

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007-2008

課題番号：19860091

研究課題名（和文）ウランの回収を目的とした電池型バイオリアクターの開発

研究課題名（英文）Development of the battery-type bioreactor for recovery of uranium

研究代表者

鈴木 義規 (SUZUKI YOSHINORI)

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：20455281

研究成果の概要：電池型バイオリアクターの性能を左右する重要な反応のひとつである電極から U(VI)への電子移動過程について研究を行った。その結果、U(VI)と有機酸との錯形成により、電極から U(VI)への電子移動が起こりにくくなることや、リン酸による電極表面の修飾により電極表面での U(VI)の還元量が増加することがわかった。また、電子伝達に関わる生体分子であるフラビンモノヌクレオチドや cytochrome c_3 が電極から U(VI)-クエン酸錯体への電子移動を触媒することがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	0	1,000,000
2008 年度	680,000	204,000	884,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,680,000	204,000	1,884,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ウラン、バイオリアクター、酸化還元、電気化学

1. 研究開始当初の背景

微生物の中には、有機物を酸化して受け取った電子を金属イオンに渡し、還元・沈殿させるものがある。このような微生物の金属還元能を利用したバイオリアクターによる有害金属または有用金属の回収法は、世界的に広く研究されている。しかし、微生物活動が妨げられる水溶液条件では、このようなバイオリアクターの適用は困難である。例えば、多くの微生物は中性付近の pH でもっとも活発に活動し、高酸性または高アルカリ性溶液ではほとんど活動できない。また、微生物の

活動を妨げる有害物質（強い放射能や化学毒性を有するもの）が存在する場合にも適用できない。したがって、高濃度の有害金属や放射性物質を含んだ廃液などへの適用は困難である。報告者は、放射性元素であるウランの回収にバイオリアクターを適用するため、微生物の培養と U(VI)の還元・沈殿反応をそれぞれ別々のセルで行う電池型バイオリアクターを考案した。微生物から U(VI)への電子移動を、電極を介して行うことにより、培養槽と反応槽を分離させることができると考えた。これにより、廃液の成分や pH によ

らず、培養液の組成や pH を培養に最適な条件に保つことができ、従来のバイオリアクターに比べて適用範囲が格段に広がることを期待される。ウランの回収を目的とした電池型バイオリアクターでは、U(VI)の還元・沈殿を行う反応槽における電極から U(VI)への電子移動過程が、リアクターの性能を決める重要な反応のひとつであると考えられる。しかしながら、現状では U(VI)の電極反応に関して十分な知見が得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、電極から U(VI)への電子移動過程について、サイクリックボルタメトリー(CV)などの電気化学的手法を用いて調べ、電池型バイオリアクターの性能向上に関する知見を得ることを目的とした。初めに、U(VI)-有機酸錯体の CV 測定を行い、有機酸との錯形成が U(VI)の電気的還元と与える影響について調べた。次に、リン酸を修飾したインジウム・スズ酸化物(ITO)電極を用いて、U(VI)の CV 測定を行い、電極表面の化学修飾の影響について調べた。最後に、電子伝達メディエーターのひとつであるフラビンモノヌクレオチド(FMN)や、酸化還元タンパク質のひとつ cytochrome c_3 (cyt. c_3)の存在下における U(VI)-クエン酸錯体の CV 測定を行い、これらの生体分子による電極から U(VI)への電子移動効率の向上の可能性について検討した。

3. 研究の方法

(1) U(VI)-有機酸錯体の CV 測定.

1 mM $UO_2(NO_3)_2$ +20 mM 有機酸(シュウ酸, マロン酸, コハク酸, アジピン酸, リンゴ酸, または酒石酸) +0.1 M $NaClO_4$ を含む水溶液(pH 4.0)の CV 測定を行った。作用電極にグラスカーボン電極, 対極に白金線, 参照電極に銀-塩化銀飽和 KCl 電極をそれぞれ用いた。

(2) リン酸修飾 ITO 電極を用いた U(VI)の CV 測定.

ITO 電極を 1%New Vista (アルカリ性界面活性剤)に浸漬させ、15 分間超音波洗浄した後、純水で 15 分間超音波洗浄を行った。ITO 電極表面にリン酸を修飾させるため、ITO 電極を 1 M リン酸バッファー (pH 4) に浸漬させ、一晩静置した。その後、純水でリン酸バッファーを洗い流し、1 mM $UO_2(NO_3)_2$ を含む水溶液 (pH 4) を電極表面に滴下し、15 分後に純水で洗い流した。これを作用電極として、20 mM HEPES を含む水溶液 (pH 4.0) で CV 測定を行った。対極に白金線, 参照電極に銀-塩化銀飽和 KCl 電極をそれぞれ用いた。対照

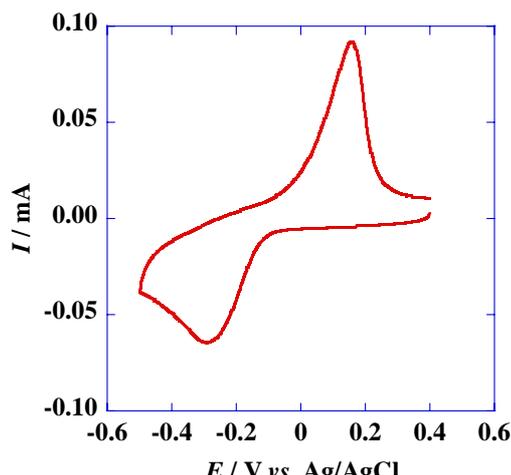


図 1. pH 4.0 における U(VI)-アジピン酸錯体のサイクリックボルタモグラム. 掃引速度: 50 $mV s^{-1}$.

実験として、リン酸を修飾していない ITO 電極を用いて同様の実験を行った。

(3) FMN および cyt. c_3 存在下における U(VI)-クエン酸錯体の CV 測定.

0.5 mM FMN, 1 mM $UO_2(NO_3)_2$ または 0.5 mM FMN+1 mM $UO_2(NO_3)_2$ を含む電解質溶液 (50 mM クエン酸ナトリウム + 50 mM Tris-HCl) の CV 測定を行った。なお、この電解質溶液中で U(VI)は、クエン酸と錯体を形成している。作用電極に Au 電極, 対極に白金線, 参照電極に銀-塩化銀飽和 KCl 電極をそれぞれ用いた。また、光路長 1 mm の光透過性薄層電極 (OTTLE)を用いて上記水溶液を -0.55 V で電解し、還元電解中の FMN およびウランの紫外可視吸収スペクトルを測定した。また、透析膜を用いて表面に cyt. c_3 を保持した Au 作用電極を用いて、U(VI)-クエン酸錯体の CV 測定を行った。

4. 研究成果

(1) U(VI)-有機酸錯体の CV 測定.

図 1 に、pH 4.0 における U(VI)-アジピン酸錯体の電流 電位曲線 (サイクリックボルタモグラム) を示す。-0.30 V および 0.15 V 付近にそれぞれ U(VI)から U(IV)への還元ピークおよび U(IV)から U(VI)への酸化ピークが観測された。他の U(VI)-有機酸錯体でも類似のサイクリックボルタモグラムが得られたが、ピーク電位は有機酸の種類によって異なった。1:1 の U(VI)-有機酸錯体の錯形成定数の対数 ($\log \cdot_{1,1}$) に対して、U(VI)の還元ピーク電位をプロットすると、 $\log \cdot_{1,1}$ の増加に伴って、ピーク電位が直線的に低くなる傾向がみられた (図 2)。この結果から、U(VI)が有機酸と錯体を形成して溶解している場合には、有機酸の U(VI)に対する錯生成能が

高いほど、電極から U(VI)への電子移動が起こりにくくなることがわかった。

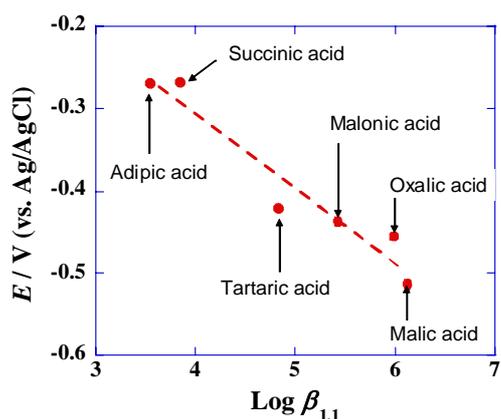


図 2 . 1 : 1 の U(VI)-有機酸錯体の錯形成定数に対する U(VI)の還元ピーク電位のプロット。

(2) リン酸修飾 ITO 電極を用いた U(VI)の CV 測定。

U(VI)水溶液と接触後のリン酸修飾 ITO 電極で測定した HEPES 水溶液のサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。-0.25 V および 0.1 V 付近に還元ピークおよび酸化ピークがそれぞれ観測された。これらのピークは U(VI)水溶液を接触させていないリン酸修飾 ITO 電極では観測されなかったため、電極表面に吸着した U(VI)の酸化還元ピークであると考えられる。U(VI)の還元ピーク電流は、リン酸を修飾していない ITO 電極の場合に比べて約 4 倍大きく (図 3), より多くの U(VI) が還元されていることがわかった。これらの結

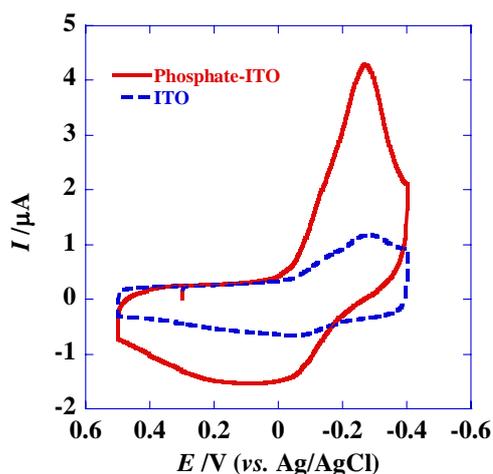


図 3 . U(VI)と接触後の ITO 電極およびリン酸修飾 ITO 電極を作用電極として測定した HEPES 水溶液 (pH 4.0) のサイクリックボルタモグラム。掃引速度: 50 mV s⁻¹。

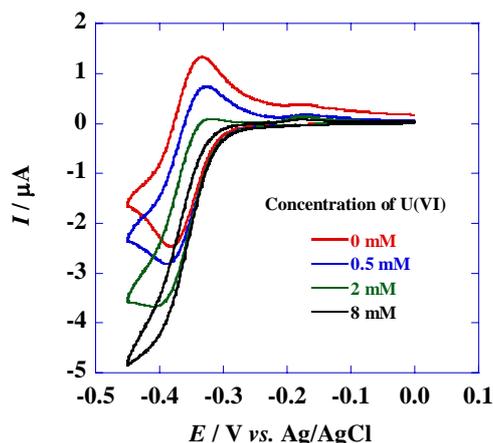


図 4 . 0.5 mM FMN+0-8 mM U(VI)を含む電解質溶液 (50 mM クエン酸ナトリウム + 50 mM Tris-HCl) のサイクリックボルタモグラム。掃引速度: 10 mV s⁻¹。

果から、U(VI)と親和性の高いリン酸を ITO 電極表面に修飾することにより、電極からウランへの電子移動効率を向上できる可能性が示唆された。

(3) FMN 存在下における U(VI)-クエン酸錯体の CV 測定。

U(VI)-クエン酸錯体の CV 測定では、0.0 から -0.45 V の間で明確な U(VI)の還元ピークは観測されなかった。OTTL を用いた U(VI)-クエン酸錯体の電解実験では、-0.55 V の電位を印加して 2 時間経過しても、吸収スペクトルにはほとんど変化がみられなかった。図 4 に、FMN および FMN+U(VI)のサイクリックボルタモグラムを示す。FMN の CV 測定では、-0.35 V 付近に FMN の酸化還元起因する一対の酸化還元ピークが観測された。この溶液に U(VI)を加えると、還元ピークが増加し、酸化ピークが減少した。-0.45 V における還元電流は、U(VI)濃度に比例して大きくなることがわかった。図 5 に、OTTL を用いた -0.55 V での電解還元中における 0.5 mM FMN+10 mM U(VI)の吸収スペクトルの変化を示す。電解時間の増加に伴って、U(IV)に起因する吸収が増加するのが観測された。この間、FMN に起因する吸収ピークは変化せず、FMN はほとんど酸化体として存在していた。これらの結果から、電極から U(VI)-クエン酸錯体への直接的な電子移動速度は極めて遅いが、電極で還元された FMN により U(VI)-クエン酸錯体が速やかに還元されることがわかった。これは、U(VI)-クエン酸錯体の電気化学的還元において FMN が触媒として働くことを示している。透析膜を用いて、電極近傍に cyt. c₃ を保持した電極でも、同様に、cyt. c₃ が U(VI)-クエン酸錯体の電極還元反応を触媒していることが示された。

以上の結果から, FMN および cyt. c_3 を用いることで, 電極から U(VI) - 有機酸錯体への電子移動効率を向上できる可能性が示された.

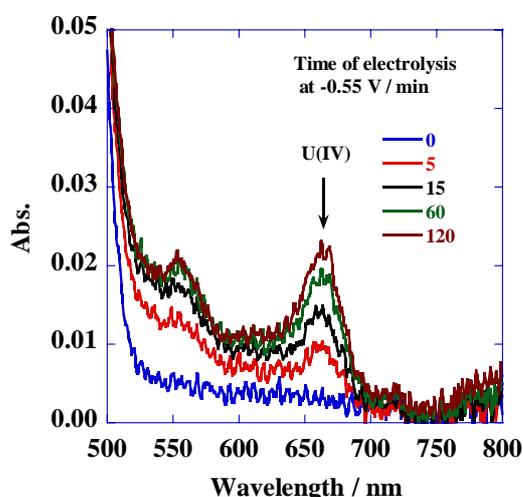


図 5 . 0.5 mM FMN および 10 mM U(VI) を含む電解質溶液を -0.55 V で電解した時の吸収スペクトル変化 .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Yoshinori SUZUKI, Takuya NANKAWA, Takuo OZAKI, Toshihiko OHNUKI, A. J. FRANCIS, Youichi ENOKIDA, Ichiro YAMAMOTO, Electrochemical Studies on Uranium in the Presence of Organic Acids, Journal of Nuclear Science and Technology, 44, 1227-1232, 2007, 査読無し .

Takuya NANKAWA, Yoshinori SUZUKI, Takuo OZAKI, A. J. FRANCIS, Toshihiko OHNUKI, Sorption of U(VI) on the 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayer, Journal of Nuclear Science and Technology, 45, 251-256, 2008, 査読有り .

[学会発表](計 8 件)

鈴木義規等, リン酸付加 ITO 電極表面におけるウランの酸化還元挙動, 日本原子力学会 2008 年春の年会, 2008 年 3 月 26-28 日, 大阪大学吹田キャンパス .

Yoshinori SUZUKI et al., Reduction of U(VI) by *Shewanella putrefaciens* in the presence of organic acids, Goldschmidt 2007, August 19-24, 2007,

Cologne, Germany.

Yoshinori SUZUKI et al., Redox Behavior of Ce(IV)/Ce(III) in the presence of organic acids, MIGRATION 07, August 26-31, 2007, Munich, Germany.

Yoshinori SUZUKI et al., Spectroelectrochemical studies on interaction between uranium and avidin-feritin by an ITO-coated slab optical waveguide, International Symposium on Metallomics 2007, November 28-December 1, Nagoya, Japan.

Yoshinori SUZUKI et al., Bioreduction of U(VI)-organic complexes by *Shewanella putrefaciens*, 7th International Symposium for Subsurface Microbiology, November 16-21, 2008, Shizuoka, Japan.

鈴木義規等, *Shewanella putrefaciens* による U(VI) - 有機酸錯体の還元, 日本地球化学会第 55 回年会, 2008 年 9 月 17-19 日, 東京 .

鈴木義規等, 荷電ポリマー修飾電極上における cytochrome c_3 の酸化還元挙動と U(VI) の還元, 第 54 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2008 年 11 月 22-23 日, 熊本 .

鈴木義規等, 電気化学的手法による U(VI) の微生物還元機構の検討, 2009 年微生物 - 鉱物 - 水 - 大気相互作用研究会, 2009 年 3 月 5, 6 日, 東京 .

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 義規 (SUZUKI YOSHINORI)
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員
研究者番号: 20455281

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し