

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14273

研究課題名(和文) 高集積植物を用いた亜鉛・カドミウム含有坑廃水処理法の開発

研究課題名(英文) Development of zinc and cadmium containing mine drainage using hyperaccumulating plant

研究代表者

井上 千弘 (Inoue, Chihiro)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：30271878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では亜鉛とカドミウムの高集積植物であるハクサンハタザオの水耕栽培系を用い、亜鉛・カドミウム共存下での両元素の吸収挙動を解明して、カドミウムが亜鉛濃度の影響を受けずに吸収されることを示した。また、ハクサンハタザオを用いた水耕栽培方式による模擬および実坑廃水の水質浄化を実証するとともに、カドミウム含有坑廃水処理プラントの基本設計を行い、このシステムが実際のカドミウム坑廃水処理に適用可能なことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Absorption behavior of zinc and cadmium was elucidated using hydroponic cultivation system of *Arabidopsis halleri* ssp. *gemmifera* (Japanese name: HAKUSANHATAZAO) which is a hyperaccumulating plant of zinc and cadmium in this research. Experimental results showed that cadmium is absorbed without an influence of zinc concentration. From the results Water quality of artificial and actual mine drainage were proved to be improved by this hydroponic system. Basic design of a cadmium containing mine drainage treatment plant showed that this system is applicable in to apply actual mine drainage containing cadmium.

研究分野：環境科学

キーワード：ハクサンハタザオ カドミウム 亜鉛 坑廃水処理 連続処理 高集積植物 排水基準 金属回収

## 1. 研究開始当初の背景

金属鉱山においては生産活動が終了した後も、坑口からの排水や集積場からの浸透水に含まれる重金属による水質汚濁がもたされる恐れがあるため、坑廃水処理の実施により鉱害発生の未然防止が図られている。しかし収益性のない処理を半永久的に行う必要があるため、処理を行う鉱山会社、自治体、補助金を交付する国等にとって大きな負担となっている。一方で水質規制は強化の方向にあり、水生生物保全の観点から亜鉛に関してはH15年11月に環境基準(0.03mg/l)が設定され、H18年12月には排水基準が5mg/lから2mg/lに強化された。またカドミウムに関しては、H23年10月に水質汚濁に係る環境基準が0.01mg/lから0.003mg/lに強化され、近い将来排水基準の強化が施行される見込みである。坑廃水に含まれる亜鉛やカドミウムは通常pH10付近で中和処理を施されるため、処理後に酸で逆中和する工程が必要となり、規制が強化された場合、中和工程の増強や逆中和工程の新設など新たな設備投資が余儀なくされる。その一方で、近年わが国の坑廃水処理に関する新規技術開発の取り組みはあまり進んでいない。海外では人工湿地を利用したパッシブトリートメント等の新規技術が一部実用化されているが、我が国の場合は水量の変動の問題など、人工湿地の適用に際しては大きな問題点がある。

植物を利用した環境中からの重金属除去に関しては、これまでで土壤汚染浄化の分野で研究開発が進められ、特にヒ素の超集積植物であるモエジマシダや亜鉛とカドミウムの超集積植物であるアルプスグンバイナズナを用いた研究が数多く報告されている(Rascio N, Navari-Izzo F, 2011, Plant Sci 180, 169-181)。ハクサンハタザオはアルプスグンバイナズナと同様にその地上部に乾燥重量あたり最大で亜鉛を5%、カドミウムを0.2%と極めて高い濃度で蓄積しながら正常に生育することが知られている。申請者の研究室では、ハクサンハタザオを用いて、実汚染土壌からの亜鉛とカドミウムの吸収実験を行う(井上他, 2014, ケミカルエンジニアリング, 59, 57-61)とともに、ハクサンハタザオの水耕栽培系を確立してこれら元素の吸収メカニズムの検討を行い、この植物が化学的性質が類似の亜鉛とカドミウム共存下でカドミウムを優先的に吸収することを示してきた(Sugawara et al., 2014, 11th IP C Abstracts)。また実汚染土壌で栽培したハクサンハタザオを焼却し、その焼却灰中に含まれる元素類の評価を行い、亜鉛製錬原料として利用できる可能性を示した(井上、資源・素材 2013(札幌)講演要旨集)。

ハクサンハタザオが亜鉛共存下でより毒性の高いカドミウムを優先的に吸収することは、これまで報告されておらず、そのメカニズムの解明は学術的に極めて意義の高いことである。またこれまで排水処理や坑廃水処理の分野で、超集積植物を用いた亜鉛とカドミウムの除去プロセスは実用化されておらず、本研究で得られる結果は坑廃水処理分野のみならず、広く重金属含有排水処理の分野にもインパクトを及ぼすものと考えられる。さらに従来の比較的低濃度重金属類を含む排水処理プロセスでは重金属類の回収はほとんど実施されていないが、ハクサンハタザオを用いた場合は亜鉛とカドミウムの選択的な濃縮が行われるため、これらをリサイクル資源として回収することも可能となる。提案するプロセスは、処理コスト低減のみならず、低環境負荷型の処理、資源回収、廃棄物の減容化といった複合的な効果が期待され、研究を実施する意義は高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、休廃止鉱山の坑廃水処理や一般の工業排水処理に適用可能な、ハクサンハタザオを利用した新たな亜鉛、カドミウム含有坑廃水の処理方法を提案することを主目的とし、2年間の研究期間で、亜鉛とカドミウムの高集積植物であるハクサンハタザオの水耕栽培系を用い、亜鉛・カドミウム共存下での両元素の吸収挙動の解明、水耕栽培方式による模擬および実坑廃水の水質浄化についての実証、坑廃水処理プラントの基本設計の実施を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験に用いる植物とその栽培方法

実験に用いるハクサンハタザオ(*Arabidopsis halleri* ssp. *gemmaifera*)の種子は株式会社フジタの北島氏から提供を受ける。種子の発芽段階から土壌栽培を介さず、水耕栽培で生長させたハクサンハタザオの株を用いる。4ヶ月間水耕栽培を行い、根の長さを50cm程度まで生長させたものを吸収実験に供する(右写真参照)。栽培に用いる養液としては、近縁種であるシロイヌナズナの栽培でよく用いられる1/5 MS培地をベースとする。栽培方式としては初期は栽培用プレートの底に穴を開け養液中に根を伸ばす方式とし、ある程度苗が成長したらポリピンを利用した回分式の栽培に移行する。栽培温度、日照時間はシロイヌナズナの栽培条件である22°C、長日条件(16時間明期, 8時間暗期)とする。

### (2) カドミウムと亜鉛の吸収試験

人工気象器中に小型振とう培養機を入れ、養液の攪拌と通気を行う。(1)で準備した苗を用いて吸収実験を行う。実験の際には500mLのポリ瓶を使用し、養液には5mMのMES緩衝液(pH5.5)を使用する。養液に所定量の亜鉛ないしカドミウム、あるいはその両者を添加して実験開始とし、一定時間ごとに分析用に少量の養液を採取する。吸収実験は4日間行い、養液中の亜鉛とカドミウム濃度の減少速度を評価する。また、一部の実験では1ヶ月間連続して亜鉛ないしカドミウムを吸収させる。吸収実験終了後、ハクサンハタザオの地上部と根について、それぞれバイオマス量と、亜鉛およびカドミウムの濃度を測定する。1条件につき3連の試験を行い、結果を統計的に処理する。

### (3)連続吸収試験

60Lのタンク(W 1200 mm, L 500 mmの容器に水を10cmの深さまで入れる)透水性の高い固体媒体中にハクサンハタザオの苗株を定植した栽培ユニットを8基浮かべて、ダイヤフラムポンプによって0.75 L/hr.の一定流量でCdおよびZnを含有する水を連続供給する。一定時間ごとにタンク出口のCdとZn濃度を測定する。

### (4)分析方法

養液中の亜鉛、カドミウムをはじめとする重金属類の濃度は既存のICP-AES、およびICP-MSを併用して分析する。ハクサンハタザオ中の重金属類濃度は、植物体を湿式灰化した後に同様の分析を行い、植物体乾燥重量あたりの濃度に換算する。

## 4. 研究成果

### (1)回分吸収試験によるCd吸収速度の検討

初期Cd濃度を10, 30, 100, 300  $\mu\text{g/L}$ として、4日間吸収実験を行った。試験はn=5で実施し、統計処理によって異常値を取り除いた。どの実験条件においてもCdは実験開始から1時間程度で急激な濃度の減少を示し、その後比較的ゆるやかに濃度が低下していく様子が確認された。図1は初期Cd濃度が10  $\mu\text{g/L}$ での測定濃度を片対数プロットした結果である。この図の1から50時間のデータを用い、直線の傾きから一次反応定数を求めた。他の初期濃度においても同様の処理を行い、初期濃度と一次反応速度定数との関係性を求めたところ、初期Cd濃度10  $\mu\text{g/L}$ では0.0295  $\text{h}^{-1}$ 、30  $\mu\text{g/L}$ では0.0232  $\text{h}^{-1}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ では0.0222  $\text{h}^{-1}$ 、300  $\mu\text{g/L}$ では0.018  $\text{h}^{-1}$ となり、低濃度領域の方が速度定数が大きいという傾向が見られた。

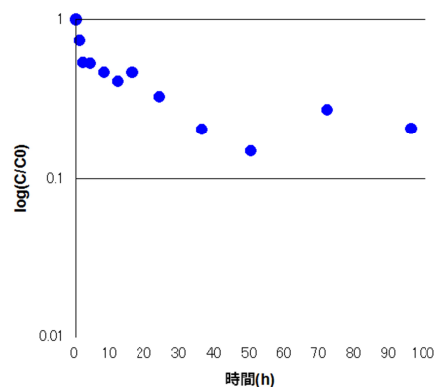


図1 ハクサンハタザオによるCd吸収試験結果(初期Cd濃度10  $\mu\text{g/L}$ )

次にCd吸収に対するZnの影響を検討するため、初期Cd濃度を30  $\mu\text{g/L}$ とし、Zn濃度をそれぞれ65, 195, 650  $\mu\text{g/L}$ として、4日間吸収実験を行った。試験はn=5で実施し、統計処理によって異常値を取り除いた。Cd単独で吸収実験を行った時と同様に、どの実験条件においてもCdは実験開始から1時間程度で急激な濃度の減少を示し、その後比較的ゆるやかに濃度が低下していく様子が確認された。図2は初期Cd濃度30  $\mu\text{g/L}$ 、Zn濃度650  $\mu\text{g/L}$ のときの結果である。この図から濃度の対数値と時間との間に直線性が確認できる期間のデータを用いて、一次反応定数を求めた結果、0.0142  $\text{h}^{-1}$ となった。また、初期Zn濃度が65, 195  $\mu\text{g/L}$ のときは、一次反応定数の値は、それぞれ0.012  $\text{h}^{-1}$ 、0.0183  $\text{h}^{-1}$ となった。

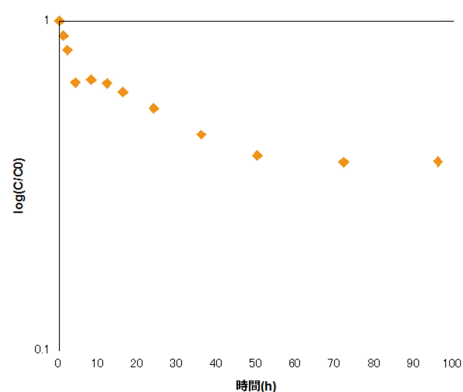


図2 Zn共存下でのハクサンハタザオによるCd吸収試験結果(初期Cd濃度30  $\mu\text{g/L}$ 、Zn濃度650  $\mu\text{g/L}$ )

Cd 単独での吸収実験と比較して速度定数の値は小さくなった。しかしながら、Cd 単独の吸収実験時に比べて本実験ではバイオマスが小さい傾向にあったため、バイオマス量で標準化を行ったところ、Cd 単独では  $0.046 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$ 、Zn 共存の場合は、それぞれ  $0.046 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$  (Zn 濃度  $65 \mu\text{g/L}$ )、 $0.048 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$  (Zn 濃度  $195 \mu\text{g/L}$ )、 $0.057 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$  (Zn 濃度  $650 \mu\text{g/L}$ ) となり Cd 単独で吸収実験を行ってバイオマスで補正した速度定数と概ね一致した。

## (2) 実鉱山廃水を用いた回分吸収試験

$\text{Cd}50\mu\text{g/L}$ 、 $\text{Zn}400\mu\text{g/L}$  を含む鉱山廃水を手し、その廃水を用いて回分吸収実験を行った。Cd 濃度は試験開始から順調に低下し、試験開始 4 日後には  $10\mu\text{g/L}$  以下、試験開始 9 日後には  $3\mu\text{g/L}$  以下に低下している(図 3)。また Zn 濃度も試験開始から順調に低下し、試験開始 10 日後には  $50\mu\text{g/L}$  以下に低下している(図 4)。

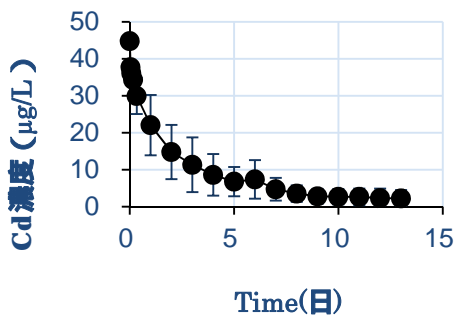


図 3 ハクサンハタゴによる実鉱山廃水からの Cd 除去

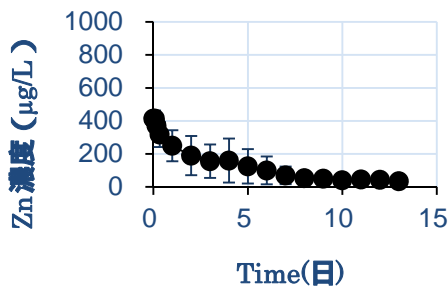


図 4 ハクサンハタゴによる実鉱山廃水からの Zn 除去

これらの吸収試験終了時のハクサンハタゴを根と葉(および茎)に分け、乾燥重量の測定と化学分析を行い、それぞれの部位に蓄積した Cd と Zn の量を求めた。その結果を図 5、図 6 に示す。またこれらの図には培地

中に残留した Cd と Zn 量も合わせて示した。

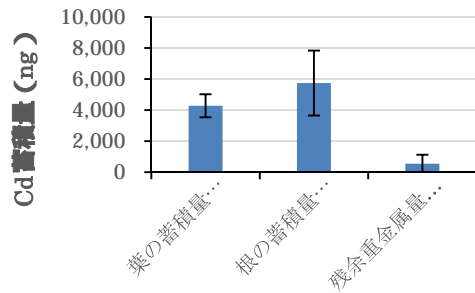


図 5 吸収試験終了時のハクサンハタゴ各部位への Cd 蓄積量

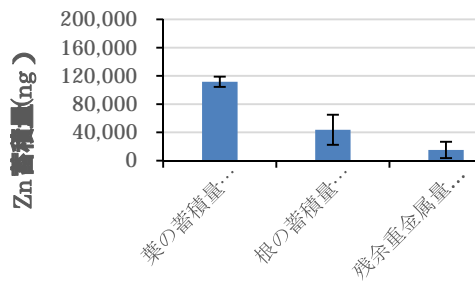


図 6 吸収試験終了時のハクサンハタゴ各部位への Zn 蓄積量

図 5 に示すように 13 日間の試験期間において培養液中に存在した Cd はほとんどハクサンハタゴに吸収されている一方で、吸収された Cd の約 6 割が根に残留し、地上部に移行したものは 4 割以下である。これに対し、試験初期に 10 倍以上の濃度で培養液に存在した Zn は 9 割以上ハクサンハタゴに吸収されていること、また吸収された亜鉛の 7 割以上が地上部に移行している(図 6)。

## (3) 連続吸収試験の結果

人工廃水の Cd 濃度は、 $25 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$  の 3 水準に設定した。Zn 濃度については ~ の Cd 濃度設定に対して共通の  $1,000 \mu\text{g/L}$  となるように添加した。

図 7 に Cd 濃度の経時変化を示す。初期濃度に対して 3 水準とも試験開始から 36 hr.後までは、それ以降に比べて廃水中の Cd 濃度が大きく低下し、「原水  $100 \text{ ppb}$ 」では  $54 \mu\text{g/L}$ 、「原水  $50 \text{ ppb}$ 」では  $29 \mu\text{g/L}$ 、「原水  $25 \text{ ppb}$ 」では  $15 \mu\text{g/L}$  となった。30 hr.以後についても、

低下速度は小さくなったものの Cd 濃度の下降が認められ試験終了時の 102 hr 後では、それぞれ 47 µg/L、26 µg/L、12 µg/L となった。

一方、Zn 濃度の低下状況については、初期濃度に対して、試験開始から 36 hr までの濃度低下が大きく、それ以降は緩慢になりながらも低下していくという Cd 濃度の場合と同様の傾向が認められた (図 8)。

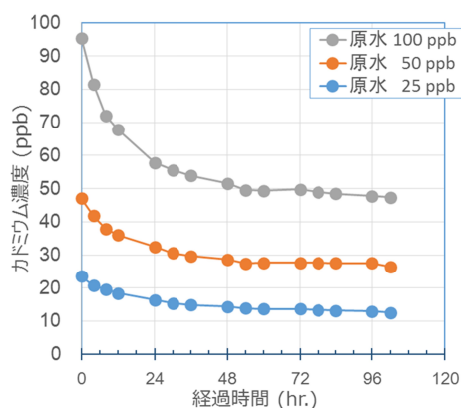


図7 連続吸収試験における排出水中のCd濃度の変化

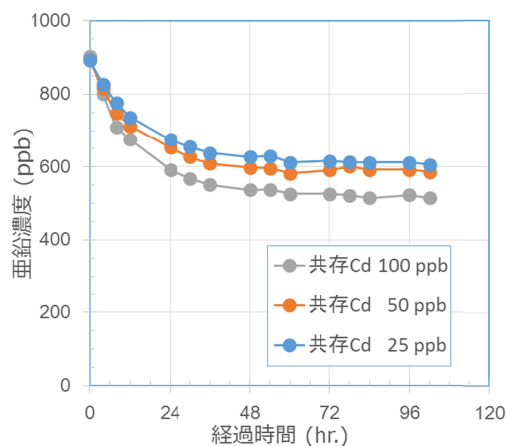


図8 連続吸収試験における排出水中のZn濃度の変化

#### (4) 坑廃水処理プラントの基本設計

今回の連続吸収試験の結果を基にして、実在する休廃止鉱山の廃水処理システムの規模の試算を行った。試算には JOGMEC が実施した A 鉱山坑廃水処理場の水量と水質 (流量 25L/分、Cd 濃度 91µg/L) のデータを用いた。ハクサンハタザオの処理槽の仕様は、連続吸収試験結果に基づき、1 槽あたりの滞留時間を 80 時間と設定した。

処理槽の必要容積 V は流量×滞留時間で求められるので、

$$V = 25(\text{L/分}) \times 60(\text{分/hr}) \times 80(\text{hr}) \div 1000(\text{m}^3/\text{L}) = 120 \text{ m}^3$$

となる。処理槽の水深を 30cm とすると 1 槽あたりの必要面積は 400m<sup>2</sup> となる。

また連続試験の結果より、ひとつの処理槽で Cd 濃度は流入 Cd 濃度の半分の値まで低下されているので、処理水の初期 Cd 濃度が 91µg/L の場合、同じ仕様の処理槽を設けた場合、1 段目の処理槽出口における Cd 濃度は 46µg/L、2 段目出口で 23µg/L、3 段目出口で 11µg/L、4 段目出口で 6µg/L となることが期待できる。一般に廃水処理の場合、排水基準の 1/3 程度まで濃度を低下させて排水することが望ましいので、今回の試算の場合、処理槽の必要段数は 3 段とすることが望ましい。したがって、今回の試算では面積 400m<sup>2</sup>、水深 30cm の処理槽を 3 段直列に並べる形となる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Zhenyi Zhang, Xia Wen, Yi Huang, Chihiro Inoue, Yuting Liang : Higher accumulation capacity of cadmium than zinc by *Arabidopsis halleri* ssp. *germmifera* in the field using different sowing strategies, Plant and Soil, (2017, in press), 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

F. Rahman, K. SUGAWARA, M-F. Chien, C. INOUE : Phytofiltration Potential of *Pteris multifida* for Accumulating As, Pb, Cd and Se from Mixed Metal Solution, 13th International Phytotechnologies Conference (杭州、中国)(2016.9.26-29)

北島信行、黄毅、菅原一輝、迫田昌敏、井上千弘 : 超集積植物を利用した坑廃水中カドミウムの除去 -栽培方法ならびに水質浄化への適用可能性の検討-、日本土壌肥料学会(佐賀)(2016.9.20-9.22)

H. Kudo, K. Sugawara, C. Inoue : Root exudates of *Arabidopsis halleri* ssp. *germmifera* enhance Cd and Zn extraction in a contaminated soil, Goldschmidt 2016(Yokohama, Japan) (2016.6.26-7.1)

宋陽、文霞、菅原一輝、黄毅、宮内啓介、遠藤銀朗、北島信行、迫田昌敏、井上千弘 : Evaluation of Cd and Zn absorption by *Arabidopsis halleri* ssp. *germmifera* in hydroponic culture, 資源・素材 2015(松山)(2015.9.5-9.7)

工藤宏史、菅原一輝、井上千弘 : ハクサンハタザオによる土壤中 Cd の吸収と物質収支の評価、資源・素材 2015(松山)(2015.9.5-9.7)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

井上 千弘 (INOUE, CHIHIRO)  
東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号：30271878

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

菅原一輝 (SUGAWARA, KAZUKI)  
東北大学・大学院環境科学研究科・博士課程、現成蹊大学理工学部・助教  
宋陽 (SOU, YOU)  
東北大学・大学院環境科学研究科・修士課程、現株式会社キトー勤務  
北島信行 (KITAJIMA, NOBUYUKI)  
株式会社フジタ・主任研究員