

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19048

研究課題名（和文）環境水中における四価アクチノイド可溶化への微生物活動の影響に関する研究

研究課題名（英文）Solubilization of tetravalent actinoids by microbial activities

研究代表者

田中 万也（TANAKA, Kazuya）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：60377992

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：微生物が細胞外に分泌する有機化合物と錯体を形成してアクチノイドが可溶化することは、単離株を用いた室内実験では明らかにされている。しかし、実際の環境中において微生物活動がアクチノイドの可溶化にどの程度影響しているのかについては殆ど調べられていない。本研究では、人形峠及びオンネトウ湯の滝においてウランや希土類元素の環境挙動を調べた。その結果、人形峠ではウラン、湯の滝では希土類元素の一つであるセリウムが微生物活動により可溶化していることを示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで微生物活動の影響を念頭においたアクチノイドの環境挙動に関する研究報告はほとんどなく、不明な点が多かった。本研究では、実際に微生物活動の影響を示唆する結果が得られており、関連分野に与える波及効果も含めて学術的意義は大きい。また、原子力発電の結果発生する放射性廃棄物の地層処分においては、アクチノイド等の放射性核種が環境中に漏れ出した際の移行評価を必要とする。本研究の成果は、こうした移行評価を行う際の基礎科学的知見となり得るものであり社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：Solubilization of tetravalent actinoids by microbial activities has not been well investigated in the environment. In this study, sediment and water samples collected at the two sites, Ningyo-toge and Yu-no-taki falls, were analyzed. Analytical results of Ningyo-toge suggested that organic complex of U might be stabilized in water by microbial activities. At Yu-no-taki falls, Ce(IV) may have been complexed with organic compounds produced by microbial activities.

研究分野：地球化学

キーワード：微生物 アクチノイド 希土類元素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アクチノイドを含めた放射性核種の環境移行は、ほとんどが水を介したプロセスである。したがって、河川水、土壌間隙水、地下水等の水圏における化学的挙動の理解が重要となる。アクチノイドがこれら環境水中において水和イオンや無機・有機錯体として溶存しているのか、それとも周囲の岩石・堆積物中の鉱物表面に吸着し固定されるのかによってその後の移行過程が大きく左右される。アクチノイドは表層環境において三価から六価までの酸化状態をとる。中でも四価のアクチノイドは特に溶解度が低く鉱物表面に吸着するか、ウランのようにそれ自体が鉱物化(ウラニナイト: UO_2) することにより固相として固定される。しかし一方で、微生物が細胞外に放出する有機化合物が四価のランタノイド(Ce(IV))やアクチノイド(Th(IV))と安定な錯体を形成し可溶化することが室内実験から分かってきた(Tanaka et al., 2010, 2011)。これは、“微生物活動の活発な環境”においてはアクチノイドが水中に溶存した状態で移行しやすい化学形態になる可能性があることを意味している。

2. 研究の目的

室内実験において確認された微生物由来の有機化合物によるアクチノイドの可溶化が、環境中において実際にアクチノイドの移行挙動に影響を与えているのかは不明である。そこで本研究では、微生物活動が活発な実際の環境サイトにおいてアクチノイドの移行挙動を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、微生物活動が活発であると考えられる人形峠とオンネトー湯の滝においてそれぞれ環境試料を採取した。そして、採取した試料に含まれる U、Th 及びアクチノイドのアナログとして希土類元素(REE)の分析を行った。以下に詳細を述べる。

(1) 人形峠で採取した環境試料の分析

人形峠は、岡山県と鳥取県の県境に位置し、周辺地域には砂岩型の旧 U 鉱床が分布している。日本原子力研究開発機構人形峠環境技術センター(以下、人形峠センター)内には、かつての U 鉱石採掘による坑道の跡が残っている。坑道に流入した地下水が U 鉱石と接触することで発生する坑水には、一般的な環境水に比べて高濃度の U が含まれている。また、地下を經由して現れる坑水は、還元的事実であることから二価 Fe を含んでいる。地表に現れた坑水は最終的に、鉱さいたい積場に流入し、U や様々な微量元素を吸着した Fe(III)水酸化物が堆積する(図1)。こうした堆積物及び坑水試料を採取し、それぞれ U 及び Th 濃度の分析を行った。堆積物試料は乾燥して均質化した後、メンタム缶に充填した。その後、Ge 半導体検出器により線強度を測定することにより、U 濃度の定量を行った。坑水試料は、現地において 0.2 μ m フィルターに通した試料を分析に供した。2%硝酸溶液に調製した後、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて U 及び Th 濃度の定量を行った。また、堆積物試料の Fe-K 吸収端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルの測定を行った。



図1. 人形峠センター鉱さいたい積場における試料採取の様子。

(2) オンネトー湯の滝で採取した環境試料の分析

北海道足寄郡足寄町にあるオンネトー湯の滝では、活発な微生物活動により形成したと考えられる黒色のマンガン酸化物が堆積している(図2)。そこで、湯の滝においてマンガン酸化物堆積物及び水試料を採取しそれぞれ分析を行った。堆積物試料は、塩酸と過酸化水素を用いて分解・溶液化した。その後、2%硝酸溶液に調製して ICP-MS を用いて全 REE の濃度定量を行った。水試料は、現地において 0.2 μ m フィルターに通した試料を分析に供した。陽イオン交換樹脂を用いたカラム分離及び濃縮を行い、堆積物試料と同様に ICP-MS を用いて濃度定量を行った。また、堆積物試料の Mn 及び Ce の酸化状態を XANES 法により調べた。



図2. オンネトー湯の滝に堆積するマンガン酸化物。

なお、オンネトー湯の滝は天然記念物に指定されているが、適切な手続きを行い採取した試料を用いて研究を実施したことを記しておく。

4. 研究成果

(1) 人形峠センターにおけるアクチノイドの固液分配挙動

堆積物及び坑水試料のU濃度分析結果から固液分配係数 K_d (mL/g) を計算した(図3)。図中横軸の番号は、鉍さいたい積場への坑水の流入側を上流とした場合の位置関係を示している。 K_d 値は上流側に比べて下流側が低い傾向にある。このことは、下流側のサイトにおいて相対的に坑水中のU濃度が高いことを示している。

Fe-K 吸収端 XANES スペクトルの解析結果から、堆積物中にはフェリハイドとゲーサイトの二種類の Fe(III)水酸化物が含まれていることが分かった。こうした Fe(III)水酸化物はUを吸着することが知られている。一方で、水溶液中に炭酸イオンや溶存有機物が高濃度で含まれている場合は、錯体を形成して水溶液中で安定化すると考えられる。こうした観点から図3の結果を見ると、ヨシが繁茂する下流側では、ヨシの根圏における活発な微生物活動により分泌された有機物とUが有機錯体を形成して可溶化した可能性を示唆している。

Th についても同様の傾向を期待しながら分析を行ったが、坑水に含まれる濃度が低いために定量することが出来なかった。今後、分析法の検討も含めてさらなる研究が必要である。

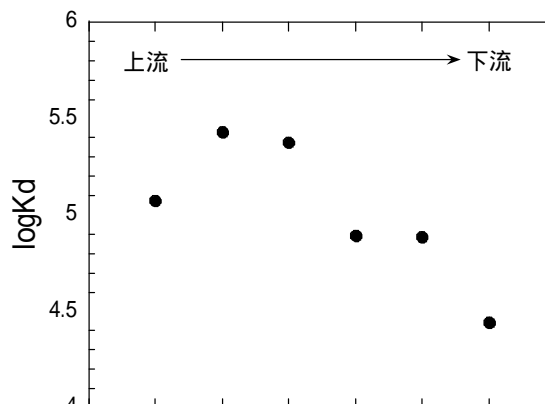


図3. 堆積物 - 坑水間のU固液分配係数.

(2) オンネトー湯の滝におけるREEの固液分配挙動

湯の滝で採取したマンガン酸化物と水試料のREE濃度分析結果から固液分配係数 K_d (mL/g) を計算した(図4)。 K_d パターンは軽REEから重REEに向かって少しずつ低下し、上に凸なテトラド効果が認められた。また、Ceの K_d 値が両隣のLaとPrに比べて高い値を示した。これは正のCe異常と呼ばれ、四価Mnからなるマンガン酸化物に吸着した三価Ceが四価に酸化されたためであると考えられる。実際に、XANESスペクトル測定結果から、堆積物中のMnは四価であることが確認された。一方、Ce価数についても同様にXANESスペクトル測定を行ったが、濃度が低かったことから価数を評価するために十分な質のスペクトルを得ることが出来なかった。このCe異常の大きさを評価するために、 $Ce \text{ 異常} = \log K_d(Ce) - \{\log K_d(La) + \log K_d(Pr)\} / 2$ と定義した。この式は、計算値が0の時にCe異常がなく、大きくなるほど正のCe異常が大きいことを示している。この式を用いて図4に示した K_d パターンのCe異常値を見積もったところ、0.33~0.48であった。一方、先行研究によるマンガン酸化物 - 水溶液間のREE分配実験から得られたCe異常値は1.3~1.9であった(Ohta and Kawabe, 2001)。このことは、湯の滝マンガン酸化物へのCe吸着量が室内実験から予想される量よりも少なかったことを示している。この原因としては、一旦吸着したCeが一部脱離している可能性が挙げられる。マンガン酸化菌を用いた室内実験では、一旦マンガン酸化物表面に吸着した三価Ceが四価に酸化された後、微生物が分泌した有機化合物とCe(IV)が錯体を形成することにより、水溶液中で安定化することが分かっている(Tanaka et al., 2010)。したがって、微生物活動が活発である湯の滝においても同様にCe(IV)の脱離(可溶化)が起こっている可能性がある。

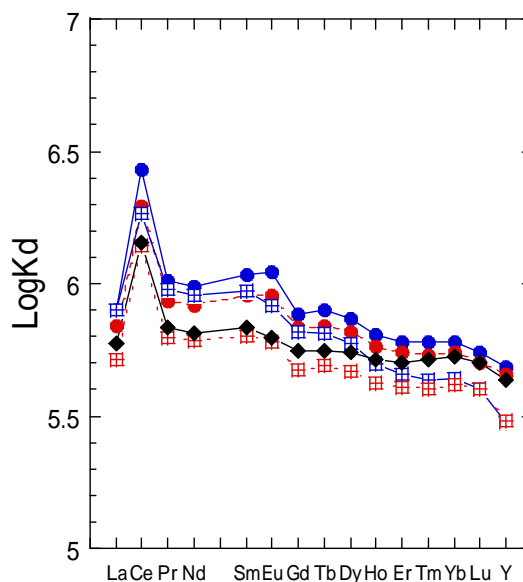


図4. 湯の滝マンガン酸化物 - 水間のREE固液分配係数パターン.

<引用文献>

- Ohta A. and Kawabe I. (2001) REE(III) adsorption onto Mn dioxide (γ - MnO_2) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by γ - MnO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 695-703.
- Tanaka, K., Tani, Y., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Suzuki, Y., Kozai, N. and Ohnuki, T. (2010) A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on

biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21-2. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5463-5477.

Tanaka, K., Tani, Y. and Ohnuki, T. (2011) Specific sorption behavior of actinoids on biogenic Mn oxide. *Chem. Lett.* 40, 806-807.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tanaka, K. and Takahashi, Y.	4. 巻 53
2. 論文標題 Application of MV-edge XANES to determination of U oxidation state in zircon.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochemical Journal	6. 最初と最後の頁 329-331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0568	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, K., Kozai, N., Yamasaki, Y., Ohnuki, T., Kaplan, D.I. and Grambow, B.	4. 巻 182
2. 論文標題 Adsorption mechanism of ReO ₄ ⁻ on Ni-Zn layered hydroxide salt and its application to removal of ReO ₄ ⁻ as a surrogate of TcO ₄ ⁻ .	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 105282-1 - 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2019.105282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Haruma T, Yamaji K, Ogawa K, Masuya H, Sekine Y, Kozai N	4. 巻 14(2)
2. 論文標題 Root-endophytic /Chaetomium cupreum/ chemically enhances aluminium tolerance in /Miscanthus sinensis/ via increasing the aluminium detoxicants, chlorogenic acid and oosporein.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PLoS ONE	6. 最初と最後の頁 e0212644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1371/journal.pone.0212644	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山路 恵子 (YAMAJI Keiko) (00420076)	筑波大学・生命環境系・教授 (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------