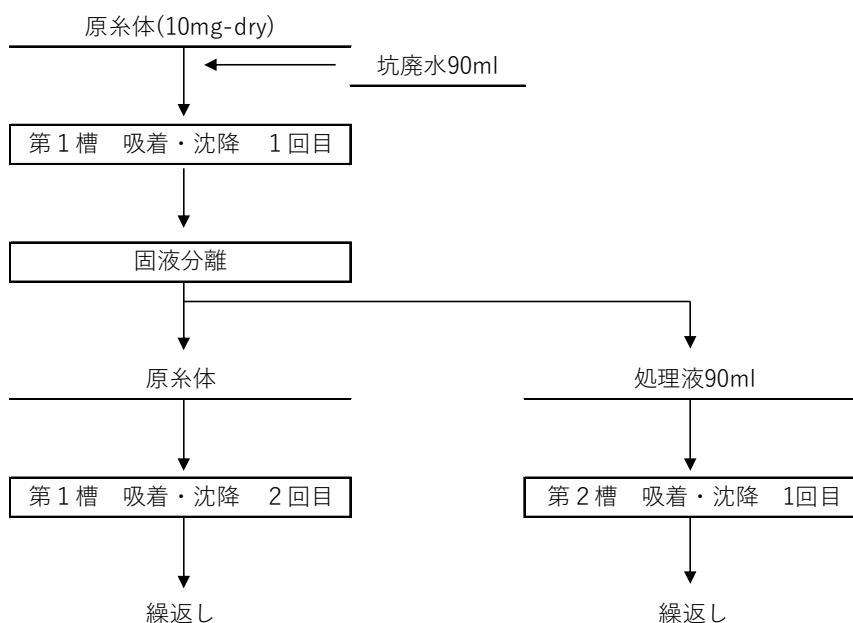


図2-4-3 シリアルバッチ試験の試験フロー

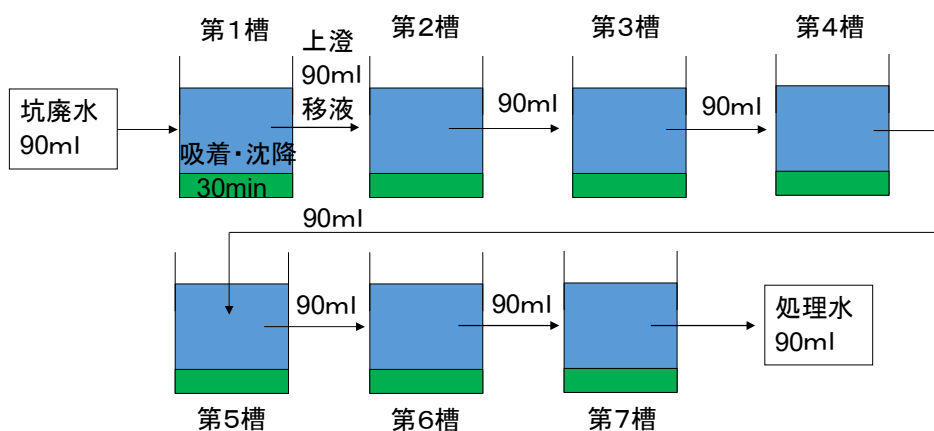


図2-4-4 シリアルバッチ試験のイメージ図

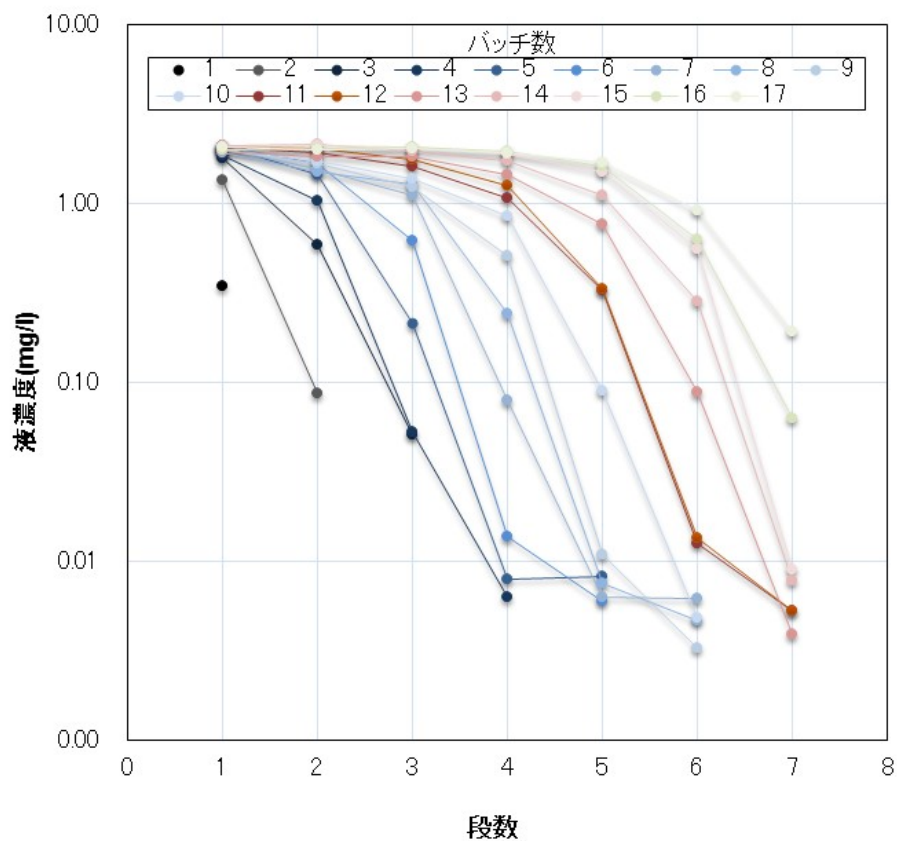


図2-4-5 シリアルバッチ試験の各段の鉛濃度推移

各槽において、順次飽和していく様子が確認できた（新たな原糸体を投入していないため第1槽から順に飽和していく）。また、一定間隔で 0.1mg/l をクリアする様子も確認できた。

次に、得られた出口濃度（液濃度 C ）と原糸体重量あたりの鉛吸着量からラングミュアプロット図 2-4-6 を得た。

各槽の出口と入口でのそれぞれの鉛濃度 $C(\text{mg/l})$ と、その槽での原糸体重量あたりの吸着量 $n(\text{mg-Pb})$ の間に物質収支が成り立ち、他の部分への吸着は無視できるものとする、溶液中の平衡濃度 C と吸着量 n の関係は式 1 に示すラングミュアの等温式で与えられる。

$$n/n^\infty = kC(n^\infty - n) \quad \dots \text{式 1}$$

$$\text{吸着速度} \quad v_a = C(n^\infty - n)$$

$$\text{脱着速度} \quad v_d = n/n^\infty$$

C : 液濃度(mg/L) n^∞ : 最大吸着量、 n : 吸着量(mgPb) k : 吸着平衡定数

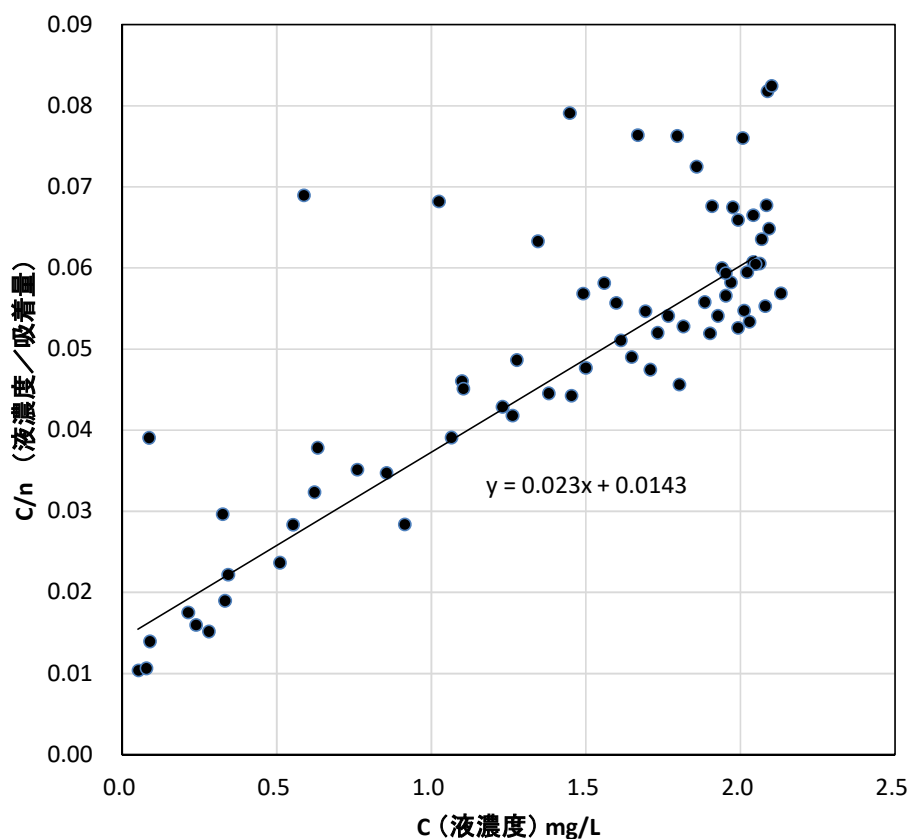


図2-4-6 ラングミュアプロット

図 2-4-6 に示すラングミュア等温吸着式より、浄化に必要な処理段数を計算した。その結果、大切坑坑内水の鉛を安定的に吸着して排水基準以下に浄化するためには、表 2-4-1 に示した原糸体の交換量と段数が必要であることが計算できた。

表 2-4-1 大切坑内水の 25% を浄化した場合の原糸体交換量と必要段数

	原糸体交換量	必要段数	出口濃度収束値(計算値)	拔出した原糸体中のPb濃度
	kg-dry/日	段	mg/l	wt%
パターン1	1.6	4	0.034	3.0
パターン2	1.9	3	0.044	2.6
パターン3	2.2	3	0.022	2.3
パターン4	2.4	3	0.013	2.0

仮に、大切坑内水の水量の 25% を処理する実装置を設計すると図 2-4-7 に示す規模になる。原糸体濃度 100mg-dry/l の吸着槽を準備した場合、坑廃水 27 m³/日に対し、原糸体使用量は乾燥重量で 1.9 kg 必要となり、現在の生育量を現地で実現できた場合、約 25 m³ の培養槽が必要となる。

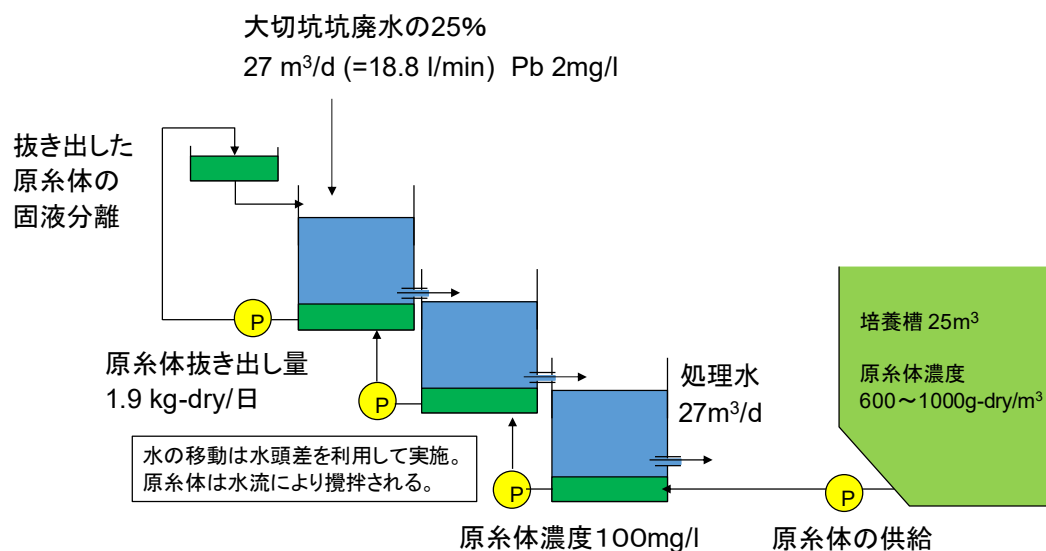
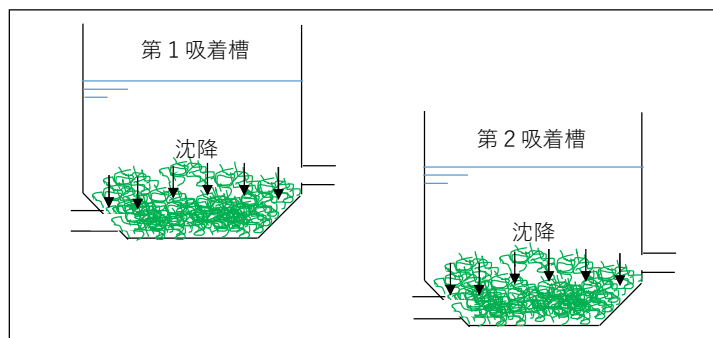


図2-4-7 実装置規模のイメージ図

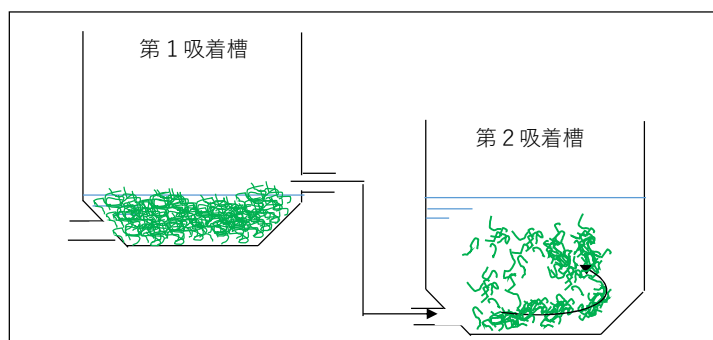
2. 4. 3 小型の試験モデル試作

浄化の実施態様を考えるうえで、原糸体の特徴を整理すると、固液分離が容易である事、吸着速度が速いこと、生長した原糸体は静置と沈降することなどの特徴が挙げられる。このことを利用できるモデルとして、図2-4-8に示すような実施態様を考えた。

- ① 坑廃水を吸着槽に貯め、原糸体と接触させ鉛を吸着する。
また、一定時間水の流入を止め、原糸体を沈降させる



- ② 現地の水頭差を利用して次の吸着槽に上澄みを流入させ、原糸体を攪拌する。



- ①、②を複数段、複数系列に設けられた槽で繰り返す。
③ 原糸体は連続的に一定量を前段へ送り、坑廃水と原糸体は向流接触する。
飽和した原糸体は抜き出しする。

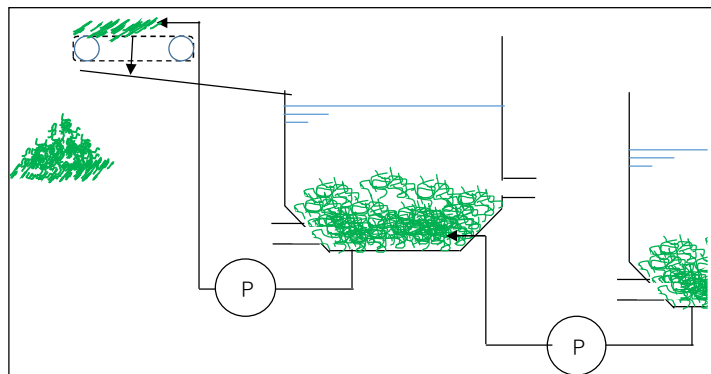


図2-4-8 浄化の実施モデル

また、これを実現するうえで必要な単位操作として、沈降と、上澄みの排出を繰り返すパターンを連続的に実施する実験を小型の装置（図2-4-9）を作成して実施した。原糸体を槽全体に分散させることが可能であることを確認した。

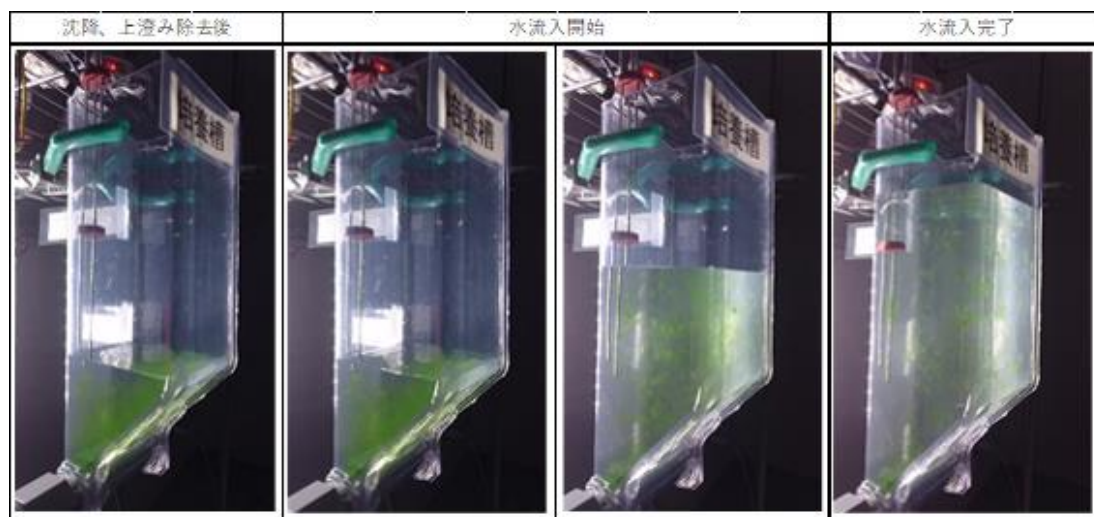


図2-4-9 単位操作の繰り返し試験

吸着槽容量:2000 ml、液量 1500 ml

また、上述の試験機は、培養と吸着処理を同時に実施する場合の培養試験にも利用した。定期的な水の流入による攪拌と、沈降、上澄みの抜き出し操作の繰返しにより、原糸体の生長点を確保し、正常な生育が行えるかどうかを確認する試験として実施した。しかし、2. 2に報告したように、原糸体を坑廃水中で生育した場合、生育速度が著しく低下することが確認され、培養と吸着処理は独立して実施することに結論づけられたため、詳細の検討は実施しなかった。

2. 5. 会議体の設置

会議体は、以下3名の構成員で設置した。

- ・大阪大学大学院工学研究科 教授 池道彦氏 （排水処理、植物利用の専門家として）
- ・早稲田大学環境資源工学科 教授 所千晴氏 （坑廃水処理、吸着理論の専門家として）
- ・JOGMEC金属環境事業部調査技術課長 岨中真洋氏 （パッシブトリートメント専門家として）

また、会議参加者の選定や開催時期、進め方については、あらかじめ商務流通保安グループ・鉱山・火薬類管理官付担当者に十分に連絡・相談を行い、会議に参加していただいた。

会議は平成28年12月19日と平成29年2月23日の2回開催し、事業の進捗説明とその後の進め方、まとめ方についてご意見をいただいた。

委員からは、現地での培養を実用化する上で課題となりそうな具体的事項の指摘を頂いた。今後、現地での実証試験を実施する際の課題として認識し、検討を進める。

以下に会議体の主な指摘事項を記載する。

第1回（H28.12.19）

・窒素や炭素以外の律速条件として、光が挙げられ、実用上これが重要である。培養槽の表面積が必要で、深度も制限されるはずである。また、特殊な藻類やバクテリアなどによる生育阻害、ろ過性への悪影響が懸念される。現地で実用化する上で、必要な課題を明確にし、今後取り組む事。

第2回（H29.2.23）

- ・実用化する上で、生物として特徴的な部分に注意して取り組むべきである。
（例えば、培養において競合する微生物の発生や、培養槽での腐敗、生物的活動による吸着能力の変化など）
- ・実用化する上で、現地での実施態様をひとつひとつ具体化するべきである。
（各吸着槽の攪拌、ポンプ輸送、原系体の回収。）

2. 6 まとめ

坑廃水処理への原糸体の適用可能性を評価するにあたり、本年度の調査により得られた坑廃水への適用可能性を示唆する内容を以下にまとめた。

2. 6. 1 培養について

以下3点を明確にした。

①栄養塩類の供給が潤沢な場合には、吹き込む大気の組成のうち二酸化炭素濃度を高くすることによる生長促進効果が得られることが確かめられた。その生育量は従来手法の生育量を100%とすると最大で約205%であった。(生長促進により培養槽規模を小さくできるメリットがある。)

②原糸体は坑廃水を用いて生育することが難しく、坑廃水処理水を用いた場合には生育できる可能性が示され、これにより培養と吸着処理は分けて実施する必要があることを確認した。

③培養液の排水に関し、排水中の窒素濃度は一律排水基準を十分にクリア可能であり、更に培養液のpHを中性～弱酸性付近に制御し、硝酸態窒素の残留量をさらに下げることができることを確認した。

2. 6. 2 鉛の吸着性能および実装置の規模について

以下3点を明確にした。

①坑廃水を処理するうえで十分な吸着能力が確認され、また実装置の規模を設計するうえで必要な工学的データが得られた

②原糸体濃度 100mg-dry/l の吸着槽を準備した場合、目標値である大切坑坑内水の25% (27m³/日) に対し、原糸体使用量は乾燥重量で1.9kg必要となり、約25m³の培養槽が必要となる。

③基本となる単位操作について小型の試験機による動作確認ができた

上記により、培養と吸着処理を別々におこなう実施態様が決定した。培養については処理水等の現地水を利用して実施可能と判断できた。また、処理については、図2-4-8に示した実施態様の実現可能性が示された。

2. 6. 3 今後の課題

今後の課題となる事項を委員の意見を踏まえて以下に記載した。

課題① 今後、実際の坑廃水処理場において実用化する場合、窒素や炭素以外の律速条件として、光が挙げられる。これについては、培養槽の表面積が必要で、深度も制限されるはずである。現地装置では、光の取り入れ方を考慮しなければならない。

課題② 特殊な藻類やバクテリアなど、考えられる阻害要因への調査が必要である。

引用文献

- 1) 野村俊尚・井藤賀操：培養法，日本蘚苔類学会創立40周年記念出版委員会（編），改訂新版・コケ類研究の手引き，pp.123-129，日本蘚苔類学会，（2011）．
- 2) 井藤賀操・本間善弘・中塚清次・小松由佳梨・川上智・榊原均．（2010）ヒョウタンゴケによる水環境保全と金属資源回収技術．植物の生長調節45: 64-72.
- 3) von Wieren N, Gojon A, Chaillou S, Raper D (2001) Mechanisms and regulation of ammonium uptake in higher plants. In: Plant Nitrogen. (Eds) Lea PJ, Morot-Gaudry J-F., Pp.61-77.
- 4) Klug B, Horst WJ (2010) Oxalate exudation into the root-tip water free space confers protection from aluminum toxicity and allows aluminum accumulation in the symplast in buckwheat (*Fagopyrum esculentum*). New Phytologist 187: 380-391.