

VII-18

耐酸性水生苔類を用いた水中からの金属除去

東北大学工学部

佐藤 学

東北大学大学院工学研究科

藤原聡史

東北大学大学院工学研究科 正会員

○水野 修

東北大学大学院工学研究科 フェロー

野池達也

1. はじめに

温泉排水・鉱山排水の流入する河川に生息する蘚苔類は重金属・毒性物質を水中から除去する能力を持つことが分かっている¹⁾。福島県の酸性河川に生息するチャツボミゴケを採取し、そのコケ中の濃度を測定したところ Fe を高濃度で蓄積していることが確認された。そこでこのコケの持つ重金属摂取能力に着目し、pH=3.0 の条件で 1-65mg/L の初期 Fe 濃度の範囲で実験を行い、その後初期 pH を 1-4.7 に設定し各初期 pH の違いによる Fe 除去機能への影響を調べる事で、チャツボミゴケの持つ Fe 除去機能についての検討を行った。また、Langmuir の収着 Model を用いて、実験値とのフィッティングを行った。

2. 実験方法

(1) 実験方法

本研究では 5L の水が入るトレイを用い、水位センサーを使って試料水の体積を一定に保った(図 1)。苔類は実験室で現場の水により約 6 ヶ月間培養したものを用いた(いずれの実験も湿重量 10g)。FeSO₄ を用いて Fe 濃度を約 1, 6, 33, 65mg/L (0.02, 0.11, 0.59, 1.17mmol/L) に設定した。初期 pH の調整及び pH を変化させた実験には硫酸を用いた。初期 pH を変化させた実験は pH を約 1, 2, 2.4, 3, 4, 4.7 に調整し、Fe 濃度を 25mg/L に設定して行った。

(2) イオン交換

植物による金属除去機能の一つにイオン交換がある。金属イオン取り込み時に H⁺¹⁾、Na⁺²⁾等を放出する事が分かっているが、今回の実験では H⁺の放出のみが確認された為、Fe²⁺は H⁺とだけ交換されたとみなし、Fe²⁺+HA=FeA⁺+A⁻+2H⁺(A:官能基)が起こったとしてイオン交換で除去された Fe を算出した。

(3) Langmuir Model³⁾

このモデルからは最大収着量 q_{max} を求めることができる。

$$q = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e)$$

ここで q は金属イオン収着量(mg/g biomass dry wt)、q_{max} は最大金属イオン収着量(mg/g biomass dry wt)で Langmuir のパラメーターである。b は Langmuir 定数。C_e は平衡時の水中の金属イオン濃度(mg/L)である。イオン交換量から算出した吸着量を用いた。

3. 実験結果と考察

実験開始から 297 時間(約 12 日間)後の時点での Fe 除去率とイオン交換で除去された Fe²⁺の Fe 除去量に占める割合を図 2 に示す。初期濃度 1mg/L の実験は初期濃度が低すぎて pH の値にうまく反映されなかったので載せなかった。約 12 日間の同時刻における Fe 除去率は Fe 濃度が 33mg/L で最高値を示した(96%)。初期濃度が 65mg/L までイオン交換による Fe 除去量は増加しているため、今回の実験の範囲ではイオン交換量は水中の Fe

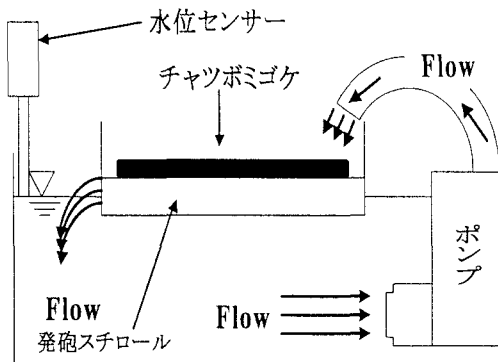


図1 実験装置

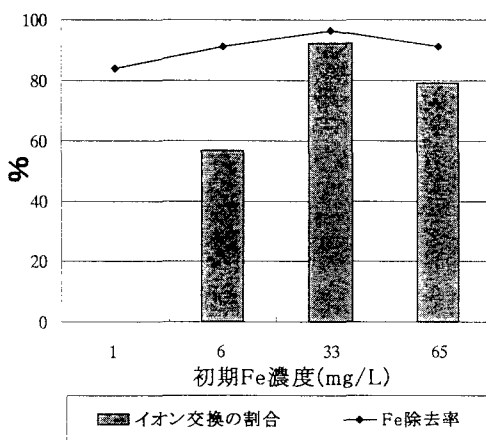


図2 各初期Fe濃度におけるFe除去率とイオン交換の占める割合

濃度の増加に比例した。しかし、イオン交換による Fe 除去が全除去量に占める割合は初期 Fe 濃度が 33mg/L の実験で最大を示したが、初期濃度 65mg/L の実験では減少している。これは、イオン交換量が限界に達していたため、Fe 全体の除去率の減少に繋がってしまったものと考ええる。

次に実験終了時の平衡濃度 C_e (mg/L)とイオン交換によって除去された Fe を元に算出したコケの Fe イオン収着量 q (mg/g dry wt)を用いて求めた Langmuir Model による理論値と実験値とのフィッティング結果を図 3 に示す。図 3 の初期濃度 1mg/L の実験のイオン収着量は pH からは算出出来かねたので、コケ中の金属濃度濃度から算出したものを用いた。Langmuir の式は以下ようになった。

$$q = 909 \cdot 0.333 C_e / (1 + 0.333 C_e)$$

図 3 から Model は実験値とよく一致したが、初期濃度が高くなると若干ずれが生じた。この式から最大イオン収着量は 909(mg/g dry wt)となるが実際はもっと低い値であると考えられる。

最後に初期 pH を 1~4.7 に変化させた実験による Fe 除去率の変化とイオン交換による Fe 除去が総 Fe 除去量占める割合を図 4 に示す。実験期間(約 300 時間)を通じてコケが枯れることはなかったが、初期 pH=1 と 2.0 において Fe は除去されなかった。初期 pH=2.4 における Fe 除去率の減少は pH=3.0 以下ではイオン交換能力に阻害を受けることが分かった。初期 pH=4.0 以上でもイオン交換の割合は下がったが、pH=4.0 以上だと Fe の溶解度は急激に下がる為、 $Fe(OH)_3$ の沈殿が形成されたため、全体の Fe 除去が下がることはなかった。初期 pH2.4 の実験でも沈殿が生じているが、これはおそらく鉄酸化バクテリアの影響によるものである。このことで、沈殿が形成されたが、コケによるイオン交換が減少したことで Fe 除去率は下がってしまったものと考えられる。

4. 結論

耐酸性苔類を用いて初期 Fe 濃度と初期 pH による Fe 除去能力への影響を検討し、以下の知見を得た。

- 1) イオン交換による Fe 除去が占める割合が最も高かったのは初期 Fe 濃度が 33mg/L の時であった。また、初期 Fe 濃度 60mg/L まではイオン交換による Fe 除去量は増加したが、イオン交換量が限界に達したため、全体の Fe 除去率は下がってしまった。
- 2) Langmuir Model は

$$q = 909 \cdot 0.333 C_e / (1 + 0.333 C_e)$$
となり実験値と良く一致したが、初期濃度高濃度の時は若干ずれが生じた。理論値では 909(mg/g)がイオン交換による最大収着量であったが実際はもっと低いと考える。
- 3) 初期 pH が 2.0 以下の条件では実験期間を通じてこの苔類は枯れてしまうことはなかったが、Fe を水中から除去することはなかった。
- 4) pH=3 以下の総 Fe 除去率の減少はイオン交換能力の減少によるものである。イオン交換によるチャツボミゴケの Fe 除去に最適な pH は 3.0 付近である。

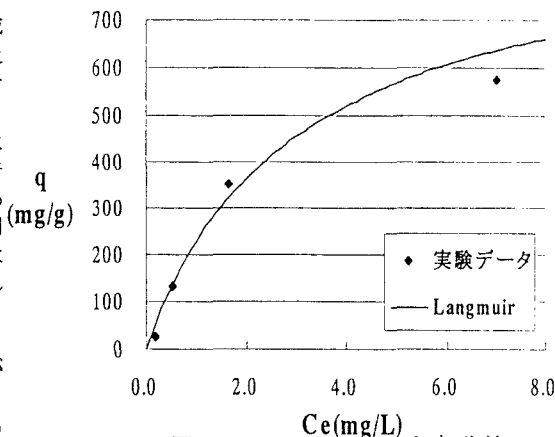


図3 Langmuir Modelと実験値のフィッティング

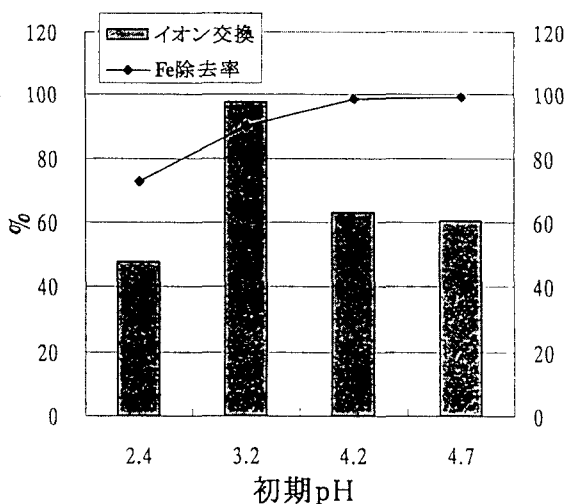


図4 各初期pHにおけるFe除去率とイオン交換の占める割合

5. 参考文献

- 1) D. H. S. Richardson, The Biology of Mosses, Blackwell Scientific Publications, 155-157, 1981.
- 2) C. Aldrich, D. Feng, Removal of Heavy Metals from Wastewater Effluents by Biosorptive Floation, Minerals Engineering, Vol. 13, No. 10-11, 1129-1138, 2000.
- 3) A. Leusch, Z. R. Holan, B. Volesky, Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae, J. Chem. Tech. Biotechnol., 65, 279-288, 1995.