

## 微生物由来マンガン酸化物の重金属吸着機能の評価

大成建設 正会員 ○根岸 昌範, 瀧 寛則, 大谷 崇  
秋田県立大学 岡野 邦宏, 宮田 直幸

## 1. はじめに

自然由来汚染あるいは人為由来汚染に関わらず、重金属汚染土壌あるいは汚染地下水に対して適切な対策を講じることが求められている<sup>1)</sup>。重金属汚染対策としては、土壌の不溶化処理、掘削ずりに対する吸着層工法、拡散防止対策としての地下水浄化壁など、さまざまな技術が適用されているが、使用される吸着資材は化学的に合成・製造された製品であることが一般的である。

筆者らは、微生物が触媒的に細胞外に形成する酸化マンガンを着目し、土壌地下水汚染対策向け浄化資材としての適用可能性の評価を試みた。具体的には、カドミウムを対象として、微生物由来のマンガン酸化物と従来の重金属吸着資材数種類について、回分式吸着試験および地下水浄化壁を模擬した連続通水試験での性能比較評価を実施した。

## 2. 微生物由来のマンガン酸化物の特長

図1に微生物由来マンガン酸化物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。微生物 (マンガン酸化細菌) が細胞外にマンガン酸化物を形成している様子が確認できる。微生物由来の二酸化マンガンは、非晶質で比表面積が大きいうえで格子空孔も多いため、Co, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd など主に陽イオン系の重金属に高い親和性を有している<sup>2)</sup>。

なお、本試験に使用した微生物由来酸化マンガンは、河川床生物膜を植種として用いて調製したマンガン酸化菌の集積培養系により作製したものである。微生物自体の活性を長期間にわたって維持する必要は無く、一時的に大量に微生物マンガンを産生する環境を整えればよいのも今後の実用を検討するうえで大きな特徴である。

## 3. 回分式吸着試験 (バッチ試験) での性能比較

## 3.1 試験方法および使用吸着材

吸着材に対して、カドミウム標準液 (和光純薬工業) を希釈して作製した様々な濃度の模擬溶液を添加し、吸着平衡に達するまで室温で穏やかに振とうし、液相に含まれるカドミウム濃度を定量分析することで、平衡時液相濃度 (mg/L) と吸着材へのカドミウム吸着量 (mg/g) を評価した。

使用した吸着材と物性の概要を表1に示す。No. 2は鑄鉄粉試薬 (関東化学薬品) であり、No. 3~No. 5の3種類の鉄系資材は、土壌地下水浄化対策に実績がある既存の吸着材である。No. 3およびNo. 4は鉄粉系の資材であり、No. 5は製造プロセスにおける pH 調整などで、化学的に析出した  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を 50%程度含み、微粒で比表面積も大きい。

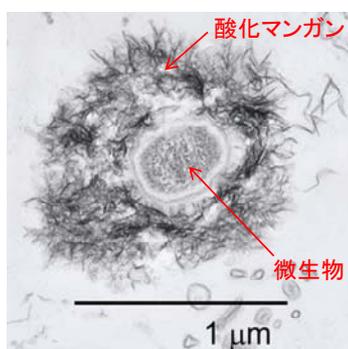


図1 微生物由来マンガン酸化物のTEM画像

表1 比較検討した吸着材の一覧

No.	1	2	3	4	5
吸着材種別	微生物産生 $\text{MnO}_2$	鑄鉄粉 (試薬)	鑄鉄粉 (破砕)	鑄鉄粉 (副産物)	非晶質酸化鉄資材
平均粒径	<1 μm	130 μm	100~200 μm	50 μm程度	5 μm
比表面積	~200m <sup>2</sup> /g	0.56m <sup>2</sup> /g	1~2m <sup>2</sup> /g	5m <sup>2</sup> /g	200~250m <sup>2</sup> /g
概要	河川床生物膜から集積培養	鑄鉄の破砕鉄粉で表面を酸処理している。	鑄鉄系の破砕品で化学反応やカイク向け	鑄鉄系事業場からの回収物	硫酸法による酸化チタン製造ラインからの副産物

キーワード 微生物, マンガン酸化物, 重金属

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター TEL045-814-7226

### 3.2 試験結果

各吸着材について、平衡時液相濃度と吸着量の関係を図2に示す。図中のプロットが実験データであり、各資材の実験データについて、Freundlich式で近似した場合の曲線も併記した。従来の工業生産された吸着材 (No. 3~No. 5) と比較して、微生物由来酸化マンガンが幅広い濃度域で 10 倍以上吸着性能に優れていることがわかる。地下水環境基準 0.003mg/L に対するカドミウム吸着量で評価すると、既存の吸着資材 No. 3~No. 5 で 0.09~0.11mg/g であったが、微生物酸化マンガンでは 2.05mg/g と 20 倍程度である。

なお、試薬の鉄粉 (関東化学薬品) は、破碎鉄粉を表面処理して活性が高くなっているため、比較的高い吸着量を示した。

## 4. 連続通水試験での性能比較

### 4.1 試験方法

透水性母材に所定配合量 (重量ベース) の吸着材を混合したものを円筒形のガラスカラムに充填し、蒸留水でカドミウム標準液 (和光純薬工業(株)製) を希釈して作成した模擬水溶液を上向流方式で連続通水した。カラム試験の諸元を表2に示す。地下水浄化壁として実績のある鉄粉系の資材 (No. 3) は、実施工では 10~15% を配合している。一方で、微生物酸化マンガン (No. 1) は非晶質かつ微粒で、比表面積も大きいことから透水性母材に対して 1% の配合量とした。なお、カラム充填スケールは Case 1 が φ2.2cm×L15cm で、Case 2 および 3 が φ4cm×30cm で実施した。

### 4.2 試験結果

カラム試験結果を図3に示す。吸着材単位重量当たりのカドミウム (Cd) 累積負荷量を横軸にとり、縦軸にカラム出口における Cd 濃度との関係でプロットを作成した。微生物酸化マンガンは、吸着材配合量も少なく滞留時間も最も短い試験条件であったが、出口側濃度は定量下限値 (0.001mg/L) を一定期間維持していた。また、破過曲線の形状も配合量 10% の鉄粉系資材と同様に、出口濃度の立上りがシャープで吸着帯厚さが短いと考えられる。以上から、低配合量でも効率的な対象物質との接触が確保できることがわかった。

出口側濃度が地下水環境基準である 0.003mg/L を超過する時点までの累積負荷量は、鉄粉系資材が 2~2.2mg-Cd/g であるのに対し、微生物酸化マンガンでは 9.1mg-Cd/g と 4 倍以上であった。

## 5. まとめと今後の課題

微生物由来の酸化マンガンのカドミウム吸着性能について、鉄粉系資材を中心にこれまで使用されてきた重金属吸着材と比較したところ、従来品の性能よりも優れていることを確認した。今後は、浄化材の大量作成方法を検討し、実際の対策技術としてフィージビリティスタディを進めていく予定である。

### 参考文献

- 1) 環境省：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン (改定第2版), 2012.8
- 2) Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., Iwahori, K.: Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. Journal of Bioscience and Bioengineering, 104, pp. 1-8, 2007.

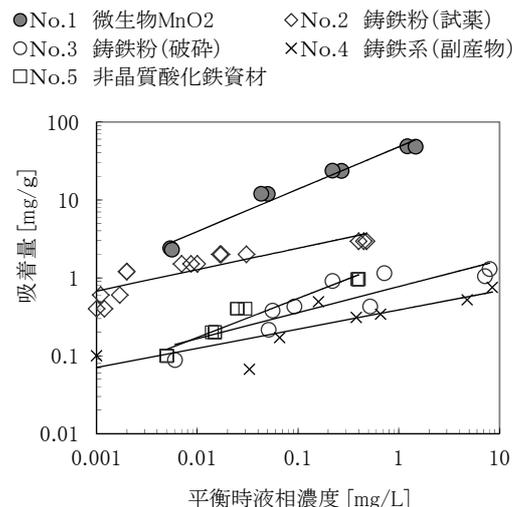


図2 バッチ試験結果

表2 カラム試験条件

Case No.	1	2	3
吸着材種別	微生物 MnO <sub>2</sub>	鉄粉 (試薬)	鉄粉 (破碎)
吸着材配合量	1%	10%	10%
Cd流入濃度	2mg/L	10mg/L	1mg/L
滞留時間	4h	12h	6h

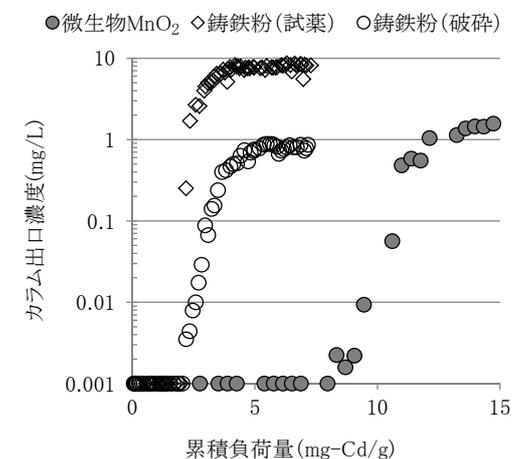


図3 カラム試験結果