



Title	細菌によるセレンおよびテルルの還元・揮発化と排水からの回収プロセスへの応用に関する研究
Author(s)	鏡, つばさ
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59905">https://hdl.handle.net/11094/59905</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	かがみ うばき 鏡 　　　うばき
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学位記番号	第 26237 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科環境・エネルギー工学専攻
学位論文名	細菌によるセレンおよびテルルの還元・揮発化と排水からの回収プロセスへの応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 池 道彦 (副査) 教授 栗津 邦男 准教授 惣田 訓

#### 論文内容の要旨

セレンとテルルはレアメタルとして価値が高い一方、その毒性のため水質汚濁防止法の排水基準項目と要調査項目にそれぞれ指定されており、排水中からの除去・回収技術の確立が求められている。本研究では、微生物による揮発化反応を利用して、排水からセレンおよびテルルを回収するプロセスの構築を目的とした一連の実験的検討をおこなった。本論文は、緒論、4章からなる本論、および総括並びに結論から構成されている。

第1章では、既報のセレンおよびテルルの揮発化微生物の特徴をまとめた。微生物によるセレンのメチル化による揮発化経路には複数の報告例があるが、テルルの揮発化経路に関する知見は非常に少ないことが明らかとなった。

第2章では、セレン酸還元菌として分離された *Pseudomonas stutzeri* NT-1 のセレン揮発化能を特徴づけた。NT-1株は、1mMのセレン酸、亜セレン酸、または元素態セレンの何れをも好気培養条件下で効率的に還元揮発化し、144時間後にはそれぞれ、88%、86%、および75%を気相へと移行させることができた。ここで、最大揮発化速度は、それぞれ7.4  $\mu\text{mol/L/h}$ 、7.6  $\mu\text{mol/L/h}$ 、および6.5  $\mu\text{mol/L/h}$ と算出され、既報の微生物学的セレン揮発化速度としては最も高いものとなった。また、NT-1株によるセレンの揮発化産物は、主に dimethyl diselenide であり、dimethyl selenide や dimethyl selenenyl sulfide も生じることが明らかとなった。

第3章では、金属工場の排水溝から、亜テルル酸耐性細菌 *Stenotrophomonas maltophilia* TI-1、*Ochrobactrum anthropi* TI-2、および *O. anthropi* TI-3 を分離し、その揮発化能を特徴づけた。これらの細菌株は30 mMの亜テルル酸に対して耐性を有し、テルルを dimethyl telluride の他、dimethyl ditelluride や dimethyl tellurenyl sulfide として揮発化した。しかし、好気培養において、1 mMの亜テルル酸の揮発化率は、32日経過しても最大で24%であり、揮発化による排水からのテルルの回収に利用するには不十分なものと考えられた。ただし、TI-1株、TI-2株、およびTI-3株による水相からの亜テルル酸の最大除去速度は、それぞれ130  $\mu\text{mol/L/h}$ 、58  $\mu\text{mol/L/h}$ 、および62  $\mu\text{mol/L/h}$ と非常に高かったことから、これらの細菌株はテルルの固化回収には適用し得ることが示唆された。

第4章では、揮発化反応が顕著であったセレンを対象を絞り、実容積3 Lのジャーファーマンターを用いて、NT-I株による水相からのセレン酸の揮発化速度の向上を図るとともに、その揮発化回収が可能であることを実証した。ジャーファーマンターの制御条件を最適化し、温度38℃、pH9.0、攪拌速度250 rpm、通気量1 L/minで回分培養を行った結果、0.5 mMのセレン酸を含む培地からのセレンの最大除去速度は16  $\mu\text{mol/L/h}$ に向上した。また、48時間後には水溶性セレンの81%が揮発化され、66%を夾雑物が少ない状態で簡易な硝酸トラップに回収することができ、本研究の構想が実現可能であることを示すことができた。総括ならびに結論では、以上の成果をまとめるとともに、今後の課題を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

セレンおよびテルルは、資源価値の高いレアメタルであるが、生物に対する毒性を有することから水質汚濁防止法の排水基準項目と要調査項目にそれぞれ指定されており、排水中から効率的に除去するとともに、資源化し得る形で回収する技術の確立が望まれている。

本論文は、微生物による揮発化反応を利用することで、これまでの物理化学的プロセスでは不可能であった排水からのセレン、テルルの回収を可能とする技術の開発を目指した、一連の研究結果をまとめたものであり、緒論、4章からなる本論、および総括並びに結論から構成されている。

第1章では、既報のセレンおよびテルルの揮発化微生物に関する知見を整理し、微生物のセレンのメチル化作用による揮発化には複数の報告例があるのに対し、テルルの揮発化経路に関する知見は非常に少ないことを明らかにしている。また、既報の微生物による両元素の揮発化の効率は概して低く、排水処理等へ応用するためには、より効率の高い揮発化作用を有する微生物の取得が重要であることを明示している。

第2章では、セレン酸還元菌として分離された *Pseudomonas stutzeri* NT-I のセレン揮発化能を調べ、本菌株が、1 mM のセレン酸、亜セレン酸、元素態セレンの何れをも好気培養条件下で効率的に還元揮発化し、144 時間後にはそれぞれ、88%、86%、および75%を気相へと移行させることを示している。ここで、各態セレンの揮発化速度は、既報の微生物学的セレン揮発化速度と比べて非常に高く、NT-I 株が排水からのセレン揮発化除去・回収に有望であることを明らかにしている。また、NT-I 株によるセレンの揮発化産物は、主に dimethyl diselenide であることから、その揮発化機構が既報のものとは異なることを示唆している。

第3章では、金属工場の排水溝から、亜テルル酸耐性菌 *Stenotrophomonas maltophilia* TI-1、*Ochrobactrum anthropi* TI-2、および *O. anthropi* TI-3 を分離して、それらのテルル揮発化能を調べ、それぞれが亜テルル酸を dimethyl telluride、dimethyl ditelluride や dimethyl tellurenyl sulfide として揮発化し得ることを明らかにしている。しかし、好気培養条件下において、1 mM の亜テルル酸の揮発化率は、32 日間でも最大 24%にとどまることから、排水からのテルルの回収に利用するには不十分なものと結論するとともに、今後の効率化の方策を考察している。

第4章では、実用化研究の対象をセレンに絞り、実容積3 Lのジャーファーマンターを用いて、NT-I株による水相からのセレン酸の揮発化・回収試験を行っている。回分運転のジャーファーマンターの制御条件を最適化することで(温度38℃、pH9.0、攪拌速度250 rpm、通気量1 L/min)で、0.5 mMのセレン酸を含む培地から、極めて効率的にセレンを揮発化除去できる結果を示している。このとき、セレンの最大除去速度は16  $\mu\text{mol/L/h}$ に達し、48時間後には81%を揮発化することが可能であり、気相を硝酸中に通じることで、その大部分を夾雑物が少ない形で回収し得ることを実証している。

総括ならびに結論では、以上の成果を踏まえ、NT-I 株を活用することにより、排水中のセレンを効率的に揮発化除去し、純度が高く資源化が可能な形で回収することが可能であると結論するとともに、その実用化に向けた今後の課題を整理している。

以上のように、本論文は環境・エネルギー工学、特に、排水からのセレン等レアメタル回収技術の開発に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。