

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654171

研究課題名(和文)セシウム土壤汚染を微生物-鉱物相互作用の基礎知見に基づいて浄化する挑戦

研究課題名(英文)Challenge of purification of Cs-contaminated soils based on knowledge of microbe-mineral interaction

研究代表者

赤井 純治 (Akai, Junji)

新潟大学・自然科学系・フェロー

研究者番号：30101059

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：放射性セシウムによる環境汚染が福島を中心に深刻である。このセシウムが環境中、とくに土壤中の構成物質に関して、挙動するか、とくに将来にわたってどのように再循環するかを最近の鉱物学で着目されている微生物-鉱物相互作用の視点も含めて検討した。とくに大きな成果として、バクテリアがCsを何十倍も農集することがわかったこと、そのバクテリア農集のタイプに2通りがあることがわかったこと、これらを電子顕微鏡で直視して確認したことがあげられる。このことを含め、他の構成物質、粘土鉱物2タイプ、有機物などについても吸着と必要に応じて離脱の実験的データをえて、モデル図を用い、考察した。

研究成果の概要(英文)：Contamination of radioactive Cs for surface environment is serious in Fukushima Prefecture. It is important to know how the Cs will recirculate in the environment. In the processes, microbe-mineral interaction will play a significant role. Examining many constituent materials containing microbe-mineral interaction, it was clarified that bacteria strongly accumulate Cs in bacterial body. Accumulation and dissolution of Cs in clay minerals and organic materials were also experimentally examined. The accumulation of Cs in the bacteria was directed observed by TEM. Accumulation of two types was clarified. Based on other experimental results, future re-circulation of Cs in the environment was discussed based on a proposed model figure.

研究分野：鉱物学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：放射性セシウム 環境 再循環 バクテリア 吸収 粘土鉱物 動態

1. 研究開始当初の背景

21世紀、地球環境問題がグローバルアップされている。狭義の環境問題が基本にあるとともに広義の地球表層環境も含まれ注目される。一般的にとらえると、生物-鉱物相互作用といわれる作用が重要である。

手法として電顕法の活用：電顕鉱物学の応用
生物-鉱物相互作用のミクロをとらえるうえで、またそのなかで問題となる固相のキャラクタリゼーションやを行ううえで、電子顕微鏡（電顕）的手法も重要である。筆者はこの手法を日本で最初に鉱物学に本格的に導入し、これをもちいて研究をすすめてきた。

一例としての微生物-鉱物相互作用による資源・鉱物の生成

群馬鉄山：日本では火山地帯に小規模な鉄鉱床が多数分布する。これは bog iron ore ともいわれ、古くは沈澱性の鉄鉱床とされてきた。しかし、何らかの生物作用の関わりがあると考えられてきた。このような鉄鉱床としては、日本最大のものは群馬鉄山であり、中部地方では諏訪鉱山など、北海道では喜茂別鉱山、阿寒鉄鉱床などがある。群馬鉄山の例について Akai et al., (1999) は 鉱石と現在の鉱泉水の流れのなかでの生物による鉱石生成過程をあきらかにした。

マンガンノジュール：海洋資源では、有名なマンガンノジュールがある。これはきわめて謎に富んだもので、ノジュールとは、結核（こぶ状の塊）のことであるが、こぶし大ほどのじゃがいものような球体の塊が、海底に敷きつめられたように分布する。どうしてできるか、個別の観察結果は多く報告されていたが、詳細を総合的に説明できるまではわかっていなかった。この成因について、Akai et al. (2013, Phys. Chem. Earth, 58-60, 42) にまとめた説は以下のようなものである。

図に示すように、球体状の形態特徴とバクテリア化石の存在を走査型電子顕微鏡で見いだした。鉱物学的に様々な方法で調べ、結論的には、「マンガンノジュールとは深海洋底ストロマトライト群集、つまり成因としてバイオ起源である」となる（また球体・ドーム状形態のフラクタル的特徴をあわせもつことも指摘。）

ノジュールの表面に、マンガン鉱物に覆われたバクテリアが多数観察できた。マンガン酸化バクテリアによるマンガン鉱物の生成が基本と考えられる。バクテリアはマンガン濃度がきわめて薄い環境からも、マンガンを集めうることを考えられる。バクテリアが、関わって沈殿物をつくる場合、シアノバクテリアなどの微生物によりストロマトライトという縞状構造をつくるのがよくありますが、事実、マンガンノジュールにもこのストロマトライト構造が顕微鏡で見られる。このように、マンガンノジュールは、深海底で生成しているストロマトライト群集である、という説を筆者は提唱している。

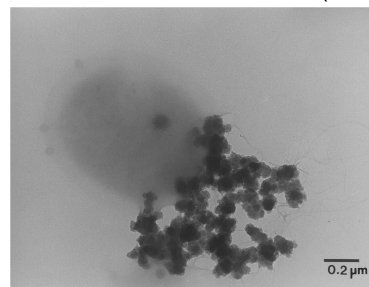
環境問題と微生物-鉱物相互作用

ヒ素汚染：自然現象としての地下水を飲料とするヒ素汚染は世界各地に広がっている（例えば、Smedley and Kinniburgh 2002; Welch and Stollenwerk 2003）インド、バングラデシュと中国では数十万人以上の慢性ヒ素中毒患者がいると報告されている。（例えば Smedley and Kinniburgh 2001, 2002）内モンゴル自治区では、1990年に最初のヒ素中毒患者が報告されたが、その分布範囲は広く5市11県におよび、30万人がヒ素中毒にかかる危険性があると指摘されている。（堀田1995; アジアヒ素ネットワーク 1997）これらの汚染は単純な人為的原因というより、基本的には自然的な過程で発生しているところに特徴がある。従って、地形、地質、地下水の水質などを総合的に探る必要がある。汚染機構の解明を行ううえでは鉱物と鉱物学的手法による研究も必要である。地下でヒ素は何らかの鉱物または有機物等も含めた固体物質に多く含まれていると考えられ、それらの生成条件、安定性、地下水への溶解の難易と溶解メカニズム等は鉱物学的・地球化学的に解明すべき課題である。

- 1、どの鉱物あるいは物質がヒ素を持っているか(結合形態、存在形態)を明らかにすること。
 - 2、そのヒ素がどのような化学変化、環境変化、変動によって地下水中に溶け出すのか(溶出メカニズム)を解明すること。
 - 3、汚染水の浄化を検討すること
- これらの各過程に、微生物-鉱物相互作用がかかっているところが見られる。

ヒ素溶出環境、メカニズム ヒ素溶出メカニズムとして黄鉄鉱酸化鉄(Chakraborti et al 2001)や鉄水酸化物還元説(Ravenscroft et al. 2001)が指摘され、それぞれ酸化説と還元説に対応する。これが、実証されていなかったのを、実験的に還元的溶解であることをあきらかにした(Akai et al., 2004)。また、その溶解にかかわるバクテリアの遺伝子を今回決定し、またヒ素の起源として鉄水酸化鉱物がかわることを、最近の黒雲母切に對照して改めてしめた。

遺伝子解析の結果は Clostridium ということがわかった。また、浄化には、鉄酸化バクテリアがかかっていることを、電顕観察で、砒素含有の水酸化鉄バイオミネラリゼーションの現場をとらえて示した(下の写真)。



福島第一原発事故による Cs 環境汚染

2011.3.11の大震災を契機にF1原発事故が起こり、大量の放射性物質、とくに広範には放射性 Cs がばらまかれ、深刻な環境問題となっている。

2. 本研究の目的

上記のように、アジア諸国における地下水のヒ素汚染の環境問題を二年近く、サブワークとして研究してきた。これと、Cs 環境汚染について、ヒ素汚染のとらえ方とセシウム汚染のとらえ方に、類似した面がある。つまり、鉱物学の立場から、ヒ素がどの鉱物、どの素材に吸着するのか、ヒ素がどのような条件で鉱物から離脱・溶解するのか/しないのか、これらの過程にバクテリアなどのバイオ要因がどう働いているか、ヒ素をどのように浄化するのか、などという点をこれまで取り扱ってきたからである。

そのアナロジーで、セシウムは どの鉱物/物質のどこに、どのように吸着するのか。セシウムはどんな条件で離脱するのか/離脱しにくいのか、バイオのかかわりがどうか、セシウムはどう浄化、除染できるか、といったテーマを検討する意味があるからである。

さらにこれらの問題に関連しているゼオライトや粘土鉱物も研究してきたし、セシウムが大気中を拡散してくることとの関連では、酸性雨、酸性雪のなかの微細鉱物を研究してきた経緯もある。このような意味で、セシウム汚染問題は、鉱物学の立場から取り組むべき義務もあると思う、二 一一年三月、原発事故直後からさっそく、福島を試料を取り寄せ室内での分析、少し後には現地へ赴き研究に取り組み始めた。

3. 研究の方法

鉱物学的手法を駆使する、とくに電顕観察の手法は筆者の得意とするところであり、これも十分駆使する。

鉱物による吸着・吸収・溶脱実験

鉱物種別にセシウムを吸着させ、吸着率を測定することで、セシウムの選択的な吸着性質を明らかにする方針で実験を行った。鉱物、岩石試料をそれぞれ粉末に粉碎する。10ppmに調整した塩化セシウム溶液 40ml を試料 2.5g 添加し、12 時間浸透させる。その後 30 分間遠心分離をかけ、上澄みを採取し、メンブレンフィルターでろ過し、ろ液を試料溶液として、セシウム濃度の測定を原子吸光法で行った。

セシウム添加量から、試料溶液のセシウム濃度を減じたものを吸着量として算出し、添加量に対する吸着量の割合を吸着率とした。

試料 1 種につき 2 回測定を行った。

吸着実験では、以下の岩石と鉱物（層状珪酸塩鉱物の黒雲母、白雲母のほかにも単斜輝石、普通角閃石、曹長石、イルメナイトへ）の吸着性を検討した。

吸着実験において吸着率の高い岩石、鉱物に

注目し、蒸留水、または 10 種の試薬を用いてどのような条件でセシウムが溶脱するか明らかにするため実験を行った

10ppm 塩化セシウム溶液を吸着させた試料のうち、吸着率が高い岩石、鉱物粉末をそれぞれ蒸留水で洗浄・遠心分離を 3 回行う。この操作で同じサンプルをそれぞれ計 3 つ用意する。これらに蒸留水、0.1M の試薬溶液を 40ml 添加し、12 時間振とうした。ろ液をろ過し、試料溶液としてセシウム濃度の測定を吸着実験と同様に原子吸光法で行った。吸着実験において算出した吸着量から試料溶液のセシウム濃度を減じたものを溶出量とし、吸着量に対する溶出量の割合を溶出率とした。

用いた試料

岩石：黒雲母花崗岩（新潟県笹川流れ）輝石斑れい岩（新潟県六日町）閃緑岩（産地不明）輝石安山岩（新潟県米山）ピクライト玄武岩（新潟県佐渡）流紋岩（新潟県赤谷）ダナイト（オマーン）蛇紋岩（産地不明）

鉱物： 鉱物：石英（標準試料）曹長石（福島県）正長石（産地不明）普通角閃石（新潟県米山）黒雲母（福島県）白雲母（福島県）単斜輝石（新潟県米山）かんらん石（新潟県佐渡）赤鉄鉱（オーストラリア）イルメナイト（三重県名張）

岩石、溶出実験では、溶液別の溶出量の違いから層状珪酸塩鉱物はイオン交換による吸着、その他の珪酸塩鉱物は塩基による溶出物中への吸着、酸化鉱物は酸による溶解物質中（Fe, Mg）への吸着であると考えられる。

有機物による吸着・吸収・溶脱実験

植物への吸着形態を明らかにするために、吸着・溶出実験吸を行った

1. 採集した試料を洗浄、乾燥する
2. 試料 5g に 1%, 10ppm CsCl 溶液 50ml を添加し、24 時間振とうする
3. ろ紙でろ過し、ろ液を原子吸光法で測定する
4. 添加した Cs 量から測定値を減じたものから吸着率を算出する

溶出実験

試薬：CsCl で Cs 吸着させた試料を各種試薬に浸し、溶脱特性をしらべた。

試薬：HCl, NaOH, C₂H₃O₂NH₄, KCl, H₂SO₄, HNO₃ 詳細は以下に記す。

用いた試料：

試料：落葉ツバキ、サクラ、マツ、キンモクセイ、イチヨウ
青葉ツバキ、サクラ、マツ
乾草ーチモシー

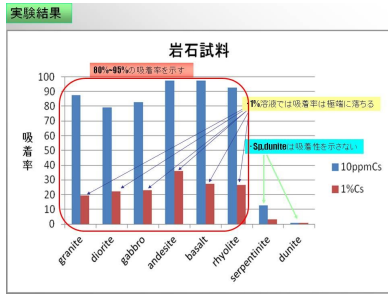
4. 研究成果

(1) 吸着 溶出実験結果

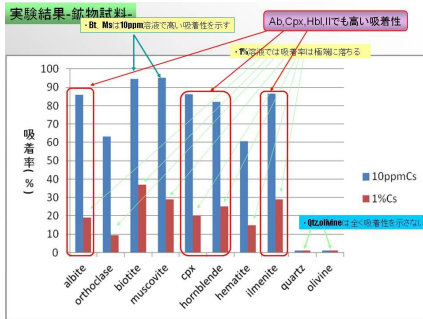
吸着 溶出基礎実験を行った。

まず、岩石種をさまざまに準備し、岩石種ご

との吸着特性をしらべ、比較した。
10ppm濃度と1%濃度のCsCl水溶液を準備した。結果は以下に示す。

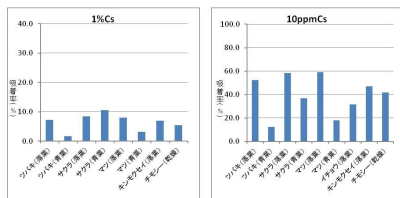


ここから、岩石種ごとの若干の違いがわかる。鉱物種をさまざまに準備し、鉱物種ごとの吸着特性をしらべ、比較した。鉱物種で、粘土鉱物については、2:1型、1:1型ではこれまでかなりの実験例があるが、他の主要造岩鉱物についてはあまりデータがない。10ppm濃度と1%濃度のCsCl水溶液を準備して行った。結果は以下に示す。



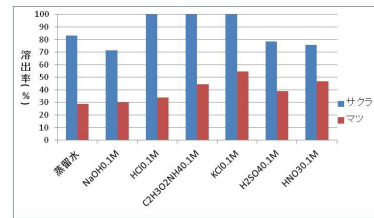
ここから、粘土以外の鉱物もかなりの吸着の特性を示すことがわかった。ただ現実には表面積という視点ではやはり、粘土鉱物とは格段の差があると考えられる。また、有機物については、あまりデータがない。そこで今回、周辺環境に多く存在する枯れ葉、また緑葉を用意し、それらに10ppm濃度と1%濃度の塩化セシウム液を作用させた。

実験結果: セシウム吸着実験



粘土鉱物に似るかなりの吸着を示す。さらに、これからの溶脱、の効果をいくつかの塩類溶液を準備して検討した。その結果が以下のグラフに示してある。

実験結果: セシウム溶出実験



・サクラは溶出率が高い
・マツはサクラと比較して溶出率が低い
・HClで溶出率が高い
→イオン交換態のCsが溶出した可能性

つまりかなりの溶出を示すことがわかる。以上は、基礎データとなる。

(2) バクテリアによるセシウム吸収

また、筆者が現地調査した際、表層環境中のセシウムの挙動についてバイオにかかわった新知見が得られた。飯館村から採集した土壌(現地で一センチメートルの距離で線+線が毎時一三ニマイクロシーベルト)に含まれるバクテリア(桿菌)を使った実験を行った。この培養実験で、バクテリアは非放射性セシウムを含む溶液中から、その体内に高濃度にセシウムを顆粒状に集積することを電顕で見いだした。

非放射性のセシウム濃度は一パーセントにして、五日ほど、バクテリアの栄養分とともに添加した。その結果が写真(図)に示してある。つまりこんどは黒々とした顆粒がバクテリア体内にできている。そしてその組成はセシウムとリン、おそらく、セシウムのリン酸塩と考えられる。セシウム濃度は、EDS分析装置で求めて約三八パーセントあったこのことは、土壌中にあるこの種のバクテリアは疑いなく、降ってきたセシウムを、おそらく水溶液の段階のものを吸収し、その保持と移動の循環過程にかかわっているということである。

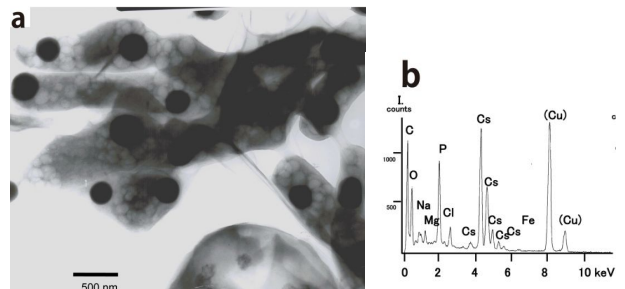


図 飯館村ホットスポットのバクテリアが顆粒状に高濃度(37%)にセシウムを吸収

考察

以上の結果について、考察、その意味意義を以上データをもとに、またこれまでの文献をもとに検討した。

(1) 土壌汚染での特徴とホットスポットができる仕組み

セシウム汚染には、次の四つの段階を見分けることが肝要である。これらを区別・整理してとらえれば、ほとんどのホットスポットについて、どのようにしてできるかが理解できる。

原発事故で環境中に放出された放射性セシウムが、酸化物などの固体粒子として、またはガス状になって拡散する段階

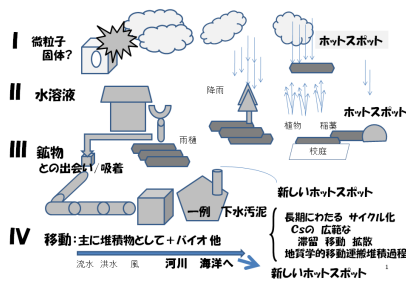
水分のある地上環境に降下したセシウムが水に溶け水溶液となる段階

水溶液が流れていった先で鉱物（主に粘土鉱物）と出会い、鉱物に強く吸着

その後、主にセシウムが結合した固体の鉱物粒子として、水、風、火などの作用で移動・変化する段階

、ホットスポットの殆どすべてのでき方は合理的に理解できるようになる（図）。

環境中でのCs挙動予測 ホットスポットのでき方

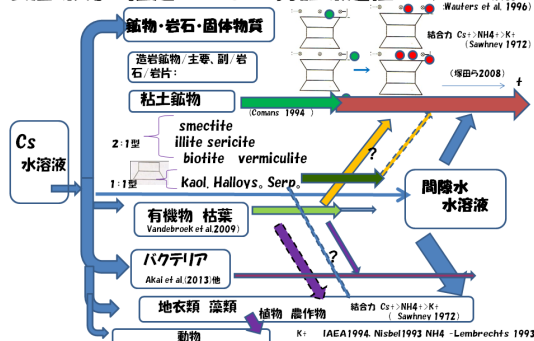


(2) 今後の表層環境でのセシウムの再循環過程の予測

事故後、自然環境の中でセシウムがどう動いていくかのプロセスを予測しておくことが大切である。以上の鉱物学の基本にたった上で、さらにさまざまな自然の営力(重力、雨、風、河川水、海洋水の動き等)を考慮すると、これら粘土鉱物を中心にした自然の素材は表層環境中を移動・循環していくということが図のように見えてくる。いわば、この「地質学の目」が汚染の現状をとらえるには、大事だということになる。

将来予測

表層環境で推定されるCs再循環過程



5. 主な研究発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Junji Akai, Nao Nomura, Shin Matsushita, Hisaaki Kudo, Haruo Fukuhara, Shiro Matsuoka and Jinko Matsumoto (2013) Mineralogical and geomicrobial examination of soil contamination by radioactive Cs due to 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Physics and Chemistry of the Earth,58-60,57-67. 査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

1.阿彦貴之 赤井純治 (2013) 原発事故によるCs 汚染の環境鉱物学：鉱物・バクテリアへの吸着・吸収の基礎的研究 日本鉱物科学会 2013年9月13日 筑波大学 つくば市

2.赤井純治 野村奈緒 松下新 松岡史郎 工藤久明 福原晴夫 (2012) 環境中 Cs の鉱物・有機物・微生物相互作用と拡散濃集・再循環予測 日本鉱物科学会 2012年9月19日 京都大学 京都市

〔図書〕(計 1 件)

赤井純治 (2014) 地球を見つめる「平和学」- 「石の科学」から見えるもの 新日本出版社

6. 研究組織

(1)研究代表者

赤井 純治 (Akai Junji)

新潟大学・自然科学系・フェロー

研究者番号：30101059