

## 微生物細胞を用いた $\text{MnO}_4^-$ の還元により生成した Mn 酸化物に対する $\text{Co}^{2+}$ の収着挙動

Sorption of  $\text{Co}^{2+}$  on Mn oxides produced by  $\text{MnO}_4^-$  reduction using biomass.

\*加藤友彰<sup>1,2</sup>、大貫敏彦<sup>2</sup>、斉藤拓巳<sup>3</sup>、Yu Qianqian<sup>2</sup>

<sup>1</sup>茨城大院理工、<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>3</sup>東大院工

水環境からの放射性 Co の回収を目的に、 $\text{MnO}_4^-$  イオンを微生物により還元生成した Mn 酸化物への収着を調べた。Co の収着量は Zn よりも当量比で高かった。この原因は、 $\text{Co}^{2+}$  の  $\text{Co}^{3+}$  への酸化収着によると推察された。

**キーワード**：生物性マンガン酸化物、重金属元素、XANES

### 1. 緒言：

福島第一原子力発電所事故以来、環境中に放出された放射性核種の有効な回収方法が求められている。Co は原子炉における代表的な放射化物であり、事故による放出量こそ小さいが、今後の廃炉の進展に伴い水環境に移行することも想定される。Mn 酸化物は Co に対し大きな収着容量を持つことで知られている。多くの研究では、Mn 酸化菌による  $\text{Mn}^{2+}$  から  $\text{Mn}^{4+}$  への酸化により形成される生物性 Mn 酸化物へのイオンの収着が調べられているが、この微生物による酸化は緩慢であり、生物性 Mn 酸化物の形成に多くの時間を必要とする<sup>1,2</sup>。一方、 $\text{MnO}_4^-$  は微生物などの殺菌剤として用いられ、その際、Mn 酸化物が形成する。しかし、微生物細胞を還元剤とし生成した Mn 酸化物 (biomass-MnO<sub>x</sub>) の形成機構、Co の収着挙動は不明である。そこで、biomass-MnO<sub>x</sub> の形成機構および、Co の収着挙動について調べた。

### 2. 実験：

*Pseudomonas fluorescens* 菌体を集菌後、0.1 M NaCl 溶液で菌濃度を調節した。その懸濁液 40 mL に  $\text{KMnO}_4$  を加え、25 °C の振盪培養器で間振盪することで biomass-MnO<sub>x</sub> を生成した。生成した biomass-MnO<sub>x</sub> は遠心分離により回収、ミリ Q 水で洗浄した。その後、回収した biomass-MnO<sub>x</sub> を  $\text{Co}^{2+}$  濃度を調節した 0.1 M NaCl 40 mL 中に加え、25 °C の振盪培養器で振盪した。比較のため  $\text{Zn}^{2+}$  に対しても同様の収着実験を行った。ろ液中の溶存 Mn, Co および Zn 濃度を ICP-OES を用いて測定した。また実験で得られた固相の結晶学的構造を、X 線回折 (XRD) 法を用いて、Mn 及び Co の酸化状態を X 線吸収端近傍構造 (XANES) 法を用いてそれぞれ評価した。

### 3. 結果・考察：

XRD より結晶性の低い Mn 酸化物が生成していることが確認された。XANES の結果より、生成した biomass-MnO<sub>x</sub> には  $\text{Mn}^{4+}$  のみならず  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  も存在していることが確認された。収着実験では、biomass-MnO<sub>x</sub> に対する Co の収着量は Zn よりも当量比で高かった。一方、Co の収着に伴う液相中への Mn の放出量は、Zn を収着させた場合に比べ大きいことが確認された。さらに XANES の分析結果より、収着した Co の大部分は  $\text{Co}^{2+}$  から  $\text{Co}^{3+}$  に酸化しており、また、Mn の酸化数についても 2 価、3 価の割合が増大していることを発見した。これらの結果より、Co の収着に伴う液相中への Mn の過剰放出量は、Zn 収着に見られる  $\text{Mn}^{2+}$  とのイオン交換に加え、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  との酸化還元反応によってもたらされたことが示唆された。

### 参考文献

[1] Yu et al., *Geomicrobiology Journal* 2013, 30, (9), 829-839.

[2] Miyata et al., *FEMS Microbiology Ecology* 2004, 47, (1), 101-109.

\*T. Kato<sup>1,2</sup>, T. Ohonuki<sup>2</sup>, T. Saito<sup>3</sup> and Q. Yu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ibaraki University, <sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, <sup>3</sup> The University of Tokyo