

## 連携記事

# 微生物を用いたバイオミネラリゼーションの技術開発

Technology Development of Biomineralization Using Microorganisms

常葉大学  
社会環境学部  
准教授 黒田真史  
Masashi Kuroda

芝浦工業大学  
工学部  
教授 山下光雄  
Mitsuo Yamashita

## 1 はじめに

メタル、特にレアメタル（希少金属）は現代社会において不可欠の物質であり、安定した供給を確保する必要がある。反して、レアメタルの使用量の増加により知らず知らずのうちに環境汚染が生じており、環境浄化と資源循環社会の構築が望まれる。“メタルバイオテクノロジー”<sup>1)</sup>は私的な造語であり、「生物による多様な金属類の代謝や、金属類との相互関係に関わる反応を利用する生物学的技術である」と定義している。これまでの、金属類の採鉱、製錬や加工から処理・処分までのサイクルに関わる物理・化学のプロセスを生物学的なプロセスに置換するものである。“メタルバイオテクノロジー”は、既存技術において生じていた問題の解決や、全く新規な金属類の技術開発に希望を与えるものである。

### 1.1 メタル元素

2016年に元素周期表の第7周期までのすべての位置に元素名が刻まれ、原子番号118番目までの元素周期表が完成した<sup>2)</sup>。これらの中で延性や展性に富み、光沢があり、電気と熱をよく伝導するもので、水溶液中で陽イオンとなり、水銀を例外として、常温・常圧下で固体であるものが金属（メタル）と称される。メタルとは性質に基づいた物質の名称であるので、いわゆる銅（Cu）、鉄（Fe）といった典型的な金属のほか、ヒ素（As）やアンチモン（Sb）のような半金属、金属に類似した特性を持つセレン（Se）、テルル（Te）のような非金属元素まで存在する。

### 1.2 メタル資源

生産量の多いメタルは鉄、アルミニウム（Al）、マンガン（Mn）、銅、亜鉛（Zn）である。これら量産されているメタル資源は多くの国々に分散しているが、例えば、高価な白金

（Pt）の場合は、約70%が南アフリカに集中しており、希少価値の高いメタルは地域紛争の原因ともなっている。メタルは地殻存在量、製錬の困難さ、消費量などの観点から別の分類も用いられている。一般的には、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、鉛（Pb）などを「ベースメタル」、経済産業省において定義されているレアアース（まとめて1鉱種）（REE）を含む31鉱種を「レアメタル」、金（Au）、銀（Ag）、白金族を「貴金属」と呼んでいる。レアメタルとは、文字通りレア（希少）なメタルである。技術的に抽出されにくかったり、性質がきわめて類似した複数の鉱種が混在しており分離・精錬が困難であったりという特徴を有しており、入手しにくい。レアメタルは1990年代以降、ハイテク産業に欠かすことのできない存在として脚光を浴びてきた。この背景には、レアメタルに依存したIT産業が、想像以上の速さで普及しているからである。現代社会を支える素材として、強磁力を示す磁石材料であるネオジム（Nd）やジスプロシウム（Dy）、液晶ディスプレイにはインジウム（In）、LEDにはガリウム（Ga）が使用されている。これらの用途は構造材添加元素、機能的な材料、電子材料、磁気材料など多様である。これらレアメタルは中国、オーストラリア、南北アメリカ、ロシア、アフリカ諸国に偏在している。特にNdやDyなどのレアアースやアンチモンは生産量の70%近くを中国が生産している（表1）。したがって、供給システムが確立しているベースメタルと比較して、レアメタルの供給体制は不安定である。レアメタルの需給バランスの乱れは、政策、国際関係、投資など政治的・経済的要因に起因することもある。このような背景から、レアメタルは戦略物質としての性格をも有すると認識され、埋蔵大国による輸出禁止や制限が行われるなど、資源ナショナリズムが現実のものとなっている。

表1 世界におけるレアメタル生産量と日本の消費量

| レアメタル          | 世界の生産量<br>( $\times 10^3$ t) | 生産国 (%)          |                 |                | 日本の消費<br>量 (%) | 可採年数<br>(年) |
|----------------|------------------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|
|                |                              | 1位               | 2位              | 3位             |                |             |
| アンチモン<br>(Sb)  | 140                          | 中国 (71)          | ロシア (10)        | タジキスタン<br>(10) | 2              | 11          |
| リチウム (Li)      | 85                           | オーストラ<br>リア (60) | チリ (19)         | 中国 (9)         | 8              | 164         |
| モリブデン<br>(Mo)  | 300                          | 中国 (43)          | チリ (20)         | アメリカ (10)      | 9              | 3           |
| レアアース<br>(REE) | 170                          | 中国 (71)          | オーストラリア<br>(12) | アメリカ (9)       | 11             | 706         |
| タングステン<br>(W)  | 82                           | 中国 (82)          | ベトナム (7)        | ロシア (3)        | 10             | 40          |
| バナジウム<br>(V)   | 73                           | 中国 (55)          | ロシア (25)        | 南アフリカ<br>(12)  | 7              | 273         |

参照：Mineral commodity summaries 2019 (USGS), 鉱物資源マテリアルフロー2018 (JOGMEC)

### 1.3 環境汚染

資源の採掘に伴う深刻な環境汚染、自然破壊、そして健康被害は、現在も世界中で生じている。新鉱山の開発に際して、目的とする金属を抽出した後の選鉱カスが、そのまま河川や山間に不法投機されている例も報告されている。大規模な自然破壊とメタル汚染に加え、採掘や抽出の過程で化学物質が利用されれば、それらによる汚染も問題となる。例えば、シアン化ナトリウムを用いた青化法や水銀 (Hg) を用いたアマルガム法が使用されると、シアンや水銀による環境汚染や採掘従事者の健康被害の報告が見られる。

従来の物理・化学的プロセスは、概して省資源・省エネルギー性や経済性が高いとはいえず、高温・高圧や強酸・強塩基等を用いることから環境適合型でもないという欠点がある。これに対して、生来このような欠点がない生物プロセスを用いる“メタルバイオテクノロジー”は、地球に優しいヒトと金属類との関わりを実現することができるという大きな魅力を持っている。特に、標的金属類が低濃度・低含量で複雑な物質中に混入しているような環境中や排水・廃棄物中での反応では、物理・化学的プロセスに比べて高い反応特異性と

濃縮性という利点を有しており、環境・資源関連分野での適用は有望である。排水や廃棄物からの金属類の回収は、環境保全と資源回収・リサイクルの両立を可能とする、重要な二刀流技術である。

### 1.4 メタルリサイクル

将来的な鉱物資源の枯渇に対する懸念や廃棄物最終処分場の問題が顕在化する中で、循環型経済システムの構築に向けた取り組みや循環型社会形成推進計画の重要な柱の1つとして、3R政策 (リデュース・リユース・リサイクル) が推進されている。メタルの供給源には鉱山などからの一次資源と、不良品や使用後に再資源化される二次資源 (リサイクル資源) がある。特に、都市で発生する大量の廃棄物のうち、携帯電話やパソコンなどの家電製品に含まれているレアメタルを鉱山に見立てた「都市鉱山」が新しい鉱物資源となる。日本は一次資源には乏しい国であるが、二次資源となり得る都市鉱山には、アンチモン、レアアースのほか、銀、金が眠っている。2020東京オリンピックの金メダルも都市鉱山由来である。メタル資源は製品として利用された後も地球上から無くなるわ

けではない。これまで処分されてきたメタルを、再度資源としてリサイクルし、資源循環型社会を構築するための技術開発に向けた一層の取り組みが望まれる。

### 1.5 メタルバイオテクノロジー

前述したように、適切な回収、再資源化に加え、すでに拡散してしまったメタル環境汚染に対する低環境負荷型の効率的な環境修復方法の技術開発や、メタルの使用増量によって生じる新たなメタル汚染対策も必要である。

メタルバイオテクノロジーは、既存の物理的・化学的プロセスによる金属類の採鉱、製錬や加工、利用から処理・処分までに関する技術を生物学的なプロセスに置換しようとする、新規な発想の技術である。典型的な反応には、固相中の金属類の液相への抽出作用としてのバイオリーチング (Bioleaching)、液相等の金属類の鉱物化・固化作用としてのバイオミネラルリゼーション (Biom mineralization)、金属類の気化作用としてのバイオボラタリゼーション (Biovolatilization)、金属類の細胞表面や分泌物等への吸着作用としてのバイオソープション (Biosorption) などが挙げられる。具体的には、金属類の酸化数の変化、無毒と有害形態間の変換、三相間 (液相・固相・気相) の相変化、溶解性・吸着性の増減による液相・固相間での分配、濃縮、溶出等といった現象として観察される。これによって、廃水や廃棄物からの有害金属類の除去・処理や汚染環境修復、有用金属の自然界からの濃縮や資源回収・リサイクル、金属類の変換・加工や新材料開発等の生産プロセスへの応用など広範な分野への展開が期待されるものである<sup>1)</sup>。しかし、実用技術として社会実装されているのは、鉱業におけるバイオリーチングや金属含有廃水・廃棄物処理といったごく一部分に過ぎない。生物による金属類の代謝は以外にも多様であり、金属に係る新しい酵素や遺伝子が発見されており、さらにそれらに基づいた新規な金属代謝反応も見出されている。

### 1.6 微生物の金属代謝

微生物による金属類の代謝は、地球上の元素の動態にも深く関わっている。ヒ素を例に取れば、ヒ素 (V) (ヒ酸;  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) は酸化鉄等の粒子表面への吸着性が高く、環境中では土壌圏に留まりやすい性質を持つが、ヒ酸還元細菌によってヒ素 (III) (亜ヒ酸;  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) に還元されると、吸着性が低くなり水圏に流出し、地下水汚染の原因になる<sup>3)</sup>。このように、微生物による酸化還元反応は、化学形態の変換を通じて地球上の元素の可動性を変化させることにより、元素の地球化学的循環に寄与している。重金属類やヒ素、セレンは、ヒト及び生態系に対する毒性が高いものが多いことから、微生物による金属類の酸化還元反応を理解することは、健康的な

環境を維持するために極めて重要なことである。さらには、これらを上手く制御し利用することで、金属汚染の除去やリサイクルも可能になると考えられる。本稿では、メタルバイオテクノロジーの例として、水環境汚染物質として知られるセレンを代謝する細菌についての研究を紹介する。

## 2 セレン

原子番号34、第16族元素のセレンは、周期表では硫黄の真下に位置する非金属で、時として半金属に属し、化学的性質も硫黄に類似している。環境中では硫黄と同様に酸化数 (VI) (セレン酸;  $\text{SeO}_4^{2-}$ )、酸化数 (IV) (亜セレン酸;  $\text{SeO}_3^{2-}$ )、酸化数 (0) (単体セレン;  $\text{Se}^0$ )、酸化数 (-II) (セレノール;  $\text{R-Se-H}$ 、セレニド;  $\text{R-Se-R}$ 、ジセレニド;  $\text{R-SeSe-R}$ 等)などの形態で存在する。産業上では、合金の添加剤として用いられる他、近年は特に半導体原料としての利用が注目されており、セレンを含むCIGS系太陽電池は、再生可能エネルギー需要の高まりを受けて、日本でも広く普及が進んでいる<sup>4)</sup>。

セレンは動物の必須微量元素であり、ギ酸デヒドロゲナーゼ等の酸化還元反応を触媒する酵素に含まれている元素でもある。一方で、セレンは過剰な摂取により毒性を発揮する「諸刃の剣」であることも知られており、水環境および土壌環境の代表的な汚染物質の一つとして、環境基準項目にも挙げられている。セレンを含む排水・廃棄物は、化学工業、金属・非鉄金属製品製造業、火力発電所、セメント製造業、廃棄物処理業などで発生し得るため<sup>5)</sup>、これら業種ではセレンの適切な処理・管理が求められている。しかし、効果とコストの両面で有効な処理技術は未だ確立されていないため、基準値を満たすまで希釈して廃棄するなどの対応が取られている場合も多く、セレン含有排水・廃棄物の処理は事業者にとって大きな問題になっている。

### 2.1 セレン代謝細菌と特性

排水や廃棄物中のセレンの主な化学形態であるセレン酸や亜セレン酸を代謝する細菌が環境中には存在している。セレン酸や亜セレン酸は高い水溶性であり、水相からの分離は容易ではないが、セレン代謝細菌はこれらを不溶性の粒子である単体セレンや揮発性を持つセレニド化合物に還元するため、水相からのセレン分離・回収操作が可能となる (図1)。生物反応の特異性の高さ由来して、回収されたセレンの純度が高いため、資源として再利用可能であることも環境技術として優れた特徴として挙げられる。亜セレン酸は、亜硝酸還元酵素によって非特異的に還元される場合があることも報告されている<sup>6)</sup>。経験的にも、多少のセレン還元活性を示す細菌は環境試料から比較的多く発見できるが、培養が容易

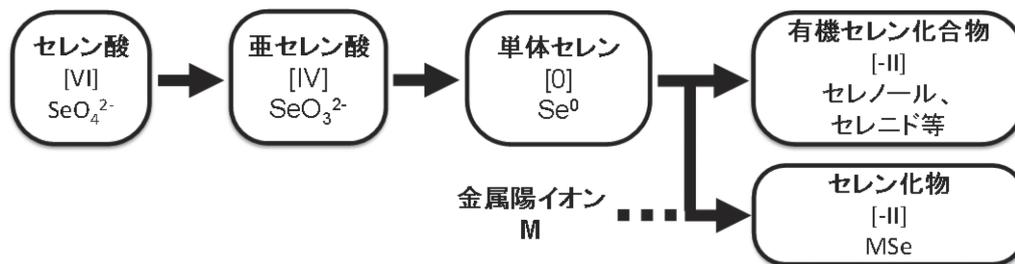


図1 微生物によるセレンの還元経路

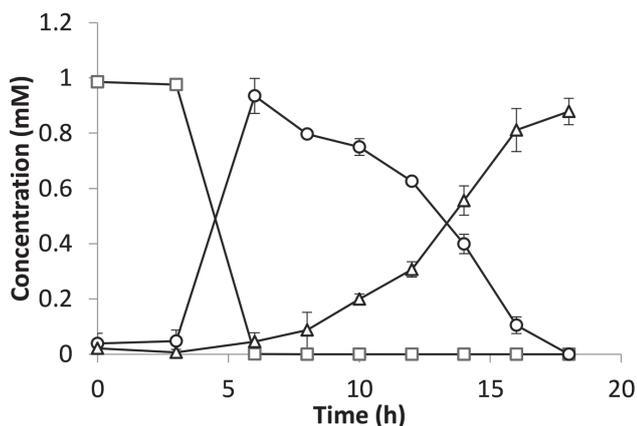


図2 *P. stutzeri* NT-Iによるセレン代謝<sup>7)</sup>。  
□: セレン酸、○: 亜セレン酸、△単体セレン



図3 セレン酸を含む寒天培地上に生育した*P. stutzeri* NT-Iの菌体。非晶質セレンの生成により菌体全体が赤く呈色している (Online version in color.)

で還元活性の高い工学的な利用に適した細菌に関する報告は多くはない。そこで筆者らは、工学的に利用可能な新たなセレン代謝細菌を取得することを目的として研究に取り組み、セレン精錬工場の排水処理設備に付着していたバイオフィームから、*Pseudomonas stutzeri* NT-Iを単離した<sup>7)</sup>。NT-I株は、好気条件下で、1 mMのセレン酸を、亜セレン酸を経て単体セレンにまで、18時間で還元した(図2)。培養後の菌体は非晶質セレンに特徴的な赤色を呈しており(図3)、走査型電子顕微鏡による観察では、単体セレンは細胞外に直径数十nmの粒子として生成している(図4)。従来のセレン代謝細菌は、還元反応に厳密な嫌気条件を要求するものが多く、単体セレンの生成まで100時間程度を要するものもある。それらと比較して本NT-I株は極めて高いセレン酸・亜セレン酸還元活性を持っている。また、当初は本NT-I株による最終生成物は単体セレンであると考えていたが、単体セレン生成後も培養液を回収せず、放置していたところ、培養液の赤色が退色していることを発見した。機器分析により詳細に確認したところ、80%以上のセレンは揮発性のジメチルジセレニド( $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$ )等の形態に変換され、培養系から気相部へと除去されていたことが明らかとなった<sup>8)</sup>。セレンの揮発化は糸状菌等においてごくわずかに生じることが知られていた

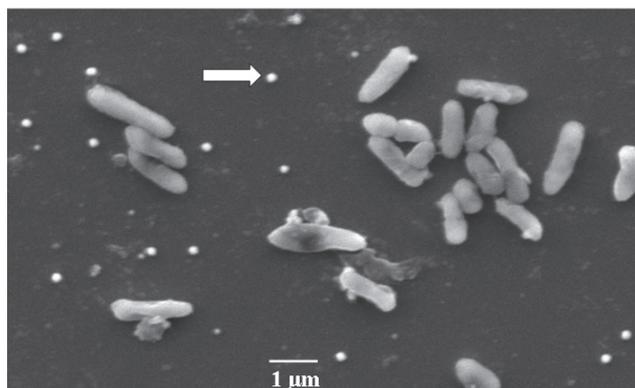


図4 *P. stutzeri* NT-Iが生成した単体セレン粒子の走査型電子顕微鏡像<sup>7)</sup>。矢印が単体セレン粒子

が、このような活発な揮発化が生じることはほとんど報告されておらず、非常に稀有なセレン代謝細菌であることが明らかとなった。NT-I株のセレン代謝の生物学的意味は、不明な点が多く残されている。セレン酸から亜セレン酸への還元は好気条件下と嫌気条件下の両方で生じ、嫌気条件下の還元の

方がわずかに速いこと<sup>7)</sup>、また、NT-Iが持つセレン酸還元酵素は多くの細菌で嫌気呼吸鎖の末端還元酵素として見出されているDMSO(ジメチルスルホキシド)還元酵素ファミリーに属する酵素であることから<sup>9)</sup>、セレン酸還元はNT-I株の嫌気呼吸の結果生じていると推定される。しかし、なぜ酸素呼吸が可能な好気条件下でもセレン酸還元を行うのかは不明である。亜セレン酸還元からのセレニド化合物の生成は、セレンアミノ酸合成経路と類似した代謝経路を通じて行われることを推測しているが<sup>10)</sup>、生物にとってセレンアミノ酸は一般には大量に必要な物質ではなく、このアミノ酸生産を積極的に行うことは資源とエネルギーの無駄遣いのようにも思える。セレンの揮発化が毒性のあるセレンに対する防御機構であるのか、あるいはそれ以外の意味を持つのかは大変興味深い課題であるが不明である。これを明らかにすることができれば、セレンの揮発化のさらなる効率化にもつながるヒントが得られると考えられる。

以上のことにより、本NT-I株は、排水・廃棄物に含まれるセレンの除去・回収への適用に有望な細菌であると考え、模擬廃水からの単体セレンと気化セレンの浄化回収プロセスが構築され<sup>11)</sup>、セレン精錬工場排水や製造副産物に含まれるセレンの処理にも利用可能であることが実証されている<sup>12)</sup>。これらの研究では、セレンを含む排水・廃棄物に含まれる塩分がNT-I株の増殖とセレン代謝を阻害したため、排水を希釈する必要があった。塩分やその他の阻害物質への高い耐性をもつセレン代謝細菌を新たに分離することが、実用化に向けた今後の課題であると考えられる。

### 3 細菌による半導体ナノ粒子の合成

細菌による優れたセレン代謝を産業にも応用することを目指して、セレン代謝細菌を利用したセレン化物系半導体ナノ粒子の合成法の確立にも取り組んでいる。上述のように、高い活性を持つセレン代謝細菌は、代謝の過程で酸化数(-II)のセレン化合物を生成する場合があります、ここに対になる金属陽イオンが共存することで、半導体である金属セレン化物を生成する可能性があると考えられる(図1)。半導体ナノ粒子の合成法は、ホットソープ法や材料の粉碎・焼結などの化学的・物理的手法が主流である<sup>13-15)</sup>。これら方法の多くは、有害な溶媒を用いることや材料の合成と粉碎に多くのエネルギーを消費することなど、環境適合性が低い点が課題として挙げられる。一方で、生物反応の場合は、当然ながら生物に有害な物質は必要とせず、常温・常圧反応であることからエネルギー消費が少ないという特性を持っている。さらに、“マイクロファクトリー”である微細スケールの細胞を合成の場として利用することで、人の手で合成するよりも容易に

ナノ粒子を合成できる可能性もある。このような利点を生かすことで、生物学的合成法は環境適合性の高い手法になると期待される。

セレン化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )は、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する性質を持つ熱電材料の一種であり、熱電変換素子として電子制御による加熱冷却や、排熱からのエネルギー回収に利用されている。NT-I株に加えて、*Pseudomonas aeruginosa* RB<sup>16)</sup>、テルルの代謝細菌でもある*Stenotrophomonas maltophilia* TI-1、*Ochrobactrum anthropi* TI-2、*O. anthropi* TI-3<sup>17)</sup>の5種のセレン代謝細菌を用いて、セレン化ビスマスの合成を試みた<sup>18)</sup>。まず、これら5種の細菌のセレン代謝を同じ条件下で比較したところ、NT-I株のみならず全ての細菌が速やかに水溶性の亜セレン酸を還元し、固相に単体セレンを生成した後、セレンを揮発化させる活発なセレン代謝を持つことが明らかとなった(図5)。続いて、これら細菌を1.5 mMの亜セレン酸と1 mMのビスマス(III)イオン存在化で培養したところ、亜セレン酸とビスマス(III)が同調的に減少し、培養液は非晶質セレンの赤色とは異なる黒色を呈した。培養開始48時間後の固相を透過型電子顕微鏡で観察したところ、NT-I株、RB株、TI-2株、及びTI-3株は直径50-100 nmの粒子を細胞外に形成していた(図6(a),(b),(d),(e))。また、TI-1株は直径数nmの微細な粒子を細胞表面または内部に多数形成していた(図6(c))。エネルギー分散型X線分析解析により、それら粒子はいずれも主として硫黄、セレン、ビスマスの3種の元素から構成されており、(S+Se)/Bi比は1.51~1.67であったことから、これらの粒子は $\text{Bi}_2\text{S}_x\text{Se}_{(3-x)}$ であると考えられる。半導体としての機能を最大限に発揮させるための粒子の組成とサイズを制御する培養法の確立が課題として残るが、温和な条件下でナノサイズの半導体粒子をワンステップで合成できる本手法は、セレン化物半導体ナノ粒子の新たな合成経路の可能性を提示するものと考えている。

### 4 まとめと展望

微生物による金属類の代謝と環境技術への応用について、特にセレンを題材として紹介した。微生物は代謝に大きなエネルギーを要求しないことと、反応特異性が高いという共通した特長をもっている。環境技術に求められる要件は、様々な物質が複雑に複合的に含む環境中で、できるだけ低コストで目的の汚染物質のみを除去・回収したいというものである。微生物の金属類に対する非常に高い親和性を応用すれば、メタルバイオテクノロジーは金属資源の適切な利用と管理に向けた有望な技術の一つであるので、実用化に向けたさらなる技術開発を推進していくべきだと考える。

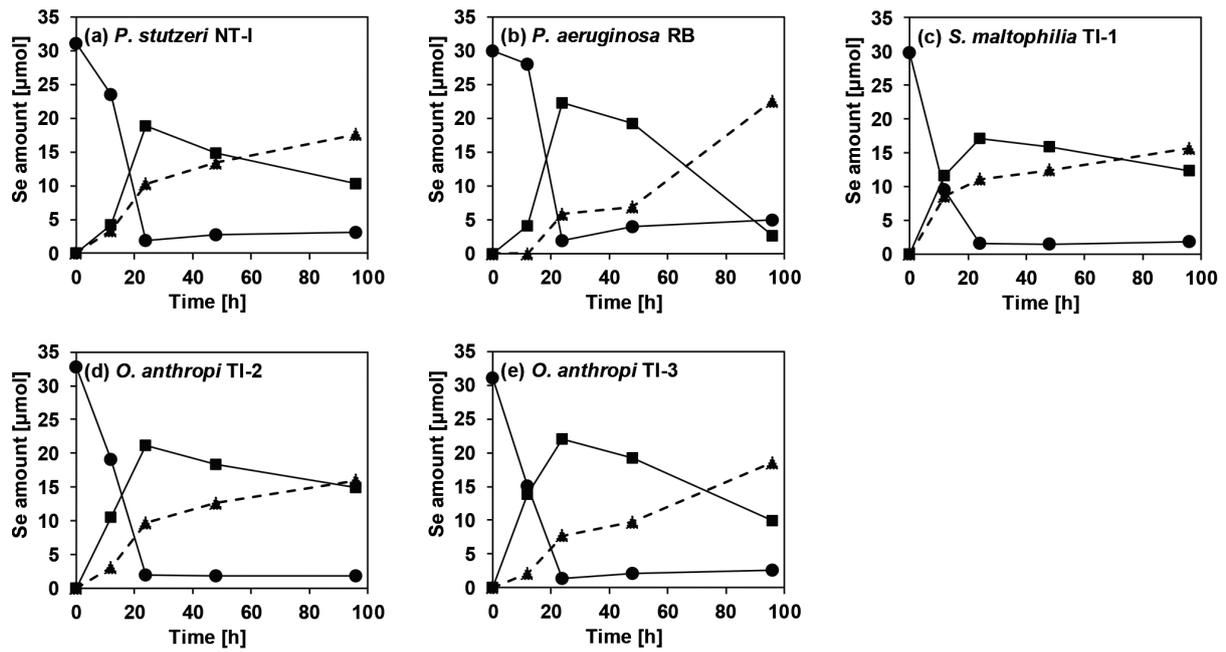


図5 5種の細菌のセレン代謝<sup>18)</sup>。  
●：水相セレン、■：固相セレン、▲：揮発により失われたセレン

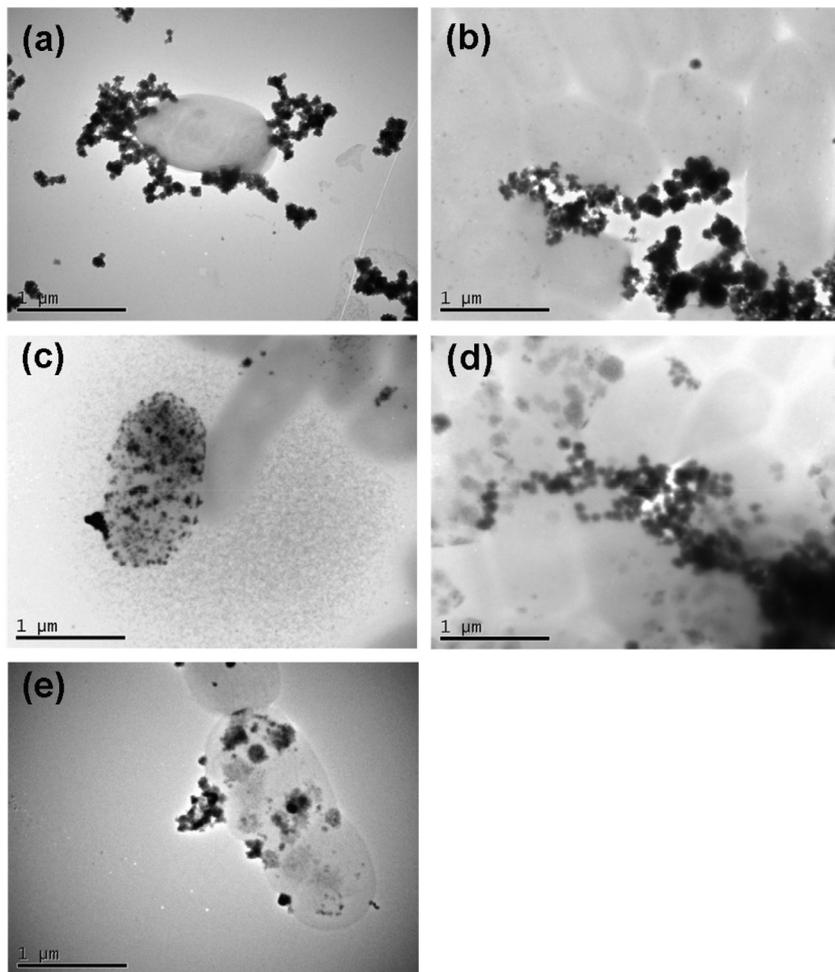


図6 5種の細菌の細胞と生成したBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>粒子の透過型電子顕微鏡像<sup>18)</sup>。(a) *P.stutzeri* NT-1。(b) *Paeruginosa* RB。(c) *S.maltophilia* TI-1。(d) *O.anthropi* TI-2。(e) *O.anthropi* TI-3

一方、学術的には、生物による金属類の代謝の機構や金属代謝の生物学的意味などにおいて未知の部分は非常に多く残されており、分子機構から生態系のレベルに至るあらゆる段階で、さらなる詳細な研究が必要である。世界で汚染が問題になっているヒ素や、レアメタルのうち非常に価値が高い希土類元素のような、社会的にリサイクルの要請の高い元素に対する重点的な技術開発も必要である。これらの課題に継続して取り組み、メタルバイオテクノロジーのさらなる深化と実用化に貢献していきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 山下光雄, 清和成編集: 地球を救うメタルバイオテクノロジー —微生物と金属資源のはなし—, 成山堂書店, (2014).
- 2) 桜井弘編: 元素118の新知識, 一引いて重宝, 読んでおもしろい—, 講談社, (2017).
- 3) P.Pal: Groundwater Arsenic Remediation -Treatment Technology and Scale Up-, Elsevier, (2015).
- 4) 和田隆博監修: 化合物薄膜太陽電池の最新技術II, シーエムシー出版, (2014).
- 5) 環境省水・大気環境局水環境課: 令和元年度水質汚濁物質排出量総合調査2020, <http://www.env.go.jp/water/report/r02-02/index.html>, (2021年9月10日閲覧).
- 6) H.DeMoll-Decker and J.M.Macy: Arch. Microbiol., 160 (1993), 241.
- 7) M.Kuroda, E.Notaguchi, A.Sato, M.Yoshioka, A.Hasegawa, T.Kagami, T.Narita, M.Yamashita, K.Sei, S.Soda and M.Ike: J. Biosci. Bioeng., 112 (2011) 3, 259.
- 8) T.Kagami, T.Narita, M.Kuroda, E.Notaguchi, M.Yamashita, K.Sei, S.Soda and M.Ike: Water Res., 47, (2013) 3, 1361.
- 9) 黒田真史: 大阪大学博士論文「二種の高濃度セレン酸還元細菌のセレン酸還元関連遺伝子群の解析」, (2012).
- 10) 黒田真史, 池道彦: 微生物のカルコゲン代謝を利用した環境適合型半導体ナノ粒子合成1, 環境技術, 48 (2019) 6, 318.
- 11) O.Otsuka and M.Yamashita: Hydrometallurgy, 197 (2020), 105470.
- 12) S.Soda, A.Hasegawa, M.Kuroda, A.Hanada, M.Yamashita and M.Ike: Water Sci. Technol., 72 (2015) 8, 1294.
- 13) Y.Ma, Q.Hao, B.Poudel, Y.Lan, B.Yu, D.Wang, G.Chen and Z.Ren: Nano Lett., 8 (2008) 8, 2580.
- 14) W.Xie, X.Tang, Y.Yan, Q.Zhang and T.M.Tritt: Appl. Phys. Lett., 94 (2009), 102111.
- 15) M.R.Gao, Y.F.Xu, J.Jiang and S.H.Yu: Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 7, 2986.
- 16) H.Ayano, M.Miyake, K.Terasawa, M.Kuroda, S.Soda, T.Sakaguchi and M.Ike: J. Biosci. Bioeng., 117 (2014) 5, 576.
- 17) T.Kagami, A.Fudemoto, N.Fujimoto, E.Notaguchi, M.Kanzaki, M.Kuroda, S.Soda, M.Yamashita and M.Ike: Waste Biomass Valorization, 3 (2012) 4, 409.
- 18) M.Kuroda, S.Suda, M.Sato, H.Ayano, Y.Ohishi, H.Nishikawa, S.Soda and M.Ike: Appl. Microbiol. Biot., 103 (2019), 8853.

(2021年9月16日受付)