

氏名(本籍)	おきのしょうへい 沖野祥平(広島県)
学位の種類	博士(学術)
学位記番号	博甲第2829号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	水銀還元微生物を用いた水土壤中からの水銀除去回収システムの開発に関する研究
主査	筑波大学教授 工学博士 田中秀夫
副査	筑波大学教授 工学博士 向高祐邦
副査	筑波大学教授 農学博士 中原忠篤
副査	筑波大学教授 工学博士 松村正利

論文の内容の要旨

水銀化合物は毒性が高く、その汚染は現在も世界各地で深刻な問題となっている。その様な中、安価でしかも多量の化学物質を必要としない、生物を用いた水銀除去技術が注目されている。本研究では、水銀で汚染された水土壤の修復、及び工業廃水の処理に応用可能な水銀還元微生物を用いた水銀除去システムの構築を目的とした。

まず、*Pseudomonas putida* PpY101/pSR134による培養液中からの水銀除去について検討を行った。その結果、 10mg l^{-1} の塩化第二水銀を含んだ液体培地中から13時間ではほぼ100%の水銀を除去し、さらに細胞が阻害されることなく増殖することが認められた。また、 $20-37^{\circ}\text{C}$ の広い温度下で水銀除去が認められ、水中からの水銀除去への応用の可能性が示唆された。

水銀汚染水環境などの浄化を目的として、*P.putida* PpY101/pSR134休止菌体による、水溶液中からの水銀除去を試みた。水銀還元反応の最適条件を求めたところ、 30°C 、 $\text{pH}7.0$ 及びチオグリコール酸ナトリウムの添加が*P.putida* PpY101/pSR134の水銀還元反応に最適であった。さらに、実際の水銀汚染水環境の浄化を目的とし、塩化第二水銀を添加した河川水及び海水からの除去を試みた。その結果、効果的な除去が見られ、実際の水環境の浄化への応用の可能性が示唆された。

次に、水銀汚染土壌の微生物による浄化を目的とし、土壌スラリーからの除去を試みた。土壌に吸着した水銀の除去には、水銀に高い親和性を有する Cl^{-} を含んだ NaCl を用いた。 NaCl の添加(0.2M)によって添加水銀の約60%が気化回収された。また、海水を用いて除去を試みたところ、最大で約55%の水銀が回収され実用化への可能性が広がった。各種供試土壌からの水銀除去を試みたところ、 pH 及び全炭素比が回収率と高い重相関を示し、土壌の pH が高く、有機物質含量が低い場合に除去率が高いことが認められた。

さらに、水銀を含んだ廃水の連続処理を目的として、*P.putida* PpY101/pSR134を固定化して塩化第二水銀の除去を試みた。まず固定化担体の選択を行ったところ、アルギン酸カルシウムが水銀除去活性の高さの点から適していることがわかり、固定化することによって菌体の熱及び保存に対する水銀除去活性の安定性が向上した。次に、水銀除去回収システムを用いて回分操作による除去試験を行い、SEM及びEDS分析の結果より固定化ビーズ中に多くの水銀が蓄積されることが示された。さらに充填層型リアクター及び混合型リアクターを用いて連続的な水銀除去を試みたところ、80hでアルギン酸固定化ビーズが崩壊したために水銀濃度が上昇したが、塩化カルシウムを添加することにより、400時間以上の長期にわたり除去能が維持された。長期間の運転が簡便に行えることから、

本システムの水銀還元微生物の水銀汚染廃水処理への利用の可能性が示された。試験終了後にHgトラップ及び固定化ビーズ中の水銀濃度を測定したところ、充填層型リアクターでは固定化ビーズ中に約80%が蓄積されたのに対し、混合型リアクターではHgトラック中に80%以上が回収された。菌株及び固定化担体が同じであっても、固定化菌体によって還元された水銀の分布はリアクターのタイプによって異なる事が示された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

申請論文は、水銀で汚染された水土壤の修復、及び工業廃水の処理に応用可能な水銀還元微生物を用いた水銀除去システムの構築を目的として検討したものである。まず第一に水銀汚染水の浄化にポイントを絞り、新規な水銀除去回収リアクターシステムを構築し、人工水銀汚染水、河川水および海水からの水銀二価イオンの除去を試み、いずれも94-99%の除去回収が達成された。続いてこれまでに報告のない水銀汚染土壤の修復を目的として検討を行い、①水銀汚染土壤から水銀の水相への移動、②水相からの生物的水銀除去回収、という2つのステップを経ることによって土壤からの水銀除去を可能にし、微生物を用いた水銀汚染土壤修復の可能性を大きく広げた。特に①のステップにおいて、NaClの添加効果を明らかにし、それを海水の利用へと展開したことは、本システムの利用範囲を特定地域から世界全域へと押し広げることに繋がった。また、連続的な水銀の除去を目的とした固定化細胞による水銀除去の検討の中では、定量性の高い本システムを用いて、固定化担体のマトリクス中に除去された金属水銀が蓄積されることを推定し、電子顕微鏡写真等によってその存在を明らかにした。さらに、固定化細胞を用いた連続的な水銀除去試験を行い、20日間以上の連続運転を可能にした。そしてリアクターのタイプによって水銀の蓄積量が異なることを明らかにした。

以上のように本研究は、微生物を用いた水銀除去の実用化への第一段階を達成したとともに、土壤と水銀、固定化担体中における水銀の挙動が新たに明らかになった点からも、水銀汚染水土壤の修復に対する本研究の成果の役割は大きいと判断する。

よって、著者は博士（学術）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。