

ヒ素と鉄を酸化できる新規微生物 による水中のヒ素除去技術

愛媛大学 農学部 生物環境学科
准教授 光延 聖

2024年9月12日

従来技術とその問題点

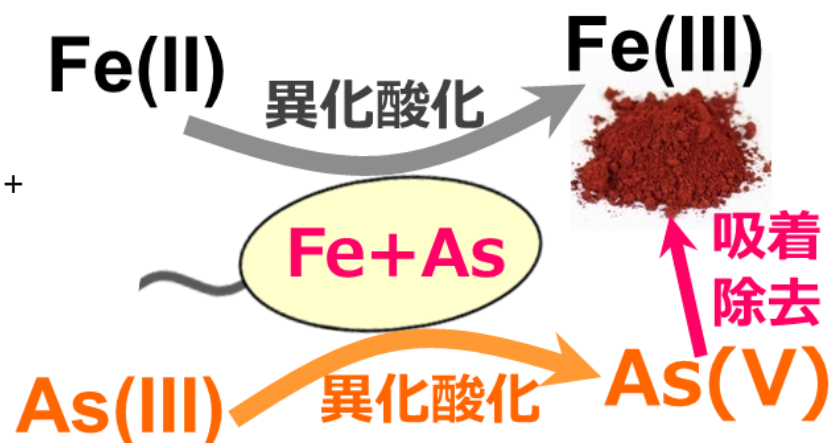
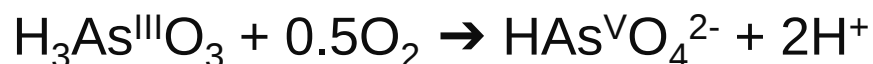
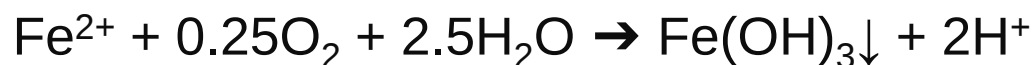
水中のヒ素の処理は、
凝集沈殿法、吸着材添加法、鉄共沈法などの
方法によって、ヒ素濃度を下げる方法が一般的

- ・ 定期的に資材投入をおこなう必要がある
- ・ 低吸着性&高毒性の亜ヒ酸 (As^{III}) 処理が不完全になりやすい、などの課題が多い

新技術の特徴・従来技術との比較

水中の鉄とヒ素をどちらも酸化できる 1 種の微生物を用いた技術

好氣的酸化反応



<新技術の3つの利点>

① 優れたヒ素吸着媒を合成

非晶質水酸化鉄鉱物
(ferrihydriteなど)を生合成

高い吸着能を持つ鉱物を生成
効率的にAs(III)酸化が可能

微生物がその場合成するため
付加的な資材投入の必要なし

② 水酸化鉄鉱物への吸着性



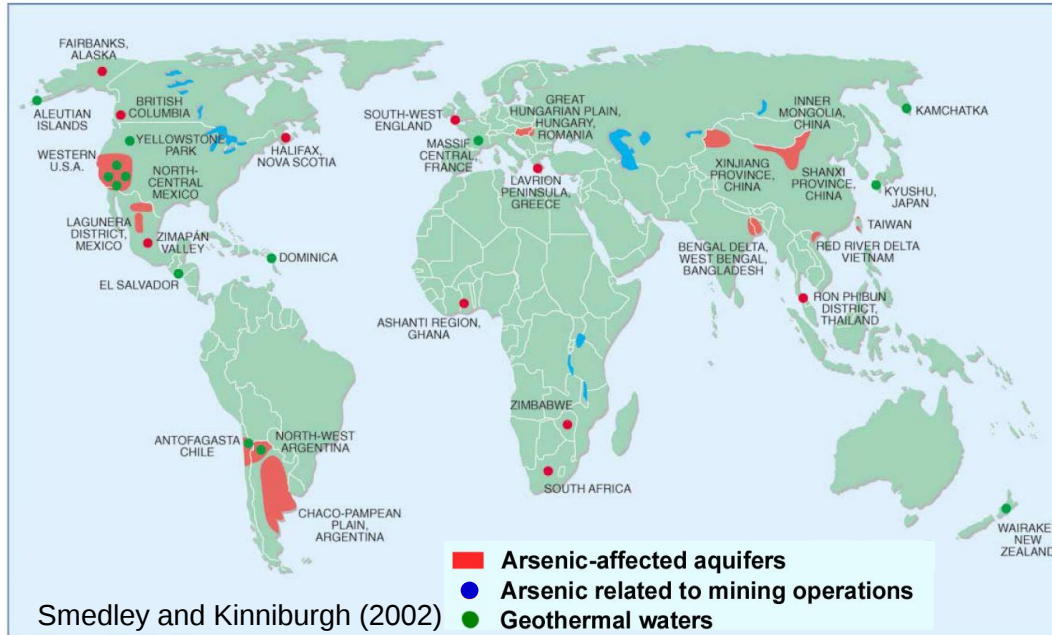
As(III)酸化によって
高い効率での除去が可能

③ 生体毒性

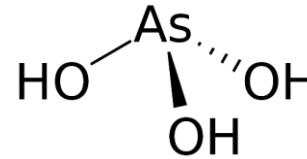


除去と同時に低毒化も！

ヒ素の特性

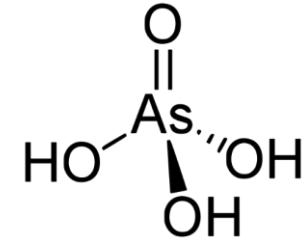


3価 亜ヒ酸



有害性：高い
吸着性：低い

5価 ヒ酸

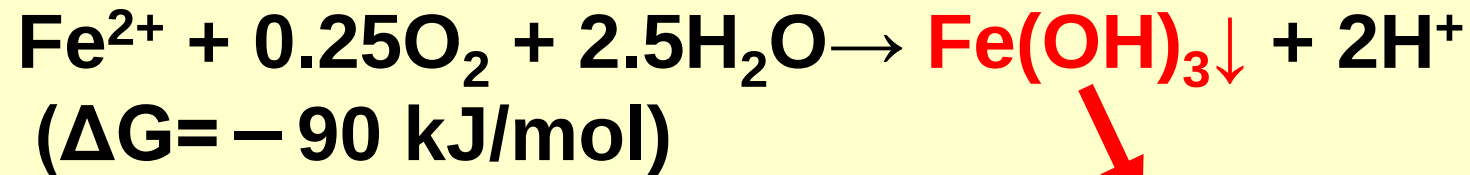


有害性：低い
吸着性：高い

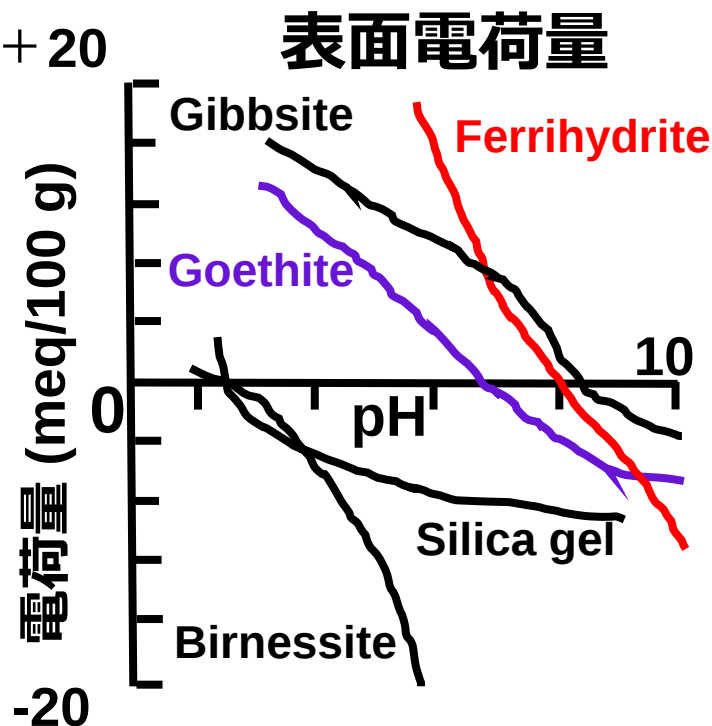
- ・ 生体有害元素（発がん性、代謝疾患をもつ）
- ・ 厳しい排水基準 (<0.1 mg/L)、水質基準 (<0.01 mg/L)
- ・ 地殻存在度が比較的高く水圏、土壌圏に広く分布
- ・ 環境中で3価、5価をとり、溶存種はオキシ陰イオン

- ・ 低吸着性の亜ヒ酸（3価のヒ素）を吸着できる資材
- ・ 亜ヒ酸を固体吸着性の高いヒ酸へ酸化できる資材 が必要

鉄酸化細菌：鉄酸化反応によってエネルギーを得る細菌



水酸化鉄鉱物を形成



Langmuir, "Aqueous environmental geochemistry" (1997)

表面積

鉱物種	表面積 (m ² /g)
Ferrihydrite	100—700
Goethite	20—200
Feroxyhyte	140—240
Hematite	2—200
Magnetite	4—100

Cornell & Schwertmann, "The iron oxides" (1996)

多量の正電荷
大きな表面積

様々な陰イオンを
吸着する優れた
吸着媒

ヒ酸、亜ヒ酸の鉱物吸着特性

大きな表面積、正電荷をもつ水酸化鉄鉱物 (とくに ferrihydrite)

→ As(III)とAs(V)どちらにとっても非常に強い吸着媒

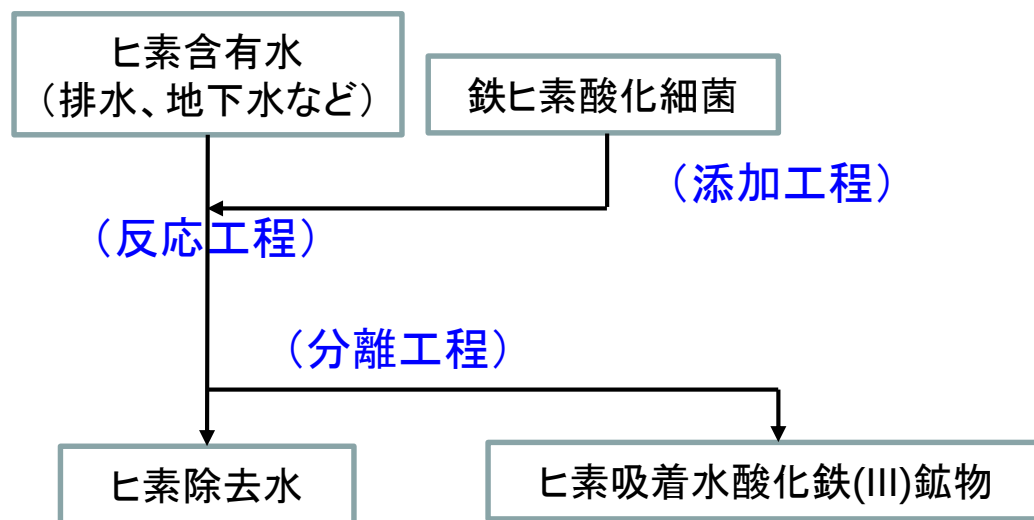
亜ヒ酸 (As(III))

ヒ酸 (As(V))

細胞毒性 環境省 (2021)	IC ₅₀ = 1.68 mg/L (毒性高い) IC ₅₀ = 26.9 mg/L (毒性低い)	
酸化鉄鉱物	吸着分配係数 K _d (L/kg) at pH 7	
ferrihydrite (Fe(OH) ₃)	7350-52000	37000-1000000
goethite (α-FeOOH)	35	1800
lepidocrocite (γ-FeOOH)	32	1000
magnetite (Fe ₃ O ₄)	80	1530
hematite (α-Fe ₂ O ₃)	31	25
酸化アルミウム鉱物		
alumina (α-Al ₂ O ₃)	42	520
gibbsite (Al(OH) ₃)	-	360
酸化マンガン鉱物		
birnessite (δ-MnO ₂)	46000	57500
粘土鉱物		
illite	98	-
kaolinite	19	760
bentonite	30	-

ヒ素除去工程

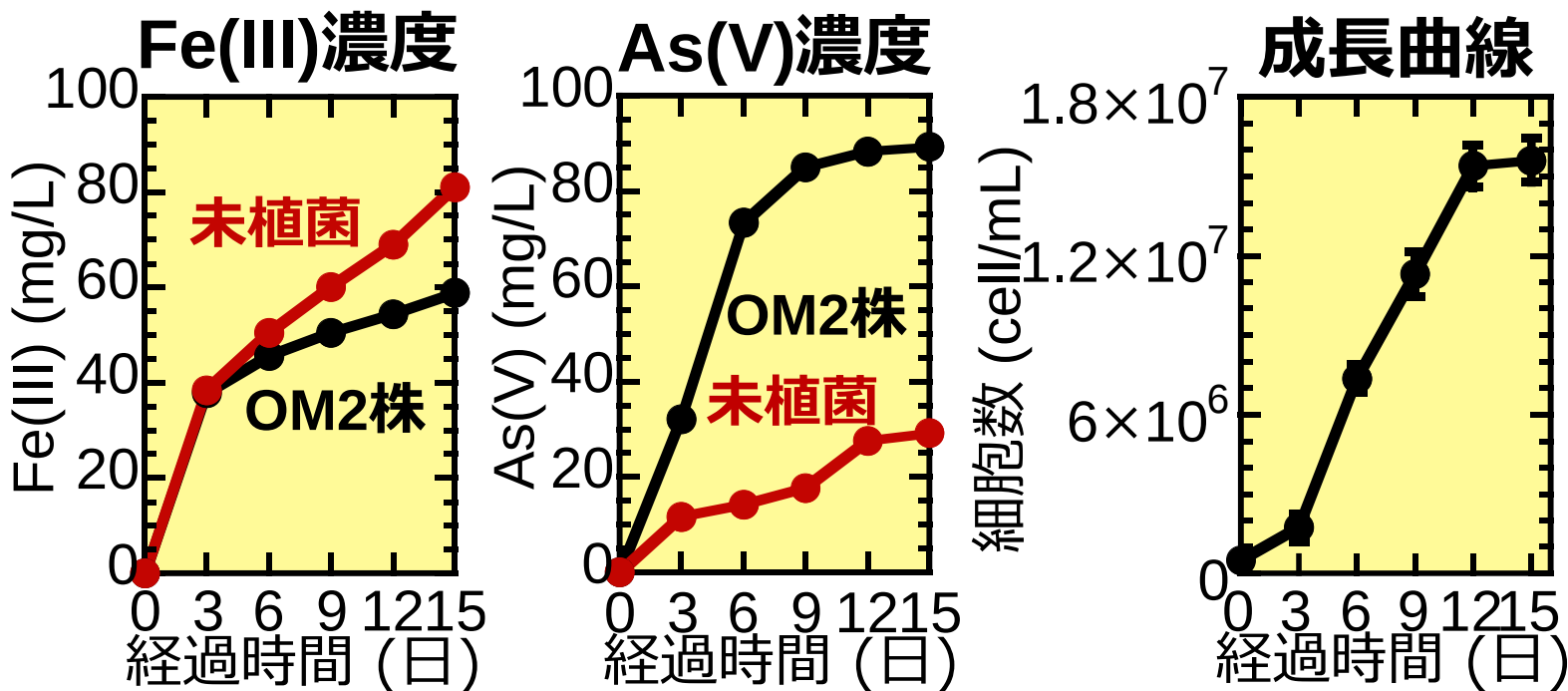
- ・本発明は、鉄とヒ素をどちらも酸化できる1種の微生物(鉄ヒ素酸化菌)を利用したヒ素除去技術
- ・鉄ヒ素酸化菌が、Fe(II)を酸化してヒ素吸着媒を生成することに加えて、As(III)を吸着性の高いAs(V)へ酸化することにより、吸着媒等の添加なしで効率的に溶存ヒ素を除去できる。



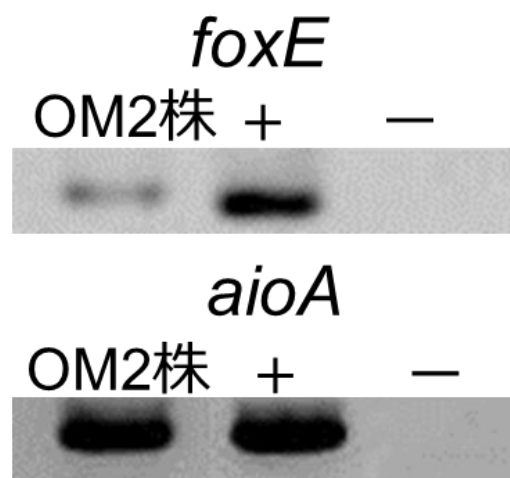
【図1】本発明のヒ素除去法

Fe(II) & As(III)共存培地

Fe(III) & As(V)濃度、細胞数、*foxE* & *aioA*発現を確認



RT-PCRによる 発現確認



※初期As(III)濃度: 1 mM

細胞数の増加にともない、Fe(III) & As(V)が増加

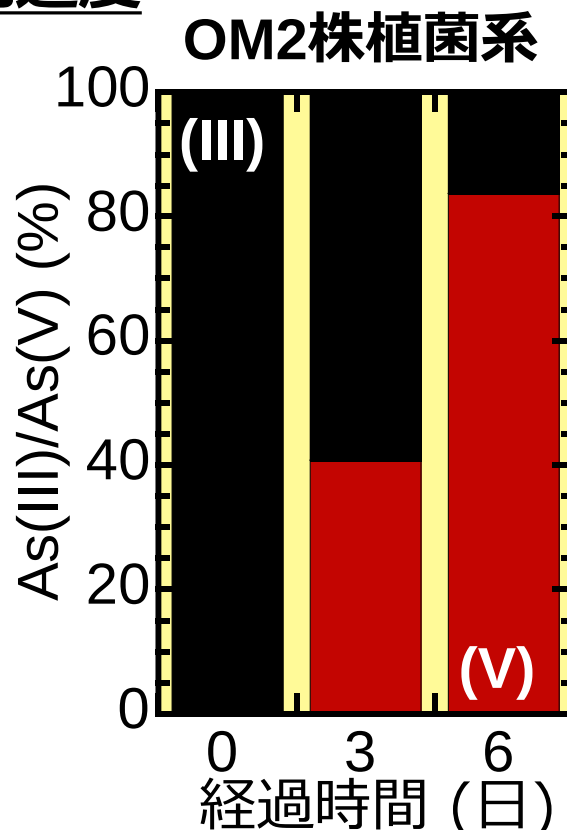
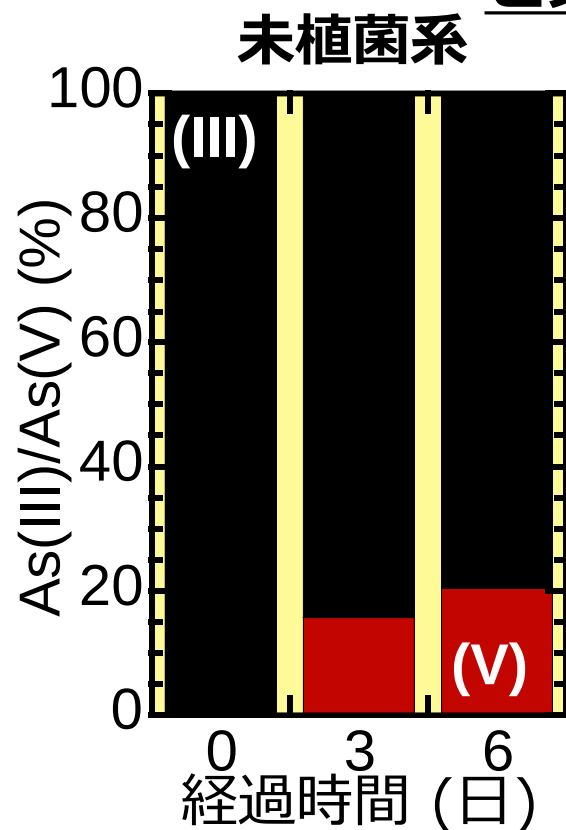
*foxE*と*aioA*の
発現を確認

鉄酸化能とヒ素酸化能を有す
Fe(II)とAs(III)をenzymaticに酸化

OM2株の鉄酸化&ヒ素酸化活性

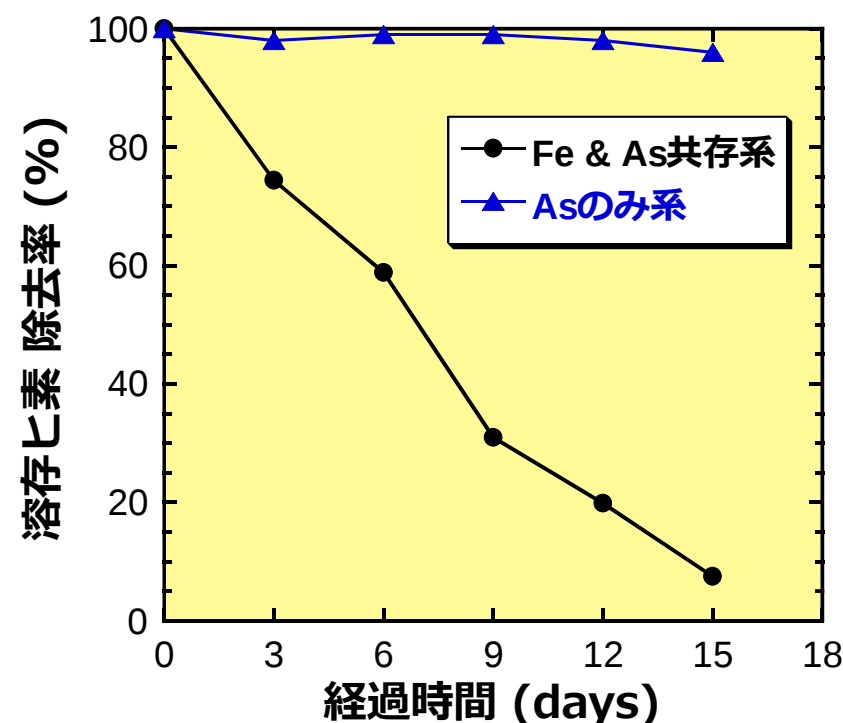
Fe(II) & As(III)共存培地において
As(V)割合、固相/液相中のAs濃度を測定

ヒ素酸化速度



※初期As(III)濃度: 1 mM

液相As濃度



OM2株植菌系の方がAs(V)割合と固相As濃度が高い
OM2株植菌系ではヒ素酸化と鉄酸化が起きている

Roseovarius OM2株の系統解析

門: *Proteobacteria*
綱: *Alphaproteobacteria*
目: *Rhodobacterales*
科: *Rhodobacteraceae*
属: *Roseovarius*

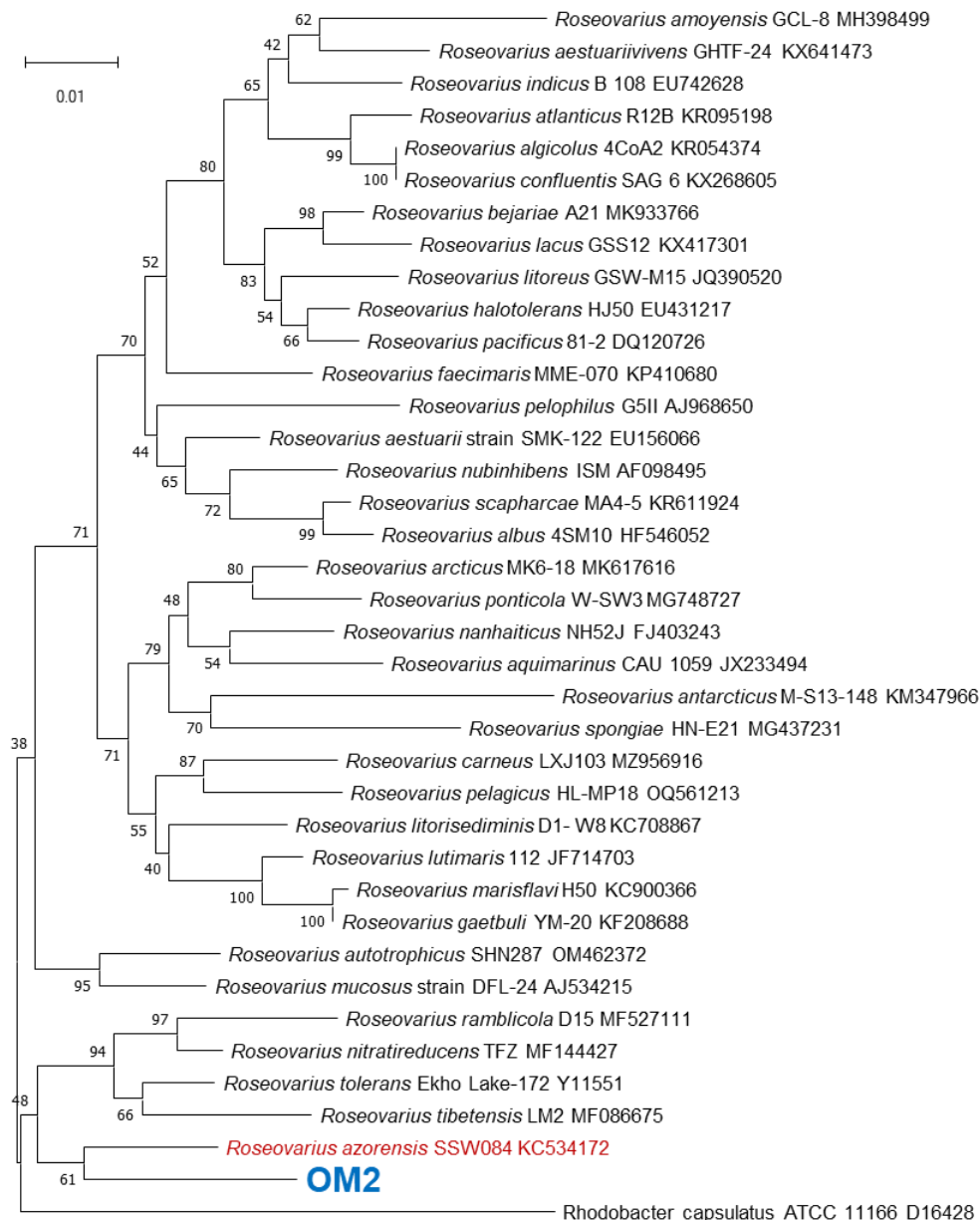
Roseovarius azorensis に近縁

	OM2株	新種の見安値
DDH	29%	< 70%
ANI	83%	< 95%
16S	96.3%	< 98.7%

*DDH : DNA-DNA Hybridization

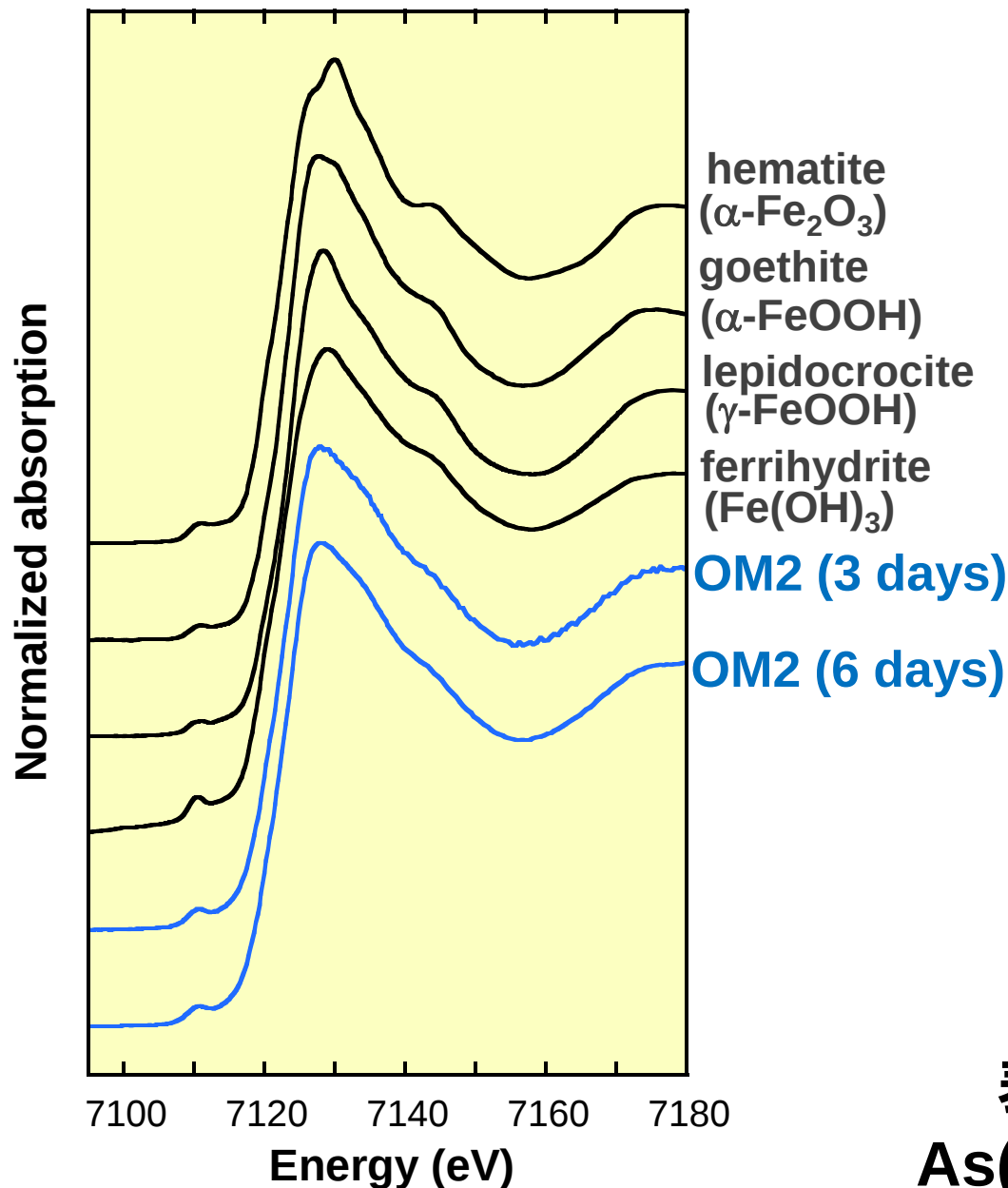
*ANI : Average Nucleotide Identity

Roseovarius属の新種



OM2株が合成した酸化鉄鉱物

Fe K端 XANES



Fe XANESスペクトル形状
→ ferrihydriteに近い形状

フィッティング結果

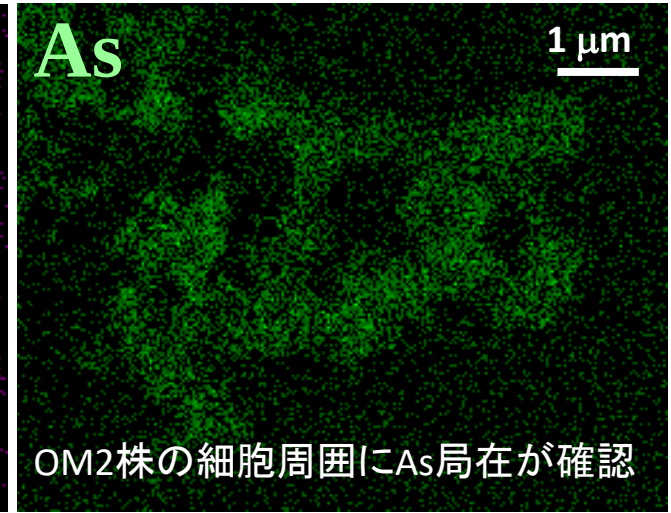
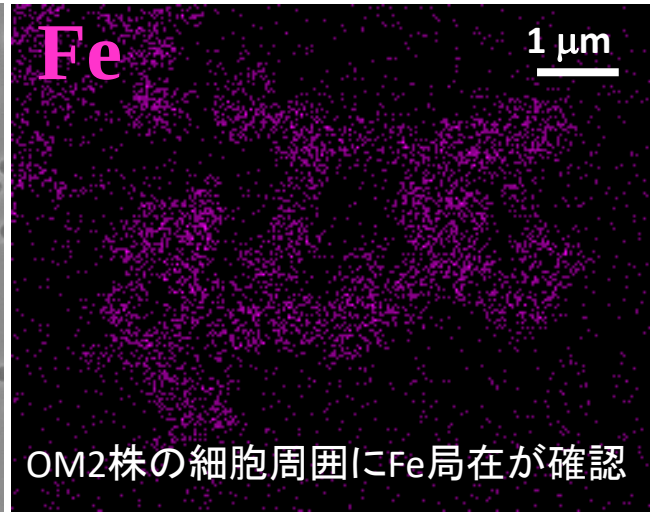
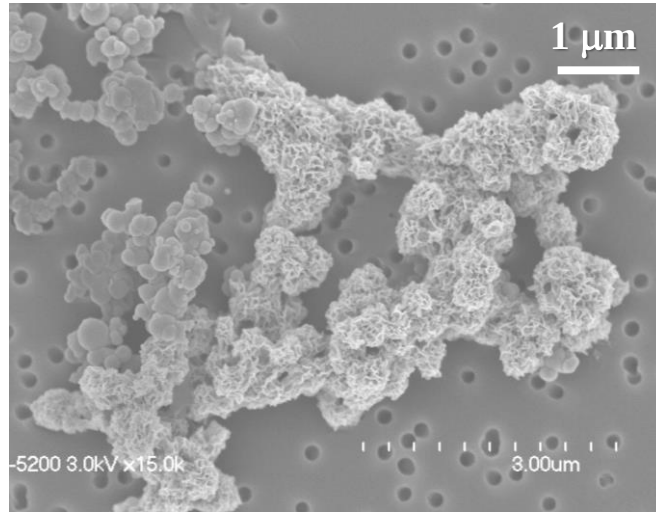
	ferri (%)	lepi (%)	goe (%)
OM2_3 d	61	10	29
OM2_6 d	62	11	27

ferrihydrite割合 61~62%

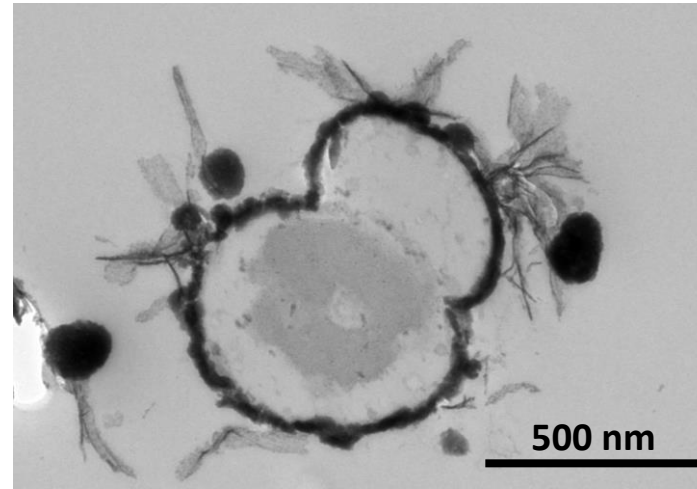
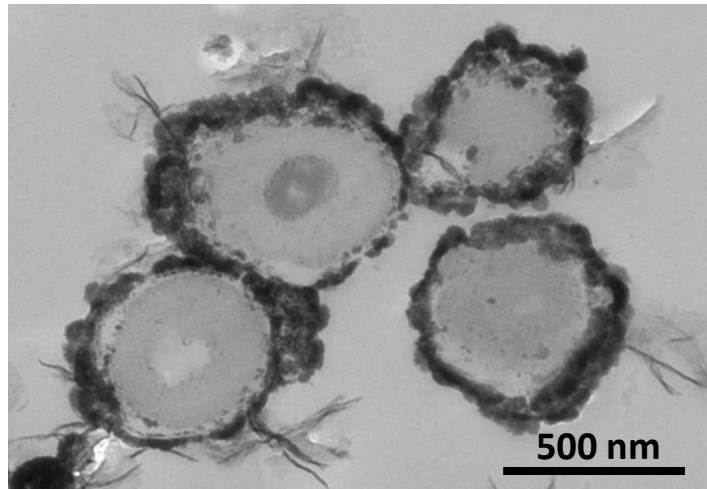
OM2株が生成した酸化鉄には
ferrihydrite が最も多く含まれる

表面積、表面正電荷が大きく
As(III) & As(V)吸着能が非常に高い

<ヒ素除去後の細胞の走査型電子顕微鏡（SEM）像>



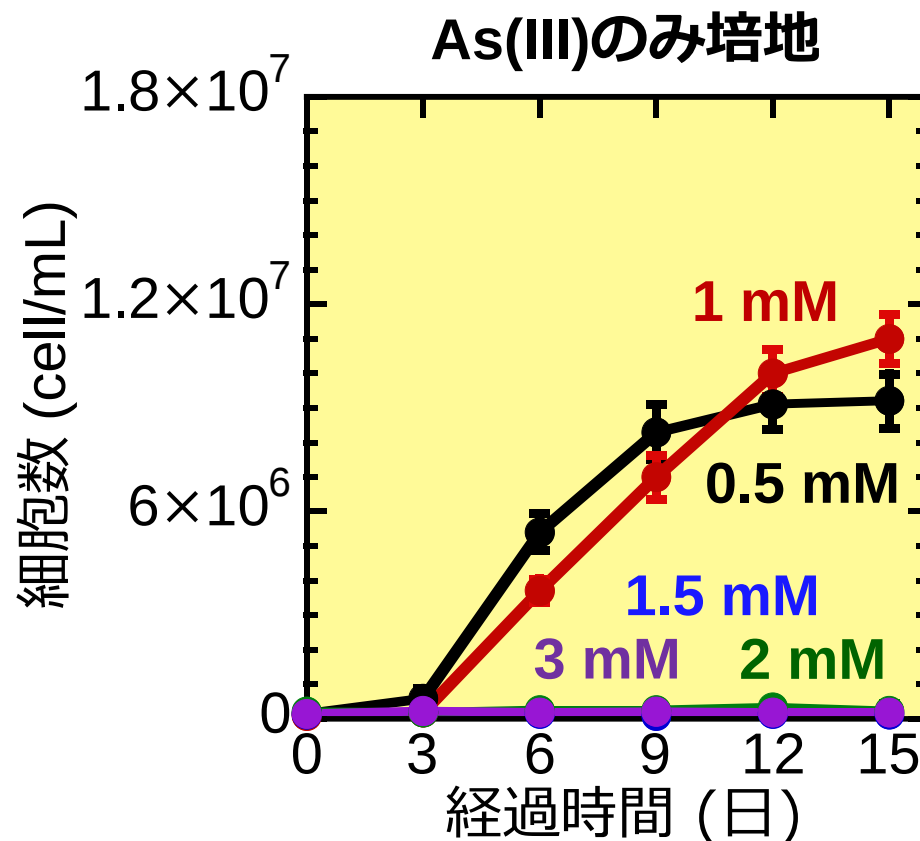
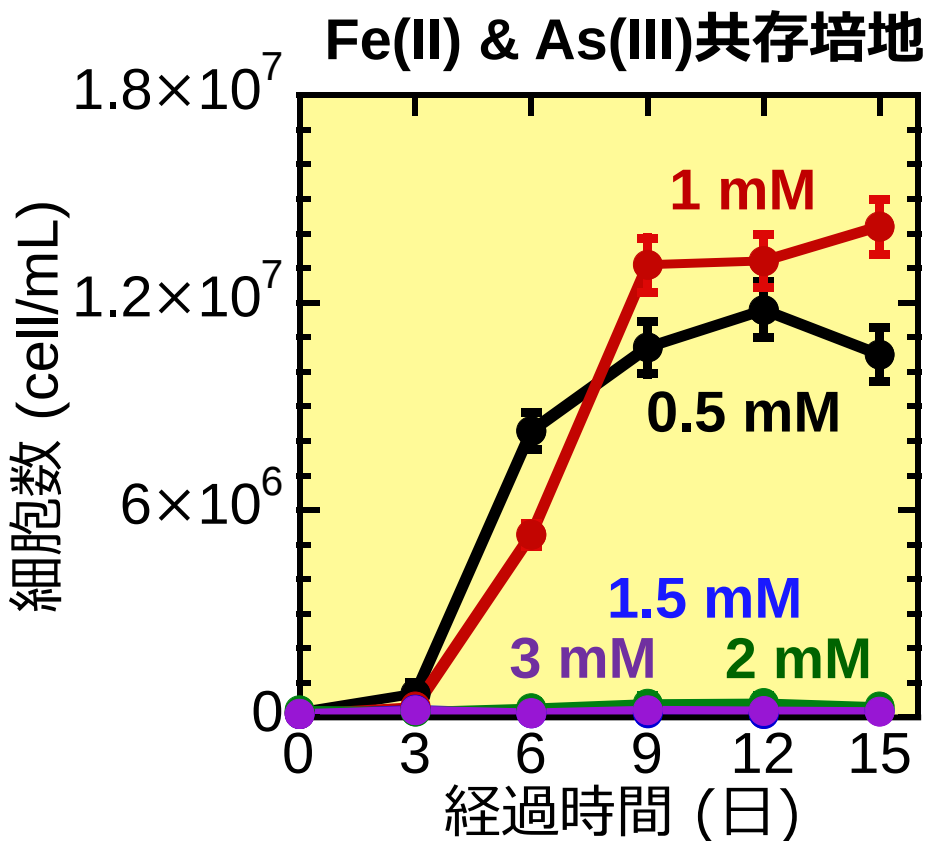
<細胞断面の透過型電子顕微鏡（TEM）像>



OM2株細胞周囲に酸化鉄鉱物（強いヒ素吸着媒）が沈殿

OM2株のヒ素耐性

Fe(II) & As(III)共存培地、As(III)のみ培地
細胞数を経時的に測定



どちらの系においても
As(III) 1 mM (=75 ppm)まで耐性をもつ
ほぼ全てのヒ素汚染排水に応用可能

- 現在、OM2株を用いて水中ヒ素の吸着除去が可能のところまで開発済み。
- 実際の現場（または模擬現場排水等）での実用性の確認を進めていきたい。
- 使用株（OM2株）は、微量ではあるが生育に有機物を必要とする。現在、有機物の添加なしでヒ素と鉄を酸化できる独立栄養性細菌の単離も進めている（集積まで完了）。

- **現場排水での効果確認については、企業の方との試料提供及び室内実験により大方確認できると考えている。**
- **したがって、現場試料の提供、実地での試料採取等をおこなっていただける企業との共同研究を希望する。**
- **微生物資材を開発中の企業、アジアへの事業展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。**

- 本技術は外部資材を投入せずヒ素を含む重金属元素の処理が可能であるため、省コスト、省エネルギー、低環境負荷の技術である点でより企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等

本技術に関する知的財産権

- **発明の名称：新規鉄酸化細菌、その鉄酸化細菌を含む資材、及びその鉄酸化細菌を用いたヒ素含有液体中におけるヒ素の除去方法**
- **出願番号：特願2023-195359**
- **出願人：愛媛大学**
- **発明者：光延 聖、大政 勝喜、植田健太郎**

お問い合わせ先

愛媛大学

研究・産学連携推進機構コーディネーター／

(株)テクノネットワーク四国(四国TLO)

原田秀治

T E L 087-813-5672

E-mail: licence_info@s-tlo.co.jp