

嫌気性鉄酸化硝酸還元細菌を利用した排水中の亜鉛の吸着除去

Construction of a continuous-flow reactor to immobilize heavy metals by using anaerobic nitrate-dependent Fe (II) bio-oxidation

北海道大学工学院環境創生工学専攻 ○学生員 上海一輝 (Kazuki Jokai)
 同上 中村知美 (Tomomi Nakamura)
 北海道大学工学院環境創生部門 岡部聡 (Satoshi Okabe)
 同上 石井聡 (Satoshi Ishii)

1. 【背景・目的】

排水処理において、重金属類の除去・回収は重要な工程の一つである。多くの重金属が苛性ソーダや消石灰などのアルカリと反応し沈殿するため、工業廃水中に含まれる重金属は一般的に水酸化物沈殿法による除去が行われている。一方でランニングコスト低減のため代替となる処理法が求められており、近年は様々な吸着剤による除去が試みられている¹⁾。本研究では、水酸化物沈殿法に代わる方法として、重金属類の吸着効果が報告されている嫌気性鉄酸化細菌が作り出す鉄酸化物に着目した。近年の研究により、嫌気性鉄酸化硝酸還元細菌が生成する鉄酸化物に、亜鉛やコバルト、ウランなどの重金属類への高い吸着能力があることが明らかにされている²⁾。

本研究ではその性質に着目し、コークス炉排水中における亜鉛の吸着除去を試みた。結果、鉄酸化物による亜鉛の高い除去能力を確認し、連続処理のための培養系構築に関する知見を得た。

【実験方法】

鉄酸化物による亜鉛の吸着・除去を定量的に評価するために、嫌気性鉄酸化硝酸還元反応物および培地中の亜鉛の時間経過による濃度変化を測定した。無機培地 (30mM NaHCO₃, 5 mM NaH₂PO₄, 4.7 mM NH₄Cl, 1.3 mM KCl) に嫌気性鉄酸化硝酸還元細菌である、*Pseudogulbenkiania sp.* NH8B 株 (5.0×10⁷ cells/mL) および FeCl₂ (10mM)、NaNO₃ (5mM)、ZnCl₂ (10mg/L) を添加し、嫌気環境下 (N₂:CO₂:H₂ = 80:10:10) 30°Cにて回分培養を行った。

また、コークス炉実排水中における反応性の評価を行った。コークス炉排水は石炭を乾留する過程で排出されることから、その水質は石炭の質に大きな影響を受ける。本実験で用いた実コークス炉排水にはアンモニア (78 mg/L) の他に、高濃度の塩分 (EC = 784 mS/m) と硫化物 (26 mg/L) が含まれていた。一方で亜鉛濃度が低かったため、排水に FeCl₂ (10mM) と NaNO₃ (5mM)、ZnCl₂ (10mg/L) を添加し、上記と同様の実験を行った。

連続的な処理を可能にするために、連続培養系構築を試みた (図-1)。連続的に嫌気性の鉄酸化が引き起こされることを確認するために、培養槽に FeCl₂ (2.5 mM)、NaNO₃ (5mM)、酢酸ナトリウム (2 mM) を含んだ無機培地を連続的に供給した。水理学的滞留時間 (HRT) は 24 時間に設定し、培養槽および培地供給用のタンクを嫌気ガス (N₂:CO₂ = 80:20) で連続的にばっ気を行いながら運転した。

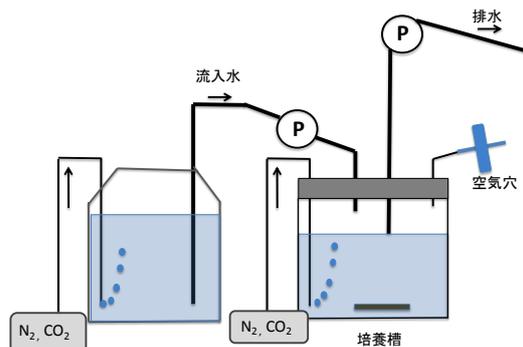


図-1: 連続培養槽の概略図

【結果・考察】

Fe (II) と硝酸濃度の減少に付随して Fe(III)および亜硝酸の生成がみられ、亜鉛濃度の減少も確認された。一方でコントロールとして用意した、菌体を添加していない系、および FeCl₂ を添加していない系においては、亜鉛濃度の減少はわずかにしか見られなかった。以上の結果より、嫌気性鉄酸化硝酸還元鉄酸化反応により、培地中の亜鉛濃度が減少することがわかった (図-2)。

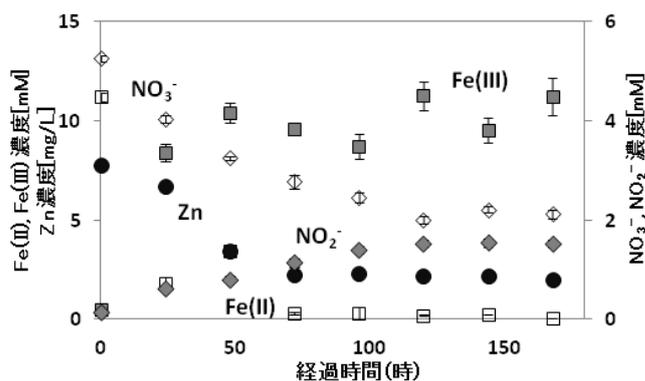
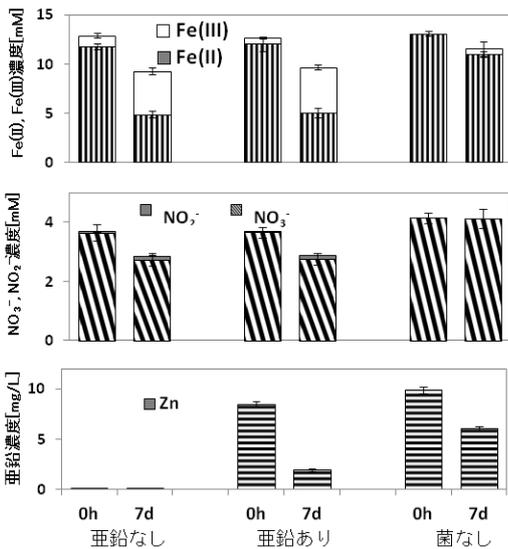


図-2: 鉄酸化硝酸還元による反応物の濃度変化。□: Fe (II) 濃度、■: Fe (III) 濃度、◆: NO₃⁻濃度、◇: NO₂⁻濃度、●: Zn 濃度



NH ₄ B	+	+	-
Fe (II)	+	+	+
NO ₃ ⁻	+	+	+
Zn (II)	-	+	+

図-3： 実コークス炉排水を用いた濃度変化。図上段より、白抜き：Fe (II) 濃度、縦線：Fe (III) 濃度、黒塗りつぶし：NO₃⁻濃度、斜め線：NO₂⁻濃度、横線：Zn 濃度。

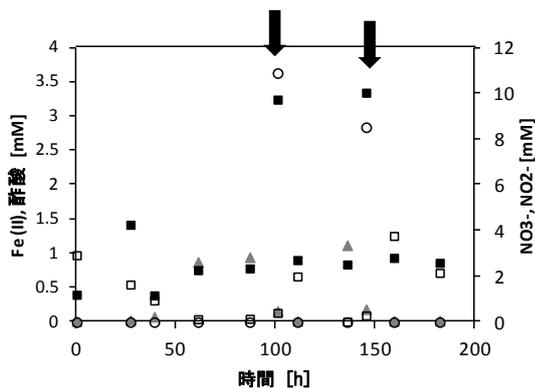


図-4：連続培養系における嫌気性鉄酸化硝酸還元反応の挙動の評価。▲：Fe (II) 濃度、○：酢酸濃度、■：NO₃⁻濃度、□：NO₂⁻濃度。図表中の矢印は基質であるNaNO₃と酢酸ナトリウムを、培養槽内へ添加した時刻を示している。

コークス炉実排水を用いた実験においても、嫌気性鉄酸化硝酸還元反応がみられ、同時に亜鉛濃度の減少が確認された(図-3)。菌未添加の系においては、硝酸の還元がみられなかったにも関わらず、亜鉛濃度の減少が確認された。少量のFe (II)が酸化していたため、非生物的に生成された鉄酸化物に亜鉛が吸着されたと考えられる。本実験では、最終亜鉛濃度が1.9 mg/Lまで減少したが、今後、亜鉛をより低濃度まで除去可能になるような条件を検討していく必要がある。

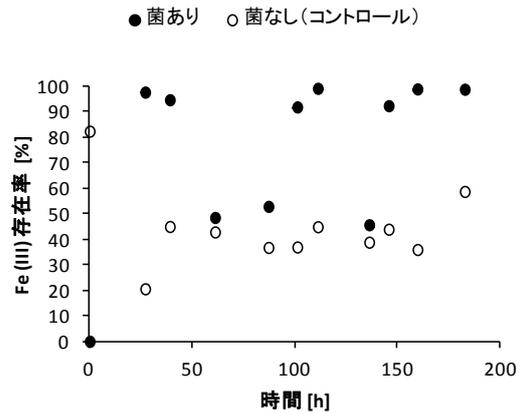


図-5：Fe (III)の存在率の比較。[Fe (III)存在率] = [Fe (III)] / ([Fe (II)] + [Fe (III)])。

連続培養系においては実験開始後61時間が経過するまでは培養槽内で鉄酸化が進行していた(図-4)。運転開始後の61時間目を境に培養槽内の鉄酸化活性が落ち込んだ。電子供与体である酢酸も枯渇していたことから、培養槽内に酢酸とNO₃⁻をそれぞれ終濃度が4 mMと10 mMとなるように添加したところ、再び嫌気性鉄酸化の活性が上昇した。136時間後にも再び鉄酸化活性の鈍化がみられたが、基質を同様に添加することで鉄酸化活性が回復した。

また、鉄酸化硝酸還元細菌を添加した培養槽におけるFe(III)の存在比率は、菌を添加していないコントロールの系と比較して大きくなっていった。その傾向は特に鉄酸化活性が維持されていたときに顕著だった(図-5)。コントロールの系においてFe (III)が生成したことから、混入した酸素等による非生物的な酸化もある程度起こっていると考えられる。鉄酸化硝酸還元細菌を添加した培養槽においては、投与したFe(II)のうち少なくとも50%以上は生物的反応によって酸化されたと考えられる。

【結論】

嫌気性鉄酸化硝酸還元反応を利用して亜鉛濃度を減少させることができ、実排水においても亜鉛の除去が確認された。また、連続的に鉄酸化硝酸還元反応を起こすことができる培養系も確立した。今後は確立した連続培養系における、亜鉛吸着能力を評価していく予定である。

【引用文献】

- 1) Wan Ngah, W. S., and M. A. K. M. Hanafiah. "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review." *Bioresource technology* 99.10 (2008): 3935-3948.
- 2) Lack, Joseph G., et al. "Immobilization of radionuclides." *Applied and environmental microbiology* 68.6 (2002): 2704-2710.