

講演

バイオマスを利用する ウランなどの重金属の回収

創立記念講演

宮崎医科大学医学部化学教室

教授 坂口 孝司

本文は昨年 8月20日、林産試験場の創立記念行事の一つとして、宮崎医科大学の坂口孝司教授を招いて行われた講演の要旨です。坂口教授はこの分野の世界的権威者として知られています。藻類やクリの皮など生物材料にはウランやカドミウムなどの重金属類を捕集する能力があるとのこと。木材の樹皮にもすぐれた吸着能力があり、かつ従来の高分子系吸着剤に比し安価であることから、資源回収や公害防止用吸着剤として利用される可能性が高いとの指摘に、私たちの強い関心を集めました。未利用木材の新たな用途開発につながるものだけに、今後の研究の発展を期待したいと思います。

(編集委員会)

生物のなかには水圏中のウラン、銅などの重金属をかなり高濃度に自分の体内に濃縮する能力をもったものが知られています。なかでも褐藻の一種であるイシゲ (*Isige okamurai*) は他の海藻に比べてウラン濃縮能が高く、海水からウランを1000倍程度濃縮することができます。一方、ウマノアシガタ (*Ranunculus conferoides*) やヒルムシロ (*Potamogeton perfoliatus*) などの水生植物は淡水中のウランを10,000~16,000倍も濃縮することができます。

また、コンブ、アラメなどの褐藻は多量のヨウ素を体内に濃縮しています。海鞘目に属する海産動物ホヤは5,000ppmにも及ぶ多量のバナジウムを体内に濃縮することができます。

このように、ある種の生物は水圏中に溶存している特定の元素を選択的に、しかも効率よく自分の体内にどんどん取り込んでいきます。このような生物はどのような“しくみ”で特定の元素を自

分の体内に濃縮していくのでしょうか。この“しくみ”を解明することによって、生物濃縮をモデルとする新しいイオン吸着剤が開発できるかもしれません。

わが国におけるエネルギーの供給は、今後ますます原子力利用の比率が高まることが予想されています。ところが、原子力発電も含めて原子力産業の燃料となるウランは、北米、オーストラリア、南アフリカに偏在しており、わが国の資源量は極めて少なく、そのほとんどを海外からの輸入に頼っているのが現状です。地球上の陸地における推定ウラン資源約500万トンに対し、水圏ことに海水中には40億トンにも及ぶ膨大なウラン資源が溶存しており、桁違いに多量の資源が眠っています。これらの未利用ウラン資源を、イシゲ、ウマノアシガタ、ヒルムシロなどのような優れたウラン濃縮能をもっている生物体を利用して回収することができないものだろうか。私たちは、ここ

数年来、藻類、微生物、木質資源などのバイオマスや、種々の生体系物質を利用して、水圏中の未利用ウラン資源を回収しようとする新しい試みに挑戦しています。

1. 藻類によるウランの濃縮

私たちは、研究の手始めとして、種々の微細藻類がウランをどの程度濃縮できるかを調べてみました。その結果、表1に示したように、淡水性産微細藻類のウラン濃縮能は藻種の違いによってかなりの差があることが分かりました。なかでもChlorella（クロレラ）は他の藻種に比べて多量のウランを濃縮できることが明らかになりました。

Chlorella regularisは、上述のように、高いウ

ラン濃縮能をもっていますが、この藻は、また、銅、カドミウム、マンガンなどの重金属イオンもかなり高濃度に体内に濃縮することができます。この藻の金属イオンの選択濃縮能を調べてみると、 UO_2^{2+} Cu^{2+} 他金属 (Zn^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+}) の順序になり、ウラニルイオンに対して極めて高い選択濃縮能をもっていることが分かりました(表2)。

2. 微生物によるウランの濃縮

微細藻類のなかには、Chlorella regularis, Synechococcus elongatus などのように、水圏中のウランをかなり高濃度に濃縮する能力をもっているものが存在しますが、微細藻類以外の微生物についてはどうでしょうか。私たちは、数十種の細菌、放線菌、糸状菌、酵母を使ってスクリーニングテストを行いました(図1)。その結果、

- (1) 微生物のウラン濃縮能は菌種の違いによってかなりの差が認められる
- (2) なかでも放線菌はウラン濃縮能の高い菌種が多く、細菌、糸状菌についてはウラン濃縮能の高いものから低いものまで幅広く分布している
- (3) 酵母のウラン濃縮能は他の微生物のグループに比べて低い
- (4) ウラン濃縮能の高い微生物は、概して金属イオン混合溶液からのウランの選択濃縮能も高いことなどが明らかになりました。供試微生物のなかでは、Streptomyces alluis, Bacillus subtilisなどの菌種が高いウラン濃縮能をもって

表1 海水産微細藻類によるウランの濃縮

藻の種類	藻体中のウラン含量 ($\mu\text{g/g}$ 乾重量)
Chlorella sp.	257
Chlorella sp.	292
Dunaliella tertiolecta	197
Dunaliella tertiolecta	108
Chlamydomonas sp.	1,429
Synechococcus elongatus	1,764
Calothrix crustacea	40.7
Porphyridium cruentum	23.8
Porphyridium cruentum	16.7
Platymonas sp.	54.1

注) 各種藻体を、1ppmのウランを添加した海水 (pH8) に、48時間接触させた

表2 クロレラの金属イオン選択濃縮能

	金属イオン (10^{-5}mol/g 藻体)									
	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	UO_2^{2+}	計
生藻体	0.22 (1.3)	0.39 (2.2)	0.38 (2.2)	0.32 (2.0)	0.22 (1.3)	2.00 (12.3)	0.44 (2.6)	0.31 (1.9)	7.28 (46.1)	11.56
熱処理藻体	0.05 (0.3)	0.72 (3.6)	0.83 (4.1)	0.43 (2.3)	0.23 (1.2)	3.78 (20.2)	0.53 (2.7)	0.32 (1.7)	15.42 (84.2)	22.31

注) クロレラ藻体を、金属イオン混合溶液 (各イオン 10^{-4}M を含む) 200ml (pH5) に、室温で1時間接触させた。

() は、藻体によって吸収された量が施用量の何%であることを示す

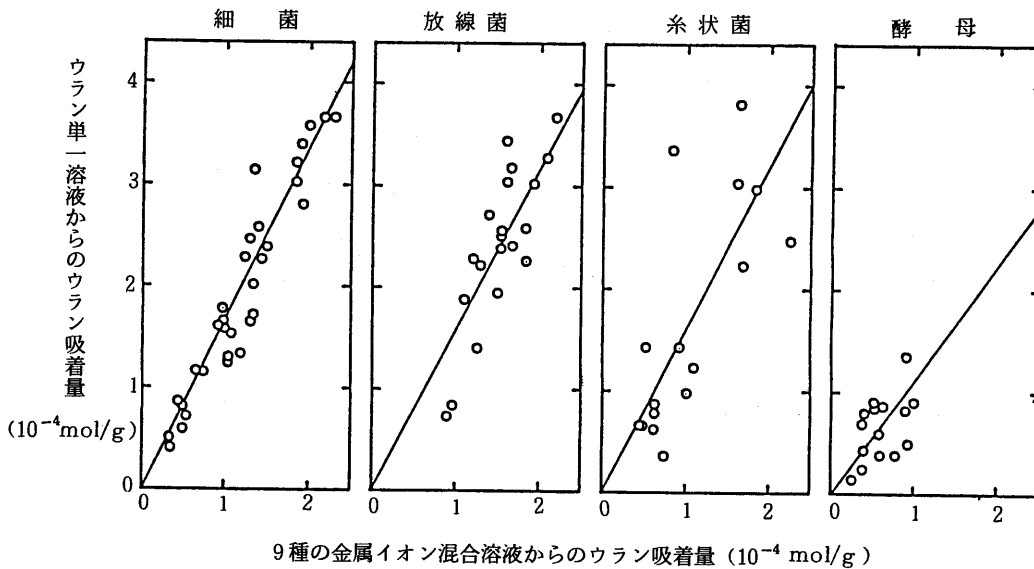


図1 微生物によるウランの濃縮

いることが分かりました。

以上紹介しましたように、Chlorellaなどの緑藻、Streptomycesなどの放線菌は優れたウラン濃縮能をしていますが、これらの微生物によるウランの取り込みはDNP、 NaN_3 のような代謝阻害剤の影響を受けず、また、体内に取り込まれたウランの80~90%がEDTAのようなキレート剤によって容易に溶出されることなどから、これらの微生物によるウランの取り込みは、物質代謝を通して行われるよりも細胞物質への物理化学的吸着性が強いのではないかと考えられます。

3. 固定化生物体を利用するウランの回収

上述のように、Streptomyces、Chlorellaなどの生物体は優れたウラン濃縮能をしていますが、これらの生物体をそのままカラム法、バッチ法で吸着担体として用いると、担体の一部が溶出したり、吸脱着を繰り返しているうちに目づまりを起こしたりします。そこで、これらの欠点を解決する方法の一つとして、ポリアクリルアミドゲルで生物体を包括固定化してみることにしました。

Streptomyces生菌体によるウランの吸収はpH6で最大値を示し、pHがそれより上がって

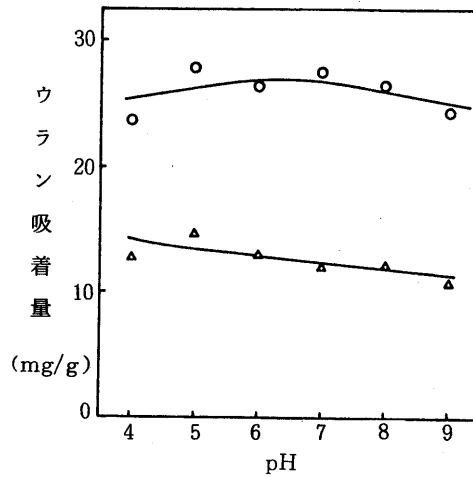


図2 固定化微生物のウラン濃縮におよぼすpHの影響

注) Chlorella regularis

Streptomyces uiridochromogenes

固定化微生物(新鮮重 150mg)を、10ppmのウランを含む溶液に、30℃で30分間接触させた

も下がってもウランの吸収量は減少しますが、この菌体をポリアクリルアミドゲルで固定化すると、ウラン吸収はpHの影響を受けにくくなり、広いpH領域の水圏からウランを回収できるよう

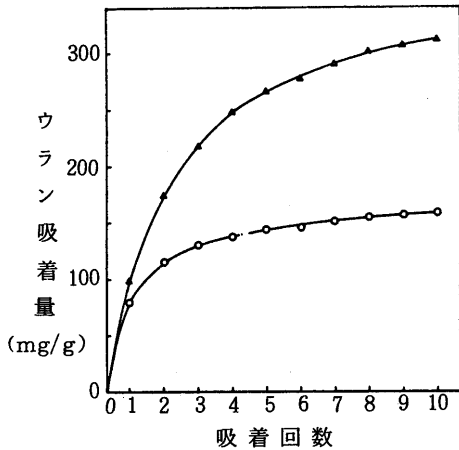


図3 固定化微生物のウラン最大吸着容量

注) 固定化微生物 (: クローレラ 27.7mg (乾重量) : ストレプトミセス (放線菌) 26. 触1g (乾重量)) を、20ppmのウランを含む溶液 (pH6) 200ml に、4 時間接触させた。この吸着操作を 10回繰り返した

になります (図 2)。

これらの固定化生物体のウランの最大吸着量は、固定化 Chlorella については 159mgU /g, 固定化 Streptomyces については 312mgU /gであり、これらの固定化生物体は極めて優れたウラン濃縮能をもっていることがわかりました (図 3)。

また、これらの固定化生物体に吸着されたウランは 0.1M Na₂CO₃ で容易に脱着することができ、このようにして再生された吸着担体はウラン吸着剤として繰り返し使用できることがわかりました。これらの固定化生物体は吸脱着を 5回繰り返しても担体の溶出は認められず、かつウラン吸着能も劣化しませんでした。

4. 種々のバイオマスを利用するウランの回収

一方、バイオマスのなかには、合成キレート樹脂よりも優れた重金属イオン濃縮能をもったものが知られていますが、これらのバイオマスはどの程度ウランを濃縮できるのでしょうか。私たちは、クリ果皮、タマネギ外皮などの未利用バイオマスがウラン吸着剤として利用できるのではないかと考え、その可能性について調べてみました。

表 3 種々のバイオマスのウラン吸着能

バイオマス	ウラン吸着量 (%)	
	淡水系	海水系
クリ 外皮	81.0	59.7
クリ 内皮	79.4	79.6
タマネギ 外皮	72.0	0
ピーナッツ 外皮	48.4	0
ピーナッツ 内皮	73.9	4.9
オレンジ 外皮	81.2	0
グレープフルーツ 外皮	77.3	0

注) 担体50mgをウラン10ppmを含む溶液 (pH5) またはウラン10ppmを添加した海水 (pH8) 100 ml中に1時間接触させた

その結果、表 3に示したように、クリ内外皮、タマネギ外皮、ピーナッツ内皮、オレンジ外皮、グレープフルーツ外皮などのバイオマスは、淡水中のウランを72~81%の高い吸着率で回収することができ、優れたウラン濃縮能をもっていることがわかりました。海水中のウランについては、タマネギ外皮、オレンジ外皮などでほとんど吸着できませんが、クリ内外皮は海水からもウランをよく吸着することができます。このように、クリ内外皮は、他のバイオマスと違って、淡水系のみならず海水系からもウランをよく濃縮できる能力をもっています。

5. 種々の生体系物質を利用するウランの回収

上述のように、クリ内外皮などのバイオマスはウランに対して吸着能を示しますが、このウラン濃縮は化合物レベルでどのように支えられているのでしょうか。表 4に示したように、種々の生体系物質によるウランの濃縮は、物質の種類の違いによってかなりの差が認められます。緑藻や微生物の細胞壁の構成成分の一つであるキチン、その脱アセチル誘導体であるキトサン、また各種微生物の細胞壁の構成成分であるセルロースなどの天然高分子化合物は海水ウランに対して親和性を示しませんが、これらの多糖を化学修飾してリン酸エステル誘導体にすると、ウランに対して強い親和性を示すようになります。

また、植物種子中のリン酸化合物の大半を占め

るフィチンの主成分であるフィチンカルシウムもウラン濃縮能を示します。このように、分子内にリン酸基をもっている化合物はウランをよく捕集できることが分かりました。

一方、海藻その他の植物体に広く分布しているコロイド多糖であるペクチン、およびその脱メチル化合物であるペクチン酸について、ウラン濃縮能を調べてみますと、ペクチンはウランに対して濃縮能を示しませんが、ペクチン酸は濃縮能を示

します。この両者のウラン濃縮能の差は、ペクチン酸の方がペクチンよりも分子中のカルボキシル基の数が多いので、ペクチン酸ではカルボン酸配位子とウラニルイオンとのキレート形成が起こりやすいことに起因するのではないかと考えられます。また、柑橘類果実の内外皮がウランに対して親和性を示すのは、これらのバイオマスに多量に含まれるペクチン酸やフラボノールのもつ吸着官能基とウランとの間にキレートが形成されるためと考えられます。また一方、アルギン酸は褐藻の細胞壁を構成している重要な多糖であり、分子内にカルボキシル基をもっていますが、このアルギン酸もウランに対して親和性を示します。

上にも述べたように、タマネギ外皮、ピーナッツ内皮などのバイオマスは優れたウラン濃縮能をもっていますが、これらのバイオマスにはケルセチンなどのフラボノール系色素が含まれています。このフラボノール系色素がウラン濃縮に関与しているのではないかと考えられましたので、フラボノイド系化合物のウラン吸着能を調べてみますと、図4のような結果(カッコ内の数値は10ppmのウランを添加した海水からのウラン吸着率を示す)を得ました。図4に示したように、ケ

表4 種々の生体物質のウラン吸着能

生体物質	ウラン吸着能(%)
キチン	0
リン酸キチン	62.7
キトサン	0
リン酸キトサン	61.7
セルロース	0
リン酸セルロース	78.0
フィチンカルシウム	26.0
ペクチン	0
ペクチン酸	80.0
アルギン酸	53.3

注)担体 1gをウラン 1ppmを添加した海水 300mlに20時間接触させた。なお、ペクチン、ペクチン酸はアルギン酸カルシウムで固定化した

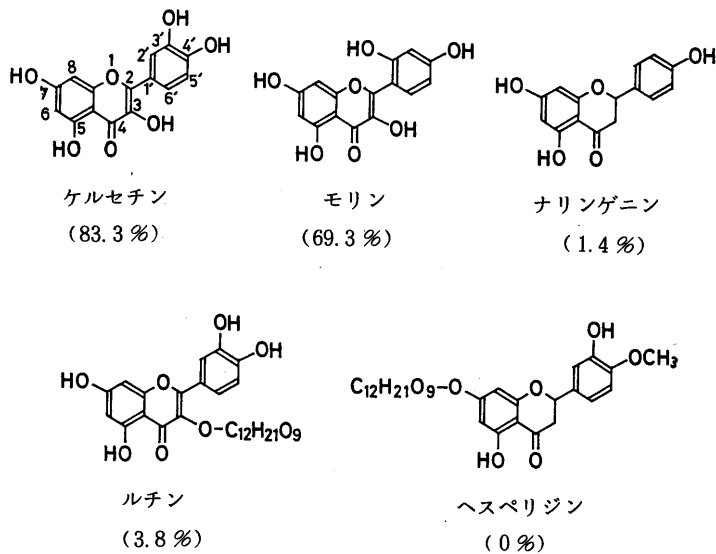


図4 フラボノイド系化合物による海水ウランの吸着

ルセチン、モリンは 69~83 % と高いウラン濃縮能を示しますが、ナリンゲニン、ルチン、ヘスペリジンにはほとんどウラン濃縮能が認められません。このように、フラボノイド系化合物の間にはウラン濃縮能に大きな差異が認められますが、この原因は次のように考えられます。ケルセチンの例でみられるように、ウランはフラボノイド環の C-3 の OH 基とその隣接キノン基 (C-4) との間で、さらに C-3 と C-4 の隣接 OH 基との間で 5員環のキレートリングを形成するのではないかと考えられます。一方、ナリンゲニン、ルチン、ヘスペリジンは C-5 の OH 基と C-4 キノン基をもっているにもかかわらず弱いウラン濃縮能しか示しません。このことから、これらの官能基の間では、ウランは 6員環のキレートリングしかつくり、このリングのキレート安定度定数は 5員環よりも小さく、ウラン吸着が起こりにくくなるものと考えられます。また、ケルセチンがモリンよりも高いウラン濃縮能を示すのは、ケルセチンは、C-3 の OH 基とその隣接キノン基 (C-4) 間、および C-3 - OH と C-4 - OH 間の二つのキレートポジションをもっていますが、モリンは C-3-OH, C-4 キノン間の

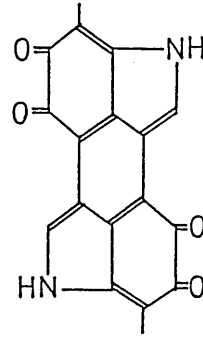


図 6 メラニンの構造

一つのキレートポジションしかもっていないことに起因するものと考えられます。

また一方、放線菌 *Streptomyces uiridochromogenes* は極めて高いウラン濃縮能をもっていますが、この菌は、また著量のメラニン様黒色色素を生産します。このメラニン様の色素が、放線菌のウラン濃縮能に関与しているのではないかと考えられましたので、メラニンの海水ウラン吸着能について調べてみました (図 5)。その結果、メラニンはウランに対して高い親和性を示すことが分かりました。ウランはメラニンのキノン基とキレートリングをつくるのではないかと考えられます (メラニンの構造を図 6 に示す)。

このように、ケルセチン、メラニンなどの生体色素が高いウラン濃縮能をもっていることは興味深いことだと考えています。

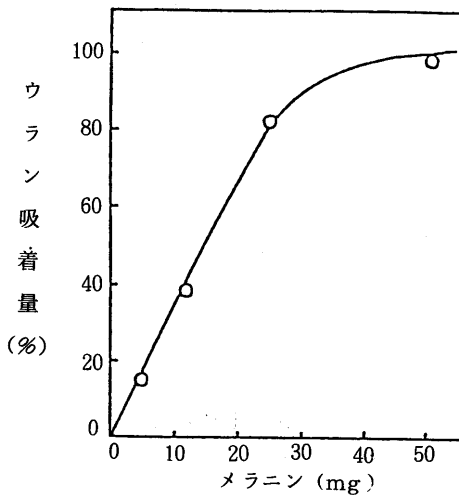


図 5 メラニンによる海水ウランの吸着
注) メラニン一定量を、10ppmのウランを添加した海水 100ml に 1 時間接触させた

6. 固定化タンニンを利用するウランの回収

以上紹介したように、私たちは、ポリフェノール系生体物質がウランに対して極めて強い親和性を示すことを見いだしましたが、次に、ポリフェノール系生体物質の代表的な化合物であるタンニンのウラン濃縮能について詳しく調べてみました。

タンニンは安価で、自然界に豊富に存在する天然資源ですが、水に溶けやすいのでそのままの形態ではウラン吸着剤として使用することができません。そこで、タンニンを種々の不溶性マトリックスに固定化してみることにしました。まず、タンニンをベンベルグレーヨン・セルロース粉末・

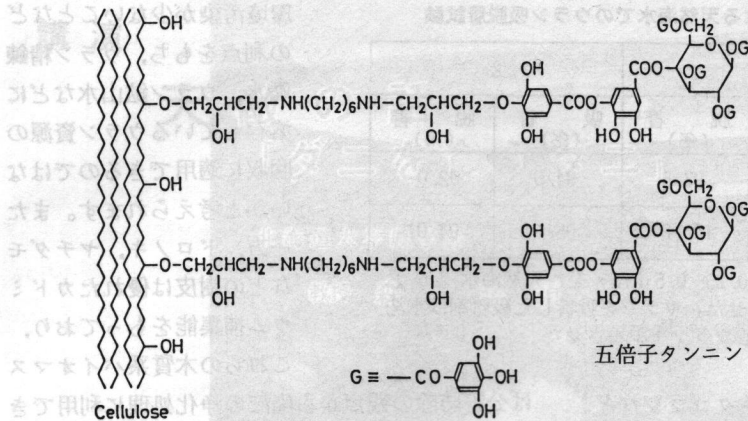


図7 固定化タンニンの推定構造（エピクロロヒドリン法で五倍子タンニンをセルロースに固定）

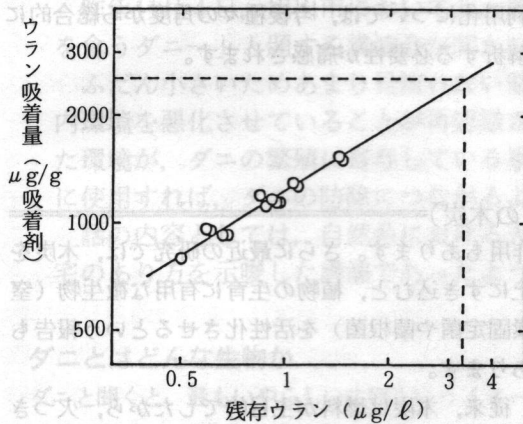


図8 天然海水中でのウランの吸着平衡

注) 固定化タンニン（五倍子タンニンをベルベルグレーヨンに固定，10-40mg，粒径<0.44mm）を海水10ℓ（又は20ℓ）に，30℃で24時間かくはんしながら接触させた

架橋PVAなどに固定化し（推定構造を図7に示す），海水ウランの吸着能を調べてみました。その結果，固定化タンニンによるウランの吸着は18時間で平衡に達し，吸着速度が速いことが分かりました。

ベンベルグレーヨンに固定したタンニン吸着剤の天然海水中でのウランの最大吸着量を求めますと，2530 μg/gの値が得られ，固定化タンニンは極めて高い海水ウラン捕集能を持っていることが分かりました（図8）。

そこで，固定化タンニンを利用する海水ウラン回収に関する基礎的知見を得るために，架橋PVAに固定したタンニンを使って天然海水からのウランの吸着・脱着繰り返し試験を行いました。すなわち，50.6mgの吸着剤（粒径0.25~0.5mm）を天然海水2.5ℓと24時間接触させます。吸着されたウランは0.01N HClで脱着させ，この吸脱着操作を2回繰り返します。その結果，

表5に示したように，当該吸着剤は天然海水からウランをほぼ定量的に回収することができ，また吸着されたウランは0.01N HClで容易に脱着できることが分かりました。

以上のように，固定化タンニンは優れたウラン濃縮能をもち，吸脱着操作も繰り返し行うことができるので，水圏中に溶存しているウラン資源の回収に利用できるのではないかと考えられます。

7. 木質系バイオマスを利用するウランなどの重金属元素の回収

以上紹介したように，ある種のバイオマスや生体系物質は優れたウラン濃縮能をもっています。

木質資源は地球上に最も豊富に存在する有機資源であるだけに，その高度利用化の一環として，ウラン，銅，コバルト，マンガンなどの有用金属の回収捕集剤として，また一方，各種廃液に溶存しているカドミウム，水銀などの有害重金属元素の吸着捕集剤として開発利用することは，鉱物資源回収利用，公害防止の面からも重要な研究課題であると考えられます。

このような観点から，私たちは，北海道立林産試験場と共同で，木質資源の高度利用化の一環として，現在，樹皮のウラン，銅，カドミウムなどの重金属濃縮能について系統的解析を試みています。

表 5 固定化タンニンによる天然海水でのウラン吸脱着試験

繰り返し回数	1		2	
	吸着 (%)	脱着 (%)	吸着 (%)	脱着 (%)
実験 1	99.5	93.5	94.0	92.0
実験 2	97.0	100.0	98.0	94.0

注) 吸着剤 (50.6mg, 粒径 0.25 - 0.5mm) を, 天然海水 2.5l に 25℃ で 24 時間接触させた。ウランを吸着した吸着剤は水洗後, 0.01N HCl で処理しウランを脱着させた

現在までの研究で, シナノキ, キタコブシなどの広葉樹, ハイイヌガヤ, トドマツ, モミなどの針葉樹の樹皮に高いウラン濃縮能が認められることが明らかになりました。

これらの木質系バイオマスを利用するウランの回収法は, 吸着剤の素材として安価な未利用天然資源が利用できること, 処理コストが極めて安く,

は公害防除の観点から廃液の浄化処理に利用できるのではないかと考えられます。

以上, 木質系物質がもっている優れた活性の側面を紹介しましたが, 木質系バイオマスの高度利用化については, 今後種々の角度から総合的に解析する必要性が痛感されます。

環境汚染が少ないことなどの利点を持ち, ウラン精錬廃水, ウラン鉱山水などに溶存しているウラン資源の回収に適用できるのではないかと考えられます。また一方, ドロノキ, ヤチダモなどの樹皮は優れたカドミウム捕集能をもち、これらの木質系バイオマス