(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 6 日(06.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/178380 A1

(51) 国際特許分類:
G21F 9/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061888

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 28 日(28.04.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-095736 2013 年 4 月 30 日(30.04.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柳澤 恵広(YANAGISAWA, Satohiro); 〒1076025 東京都港区赤坂１－１２－３２ 株式会社カネカ内 Tokyo (JP). 泉田 将司(IZUMIDA, Masashi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町１－８ 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 平 敏彰(TAIRA, Toshiaki); 〒3058561 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 井村 知弘(IMURA, Tomohiro); 〒3058561 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 北本 大(KITAMOTO, Dai); 〒3058561 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

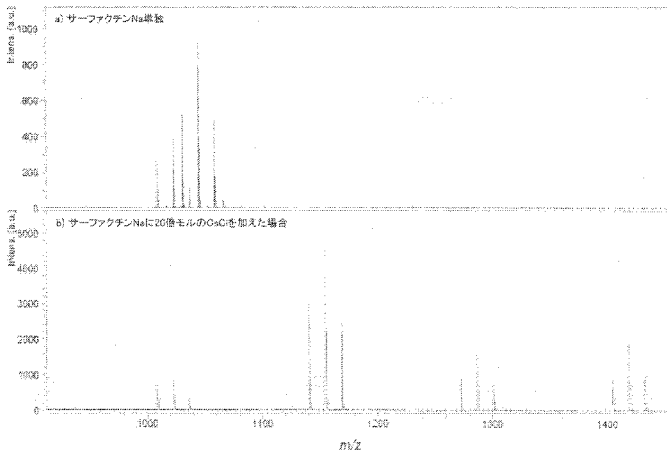
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PURIFYING WATER CONTAMINATED WITH RADIOACTIVE CESIUM

(54) 発明の名称 : 放射性セシウム汚染水の浄化方法

[図1]



a) Surfactin sodium salt only
b) Result when an amount of cesium chloride (CsCl) corresponding to 20 times the number of moles of surfactin sodium salt is added

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a method for purifying contaminated water containing radioactive cesium that makes it possible to selectively remove cesium from contaminated water that contains potassium, sodium, or the like and that can be safely performed without imposing a large burden on the natural environment. The method for purifying water containing radioactive cesium according to the present invention is characterized by comprising a step in which a salt of surfactin is added to contaminated water and caused to bond with radioactive cesium in order to obtain a cesium salt of surfactin.

(57) 要約: 本発明は、放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法であって、カリウムやナトリウムなどを含む汚染水からもセシウムを選択的に除去することができ、且つ自然環境に大きな負荷を与えることなく安全に実施できる方法を提供することを目的とする。本発明に係る放射性セシウムを含む汚染水の浄化方法は、当該汚染水にサーファクチンの塩を添加し、放射性セシウムと結合させ、サーファクチンのセシウム塩とする工程を含むことを特徴とする。

WO 2014/178380 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 放射性セシウム汚染水の浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法であって、カリウムやナトリウムなどを含む汚染水からもセシウムを選択的に除去できる方法に関するものである。

背景技術

[0002] 原子力発電は、一次冷却水を核分裂エネルギーにより加熱して直接的または間接的に蒸気を発生させ、蒸気によりタービンを回転させて発電するという基本構造を有する。よって、事故により原子炉などが破損すると、放射性物質を含む一次冷却水が自然界に放出されることになる。

[0003] 一次冷却水に含まれる放射性物質としては、放射性セシウム（^{134}Ｃｓや^{137}Ｃｓ）などがある。放射性物質の中でも放射性セシウムは、水溶性が高く自然界に拡散し易いのみでなく、生体中でカリウムと置換され、カリウムの代わりに肝臓と腸を循環しつつ細胞内に取り込まれるおそれがある。また、特に^{137}Ｃｓの半減期は約３０年と長いことから、内部被爆を引き起こす。さらに、生体中における放射性セシウムの蓄積量は食物連鎖に従って増大するため、ヒトなどの動物の癌発症率を高めるという問題がある。従って、原子力発電所の事故への対策にとどまらず、放射性セシウムに汚染された水を浄化する技術は非常に重要である。

[0004] 放射線物質を含む汚染水の浄化には、一般的に、ゼオライトや活性炭などの吸着材が用いられている。しかし、これら吸着材は、吸着能を高めるために表面積を増大させるべく微細化されており、それに伴って圧力損失も高くなってしまう。また、吸着効果の経時的な低下や、吸着物質の選択性が無いために、例えばカリウムなどの肥料成分も吸着してしまうという問題がある。

[0005] 放射性物質を含む汚染水のその他の浄化技術としては、例えば特許文献１

には、磁性ナノ粒子に、界面活性剤などの被覆層を介して放射性物質類を捕捉する捕捉性化合物が結合した除染用磁性複合粒子が開示されている。かかる捕捉性化合物としては、ゼオライトやナノ多孔材料の他、金属フェロシアン化物やイオン交換体が挙げられている。

[0006] また、特許文献２には、紺青、発泡剤および高分子化合物を含む汚染物質の吸着剤であって、結着剤として界面活性剤を含んでもよいものが開示されている。当該吸着剤では、汚染物質に対する紺青の吸着能が有効に発揮されるとされている。紺青はフェロシアン化第二鉄を主成分とする青色顔料であり、また、フェロシアン化物イオンはセシウムに対する選択的な結合能を有するとされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－２３７７３５号公報

特許文献2：特開２０１３－１７４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述したように、放射性セシウムを含む汚染水の浄化方法としては様々なものが開発されているが、ゼオライト等には、表面積が大きく吸着能が高いものほど圧力損失が高いことや吸着能の低下、低選択性などの問題がある。

[0009] また、フェロシアン化物イオンはセシウムに対する選択的結合能を有するとされているが、フェロシアン化物イオンやそのカウンターアニオンである鉄イオンなど自体が規制物質である。よって、汚染水が大量に生じた場合の処理剤としては不適である。

[0010] そこで本発明は、放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法であって、カリウムやナトリウムなどを含む汚染水からもセシウムを選択的に除去することができ、且つ自然環境に大きな負荷を与えることなく安全に実施できる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

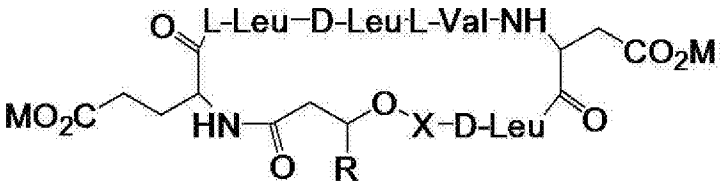
[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、天然の界面活性剤であるサーファクチン塩がセシウムに対する選択的な結合能を有する上に、ペプチド化合物であることから自然界で容易に分解されるため環境負荷が小さく安全であることから、放射性セシウムを含む汚染水を浄化するのに極めて適していることを見出して、本発明を完成させるに至った。

[0012] 以下、本発明を示す。

[0013] ［１］ 放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法であって、

当該汚染水に下記式（Ｉ）で表されるサーファクチンの塩を添加し、放射性セシウムと結合させ、サーファクチンのセシウム塩とする工程を含むことを特徴とする放射性セシウム汚染水の浄化方法。

[0014] [化1]



(I)

[0015] ［式中、

Ｘは、ロイシン、イソロイシンおよびバリンから選択されるアミノ酸残基を示し；

ＲはＣ$_{9-18}$アルキル基を示し；

Ｍは、水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを示すが、少なくとも一方のＭはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであるとする］

［２］ 上記汚染水に対して０．００３質量％以上のサーファクチン塩（Ｉ）を添加する上記［１］に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。当該添加量が０．００３質量％以上であれば、汚染水中においてサーファクチン塩（Ｉ）のミセルがより確実に形成され、汚染水中に安定的に分散することによりセシウムに対する吸着能が飛躍的に向上すると考えられる。また、ミ

セルの形成により、汚染水中に油性成分が混入している場合には、これをミセル内部に取り込んで汚染水を浄化することが可能になる。

[0016] ［３］ さらに、サーファクチンのセシウム塩を分離する工程を含む上記［１］または［２］に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。サーファクチン塩（Ｉ）に結合させるのみでも放射性セシウムの挙動は制限され、汚染水は浄化されることになるが、かかる工程により、サーファクチンのセシウム塩が分離されて水の放射性セシウム濃度が顕著に低減され、また、有害な放射性セシウムを水から除外することができる。

[0017] ［４］ 限外濾過によりサーファクチンのセシウム塩を分離する上記［３］に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。限外濾過によれば、サーファクチンのセシウム塩から構成されるミセルを簡便な操作で水から分離することができ、非常に効率的である。

発明の効果

[0018] 本発明方法によれば、放射性セシウムを含む汚染水からセシウムイオンを選択的に吸着除去できる。よって、例えば放射性セシウムが混入した海水からも、多量のナトリウムイオンの存在にもかかわらずセシウムイオンを選択的に除去可能であり、また、農業用水からも、植物の生育に重要なカリウムイオンに影響を与えることなくセシウムイオンを除去可能である。また、本発明に係る浄化方法で必須的に用いるサーファクチン塩は、天然のペプチド界面活性剤であることから、使用により環境中に放出されても微生物などにより速やかに分解されるため、環境へ与える負荷が小さく、屋外でも大量に使用することができる。よって、本発明方法は、放射性セシウムを含む汚染水の浄化手段として、特に放射性セシウム汚染水が大量に生じる原子力発電所の事故後処理などにおいて、非常に有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、サーファクチンナトリウムの水溶液（図１ａ）と、サーファクチンナトリウムおよび塩化セシウムを含む水溶液（図１ｂ）のＭＡＬＤＩ－ＴＯＦＭＳスペクトルである。

[図2]図２は、ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液（図２ａ）と、ドデシル硫酸ナトリウムおよび塩化セシウムを含む水溶液（図２ｂ）のＭＡＬＤＩ－ＴＯＦＭＳスペクトルである。

[図3]図３は、サーファクチンナトリウムの水溶液（図３ａ）と、サーファクチンナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化セシウムを含む水溶液（図３ｂ）のＭＡＬＤＩ－ＴＯＦＭＳスペクトルである。

[図4]図４は、サーファクチンナトリウムの水溶液の濃縮乾固物と、サーファクチンナトリウムおよび塩化セシウムを含む水溶液の濃縮乾固物のＩＲスペクトルである。

[図5]図５は、サーファクチンナトリウムの水溶液にセシウムイオンを徐々に加えていったもののＮＭＲスペクトルである。

[図6]図６は、ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液にセシウムイオンを徐々に加えていったもののＮＭＲスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係る放射性セシウム汚染水の浄化方法を、実施の順番に従って説明する。

[0021] （１） サーファクチン塩の添加工程

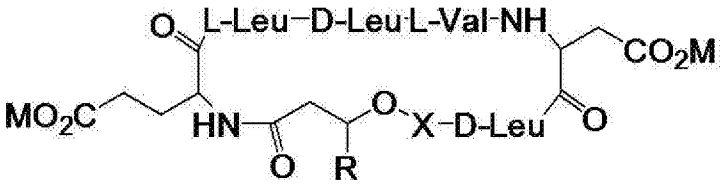
本発明方法は、放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法である。

[0022] 本発明方法により汚染水から除去すべき放射性セシウムは、放射性を示す有害なものであって除去すべきものであれば特に制限されないが、例えば^{134}Ｃｓと^{137}Ｃｓを挙げることができ、特に、半減期の長い^{137}Ｃｓを除去対象とする。但し、汚染水には放射性を示さないセシウムが含まれていてもよいものとする。

[0023] 本発明方法により浄化すべき汚染水は、放射性セシウムを含むものであれば特に制限されない。例えば、原子力発電所の一次冷却水や、当該一次冷却水の漏出事故や核実験により放射性セシウムが混入した淡水、海水、地下水などを挙げることができる。

[0024] 本発明方法では、放射性セシウムを含む汚染水に、下記式（Ｉ）で表されるサーファクチンの塩を添加する。サーファクチン塩は、ナトリウムイオンやカリウムイオンなど他の金属イオンを含む汚染水からでも、セシウムを選択的に結合することができる。また、ペプチド化合物であることから自然環境に与える負荷も小さく安全である。

[0025] [化2]



（Ｉ）

[0026] ［式中、

Ｘは、ロイシン、イソロイシンおよびバリンから選択されるアミノ酸残基を示し；

ＲはＣ$_{9-18}$アルキル基を示し；

Ｍは、水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを示すが、少なくとも一方のＭはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであるとする］

Ｘとしてのアミノ酸残基は、Ｌ体でもＤ体でもよいが、Ｌ体が好ましい。

[0027] 「Ｃ$_{9-18}$アルキル基」は、炭素数が９以上、１８以下の直鎖状または分枝鎖状の一価飽和炭化水素基をいう。例えば、ｎ－ノニル、６－メチルオクチル、７－メチルオクチル、ｎ－デシル、８－メチルノニル、ｎ－ウンデシル、９－メチルデシル、ｎ－ドデシル、１０－メチルウンデシル、ｎ－トリデシル、１１－メチルドデシル、ｎ－テトラデシル、ｎ－ペンタデシル、ｎ－ヘキサデシル、ｎ－ヘプタデシル、ｎ－オクタデシルなどが挙げられる。

[0028] アルカリ金属イオンは特に限定されないが、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどを表す。また、２つのアルカリ金属イオンは、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0029] アンモニウムイオンの置換基としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル等のアルキル基、特

にC_{1-6}アルキル基；ベンジル、メチルベンジル、フェニルエチル等のアラルキル基、特に（C_{6-12}アリール）－（C_{1-6}アルキル）基；フェニル、トルイル、キシリル等のアリール基、特にC_{6-12}アリール基等の有機基が挙げられる。アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

[0030] なお、サーファクチン塩（Ｉ）中、２つのＭは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよいものとする。また、２つの－CO_2Mのうち一方は－ＣＯＯＨや－COO^-の状態になっていてもよいものとする。

[0031] 上記サーファクチン塩（Ｉ）は１種、または２種以上使用してもよい。例えば、ＲのC_{9-18}アルキル基が異なる複数のサーファクチン塩（Ｉ）を含むものであってもよい。

[0032] サーファクチン塩（Ｉ）は、公知方法に従って、微生物、例えばバチルス・ズブチリスに属する菌株を培養し、その培養液から分離することができ、精製品であっても、未精製品、例えば培養液のまま使用することも出来る。また、化学合成法によって得られるものでも同様に使用できる。

[0033] 汚染水へのサーファクチン塩（Ｉ）の添加方法は、特に制限されない。例えば、サーファクチン塩（Ｉ）をそのまま添加してもよいし、製剤化した上で添加してもよいし、事前調製した溶液を添加してもよい。

[0034] 汚染水におけるサーファクチン塩（Ｉ）の濃度は、含まれるセシウムの濃度などにより適宜調整すればよいが、例えば、０．００３質量％以上とすることができる。当該濃度が０．００３質量％以上であれば、サーファクチン塩（Ｉ）は溶液中で十分にミセルを形成することができ、セシウムをより確実に取り込んで除去することが可能になる。一方、当該濃度の上限は特に制限されないが、当該濃度が高過ぎても効果が飽和したり、非特異的吸着が問題になる可能性があり得るので、当該濃度としては５０質量％以下が好ましい。

[0035] （２） サーファクチンのセシウム塩の分離工程

次に、セシウムイオンが結合したサーファクチンの塩を分離することによ

り、汚染水を浄化する。なお、放射性セシウムは、サーファクチン塩（Ｉ）に結合させるのみでも挙動は制限され、汚染水は浄化されることになるので、本工程の実施は任意である。

[0036] サーファクチンのセシウム塩を分離する手段は特に制限されないが、例えば、限外濾過、透析、ゲル濾過クロマトグラフィーを挙げることができる。

[0037] サーファクチン塩（Ｉ）は、水溶液中でミセルを形成し、ここでＭとセシウムイオンが置換すると考えられる。よって、かかるミセルの大きさに応じた孔径を有するフィルターを用いて限外濾過することが考えられる。例えば、上記ミセルの大きさは１００ｎｍ以上、５μｍ以下程度と考えられるので、分画分子量（ＭＷＣＯ）が３０００で孔径が５ｎｍ以下の限外濾過膜を用いて分離することができる。また、５００ｇ以上、２０，０００ｇ以下程度、５分以上、５時間以下程度での遠心式限外濾過システムを用いてもよい。

[0038] （３） サーファクチンと放射性セシウムの分離工程

実施は任意であるが、上記工程（２）によりサーファクチンのセシウム塩を分離した場合には、さらに、サーファクチンを分離回収して再生および再利用し、また、セシウムも分離回収する工程を行ってもよい。

[0039] 具体的には、分離したサーファクチンのセシウム塩をできるだけ少量の水に分散させ、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンを過剰量加える。その結果、サーファクチンのアルカリ土類金属塩は不溶性であるので、濾過や遠心分離などの固液分離手段により分離することができる。得られたサーファクチンのアルカリ土類金属塩は、水に再分散させた上で酸性条件にすれば、サーファクチンは容易にフリー体となって回収可能となり、そこへアルカリ金属イオンやアンモニオウムイオンを添加することにより、本発明に係るサーファクチン塩（Ｉ）を再生でき、再利用することができる。また、分離されたセシウムイオンは、サーファクチンのセシウム塩に添加した水が少量であるほど高濃度の溶液になっているので、処理がより容易なものとなっている。

[0040] 本発明方法により、汚染水に含まれるセシウムを選択的かつ安全に除去す

ることができる。本発明者らによる実験的知見によれば、サーファクチン塩（Ｉ）により、汚染水に含まれるセシウムの実に９７％を捕捉することが確認できている。従って本発明方法は、現在、問題となっている福島原子力発電所の汚染水などに対する有効な処理手段として規定することができる。

[0041] 本願は、２０１３年４月３０日に出願された日本国特許出願第２０１３－９５７３６号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１３年４月３０日に出願された日本国特許出願第２０１３－９５７３６号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0043] 実施例１

サーファクチン（ＳＦ）のセシウムイオン（Cs^+）の除去能を、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析装置（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦＭＳ：Ｂｒｕｋｅｒ社製，製品名「ａｕｔｏｆｌｅｘ　ｓｐｅｅｄ」）を用いて測定した。

[0044] 具体的には、サーファクチンナトリウムを超純水に溶解し、１ｍＭ（約０．１ｗｔ％）の溶液を調製した。当該溶液に２０倍モルの塩化セシウムを加え、室温で静置した。別途、ＴＯＦＭＳ用マトリックスであるシナピン酸（シグマアルドリッチ社製）を、水：アセトニトリル：トリフルオロ酢酸＝９９：１：０．１の混合溶液に溶解して飽和溶液を得た。上記混合液（１０μＬ）とマトリックス溶液（１０μＬ）をプレート上で混合し、乾燥させたものを測定した。対照実験として、塩化セシウムを加えずに、サーファクチンナトリウム単独溶液で測定した。サーファクチンナトリウム単独の場合の測定結果を図１ａに、サーファクチンナトリウムと塩化セシウムとを加えた場合の測定結果を図１ｂに示す。

[0045] 図１から明らかなように、サーファクチンナトリウム単独（図１ａ）では、主にアルキル鎖長の異なる３種類の分子イオンピークが検出された。それぞれのピークは、サーファクチンモノナトリウム塩（アルキル鎖炭素数：ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０３０．６５）、サーファクチンモノナトリウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０４４．６８）、およびサーファクチンモノナトリウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０５８．７０）に帰属される。また、サーファクチンに含まれる不純物に由来する分子イオンピーク（１００８．７２，１０２２．７５，１０３６．７８）も検出された。

[0046] 一方、サーファクチンナトリウムに２０倍モルのセシウムイオンを加えた場合（図１ｂ）、上述した３種類のサーファクチンモノナトリウム塩の分子イオンピークが消失し、９種類の新しい分子イオンピークが検出された。これらは、それぞれサーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１４０．６７）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１５４．７０）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１６８．７２）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１２７２．６０）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１２８６．６１）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１３００．６３）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１３）のセシウムイオン付加体に由来する分子イオンピーク（１４０４．５０）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１４）のセシウムイオン付加体に由来する分子イオンピーク（１４１８．５２）、およびサーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１５）のセシウムイオン付加体に由来する分子イオンピーク（１４３２．５４）に一致する。以上の結果より、サーファクチンナトリウムが、ナトリウムイオンとの

交換反応によって、セシウムイオンを分子骨格内に取り込んでいることが明らかになった。

[0047] 比較例１

上記実施例１において、サーファクチンナトリウムの１ｍＭ水溶液の代わりに、汎用界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）の１０ｍＭ（２．９ｗｔ％）水溶液を用いた以外は同様にして、実験を行った。結果を図２に示す。なお、ＳＤＳ単独の場合の測定結果を図２ａに、ＳＤＳと塩化セシウムとを加えた場合の測定結果を図２ｂに示す。

[0048] 図２から明らかなように、ＳＤＳの単独の場合（図２ａ）、ＳＤＳに起因する分子イオンピーク（２８８．２）が検出された。また、さらに塩化セシウムを２０倍モル加えた場合（図２ｂ）でも、引き続き、ＳＤＳに起因する分子イオンピーク（２８８．２）が検出された。しかし、ＳＤＳにセシウムイオンが付加した化学種の分子イオンピークは、いずれも検出されなかった。以上の結果から、サーファクチンナトリウムと異なり、ＳＤＳにはセシウムイオンを選択的に捕捉する能力は無いことがわかった。

[0049] 実施例２

次に、種々のアルカリ金属塩（ＮａＣｌ、ＫＣｌ、ＣｓＣｌ）の共存下でのサーファクチンのセシウムイオンに対する選択性を調べた。

[0050] サーファクチンナトリウムを超純水に溶解し、１ｍＭ（約０．１ｗｔ％）の溶液を調製した。当該溶液に、塩化ナトリウム（２０倍モル）、塩化カリウム（２０倍モル）および塩化セシウム（２０倍モル）をそれぞれ加えて、室温で静置した。別途、ＴＯＦＭＳ用マトリックスであるシナピン酸（シグマアルドリッチ社製）を、水：アセトニトリル：トリフルオロ酢酸＝９９：１：０．１の混合溶液に溶解して飽和溶液を得た。上記混合液（１０μＬ）とマトリックス溶液（１０μＬ）をプレート上で混合し、乾燥させたものを測定した。対照実験として、サーファクチンナトリウム単独溶液で同様に測定した。サーファクチンナトリウム単独の場合の測定結果を図３ａに、サーファクチンナトリウムに加えて塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化セ

シウムを加えた場合の測定結果を図３ｂに示す。

[0051] 図３ｂに示す結果のとおり、サーファクチンナトリウムが３種類であったのに対して、９種類の新しい分子イオンピークを検出した。これらは、それぞれサーファクチンモノカリウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０４６．７３）、サーファクチンモノカリウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０６０．７４）、サーファクチンモノカリウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１０７４．７６）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１４０．６３）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１５４．７０）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１６８．７１）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１２７２．６１）、サーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１２８６．６１）、およびサーファクチン二セシウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１３００．６３）であった。このうち、最もピーク強度の強かったのは、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１３，１４，１５）のプロトン付加体に由来するものであった。したがって、サーファクチンナトリウムは、セシウムイオンに加えて過剰のナトリウムイオンとカリウムイオンが共存する場合においても、セシウムイオンを選択的に捕捉できることが分かった。

[0052] 実施例３

サーファクチンがセシウムイオンを捕捉することに伴う分子構造の変化を、フーリエ変換赤外分光光度計（ＩＲ島津製作所）によって調べた。

[0053] サーファクチンナトリウム単独の水溶液（１ｍＭ）、および、サーファクチンナトリウム（１ｍＭ）に２０倍モルの塩化セシウムを加えた水溶液を凍結乾燥によって溶媒を留去することで固体サンプルを調製し、これらを全反

射測定法（ＡＴＲ法）によって測定した。結果を図４示す。

[0054] 図４より、サーファクチンがセシウムイオンを捕捉すると、サーファクチンのラクトン環のカルボニル基の伸縮振動に由来する吸収（１７３７ｃｍ$^{-1}$）と、サーファクチンの環状ペプチド骨格のカルボニル基の伸縮振動に由来する吸収（１６４４ｃｍ$^{-1}$）が、サーファクチン単独の赤外吸収スペクトルと比べて低波数側にシフトすることがわかった。このことから、サーファクチンは、セシウムイオンをカルボニル基との水素結合によって強く認識していることが分かった。

[0055] 実施例４

水溶液中でのサーファクチンとセシウムイオンとの相互作用を核磁気共鳴吸収スペクトル測定法（Ｂｒｕｋｅｒ社製，４００ＭＨｚ）によって検証した。

[0056] まず、サーファクチンナトリウム（１ｍＭ）の重水溶液に対して炭酸セシウム（Cs_2CO_3）を徐々に添加することにより、サーファクチンナトリウムに対する炭酸セシウムの量を０．８倍モル、１．６倍モル、２．４倍モル、３．２倍モル、４．０倍モル、４．８倍モル、８．０倍モルとし、サーファクチンの水素原子核に由来する吸収スペクトルの変化を追跡した。結果を図５に示す。

[0057] 図５より、セシウムイオンを加えていくと、サーファクチンのカルボニル基に隣接するメチレンの水素原子核に由来する吸収ピーク（δ＝２．４８ｐｐｍ）は変化し、０．８倍モル以上では、２種類の異なるピークが新たに観察された。これらはそれぞれサーファクチンのナトリウム塩とサーファクチンのセシウム塩に由来するピークであり、これらが異なる化学シフト値を与えたことから、重水中でもサーファクチンセシウムが存在することが確認された。

[0058] 比較例２

次に、ＳＤＳとセシウムイオンの水中における相互作用を核磁気共鳴吸収スペクトル測定によって検証した。

[0059] ＳＤＳ（１０ｍＭ）の重水溶液に対して炭酸セシウムを徐々に添加することにより、ＳＤＳに対する炭酸セシウムの量を０．５倍モル、１倍モル、１．５倍モル、２．６倍モルとし、ＳＤＳの水素原子核に由来する吸収スペクトルの変化を追跡した。結果を図６に示す。

[0060] 図６に示すとおり、ＳＤＳのスルホン酸基に隣接するメチレンの水素原子核の吸収ピーク（δ＝３．９０ｐｐｍ）は、セシウムイオンを加えていくと、化学シフト値がわずかに変化（δ＝０．０１ｐｐｍ）するだけで、サーファクチンのように、異なる２種類の吸収ピークを与えることはなかった。このことから、ＳＤＳの場合は、セシウムイオンの捕捉能がほとんどなく、サーファクチンと異なり重水中でセシウムイオンとほとんど相互作用していないことが明らかにされた。

[0061] 実施例５

実際にサーファクチンにより除去される水中のセシウムイオンの割合（除去率）について検証した。

[0062] サーファクチン（１ｍＭ）と塩化セシウム（１ｍＭ）を超純水２ｍＬに溶解し、室温で静置した。その後、混合物から水だけを凍結乾燥によって取り除いて固体を得た。この固体にクロロホルム２０ｍＬを加えると、溶解成分と不溶固体との混合物が得られた。クロロホルムに溶解した成分は、サーファクチンのナトリウム塩とセシウム塩の混合物（サーファクチン塩）である。一方、不溶固体成分は、塩化ナトリウムと塩化セシウムの混合物（無機塩）である。これらをガラス濾過器によって濾別した。ガラス濾過器の細孔を通過した濾液成分（サーファクチン塩）について、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥することによりさらに固体を得た。一方、ガラスフィルター上に残った不溶固体成分（無機塩）については、超純水（５０ｍＬ）で洗浄することで回収した。得られた両成分に含まれるセシウムイオンを、誘導結合プラズマ質量分析法（Ａｇｉｌｅｎｔ社製，製品名「７７００ｘ」）によって定量した。結果を表１に示す。

[0063]

[表1]

条件	セシウム含有量		セシウム捕捉率(%)
	濾液成分 ($mg\ kg^{-1}$)	固体成分($mg\ kg^{-1}$)	
サーファクチンで処理した場合	190.7	5.4	97%
サーファクチンを含まない場合	0.02	0.92	2%

表１に示す結果のとおり、サーファクチンのセシウムイオンの捕捉率は９７％に達した。一方、サーファクチンを加えずに同様の処理をした場合、セシウムイオンの捕捉率はわずか２％であった。このことから、サーファクチンによってセシウムイオンを極めて高い捕捉率で回収可能であることが分かった。

[0064] 実施例６

限外濾過膜によるサーファクチン塩の濃縮を検討した。

[0065] サーファクチンナトリウム（１ｍＭ）と塩化セシウム（１ｍＭ）を超純水１０ｍＬに溶解した。この溶液（０．５ｍＬ）を、分画分子量が３０００の限界濾過膜（ミリポア社製，製品名「アミコンウルトラ」，孔径：５ｎｍ以下）をセットした１．５ｍＬ用のチューブに入れ、遠心分離機（トミー精工社製，製品名「ＭＸ－３０１」）のアングルローターにセットし、２５℃、４０００ｇで３０分間遠心式限外濾過を行った。遠心濾過によって濃縮された濃縮成分と、限外濾過膜を通過した濾液成分を分画し、紫外可視吸収スペクトル測定（日本分光社製，製品名「Ｖ－５６０」）により、それぞれにおけるサーファクチン塩を定量した。濃縮成分と濾液成分は、それぞれ１００ｍＬのメスフラスコに移し、超純水で希釈したものを測定し、サーファクチン塩の含有量は、２３０ｎｍの吸光度の値を基に検量線を作成して算出した。結果を表２に示す。

[0066]

[表2]

	サーファクチン塩含有量（μM）	回収率（%）
限外濾過前	6.8	100
濃縮	6.1	90

表２に示す結果のとおり、限外濾過により、溶液に含まれていたサーファクチン塩の９０％が濃縮成分中に残っており、濾別できたことが明らかとなった。

[0067] また、実際に濃縮成分にサーファクチンセシウムが含まれていることを検証するため、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析装置（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦＭＳ：Ｂｒｕｋｅｒ社製，製品名「ａｕｔｏｆｌｅｘ　ｓｐｅｅｄ」）を使って分析した。遠心分離後の濃縮成分（２．５μＬ）とマトリックスであるシナピン酸（シグマアルドリッチ社製）の飽和溶液（水：アセトニトリル：トリフルオロ酢酸＝９９：１：０．１）２．５μＬをプレート上で混合し、乾燥させたものを測定した。なお、対照実験として、濾液成分も同様に測定した。その結果、濃縮成分からは、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１３）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１４０．４０）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１４）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１５４．４２）、サーファクチンモノセシウム塩（ｎ＝１５）のプロトン付加体に由来する分子イオンピーク（１１６８．４３）が検出された。一方、濾液成分からは、サーファクチンセシウムに由来する分子イオンピークは検出されなかった。

[0068] 以上の結果より、サーファクチンセシウムは、限外濾過処理によって効率的に分離濃縮できることが分かった。

[0069] 実施例７

サーファクチン塩に限外濾過膜を組み合わせた水中のセシウムイオン除去について検証した。

[0070] サーファクチンナトリウム（ＳＦＮａ）と塩化セシウムを、サーファクチ

ンナトリウムとセシウムイオンとの割合が表３のとおりになるよう、超純水と混合した。得られた水溶液（０．５ｍＬ）を、分画分子量が３０００の限外濾過膜（ミリポア社製，製品名「アミコンウルトラ」，孔径：５ｎｍ以下）をセットした１．５ｍＬ用のチューブに入れ、遠心分離機（トミー精工社製，製品名「ＭＸ－３０１」）を用いて、２５℃、４０００Ｇで３０分間遠心式限外濾過を行った。遠心式限外濾過によって濃縮された濃縮液と、限外濾過膜を通過した濾液液を分画し、双方に含まれるセシウムイオンの濃度を、誘導結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ）（Ａｇｉｌｅｎｔ社製，製品名「７７００ｘ」）によって定量した。結果を表３に示す。なお、セシウム捕捉率は、全体のセシウム含有量に対する濃縮液成分に含まれるセシウム含有量の割合として計算した。また、サーファクチンナトリウムとセシウムイオンの比は質量比である。

[0071] [表3]

SFNa/Cs^+	セシウム含有量		セシウム捕捉率 (%)
	濃縮液成分 (mg/g)	濾液成分 (mg/g)	
0.5/1	0.4218	0.1763	71
0.7/1	0.4001	0.1126	78
1/1	0.3078	0.0586	84
1.7/1	0.1774	0.0411	81
2.5/1	0.1404	0.0154	90
5/1	0.0266	0.0037	88

表３に示す結果のとおり、サーファクチン塩と限外濾過膜を組み合わせることにより水中のセシウムイオンを効率的に分離し、高い捕捉率で回収可能であることが実証された。特に、ＳＦＮａのセシウムイオンの捕捉率は、ＳＦＮａ／Cs^+＝２．５／１の際に９０％にも達した。なお、サーファクチン塩の分子量は約１０００であるが、分画分子量が３０００の限外濾過膜でセシウムイオンを分離できた理由としては、サーファクチン塩が水中で巨大ミセルを形成し、その中にセシウムイオンを取り込んでいることが考えられる。

[0072] 比較例３

上記実施例７において、サーファクチンナトリウムの代わりに、汎用界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）の１ｍＭ（０．０３ｗｔ％）水溶液を用いた以外は同様にして、実験を行った。結果を表４に示す。なお、セシウム捕捉率は、全体のセシウム含有量に対する濃縮液成分に含まれるセシウム含有量の割合として計算した。

[0073] [表4]

SDS/Cs^+	セシウム含有量		セシウム捕捉率 (%)
	濃縮液成分 (mg/g)	濾液成分 (mg/g)	
1/1	0.5500	1.425	28

表４に示す結果から明らかなように、ＳＤＳを用いた場合、セシウムイオンの捕捉率はわずかに２８％であった。これは、ＳＤＳがセシウムイオンと有意な相互作用を示さないことと、生成するＳＤＳのミセルの粒径が小さいためである。上記実施例７でＳＦＮａ／Ｃｓ$^+$＝１／１の場合と比較しても、その効果の違いは明らかである。

[0074] 以上の結果から、ＳＤＳにはセシウムイオンを十分に捕捉する能力は無い一方で、ＳＦＮａと限外濾過膜との組み合わせによってセシウムイオンを極めて高い捕捉率で回収可能であることが分かった。

[0075] 実施例８

種々のアルカリ金属塩（ＮａＣｌ、ＫＣｌ、ＣｓＣｌ）共存下での限外濾過膜により除去される水中のセシウムイオンの割合（捕捉率）について検証した。

[0076] サーファクチンナトリウム（ＳＦＮａ）を超純水に溶解し、１．０ｍＭ（約０．１ｗｔ％）、２．５ｍＭ（約０．２５ｗｔ％）および５．０ｍＭ（約０．５０ｗｔ％）の水溶液を調製した。各水溶液に、塩化ナトリウム（１ｍＭ）、塩化カリウム（１ｍＭ）および塩化セシウム（１ｍＭ）をそれぞれ加えた。各溶液（０．５ｍＬ）を、分画分子量が３０００の限外濾過膜（ミリポア社製，製品名「アミコンウルトラ」，孔径：５ｎｍ以下）をセットした１．５ｍＬ用のチューブに入れ、遠心分離機（トミー精工社製，製品名「Ｍ

Ｘ－３０１」）を用いて、２５℃、４０００Ｇで３０分間遠心式限外濾過を行った。遠心式限外濾過によって濃縮された濃縮液と、限外濾過膜を通過した濾液液を分画し、双方に含まれるセシウムイオンを、誘導結合プラズマ質量分析装置（Ａｇｉｌｅｎｔ社製，製品名「７７００ｘ」）によって定量した。結果を表５に示す。なお、セシウム捕捉率は、全体のセシウム含有量に対する濃縮液成分に含まれるセシウム含有量の割合として計算した。

[0077] [表5]

SFNa/Cs^+/Na^+/K^+	セシウム含有量		セシウム捕捉率 (%)
	濃縮液成分 (mg/g)	濾液成分 (mg/g)	
1/1/1/1	0.4775	0.1082	82
2.5/1/1/1	0.5200	0.0955	85
5/1/1/1	0.5726	0.0593	91

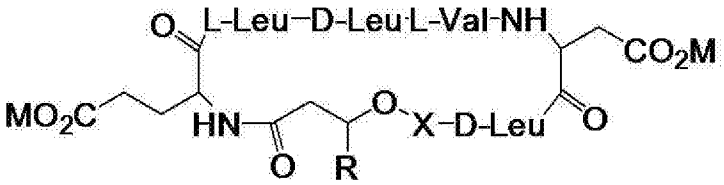
表５に示す結果から明らかなように、サーファクチンナトリウムは、セシウムイオンに加えてナトリウムイオンとカリウムイオンなど他のカチオンが共存する場合においても、限外濾過膜との組み合わせによってセシウムイオンを選択的に回収できることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 放射性セシウムを含む汚染水を浄化するための方法であって、

当該汚染水に下記式（Ｉ）で表されるサーファクチンの塩を添加し、放射性セシウムと結合させ、サーファクチンのセシウム塩とする工程を含むことを特徴とする放射性セシウム汚染水の浄化方法。

[化1]



（Ｉ）

[式中、

Ｘは、ロイシン、イソロイシンおよびバリンから選択されるアミノ酸残基を示し；

ＲはＣ$_{9-18}$アルキル基を示し；

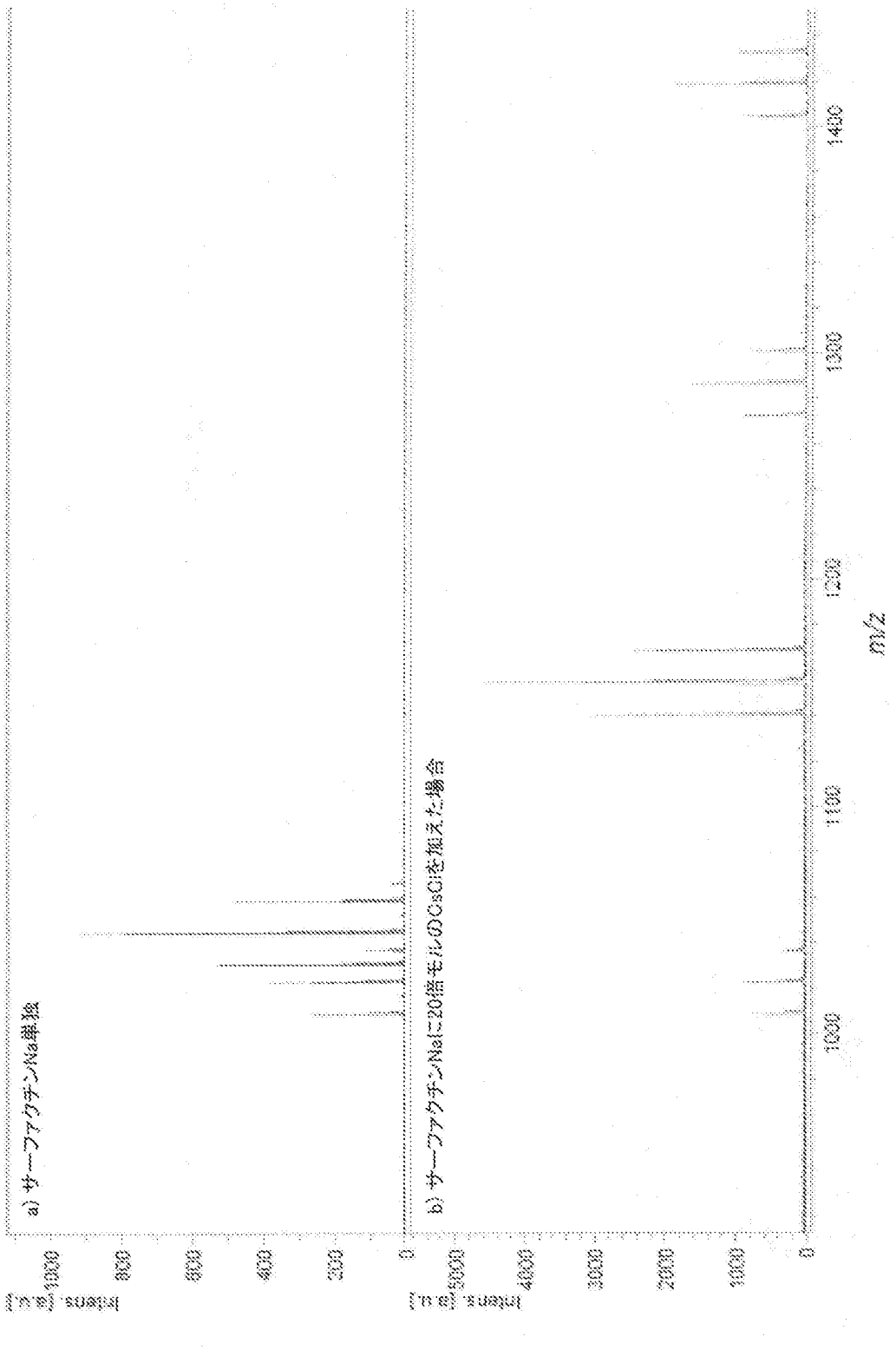
Ｍは、水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを示すが、少なくとも一方のＭはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであるとする]

[請求項2] 上記汚染水に対して０．００３質量％以上のサーファクチン塩（Ｉ）を添加する請求項１に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。

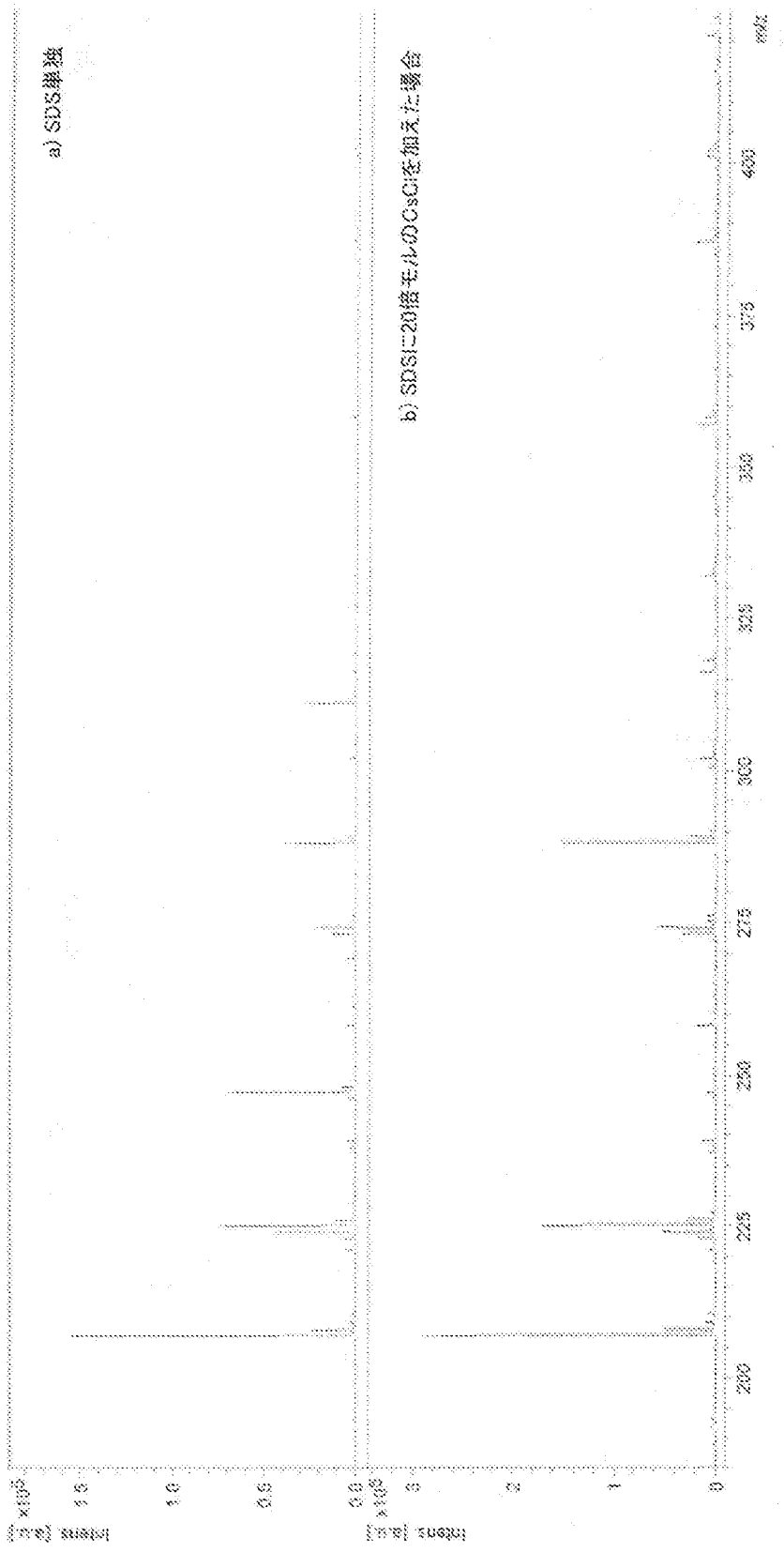
[請求項3] さらに、サーファクチンのセシウム塩を分離する工程を含む請求項１または２に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。

[請求項4] 限外濾過によりサーファクチンのセシウム塩を分離する請求項３に記載の放射性セシウム汚染水の浄化方法。

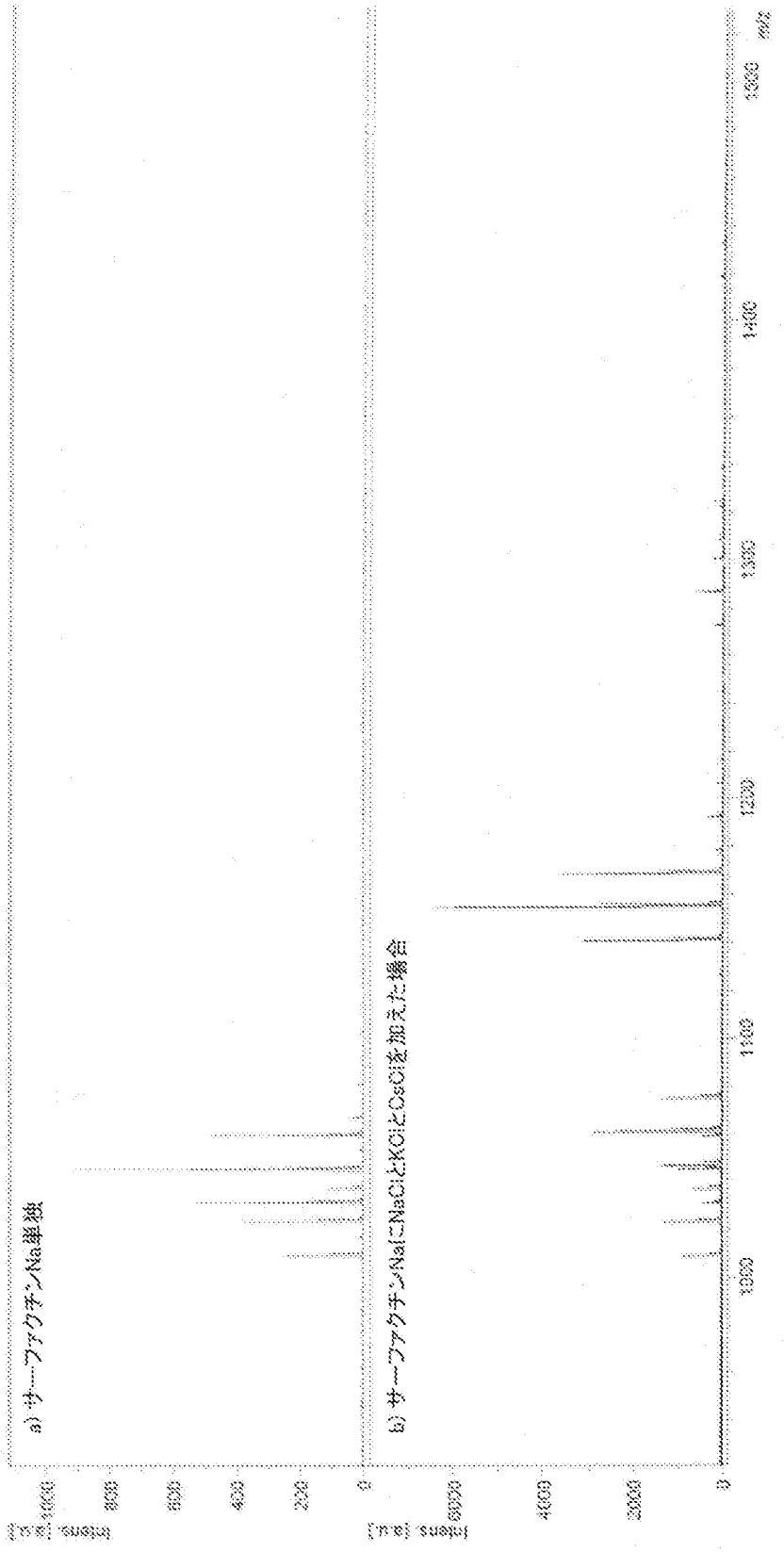
[図1]


a) サーファクチンNa単独
b) サーファクチンNaに20倍モルのCsClを加えた場合
Intens.
m/z
0
400
800
1000
2000
3000
4000
5000
1000
1100
1200
1300
1400

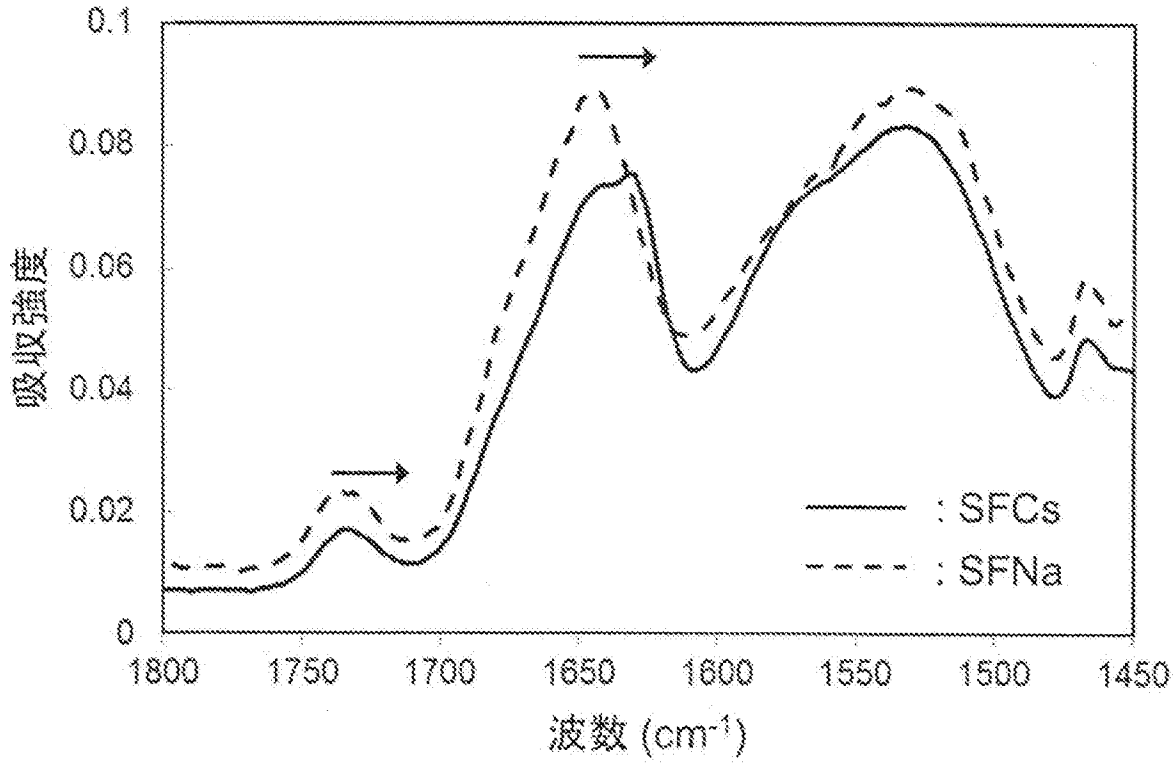
[図2]


a) SDS単独
b) SDSに20倍モルのCsClを加えた場合
Intens. [a.u.]
×10^5
1.5
1.0
0.5
0.0
×10^5
3
2
1
0
200
225
250
275
300
325
350
375
400
m/z

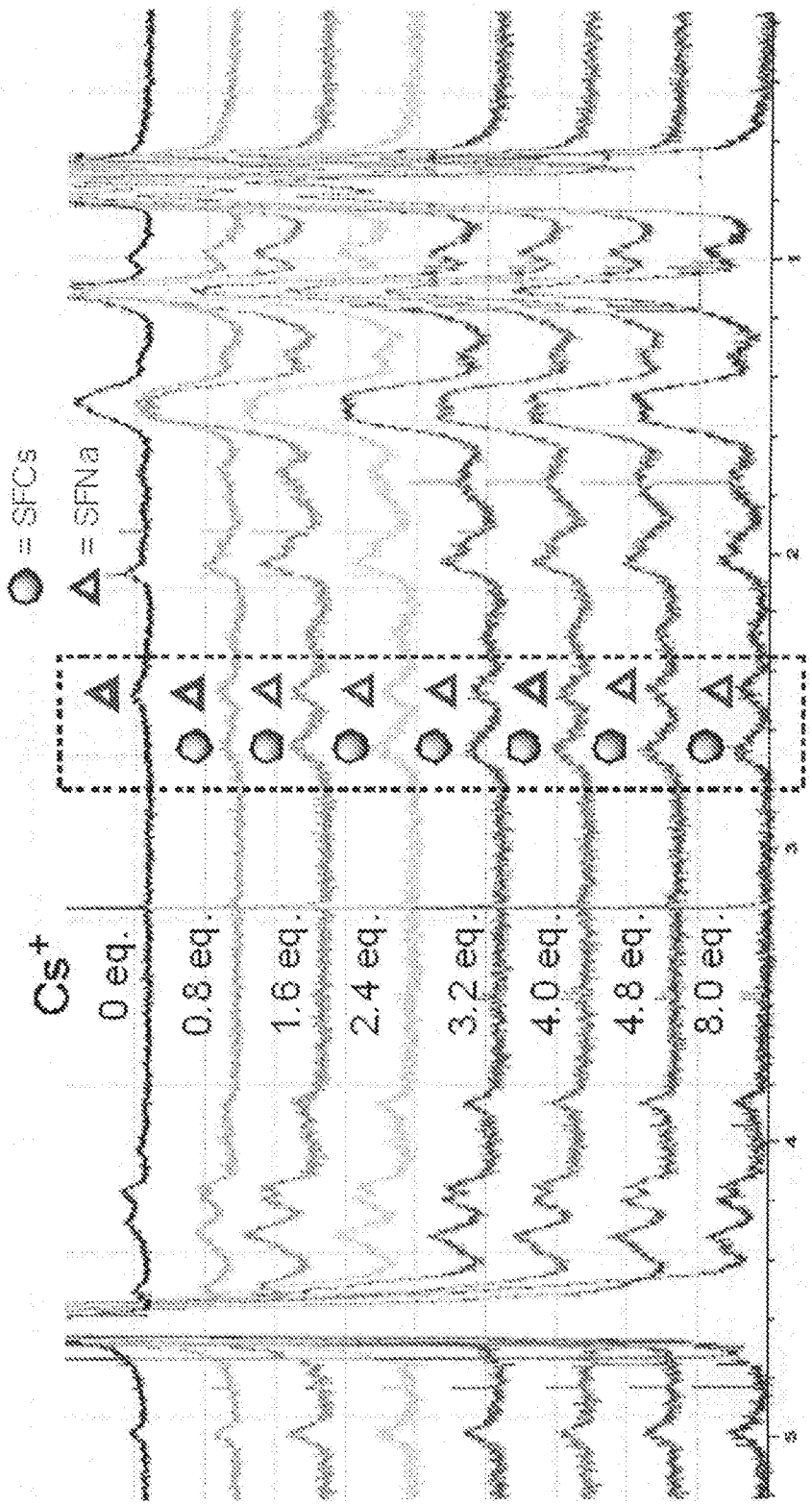
[図3]


a) サーファクチンNa単独
b) サーファクチンNaにNaClとKClとCsClを加えた場合
Ions [a.u.]
m/z
1000
800
600
400
200
0
6000
4000
2000
0
1000
1100
1200
1300
1400
1500

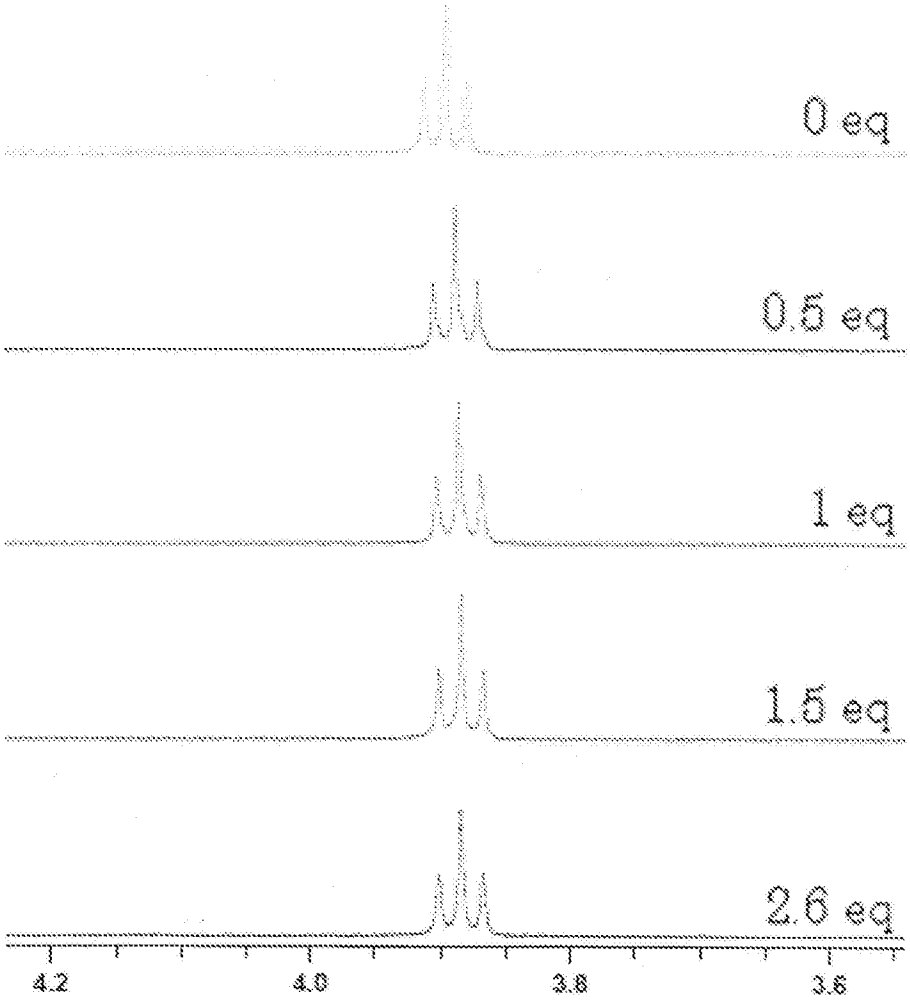
[図4]


0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
吸収強度
1800
1750
1700
1650
1600
1550
1500
1450
波数 (cm-1)
: SFCs
: SFNa

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21F9/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G21F9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-512468 A (Novozymes North America Inc.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraph [0036] & US 2008/0248558 A1 & US 2011/0104141 A1 & US 2013/0217099 A1 & EP 1791966 A & EP 2258836 A1 & EP 2258837 A1 & WO 2006/031554 A2 & CN 101040052 A & CN 102919273 A & CN 103181400 A & CN 103182387 A	1-4
E,X	WO 2013/65744 A1 (Kaneka Corp.), 10 May 2013 (10.05.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)	05 August, 2014 (05.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2014-16301 A (Binos Corp.), 30 January 2014 (30.01.2014), paragraphs [0051] to [0058] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６１８８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G21F9/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G21F9/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580(JDreamⅢ)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-512468 A (ノボザイムス　ノース　アメリカ, インコーポレイティド) 2008.04.24, 段落[0036] & US 2008/0248558 A1 & US 2011/0104141 A1 & US 2013/0217099 A1 & EP 1791966 A & EP 2258836 A1 & EP 2258837 A1 & WO 2006/031554 A2 & CN 101040052 A & CN 102919273 A & CN 103181400 A & CN 103182387 A	1-4
EX	WO 2013/65744 A1 (株式会社カネカ) 2013.05.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０７．２０１４	０５．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｉ　３６０８
村川　雄一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
EX	JP 2014-16301 A（株式会社バイノス）2014.01.30, 段落[0051]-[0058]（ファミリーなし）	1-4