

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22935

研究課題名（和文）土壌・植物・微生物機能を用いた人工湿地によるマンガン含有坑廃水処理システムの開発

研究課題名（英文）Development of a treatment system for mine drainage containing manganese by using constructed wetlands with soil, plants, and microorganisms

研究代表者

惣田 訓（Soda, Satoshi）

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：30322176

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：曝気電力や薬剤消費量が少なく、維持管理も容易な人工湿地によるマンガン含有坑廃水のパッシブ処理技術の開発を目的とした。マンガン酸化菌を人工湿地の植物根圏において優占化し、水溶性マンガンを不溶性のマンガン酸化物として酸化除去する。抽水植物であるヨシとガマを用いた人工湿地と浮遊植物であるホテイアオイと沈水植物であるオオカナダモを用いた人工湿地をラボスケールで用意し、模擬坑廃水（Mn 10-60 mg/L, Zn 11 mg/L）の処理実験を行った。いずれの人工湿地でも、マンガンと亜鉛の排水基準である10 mg/Lと2 mg/Lを達成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の坑廃水処理技術は、カドミウムや鉛に対する中和・凝集沈殿を中心とする物理化学処理であり、多大な電力や薬剤、管理労務費が長期的に発生する。安価で管理が容易なパッシブ処理技術が必要とされており、その候補が人工湿地である。人工湿地は維持管理が容易であり、機械類や化学薬品、電力の使用が少なくできる可能性がある。しかし、日本で人工湿地処理が導入されている鉱山は、主に鉄やアルミニウムの除去を目的とした本庫鉱山ただ一ヶ所しかない。そのため、本研究は人工湿地の導入事例を一つでも増やすことに挑戦する意義がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to develop a passive treatment technology for manganese (Mn)-containing mine drainage using constructed wetlands (CWs) with less aeration power and chemical consumption, and easy maintenance. Mn-oxidizing bacteria were supposed to be dominant in the plant rhizosphere of CWs, and soluble Mn is oxidized and removed as insoluble Mn oxides. CWs planted with common reeds and cattails as emerging plants, CWs using water hyacinth as a floating plant and *Egeria densa* as a submerged plant were used for treatment experiments for synthetic mine drainage (Mn 10-66 mg/L, Zn 11 mg/L) on laboratory scales. All CWs were able to achieve the effluent standards of 10 mg/L Mn and 2 mg/L Zn.

研究分野：廃水処理工学

キーワード：マンガン 人工湿地 マンガン酸化微生物 抽水植物 浮遊植物 沈水植物 坑廃水

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

マンガンは、生物必須元素であり、それほど毒性は強くないものの、坑廃水中の濃度が排水基準 (10 mg/L) を超える休廃止鉱山が国内に 10 ヶ所以上も存在する (Soda & Nguyen, 2013)。坑廃水は、中和・凝集沈殿によって一般的に処理されるが、水溶性マンガン ( $Mn^{2+}$ ) が水酸化物  $Mn(OH)_2$  として沈殿する速度は小さく、難溶性の硫化物も形成しにくいいため、カドミウムや亜鉛に比べると除去が困難である。空気や塩素の注入によって不溶性の酸化物  $MnO_2$  に変換する方法もあるが、曝気電力や薬剤のコストが高く、pH が 8 以下ではマンガンは化学酸化されにくいいため、一般的に酸性を示す坑廃水には適用が難しい。そこで、費用が安く維持管理が容易なマンガン除去技術が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究では、曝気電力や薬剤消費量が少なく、維持管理も容易な人工湿地によるマンガン含有坑廃水のパッシブ処理技術の開発を目的とする。マンガン酸化菌を人工湿地の植物根圏において優占化し、水溶性マンガンをも不溶性のマンガン酸化物 ( $MnO_2$ ) として酸化除去する (図 1)。マンガン酸化菌は、一般的に培養が困難なものが多いが、外部炭素源を用いず、植物が根から分泌する有機物と酸素を基質・電子受容体として増殖できるものの集積を目指す。マンガン酸化菌によって形成されたマンガン酸化物は、水溶性マンガンを吸着除去し、さらに吸着されたマンガンは酸化物になり、他の金属を吸着・酸化しつつ、目詰まりしない範囲では、マンガンの飽和吸着量は維持される。また、マンガン酸化菌の酵素反応による酸化は、pH が 8 以上でなくとも効率的に進行することが期待できる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 抽水植物を用いた処理システム

本研究では A 鉱山の坑廃水を模擬した坑廃水を作製した。また、図 2 に示すカラム型人工湿地 (Soda et al., 2021) を用い、ヨシまたはガマを植栽した植栽系に加え、非植栽系をそれぞれ 2 系ずつ、計 6 系を用いた。これらの抽水植物は、冬期に地上部が枯れてしまうが、春には根から新芽が伸びる多年草であり、金属の除去能力に優れている。上部から 1000 mL の模擬坑廃水を流入させ、期間ごとに設定した水理学的滞留時間後に処理水を排出し、再び新たな模擬坑廃水 1000 mL を人工湿地に流入させる、シーケンシングバッチ方式で処理実験を行った。処理水は誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により濃度を測定し、同時に pH と酸化還元電位 (ORP) を測定した。水理学的滞留時間は、2020 年度第 I 期～第 III 期は 1 週間、第 IV 期は 2 週間、第 V 期～第 VI 期は 3～4 日間に設定した。Mn 濃度は、第 I 期は 10 mg/L、第 II 期以降は 20 mg/L とした。

#### (2) 浮遊植物と沈水植物を用いた処理システム

オオカナダモは、陸生の重金属超集積植物に匹敵する量の Mn が植物体に蓄積され、重金属除去に長けた植物である。ホテイアオイもファイトエクストラクションによる Mn 除去が確認されており、坑廃水処理に適した植物だと考えられる。沈水植物であるオオカナダモと浮遊植物であるホテイアオイの植栽系では、湿地容器内を石灰石で満たすことができないため、図 3 のように模擬坑廃水を石灰石が充填された中和槽で 1 日前処理した後、軽石 1.5 kg が充填された湿地容器 (W 19 cm、L 42 cm、H 17 cm) へ移し、4 日間滞留させた後に処理水を排出することを繰り返す。2022 年度第 I 期では 16 回、第 II 期ではバイオオーグメンテーションとして微生物を植種するため、活性汚泥法にて発生した処理水を加え、オオカナダモとホテイアオイの植栽系では 15 回の処理を、非植栽系では 17 回の処理を行った。

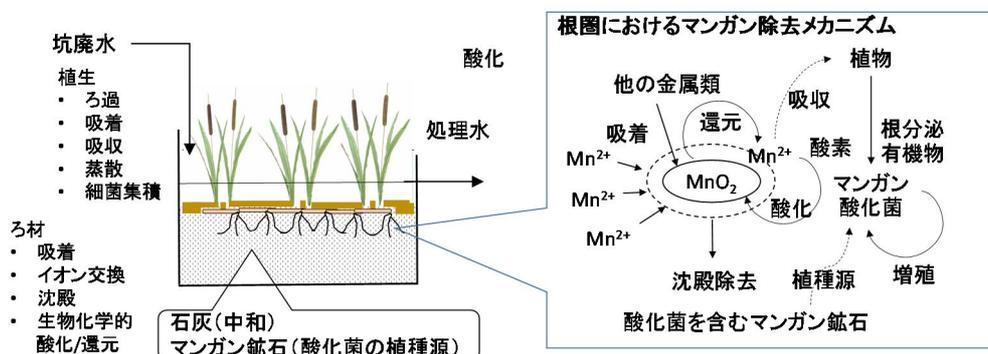


図 1 人工湿地によるマンガン除去機構。

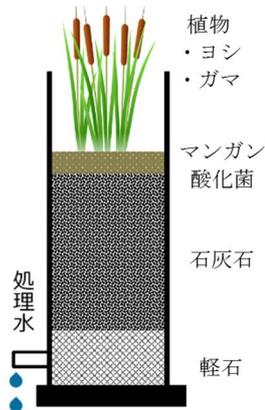


図2 抽水植物を用いた人工湿地.

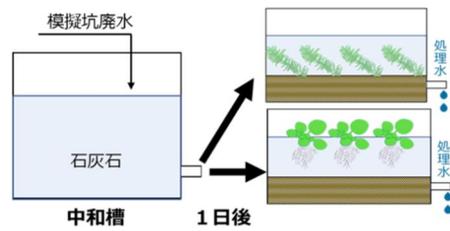


図3 浮遊植物と沈水植物を用いた人工湿地.

#### 4. 研究成果

##### (1) 抽水植物を用いた処理システム

図4と図5に期間ごとに要約した処理水のMnとZnの濃度を示す。2020年度第I期と第II期において、非植栽系での除去が良好であったが、pHが8を超えたため、Mnが化学酸化したと考えられる。植栽系は第III～第V期を通して安定して高いMnの除去率を保持していた。一方、非植栽系では、第III期のMn除去率が低下したが、第IV期、第V期では安定して除去でき、植栽の有無が処理水の金属濃度へ影響を与えていることが示唆された。水理的滞留時間が3～4日間あればMnが十分に処理できるが、水理的滞留時間を2週間に延長した場合、Mnが再溶出していることが確認された。亜鉛は第III期の非植栽系を除いて排水基準を満たす除去ができた。第VI期はMnを模擬坑廃水から抜いたが、実際はZnが除去された。これは系内の、MnO<sub>2</sub>に吸着されたと考えられる。

表2と表3にそれぞれ人工湿地の土壌(汚泥)と植物に含まれる金属濃度、人工湿地の除去による発生汚泥量を示す。人工湿地で除去した金属類は、最終的に回収して保管する必要があり、処理水量および除去Mn量あたりの汚泥発生量は、人工湿地の重量な設計指標となる。植栽系より、非植栽系の土壌中の金属の濃度が高く、特にMnとZnを多く含有しており、Znを吸着したMnO<sub>2</sub>が形成されていることが示唆された。人工湿地の植物の根は、一般的なものよりも、約10倍のMn、約5倍のZnを蓄積しており、植物を収穫することで、金属類を効率的に回収できるといえる。根付近の土壌を回収したこともあり、植栽系の除去マンガン量あたりの発生汚泥量が多く、植物が金属類を吸収した一方、分泌した有機物が汚泥に多く含まれていることが推測される。

模擬坑廃水からのMnとZnの除去には、水理的滞留時間が3～4日でも十分に排水基準を満たすことができた。水理的滞留時間が2週間のように長すぎると、Mnが再溶出することが示唆された。また、植物の存在は、処理水中の金属濃度の極端な増加を防ぐことが示唆された。加えて、MnとZnの除去には相関があり、MnO<sub>2</sub>による吸着が確認された。汚泥はMnとZnの濃度が高く、同時に多くの有機物を含んでいた。植物にも、多くの金属を含有しており、植物による金属除去が期待できる。

##### (2) 浮遊植物と沈水植物を用いた処理システム

図6に2022年度第I期と第II期を要約した処理水中の金属濃度を示す。Mnは、第I期の平均除去率が非植栽系で77±14%、オオカナダモ植栽系が66±26%、ホテイアオイ植栽系が55±21%であり、ばらつきが大きく、一部のオオカナダモ植栽系の処理を除いて排水基準を満たせなかった。第II期は非植栽系で90±8%、微生物を植種した非植栽系で92±4%、オオカナダモ植栽系で75±11%、微生物を植種したオオカナダモ植栽系で87±9%、ホテイアオイ植栽系で89±12%、微生物を植種したホテイアオイ植栽系で92±6%の平均除去率であった。微生物を植種していない植栽系では、半数程度の処理でしか排水基準を満たさなかった一方、微生物を植種した植栽系では安定して排水基準を満たし、オオカナダモ系では微生物の植種の有無で有意差があった。また、ホテイアオイ植栽系は第I期と第II期の間に有意差があり、根圏のMn酸化菌の活性が高まったことが要因として考えられる。

Znは、中和槽における平均除去率は第I期が68%、第II期が73%であり、中和槽だけでは除去が不十分であった。しかし、第I期、第II期のいずれの人工湿地においても排水基準を満たすことができた。第I期ではオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系、非植栽系の順に除去が進行し

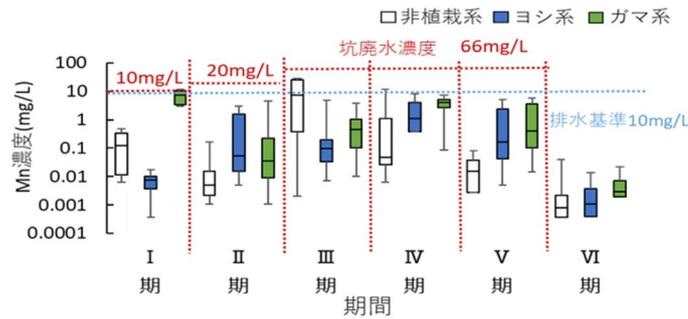


図4 人工湿地の処理水中の Mn 濃度.

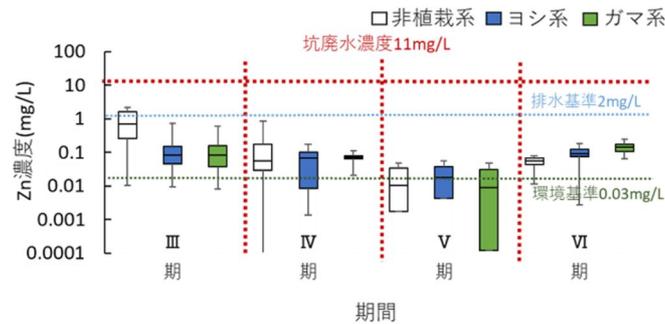


図5 人工湿地の処理水中の Zn 濃度.

表2 人工湿地の汚泥と植物に含まれる金属濃度

|      | 汚泥中の金属の<br>単位重量(mg/g) | 植物の根の金属の<br>単位重量(mg/g) | 植物の葉の金属の<br>単位重量(mg/g) |
|------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| マンガン | 非植栽系                  | 70.07                  |                        |
|      | ヨシ植栽系                 | 18.00                  | 9.86                   |
|      | ガマ植栽系                 | 15.50                  | 4.65                   |
| 亜鉛   | 非植栽植栽系                | 8.59                   |                        |
|      | ヨシ植栽系                 | 3.26                   | 1.73                   |
|      | ガマ植栽系                 | 1.74                   | 1.07                   |

表3 人工湿地の除去による発生汚泥量

|       | 模擬坑廃水の投入あたりの<br>発生汚泥量(mg/L) | 除去マンガンあたりの<br>発生汚泥量(mg/mg) |
|-------|-----------------------------|----------------------------|
| 非植栽系  | 422.1                       | 9.8                        |
| ヨシ植栽系 | 534.7                       | 11.7                       |
| ガマ植栽系 | 335.8                       | 7.4                        |

ており、オオカナダモ植栽系と非植栽の間に有意差があり、植栽の有無が金属濃度に影響を与えた。第II期では、微生物を植種したオオカナダモとホテイアオイの両植栽系において Zn が除去され、Mn と同様に、オオカナダモ植栽系が微生物の植種の有無に有意差があった。

図7に Mn と Zn の人工湿地内の蓄積濃度を示す。Mn 含有量は、汚泥に加え、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。これらの Mn 含有量は 100 mg/g-dry 程度になるものも確認された。Zn 含有量についても Mn 同様、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。沈水植物と浮遊植物の回収は容易であり、バイオマスごと金属回収が可能となる利点が示された。

まとめとして、模擬坑廃水からの Mn、Zn の除去には、オオカナダモ・ホテイアオイ植栽系では微生物植種によって Mn、Zn の除去が進行し、バイオオーグメンテーションの有効性が検証できた。オオカナダモとホテイアオイの根には金属が多く含まれており、バイオマスと金属回収に期待の抱ける結果であった。

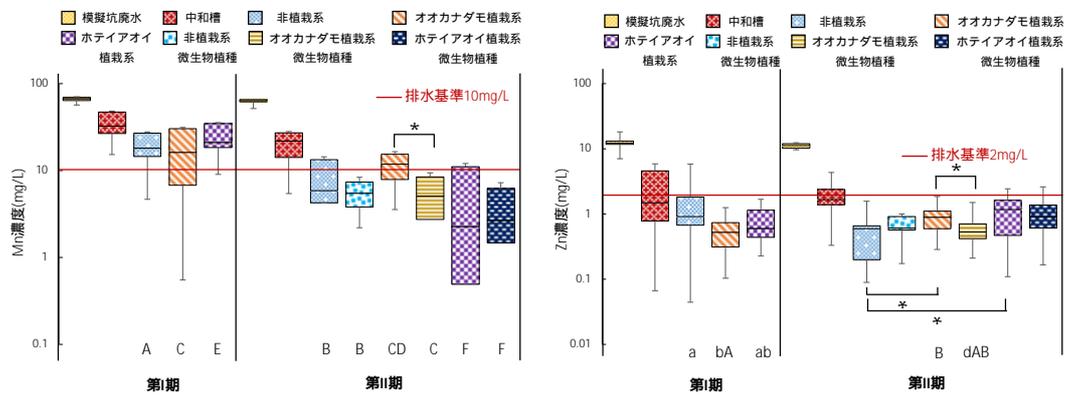


図6 第1期と第2期における期間ごとに要約した処理水中のMn濃度とZn濃度（最小値-25%値-平均値-75%値-最大値）。

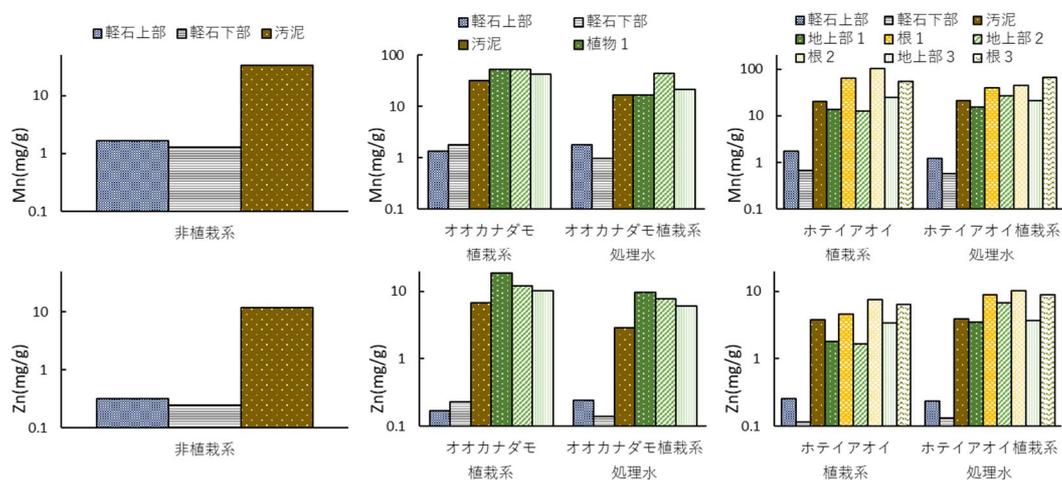


図7 第1期と第2期のオオカナダモ植栽系、微生物を植種したオオカナダモ植栽系における乾燥単位重量あたりのMn含有量（上）とZn含有量（下）。

### 参考文献

- Soda, S. and Nguyen, T. T.(2023) Classification of mine drainages in Japan based on water quality: Consideration for constructed wetland treatments. *Water*, 15(7), 1258.
- Soda, S., Sasaki, R., Nguyen, T.T., Hayashi, K., and Kanayama, A. (2021) A laboratory experiment system for developing mine drainage treatment technologies using constructed wetlands – Sequencing batch treatment of Cd-containing neutral mine drainage –. *Resources Processing*, 67(3), 111-116.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|   |                    |
|---|--------------------|
| 1. 著者名<br>Soda, S. and Nguyen, T. T.  | 4. 巻<br>15         |
| 2. 論文標題<br>Classification of mine drainages in Japan based on water quality: Consideration for constructed wetland treatments | 5. 発行年<br>2023年    |
| 3. 雑誌名<br>Water   | 6. 最初と最後の頁<br>1258 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.3390/w15071258  | 査読の有無<br>有         |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-          |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>森俊二郎, ZHOU Xinge, 福島充貴, 惣田訓                |
| 2. 発表標題<br>ラボスケール人工湿地による模擬坑廃水からのマンガン除去に及ぼす水理学的滞留時間の影響 |
| 3. 学会等名<br>第 21 回環境技術学会年次大会                           |
| 4. 発表年<br>2021年                                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>ZHOU Xinge, 森俊二郎, 福島充貴, 惣田訓                 |
| 2. 発表標題<br>ラボスケール人工湿地による 模擬坑廃水からのマンガン除去に及ぼす水理学的滞留時間の影響 |
| 3. 学会等名<br>第16回人工湿地ワークショップ2021                         |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>ZHOU Xinge, 森俊二郎, 福島充貴, 惣田訓           |
| 2. 発表標題<br>ラボスケール人工湿地による模擬坑廃水からのマンガンの除去とその酸化菌の分離 |
| 3. 学会等名<br>第56回日本水環境学会年会                         |
| 4. 発表年<br>2022年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>ZHOU Xinge, 福島充貴、惣田訓          |
| 2. 発表標題<br>ラボスケールの人工湿地による模擬坑廃水からのマンガンの除去 |
| 3. 学会等名<br>第20回環境技術学会年次大会                |
| 4. 発表年<br>2020年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>福島充貴, ZHOU Xinge, 惣田訓               |
| 2. 発表標題<br>ラボスケールの人工湿地を用いた 坑廃水からのマンガンとその他の金属除去 |
| 3. 学会等名<br>第15回人工湿地ワークショップ2020                 |
| 4. 発表年<br>2020年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>福島充貴、Zhou Xinge、惣田訓         |
| 2. 発表標題<br>ラボスケールの人工湿地を用いた坑廃水からのマンガン除去 |
| 3. 学会等名<br>第57回環境工学研究フォーラム             |
| 4. 発表年<br>2020年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>惣田訓、森俊二郎、Zhou Xinge                   |
| 2. 発表標題<br>中和処理と様々な水生植物を用いた人工湿地による模擬坑廃水からのマンガン除去 |
| 3. 学会等名<br>第17回人工湿地ワークショップ2022                   |
| 4. 発表年<br>2022年                                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>森俊二郎、Zhou Xinge、惣田訓              |
| 2. 発表標題<br>様々な水生植物を用いた人工湿地による模擬坑廃水からのマンガン除去 |
| 3. 学会等名<br>日本水処理生物学会第58回大会                  |
| 4. 発表年<br>2022年                             |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                    | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 宮田 直幸<br><br>(Miyata Naoyuki)<br><br>(20285191) | 秋田県立大学・生物資源科学部・教授<br><br><br><br>(21401) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

|         |         |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|