

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20360411

研究課題名（和文） 都市鉱山からの貴金属のバイオ利用回収システム

研究課題名（英文） A Microbial System for Recovering Noble Metals in Urban Mining

研究代表者

小西 康裕 (KONISHI YASUHIRO)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：90167403

研究成果の概要（和文）：Pd(II)イオンのバイオ還元・回収は、電子供与体（乳酸塩、ギ酸塩）の共存下、温度 25°C、溶液 pH 7 の条件下で、金属イオン還元細菌 *Shewanella algae* の作用によって迅速に進行することがわかった。60 分以内の回分操作で、初期液相濃度 1-10 mM の PdCl₂ 水溶液から金属 Pd ナノ粒子（一次粒子径 10 nm 程度）が細胞内に還元・析出し、出発溶液（10 mM PdCl₂）に対する Pd 濃縮率は 570 倍に達した。また、連続式バイオ反応器を用いて、供給液 Pd(II)濃度が 5 mM の場合に滞留時間を 20 秒に大幅に減少させて連続操作しても、Pd 回収率が 95%以上を維持し、最大 Pd 回収速度が 95 kg/(h・m³)に達することが明らかになった。

プリント基板や IC チップの王水浸出液を対象に、浸出液の pH 調整 (pH1-2) を行うだけで、Au(III)イオンを選択的に、迅速にバイオ還元・回収できることがわかった。還元細菌 *S. algae* を利用する貴金属の分離濃縮・高機能化回収法は、従来の化学的回収法に比べて環境負荷が小さいソフトパスであるとともに、貴金属ナノ粒子の生成までが迅速に完結することから、貴金属の高付加価値化リサイクリング技術として実用化に向けて期待が高まる。

研究成果の概要（英文）：Microbial reduction and recovery of palladium was achieved at 25°C and pH 7 using resting cells of the metal ion-reducing bacterium *Shewanella algae* in batch and continuous-flow stirred tank reactors. The bioreductive recovery of palladium with formate was a fast process: Within 60 min operation of batch reactor, 1-10 mol/m³ aqueous palladium(II) ions were completely reduced to crystalline nanoparticles of less than 10 nm in size. The microbial recovery capacity demonstrated that the 10 mol/m³ (1060 ppm) aqueous PdCl₂ solution was concentrated up to 570-fold by the microbial deposition in the bacterial cells. In a continuous-flow reactor, the rate of palladium recovery reached a maximum of 95 kg/(h·m³) when the space time was very short, say, 20 s. Fast bioreductive deposition of gold(III) was also achieved even under acidic conditions. At pH 2.0, larger gold particles approximately 350 nm in size were deposited extracellularly. The concept was successfully applied to recover selectively gold from acidic leachate (200 ppm of gold(III)) from electronic scraps. We furthermore proposed a conceptual flow sheet for the microbial recycling of noble metal from electronic waste. We strongly believe that the microbial recovery is extremely attractive system for recycling noble metals in urban mining.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：資源循環工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：(1) 都市鉱山, (2) 廃棄物再資源化, (3) リサイクル, (4) レアメタル, (5) バイオミネラリゼーション, (6) ナノ粒子, (7) 貴金属, (8) 金属イオン還元細菌

1. 研究開始当初の背景

都市鉱山からの有用金属回収プロセスでは、金属濃集産物（物理的選別後の固形物）からの金属の浸出と、浸出液からの金属の分離・回収が主要な操作になる。浸出液からの貴金属の分離には、溶媒抽出法、吸着法（活性炭やイオン交換樹脂）、電解採取、沈殿晶析法などが利用される。溶媒抽出法や吸着法では、有機相または吸着剤に濃縮された貴金属は、水相に逆抽出または脱着し、さらに貴液から貴金属を固体成分として回収する工程が必要になる。さらに、回収されたバルク貴金属は、用途に応じてエネルギー消費を伴う各種処理工程（例えばナノ・メソサイズ粒子化、高純度化）を経て、最終製品になる。

都市鉱山（無機系廃棄物）からの貴金属リサイクルに微生物機能を応用する研究は、ほとんど報告されていない。2006年、英国の研究グループが硫酸還元細菌などを利用する貴金属イオンの還元・回収に関する論文[N. J. Creamer et al., *Biotechnol. Lett.*, Vol. 28, 1475-1484 (2006)]を発表した。しかし、プリント基板の浸出液を対象にした場合、貴金属と共存する銅イオンによって硫酸還元細菌が失活し、貴金属イオンのバイオ還元が起らないという重大な欠点がある。これに対して研究代表者は、科研費・基盤研究（H17～H19年度）において、鉄(III)還元細菌(*Shewanella*属細菌)の作用によって貴金属イオン(Au(III), Pd(II), Pt(IV)等)が還元・析出することを見出し、このバイオミネラリゼーションが貴金属リサイクルに応用できることを示す基礎的データを収集してきた。しかも、銅イオンの存在下でも鉄(III)還元細菌ならば貴金属イオンに対して還元機能を発揮することも明らかにした。

本研究課題では、基盤研究(H17～H19年度)で得られた貴金属のバイオ還元・析出に関する基礎的知見をさらに発展させ、貴金属ナノ粒子の調製までも加味した貴金属の高付加価値化回収システムを開発することを研究目的とした。

2. 研究の目的

都市鉱山（廃電子・電気機器、使用済み自動車触媒など）の浸出液を対象にして、「貴金属の分離・回収工程」と「貴金属ナノ粒子の調製工程」を統合・一体化したインテグレートッドシステムを開発するために、工学的観点から次の事項を明らかにする。

(1) 選定した還元細菌を用いて、貴金属イオ

ン(Au(III), Pd(II)など)を対象に還元実験を行い、貴金属ナノ粒子が生成する操作条件（貴金属濃度、溶液pH、電子供与体の種類とその濃度、菌体濃度など）を確立する。

(2) 還元細菌によって生産される貴金属粒子の粒子径、粒子形状、粒子の生成場を制御するために必要な操作因子を明らかにし、貴金属ナノ粒子設計の指針を示す。

(3) 貴金属粒子の生成場を考慮して、バイオ合成された貴金属粒子を微生物細胞から液相に効果的に回収する方法を提案する。

(4) 貴金属含有溶液の連続処理に相応しいバイオ還元・回収装置を試作し、本装置の運転を行って実用化に向けての基礎データを収集・解析・評価する。これら運転結果に基づき、連続式反応器における貴金属の最大回収速度を定量的に把握する。

(5) 都市鉱山（プリント基板、ICチップ）からの金の浸出液（王水等による金の浸出液）など、実際の貴金属含有溶液に対する金属イオン還元細菌の適用性を検討する。還元細菌の生育を阻害する因子があれば、その解決策を見つけ出す。

(6) 上記の(1)～(5)に関する知見に基づいて、金属イオン還元細菌による還元・析出を導入した金属回収システムを提案し、これを実現するための基盤構築を行う。

3. 研究の方法

(1) 本研究で使用した *Shewanella algae*(ATCC 51181株)、自然界では有機酸塩等を電子供与体としてFe(III)イオンを最終電子受容体とする嫌気呼吸によって生育している。*S. algae*は、通性嫌気性細菌であり、好気性および嫌気性の両環境下で培養可能である。嫌気培養ではクエン酸鉄(III)を電子受容体とするATCC 1931液体培地(pH 7.0)を、好気培養ではTSB(トリプトソイブロス)液体培地(pH 7.2)を用いて、それぞれ30℃で回分培養した。

(2) *S. algae*の倍加時間を回分培養実験において測定した結果、嫌気培養の場合には63min、好気培養の場合には21minとなった。さらに、貴金属イオンのバイオ還元に関する予備実験(嫌气的環境下)によって、*S. algae*前培養の環境が嫌气的、好气的のどちらであっても、貴金属イオンの還元能は影響を受けないことが確認できた。したがって、培養操作が簡便で、増殖が速くなる好气的環境下において *S. algae*の前培養を行うことにした。

(3) 貴金属イオン(Pd(II), Au(III))の還元

実験では、全ての操作をグローブボックス内（酸素濃度 2.5 %以下）で行った。*S. algae* 静止細胞の懸濁液は、前培養を 12-16 h 行った後に遠心分離（15880×g）によって細菌細胞を収穫し、これを緩衝液（pH 7.0）で洗浄した後、洗浄細胞を緩衝液に再懸濁させて調製した。つぎに所定濃度の貴金属含有水溶液（PdCl₂、HAuCl₄、IC チップ等の王水浸出液）に、電子供与体として乳酸塩またはギ酸塩を添加した後、*S. algae* 静止細胞懸濁液を混合してバイオ還元実験を回分法で行った。ただし、各種水溶液は、使用前に窒素ガスをバブリングし、嫌気状態に維持した。

(4) 貴金属イオン還元実験における代表的な初期条件は、溶液体積 15 cm³、液相貴金属濃度 1-10.0 mol/m³、細胞濃度 (6.0-8.3) × 10¹⁵ cells/m³、電子供与体濃度 50 mol/m³、pH 7.0、温度 25°C である。細胞懸濁液の採取は、一定の時間間隔で行い、採取した懸濁液は直ちにろ過して液相と *S. algae* 細胞に分離し、貴金属イオンの還元反応を停止させた。液相貴金属濃度測定には、原子吸光光度計（AA-6650、島津製作所）を使用した。液相菌体濃度は、細菌計算盤を用いてビデオ装置付き光学顕微鏡下で計測した。

(5) 生成粒子の性状を評価するために、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察、X 線回折（XRD）による同定を行った。TEM 観察用試料は、還元実験後の細胞懸濁液をエラスチックカーボン支持膜銅グリッドに滴下後、乾燥・洗浄し、再び乾燥して調製した。X 線回折試料は、還元実験後に採取した *S. algae* 細胞を一定条件（50°C、12 h）で乾燥させ、粉末状に粉碎して調製した。

4. 研究成果

(1) 貴金属イオンのバイオ還元・ナノ粒子化

Shewanella 属細菌の静止細胞（図 1）を用いて、貴金属イオン（金(III)、パラジウム(II)など）の還元・回収実験を回分式反応器において行い、貴金属イオンの還元速度に及ぼす各種操作条件（貴金属濃度、電子供与体の種類とその濃度、菌体濃度など）の影響を明らかにした（図 2）。さらに、バイオ還元による生成粒子の性状評価から、貴金属イオンは 0 価金属のナノサイズ粒子であることが明らかになった（図 3(a), (c)）。

また、還元細菌の細胞抽出液（静止細胞を超音波処理して調製）を用いた場合には、粒子径 100~200 nm の板状金ナノ粒子（(111) 配向結晶性粒子）が数多く生成し、静止細胞を用いる場合に比べて約 4 倍の収率（60%）で板状粒子を調製できた（図 4）。細胞抽出液の場合には、細胞から溶出した形態誘導物質（アルデヒド等）が効率良く金粒子と作用し、板状金ナノ粒子の収率が増加したと推測される。

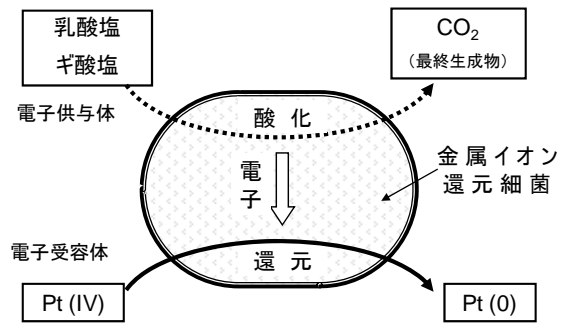


図 1 還元細菌による貴金属イオン還元

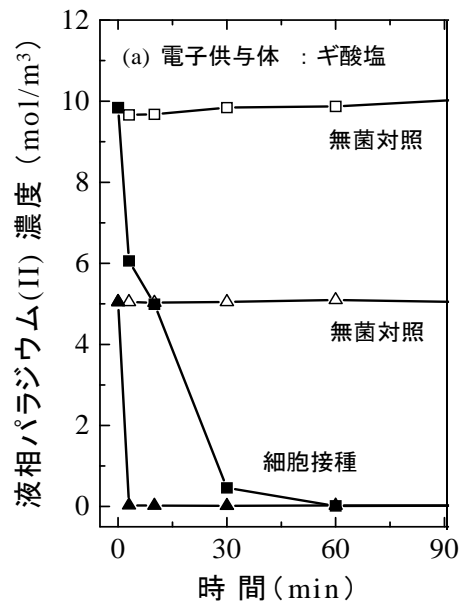


図 2 *S. algae* 細胞によるパラジウム(II)イオンの還元・回収 (pH 7, 細胞濃度 8 × 10¹⁵ cells/m³)

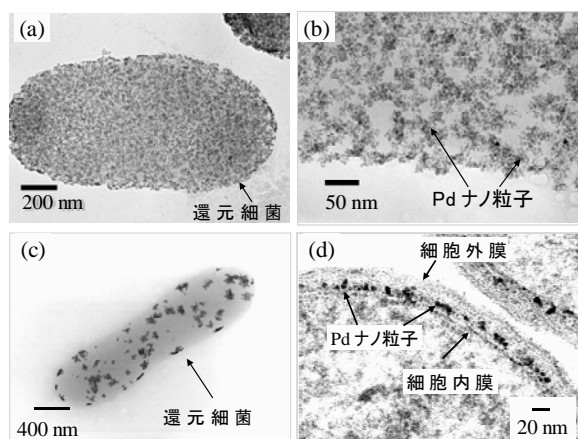


図 3 (a), (b) 還元細菌とパラジウム粒子, (c) 還元細菌と白金粒子, (d) 還元細菌細胞の薄切片とパラジウム粒子

(2)微生物細胞から金属粒子の回収

パラジウム粒子（一次径 < 10 nm）の生成場が細胞ペリズム空間（外膜と内膜の間）であることから（図 3(d)）、パラジウム(II)イオン還元実験後の細胞懸濁液に対して超音波照射処理とアルカリ溶液処理を行い、細胞外膜を破壊した。その結果、*S. algae* 細胞によってバイオ調製されたパラジウム粒子は、液相で凝集せずに、安定なナノコロイドとして存在することがわかった。

(3)バイオ還元による貴金属回収装置の開発

貴金属含有溶液の大量処理を目的として、単一槽型反応器を連続方式（原料溶液・細菌の供給、生成粒子・細菌懸濁液の排出）で操作し、還元細菌 *S. algae* によるパラジウムの回収試験を行った。供給液パラジウム(II)濃度を 100~500 ppm とし、平均滞留時間を 10 分から 20 秒まで大幅に減少させても、パラジウム回収率が 95%以上に達し、金属ナノ粒子（一次径 < 10 nm）が細菌表面に高密度・高分散状態で生成した（図 3(c)）。この連続操作条件下で、パラジウムの最大回収速度を 95 kg/(h・m³) にまで飛躍的に向上させることに成功した。

(4)都市鉱山への適用性試験

都市鉱山であるプリント基板や IC チップには、貴金属（金）に比べて 100 倍オーダーの高濃度でベースメタル（銅、亜鉛、鉄など）が共存しているため、貴金属に対する選択性の有無が分離操作上の鍵となる。これら都市鉱山の王水浸出液を対象にしても、浸出液の pH 調整（pH 1-2）を行うことにより、還元細菌 *S. algae* は金(III)イオンを選択的に、迅速に還元・析出する機能を発揮することがわかった（図 5）。

(5)バイオ利用貴金属回収システムの提案

現行の湿式回収プロセスにおける物質フ

ローと比較すると、還元細菌を利用する貴金属回収システム（図 6）は、希薄溶液からの

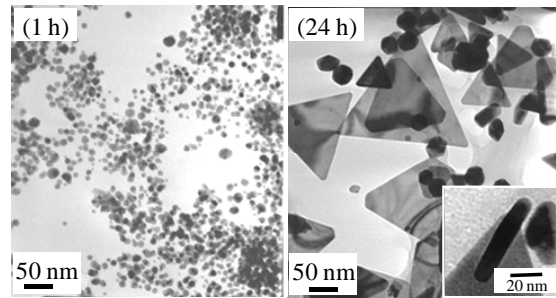


図 4 還元細菌の細胞抽出液により調製した金粒子（粒子形状に及ぼす操作時間の影響）

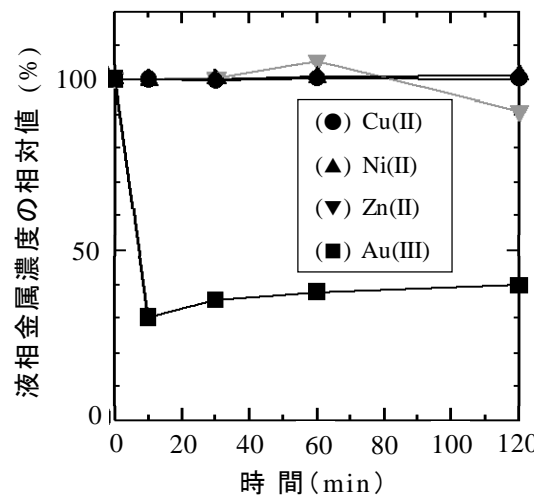


図 5 プリント基板の王水浸出液からの金(III)イオンのバイオ還元・回収 (pH 2.0, *S. algae* 細胞濃度 4×10^{15} cells/m³, 25°C)

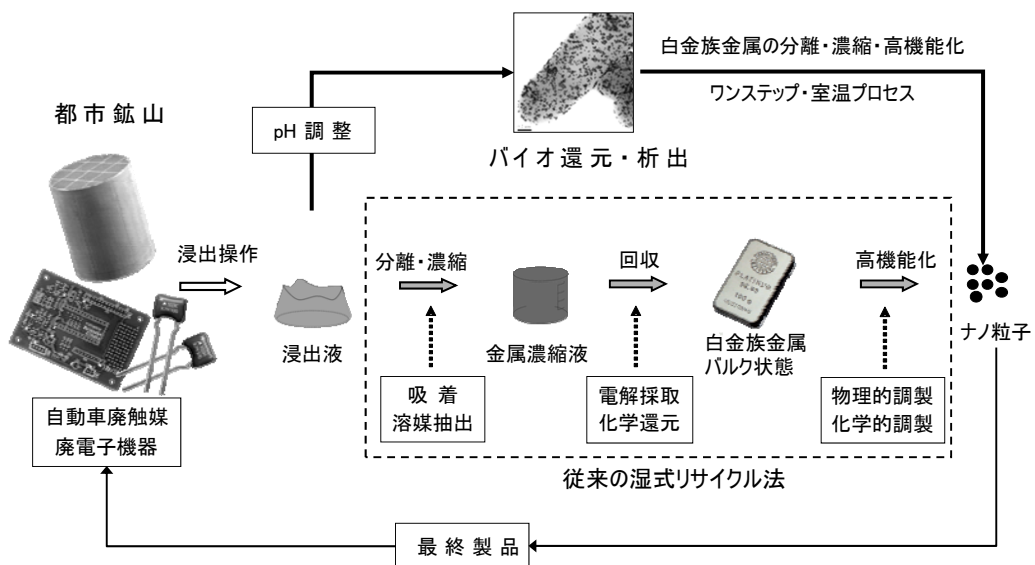


図 6 都市鉱山（浸出液）からの貴金属の高付加価値化リサイクル

貴金属の分離・濃縮工程から金属ナノ粒子調製工程に至る多段階工程をワンステップで達成できる統合プロセスとなることがわかった。このため、この新技術は環境低負荷型ナノ技術としても捉えることもでき、貴金属の高付加価値化リサイクル技術としての展開・実用化の可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- ① 荻 崇, 蒔田顕輔, 玉置洸司郎, 齋藤範三, 小西康裕, 還元細菌 *Shewanella oneidensis* を用いた Au(III) イオンの還元・ナノ粒子化, 粉体工学会誌, 査読有, 48 (2011) 160-166
- ② T. Ogi, R. Honda, K. Tamaoki, N. Saitoh, Y. Konishi, Direct room-temperature synthesis of a highly dispersed Pd nanoparticle catalyst and its electrical properties in a fuel cell, Powder Technology, 査読有, 205 (2011) 143-148
- ③ T. Ogi, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi, Room-temperature synthesis of gold nano-particles and nanoplates using *Shewanella algae* cell extract, Journal of Nanoparticle Research, 査読有, 12 (2010) 2531-2539
- ④ 玉置洸司郎, 齋藤範三, 荻 崇, 野村俊之, 小西康裕, 金属イオン還元細菌 *Shewanella algae* によるパラジウムの還元・回収, 化学工学論文集, 査読有, 36 (2010) 288-292

〔学会発表〕(計27件)

- ① 小西康裕 (招待講演)、都市鉱山からのレアメタルのバイオ利用回収への挑戦、材料と環境 2010 (腐食防食協会)、2010. 5. 12, 早稲田大学 (東京都)
- ② T. Ogi, T. Tachimi, N. Saitoh, Y. Konishi, Microbial synthesis of gold nanoparticles and nanoplates using the metal-reducing bacterium *Shewanella* species, The International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009, 2009. 6. 29, Singapore

〔図書〕(計1件)

- ① 小西康裕、荻 崇、シーエムシー出版、メタルバイオテクノロジーによる環境保全と資源回収、2009, 150-156

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：白金族金属の回収方法
発明者：小西康裕, 玉置洸司郎, 齋藤範三
権利者：大阪府立大学
種類：特許
番号：特願 2010—257437

出願年月日：2010年11月18日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group/japanese/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 康裕 (KONISHI YASUHIRO)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：90167403

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

荻 崇 (OGI TAKASHI)
大阪府立大学・工学研究科・助教
(平成22年9月1日に広島大学・大学院
工学研究院・助教として異動)
研究者番号：30508809