

環境中放射性核種浄化のための新規な修復材料の開発

(受託者) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者) 大貫敏彦 原子力科学研究部門先端基礎研究センター

(再委託先) 学校法人芝浦工業大学、国立大学法人九州大学

(英国側共同研究機関) University of Birmingham

(研究期間) 平成26年度～28年度

1. 研究の背景とねらい

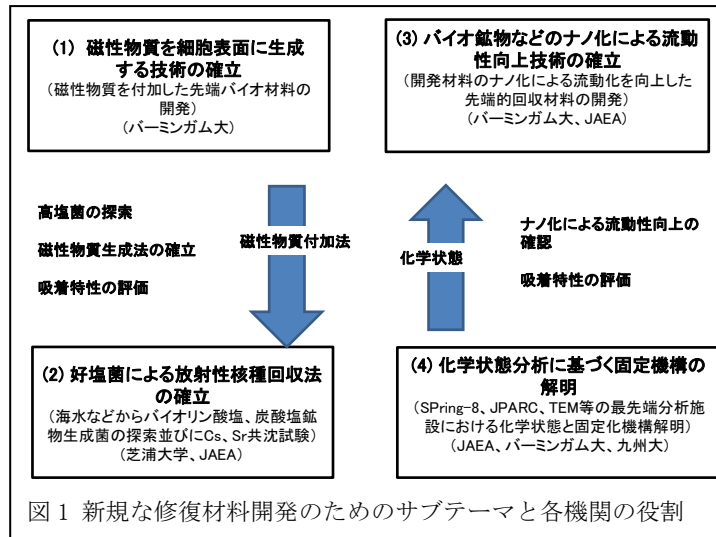
福島第一原子力発電所では原子炉内の燃料の冷却を行うため、放射性核種を含むいわゆる汚染水を継続的に処理している。この処理にもかかわらず、僅かではあるが汚染水や処理した濃縮汚染水の一部が港湾内や地下水中に漏出した。漏出した汚染水や高塩濃度の濃縮汚染水を速やかに浄化し環境への影響を最小限に留めることは、国家的・社会的に極めて重要で緊急性の高い課題である。一方で、港湾内の海水中及び高塩濃度の濃縮汚染水が漏出した地下水中の放射性核種の浄化における問題点は、濃縮汚染水や海水などの塩濃度が高い水溶液に放射性核種が溶けていること、及び地下水に漏出した放射性核種が不均一に分布する可能性が高いことである。高塩条件では通常の地下水中で有効であるスメクタイトなどの吸着効率が非常に低下するため従来の吸着材料を直接用いることは困難である。この問題を解決するためには、高塩濃度の環境中における放射性核種を浄化するための新規な修復材料の開発が必要となる。汚染土壌の浄化では、除染材料を地下水下流領域に広く投入する、いわゆる待ち受け設置方法が検討されており、経済的に非効率である。除染材料を直接汚染土壌に輸送できれば、汚染の拡大を最小限に留めることができ、投入材料の量も少ないことから、浄化効果が高く経済的な手法となる。

JAEAと英国、バーミンガム大学では国際共同研究である黎明国際研究において「Exploration of New Biological Specific Function by Heavy Elements Stimulus」を2011-2012年度に実施し、微生物細胞表面において水溶液中に溶解したウランや希土類元素がリン酸塩鉱物として沈着する現象を明らかにした(1)。さらに、微生物が生成するアパタイト(Caリン酸塩鉱物)が無機的に合成したアパタイトよりもSrやCo等を効率的に吸着することを明らかにした(2)。また、バーミンガム大学ではゼオライトの構造を様々な手法で改良し、放射性CsやSrなどの効率的な除去材料の開発を行っていることをワークショップによる情報交換で明らかとなった。

これらの共同研究成果をベースとして、日本と英国バーミンガム大学の研究者が協力し、英国の有する微生物などによる磁性物質生成付加技術、ゼオライトの孔径制御による吸着性能の高度化技術と日本側研究者の有する金属イオンを微生物が生成する鉱物に取り込む間接的な固定菌を探索する技術、及び親水基を付加して鉱物の流動性を向上する技術を用いて、海水や高塩環境からの放射性核種の除去及び土壌中汚染箇所への吸着材の直接輸送を可能とする。そのため、微生物を直接港湾内に添加することにより、海水中の放射性核種濃度を低減させ、港湾底土中に長期間留めておく新たなバイオ手法の確立を目指して、海水中で放射性核種を除去できる菌の探索、磁性物質を付加することによる微生物及び鉱物の拡散性を抑える技術、及び土壌間隙中を流動しやすい除去材料を開発する。

具体的には、日英の機関が協力して、金属イオンを直接細胞上に固定する菌あるいは微生物の

生成する鉱物に取り込む菌を探索する。探索した微生物から海水条件下でバイオ鉱物を生成する菌種を選択する。さらに、探索した菌種あるいは菌種群による海水からの放射性核種の回収能を明らかにする。また、土壌間隙中の流動性向上のため、ゼオライト、カルサイト粒子などの細粒化と、凝集による沈殿を阻害する性能向上のために細粒化した粒子に親水基を付加する。一方、取り込まれた放射性核種の化学状態を明らかに

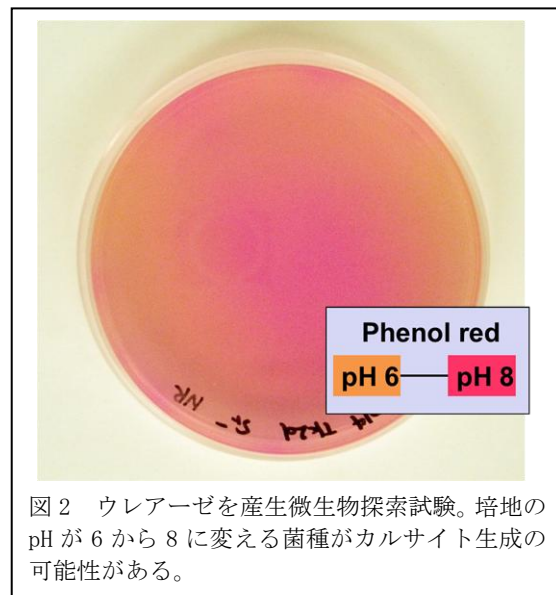


する。これらの結果から、港湾内の海水中及び高塩濃度の濃縮汚染水が漏出した地下水中の放射性核種を効率的に浄化する材料を開発する。研究のサブテーマと参加機関の役割分担を図1に示す。

これら一連の研究・開発により安全かつ迅速な地下水や海水からの放射性核種の回収を実現することが本研究の最終的な目標であり、これは福島第一原子力発電所事故による社会的・経済的な損失を低減させることにつながるものである。

2. これまでの研究成果

平成26年度は、研究初年度であることから、好塩菌による放射性核種回収法の確立を目指すため、海水や高塩環境から海水、底泥、排水などを採取し、好塩性微生物を集積培養し、培養した微生物から海水条件下でカルサイト生成する菌種を探索した。さらに、バイオカルサイト生成時におけるSrの回収能を実験により調べるため、探索で得た菌種あるいは菌種群を用いてSrを含む模擬海水中で育成してバイオカルサイトを生成し模擬海水中におけるSr濃度の変化を評価した。海水に溶解したSrのバイオカルサイトに取り込まれることによる化学状態の変化を調べるため、放射光施設におけるX線吸収微細構造分析などにより解析した。さらに、海水からバイオカルサイトに取り込まれたSrの存在位置及び存在形態を明らかにするため、Srを取り込んだバイオカルサイト試料を電子顕微鏡により観察するとともに、付属の元素分析装置により元素組成を分析した。一方、バイオ鉱物などのナノ化による流動性向上技術の確立のため、ゼオライト粒子の土壌空隙中における流動性の向上を図るため、ゼオライトを細粒化し、凝集による沈殿を阻害する性能向上を目指して、ナノ化したゼオライトに親水基を付加する試験を実施した。



好塩菌による放射性核種回収法の確立では、海水（塩濃度 3%）など高塩濃度条件下における放射性 Sr を取り込むカルサイト生成菌を探索（スクリーニング）するため、高塩濃度条件においてウレアーゼを産生する微生物を分離し、炭酸ストロンチウムの生成過程において Sr の取り込みの有無を調べた。その結果、東京湾海底泥試料からウレアーゼ産生の可能性がある菌株を 8 種類分離した（図 2）。さらに、スクリーニング試験により、8 種類の菌株から溶存 Sr の減少を示す 4 株を分離した。このうち TK2d 株は、最も溶存 Sr を減少した（図 3）。TK2d 株は、MB 培地において培養 3 から 5 日で溶存 Sr を 1.0 mM から 0.03 mM にまで減少した。TK2d 株が生成した固化物は、1-50 μm のアモルファス状の微粒子であり、その主成分は Sr および Ca の複合炭酸塩（バイオカルサイト）と考えられた。これらの結果から、TK2d 株は、海水などの高塩条件においてカルサイトを形成し、その過程において Sr を取り込む有望な株であることを明らかにした。

バイオカルサイト生成時における Sr の回収能を調べる実験では、TK2d 株の CaCO_3 形成時における Sr の回収能を評価した。その結果、高塩濃度溶液中の Sr 濃度は添加後 6 日経過後までゆっくりと減少し、その後急激に減少し、10 日後には 99% 以上の Sr を回収することを明らかにした（図 4）。一方、Ca は Sr 濃度の経時変化とほぼ同じ傾向を示した。Sr の濃度依存性については Sr 濃度が高いほど回収能が高いことが分かった。これらの結果から、Ca の溶液からの除去（Ca の沈殿物の生成）により Sr が取り込まれていることを明らかにした。

バイオカルサイトに取り込まれた Sr の化学状態を調べた結果、XANES スペクトルから微生物起源カルサイト中の Sr は、半分以上が CaCO_3 との共沈物中の Sr と同じ化学状態で、残りは溶解した Sr^{2+} イオン及び SrCO_3 と同じ状態であった。EXAFS スペクトルの解析から、Sr の配位環境に存在する C 及び Sr との距離と配位数が、バイオカルサイトと Sr-CaCO_3 では異なる結果となった。さらに、バイオカルサイトと両者の Sr-CaCO_3 では配位環境に存在する Sr の配位数は Sr-CaCO_3 の方が大きい。この結果から、バイオカルサイトでは Sr-CaCO_3 中の Sr とは異なる配位環境であることが明らかとなった。これらの結果から、バイオカルサイト生成過程において、模擬海水中に溶解した Sr^{2+} の化学状態からカルサイト構造内に取り込まれた化学状態に変化したことを明らかにした。

Sr 初期濃度 1 mM または 5 mM で反応させた、TK2d 株の透過型電子顕微鏡観察を行った。溶液

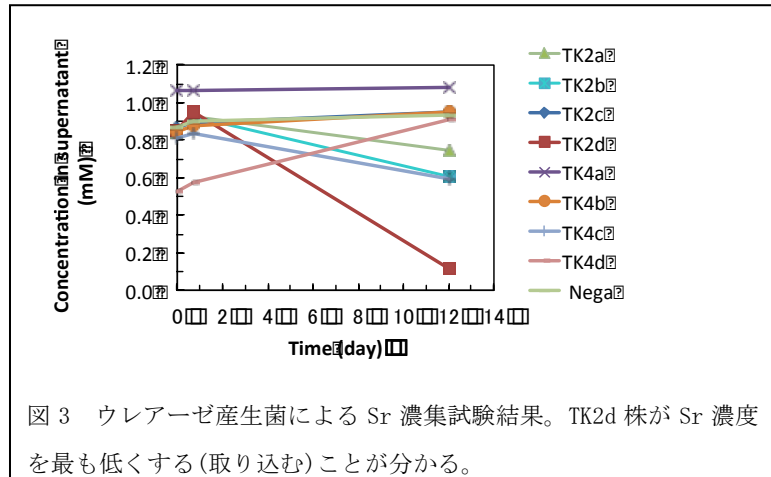


図 3 ウレアーゼ産生菌による Sr 濃集試験結果。TK2d 株が Sr 濃度を最も低くする（取り込む）ことが分かる。

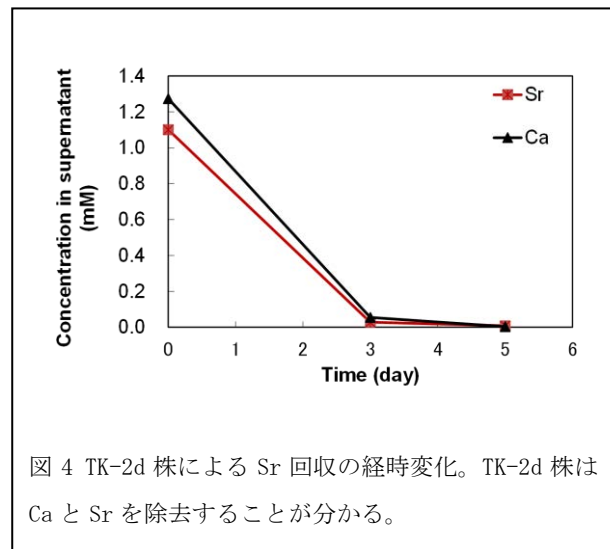


図 4 TK-2d 株による Sr 回収の経時変化。TK-2d 株は Ca と Sr を除去することが分かる。

中の Sr 濃度が急激に減少する前の固体試料には炭酸塩鉱物の生成は見られず、微生物の内部に Ca と Sr が蓄積されていく。蓄積される Sr の濃度は培地中の初期 Sr 濃度に対応して増減した。細胞溶解が起こった後に細胞構成元素、C, O, P はその場に残るが Ca と Sr は放出されることが分かった。細胞溶解が進んで内部から放出された Sr、Ca が溶液中に存在することで炭酸塩鉱物の生成条件が整ったと考えられる。炭酸塩は Sr 濃度を選択的に増大させていた。構造は calcite、aragonite に近いもの両方が同定され、二つの構造が混在する可能性が示唆された。生成した炭酸塩鉱物は針状結晶で存在し、針状結晶は～10 nm 程度のナノ結晶の凝集体であった。このような特異的な産状は微生物由来有機物の混在に由来するものと考えられた。これらの結果から、バイオカルサイトは針状の形状をしているが、数ミクロンサイズの凝集体であることを明らかにした。さらに、元素分析からバイオカルサイトには Ca 及び Sr が含まれること、及び Sr が結晶中に均一に存在することを明らかにした。

以上の結果より、ナノ化したゼオライトに炭酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースを添加することにより数 100nm サイズで単分散のゼオライト水溶液を得ることに成功した。したがって、ゼオライト粉末を破碎によりミクロ化し、かつ親水基を付加することにより、分散安定性を向上させることに成功した。ナノスケールで分散していることから、表面積の増加に伴う放射性核種の吸着効率の向上が期待出来る。この高い分散性を有するゼオライトを用いた高効率で放射性核種を吸着する新規材料の開発が期待できることが分かった。

3. 今後の展望

好塩菌による放射性核種の回収のための鉱物を生成する菌種あるいは菌種群の特定については、手法などを確立することができ今後の研究にめどが立った。2年目以降は、高度に Sr を濃集するカルサイト生成好塩菌を探索し、育成してバイオカルサイト及びバイオアパタイトへの Sr あるいは Co の濃集の高い育成条件を評価する。また、模擬海水中における Sr 及び Co の濃度の変化を調べ、バイオカルサイトの Co 及び Sr の回収能を評価するとともに、バイオアパタイトの Sr の回収能を評価する。ゼオライト粒子及びカルサイト粒子の土壌空隙中における流動性の向上では、細粒化と親水基の付加により分散安定性を向上させることに成功したことから、新規材料の開発の可能性が高まった。今後は、細粒化したゼオライト及びカルサイト粒子に親水基を付加する試験を実施するとともに、細粒化したゼオライト及びカルサイト粒子の流動性を評価するため、カラム試験を実施する。最適な材料を選択するため、放射光や電子顕微鏡を用いた化学状態の分析が可能であることが分かり、今後開発する材料に取り込まれた Sr などの化学形や存在位置の特定などを行う。

4. 参考文献

- (1) Jiang M. Y. et al., Adsorption of ytterbium onto *Saccharomyces cerevisiae* fungal cells: A pH-dependent contribution of phosphoryl functional group, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295, 2283-2287 (2013).
- (2) Handley-Sidhu S, et al. Kinetics of calcite precipitation using urease active jack bean meal and permeability reduction of porous media evidenced by magnetic resonance imaging. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 10, 881-890 (2012).