

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19045

研究課題名(和文)炭素質頁岩の酵素分解を組み込んだゴールドバイオミネラルプロセッシングへの挑戦

研究課題名(英文)Challenge to gold biomineral processing incorporating enzyme decomposition of carbonaceous matters

研究代表者

笹木 圭子(Sasaki, Keiko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30311525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭素質頁岩を含む金鉱石は、金含有量が高いにもかかわらず、金回収率が低い。この理由は炭素質物質がシアン金錯体を吸着して、回収率を下げてしまうため、効率の点、環境保全の点の両面から満足すべき解決法が確立されていない。本研究では、高温高压条件を用いることなく、バイオテクノロジーによる炭素質物質の酵素分解を組み込んだ金回収法の確立を目指した。鉄酸化菌による硫化物の分解、続いて白色腐朽菌の放出粗酵素液による炭素質物質の分解を組み合わせることによって、シアン抽出による金回収率は、未処理段階で24%であったものが、92%にまで向上した。リグニン分解性酵素が炭素質物質の分解に寄与しているものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、固体残差のQEMSCAN分析結果から主要反応を裏付ける傍証を初めて示した。炭素質金鉱石の金および炭素分は微量成分であり、それぞれのバイオ反応の前後での変化を直接追うことは極めて困難である。しかし、リグニン分解性酵素による炭素質物質の分解による生成物中間体は、鉱石の主成分である粘土鉱物と大きな複合体を形成することを、QEMSCANにより明らかにした。この複合体をアルカリ処理すると、金回収率がさらに16%向上した。腐植様物質と粘土鉱物の複合体の生成機構、この複合体と金の微粒子との相互作用を明らかにし、直接観察が困難な対象成分に対して、逐次的バイオプロセスの本質的なポイントを解明した。

研究成果の概要(英文)：Double refractory gold ore (DRGO) includes higher gold contents but lower gold recovery than other gold ore. The recovery loss is caused by adsorption of Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> on carbonaceous matter in DRGO. From both aspects of efficiency and environmental protection, satisfying solution has not yet been established. In the present work, without using high temperature and high pressure, a novel gold recovery was aimed to establish using biotechnology involving enzyme reaction to degrade carbonaceous matter. Decomposition of sulfide minerals by iron-oxidizing microorganisms followed by degradation of carbonaceous matter by secreted enzyme from a white rot-fungus improved a gold recovery from DRGO by cyanidation from 24% to 92%. Lignin degrading enzyme is responsible for degradation of carbonaceous matter in DRGO.

研究分野：資源処理工学

キーワード：超難処理金鉱石 炭素質物質 シアン化処理 QEMSCAN リグニン分解性酵素 粘土鉱物 白色腐朽菌 鉄酸化菌

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

超難処理金鉱石には、微細な金粒子をその結晶中に閉じ込めている黄鉄鉱および硫砒鉄鉱と石炭に類似した多環芳香族性を発達させた炭素質頁岩が共存している。前者は金粒子を露出させるために酸化分解する必要があり、後者はシアン金錯体を形成したときに、吸着剤として作用し、金回収率を数 10% 下げてしまうため、こちらも環境負荷を低減しつつ、酸化分解する必要がある。

超難処理金鉱石に対して、シアン抽出の前段階で取られてきた古典的方法は、直接焙焼であった。しかし、硫化鉱物に含まれる  $SO_x$  や  $As_2O_3$  など有害なガスを発生し大気汚染をもたらすことから、この方法は採用されなくなった(Arriagada and Osseo-Asare, 1984)。そこで現在南アフリカの金鉱山などで行われている方法は、イオウ酸化細菌を主とした mixed culture により、硫化鉱物を酸化分解する方法である(BIOX システム、図 1)。BIOX タンクで処理された鉱石は炭素分を含み、これを分解するために、焙焼法が取られている。焙焼温度が 400-500°C では脱炭酸反応が主で、かなりの炭素分は未燃分として残留し、950-1000°C では炭素分の細孔分布がより細孔側に発達し、 $Au(CN)_2^-$  の吸着面積を増やす方向に働くことから、金回収率の低下を導くふたつの焙焼温度帯が存在し、その間での温度制御は困難を極めてい

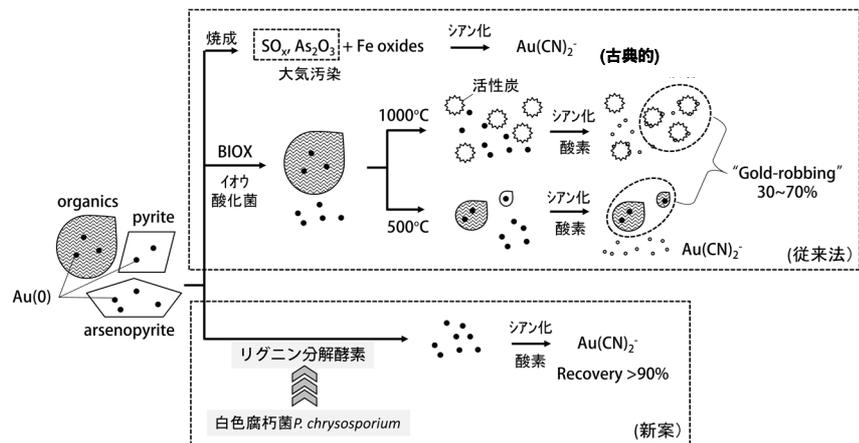


図 1 硫化鉱物と有機炭素分を併せ持つ DRGO からの金回収プロセスの従来法と新規提案法の相違点

2. 研究の目的

本研究は、炭素質頁岩を含む超難処理金鉱石からの金シアン抽出の前処理工程において、現在 30-70%にも及ぶとされている金回収損失を 10%以下に低減することを目的とし、リグニン分解酵素反応を組み込んだバイオプロセスを提案する。

そこで本研究が提案するのは、常温にて硫化鉱物の分解と多環芳香族系炭素質の分解を両方できるリグニン分解酵素反応をプロセスの中に適切に導入し、金回収損失を 10%以下とすることである。酵素反応を組み込むことによって、省エネルギーかつ環境汚染物質を排出しないバイオ処理が可能となる。この酵素反応は常温かつ pH4-5 のマイルドな条件で進み、環境負荷の小さいプロセスである。とくに炭素分の比表面積を増大させずに、多環芳香族系炭素質の分解を進めるための酵素反応の最適条件、分解生成物の排除方法、超難処理金鉱石中の鉄成分の影響( $Fe^{2+}$  との Fenton 反応、鉄系二次鉱物の  $Au(CN)_2^-$  吸着ロスへの影響など)などが基礎検討事項となる。

3. 研究の方法

超難処理金鉱石中の炭素分に着目し、他の成分の影響を排除するために、超難処理金鉱石

中の多環芳香族成分のモデル物質を用いて、*P. chrysosporium* に由来する粗酵素抽出液による分解反応を固体残渣の特性化および  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  イオンの吸着試験により評価した。一方、*P. chrysosporium* に由来する粗酵素抽出液中の鍵となる二つの酵素 LiP と MnP の活性定量に取り組んだ。

- 1) 超難処理金鉱石中の多環芳香族成分のモデル物質として、その芳香族性および非晶質性が似ていることから活性炭をモデル物質として選定し、*P. chrysosporium*からの粗酵素抽出液での分解反応の速度を調べる。固体残渣に対して  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  イオンの吸着試験を行い、もっとも吸着しにくい条件でえられた固体残渣については、Raman 分光法、FTIR、SEM観察、BET比表面積測定、細孔分布測定により、特性化した。
- 2) *P. chrysosporium* に由来する粗酵素抽出液により pyrite および arsenopyrite の酸化反応における、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成濃度、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度、ヒ酸濃度をモニタリングし、ヒ酸および亜ヒ酸イオン濃度による LiP および MnP の酵素活性への阻害効果を評価した。
- 3) キャピラリー電気泳動法(図 2)により、*P. chryso-sporium* 由来粗酵素抽出液中の LiP および MnP の分離と酵素活性定量条件を調べた。

モデル試験結果を踏まえ、*P. chrysosporium* に由来する粗酵素抽出液により、超難処理金鉱石の実試料の酸化分解を行い、プロセス全体を考慮して金回収率損失 10% 以下とするプロセスを提案した。

- 1) 超難処理金鉱石(ガーナ産)の鉱物組成、元素分析、粉体特性、Au含有量分析をおこなった。
- 2) 予備試験の結果から最適条件の超難処理金鉱石処理において、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  イオン回収率の評価をした。
- 3) 最適条件において、LiP および MnP の酵素活性を測定した。
- 4) 申請者が実行委員長および International Scientific Committee をつとめる International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (福岡)にて炭素質鉱石のバイオ処理に関するセッションをオーガナイズし、合計4件の発表を行い、2年に1度のこの機会に世界各国の研究成果について議論を深めた。Hydrometallurgy (special issue) に2編の論文を投稿した。そのほか、MnP と LiP の分別活性定量について投稿論文をまとめた。

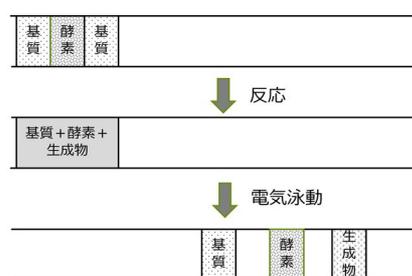


図2 キャピラリー電気泳動による In-situ 酵素活性測定(キャピラリーカラムに酵素と基質を注入し、カラム内で反応させ、生成物を電気泳動分離して酵素活性を測定する)

#### 4. 研究成果

炭素質頁岩を含む金鉱石は、金含有量が高いにもかかわらず、金回収率が低い。この理由は炭素質物質がシアン金錯体を吸着して、回収率を下げてしまうためで、効率の点、環境保全の点の両面から満足すべき解決法が確立されていない。本研究では、高温高压条件を用いることなく、バイオテクノロジーによる炭素質物質の酵素分解を組み込んだ金回収法の確立を目指した。鉄酸化菌による硫化物の分解、続いて白色腐朽菌の放出粗酵素液による炭素質物質の分解を組み合わせることによって、シアン抽出による金回収率は、未処理段階で 24% であったものが、92% にまで向上した。リグニン分解性酵素が炭素質物質の分解に寄与しているものと考えられる。

本研究では、固体残渣の QEMSCAN 分析結果から主要反応を裏付ける傍証を初めて示した。炭素質金鉱石の金および炭素分は微量成分であり、それぞれのバイオ反応の前後での変化を直接追うことは極めて困難である。しかし、リグニン分解性酵素による炭素質物質の分

解による生成物中間体は、鉱石の主成分である粘土鉱物と大きな複合体を形成することを、QEMSCAN により明らかにした。この複合体をアルカリ処理すると、金回収率がさらに16%向上した。腐植様物質と粘土鉱物の複合体の生成機構、この複合体と金の微粒子との相互作用を明らかにし、直接観察が困難な対象成分に対して、逐次的バイオプロセスの本質的なポイントを解明した。

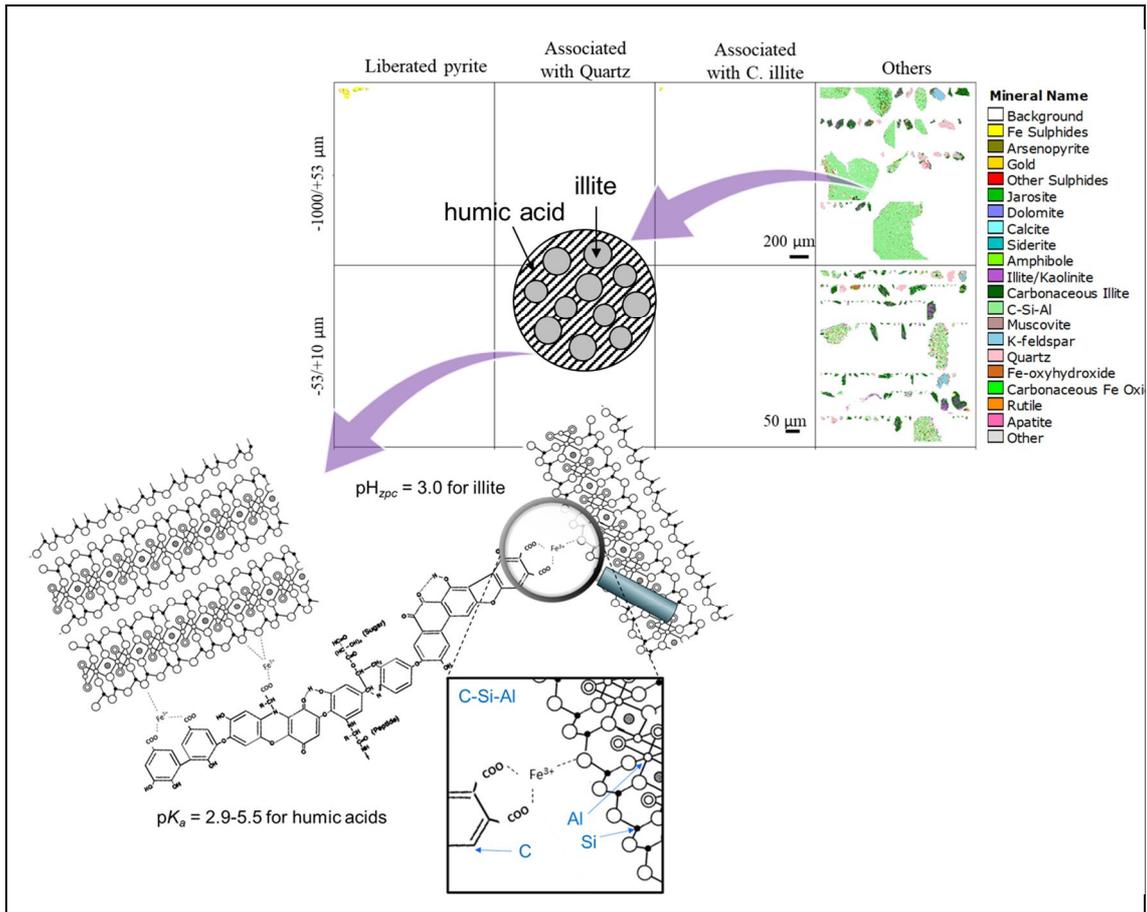


図3 酵素処理を行った後の鉱石のQEMSCAN結果と巨大粒子生成機構の解釈(巨大粒子はC, Si, Alに富んだ数100 $\mu$ mサイズの粒子で、酵素処理前には存在せず、酵素処理によってはじめて観察されたことから、炭素質物質が部分的に分解され、腐植様物質に近いものとなり、そのカルボキシル基を介して、最初から存在していたより細かい粘土鉱物粒子をつなぎ、造粒体のようなものを形成した結果であると考えられる。粘土鉱物の等電点、腐植物質の酸解離定数の範囲、酵素反応のpHを総合的に考慮して、この造粒体が中間体として形成されることは十分可能である。この巨大粒子はアルカリに容易に溶け、アルカリ洗浄によって、金の回収率が16%向上したことから、微細な金粒子をトラップしていることも明らかとなった。)

(論文)

Improvement of gold recovery from double refractory gold ore in sequential degradation using a thermophilic iron oxidizing archaeon followed by fungal crude enzymes

Kojo T. Konadu, Robert Huddy, Susan T. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki

*Mineral. Engng.*, 138 (2019) 86–94

Transformation of the carbonaceous matter in double refractory gold ore after sequential biooxidation by iron-oxidizing archaeon followed by crude lignin peroxidase released from white-rot fungus

Kojo T. Konadu, Susan Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki

*International Biodeterioration & Biodegradation*, 143 (2019) 104735.

<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104735>

(国際学会)

Bio-mineral processing of double refractory gold ore in sequential treatment using a thermophilic

archaeon followed by fungal spent medium

Kojo T. Konadu, Susan T. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki

IBS 2019 (Fukuoka), Oct., 2019

(Keynote) Fungally formed Mn oxides and their application to bio-templated Li<sup>+</sup> ion sieve

Keiko Sasaki

IBS 2019 (Fukuoka), Oct., 2019

Effect of carbonaceous matter on bioleaching of Cu from carbonaceous chalcopyrite ore

Kojo T. Konadu, Ryotaro Sakai, Diego M. M. Flores, Susan T. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki

IBS 2019 (Fukuoka), Oct., 2019

Determination of lignin-modifying enzymes by capillary electrophoresis using in-capillary reactions

Takashi Kaneta, Airi Harada, Sumire Kudo, Hiroe Kubota, Keiko Sasaki

IBS 2019 (Fukuoka), Oct., 2019

### **Challenges to gold recovery from carbonaceous gold ores using biotechnology**

Kojo Konadu, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki

African MRS 2019 (Arusha)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kojo T. Konadu, Niko D. Pahlevi, Susan H. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Effect of washing on the sequential bio-oxidation of double refractory gold ore by white-rot fungus <i>Phanerochaete chrysosporium</i> and thermophilic archaeon <i>Acidianus brierleyi</i>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proc. International Symposium on Earth Science and Technology	6. 最初と最後の頁 326-329
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Konadu Kojo T., Harrison Susan T.L., Osseo-Asare Kwadwo, Sasaki Keiko	4. 巻 143
2. 論文標題 Transformation of the carbonaceous matter in double refractory gold ore by crude lignin peroxidase released from the white-rot fungus	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Biodeterioration & Biodegradation	6. 最初と最後の頁 104735 ~ 104735
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104735">https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104735</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Konadu Kojo T., Huddy Robert J., Harrison Susan T.L., Osseo-Asare Kwadwo, Sasaki Keiko	4. 巻 138
2. 論文標題 Sequential pretreatment of double refractory gold ore (DRGO) with a thermophilic iron oxidizing archaeon and fungal crude enzymes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Minerals Engineering	6. 最初と最後の頁 86 ~ 94
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.043">https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.043</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 笹木 圭子, コジョ トワム コナドゥ	4. 巻 63
2. 論文標題 酵素反応を取り入れたグラファイト質難処理金鉱石の バイオミネラルプロセッシング	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Micromeritics	6. 最初と最後の頁 29-36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.24611/micromeritics.2020008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Kojo T. Konadu, Niko D. Pahlevi, Susan H. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Effect of washing on the sequential bio-oxidation of double refractory gold ore by white-rot fungus <i>Phanerochaete chrysosporium</i> and thermophilic archaeon <i>Acidianus brierleyi</i>
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology (CINEST 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kojo T. Konadu, Susan T. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Bio-mineral processing of double refractory gold ore in sequential treatment using a thermophilic archaeon followed by fungal spent medium
3. 学会等名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiko Sasaki
2. 発表標題 Fungally formed Mn oxides and their application to bio-templated Li <sup>+</sup> ion sieve
3. 学会等名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kojo T. Konadu, Ryotaro Sakai, Diego M. M. Flores, Susan T. L. Harrison, Kwadwo Osseo-Asare, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Effect of carbonaceous matter on bioleaching of Cu from carbonaceous chalcopyrite ore
3. 学会等名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kaneta, Airi Harada, Sumire Kudo, Hiroe Kubota, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Determination of lignin-modifying enzymes by capillary electrophoresis using in-capillary reactions
3. 学会等名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kojo Konadu, Kwadwo Osseo- Asare, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Challenges to gold recovery from carbonaceous gold ores using biotechnology
3. 学会等名 African MRS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Diego M. Mendoza Flores, Kojo T. Konadu, Ryotaro Sakai, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Sequential bio-treatment of carbonaceous silver ore
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology (CINEST 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹木圭子
2. 発表標題 酵素反応をとりいれたグラファイト質難処理金鉱石のミネラルプロセッシング
3. 学会等名 日本粉体工学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiko Sasaki
2. 発表標題 Challenges to gold recovery from carbonaceous gold ores using biotechnology
3. 学会等名 1st International Conference of Asia Pacific Mining and Metallurgy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹木圭子
2. 発表標題 酵素反応を導入したバイオハイドロメタラジーへの誘い
3. 学会等名 日本バルブ研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹木圭子
2. 発表標題 バイオテクノロジーによる金の生産性向上に向けて
3. 学会等名 日本技術士会 地域産学官と技術士との合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金回収方法	発明者 笹木圭子, Kojo Konadu, Diego Mendoza他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、JP3368	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----