

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760717

研究課題名(和文)生物性マンガン酸化物によるアクチノイドの特異的吸着挙動の解明

研究課題名(英文)Specific adsorption of actinides on biogenic Mn oxide

研究代表者

田中 万也(TANAKA, KAZUYA)

広島大学・サステナブル・ディベロップメント実践研究センター・特任講師

研究者番号：60377992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電の結果生まれる高レベル放射性廃棄物は地層処分が検討されている。そのため、地下水などを介して放射性廃棄物から放射性核種が環境中へと漏出した際を想定し、その挙動を正確に評価する必要がある。本研究では天然に存在する鉱物の中でも微生物が形成するマンガン酸化物へのアクチノイドの吸着挙動について調べた。その結果、微生物が存在しない場合はアクチノイドはマンガン酸化物に強く吸着することにより表面に固定されるのに対して、微生物が共存する場合は吸着量が低下して水を介してより動きやすくなる可能性があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, adsorption of actinides on biogenic Mn oxide was investigated. Actinides were strongly adsorbed on inorganic Mn oxide without microorganisms, indicating that they were tightly fixed at the surface of Mn oxide. In contrast, adsorption of actinides on biogenic Mn oxide, mixture of Mn oxide and microbial cells, was lower than that on inorganic Mn oxide. The results of this study suggest that the mobility of actinides would increase in systems where minerals and microorganisms coexist.

研究分野：地球化学

キーワード：アクチノイド 生物性マンガン酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物に含まれるアクチノイドの環境中への漏出を想定し、それらの移行挙動を定量的に評価する必要がある。ウランやプルトニウムに代表されるアクチノイドは複数の酸化状態をとり、価数ごとに化学的性質が異なる。酸化状態は特に鉱物表面への吸着や水溶液中での錯生成などに大きく影響を与えるため、環境中でのアクチノイドの移行挙動を正確に予測するのは容易ではない。アクチノイド化学の複雑さに加えて自然環境の複雑さを考慮すると、移行に関わるあらゆる素過程に関する基礎的な研究が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では“生物性マンガン酸化物”へのアクチノイド吸着過程に着目した。マンガン酸化物はアクチノイドを強く吸着し、環境中でのアクチノイド移行を遅延させる効果があると考えられる。一方で、環境中のマンガン酸化物はほとんどが微生物起源であると考えられており、マンガン酸化物と微生物が共存していることになる。そのため、アクチノイドは生物性マンガン酸化物と共存する微生物(マンガン酸化菌)が排出する有機物と錯体を形成し水溶液中で安定化し、結果としてアクチノイドの移行が促進される可能性がある。したがって、環境中でのアクチノイドの移行挙動を理解するためには生物性マンガン酸化物を用いてアクチノイドの吸着挙動を評価する必要がある。そこで、本研究では生物性マンガン酸化物へのアクチノイドの吸着機構を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

生物性マンガン酸化物を作製するためにマンガン(II)酸化真菌 KR21-2 株の培養を行った。作製した生物性マンガン酸化物を洗浄した後、10 mM NaCl 水溶液中に移しそこへアクチノイドを添加した。吸着実験に用いたアクチノイドの核種は  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ 、 $^{237}\text{Np}(\text{V})$ 、 $^{238}\text{U}(\text{VI})$  及び  $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$  であった。 $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ 、 $^{237}\text{Np}(\text{V})$ 、 $^{238}\text{U}(\text{VI})$  は同時に水溶液に添加して吸着実験を行った。一方、 $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$  は他のアクチノイドとは別に実験を行った。Th-Np-U 実験系では実験開始から所定の時間が経過した後に、ろ過した水溶液中の Th, Np, U 濃度を ICP-MS で定量することにより吸着量を求めた。一方、Pu 実験系では同様にろ過回収した水溶液中の  $^{238}\text{Pu}$  の放射能濃度を液体シンチレーションカウンターを用いて測定しマンガン酸化物への Pu 吸着量を求めた。水溶液の pH を変化させてアクチノイド吸着量の変化を調べた。同様のアクチノイド吸着実験を人工的(非生物的)に合成した非生物性マンガン酸化物に対しても行った。吸着実験の過程で微生物から排出される有機物量を評価するためにろ過回収した水

溶液中の溶存有機炭素濃度の測定を行った。また、排出された有機物がどのような分子サイズであるのかを調べるために、サイズ排除型カラム(SEC)を用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析を行った。

### 4. 研究成果

Th(IV)、Np(V)、U(VI)は非生物性マンガン酸化物に対して強く吸着するという結果が得られた。一方、生物性マンガン酸化物に対してはNp(V)の吸着がほとんど認められなかった。これは生物性マンガン酸化物と非生物性マンガン酸化物の表面の構造の違いによるものと考えられる。マンガン酸化物は基本的に4価マンガンの8面体シートが積み重なった層状の構造を持つが、生物性マンガン酸化物の表面には2価マンガンの吸着していることが分かっている。すなわち、生物性マンガン酸化物では表面の2価マンガンの競合によりNp(V)の吸着がほとんど認められなかった可能性がある。U(VI)に関しては生物性と非生物性マンガン酸化物ともに強い吸着が認められた。4価アクチノイドであるTh(IV)は非生物性マンガン酸化物に対しては非常に強く吸着した。これに対して、生物性マンガン酸化物の場合は非生物性マンガン酸化物と同様に一旦強く吸着するものの、時間の経過とともにTh吸着量が減少した。このことは生物性マンガン酸化物の表面に吸着したThが水溶液中へ脱着したことを示している。これはおそらく微生物が排出した有機物とThが水溶液中で安定な錯体を形成したためであると考えられる。実際、水溶液中の溶存有機炭素濃度は時間とともに増加し、SEC-HPLC分析の結果、幾つかの異なる分子量を持つ有機物が確認された。

Pu(IV)の吸着実験では同じ4価アクチノイドであるTh(IV)と類似した吸着挙動が得られることが予測された。しかし、実際の実験結果からPu(IV)の生物性マンガン酸化物への吸着挙動をTh(IV)、Np(V)、U(VI)と比較すると同じ4価であるTh(IV)ではなくU(VI)の吸着挙動と類似していた。このことはマンガン酸化物に吸着後、Mn(IV)からなるマンガン酸化物によりPu(IV)がPu(VI)に酸化されたことを示唆している。Pu(VI)やU(VI)は微生物由来の有機物の錯生成が弱いためにTh(IV)で観察された脱着が起こらないものと解釈される。

本研究で得られた研究成果は、環境中に存在する鉱物へのアクチノイドの吸着挙動は微生物が共存する場合としない場合において大きく異なる可能性があることを示している。したがって、放射性核種が環境中へ漏えいした場合の天然バリアによる遅延効果の評価の際には、微生物活動の影響も考慮したシナリオを検討する必要性が出てくるかもしれない。

### 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 18 件)

1. Sakaguchi, A., Tanaka, K., Iwatani, H., Chiga, H., Fan, Q.H., Onda, Y. and Takahashi, Y. (2015) Size distribution studies of <sup>137</sup>Cs in river water in the Abukuma riverine system following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 139, 379-389.  
DOI:10.1016/j.jenvrad.2014.05.011( 査読有 )
2. Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Fan, Q.H. and Takahashi, Y. (2015) Size-dependent distribution of radiocesium in riverbed sediments and its relevance to the migration of radiocesium in river systems after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 139, 390-397.  
DOI:10.1016/j.jenvrad.2014.05.002( 査読有 )
3. Fan, Q.H., Tanaka, K., Sakaguchi, A., Kondo, H., Watanabe, N. and Takahashi, Y. (2014) Factors controlling radiocesium distribution in river sediments: Field and laboratory studies after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Appl. Geochem.* 48, 93-103.  
DOI:10.1016/j.apgeochem.2014.07.012( 査読有 )
4. Suga, H., Fan, Q.H., Takeichi, Y., Tanaka, K., Kondo, H., Kanivets, V., Sakaguchi, A., Kenji, K., Inami, N., Mase, K., Ono, K. and Takahashi, Y. (2014) Characterization of particulate matters in the Pripyat River in Chernobyl related to its adsorption of radiocesium with inhibition effect by natural organic matter. *Chem. Lett.* 43, 1128-1130.  
DOI:10.1246/cl.140222 ( 査読有 )
5. Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Takahashi, Y. and Onda, Y. (2014) Relationship between particle size and radiocesium in fluvial suspended sediment related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301, 607-613.  
DOI:10.1007/s10967-014-3159-1 ( 査読有 )
6. Fan, Q.H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A. and Takahashi, Y. (2014) An EXAFS Study on the Effects of Natural Organic Matter and the Expandability of Clay Minerals on Cesium Adsorption and Mobility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 135, 49-65. DOI:10.1016/j.gca.2014.02.049 ( 査読有 )
7. Suzuki, Y., Sakama, Y., Saiki, H., Kitamura, A., Yoshikawa, H. and Tanaka, K. (2014) Immobilization of selenium by biofilm of *Shewanella putrefaciens* with and without Fe(III)-citrate complex. *J. Nucl. Sci. Technol.* 51, 108-115.  
DOI:10.1080/00223131.2013.851041 ( 査読有 )
8. Tanaka, K., Iwatani, H., Takahashi, Y., Sakaguchi, A., Yoshimura, K. and Onda, Y. (2013) Investigation of spatial distribution of radiocesium in a paddy field as a potential sink. *PLoS ONE* 8(11): e80794.  
DOI:10.1371/journal.pone.0080794.( 査読有 )
9. Chang, J., Tani, Y., Naitou, H., Miyata, N., Seyama, H. and Tanaka, K. (2013) Cobalt(II) sequestration on fungal biogenic manganese oxide enhanced by manganese(II) oxidase activity *Applied Geochemistry*. *Appl. Geochem.* 37, 170-178.  
DOI:10.1016/j.apgeochem.2013.07.023( 査読有 )
10. Tanaka, K., Yu, Q., Sasaki, K. and Ohnuki, T. (2013) Cobalt(II) oxidation by biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas* sp. strain NGY-1. *Geomicrobiol. J.* 30, 874-885.  
DOI:10.1080/01490451.2013.791352 ( 査読有 )
11. Yu, Q., Sasaki, K., Tanaka, K., Ohnuki, T. and Hirajima, T. (2013) Zinc sorption during bio-oxidation and precipitation of manganese modifies the layer stacking of biogenic birnessite. *Geomicrobiol. J.* 30, 829-839.  
DOI:10.1080/01490451.2013.774075 ( 査読有 )
12. Jiang, M., Ohnuki, T., Yamasaki, S., Tanaka, K. and Utsunomiya, S. (2013) Adsorption of ytterbium onto *Saccharomyces cerevisiae* fungal cells: A pH-dependent contribution of phosphoryl functional group. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 2283-2287.  
DOI:10.1007/s10967-012-2285-x ( 査読有 )
13. Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Takahashi, Y. and Onda, Y. (2013) Local distribution of radioactivity in tree leaves contaminated by fallout of the radionuclides emitted from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 2007-2014.  
DOI:10.1007/s10967-012-2192-1 ( 査読有 )
14. Tanaka, K., Sakaguchi, A., Kanai, Y., Tsuruta, H., Shinohara, A. and Takahashi, Y. (2013) Heterogeneous distribution of radiocesium in aerosols, soil and particulate matters emitted by the

- Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: Retention of micro-scale heterogeneity during the migration of radiocesium from the air into ground and river systems. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 1927-1935. DOI:10.1007/s10967-012-2160-9 (査読有)
15. Jiang, M., Ohnuki, T., Tanaka, K., Kozai, N., Kamiishi, E. and Utsunomiya, S. (2012) Post-adsorption process of Yb phosphate nano-particle formation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 93, 30-46. DOI:org/10.1016/j.gca.2012.06.016(査読有)
16. Sakaguchi, A., Kadokura, A., Steier, P., Tanaka, K., Takahashi, Y., Chiga, H., Matsushima, A., Nakashima, S., Onda, Y. (2012) Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *Geochem. J.* 46, 355-360. <http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/frame/46.html> (査読有)
17. Qin, H., Yokoyama, Y., Fan, Q., Iwatani, H., Tanaka, K., Sakaguchi, A., Kanai, Y., Zhu, J. and Takahashi, Y. (2012) Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima Prefecture by sequential extraction and EXAFS technique. *Geochem. J.* 46, 297-302. <http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/frame/46.html> (査読有)
18. Yokoyama, Y., Tanaka, K. and Takahashi, Y. (2012) Differences in the immobilization of arsenite and arsenate into calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 202-219. DOI: org/10.1016/j.gca.2012.05.022 (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 田中万也、渡邊直子、谷幸則、大貫敏彦、生物性マンガン酸化物へのアクチノイドの吸着特異性、2014 年度地球化学会年会、2014 年 9 月 18 日、富山大学五福キャンパス(富山県富山市)
2. 田中万也、ファンチャオファイ、近藤宏壮、坂口綾、高橋嘉夫、化学形態分析に基づく放射性セシウムの移行挙動の評価、日本地球惑星連合 2014 年大会、2014 年 5 月 2 日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)
3. 田中万也、坂口綾、高橋嘉夫、環境中での放射性セシウムの分布及び河川を通じた移行状況、第 61 回生態学会、2014 年 3 月 16 日、広島国際会議場(広島県広島市)
4. Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Takahashi, Y. and Onda, Y. Retention of radiocesium incorporated in tree leaves contaminated by fallout of the radionuclides emitted from the Fukushima

Daiichi Nuclear Power Plant. APSORC2013, 2013 年 9 月 24 日、金沢市文化ホール(石川県金沢市)

5. 田中万也、岩谷北斗、坂口綾、高橋嘉夫、恩田裕一、河床堆積物中の放射性セシウムの粒径別分布、2013 年度地球化学会年会、2013 年 9 月 13 日、筑波大学(茨城県つくば市)
6. 田中万也、放射性物質の土壌への沈着及び化学種解析に基づく移行挙動の理解、日本分析化学会第 62 年会、2013 年 9 月 10 日、近畿大学東大阪キャンパス(大阪府東大阪市)
7. Tanaka, K., Iwatani, H., Sakaguchi, A., Takahashi, Y. and Onda, Y. Particle-size dependent distribution of radiocesium in river sediments after the FDNPP accident. *Goldschmidt2013*, August 29, 2013, Florence, Italy,
8. Tanaka, K. Migration and distribution of radionuclides emitted by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. The 10<sup>th</sup> Annual UNU & GIST Joint Programme Symposium, October 17, 2012, Bangkok, Thailand
9. 田中万也、坂口綾、金井豊、高橋嘉夫、福島第一原子力発電所から放出された放射性セシウムの環境中での不均質分布、2012 年秋原子力学会、2012 年 9 月 19 日、広島大学(広島県東広島市)
10. 田中万也、岩谷北斗、坂口綾、高橋嘉夫、恩田裕一、福島第一原子力発電所から放出された放射性セシウムの樹葉による取り込み及び分布状況、2012 年度地球化学会年会、2012 年 9 月 11 日、九州大学箱崎キャンパス(福岡県福岡市)
11. 田中万也、坂口綾、金井豊、鶴田治雄、篠原厚、高橋嘉夫、福島第一原発事故により放出された放射性セシウムの環境中での不均質分布、日本地球惑星連合 2012 年大会、2012 年 5 月 24 日、千葉幕張メッセ(千葉県千葉市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 万也 (TANAKA KAZUYA)

広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター・特任講師

研究者番号：60377992