

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：54101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656460

研究課題名(和文)鉄-細菌結合を用いた磁場による放射性物質除染プロセスの可能性探索

研究課題名(英文)Decontamination possibility of radioactive materials by magnetic field and iron-bacteria bonding

研究代表者

兼松 秀行(Kanematsu, Hideyuki)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：10185952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：材料表面にバクテリアの作用により形成されるバイオフィーム水を大量に含むため、水溶液中に存在する元素はバイオフィーム中に取り込まれる可能性が大変高い。また形成されるEPSや膜の存在により、バイオフィーム中にて濃化する可能性が強い。そこで浄水中に混入させたストロンチウム、セシウムその他の金属をLBR中に循環させ、雑菌と混ぜ合わせるにより、系中の諸金属のバイオフィーム中への分離能力状況を観察した。その結果、ストロンチウム、セシウムなどはバイオフィーム中に分離されたが、濃縮は確認されなかった。濃縮には更なる工夫が必要である。一方亜鉛、鉄、シリコン、カルシウムの濃縮は認められた。

研究成果の概要(英文)：Biofilm formed on materials surfaces by bacteria contains a lot of water. therefore, elements in the water could be incorporated into biofilm. And due to EPS and the boundary film, the condensation might be also possible. Therefore, we circulated clean water containing some kinds of heavy metals with ambient germs in a LBR system and observed if the separation and condensation of those metals could be possibly occurred. As a result, we confirmed that Sr and Ce were separated into biofilm phase, however, the condensation was impossible. On the other hand, iron, zinc, silicon and calcium were available for the condensation.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属資源生産工学

キーワード：バイオフィーム バイオフィアウリング 元素の濃縮と分離 ストロンチウム セシウム 亜鉛 LBR EPS

1. 研究開始当初の背景

未曾有の震災が東北地方を襲った。それに引き続く福島県の原子力発電所の事故は、放射能汚染というきわめて長期間持続することも予想されるトラブルをもたらしており、我が国において解決すべき重要な問題となっている。今後原子力エネルギーの利用がどのようにになっていくかという問題は別にしても、放射能の除染は、中長期的に我が国が取り組んでいかねばならない課題として我々の前に立ちはだかっているといえる。

本研究者は平成21年度～平成23年度にかけて、基盤研究B一般(課題番号21360372)をうけて、共同研究者とともにバイオフィームについての基礎的な研究を遂行し、鋭意検討を行ってきた。海洋細菌が作り出すバイオフィームを金属元素によって抑制する技術に関する検討であった。バイオフィームは浮遊細菌がより固体表面に付着し、多数が集まって、細胞外多糖を排出し、膜を形成する現象である。この検討の中で、バイオフィームと金属元素の強い相関とともに、鉄のずば抜けた海洋一般細菌ひいてはそれが作り出すバイオフィームとの親和力があること、そしてそれが鉄-タンパク質との強い結合に起因していることを本研究者らは指摘し、その工業的な重要性について問題提起を行った(例えば兼松秀行, 生貝初, & 黒田大介. (2011). バイオフィームと金属材料. *防錆管理*, 55(10), 369-377.). これを使ってバイオフィームの形成をある程度制御することができる可能性がある。バイオフィームは成長するに伴い、海洋環境中の様々な成分、とりわけシリカをその中に取り込んで、ゲル化、固化していくことが一つの特徴である。一方において、代表分担者の高橋(田中)は、高速原子衝撃質量分析法(Fast atom bombardment mass spectrometry : FABMS)を用いてシリカにストロンチウムが結合することを見いだしている(Tanaka, M., &

Takahashi, K. (2002). *Journal of mass spectrometry: JMS*, 37(6), 623-30.). 本研究では鉄微粉と細菌、シリカ、ストロンチウム、セシウム成分を含む懸濁液中に磁場を適用して鉄微粉の動きを制御してバイオフィームの成長をコントロールし、この中にストロンチウム、セシウムをシリカとともに濃縮し分離する技術を検討した。

2. 研究の目的

バイオフィームは細菌の作用によって材料と水環境との界面において形成される。材料の劣化につながることが多い。しかし産業的な観点からは、これを積極的に利用した工業プロセス、材料創製が望ましい。環境修復技術(bioremediation)もその一つであり、バイオフィームを利用した分離濃縮技術が可能となれば、新しいリサイクル技術の可能性が開かれることが期待される。本研究では、大気中の雑菌を用いて、実験室的バイオフィームリアクターを使い、加速的にバイオフィームを実験室中において形成させ、その中にいくつかの金属を濃縮させる可能性を検討し、さらに最終目的として、放射能汚染が懸念されているストロンチウム、セシウムの分離濃縮の可能性を検討した。

3. 研究の方法

本研究においてはバイオフィームを実験室的バイオフィームリアクター(LBR)を用いてバイオフィームを鉄系の材料あるいはガラス材料表面に加速的に形成させ、この中に系に満ちた浄水中の各種成分を濃縮分離する可能性を検討した。本研究のために開発したLBRは底部に水槽を、上部に透明カラムを配し、これらを塩化ビニール製のパイプで連結した循環水系が基本である。カラム中には支柱を挿入しこれを用いてガラスの板状試験片(10×20mm)を固定した。用いた装置は基本的に図に示す構成をしているが、そのサイズはタンク容量約20Lの大型装

置と約 2L の小型装置の二種類からなる装置を用いている。ポンプで水槽から浄水をくみ上げ、カラム中に流し、カラムから水槽へと戻すサイクルを数日繰り返した。カラムから水槽へと流れる浄水は、一度パイプから出て中間板に落下し、ここで側面に配置したファンから吹き付けられる実験室雰囲気と混ざり合い、水槽に落下し、これを繰り返すことによって雑菌が浄水中に混入し、ガラス試験片上でのバイオフィーム形成を促進した。Fig.1 に実験の原理図を模式的に示す。実験終了後試料を取り出し、低真空 SEM-EDX(Hitachi TM-1000)でバイオフィーム形成状況、元素分析を行った。元素分析は 1000 倍、10000 倍の倍率で面分析を数点行ってその平均値を取った。

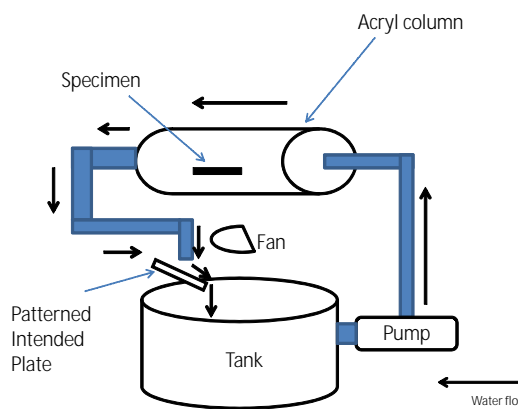


Fig1. 空気中の細菌からバイオフィーム作成

4. 研究成果

シリコンは浄水中に必ず含まれる成分の一つであるが、水溶液中において複雑な錯体を形成し、様々な金属元素と結合することが知られており、本研究の最終目的であるストロンチウムと結合するという報告もあった。そのため、まずバイオフィーム中にシリコンの分離濃縮が起こっているかを確認した。本実験のために開発した LBR 中に、ITO ガラス基板一週間暴露した。一日経過したあたりから、わずかず SEM で観察した際に暗部のネットワークがみとめられ、これが暴露時間の経過とともに拡大するのが観察さ

れた。バイオフィームの形成と考えられる。この部分に焦点をあて面分析を行うと、鉄と亜鉛濃度が増加するのが認められた。鉄は三日で 10%にまで増加し、一週間後若干減少し 5 %程度に落ち着き、一方亜鉛は 6 %程度まで増加した。次に小型の装置を用いてストロンチウムを浄水に 20ppm 添加し、同様の暴露試験を繰り返した。この実験では、20 日間の暴露を行うと、1000 倍での面分析で 1,3%, 10000 倍での面分析で 4%まで増加した。バイオフィーム中のシリコン量が増加することも確認されているので、ケイ酸塩、EPS (細胞外重合物質) との結合に起因することが予想される。

次にストロンチウムについての検討に移った。試料の表面の撮影・元素分析を SEM-EDX で行った。面分析を数点行い、その中のストロンチウム濃度を暴露 5 日目と 10 日目の試料表面において測定した。Fig.2, Fig.3, はそれぞれ処理前、5 日目の試験片表面の状態を SEM で観察した結果の一例である。

バイオフィーム中のストロンチウム濃度は

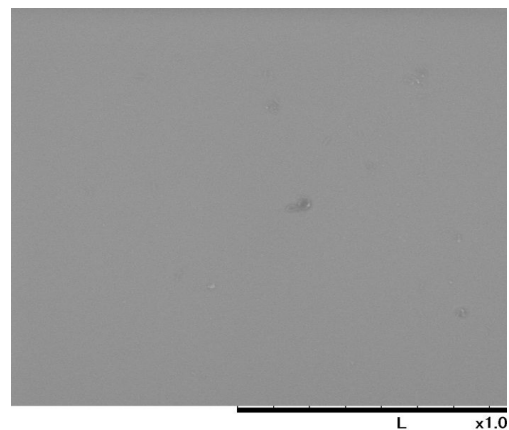


Fig.2 処理前の試験片表面の SEM 像

日数を重ねる毎に上昇傾向にあることが明らかとなった。Fig.4 にその結果の一例を示す。本研究では 20 日間の暴露で約 3.0~5.0% 程度の濃縮を確認することができた。ここでストロンチウムと同時に水中に鉄粉を懸濁

させさらにカラム付近に磁場を発生させ同じように暴露実験を行ったところ、試料に形成されたバイオフィーム内のストロンチウム濃度は5日間の暴露で約3.4%が確認された。これはストロンチウムのみを懸濁させ行った実験に対して約6.0倍もの速度で濃縮されていると言える。しかし、この実験ではバイオフィーム内でのストロンチウムの濃縮速度は上昇傾向にあるのだが、試料表面上に形成されるバイオフィームの量は減少傾向にあった。SEM-EDXで観察を行ったところ表面上には鉄粉が大量に付着している事が確認された。表面上への鉄粉の付着をSEM-EDXで撮影し確認できた。細菌は鉄に付着しやすい傾向にあり、バイオフィームも鉄に形成され

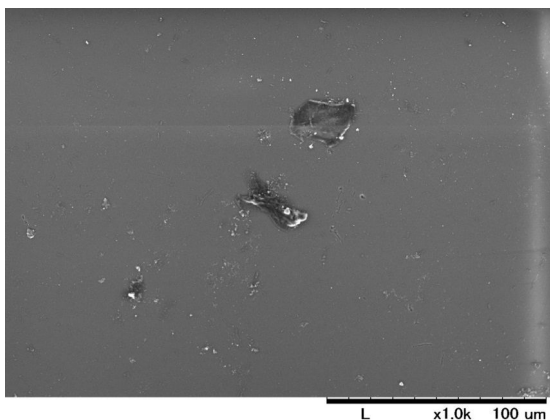


Fig.3 5日暴露の試験片上の表面SEM像

やすいという傾向があることが明らかとなった。その為バイオフィームの成長が促進され、同時にストロンチウムの濃縮速度も上昇したと考えられる。しかし鉄粉が存在することによって試料表面上でバイオフィームが形成される際に物理的な接触があり、それによりバイオフィームが形成されにくくなっているのではないかと考えられる。これらの結果からストロンチウムの分離は明らかとなり、SEM-EDXで濃縮傾向も認められたが、他の方法で検討した結果と照合しながらの慎重な検討が必要であると考え、質量分析法を使ってバイオフィーム形成が起こってい

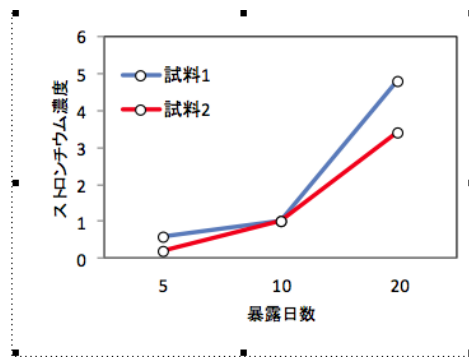


Fig.5 Sr 濃度の水中での経時変化

るサンプルを再検討した。その際に、バイオフィーム中のストロンチウムの存在は認められたが、バックグラウンドの値との顕著な差異が認められなかったため、分離濃縮について、分離は可能であったが、濃縮については更なる慎重な検討が必要であると結論づけた。バイオフィームは8割以上が環境水で構成されているため、周囲の元素を水とともにバイオフィーム中にも存在させることができる。しかし水は蒸散も含めて時間とともに変化するため、分析時点とバイオフィーム形成時点とのタイムラグが理由とも考えることができるのではないと思われる。これについてはセシウムについても同様の結果が得られており、濃縮については今後の検討課題と言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

閉鎖循環系浸漬試験を用いたバイオフィームの実験室的製造法の開発 表面技術 vol.63, No.7, p.69-71 (2012) 兼松秀行, 黒田大介, 小屋駿, 伊藤日出生

大気暴露式水循環装置中での金属酸化物表面に形成したバイオフィームの評価法についての検討. 鈴鹿工業高等専門学校紀要, 2013. 46: p. 81-84. 幸後健, 山本裕太, 内貴貴文,

荻野唯, 神崎拓也, 兼松秀行, 生貝初, 伊藤日出生

Biofilm Formation Derived from Ambient Air and the Characteristics of

Apparatus. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013. 433: p. 012031:

1-6. Kanematsu, H., Kougou, T., Kuroda, D., Ogino, Y., and Yamamoto, Y.

Various Metals from Water by Biofilm from an Ambient germs in a Reaction

Container Materials Science and

Technology2013: Montreal, Quebec, Canada.

p. 2154-2161. Kanematsu, Hideyuki, Hirai,

Nobumitsu, Miura, Yoko, Tanaka, Miho, Kogo,

Takeshi, and Itoh, Hideo

〔学会発表〕(計 8 件)

Some New Evaluation Methods for Biofouling

on Metallic Materials on Laboratory Scale

and Their Results. Proceedings of the 16th

Annual International Congress on Marine

Corrosion and Fouling.MC5, p.71 (2012)

Hideyuki Kanematsu, Daisuke Kuroda, Shun

Koya, Shohei Shimada, Hajime Ikigai, Hideo

Itoh

閉鎖循環系におけるバイオフィーム形成とその可視化について.

材料とプロセス, 2012. 25: p. 753-754. 兼松秀行, 黒田大介, 伊藤

日出生, 生貝初.

バイオフィーム動的形成過程解析に向けた

AFMその場観察法の検討 材料とプロセス,

2012. 25: p. 759-760. 平井信充, 金田貴文,

鈴木賢紀, 田中敏宏, 兼松秀行

バイオフィームによる水環境からの金属回収

~EPS模擬物質による水中金属イオンの捕捉

~ 材料とプロセス, 2012. 25: p. 808-809.

平井信充 兼松秀行

実験室雰囲気中の雑菌により形成されたバイオフィーム中へのシリコン濃縮挙動の観察.

材料とプロセス. 25: p. 810-811 兼松秀行,

平井信充, 三浦陽子, 伊藤日出生, 生貝初

田中美穂

実験室中において形成されるバイオフィーム

におけるいくつかの金属の濃縮について 材

料とプロセス, 2013. 26(1): p. 417 兼松秀

行, 大倉裕太, 平井信充, 三浦陽子, 伊藤日

出生, 田中美穂

各種材料上に形成されるバイオフィームの新

しい評価分析解析手法. 材料とプロセス,

2013. 26: p. 664-665. 兼松秀行, 平井信充,

三浦陽子, 伊藤日出生, 荻野唯, 田中美穂

バイオフィームによる水中クロムイオンの選

択的捕捉. 材料とプロセス, 2013. 26: p.

666-667. 平井信充, 杉田大地, 兼松秀行

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホ ム ペ ー ジ 等

<http://www1.mint.or.jp/~reihidek/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼松秀行 (Hideyuki Kanematsu)

研究者番号: 10185952

(2) 研究分担者

三浦陽子 (Yoko Miura)

鈴鹿工業高等専門学校教養教育課准教授

研究者番号: 20456643

高橋美穂 (Miho Takahashi)

東京海洋大学・海洋科学技術研究所准教授

研究者番号: 30236640

生貝 初 (Hajime Ikigai)

鈴鹿工業高等専門学校生物応用化学科

教授

研究者番号: 60184389

(3) 連携研究者

浅井滋生 (Shigeo Asai)

名古屋産業科学研究所 名古屋大学名誉
教授
研究者番号：80023274

谷口尚司 (Shoji Taniguchi)
東北大学 環境科学研究科 教授
研究者番号：00111253