

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) 香西直文 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。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

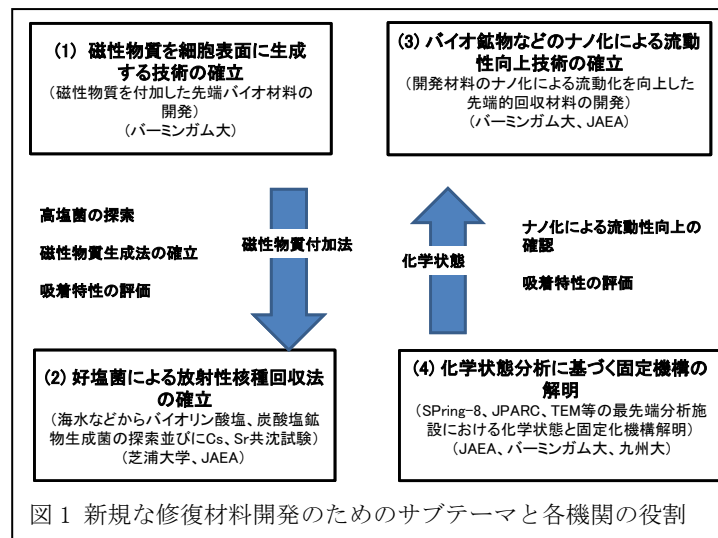
する。これらの結果から、港湾内の海水中及び高塩濃度の濃縮汚染水が漏出した地下水中の放射性核種を効率的に浄化する材料を開発する。研究のサブテーマと参加機関の役割分担を図1に示す。

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

高塩濃度条件下においてバイオ鉱物を生成する微生物の獲得と、溶存ストロンチウム (Sr) 及びコバルト (Co) をバイオ鉱物中に固化する新規の放射性核種回収方法を確立するため、アパタイトを生成する菌種あるいは菌種群の特定を図るとともに、高度に Sr を濃集するカルサイト生成好塩菌を探索した。そのため、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た。微生物の分離源として、東京湾 (TK、7ヶ所)、福島県-茨城県沖 (FI、18ヶ所) の計 25ヶ所から海水および海底泥を採取してバイオ鉱物を生成する菌種あるいは菌種群を探索 (スクリーニング) した結果、アパタイトを生成し溶存 Co 回収能に優れた 3 株 (TK6-3 株、TK19-1 株、TK19-2 株) を単離できた。分子生物学的解析によりアパタイト生成単離株の菌種を同定した結果、単離株のうち、TK6-3 株は、*Pseudoalteromonas* 属に分類される微生物であることを明らかにした。さらに、高度に Sr を濃集するカルサイト生成好塩菌を探索し、溶存 Sr 回収能を示した 5 株 (KW1a、KW3b、KW7、KW8b、KW9a) の中で、昨年得た TK2d 株の Sr 回収能を上回る KW3b 株を単離できた。分子生物学的解析により、KW3b 株が *Sporosarcina* 属に属し *S. soli* I80 に近縁であることを明らかにした。

バイオ鉱物生成菌の育成条件を明らかにするため、培地溶液中の塩濃度を NaCl により 0.3、3.0、5.0、10% に調製した培地 (Sr 1.0 mM 含有) を用いて、TK2d 株、KW3b1 株及び KW3b2 株の CaCO₃ 形成時における Sr 及び Co の回収能を評価した。その結果、TK2d 株、KW3b1 株及び KW3b2 株の増殖の最適 NaCl 濃度は 3.0% であることを明らかにした。さらに、最終濃度 0.06 mM となるように Co を添加した基本培地を用いた場合、KW3b1 株および KW3b2 株は増殖したが、TK2d 株は増殖しないことを明らかにした。アパタイト生成菌については海水と同じ塩濃度条件下で Co を 0.05mM 含む



培地で育成することを確認した。一方、Sr 及び Co の回収能に関しては、KW3b2 株が溶存 Sr を培養 6 日で初期濃度の 95%回収できることを突き止めた。一方、3 菌株中には若干の Co が濃集することを放射光による分析及び電子顕微鏡による分析から明らかにした。バイオアパタイトによる Sr の回収能を評価した結果、TK6 菌群は、グリセロ 2 リン酸を分解し、培養 14 日目までに 35%の溶存 Sr を溶存 Ca と共にリン酸塩として培養液中から回収できること明らかにした。

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を目的として、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行った。さらに、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とともに、粉碎したゼオライトへの Cs の吸着試験を実施した。その結果、粉碎したゼオライト及びカルサイトは 1 時間以上沈殿せず、高い分散性を示した。さらに、カラムビーズを用いた透過試験から、細粒化した粒子はほぼ 100%カラムビーズを透過した。また、細粒化したゼオライトは、Cs 溶液に添加直後にほぼ 100%のセシウムイオンを吸着したことから、細流化したゼオライトは高い吸着能を有することを明らかにした。

バイオカルサイト、並びにアパタイトに取り込まれた Sr の化学状態の明確化を図るため、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。バイオ鉱物に取り込まれた Sr 及び Co の化学状態を分析する手法として、X 線の吸収端付近の X 線の吸収スペクトルを解析する X 線吸収端近傍微細構造解析(X-ray Absorption Near-Edge spectroscopy; XANES)及び高エネルギー側での X 線吸収の振動を解析する広域 X 線吸収微細構造解析(Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS)を用いた結果、バイオカルサイトに取り込まれた Sr は KW3b 株により生成するカルサイト中で時間の経過とともに Sr を含む固相が形成されていく可能性を見いだした。一方、カルサイトに取り込まれた Co の XANES スペクトルから、カルサイト中の Co の価数はほとんどが II 価であるが、一部が酸化されている可能性を示した。TK6 株により生成したアパタイトに取り込まれた Sr の XANES スペクトル及び EXAFS スペクトルから、アパタイト中の Sr は水溶液に溶けた Sr イオンと同じような化学状態であることが明らかとなった。

バイオアパタイト及びバイオカルサイトに取り込まれた Sr 及び Co の存在位置及び存在形態の明確化を図るため、Co を取り込んだバイオカルサイト試料及び Sr を取り込んだバイオアパタイト試料を電子顕微鏡により観察するとともに、電子顕微鏡付属の元素分析装置により元素組成を分析した。その結果、カルサイト生成菌による Sr の収着は aragonite のナノ粒子結晶への取り込みが主プロセスとなるが、Co を添加した場合は炭酸塩の形成が起こらず、酸化物ナノ粒子として沈殿するプロセスであることを明らかにした。Co を取り込んだバイオカルサイト中の Co 相には Co が均質に存在する Co₃₀₄ のナノ結晶であることを明らかにした。また、アパタイト生成菌による Sr の収着機構は細胞内外における非晶質リン酸塩ナノ粒子の形成時に取り込まれたことを明らかにした。

一方、英国 Birmingham 大学では、*Serratia* 種により生成したバイオアパタイトを用いて Sr 及び Co の吸着挙動を調べる研究を行った。その結果、バイオアパタイトは無機的に生成したアパタイトよりも吸着能が高いこと、及び塩濃度が高い水溶液に対してゼオライトよりも吸着能が高いことを明らかにした 2)。

以上の結果から、海水条件で単離できた高度に Sr を濃集するカルサイト生成好塩菌の中で、Sr の除去能が 26 年度に特定した菌種 TK2d 株よりも高い KW3b1 株及び KW3b2 株を単離し、特定でき

た。さらに、アパタイト生成菌であり溶存 Co 除去能が優れている TK6-3 株を単離し、同定できた。TK2d 株、KW3b1 株及び KW3b2 株の増殖の最適 NaCl 濃度は 3.0%であることを明らかにしたこと、及びアパタイト生成菌については海水と同じ塩濃度条件下で生育することを確認したことから、大量培養が可能であることがわかった。細粒化したゼオライト及びカルサイト粒子に親水基の付加を確認できた。さらに、カラム内に形成したビーズ粒子層間を細粒化したゼオライト及びカルサイトが移動することを確認したことから、親水基付加による高い流動性を確認できた。粉砕したゼオライトの Cs に対する高い吸着能が明らかとなった。放射光施設における X 線吸収微細構造分析や電子顕微鏡による分析から、Co を取り込んだバイオカルサイト中の Co 相は Co が均質に存在する Co_3O_4 のナノ結晶であることを明らかにした。さらに、Sr を取り込んだバイオアパタイト試料の組成分析の結果、Sr は Ca とともにリン酸塩ナノ粒子内に取り込まれることを見いだした。これらの結果に基づき、英国側が作製した磁性体を付加した鉱物あるいは磁性鉱物とともにカルサイトあるいはアパタイト生成好塩性微生物を培養することにより、磁性体付加バイオ鉱物を作製する目処がたった。さらに、ゼオライト粉末を破砕によりマイクロ化し、かつ親水基を付加することにより、高い分散性及び流動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の目処が立った。

3. 今後の展望

最終年度は、英国側が作製した磁性体を付加した鉱物あるいは磁性鉱物とともにカルサイトあるいはアパタイト生成好塩性微生物を培養し、生成したカルサイト及びアパタイトを含む微生物-鉱物混合物の海水中での回収性を評価するとともに模擬海水中における Sr 及び Co の濃度の変化を調べ、磁性体付加バイオ鉱物により Sr 及び Co の水溶液中濃度が 1/10 以下となる目標を達成する。さらに、カルサイト生成菌及びアパタイト生成菌を大量培養し、大量培養が可能となる育成条件を評価する。また、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を図るため、親水基を付加した細粒化ゼオライト及びカルサイト粒子の流動性をカラム試験により評価するとともに、親水基付加細粒化ゼオライトに Sr 及び Co を吸着する試験を実施し、Sr 及び Co の水溶液中濃度が 1/10 以下になる目標を達成する。磁性体付加鉱物とバイオカルサイト及びバイオアパタイト混合物中の Fe、Sr 及び Co の存在位置及び存在形態を放射光施設における X 線吸収微細構造分析、電子顕微鏡分析などにより解析する。

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., Mullan T. K., Grail Q., Albadarneh M., Ohnuki T., Macaskie L. E., Influence of pH, competing ions, and salinity on the sorption of strontium and cobalt onto biogenic hydroxyapatite, *Science Reports*, 6:23361 | DOI: 10.1038/srep23361 (2017).