

3S-Dp01 バイオマイニング研究の新展開

○沖部 奈緒子, 笹木 圭子
(九大院・工・地球資源)
okibe@mine.kyushu-u.ac.jp

バイオマイニング (biomining: 微生物を利用した鉱業技術) による金属資源の商業生産は、現在、銅鉱石からの銅の溶出 (バイオリーチング; bioleaching) を始め、鉱石・精鉱からの金抽出の前処理 (バイオオキシデーション; biooxidation) を主として、世界各地で行われている。世界的な高品位鉱石の枯渇に伴い、金属資源の開発は、低品位鉱石や難処理鉱石への依存が大きくなってきている。銅鉱山の開発においても、より深部の鉱体からの銅鉱石を採掘するに伴い、不純物としてのヒ素 (As) 含有量の増加が問題となっている。Enargite (Cu_3AsS_4) や tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) などのヒ素含有硫化銅鉱は、他の硫化銅鉱との物理選別が困難であることから、bioleaching は代替技術として期待できる。「バイオマイニング」は、広義には微生物学的な金属生産技術のみならず、金属含有廃液処理技術まで含んでおり、今回は、好熱好酸性、鉄・硫黄酸化古細菌 *Acidianus brierleyi* (以下、*Ac. brierleyi*) を利用した enargite のバイオリーチングおよび、銅製錬廃液からの亜ヒ酸 (As(III)) の不動化に関して紹介する。

(i) Enargite のバイオリーチング

Ac. brierleyi を用いた enargite のバイオリーチング実験を、pH1.5、70℃にて行った。27 日間で 90% 以上の銅を浸出しており、同時に毒性の高い As(III) を不動化することで、*Ac. brierleyi* はその毒性を回避していた。まず、*Ac. brierleyi* がエネルギー源とする Fe(II) は Fe(III) に酸化され、 Fe(III) は続いて化学的に enargite を酸化分解する。その結果、enargite から Cu(II) と As(III) が溶出する。鉱物表面が電子媒体となることで、 Fe(III) は Fe(II) へ還元、 As(III) は As(V) へ酸化される。細胞表面の EPS (細胞外ポリマー) 層内で局所的にイオンが過飽和となった場所で、scorodite (FeAsO_4) や potassium jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) に加えて cupric arsenate ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$) や元素硫黄が生成したと示唆された。微生物を利用することによって、これらのヒ素含有鉱物を効率的に分解し、また、その機構を解明することで、将来的に難処理性鉱物を金属資源として開発することが可能になると考えられる。

(ii) 銅製錬廃液からの As(III) の酸化・不動化

今回対象とした製錬廃液は、 As(III) および Fe(II) がそれぞれ数 g/L 程度含まれ、pH 1.0-2.0、温度 50-80℃である。同じく、*Ac. brierleyi* を利用し、廃液中の As(III) の酸化・不動化を試みた。 Fe(II) を含まない培地では、*Ac. brierleyi* による微生物学的な As(III) 酸化反応が確認され、特に yeast extract の添加によってその効果が顕著に表れた。 Fe(II) 含有培地では、実験開始後 Fe(II) は速やかに Fe(III) へ酸化、 As(III) は As(V) へ酸化した。全 Fe 濃度と全 As 濃度の減少には相関が見られ、初期 Fe(II) 濃度に応じて生成する二次鉱物の種類が異なることが XRD (X-ray diffraction) および Raman spectroscopy にて確認された。初期モル濃度比 $\text{Fe(II)/As(III)} = 1.4$ においては二次鉱物として scorodite が生成した。Scorodite は、その熱力学的安定性、高密度性、低い鉄要求性などの面から廃棄に際して理想的な不動化形態であると言える。 As(III) の酸化と scorodite としての As 不動化を単一のバイオプロセスにて同時達成し得ることが本研究で示された。

3S-Dp02 鉄バクテリア *Gallionella* 研究の新展開

○鈴木 智子¹, 橋本 英樹¹, 石原 博通¹, 松本 展幸¹, 赤江 裕太¹, 豊田 和弘², 白石 友紀³, 久能 均¹, 高田 潤¹
(¹岡山大院・自科, ²岡山大院・環境生命, ³岡山県生科総研)
suzukito@cc.okayama-u.ac.jp

酸化鉄は、金属酸化物の中でも非常に汎用性が高いため重要な工業材料のひとつとなっており、組成や構造の異なる様々な酸化鉄が人工合成され磁気記録媒体や触媒、顔料など幅広い分野で利用されている。一方、自然界には鉄やマンガンの酸化物を生成する微生物が数多く存在する。この種の微生物には、細菌や菌類のみならず藻類や原生動物が含まれ、人為的もしくは自然環境下で鉄やマンガンの酸化物を生成する (1)。自然環境中に常在する、ある種の鉄酸化細菌は、鉄分を多く含む地下水の湧出水や側溝、小川などの水圏に生息し、黄褐色の沈殿物を生成する (2)。この沈殿物の正体は、水中に溶存する二価の鉄イオンが鉄酸化細菌によって酸化されることにより生じた酸化鉄で、常温・常圧・中性 pH・貧栄養の環境条件下で生成される (3)。演者らは、鉄酸化細菌の代表的種 *Gallionella ferruginea* が生成するらせん形紐状の酸化鉄に着目し、工学的材料としての利用に向けて、その特性を詳細に明らかにしてきた。ここでは、紐状酸化鉄の材料学的特徴の解析結果とともに、工学材料としての利用例を紹介する。

G. ferruginea は、beta-proteobacteria に属する細菌で、有柄細菌とも呼ばれている。それは、ソラマメ型細胞の長径の片側から多数のねじれた紐状酸化鉄が伸長し、細胞に付属する柄 (stalk) のように見えるためである。この酸化鉄繊維の表面には微細な凹凸があり、その基質は径約 3nm の最小粒子の集合体から成っていることが高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 解析で明らかになった。比表面積および細孔分布を解析したところ、270 m^2/g という広い比表面積を持ち、径約 1nm の細孔が分布する多孔質体であることが明らかとなった。これは、繊維表面に存在する微細な凹凸や繊維間隙に起因すると考えられる。また、結晶構造解析によって、それら酸化鉄が完全な非晶質 (Amorphous) であることが明らかになり、さらに、SEM-EDX 解析により、stalk 基質は酸素の他に、鉄、ケイ素とリンを含み、それらの構成比が $\text{Fe:Si:P} = 79:16:5$ (at%) であること、および、これらの元素がナノスケールでほぼ均一に分布していることが明らかになった。FT-IR 解析で検出される特徴的なピークは、ケイ素やリンが酸素を介して鉄と結合していることを示し、さらに、水酸基に帰属するブロードなピークは、かなり多量の吸着水を含むことを示した。一本の細い繊維 (約 10nm) の内部には炭素が網目状に分布していることが電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) で示されたため、stalk は有機・無機ハイブリッドから成ると結論した。

演者らは、stalk の特性を基として、さまざまな工業的活用法を模索しており、これまでに、赤色顔料や触媒担体、Li イオン二次電池の電極材としての活用により明るい兆しを見出している。今後は、本菌の単離と培養による stalk の安定的な大量生成を可能にする研究を進めていく所存である。本研究は、平成 20 年度文部科学省特別教育研究推進経費 (J.T.), JSPS 科研費 24780073 (T.S.) および JST CREST 「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」事業 (J.T.) の成果である。

【参考文献】

- 1) Ghiorse, W. C., Ann. Rev. Microbial. 38, 519-521 (1984)
- 2) Matsushita, T., J. hygienic Chem. 15, 219-224 (1969)
- 3) Comell, R. M. and Schwertmann, U., "Iron Oxides", 2nd Edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag, 484-489 (2003)

New Research Approach of Iron-oxidizing Bacterium, *Gallionella ferruginea*

○Tomoko Suzuki¹, Hideki Hashimoto¹, Hiromichi Ishihara¹, Nobuyuki Matsumoto¹, Yuta Akai¹, Kazuhiro Toyoda², Tomonori Shiraishi³, Hitoshi Kunoh¹, Jun Takada¹
(¹Grad. Sch. Nat. Sci. Technol., Okayama Univ., ²Grad. Sch. Environ. Life Sci., Okayama Univ., ³Res. Inst. Biol. Sci., Okayama Pref.)

Key words *Gallionella ferruginea*, iron-oxidizing bacterium, organic/inorganic hybrid

The latest aspects in "biomining" research

○Okibe Naoko, Sasaki Keiko
(Dept. Earth Res. Sys. Eng., Fac. Eng., Kyushu Univ.)

Key words *Acidianus brierleyi*, arsenic, bioleaching, biomineralization