

基質添加が不要な新しいマンガン 酸化菌培養系と利用技術



秋田県立大学

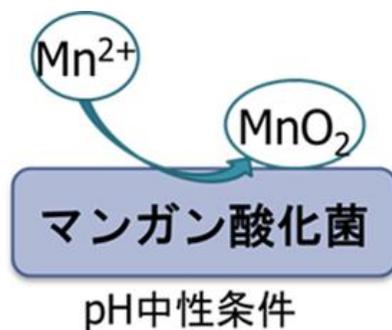
生物資源科学部 生物環境科学科

教授 宮田 直幸

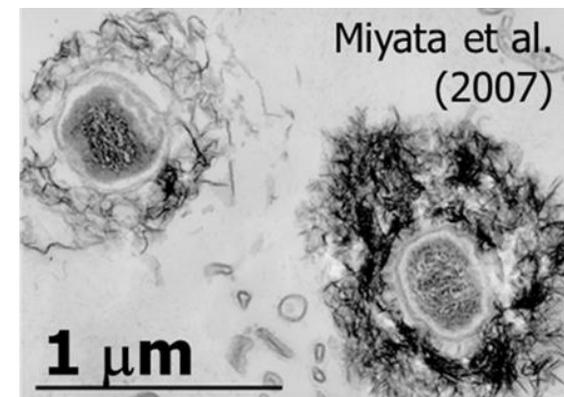
2019年11月26日

マンガン酸化菌とは？

- 二価マンガンを酸化する微生物で、細菌、真菌が含まれる
- 環境に普遍的に分布し、生物圏マンガン循環に関与
- 中性pHではたらき、マンガン酸化物($\delta\text{-MnO}_2$)を析出
- 増殖のためのエネルギー源、炭素源として、糖類や有機酸などの有機物を要求 = 従属栄養性



- ・マルチ銅オキシダーゼ
(電子受容体: O₂)
- ・ペルオキシダーゼ(ヘム含有)
(電子受容体: H₂O₂)

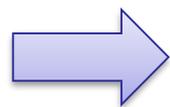


開発が期待されるマンガン酸化菌利用技術(1)

■ マンガン含有廃水の処理

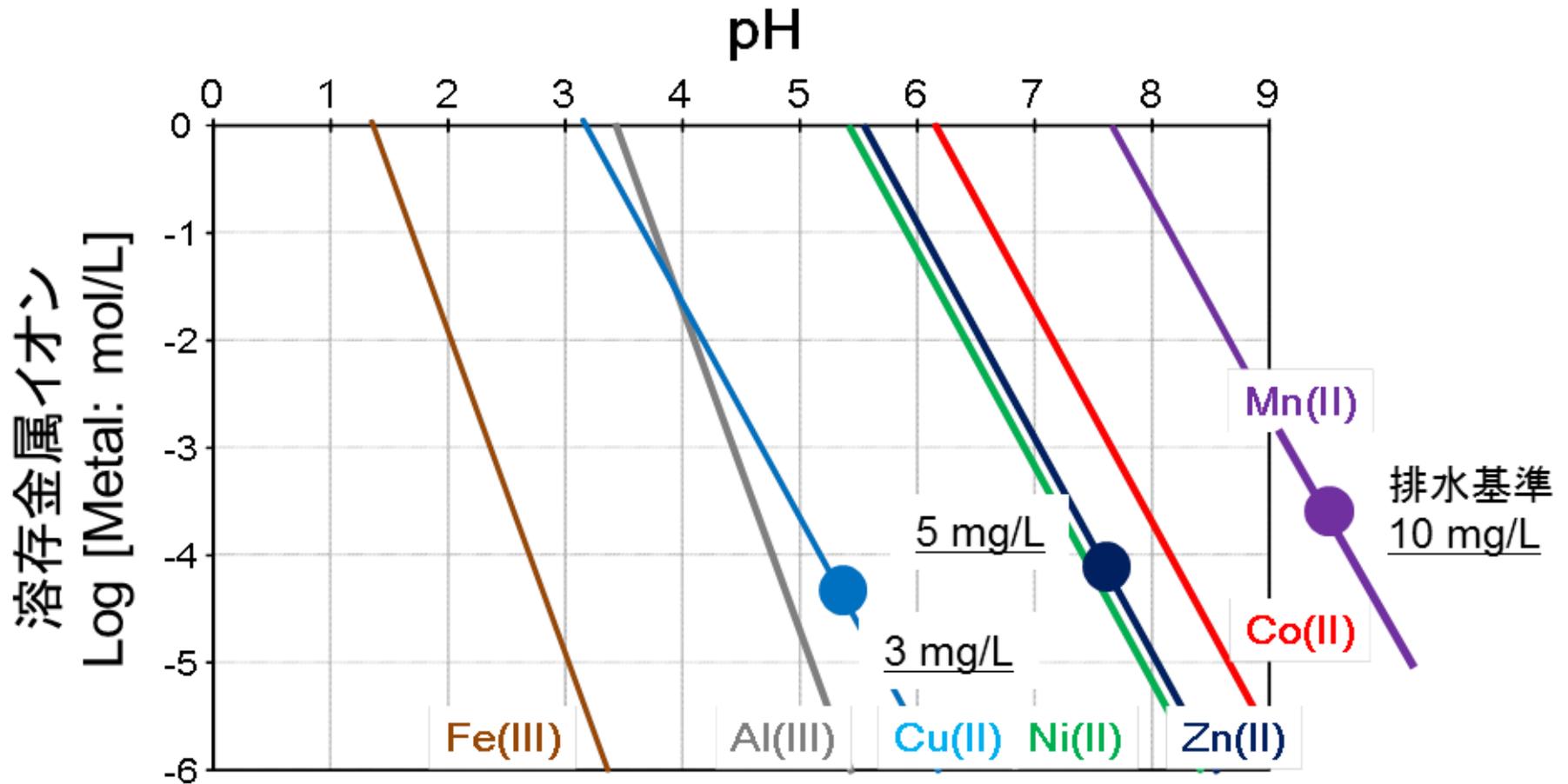
- 中性付近でマンガンを不溶化
- 亜鉛やカドミウムなど他の金属が混在する場合、マンガン酸化物に取り込まれ、同時除去が可能

※ 鉱山で発生するマンガン含有坑廃水では、強アルカリ条件(pH10)で水和物を形成後、凝集沈澱で除去。処理水は酸で逆中和して放流。



- ・薬剤(アルカリ、酸、凝集剤)の削減
 - ・スラッジの減容化
 - ・省力化
- が期待される

溶存金属イオン濃度に及ぼすpHの影響

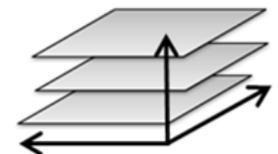


開発が期待されるマンガン酸化菌利用技術(2)

■ 微生物が作るマンガン酸化物の産業利用

- 有害金属、レアメタル、レアアースの高性能吸着剤
(土壌・地下水の汚染防止対策、有価物回収)
- 有害物質の酸化剤
- 有機合成の酸化触媒(Nishina et al., 2012)
- 燃料電池の電極材料(Priya et al., 2019)

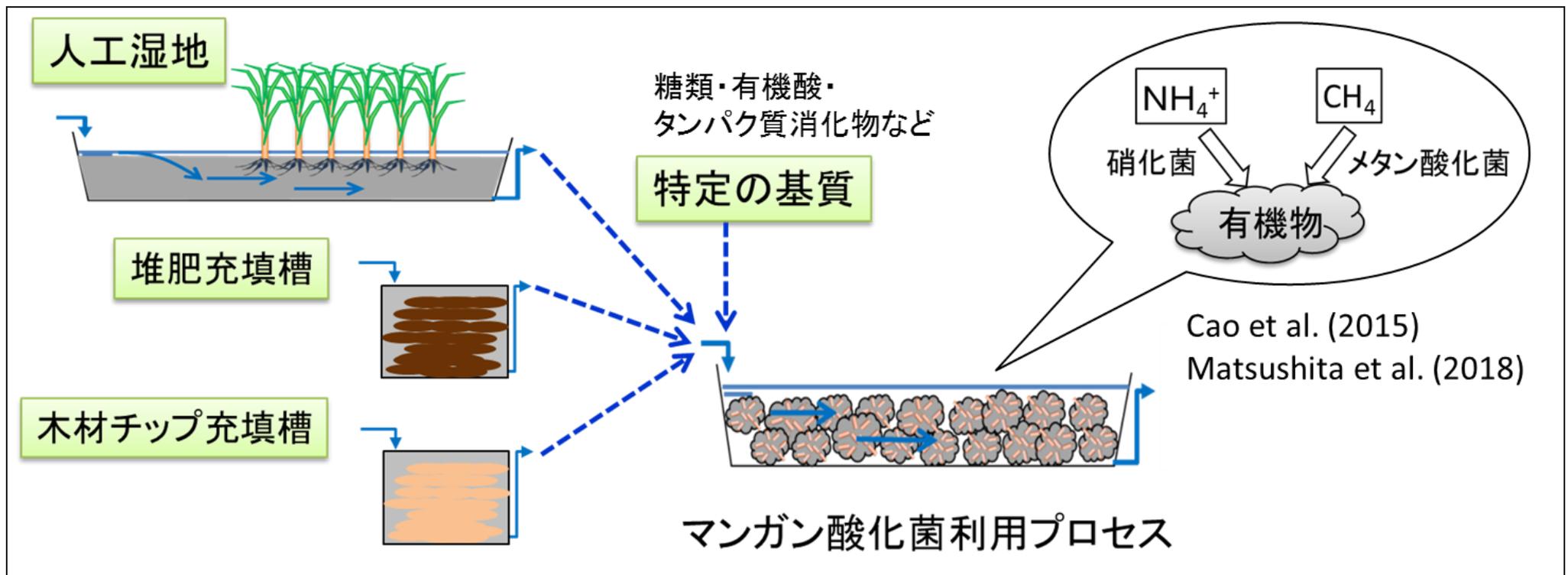
- マンガン酸化物: ナノシート構造
(表面積: $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$)
結晶サイズ: $10 \times 10 \times 2 \text{ nm}$
(35原子のMnシート、2~3層)



- 負電荷に富み、金属陽イオンを吸着
(Mnに対してモル比で30%程度)

マンガン酸化菌利用技術の現状と問題点(1)

- 増殖させるために、有機物の供給が必要(従属栄養)
 - 安価な有機物の利用／有機物供給量の制御も課題
 - 硝化菌を活用した有機物供給システムが考案

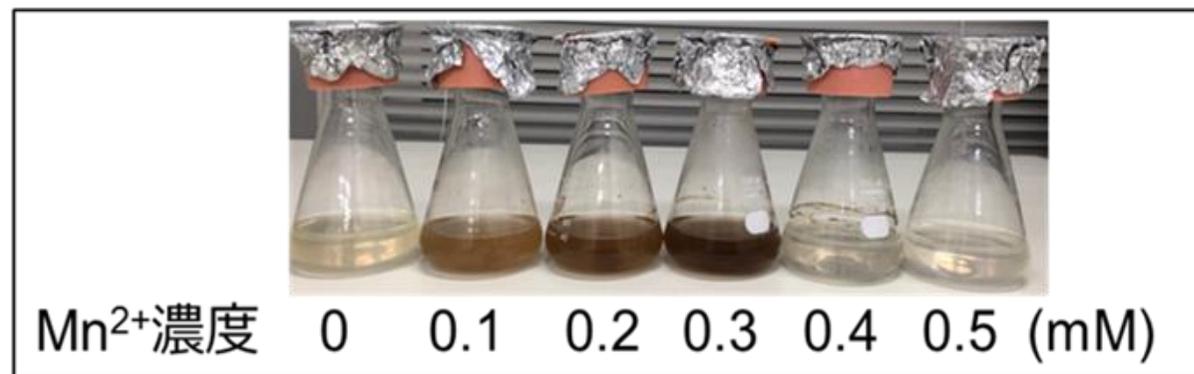


マンガン酸化菌利用技術の現状と問題点(2)

- しばしば、高濃度のマンガン(50 mg/L前後)や微量で混在する亜鉛などによって阻害

(例) マンガン酸化細菌U9-1i株は以下の条件では酸化せず

- Mn^{2+} 濃度 : 22 mg/L (0.4 mM)以上
- Zn^{2+} : 1 mg/L、 Cu^{2+} : 3 mg/L、または Cd^{2+} : 2 mg/Lが混在



- 一般的に酸性条件でははたらかない → pH7に中和

新技術の特徴

- マンガン酸化細菌を利用した廃水処理装置及び処理方法、利用する微生物群集とその培養方法
- 有機物、あるいは既知の独立栄養細菌の基質（第一鉄、還元型硫黄、アンモニウムイオン、亜硝酸塩）を供給しなくても、マンガン酸化細菌が保持され、マンガン酸化が持続的に進行する微生物培養系を構築
- この微生物培養系の利用により、特定の基質を供給しなくてもマンガン含有廃水の処理が可能
- 一般的に苦手とされる高濃度マンガン（20 mg/L～）、亜鉛（6 mg/L）に対しても高い処理能力を発揮
- この微生物培養系の利用により、特定の基質を供給しなくてもマンガン酸化物を生産することが可能

実証データ(1)

環境試料を用いて、無機塩培地(pH 7.5、特定の基質無添加)でマンガン酸化集積培養系を構築



- 20～50 mg/Lの二価マンガンを含む無機塩培地中で、マンガン酸化が繰り返し起こることを確認 (マンガン酸化物の蓄積)
- 加熱処理(70°C、10分)または毒物(NaN_3)の添加により、大きく阻害 → Mn酸化 = 生物反応

実証データ(2)

- バイオリアクター(接触酸化槽)を作製
- 模擬廃水を通水しながら、槽内でマンガン酸化細菌を集積
- マンガン(20~60 mg/L)及び亜鉛(6 mg/L)を含む廃水に対して、90%以上の除去率を達成

〔排水基準値: Mn 10 mg/L
Zn 2 mg/L〕

【運転条件】

- 接触濾材を充填
(リアクター有効容積3L)
- pH 7.0~8.0
- 水理的滞留時間(HRT):
0.5~3日
- 暗条件

実証データ(3)

- 取得した培養系内にマンガン酸化細菌が保持されているか、次世代シーケンサーを用いて菌叢を解析
- 既知のマンガン酸化細菌群及び特定の従属栄養細菌群が保持されていることが判明

解析した全リード数に占める割合(%)

★ 0.01~1, ★★ 1~10, ★★★ 10~

| | 回分培養系1 | 処理槽1 | 処理槽2 |
|------------|--------|------|------|
| マンガン酸化細菌 | | | |
| A種 | ★ | ★ | ★★ |
| B種 | ★ | ★ | ★ |
| 特定の従属栄養細菌群 | | | |
| C種 | ★★★ | ★★★ | ★★ |
| D種 | ★★★ | ★★ | ★★★ |
| E種 | ★★ | ★★★ | ★★ |

想定される用途

- 坑廃水など、有機物がほとんど含まれない
廃水の除マンガン／金属回収

薬剤使用量削減、スラッジ減容化、省力化のメリットが大きいと考えられる

- 材料としてのマンガン酸化物生産

上記メリットに加えて、有機物（添加物、菌体）の混入を極力抑えた酸化物が得られることもメリットである

実用化に向けた課題

- 水処理では模擬廃水を用いたラボ試験で効果を確認済みで、今後は、実廃水に適用してデータを取得する
- データ取得により、水処理装置の設計指針作成や装置の最適化が必要である
- 材料としてのマンガン酸化物の利用では、マンガン酸化物の物性を精査し、産業利用の展開を検討する

企業等への期待

- マンガン含有廃水を排出する産業分野では本技術の導入が有効と考えており、共同での処理プロセスの開発を希望している
- マンガン酸化物の産業利用を推進したいと考えており、興味ある企業を求めている

本技術に関する知的財産権

■ 発明の名称

廃水処理装置、微生物群集、微生物群集の培養方法、及び廃水処理方法

■ 出願番号： 特願2019-164687

■ 出願人： 公立大学法人秋田県立大学

■ 発明者： 宮田直幸、藤林恵、岡野邦宏

お問い合わせ先

秋田県立大学

地域連携・研究推進センター

コーディネーター 佐藤 博

TEL 018-872-1693

FAX 018-872-1673

E-mail satohi3@akita-pu.ac.jp