

生物学的マンガン酸化速度に及ぼす有機物濃度の影響

○広島大学 非会員 吉村 瑞貴
 広島大学 正会員 大橋 晶良
 広島大学 正会員 金田一 智規
 広島大学 正会員 尾崎 則篤

1. 研究背景

近年、希少金属（レアメタル）はその有用性によりハイテク産業には欠かせない重要な物質となっている。レアメタルとは様々な理由で使用量・流通量が少ない希少な非鉄金属のことである。日本はそのレアメタルの輸入に依存しておりその状況から脱却するために自国でレアメタルの効率よく回収する技術が必要となっている。またレアメタルは枯渇の問題も心配されており、廃棄物や排水から効率的に資源を回収し再利用する技術の確立も急務となっている。そこで注目されているのはマンガン酸化物を利用した技術である。マンガン酸化物とはレアメタルを含む多くの金属に対して吸着能力を有している物質と知られている¹⁾。その特性を生かした回収技術が確立されれば経済的にだけでなく環境的な寄与が考えられる。さらには人工的に生成されたマンガン酸化物に比べて生物的なプロセスを経て得られた生物的マンガン酸化物(BioMnOx)は前者より優れた金属元素の吸着性能を示すことが明らかになっている²⁾。自分が所属する広島大学環境保全工学研究室は、その生物学的マンガン酸化細菌を生成するマンガン酸化細菌(Manganese Oxidizing Bacteria : MnOB)に注目しレアメタル回収を兼ねた生物学的排水処理の技術開発を行っている。この研究の結果からマンガン酸化物を利用したレアメタルの回収技術の確立が世界的な資源枯渇問題の解決に大きく寄与することが考えられる。

2. 研究目的

本研究では MnOB を高濃度に集積することによるレアメタル回収を目指している。この研究ではマンガン酸化細菌の集積培養中での有機物濃度の条件に注目をして実験を行った。先行研究³⁾において得られた高有機物濃度が MnOB の活性を阻害するという仮説を検証し、マンガン酸化に関する知見を獲得することを本研究の目的とした。

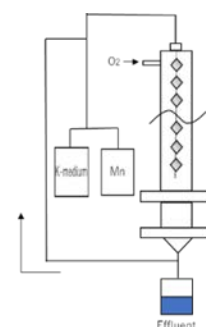
3. 研究概要

本研究は主に DHS (Down-flow Hanging Sponge) リアクターと呼ばれる散水ろ床法の一つを用いる。DHS リアクターは本研究室において MnOB の高濃度集積に成功している結果を出しているため⁴⁾この装置を使って実験を行う。この器具を用いて MnOB の集積培養を行いつつ、供給する有機物の濃度に変化を与えることでリアクター内の MnOB への影響を調べる。

4. 研究方法

4-1. リアクター運転

上記のように DHS リアクターを用いて MnOB の集積培養を行う。右図が今回使用する DHS リアクターの簡易図 (Fig. 1) である。リアクター内にはスポンジ(1×1×1cm)が計 20 個吊されている。



初期条件	
温度	25°C
HRT	6h
Mn(II)	5mg/L
K-medium(有機物)	50mgCOD/L

Fig.1 Model of reactors and summary of operating conditions

キーワード MnOB, DHS リアクター, COD 濃度, Mn 酸化速度, COD 除去速度

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 広島大学院先進理工系科学専攻 環境保全工学研究室

T E L 082-424-5718

このスポンジ担体にあらかじめ東広島浄化センターで採取された活性汚泥と $Mn(II)$ イオンを吸着させた MnO_2 を塗布している。リアクター初期の $Mn(II)$ 濃度の挙動は生物学的な反応によるものであることが示し、さらに MnO_2 を塗布することで優先的に MnO_2 を生育しスタートアップ短縮を目的としてこの作業を行った。³⁾ また供給源は有機基質として K-medium(ペプトン+イースト)と微量元素を混合させた物と $Mn(II)$ を供給している。さらに、基質には全て窒素ガスによる曝気を1時間施す事で、水溶液中の溶存酸素を排除し、培地の経時劣化を防いだ。リアクターから排出された水は循環を、流入される基質と循環水が1:9になるように循環水を循環させた。リアクター内の水を循環させることによって、基質の濃度勾配を少なくしているためである。リアクターの初期条件、微量元素の組成は右図(Tab. 1)に示した。

Ferrum Sol	mg/L	Trace Element	mg/L
$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	0.1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.0025
Phosphate Element	mg/L	$NaSeO_4$	0.005
Na_2HPO_4	20.0	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.019
Nutrient Element	mg/L	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.024
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.05	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.022
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2	H_3BO_3	0.001
		$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.043

Table.1 Conditions of K-medium

4-2. バッチ実験

リアクター運転の実験結果に加え、その結果を裏付けるためにバッチ実験を行った。リアクター運転の解体を行い使用したスポンジ担体に付着した微生物を採取し、各 COD 濃度 (50, 100, 200, 400 (mgCOD/L)) でバッチ実験を行った。リアクター運転で使用した基質など同じ条件で 24 時間のバッチ実験を行い、合計 4 回の計測を行い短期間で反応を調べた。

5. 研究結果(リアクター運転)

5-1. 運転開始～94日目

この期間は COD 濃度を 50 (mgCOD/L) 一定で測定しつつ HRT を変化させることにより先行研究で得られていた Mn 酸化速度を獲得することが目的の期間である。右図(Fig. 2)がこの期間の Mn 酸化速度のデータである。前半の 42 日間は HRT を変化させた期間で初期、HRT=6 (h) から 0.5h まで短くして目標の Mn 酸化速度を獲得した。後半の 94 日までの期間では 獲得した Mn 酸化速度の維持を図って条件を一定としてリアクター運転を続けた。

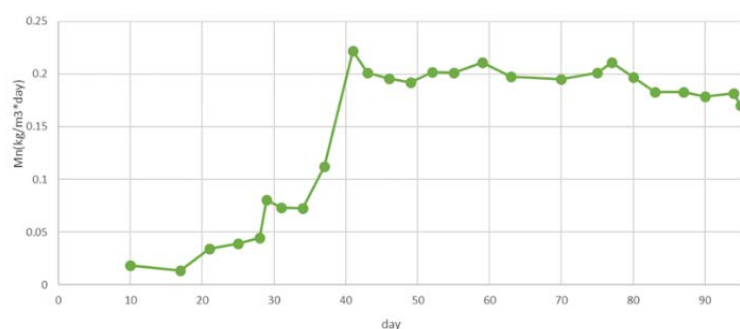


Fig.2 Mn removal rate(day 0~day 94)

5-2. 運転開始 95日目～160日目

この期間では実際に COD 濃度に変化を与えて Mn 酸化への影響を調べた。工夫点としては COD 濃度を上昇させる際には半日間上昇させて、後に初期 COD 濃度に戻す作業を繰り返している。これは高 COD 濃度に長時間曝してしまうと実験開始から対象としていた微生物とは異なった微生物が反応を見せてしまう可能性があると考えたからである。そのため初期条件に戻す操作を

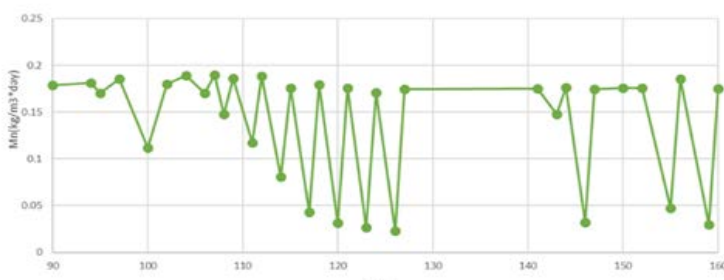


Fig.3 Mn removal rate(day 95~day 160)

行うことで Mn 酸化速度が低下していないかを確認している。

右図(Fig. 3)が本期間の Mn 酸化速度のデータである。実験中にデータをとれてない期間があるが、その後に Mn 酸化速度を計測したところ変化は見られなかったのでリアクター内の微生物は変わっていないと言える。このデータから OD 濃度を上げるたびに Mn 酸化速度が低下し初期 COD 濃度に戻すと再び元の Mn 酸化速度に戻ることが判明した。よって提唱した仮説は立証したと言えるだろう。また加えて確認できた COD 除去速度では高 COD 濃度になればなるほど COD 除去速度が上がるのではなく、COD 濃度が 100 (mgCOD/L) 付近までは上昇しピークを迎えるが以降は減少していくことが判明した。

6. 研究結果(バッチ実験)

下図(Fig. 4)は本バッチ実験で得られた Mn 酸化速度と COD 除去速度の結果である。この二つのグラフが各 COD 濃度で行ったバッチ実験の結果である。リアクター運転と同様に COD 濃度が上昇すればするほどその影響を受け Mn 酸化速度が遅くなった。また COD 除去速度についても最大除去速度は 100 (mgCOD/L) 付近でピークを迎えた後、リアクター運転と同様に高 COD 濃度であればあるほど COD 除去速度が低下していく結果になった。

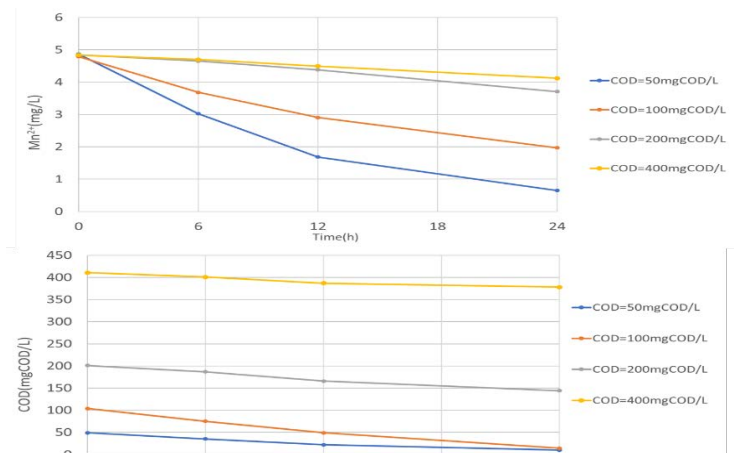


Fig.4 All data of Batch experiment

7. 研究結果(微生物解析)

リアクター運転、バッチ実験を行った微生物サンプルを遺伝子抽出を行い微生物解析を行った。

左図(Fig. 5)が微生物解析結果をまとめた円グラフとなっており MnOB の近縁種として有名な MnOB の代表的な Firmicutes 門、 α , γ Proteobacteria 門が多く見られる結果になった。

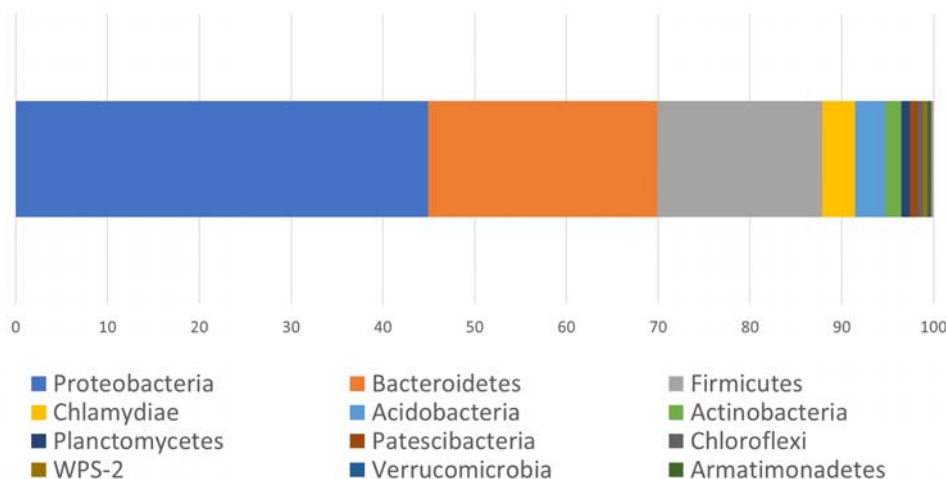


Fig.5 Result of Microbial Analyze

6. 結論

下図のグラフ(Fig. 6)がバッチ実験とリアクター運転をまとめた物になる。リアクター運転実験、バッチ実験、微生物解析の結果を踏まえて、本研究の目的である COD 濃度が低ければ Mn 酸化速度が高くなり、COD 濃度が高くなれば Mn 酸化速度が低くなるという仮説の立証を強く支持するものである。しかしどのようなメカニズムによって MnOB が低 COD 濃度で Mn 酸化を引き起こし、高 COD 濃度で Mn 酸化をやめているかなど詳細な部分については不明である。

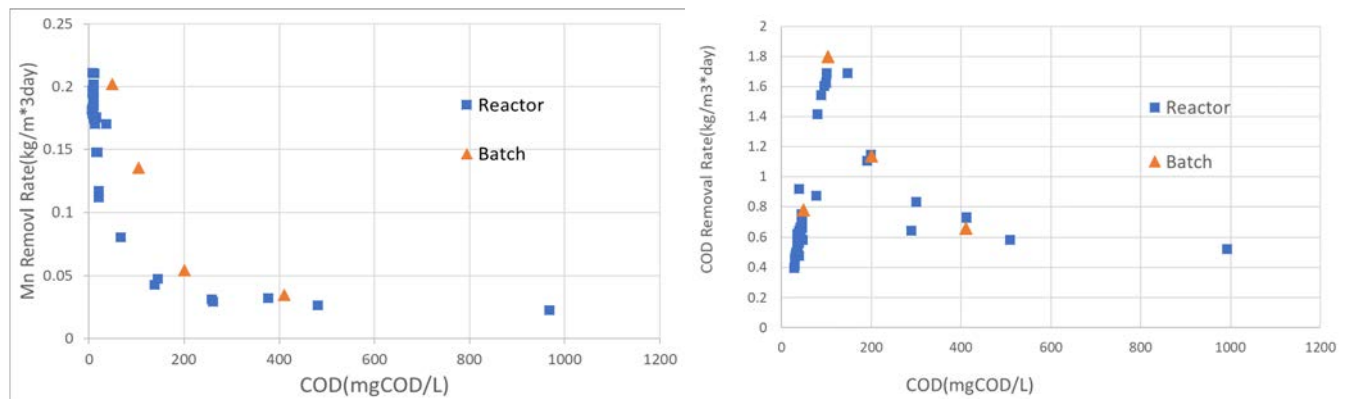


Fig.6 All Data of this study

本研究の実験において、COD 除去速度が COD 濃度で 100(mgCOD/L)付近でピークを迎えるという現象について考察する。COD 濃度が 100(mgCOD/L)付近では COD 除去速度が早まっているが Mn 酸化速度は低下しているという結果になっており、MnOB が単純に高 COD 濃度になればなるほど Mn 酸化をする機構を持っているのではなく、特定の COD では Mn 酸化は行いつつも COD を消費しない機構を持っていると推測できる。これまでの実験ではこれ以上は不明であるとし、上記の不明なメカニズムと同様にまだ検証の余地があると考えられる。

7. 参考文献

- 1) Tani Y. et al.: Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on biogenic manganese oxides produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, vol. 39 Issue 10, pp 2641–2660 (2004)
- 2) M. J. Scott and J. J. Morgan. Reaction at Oxide Surface. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite, Environmental Science and Technology, Volume 29, No. 8, pp 1898–1905 (1995)
- 3) 大田泰輝:マンガン酸化細菌の集積条件の特性, 広島大学大学院工学研究科社会基盤環境工学専攻博士論文, (2018)
- 4) 廣江貴史:マンガン酸化細菌の Mn(IV) 酸化物生成の意義, 広島大学工学研究科社会基盤環境工学専攻修士論文, (2016)