

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82706

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06903

研究課題名(和文) 微生物由来の水酸化鉄が有害元素の環境挙動に与える影響の評価

研究課題名(英文) Adsorption behaviors of cesium and selenium on biogenic iron oxyhydroxides

研究代表者

菊池 早希子 (KIKUCHI, Sakiko)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・ポストドクトラル  
研究員

研究者番号：50758852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微生物由来の水酸化鉄(BIOS)へのセシウムおよびセレンの吸着能を無機水酸化鉄と比較した。吸着実験の結果、陽イオンであるセシウムのBIOSへの吸着は無機水酸化鉄より増加したのに対し、陰イオンであるセレンの吸着は無機水酸化鉄より減少した。このような対照的な吸着量の変化は、主にBIOSと無機水酸化鉄の表面電荷の違いによって生まれることが明らかになった。一方で、BIOSへのセレン酸の吸着能の低下は亜セレン酸より顕著であり、これらはBIOSへの吸着様式の違いにより生じることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This study compared cesium and selenium adsorptions between biogenic iron oxyhydroxides (BIOS) and synthetic ferrihydrite. Compared to synthetic ferrihydrite, BIOS showed enhanced adsorption for positively-charged cesium whereas decreased adsorption for negatively-charged selenium. This different adsorption of cesium and selenium on BIOS from synthetic ferrihydrite can roughly be explained by the electrostatic effect. On the other hand, adsorption of selenate on BIOS was more strongly inhibited compared to that of selenite, which can be explained by the different mode of attachment on the surface of BIOS.

研究分野：生物地球化学

キーワード：ferrihydrite biogenic ferrihydrite

### 1. 研究開始当初の背景

水圏における微量元素の挙動は、水-鉱物界面で生じる吸着/脱着反応に大きく支配される。特に水酸化鉄は広い表面積と微量元素に対する高い吸着能を持つため、吸着を通して表層環境の元素の挙動を支配する代表的な鉱物として長年注目されてきた。

水酸化鉄の高い吸着能を明らかにする一つの研究アプローチとして、これまで様々な元素を対象とした室内吸着実験が膨大な数行われてきており (Raven et al., 1998 他、関連研究 900 報以上)、これらの実験には合成された無機水酸化鉄が使用されている。一方、Emerson et al. (2007) によって中性環境で  $Fe^{2+}$  をエネルギー源として生きる鉄酸化菌が分離されて以来、天然の水酸化鉄は無機水酸化鉄ではなく微生物により生成されたものであることがわかってきた。これらは Biogenic Iron Oxides (BIOS) と呼ばれ、水酸化鉄と有機物 (微生物の細胞や微生物由来の細胞外高分子) の混合体である点で無機水酸化鉄と大きく異なる。したがって、これまで得られた無機水酸化鉄の吸着能を BIOS が支配する天然に外挿できない可能性が高い。実際にウランなどいくつかの微量元素に対して、BIOS は無機水酸化鉄と全く異なる吸着能を示す事が報告されている (Katsoyiannis et al., 2006)。しかしながら、なぜ BIOS に無機水酸化鉄と異なる特異な吸着能が生まれるのか、その詳細なメカニズムは未解明である。特に有機物は微量元素の吸着サイトとして働く以外にも鉱物の表面電荷を変化させることも報告されており、これらの効果が BIOS 中でも生じる結果、特異な吸着能が生まれる可能性もある。したがって、BIOS の吸着能を詳細に理解するためには BIOS を構成する個々の物質と微量元素の反応性に加えて、物質同士の相互作用によって生まれる性質を考慮することが必須である。

### 2. 研究の目的

本研究ではセレン (Se (IV), Se (VI)) とセシウム (Cs) を対象元素とし、これらの元素の BIOS と無機水酸化鉄への吸着に違いが生まれる要因を明らかにすることを目的とした。セレンおよびセシウムは合成水酸化鉄への吸着メカニズムが理解されている陰・陽イオンであり、共に高レベル放射性廃棄物に含まれる有害元素として、環境中の挙動を理解することが重要な元素である。

### 3. 研究の方法

研究を鉱物のキャラクタリゼーションと吸着能の把握に分け、それぞれ以下の方法で実験を行った。

#### (1) 鉱物のキャラクタリゼーション

実験に使用する BIOS は島根県の三瓶温泉で採取した。この BIOS の X 線吸収微細

構造 (XAFS) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、鉱物種を同定した。その後、BIOS と同一の無機水酸化鉄を合成し、それぞれについて pH3 から 10 の範囲でゼータ電位を測定することで両者の表面電荷を比較した。また、BET 測定により BIOS と無機水酸化鉄の表面積を把握した。

#### (2) 吸着能の把握

Cs、Se (IV)、Se (VI) の吸着実験をイオン強度 0.01 M、pH3~10 の条件下で行った。25 °C で 24 時間振とうした後、液相の Cs、Se (IV)、Se (VI) の濃度を ICP-MS で測定することでそれぞれの元素の分配係数を算出した。また、固相に吸着した Se および Cs について K 吸収端の XAFS 測定を行い、吸着構造を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 鉱物のキャラクタリゼーション

BIOS は Ferrihydrite と呼ばれる極めて細粒かつ非晶質な水酸化鉄からなり、Stalk や Sheath といった微生物由来の有機物を含んでいた (Fig. 1)。ゼータ電位測定から求めた等電点 (見かけの表面電荷が 0 mV になる pH:  $pH_{iep}$ ) は合成 Ferrihydrite が  $pH_{iep}=8.0$  であるのに対し、BIOS は  $pH_{iep}=4.5$  であった。また BIOS と合成 Ferrihydrite の表面積はそれぞれ  $206 \text{ g/m}^2$ ,  $232 \text{ g/m}^2$  であった。したがって、BIOS と合成 Ferrihydrite は同じ鉱物種から構成されているにもかかわらず、BIOS は吸着実験を行った大部分の pH 条件で負電荷を帯びている一方で、合成 Ferrihydrite は正電荷を帯びていることが分かった。このような表面電化の違いは BIOS に含まれる微生物由来の有機物やシリカ、リンなどが Ferrihydrite の表面に吸着もしくは鉄との共沈を通して BIOS の表面電荷を支配することで生まれたと考えられる。

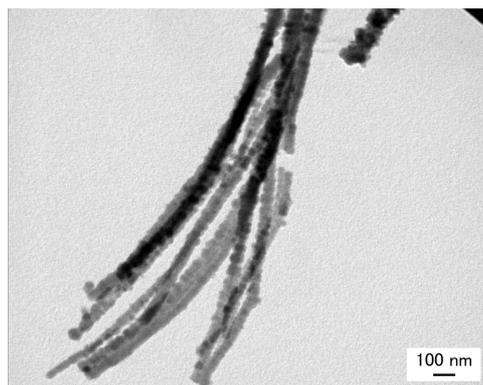


Fig 1. BIOS の TEM 像

#### (2) BIOS と無機水酸化鉄の吸着能の比較

吸着実験の結果、陽イオンである Cs の BIOS への吸着は合成 Ferrihydrite よりも増加したのに対し、陰イオンである Se (IV)、Se (VI) はともに合成 Ferrihydrite より減少した。特に BIOS への Cs の吸着は  $pH > 6$  で

急激に増加し、合成 Ferrihydrite との差は pH が上昇するにつれて大きくなった。このような Cs と Se の対照的な吸着量の変化は、負電荷を示す BIOS が静電的に陽イオンの Cs を引きつけやすい一方で、陰イオンの Se (IV)、Se (VI) は静電的に反発するためと考えられる。Cs K-edge XAFS 測定から得られた BIOS への Cs の吸着構造は外圏錯体であり、吸着の際に電荷の効果をより受けやすいこととも調和的である。

一方で、BIOS への吸着量の減少は Se (IV) に比べて Se (VI) の方がより顕著であり、特に BIOS の表面電荷が負となる pH > 5 で Se (VI) は急激に吸着量が低下し、BIOS にほとんど吸着しなくなる結果が得られた。XAFS 解析からは、Se (VI) は BIOS に対して外圏錯体を形成するのに対し、Se (IV) は内圏錯体を形成して吸着することが明らかになり、これらの吸着構造は合成 Ferrihydrite と同じであった。このような価数の違いによる吸着減少率の違いは、Se (VI) の吸着が電荷的な影響を受けやすいのに対し、Se (IV) は固相と化学結合を作ることによって、BIOS 表面の負電荷との静電的な反発をより打ち消す効果があることを分子レベルで示していると考えられる (Fig. 2)。

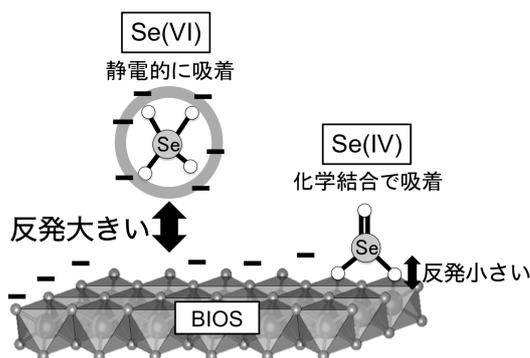


Fig 2. 吸着構造と静電的反発の関係

以上の結果より、BIOS への Cs、Se (IV)、Se (VI) の吸着挙動は、共存する有機物やシリカの電荷的な効果によって合成 Ferrihydrite とは異なる結果を示す一方で、その影響の度合いは固相への化学結合の有無により異なることを明らかにした。また、複雑な鉱物-微生物相互作用の中で生まれる BIOS の特異的な吸着能も、分子レベルの情報を基に理解できることを本研究は明らかにした。今回得られた知見を基にすると、実験対象とした Cs や Se 以外にも様々な元素に対して BIOS は無機水酸化鉄と異なる吸着能を示し、これらは電荷および化学的な効果により説明できるはずである。したがって今後より幅広い元素を対象として研究を行うことで、BIOS が微量元素に対して示す吸着能について、より系統的な理解が得られると考えられる。

<引用文献>

- ① Raven KP, Jain A, Loeppert RH, “Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes”, *Environmental Science & Technology* 32, 344–349, 1998.
- ② Katsoyiannis IA, Althoff HW, Bartel H, Jekel M, “The effect of groundwater composition on uranium(VI) sorption onto bacteriogenic iron oxides”, *Water Research* 40, 3646–3652, 2006.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Suga H, Kikuchi S, Takeichi Y, Miyamoto C, Miyahara M, Mitsunobu S, Ohigashi T, Mase K, Ono K, Takahashi Y, “Spatially resolved distribution of Fe species around microbe at submicron scale in the natural bacteriogenic iron oxides”, *Microbes and Environments*, 2017, in press. (査読あり)
- ② 菅 大暉, 菊池早希子, 武市泰男, 宮本千尋, 井波暢人, 間瀬一彦, 小野寛太, 宮原正明, 高橋嘉夫, “STXM が明らかにした微生物-代謝生成物境界における鉄化学種の変化”, *Photon Factory News* 34, 20–26, 2016 (査読なし)
- ③ Kikuchi S, Kashiwabara T, Takahashi Y, “Encrustation of goethite on ferrihydrite surface in freshwater sediment”, *Photon Factory Activity Report*, 2016 #33, 2016 (査読なし)
- ④ Makita H, Kikuchi S, Mitsunobu S, Takaki Y, Yamanaka T, Toki T, Noguchi T, Nakamura K, Abe M, Hirai M, Yamamoto M, Uematsu K, Miyazaki J, Nunoura T, Takahashi Y, Takai K, “Comparative analysis of microbial communities in iron-dominated flocculent mats in deep-sea hydrothermal environments”, *Applied and Environmental Microbiology*, 82, 19, 5741–5755, 2016. (査読あり)  
DOI: 10.1128/AEM01151-16
- ⑤ Kikuchi S, Makita H, Konno U, Shiraishi F, Ijiri A, Takai K, Maeda M, Takahashi Y, “Limited reduction of ferrihydrite encrusted by goethite in freshwater sediment”, *Geobiology*, 14, 374–389, 2016. (査読あり)  
DOI: 10.1111/gbi.12181

[学会発表] (計 7 件)

- ① 牧田寛子, 菊池早希子, 光延 聖, 田中英美子, 高木善弘, 山中 寿朗, 土岐 知弘, 野口拓郎, 中村 謙太郎, 阿部真理子, 平井美穂, 山本正浩, 植松勝之, 宮崎 淳一, 布浦 拓郎, 高橋 嘉夫, 高井 研 “Microorganisms involved in the formation of distinctive iron oxide in deep-sea environments of earth and even

- in extraterrestrial bodies” 日本地球惑星科学連合 2017 大会（千葉県千葉市，幕張メッセ），2017 年 5 月 23 日
- ② Kikuchi S, Makita H, Konno U, Shiraishi F, Takai K, Takahashi Y, “Limited reduction of ferrihydrite encrusted by goethite in freshwater sediment”, Goldschmidt 2016（神奈川県横浜市，パシフィコ横浜），2016 年 6 月 27 日
- ③ 菊池早希子，柏原輝彦，高橋嘉夫，“天然の水酸化鉄へのセシウムおよびセレンの吸着：合成水酸化鉄との比較”，地球化学会（大阪府大阪市，大阪市立大学）2016 年 9 月 14 日
- ④ 菊池早希子，柏原輝彦，高橋嘉夫，“微生物由来の水酸化鉄へのセレンおよびセシウムの吸着：無機水酸化鉄との吸着特性の比較”，日本地球惑星科学連合 2016 大会（千葉県千葉市，幕張メッセ），2016 年 5 月 23 日
- ⑤ Kikuchi S, Kashiwabara T, Takahashi Y, “Difference of trace elements adsorption between Fe (oxyhydr)oxides and Fe (oxyhydr)oxides-bacteria composites, International workshops on marine manganese minerals（高知県高知市，高知大学），2016 年 3 月 18 日
- ⑥ 菅大暉，菊池早希子，武市泰男，宮本千尋，井波暢人，間瀬一彦，小野寛太，宮原正明，高橋嘉夫，“走査型透過 X 線顕微鏡による微生物由来の水酸化鉄（BIOS）に含まれる微生物の観察，第 30 回微生物生態学会，茨城，2015 年 10 月 19 日
- ⑦ 菊池早希子，牧田寛子，白石史人，今野祐多，高橋嘉夫，“二次鉱物の被膜による微生物生成水酸化鉄の生物利用性の低下”，地球化学会（神奈川県横浜市，横浜国立大学），2015 年 9 月 16 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菊池早希子 (KIKUCHI, Sakiko)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・ポストドクトラル研究員

研究者番号：50758852