

令和 6 年 4 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18922

研究課題名（和文）自己再生バイオミネラルを介した二大金属汚染水のループ型浄化/二次資源化への挑戦

研究課題名（英文）Remediation of two major heavy metal pollutants via self-regenerative biomineral

研究代表者

沖部 奈緒子 (Okibe, Naoko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30604821

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究で対象とした金属汚染源であるMn<sup>2+</sup>とAs(III)はそれぞれ不動態化が困難で毒性が高い。熱力学的に困難なMn酸化反応を自己増殖可能な細菌の常温/中性下の生体触媒反応にて効率的に促進し、付加価値のあるバイオミネラル（Biogenit Birnessite）として回収した。さらにそのバイオミネラルを自己再生型酸化剤としてAs酸化処理に利用することで、Mnのロスせずして連続的にAs酸化処理を叶えることに成功した。このようなバイオプロセスは、水処理場で得られるようなMnスラッジやFeスラッジ廃棄物で駆動する事ができ、新たな水処理代替法として注目できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、日本に実在する水処理設備より入手した、MnスラッジやFeスラッジを利用し、新たなバイオプロセスを開発した。Mnスラッジは生物活性をもつものであり、細胞担持方法や通気方法を適切な条件に設定することでMnの自己触媒的酸化除去のみならず、他種の金属種、ここではAsの酸化処理に連続利用することができた。これは、反応条件を最適化することにより、Mnスラッジ中のMnロスの無い連続的なAs酸化処理反応を叶えるものであり、学術的にも新しい。またMnスラッジとFeスラッジを効果的に組み合わせることでAsの酸化・吸着除去も可能となり、廃棄物を利用する新たな水処理技術を開発したことは社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：The metal pollution sources targeted in this study, Mn<sup>2+</sup> and As(III), are difficult to immobilise and highly toxic, respectively. The thermodynamically difficult Mn oxidation reaction was efficiently promoted by biocatalysis of self-renewing bacteria under ambient temperature/neutral conditions and recovered as a high-value biomineral (Biogenit Birnessite). The biomineral was then used as a self-regenerating oxidant in the As oxidation process, allowing continuous As oxidation without loss of Mn. Such bioprocesses can be driven by Mn sludge and Fe sludge wastes, such as those generated in water treatment plants, and can be considered as a new alternative method for water treatment.

研究分野：湿式製錬学

キーワード：金属汚染水 マンガン ヒ素 バクテリア バイオプロセス パーネサイト マンガンスラッジ廃棄物  
鉄スラッジ廃棄物

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鉱山の閉山後には、半永久的に重金属を含む「酸性坑廃水」の発生が続くため、負の事業として膨大な資金投入を要する。中でもマンガンは不動化が困難であり、水処理プロセスの最終段階まで溶存し続ける問題金属である。また、世界的な金属需要増と高品位鉱床の枯渇に伴い猛毒ヒ素を含有する各種硫化鉱の資源化が必須/拡大化する今、ヒ素含有廃水問題は悪化の一途にある。負の事業である水処理への出資は特に資源国では敬遠される為、金属資源の安定確保と環境保全の両立が著しく困難となる“負の連鎖”に陥る現状がある。

### 2. 研究の目的

上記背景よりヒ素とマンガンを対象金属として注目し、新たな金属含有水処理プロセスを開発することを目的とした。化学反応としては熱力学的に困難な Mn 酸化反応をコンパクトな高密度充填細胞で高速駆動し、バイオミネラルとして汚染廃水から二次資源化するだけでなく、金属ロスの無い自己再生型酸化剤として As 酸化処理に二次利用することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. Mn/Zn 含有鉱山水の微生物学的パッシブ処理

閉鎖された N 鉱山サイトで形成された Mn/Zn を含む黒色堆積物を、以下の 2 つの異なる実験室規模のバイオプロセス (Tank-I および Tank-II と命名) を設定するための共通の接種剤として使用した。70mg/L の Mn(II)と 1.8mg/L 未満の Zn(II)を含む坑廃水を対象とし、炭酸を含まない合成坑廃水も使用した。Tank-I (表面曝気、天然ゼオライトを微生物支持体として充填したダウンフロータンク)、または、Tank-II (底部曝気、半焼成ドロマイトを充填したアップフロータンク)を設計した。

#### 3-2. バイオアクティブな Mn スラッジを活用した As 連続酸化処理

システム A : 2 本のアクリル製カラム (d=2.0 cm、h=9.5 cm) より構成し、カラム A1 および A2 とした。どちらのカラムにも、Mn スラッジと Fe スラッジの 1:1 混合物 (h=7.0 cm) を充填した。システム B : 同様にカラム B1 および B2 で構成し、それぞれに Mn スラッジ(N 鉱山由来)と Fe スラッジ(T 鉱山由来)を充填した。

各システムに、0.01%の酵母エキスを添加した合成 As(III)含有坑廃水を、HRT=12~24 時間で通水した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. Mn/Zn 含有鉱山水の微生物学的パッシブ処理

炭酸を含まない合成坑廃水を使用した場合、Tank-I では、水理的滞留時間 (HRT) 15-17 で 97%以上の Mn と 80%以上の Zn 除去を達成した。Tank-II では、24 時間の HRT で Mn を 87%以上、Zn を 79%以上除去した。傾向として、Zn の脱離に続いて Mn が溶出することから、Zn 脱離を防ぎ生物活性を落とさないことが重要な因子であった。Tank-II の半焼成ドロマイトは試運転期間に早速不動態化・不活性化したため、結果的には両 Tank タンクとも定期的な炭カル添加 (および HRT の再調整) が必要であった。

続けて、上記の 2 系にて実坑廃水の処理を行った。炭酸の連続的な流入があるためであると考えられるが、Tank-I では HRT 8~15 時間で、Tank-II では HRT 17 時間で 99%以上の Mn/Zn 除去が可能になった。

Tank-I では、Mn の酸化的除去の結果としてバーネサイトが形成された。*Brevibacillus* 属、*Nitrospira* 属、*Methylobacterium* 属、*Bosea* 属、*Leptothrix* 属、*Mycobacterium* 属、*Rhizobium* 属、*Pseudomonas* 属などの Mn 酸化菌活性により、Mn 平均酸化数 (AOS) は 3.53 から 3.85 に上昇した。一方、Tank-II では、初期段階での半焼成ドロマイトによる化学的 Mn 除去に加えて、微生物による Mn 酸化活性が時間とともに発達し、ウッドルフ鉱やバーネサイトが生成した。*Methylobacterium* や *Leptothrix* などの Mn 酸化菌活性が見られ、AOS は 3.53 から 3.79 まで上昇した。微生物群集構造はタンク設計の違いにより、2 つのタンクで全く異なる発展を遂げた。Tank-I にのみ外部植菌した *Pseudomonas* sp.SK3 は、Mn 酸化能が高いのにも関わらず、土着微生物群集に駆逐されたが、これは SK3 株が Zn 耐性を有さないためと思われる。

結果的に、どちらの Tank も、対象とした坑廃水を排水基準を達成するのに有効であった。2 つのタンクを直接比較することはできないが、速度、微生物の活性と多様性の点で、よりシンプルな Tank-I の方が総合的に優れていた。以上より、土着微生物の活性を有効活用することにより、小型のシンプルな水槽設計においても、対象とする坑廃水を廃水基準を満たすまで処理することに成功した。

#### 4-2. バイオアクティブな Mn スラッジを活用した As 連続酸化処理

##### ○試験運転 (Day 0-57)

カラム A1 および B1 における As 除去率は、試験運転中からすでに高効率であった(~99%)。

A1 カラム (Mn/Fe 混合スラッジ) からは Mn(II)漏洩が検出されたのに対し、B1 カラムの Mn スラッジからはなく、Mn 溶解に Fe の存在が影響している可能性が示された。As(III)酸化/Mn(IV)還元化学カップリング反応は両カラムで起こるため、生じた Mn(II)は Mn 酸化細菌によって速やかに Mn-酸化物に戻される。よって、カラム A1 における Mn(II)の漏出量の増加はこれら細菌の増殖抑制をも示している。そのため、毒性を軽減し細菌活性を再び安定させるために、As(III)負荷を徐々に減少させた結果、カラム A1 における Mn(II)の漏出が抑制されたため、システムを本運転に切り替えた。

○本運転 (Day 58-104)

**ヒ素：** 本運転は、供給 As(III)濃度を 15 mg/L にリセットし、HRT=18 時間で開始した。カラム A1 と B1 はともに 74 日目まで 99% 以上の As 除去率を維持した。74 日目に HRT=12 時間に切り替えた後も、カラム A1 は 104 日目まで 99% 以上の As 除去率を維持したが、カラム B1 出口では As(V)が検出された。カラム A1 における Mn:Fe モル比 7:10 であったのに対し、カラム B1 では 8:1 であったため、両カラムで As(III)が Mn-酸化物によって As(V)に酸化された一方で、B1 カラムの場合、Fe-酸化物による As(V)吸着容量が 74 日目に超過したものと推測できる。カラム B1 から漏出した As(V)は、カラム B2 の Fe-酸化物によって除去された。したがって、システム全体としては、システム A も B も 104 日目まで 99% 以上の As 除去を達成した。

**マンガン：** カラム B1 での試験運転中に観察された Mn(II)漏出は減少し続けた (7 mg/L まで減少; 58~97 日目)。97 日目には、カラム A1 と B1 の両方で、カラム充填剤の 8% を新しいものに入れ替えしたため、それによる Mn(II)の若干の漏出が誘発された。この影響はカラム A1 でより顕著であったが、これは上述のように、より多くの Fe が存在したことが原因と思われる。

**鉄：** 試験期間中、すべてのカラムで鉄(II)および全鉄の漏出はほとんど検出されなかったが、カラム B2 (97~104 日目)で一時的ではあるが有意な鉄(II)の漏出が認められた。この期間中、鉄スラッジに自然に存在する鉄(III)還元細菌が、このカラムの酸性・嫌気性条件によって活性化されたものと推測された。しかし、この現象は、システムの As 除去効率には影響しなかった。

全体として、システム A および B はいずれも、排水基準 (<0.1 mg/L) を満たす As(III)含有坑井水を処理するのに有効であり、99% 以上の As 除去 (HRT=12~24 時間) を達成した。しかし、Mn/Fe 混合汚泥の使用は、カラム A1 で見られたように、Mn(II)の漏出を誘発する可能性がある。この問題は、坑水に炭酸が含まれていれば軽減できる。システム A の場合、As(III)は同時に酸化され、最初のカラム (カラム A1) でほぼ完全に吸着された。システム B では、第 1 カラム (カラム B1) で酸化された As(III)は、第 2 カラム (カラム B2) でほぼ完全に吸着された。したがって、両システムは全体として As(III)含有坑井水の処理に有効であることが明らかになった。

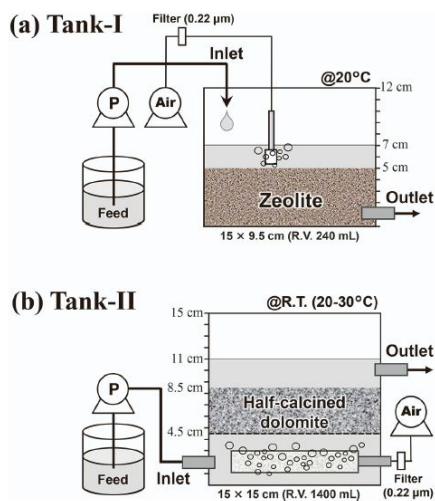


図 1 Mn/Zn 含有鉱山水の微生物学的なバッチ処理 タンクデザイン (Okibe et al., Hydrometallurgy, 2023)

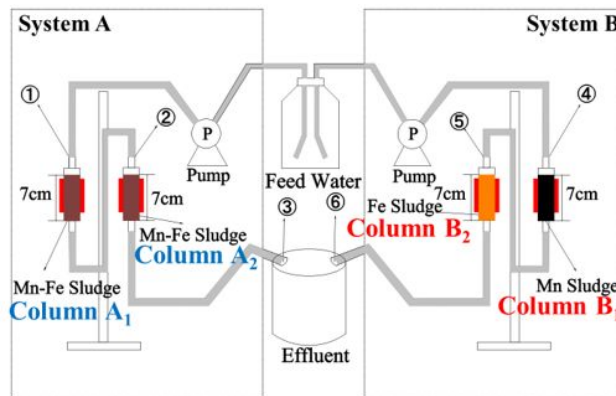


図 2 バイオアクティブな Mn スラッジを活用した As 連続酸化処理 システムデザイン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 近藤大希、沖部奈緒子
2. 発表標題 Mn酸化菌を利用した Mn <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> 含有坑 廃水の Passive treatmentプロセスの開発
3. 学会等名 資源・素材学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taiki Kondo, Naoko Okibe
2. 発表標題 Biotreatment of Mn/Zn-containing mine water
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤大希、沖部奈緒子
2. 発表標題 Mn <sup>2+</sup> 含有鉱山廃水処理のための微生物学的Passive Treatmentの開発
3. 学会等名 資源・素材学会九州支部例会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤 大希、沖部 奈緒子
2. 発表標題 Mn/Zn含有鉱山廃水の微生物 学的 Passive Treatmentプロセスの開発
3. 学会等名 資源素材学会 秋季全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taiki Kondo & Naoko Okibe
2. 発表標題 Passive treatment of Mn/Zn-bearing mine water using Mn <sup>2+</sup> -oxidizing bacteria
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	杉山 武晴 (Sugiyama Takeharu)  (80391994)	九州大学・シンクロトン光利用研究センター・准教授  (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------