

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材への放射性核種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、経済的に非効率的である。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、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微生物細胞表面におい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(カルシウム(Ca)リン酸塩鉱物)が無機的に合成したアパタイトよりもストロンチウム(Sr)やコバルト(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が、情報交換ワークショップで報告された。

これらの共同研究成果をベースとして、本研究では、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ことを目指した。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した。

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した。探索した微生物から海水条件でバイオ鉱物を生成する菌種を選択した。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した。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した。一方、取り込まれた放射性核種の化学状態を明らかにした。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した。

2. これまでの研究成果

高塩濃度条件においてバイオ鉱物を生成する微生物の獲得と、溶存 Sr 及び 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、カルサイト及び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するため、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、カルサイトを生成し Sr 除去能に優れた 3 株（TK2 d、KW3b1、KW3b2）を単離できた。さらに、アパタイトを生成し溶存 Co 除去能に優れた 3 株（TK6-3 株、TK19-1 株、TK19-2 株）を単離できた。生成した炭酸塩の構造は、電子顕微鏡解析からカルサイト、アラゴナイト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。

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 及び Co の回収能を評価した結果、0.3% NaCl の低塩濃度においては 3 株全てが Sr 除去率 99-100%を示し、KW3b1 株および KW3b2 株は、塩濃度 5%以下で Sr の高い回収能を示すことを明らかにした。カルサイト生成菌株による Co 回収能を評価した結果、僅かではあるがバイオカルサイト中への濃集を明らかにした。バイオアパタイトによる Sr 及び Co の回収能を評価した結果、TK6 菌群はグリセロリン酸を分解し、培養 30 日までに 64%の溶存 Co、37%の溶存 Sr を溶存 Ca と共にリン酸塩として培養液中から除去す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 の化学状態を放射光施設における XANES 測定から解析した結果、TK2d 株及び KW3b 株により生成するカルサイト中で、Sr は時間の経過とともに Sr を含む固相が形成されていく

可能性を明らかにした。一方、カルサイトに取り込まれた Co の XANES スペクトルから、カルサイト中のほとんどの Co の価数は変化せず II 価のままであり、一部が III 価になっている可能性があることを明らかにした。溶液中の Co 濃度の変化はほとんどなかったが、XANES スペクトルが検出

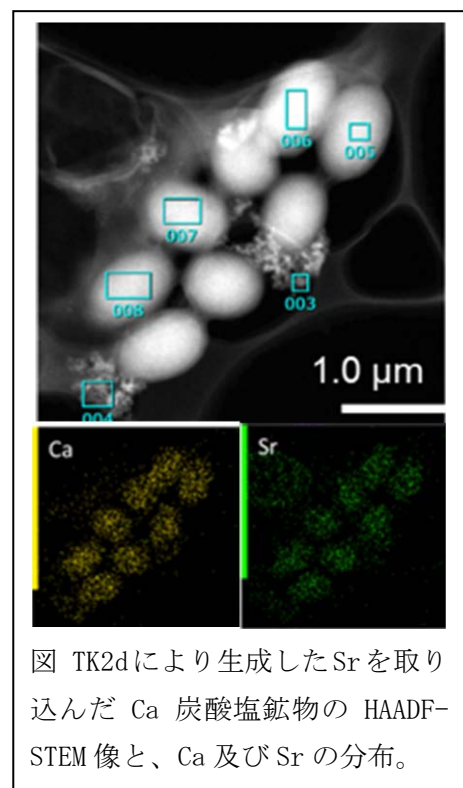


図 TK2dにより生成したSrを取り込んだ Ca 炭酸塩鉱物の HAADF-STEM 像と、Ca 及び Sr の分布。

されたことから、Co のごく一部がカルサイトに取り込まれていることを明らかにした。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を明らかにした。

電子顕微鏡による観察及び電子顕微鏡付属の元素分析装置 (EDX) により元素組成を分析した結果、TK2d 株存在下では溶液中の 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 が蓄積されていくことがわかった。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。TK2d 株より Sr 除去速度の速い KW3b 存在下では Sr の収着はアラゴナイトのナノ粒子結晶への取り込みが主プロセスとなることが分かった。また KW3b とゼオライトが共存する条件では、反応初期では Sr と Ca が共存した炭酸塩鉱物は沈殿せず、Sr は主にゼオライトに収着された。しかしながら、2 日以上経過すると Sr は Ca と共に楕円形の炭酸塩として共沈し始め、EDX の Sr-K 線と Ca-K 線を用いた定量分析から炭酸塩中の Sr/Ca モル比は時間の経過とともに高くなることがわかった。同様の Sr 吸着媒体の変遷過程が、ゼオライトやマグネタイトのすべての組み合わせで見られた。以上より、微生物によって形成される Ca 炭酸塩はゼオライトよりも高い Sr 収着能を持っていることが分かった。アパタイト生成菌 TK6 による Sr、Co 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によることが分かった。Co を取り込んだバイオカルサイト試料の EDX 元素分析及び制限視野電子線解析 (SAED) から、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。また、アパタイト生成菌による Sr の収着では、細胞内外における非晶質リン酸塩ナノ粒子の形成時に Sr が粒子内部に取り込まれることを明らかにした。

菌の大量培養の可能性を明らかにするため、5L リアクター及び 100L タンクにおいて KW3b 株を培養した結果、5L リアクターでは培養 24 h で Ca 濃度減少が 95% を達成した。さらに、100L タンクでの培養から、溶存 Ca は培養 24 h で 90% 以上の減少を示し、72 時間ではほぼ全ての Ca が溶液から除かれた。したがって、大量培養は十分可能で、実際のサイトに適用するだけの菌体量を確保できることを明らかにした。

英国側が作製した磁性体を菌に付加した場合、混合培養試験では添加した磁性体の種類または有無にかかわらず、KW3b 株は培養 24 時間で溶存 Sr および溶存 Ca を 98% 減少した。Co 除去能については、16 時間で 90.7% と高い Co 除去率を示した。一方、マグネタイトだけ及び菌体だけを用いた条件では溶存 Co を除去できなかった。この結果は、~~混合培養 M および CM~~では微生物とマグネタイトが共存することで溶存 Co を除去する新たな反応が関与している可能性を示した。以上の結果から、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できた。

磁性体を付加した場合の試料中の鉄 (Fe) の化学状態は、KW3B 株にゼオライトと磁性体を添加した試料中の Fe については、89% が Fe_3O_4 であり、11% が Fe_2O_3 であった。この結果から、一部の Fe が溶解し、再沈殿して 3 価の鉄鉱物の生成が示唆された。磁性体付加バイオカルサイト中の Sr 及び Co の存在位置及び存在形態の明確にするため、Sr 及び Co を取り込んだ磁性体を付加した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、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、マグネタイトの有無に関わらず反応初期、8 時間までは Sr と Ca の共存した炭酸塩鉱物は沈殿しておらず、Sr の一部と Cs はゼオライトに吸着していた。その後、2 日以上経過すると Sr は Ca と共に楕円形の炭酸塩として共沈し始めた。一方、Co は Fe のピー

クとかぶるため検出できなかったが、Fe が検出されない部分には Co が存在しないことから、磁性体と共に存在している可能性が高いことを明らかにした。

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、親水基付加の吸着への影響を調べるため、親水基処理をしたゼオライト及びカルサイトに Sr 及び Co を吸着する試験を実施した。その結果、粉碎したゼオライト及びカルサイトに親水基処理をした試料は、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では、親水基付加細粒化粒子はほぼ 100%カラムビーズを透過した。以上、ゼオライト粉末及びカルサイト粒子を微細化し、分散性及び流動性の向上を達成した。また、親水基処理をしたゼオライト及びカルサイトは、Sr 及び Co 溶液からほぼ 90%以上の Sr, 及び Co を吸着したことから、高い吸着能を有することを明らかにした。

以上の結果から、本研究では、カルサイト及びアパタイトを生成する菌を単離し、それらのバイオ鉱物が海水条件で Sr 及び Co を効率よく除去できることを見いだした。Sr 及び Co を 90%以上回収できる磁性体付加バイオ鉱物を作製することができた。化学状態の分析から、鉱物化過程における取り込みが高い回収率と原因であることを突き止めた。さらに、100L 規模の大量培養が可能であることを明らかにした。また、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、高い分散性及び流動性を有するゼオライトあるいはカルサイトを用いた高効率で放射性核種を吸着する新規材料を開発できた。

3. 今後の展望

今後は、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磁性付加バイオ鉱物により、福島第一原子力発電所の環境の浄化に適応出来るように現地試験などを実施していきたい。さらに、燃料デブリの冷却水、いわゆる汚染水の処理なども視野に入れた研究開発を展開していく予定である。

4. 公表論文

- (1) 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).
- (2) Yurina Sekine, Ryuhei Motokawa, Naofumi Kozai, Toshihiko Ohnuki, Daiju Matsumura, Takuya Tsuji, Riku Kawasaki, Kazunari Akiyoshi, Calcium-deficient Hydroxyapatite as a Potential Sorbent for Strontium, *Scientific Reports*, 7, 2064.
- (3) Takumi Horiike, Yuma Dotsuta, Yuriko Nakano, Asumi Ochiai, Satoshi Utsunomiya, Toshihiko Ohnuki, and Mitsuo Yamashita, Removal of Soluble Strontium via Incorporation into Biogenic Carbonate Minerals by Halophilic Bacterium *Bacillus* sp. Strain TK2d in a Highly Saline Solution, *Appl. Environ. Microbiol.* (Accepted)