

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：82110

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2021

課題番号：18KK0148

研究課題名（和文）ウラン等の環境負荷元素をその場分析するスマートシステムの開発

研究課題名（英文）R&D of a smart system for in-situ analysis of environmental load elements including uranium

研究代表者

香西 直文（Kozai, Naofumi）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主席

研究者番号：80354877

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、米国ノースウエスタン大学との共同研究を通じて、SrやPb等の様々な元素を吸着・集積する材料開発、微量元素検出剤の最適化、簡易に様々な流路を作製出来る技術開発に成功した。コロナ禍の影響により、当初米国の研究室と共同開発研究を計画していた検出剤及び検出システムの研究に遅れが生じたが、全ての技術を一体化したモバイル型の微量元素検出システムを実現するために十分なデータを得ることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重金属等による環境汚染問題の解決は、世界共通の課題である。なかでも、ウランによる深刻な環境汚染は、鉱山開発や原子力開発等により世界各地で発生している。例えば、希土類元素の鉱床においても元素番号が近いウランが含まれるため、世界の広範囲において、川や土壌への漏出による汚染のモニタリングが求められる。ウランを含む鉱物には鉛、ヒ素等の有害元素も含まれており、これらによる汚染も包括的に把握する必要がある。このような世界共通の状況において、誰でもその場で身近な環境汚染を数値化、可視化できる安価な可搬型分析システムを開発することは、発展途上国でも容易に利用できることから社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：Via joint research with the Northwestern University, USA, we succeeded in developing materials for accumulating various elements including Sr and Pb, optimizing detecting agents for trace elements, and developing technologies for easily manufacturing custom-designed microchannels. Because of the COVID-19 pandemic, the start of the joint research on trace element detecting agents and detecting systems was delayed. However, we could succeed in obtaining sufficient data to materialize an integrated mobile system for detecting elements at trace level.

研究分野：環境動態

キーワード：モバイルデバイス 環境負荷元素 人形峠 植物 土壌

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

放射性物質や重金属による環境汚染問題の解決は、世界共通の喫緊の課題である。なかでも、ウランによる深刻な環境汚染は、鉱山開発や原子力開発等の要因により世界各地で発生している。例えば、希土類元素の鉱床においても元素番号が近いウランが含まれるため、川や土壌への漏出による汚染のモニタリングが求められる。米国では、米エネルギー省(DOE)が全米 300 箇所をウラン汚染地域と特定し、周囲の汚染の現状認識のための環境モニタリングが継続して行われている。ウランを含む鉱物には鉛、ヒ素等の有害元素も含まれており、これらによる汚染も包括的に把握する必要がある。このような背景により、現在、世界中で 1 億人以上がウランやヒ素に由来する中毒の危機に晒されている。

最近、申請者らは、人形峠付近において特定の植物の一部にウランやヒ素が高濃度で存在することを明らかにしており、これらの環境動態を解明する必要性が高まっている。しかし、土壌や植物に含まれる極微量(1 ppm 以下)のウランやヒ素を分析するためには、通常、試料を硝酸や硫酸、または超高温で熱処理して溶液にした後に誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)等により測定する。この手法により精密な元素分析が可能であるが、データ取得までに約 1 ヶ月を要し、かつ高価な装置を必要とする。人形峠や多くの鉱山では、周囲約 500 km が調査対象であり、既存の分析手法では広大な調査範囲に対して時空間データの集約は不可能である。また、原子力施設での地下水モニタリングのように、地下水を採取し、ゲルマニウム検出器等で放射線測定しても、低レベルのウランを検出することは不可能である。

2. 研究の目的

試料を入れて自動循環させるだけで、誰でもその場で身近な環境汚染を数値化、可視化できる分析システムの構築を目的とする。日米の連携体制のもと、マイクロデバイス技術を活用して、アクチノイド等重金属の抽出や検出等の基礎的な研究、マイクロデバイス開発に関する応用研究を同時に行う。基礎研究から実用化までを包括するアプローチにより、安価で実用的な環境のモニタリング手法や元素分離、蛍光剤等の利用法を提案する。

開発した技術やデバイスを人形峠において実地で検証できるため、鉱山や原子力施設における汚染水処理やモニタリングに役立つ実用化に即した元素抽出技術や検出技術の実現が見込める。マイクロ流路技術を活用することにより、複雑な制御系における少量の試料で迅速かつ効率的な研究が可能となる。

3. 研究の方法

対象元素の抽出や検出等の基礎的な研究：試料に含まれる微量元素をマイクロ流路内で検出するため、高選択的吸着剤及び検出剤を流路内に固定する手法が有用である。本研究では、ストロンチウム(Sr)、カドミウム(Cd)、ウラン(U)などを対象に、ハイドロキシアパタイト(HAP)、金属有機構造体(MOF)、DNA 酵素(DNAzyme)を利用して、元素選択的吸着剤の開発を行った。元素を選択的に吸着するためには、それぞれの元素の性状に合った化合物が必要である。そのため、特異的な細孔構造を有する様々な原料を活用した材料を検討した。粉末状の吸着剤は、造粒や他の材料と複合化させて流路に固定する必要があるが、今までに流路の流れを阻害せずに効率的に粉末試料を固定可能な手法はなかった。そのため、粉末吸着剤を固定でき、かつ送液を阻害しない大きな細孔を有するセルロース固定化材料の開発も行なった。

マイクロデバイス開発に関する応用研究：採取した試料を送液させて対象元素の検出が可能な、流路及び反応容器を有するマイクロ流路デバイスシステムの開発研究を実施した。以前よりマイクロ流路は微量検出や微量試料採取に有用なツールとして知られているが、設計した流路を作製するためには、特殊施設での作業が必要な半導体微細加工技術が必要であり、長時間及び多額の費用を要するという課題があった。本研究では、高解像度の 3D プリンターを活用して、様々なデザインのマイクロ流路を簡易かつ安価に作製可能にする技術の開発を実施した。また、マイクロ流路は微細の流路から構成されるため、流路内への試料添加や反応後に試料を取り出すことが困難であるという課題があった。本研究では、吸着剤固定化材として開発したセルロース材料をマイクロポンプとしての利用を検討して、簡易な試料の添加や取り出しを可能にするシステムの開発を実施した。

また、人形峠環境技術センター内のウラン濃度が比較的高い場所において植物を採取し、Ge 半導体検出器により測定することにより、植物へのウラン等放射性核種の蓄積を調べた。

4. 研究成果

(1) 対象元素に対する吸着剤及び検出剤

まず、Sr 等の 2 価の金属イオンや U を選択的に吸着する性質を持つ HAP を利用した吸着剤の高度化を行った。HAP は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で示される結晶性のリン酸カルシウム的一种である。Ca とのイオン交換により 2 価の金属イオンを吸着する。以前より人工合成 HAP を用いた金属イオン吸着剤が開発されてきたが、吸着性能が低かった。本研究では、食品廃棄物である豚骨ガラを加圧加温した後、炭酸水素ナトリウムを含む水溶液に浸漬させることで、炭酸 HAP を簡易に作製出来ることを発見した。この炭酸 HAP の Sr 吸着性能を調べたところ、未処理の骨に比べて約 250 倍、合成 HAP に比べて約 4,400 倍、天然ゼオライトの一種であるクリノプチロライトに比べて約 20 倍という高い吸着性能を示すことを明らかにした(図 1 (a))。異なる量の炭酸を含む炭酸 HAP を作製して、Sr に対する吸着性能を調べた結果、炭酸 HAP に含まれる炭酸の量が多くなると、Sr 吸着性能が向上した。炭酸水素ナトリウムへの浸漬により Ca が欠損した HAP が表面に形成され、その欠損サイトに Sr が高効率に捕集されることが示唆された。さらに、この炭酸 HAP は Cd に対しても高い吸着性能を示し、その吸着効率はクリノプチロライトより約 370 倍、ゼオライトの一種のモルデナイトより約 3,200 倍高かった(図 1 (b))。環境水に多く含まれるナトリウム(Na)やマグネシウム(Mg)をほとんど吸着しないことから、Sr や Cd に対する選択性の高い吸着・集積材料として有用であることが明らかになった。また、U 吸着剤としての応用も期待できる。

次に、MOF を利用した吸着剤の高度化を実施した。MOF は、イオンや分子の大きさの連続した細孔構造を持ち、その細孔の大きさに適したイオンや分子を捕集出来る材料として知られている。本研究では、ジメチルシュウ酸、塩化アンモニウム、塩化テルビウムを混合した溶液を 130 °C で 24 時間水熱反応させることにより、シュウ酸とテルビウム(Tb)から構成されるフレームとカウンターカチオンであるアンモニウムイオンから構成される、オンゲストロームスケールの多孔質構造を持つ MOF を簡易に合成出来ることを発見した(図 2(a))。この材料は、構成成分である金属イオン種を変えても MOF を形成し、金属イオン種によって細孔の大きさを微細に変化させることが出来る。本研究において、合成した Tb を成分に持つ MOF が Pb に対して高い選択性と吸着性能を持つことを明らかにした。環境水に含まれる Na や Mg などのイオン存在下においても Pb を選択的に高効率で吸着した(図 2(b))。さらに、構成成分の Tb は元来蛍光特性を有するが、MOF に Pb が吸着することに起因してその蛍光強度が減少する現象が見られた。この結果は、開発した MOF 材料が蛍光シグナルにより Pb を検出する検出剤として利用できることを示す。

本国際共同研究では、Rogers 研究室及び Lu 研究室と共同で、ppb レベルの有害元素検出システムの開発研究を実施した(図 3(a))。DNAzyme は塩基配列を設計して人工合成した DNA 酵素であり、塩基配列によりイオンサイズの大きさを持つループ状の形状の微細調整が可能な材料である。このような性質により、イリノイ大の Lu 研究室では、この DNA 酵素のループ状部分を特定の金属イオンに反応する形に設計し、DNA 基質と金属イオンの相互作用を利用したセンサーの開発を実施し、ppb レベルで Pb を検出出来る DNAzyme を開発している。本研究では、従来より

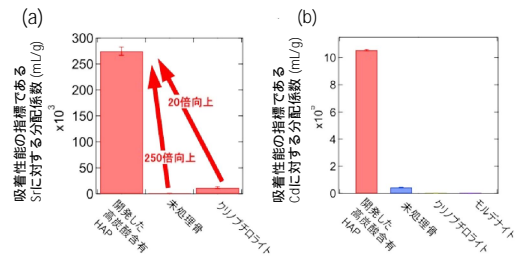


図1 (a)食品廃棄物から作製した炭酸HAP (b)炭酸HAPのSrに対する吸着性能 (c)炭酸HAPのCdに対する吸着性能

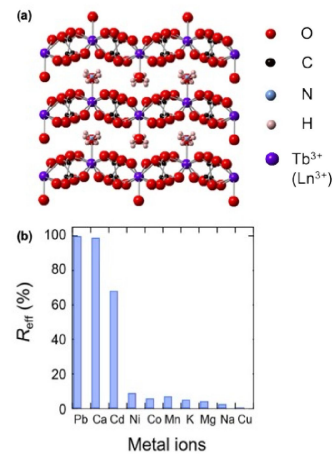


図2 (a)シュウ酸、Tb、アンモニウムから構成されるMOFの結晶構造と (b)各種イオンに対するMOFの吸着性能 ($R_{\text{eff}}(\%)$ は水溶液からの吸着率を示す)

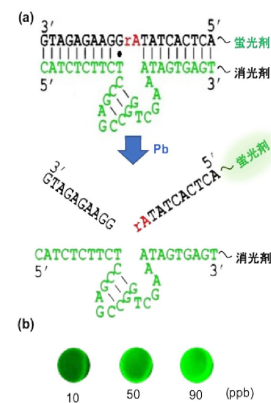


図3 (a)Pbを選択的に吸着するループ構造を持つDNAzyme。Pbの吸着により蛍光シグナルを発する (b) Pb存在下におけるDNAzymeからの蛍光シグナル

も簡便な検出方法を確立するために予めマイクロ流路内に DNAzyme を安定に固定して検出する方法を検討した。ろ紙の三次元構造に固定することで 0~90ppb の感度で試料中の Pb を検出可能であることを見出した(図 3(b))

(2) 粉末吸着剤固定化材料の開発

粉末吸着剤を簡易に固定でき、かつ送液を阻害しない大きな細孔と親水性を有するセルローススポンジ材料を開発した。カルボキシメチルセルロースナノファイバー(CMC ファイバー)を凍結させてクエン酸を添加して融解するだけという簡易な方法(凍結架橋法)で、高吸水性、放水性、高圧縮強度を併せ持つセルローススポンジを実現した。予め CMC ファイバーと粉末吸着剤を物理的に混ぜ合わせて凍結架橋すると吸着剤を安定に固定することが出来た。このセルローススポンジを凍結乾燥させると、類似の性質を持つ他の材料に比べて迅速な吸水性と、指で押すだけで放水するという高い放水性を示した。この結果は、本セルローススポンジに吸着剤を固定した場合、スポンジ内への送液が容易で試料と吸着剤の反応を阻害しないことを示す。

(3) マイクロ流路作製技術の開発

マイクロ流路を作製する方法として、ガラス等にフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングを施し、フッ酸等を用いた化学処理やプラズマ等でエッチングする方法が知られている。このような方法では、クリーンルーム内で特殊な装置による多段階の工程が求められ、1つのモールド作製に2~3ヶ月の期間を要する場合もある。最適なマイクロ流路パターンを見出すためには試作を繰り返して検討を重ねることが必須であり、流路作製のコストや時間が技術進展を阻害していた。本研究では、解像度が100 μ mの3Dプリンターを用い、PDMSへ適用可能なマイクロ流路モールドを実現した。通常の手順で作製した3Dプリンターの造形物をモールドとして用いた場合、モールド表面とPDMSが反応し接合してしまうために利用出来なかった。本研究では、3Dプリンターで作製した造形物に超音波処理等を施すことで光硬化樹脂の表面改質を実施し、硬化後のPDMSを取り外し可能なモールド作製に成功した。この技術により、1時間以内に1つ以上のモールド作製が出来、かつモールド作製に掛かる費用を約1/600以上削減することに成功した。作成した流路とDNAzymeを用いて、Pbの検出が可能であることを確認した。

マイクロ流路内へ簡易に試料を送液し、検出後の試料取り出しも可能にするマイクロポンプの検討を実施した。本研究で粉末吸着剤の固定化材料として開発したセルローススポンジが他の材料には見られない素早い吸水性と放水性を示した。セルローススポンジがマイクロスポンジにも適用できると考え開発研究を行った結果、流路入り口に設置したセルローススポンジに試料を添加し、指圧もしくは同等の圧力を加えるだけで流路への送液が可能であることを確認した。また、流路の出口に設置して、溶液試料と接触させるだけで流路内に残存した溶液を吸い上げ、簡易に試料を回収可能であることもわかった。放射性廃液を含む様々な環境試料の検出に用いる器具等は、ほとんどの場合1回のみ使用して廃棄することになる。セルロースゲルは再生可能資源のみから合成した材料であり、廃棄に関しても環境負荷の少ないシステムとなる。

(4) 植物等への放射性核種の蓄積

上述のマイクロ流路はモバイルデバイスに搭載し、環境中の重元素等を原位置で測定することを想定している。測定対象候補の一つは、コケや植物である。人形峠環境技術センター内において、地表面の放射線量が比較的高い場所3箇所から、数種類の植物等を採取し、部位別の放射線を測定した。ススキはU-235がわずかに検出された。ウツギにはU-235, Pb-214, Bi-214が検出された。2箇所で作採取したシダには、どちらの個体にもバックグラウンドレベル以上のU-235, Pb-214, Bi-214, Ra-226, Th-231, U-235が検出された。コケと地衣類、及び他の5種類の植物にはバックグラウンドレベル以上の放射性核種は検出されなかった。本研究で調べた植物等の中では、このようにシダのみが多様な重元素等を蓄積する可能性があることがわかった。本研究期間中にマイクロ流路を用いた植物等の元素濃度測定はできなかったが、シダは国内に広く生息するので、環境汚染の指標植物となる可能性がある。

(5) 研究成果のまとめ

本研究では、SrやPb等の様々な元素を吸着・集積する材料の確立、微量元素検出剤の最適化、簡易に様々な流路を作製出来る技術の確立を達成した。コロナ禍の影響により、当初米国の研究室と共同開発研究を計画していた検出剤及び検出システムの研究に遅れが生じたが、全ての技術を一体化した微量元素検出システムの実現に十分なデータを得ることが出来た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yurina Sekine, Takuya Nankawa, Shunji Yunoki, Tsuyoshi Sugita, Hiroshi Nakagawa, Teppei Yamada	4. 巻 2
2. 論文標題 Eco-friendly carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels prepared via freeze cross-linking and their applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5482-5491
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.0c00831	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sungbong Kim, Boram Lee, Jonathan T. Reeder, Seon Hee Seo, Sung-Uk Lee, Aurelie Hourlier-Fargette, Joonchul Shin, Yurina Sekine, Hyoyoung Jeong, Yong Suk Oh, Alexander J. Aranyosi, 他	4. 巻 117
2. 論文標題 Soft, skin-interfaced microfluidic systems with integrated immunoassays, fluorometric sensors, and impedance measurement capabilities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 27906-27915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.2012700117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Yurina Sekine, Takuya Nankawa, Teppei Yamada, Daiju Matsumura, Yoshihiro Nemoto, Masaki Takeguchi, Tsuyoshi Sugita, Iwao Shimoyama, Naofumi Kozai, Satoshi Morooka	4. 巻 2
2. 論文標題 Carbonated nanohydroxyapatite from bone waste and its potential as a super adsorbent for removal of toxic ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 105114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2021.105114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sung Bong Kim, KunHyuck Lee, Milan S. Raj, Boram Lee, Jonathan T. Reeder, Jahyun Koo, Yurina Sekine, Jungil Choi, Yi Zhang, Jangryeol Yoon, Bong Hoon Kim, Yeojeong Yun, Seojin Lee, Jiho Shin, Jeonghyun Kim, Roozbeh Ghaffari, and John A. Rogers	4. 巻 14
2. 論文標題 Soft, skin-interfaced microfluidic systems with wireless, battery-free electronics for digital, real-time tracking of sweat loss and electrolyte composition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1802876
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.201802876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Amay J. Bandodkar, Philipp Gutruf, Jungil Choi, KunHyuck Lee, Yurina Sekine	4. 巻 5
2. 論文標題 Battery-free, skin-interfaced microfluidic/electronic systems for simultaneous electrochemical, colorimetric, and volumetric analysis of sweat	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaav3294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aav3294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Zhang, H. Guo, S-B.Kim, Y. Wu, D. Ostojich, S. Park, X. Wang, Z. Weng, R. Li, A.J. Bandodkar, Y. Sekine他5名	4. 巻 9
2. 論文標題 Passive, non-pharmacological sweat collection and analysis using a skin-interfaced, soft microfluidic system with colorimetric biomarker assays relevant to kidney disorders	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Lab on a chip	6. 最初と最後の頁 1545-1555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9lc00103d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takuya Nankawa, Yurina Sekine, Teppei Yamada	4. 巻 95
2. 論文標題 Ion-selective adsorption of lead by a two-dimensional terbium oxalate framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 関根 由莉奈・南川 卓也・三浦 大輔・柚木 俊二・杉田 剛・中川 洋・山田 鉄兵
2. 発表標題 凍結架橋による高強度セルロースナノファイバーゲルの開発
3. 学会等名 第101春季日本化学会年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 ゲル、多孔質体、及びゲル又は多孔質体の製造方法	発明者 関根由莉奈、南川卓也	権利者 日本原子力研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-105534	出願年 2020年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 マイクロ流路デバイスの製造方法及びマイクロ流路デバイス	発明者 関根由莉奈、南川卓也、諸橋裕子	権利者 日本原子力研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-186649	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 炭酸基高含有炭酸アパタイト	発明者 関根由莉奈、南川卓也、香西直文	権利者 日本原子力研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-002040	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 炭酸アパタイトの製造方法	発明者 関根由莉奈、南川卓也、香西直文	権利者 日本原子力研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-002111	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山路 恵子 (Yamaji Keiko) (00420076)	筑波大学・生命環境系・教授 (12102)	
研究分担者	関根 由莉奈 (Sekine Yurina) (00636912)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職 (82110)	
研究分担者	青柳 登 (Aoyagi Noboru) (80446400)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹 (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------