

マンガン酸化菌が生成したマンガン酸化物による元素の価数変化

田中 万也、大貫 敏彦

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

Mn(IV)酸化物は重元素に対して強い吸着能を示すと同時に、強い酸化力により様々な重元素を酸化することが知られている。そのため、Mn 酸化物は様々な重元素を濃集し、自然環境中の元素循環における重要な担体となり得る。Mn 酸化物は溶存 Mn(II)が Mn(IV)へ酸化されることにより形成される。しかし、表層環境における無機的な Mn(II)酸化反応速度は非常に遅いため、天然に産出する Mn 酸化物の形成には微生物が関与していると考えられるようになってきた(Tebo et al., 1997)。近年、数種のバクテリアや真菌（カビの仲間）による Mn(II)酸化機構やそれらの触媒作用により形成された Mn 酸化物の特性に関する研究が数多く報告されている。

Ce は 3 価から 4 価へ酸化されることにより他の希土類元素(REE)と異なる挙動を示す。これは天然試料中の存在度に Ce 異常として記録され、地球化学において酸化還元状態の指標として注目されてきた。Mn 酸化物に Ce が酸化濃集することは深海底 Mn ノジュールなどの天然試料で確認されており、人工合成 Mn 酸化物を用いて実験的にも報告されている(Ohta and Kawabe, 2001; Takahashi et al., 2007)。本発表では微生物が形成する Mn 酸化物による Ce(III)酸化及び酸化過程における微生物の特異的な関与について報告する。

本研究では Mn 酸化真菌 KR21-2 株を用いて REE 吸着実験を行った。KR21-2 株は pH7 で Mn(II)酸化活性が最大となり、Mn²⁺1 mM を含む培地で培養した場合 48 時間でほぼすべての Mn(II)が酸化される(Miyata et al., 2007)。REE 吸着実験のために KR21-2 株を Mn²⁺1 mM 含む pH7 の培地で培養し Mn 酸化物を形成させた。また、Mn²⁺を含まない培地を用いて同様に培養を行い菌糸のみを回収した。培養後の菌糸及び Mn 酸化物は 10 mM NaCl 水溶液で洗浄した後、REE 分配実験に用いた。REE を含む 10 mM NaCl 水溶液に培養した菌糸+Mn 酸化物または菌糸のみを添加した後、pH の調製し REE 吸着実験を行った。REE の初期濃度は 100 µg/L とした。所定の時間経過後に水溶液を 0.2 µm フィルターでろ過した後、ICP-MS で水溶液の REE 濃度の定量を行った。また、サイズ排除カラム(SEC)を用いた HPLC-ICP-MS 測定により水溶液中の REE スペシエーションを行った。菌糸+Mn 酸化物または菌糸への REE 吸着量は初期添加量から水溶液の REE 定量値を差し引くことにより求めた。分配係数は固液間の REE 濃度比と定義した。菌糸+Mn 酸化物または菌糸へ吸着した Ce の酸化状態を XANES により決定した。XANES スペクトル測定は PF の BL12C で行った。

菌糸のみを用いて pH3.8~7 で吸着実験を行った結果、分配係数パターンに明瞭な Ce 異常は認められなかった。また、これらの吸着実験後に回収した菌糸の XANES スペクトル測定結果からは吸着した Ce には Ce(IV)の存在は示されず、菌糸への吸着過程では Ce(III)の酸化は起こらないことが分かった。このことは分配係数パターンに Ce 異常が認められないことと調和的である。菌糸+Mn 酸化物を用いた吸着実験では、pH3.8 で分配係数パターンに大きな正の Ce 異常が認められた。しかし、pH が上昇するにつれて正の Ce 異常が小さくなり、pH が 6.5~6.8 では Ce 異常の極性が正から負へと変化した。一方、人工合成した Mn 酸化物を用いた REE 吸着実験では pH4.8~6.8 において大きな正の Ce 異常が報告されており(Ohta and Kawabe, 2001)、本研究のような正の Ce 異常の減少や負の Ce 異常は報告されていない。XANES スペクトルの測定結果は Ce 異常の正負に係わらず Ce(IV)の存在を示しており、Mn 酸化物により Ce(III)が酸化されたことを示した。したがって、pH 中性付近で認められる負の Ce 異常は Mn 酸化物により一旦酸化された Ce(IV)が何らかの形で水溶液中に溶存していることを示唆している。そこで我々は菌糸から分泌された有機物と Ce(IV)が錯生成することにより Ce(IV)が水溶液中で安定化すると仮説を立て、吸着実験後の水溶液の SEC-HPLC-ICP-MS 測定を行った。その結果、水溶液中において Ce が有機物と錯生成していることを支持するデータが得られた。