

テーマ A 休廃止鉱山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成	
休廃止鉱山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成	
共同実施者	株式会社日水コン
概 要	
<p>今年度は過年度(平成 30 年度)の研究における以下に示す検討課題への対応を図った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 流れ解析におけるモデル定数のキャリブレーションによる推定精度の向上 ・ 水質解析モデルの適用範囲と水質解析モデルの今後の方針に係る検討 <p>(1) 流れ解析への対応について</p> <p>流れ解析に係るパラメータ探索に最適化手法(SCE-UA 法及び PSO)を適用したところ、感度解析によるキャリブレーション結果に比べて推定精度が向上した。PSO と SCE-UA 法を比較すると推定精度に大きな差はないものの、SCE-UA は計算時間が長いことから、流れ解析のパラメータ同定には PSO が適していると考えられる。公開されている気象官署のデータならびに一級河川の河川流量観測データを取得すれば、最適化手法により概ね普遍的な精度で河川流量を推定できることを確認した。</p> <p>(2) 水質解析モデルへの対応について</p> <p>① 水質解析モデルの適用範囲</p> <p>排水基準程度まで坑廃水処理を実施し、その排水を河川に放流した時の下流河川の重金属濃度が排水基準を下回るかどうかを評価する場合、平成 30 年度解析モデルでも十分に適用可能であることを確認した。一方、坑廃水処理を実施しないで放流した時の下流河川の重金属濃度が排水基準を下回るかどうかを評価する場合、河川に流入する重金属濃度が排水基準を大きく上回ることがあり、炭酸塩や硫酸塩の生成、水酸化第二鉄との表面錯体反応など化学反応を考慮する必要がある。坑廃水処理を実施する場合でも、下流河川の重金属濃度の評価基準が排水基準よりも更に低い場合、同様の化学反応を考慮する必要がある。なお、下流河川の水生生物に対する毒性評価など化学種毎の定量化が必要な場合も同様の化学反応を考慮したモデルへ改良する必要がある。</p> <p>② 水質解析モデルの今後の方針に係る検討</p> <p>共同研究で開発されたモデルを全国の鉱山に適用していくためには、流れ解析モデルにより当該地域の下流河川の流量を推定したうえで、坑廃水データ(坑廃水量、水質)を用いて PHREEQC による定常解析を実施し、主要な反応式と考慮すべき存在形態を把握することが望ましい。また、非定常解析が必要な場合、水質解析モデルで取り扱う化学種と化学反応をカスタマイズしたうえで、下流河川を対象にした定量評価を実施するのが望ましい。</p> <p>今年度の共同研究では、流れ解析に係るモデル定数のキャリブレーション方法と水質解析モデルの適用フローを示した。2 ヶ年の共同研究より、坑廃水による下流河川への影響を定量評価できる解析モデルが構築され、任意の休廃止鉱山への適用を可能にしたものと考ええる。</p>	

テーマ A 休廃止鉱山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成

休廃止鉱山坑廃水と河川水との混合による下流河川の水質予測モデルの構築

共同実施者 国立大学法人北海道大学 環境循環システム部門 五十嵐 敏文 教授

概 要

休廃止鉱山の元山回帰に向けた取組みでは、発生源対策と併せて、現状の排出点における管理から将来的な利水点管理への切り替えに向けて検討が必要となる。そこで本研究では、坑廃水処理の出口管理から利水点管理への切り替えに向けた、坑廃水が処理不十分なまま流出した場合等を想定した下流河川水へ与え得る影響の評価手法の構築を目的とした。

(1) 鉱山周辺河川等の水量・水質評価

義務者不存在の休廃止鉱山である北海道伊達鉱山を対象に、モニタリング地点を 4 つ選定し、流量及び水質測定、採水を実施した。河川流量の最大値はその最小値の 3~5 倍に変化するが、集合原水の流量はほとんど変化しないことがわかった。また、モニタリング地点での水質は、流量ほど変化は見られなかった。測定日 30 日前から測定日までの累積降雨量と河川水量とがもっともよい相関を示すことから、本流域における降雨浸透・流出が 30 日程度必要であると推定される。

(2) 坑廃水原水と河川水の混合試験

pH 3、溶存全鉄濃度 150 mg/L の坑廃水原水と中性 pH の河川水との混合試験の結果、河川水混合率の増加によって混合水 pH が上昇し、それによって鉄の酸化速度が増加することが明らかにされた。混合率によって pH は決まるが、その時間変化は認められないことから、pH によって一次反応速度を仮定した場合の反応速度定数は、pH とともに増加した。鉄と共存する銅に関しても、鉄の沈殿生成と同様な傾向が認められた。

(3) 地球化学モデルによる重金属類に対する河川浄化作用に関する評価

混合試験を踏まえ、坑廃水原水と河川水の水質データを PHREEQC に入力し混合水の水質を評価した。その結果、混合率に応じた pH 変化、鉄の酸化速度、銅の水酸化鉄への表面錯体反応が表現でき、化学平衡、反応速度とも PHREEQC で表現できることが明らかにされた。

(4) 調査・試験の評価

河川流量の増加とともに、主要成分濃度が若干低下することがわかった。このことは、累積降雨量と河川水量との相関関係を考慮すると、河川水質が降雨によって希釈されることを示唆する。

(5) 坑廃水原水と河川水とが混合する場合の下流河川の水質変化予測手法の構築

以上より、坑廃水中の重金属類が河川へ直接放流される場合、以下の手順で坑廃水中の鉄や銅の挙動を評価でき、PHREEQC の種々の機能を活用することによって表現できる。

- ① 平衡計算によって坑廃水と河川水の混合水の pH を評価する。
- ② 鉄の酸化速度に対しては、pH に対応した速度定数を用い、鉄の酸化速度を評価する。
- ③ 鉄と共存する銅は生成する水酸化鉄への錯体形成によって評価する。

今後は、種々の性状を有する坑廃水への適用性の検証、河床で沈殿した水酸化物の再浮遊とその浮遊物の流下現象を評価することが必要である。

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
硫酸還元菌活用型坑廃水処理プロセスにおける水質予測モデルの作成	
共同実施者	学校法人早稲田大学 理工学術院 所 千晴 教授
概 要	
<p>JOGMEC がこれまで研究開発を行ってきた微生物活用型坑廃水処理プロセスを対象に、鉄酸化菌による処理プロセスと硫酸還元菌による処理プロセスの両方について、各元素の除去機構解明と定量モデル化を目的とした基礎的研究を実施した。</p> <p>(1) 鉄酸化菌による処理プロセス</p> <p>実際の坑廃水と鉄沈殿物を使用して現地でバッチ試験を実施し、鉄酸化反応速度定数の温度及び pH 依存性を評価した。その結果、沈殿物中から優占種として見つかった <i>Ferrovum myxofaciens</i> の活性が高くなる pH 及び温度条件で反応速度定数が最大となった。また、投入する沈殿物量と反応速度定数に正比例の関係が見られたことから、反応槽内の鉄酸化菌体数並びにその活性が最大となる条件で高効率に鉄を除去できることがわかった。</p> <p>(2) 硫酸還元菌による処理プロセス</p> <p>実際の坑廃水に対してエタノールを添加したカラム試験を実施し、各元素及び有機物の挙動を再現できる定量モデルを構築した。このモデルには、エタノールの分解反応や硫酸還元反応の速度式を組み込み、実験結果に対するフィッティングから各素反応の速度定数を決定した。これにより坑廃水中の亜鉛やカドミウムなどの有害元素が硫化物生成により除去される挙動が再現可能となった。</p>	

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
人工湿地による坑廃水処理のためのラボスケール実験系の開発	
共同実施者	学校法人立命館 理工学部環境都市工学科 惣田 訓 教授
概 要	
<p>坑廃水の人工湿地処理の適用性を体系的に評価するための実験系を構築し、ラボスケールの人工湿地を用いた模擬坑廃水（ヒ素・鉄系）の処理実験及びパイロットスケールの人工湿地を用いた実廃水（カドミウム系）の処理実験を行うことにより、土壌や植物の果たす役割を評価した。</p> <p>下層に軽石、中層に中和処理のための石灰石、上層に鉄酸化菌が定着しているアンスラサイトを充填した小型人工湿地を用意し、シーケンシングバッチ方式によるヒ素・鉄を含む模擬坑廃水の処理実験を実施した。人工湿地内の pH は、坑廃水を流入させた翌日には 3.9 から 7 付近にまで中和された。ヨシとガマは春から夏にかけて良好に生長した。坑廃水に二価鉄として含まれていた鉄の濃度は、いずれの処理水においても 0.10 mg/L 近くに低下し、石灰石表面は、水酸化鉄に特有の赤茶色に変化した。1 mg/L のヒ素を含む坑廃水を処理した期間の処理水の濃度は、排水基準の 0.1 mg/L を下回った。ヒ素濃度を 3 mg/L にした期間には、処理水濃度は排水基準値を超えるまで増加し、特に非植栽系の処理能力が低下した。これは大量の蒸発散量によってヒ素が濃縮されたことに加え、ヒ素を共沈させる鉄が不足したためと考えられる。鉄の濃度を 3 倍にした期間からは、ヒ素は再び良好に除去された。さらに坑廃水のヒ素濃度を 5 mg/L にした期間には、処理水のヒ素濃度が排水基準値に近づき、人工湿地の限界を示せた。非植栽系と比較すると、ヨシ植栽系とガマ植栽系は、地上部が枯れてしまった冬も含め、長期的に高いヒ素除去能力を示した。</p> <p>また、京都府内のある鉱山の排水処理施設に 300 L の人工湿地を 2 基設置した。人工湿地には、赤玉土と石灰石を充填し、一方にだけガマを植栽した。排水基準値（0.03 mg/L）をわずかに超えるカドミウムを含む坑廃水を 2019 年晩夏から冬季の約 100 日間において、流量を 72～216 L/日に段階的に増加させて連続処理した。水理的滞留時間 3.8～1.2 日において、カドミウムは非植栽系の人工湿地によって 0.01 mg/L 以下にまで除去され、さらにガマを植栽した人工湿地では、0.005 mg/L 程度にまで良好に除去された。また、亜鉛、銅、マンガン、鉄なども人工湿地によって良好に除去され、坑廃水中の金属類の主な除去メカニズムは、土壌への吸着であった。また、ガマの根による吸着・ろ過効果、吸収除去効果もあり、さらに植栽系の土壌からは、硫酸還元細菌の存在を示す遺伝子が検出され、局所的な嫌気環境において硫化物が生成され、金属類の除去に貢献した可能性が示唆された。</p>	

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化	
共同実施者	公立大学法人秋田県立大学 生物資源科学部 宮田 直幸 教授
概 要	
<p>微生物を利用したマンガン含有坑廃水処理技術の開発を目的として、本共同研究では、高濃度マンガンや亜鉛の混在下におけるマンガン除去機構について検討するとともに、構築した接触酸化槽の処理効率や細菌叢に及ぼすマンガン及び亜鉛負荷の影響を調査解析した。</p> <p>マンガン除去機構の解析では、マンガン酸化細菌 U9-1i 株 (α-プロテオバクテリア綱) をモデル微生物として用いた。本菌は二価マンガンイオンが 0.4 mM (=22 mg/L) 以上の条件ではマンガンを酸化できないが、予めマンガン酸化物を添加しておくことでマンガン酸化が速やかに進行した。また、0.1 mM (= 6.5 mg/L) の亜鉛イオンが混在するとマンガン酸化は大きく阻害されるが、マンガン酸化物存在下ではマンガン酸化が進行した。</p> <p>これらの結果から、高濃度マンガンや亜鉛イオン混在下の微生物処理ではマンガン酸化物の役割が重要であることが明らかになった。マンガン酸化物がどのような役割をもつのかは不明であるが、マンガン酸化物による化学的なマンガン酸化はほとんど進行しないこと、また亜鉛イオンの吸着除去の寄与もほとんど認められないことから、マンガン酸化細菌とマンガン酸化物が協同的に作用していると考えられた。</p> <p>次に、微生物を付着させた石灰石を充填した小型処理槽を作製し、模擬坑廃水の処理性能に及ぼすマンガン及び亜鉛負荷の影響を調査した。本研究の試験条件の範囲（流入マンガン濃度～60 mg/L、亜鉛濃度～6 mg/L）では、マンガン負荷量を上昇させるとマンガン除去率は低下するが、処理槽容積当たり、もしくは微生物付着石灰石当たりの除去速度は大きくは低下せず、マンガン負荷による処理能力の低下はほとんど認められなかった。この試験条件では、マンガン容積負荷 29 mg-Mn/L/日、投入石灰石に対する負荷 20 mg-Mn/kg-石灰石/日までであれば、排水基準以下に処理されていた。さらに、6 mg/L 亜鉛を流入させてもマンガン処理能力への影響はほとんど見られないこと、マンガンとともに亜鉛も十分に除去できることが明らかになった。亜鉛の除去機構に関して、マンガン酸化物への取り込みのほか、水和物形成による不溶化も重要であると推察された。</p> <p>上記の処理槽内の細菌叢を解析した結果、既知のマンガン酸化細菌として U9-1i 株近縁種及び <i>Pedomicrobium</i> 属細菌が検出され、これらがマンガン酸化を担っていると推察された。両菌種ともマンガン負荷が高まるにつれて存在割合は増加傾向にあることが示され、接触酸化槽の処理能力を維持、強化する上で重要な細菌群であると考えられた。</p>	

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
モエジマシダを利用した高濃度のヒ素を含有する実坑廃水の処理に関する基礎研究	
共同実施者	国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 井上 千弘 教授
概 要	
<p>イノモトソウ属の亜熱帯性のシダ植物であるモエジマシダは高度にヒ素汚染された土壌でも生育できるヒ素高蓄積植物である。モエジマシダを用いたヒ素汚染土壌からのファイトエクストラクションの研究は数多く行われているが、モエジマシダを用いた水質浄化に関してはほとんど検討されていなかった。提案者らはこのモエジマシダを排水中のヒ素除去に適用するための検討を進め、モエジマシダの水耕栽培苗を浮かべた屋外設置タンクにヒ素含有アルカリ性浸出水を連続的に供給した場合、処理水中の As 濃度を水質環境基準値以下まで低下させることが可能であることを示してきた。しかしながら As 濃度が高い酸性坑廃水についての検討は行っていない。</p> <p>九州地方にある S 鉱山は As を含有する酸性坑廃水が発生するため、操業時からその処理が継続して行われてきている。S 鉱山坑廃水は pH が低く Fe 濃度が排水基準を超過するため、消石灰による単純中和法による処理が適用されてきた。しかしながら近年の操業データを見ると処理原水中の元素の組成が大きく変動しており、特に As 濃度が急激に上昇をしている一方で、T-Fe 濃度は大幅に減少している。このように原水中の As 濃度が上昇し Fe 濃度が低下した場合、消石灰による単純中和法で As を排水基準値以下まで低下させるのは困難であると考えられるため、検討が必要である。</p> <p>そこで本年度の研究では、As を高濃度で含有する S 鉱山の坑廃水の現在の組成を把握した上で、その処理の一部にモエジマシダを利用した方法の適用可能性を検討することを目的とした検討を行い、以下の結論を得た。S 鉱山坑廃水の As 濃度が高濃度の値を示した理由は、現場のサンプリング時に高濃度の As を含む沈殿物を合わせて採取していたためと推測され、溶溶性ヒ素濃度は排水基準以下であるため現行の排水処理工程の処理に特に問題はない。またモエジマシダにより pH 4 以上の弱酸性の坑廃水中のヒ素を吸収除去できる。</p>	

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
酸性坑廃水・製錬廃液中の Mn および As の新規浄化法開発	
共同実施者	国立大学法人九州大学大学院 工学研究院地球資源システム工学部門 沖部 奈緒子 准教授
概 要	
<p>新規 Mn 酸化細菌の探索・Mn 酸化細菌による Mn の酸化不動化試験・生体 Mn 酸化物を利用した As の酸化試験</p> <p>重金属を含む坑廃水は事業終了後も長期にわたって発生し続けるため、鉱山下流における廃水処理に多額のコストがかかる。本研究は、汚染金属の中でも特に、毒性の高いヒ素(As)と、溶液中の高い安定性から不動化が難しいとされるマンガン(Mn)に着目した。地球生物化学的反応の応用により、Mn や As の酸化不動化反応をそれぞれ微生物学的に駆動させることにより、試薬や廃棄物発生量の最小限化に抑え得るバイオプロセスの開発を試みるものである。</p> <p>(1) 新規耐酸性 Mn-酸化菌株の探索</p> <p>Mn 汚染水の処理においては、一般的にアルカリ pH にて溶存 Mn²⁺イオンを酸化し、Mn 酸化物として沈殿除去する。しかし、坑廃水は酸性であることが多いため、耐酸性 Mn-酸化菌の利用が可能となれば、中和剤のコストダウンにつながる。そこで、国内の酸性 Mn 含有坑廃水及び堆積物を採取し、微生物学的 Mn 酸化の関与を調査した結果、弱酸性条件下にて微生物学的 Mn 酸化が進行していることが明らかになった。また、ここから Mn 酸化細菌を単離し、単離株の同定・キャラクターゼーションを行った。</p> <p>(2) 好中性 Mn-酸化菌を利用した Mn の酸化不動化試験</p> <p>既存の好中性 Mn-酸化菌株を用い、国内の Mn 含有坑廃水をモデルとした、Mn 酸化除去実験を行った。パッシブトリートメントを想定した実験により、Mn 及び共存重金属の同時除去の可能性を見出した。</p> <p>(3) 微生物起源の Mn-酸化物を酸化剤として利用した As(III)酸化処理試験</p> <p>上記(1)や(2)においては、微生物学的な Mn 酸化処理を目的としている。結果的に生成した Mn 酸化物沈殿は、低結晶性の Birnessite (バーネス鉱)である。Birnessite はそれ自身が酸化剤としての機能を持つため、ここでは、高毒性の亜ヒ酸(As(III))の酸化処理に利用することを考えた。その結果、Mn 酸化細菌活性を維持した Birnessite をカラムリアクターに詰めることで、As(III)が効率よく連続酸化処理できることが明らかになった。</p>	

テーマC	重金属耐性を保有する植物および土壌微生物を利用した鉱山跡地緑化対策技術の開発
松尾鉱山跡地の定着植物における内生微生物の関与した重金属耐性機構の解明	
共同実施者	国立大学法人筑波大学 生命環境系 山路 恵子 教授
概 要	
<p>近年、植物の重金属耐性を増強する役割を果たす根圏微生物として内生菌に注目が集まっている。植物種にもよるが、内生菌がないと重金属を多く含む土壌環境で生育さえもできないものも存在することが明らかとなっており、内生菌は重金属を多く含む土壌環境では、植物と共生的な関係を構築すると考えられる。本研究の目的は鉱山跡地の自生植物であるミヤマヤナギに着目した調査・実験を遂行し、内生菌の関与した重金属耐性メカニズムを解明することである。本年度は、本植物根から分離した <i>Pezicula</i> sp. をミヤマヤナギ実生に接種し、内生菌の関与した耐性メカニズムの解明を試みた。</p> <p>現地で採取したミヤマヤナギの種子を発芽させ、実生を2ヵ月間生育させた。その後、実生をγ線滅菌現地土壌に移植し、<i>Pezicula</i> sp. の菌糸液を根元に接種した。対照区には滅菌水を添加した。接種後は現地環境を反映した条件に設定した人工気象器内で、58日間栽培した。栽培後、実生の成長評価を実施した結果、接種区、対照区ともに根の褐変や葉のネクロシスなどの毒性は確認されず、葉数、地際径、高さ、地上部重量に有意な差は確認されなかった。一方、接種区のミヤマヤナギ実生の根長、地下部重量は有意に減少した。さらに栽培後の元素分析の結果、<i>Pezicula</i> sp. の接種により根部の Fe 及び Al 濃度が有意に増加した。根圏において菌糸を介した無機養分や水分が吸収可能となり、また <i>Pezicula</i> sp. の産生するシデロフォアが関与した結果、実生における Fe 及び Al の吸収促進が生じたと推測された。栽培後の実生の HPLC 分析の結果、Fe 及び Al を特に高濃度に蓄積していた根部から (+)-catechin 類縁体、(+)-catechin、condensed tannin が検出され、接種区におけるこれらの化合物濃度は対照区と比較して有意に増加した。内生菌の接種効果の1つに植物の二次代謝産物の産生促進が知られているが、<i>Pezicula</i> sp. の菌糸の侵入に対する実生の防御反応としてこれら化合物の産生が誘導されたと考えられた。</p> <p>以上のことから、<i>Pezicula</i> sp. の接種によりミヤマヤナギ実生の成長促進は確認されなかったが、実生における Fe 及び Al の解毒に関与するフェノール性化合物の産生誘導が確認された。本結果は、<i>Pezicula</i> sp. の接種がミヤマヤナギのストレス耐性を増強させ、植物体内での Fe や Al 蓄積を可能にさせると推測された。</p>	

テーマD 休廃止鉛山坑廃水中和殿物の減容化、あるいは中和殿物の有効利用法の開発

接触酸化法を用いた坑廃水処理による中和殿物の減容化

共同実施者 株式会社ナガオカ

概 要

現在一般的に行われている休廃止鉛山坑廃水の中和処理では、処理に際し大量の消石灰や凝集剤由来の中和殿物が発生している。この中和殿物は産業廃棄物として処分されることも多く、坑廃水処理の実施者にとって大きなコスト負担となっている。A 鉛山でも、高 pH(10.5)条件下で金属を凝集沈殿させ処理しているが、殿物の大半が消石灰由来であった。

本研究では、上記のような消石灰を用いた坑廃水・重金属処理とは異なる処理方法として、接触酸化法による坑廃水処理による有効性の確認を行った。同処理方法は、Mn 等を含む坑水が、酸化 Mn 皮膜等の形成されたるろ過砂を通過する過程で自触媒接触酸化処理において、Mn や他の重金属を除去する方法である。特徴として、凝集剤による混合・反応・沈殿・ろ過プロセスを必要とせず、従来の高 pH 条件下（10.5 程度）ではなく、pH 8~9 程度で Mn 等の重金属処理が可能となるため、中和殿物の減容化及び薬品使用量の低減が期待された。

(1) 処理性能について

実証実験機を用いて、Mn・Cd・Cu・Pb・Zn が排水基準値を超過する原水の処理を行った結果、全項目において排水基準値以下まで処理を行うことが可能であった。また、処理水の pH も、排水基準値上限の 8.6 以下であり、従来方式で使用されている逆中和用の硫酸の添加が不要であった。

(2) ろ過砂について

本処理方法に用いたろ過砂は、通常の珪砂を使用したか、運転に伴い除去された Mn 等がろ過砂に付着していることが確認された。これらは洗浄により、一部は剥離するが、一部が付着することによって、処理性能を維持している。

本研究結果から、大量の消石灰及び凝集剤を用いずに坑廃水に含まれる高濃度 Mn・Cd・Cu・Pb・Zn を安定して目標値まで処理可能であることを検証できた。今後は、洗浄により排出された中和殿物をどの程度減容化することが可能かを確認し、従来方式との比較を行うことで、実機導入に向けた発展が期待される。