

令和 2 年 3 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21604

研究課題名(和文)磁化バイオミネラルによる放射性Srイオン吸着材料の開発

研究課題名(英文)Development of biomineral materials for strontium removal

研究代表者

関根 由莉奈 (Sekine, Yurina)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職

研究者番号：00636912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：汚染水や環境からのストロンチウム等の有害金属イオンの効果的な除去は未だ急務の課題である。本研究ではストロンチウム吸着材として知られているアパタイトに着目して研究開発を行ってきた。初年度以降、アパタイトの結晶構造をナノオーダーで制御することにより、ストロンチウムに対して高い選択性を材料に付与出来ることを見出してきた。具体的には、アパタイト結晶を構成するカルシウムイオンを欠損させることにより結晶構造に歪みが生じ、ストロンチウムイオンに対して選択性を有する材料が出来ることを明らかにした。最終年度では、廃材となる豚骨や牛骨等の家畜骨に着目して、より実用化に即した材料の確立を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原発事故以降、放射性物質の安全な除去及び拡散防止は重要な課題の一つである。発生した放射性物質のうち、セシウム等については有用な吸着剤が見出されつつあるが、ストロンチウムについては競合するカルシウムイオンとの区別が困難であることなどから有用な除去、拡散防止法の確立について未だ発展の余地がある状態である。本研究では、ストロンチウム吸着能を有するアパタイト材料に着目して新規な吸着材料の実現を目指して研究を行ってきた。結果、ナノスケールでの結晶構造を制御することによりストロンチウムに対して選択性を有する材料を実現した。また家畜骨を利用してコスト面、性能面で優れた材料も実現した。

研究成果の概要(英文)：Since the accident at the Fukushima-Daiichi nuclear power plant (FNPP) in 2011, there has been an immense need for novel ways to remove radioisotopes from contaminated water. In this research project, we have focused on apatite-based materials for applying as a strontium-90 (90Sr) absorbent. First, we have investigated correlation between nano-scale structure of materials and their absorptivity for target ion. As a result, it was found that there are specific sorption sites in Ca-deficient hydroxyapatite where Sr<sup>2+</sup> is stably and preferentially immobilized. We also developed bio-apatite materials derived from livestock bones that can be applied to FNPP site as a absorbent material with low cost and high efficiency.

研究分野：材料科学

キーワード：吸着材 アパタイト 骨

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故以降、放射性物質の安全な除去及び拡散防止は重要な課題の一つである。発生した放射性物質のうち、セシウム等については有用な吸着剤が見出されつつあるが、ストロンチウム( $\text{Sr}^{2+}$ )は地下水や海水に多く含まれるカルシウムイオンとの区別が困難であることから有用な除去、拡散防止法の確立について未だに発展の余地が残されている。

ストロンチウム-90( $\text{Sr}^{90}$ )は、ウランやプルトニウムの核分裂の生成物として数%生成し、28.8年の半減期を有しベータ線を放出する。 $\text{Sr}^{90}$ が人体に取り込まれた場合、Srは骨を構成するアパタイト中の $\text{Ca}^{2+}$ とイオン半径が極めて近いことから骨に容易に蓄積されることが知られており、長期間に渡る内部被曝を引き起こす可能性が高い物質である。福島第一原発事故以前にも、過去のチェルノブイリ事故や核実験等により $\text{Sr}^{90}$ は環境中に放出されている。このような背景からも、 $\text{Sr}^{90}$ の徹底した除去、拡散防止が必須である。しかしながら、一般的に放射能事故は大規模での除染が必要になる場合が多く、高い供給量、安価かつ高機能な除染材料が求められる。

本研究では以前よりストロンチウムを吸着することが知られているヒドロキシアパタイトに着目した。ヒドロキシアパタイトは主にリン酸とカルシウムから構成される結晶性無機物質であり、骨の構成成分としても知られる。 $\text{Sr}^{2+}$ は、アパタイト表面への吸着、もしくは内部の $\text{Ca}^{2+}$ とのイオン交換反応により取り込まれることが知られている(Fig.1)。この性質が骨に $\text{Sr}^{90}$ が蓄積されてしまう所以でもある。通常、ヒドロキシアパタイトは化学的に合成された材料が使用されているが、骨の主成分であることから骨より抽出することも可能である。例えば食品廃材となる家畜骨を原料とした材料実現すれば、低コストで環境に優しい技術の確立にも繋がる。本研究では、化学合成および骨から抽出したヒドロキシアパタイトを用

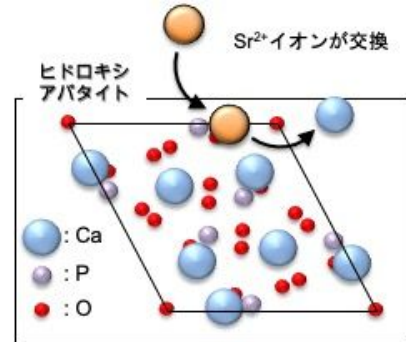


Fig.1 ヒドロキシアパタイトによるSrの吸着

いて、Srの吸着に優れた実用化に即した吸着材料の実現を目指して研究開発を行なった。また、ヒドロキシアパタイトは鉛やカドミウム等の有害重金属に対しても吸着性能を示すことが知られているため、それらの金属に対する吸着材としての実現可能性についても検討を行なった。

### 2. 研究の目的

上記のように、ヒドロキシアパタイトは骨の主成分であり、主にカルシウムとリン酸から構成され、化学量論的には以下の化学式で表される( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )。ヒドロキシアパタイトは、カルシウム及びリン酸の他に金属イオンや分子をある程度取り込んでもその構造を維持することが出来る物質として知られている。また、ヒドロキシアパタイトを構成するカルシウムやリン酸の比率によってその結晶性や物性が変化する。しかしながら、このような微細な変化がその物性に及ぼす影響については未だ不明な点が多く残されている。研究代表者が所属する日本原子力研究開発機構では、今までX線や中性子線を用いた構造解析や吸着材料等の物性評価技術を確立してきた。

本研究では先ず、化学合成した化学量論値を有するヒドロキシアパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )とCaが欠損したアパタイト( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ )を用いて放射光施設等を利用した構造解析と吸着物性評価を行い、アパタイトのナノ構造と吸着性能の相関を明らかにすることを目的とした。また、それらの知見をもとに、コスト面や供給力に優れた吸着材料の開発を目的として食品廃材となる家畜骨を原料とした材料合成法の確立および物性評価を行った。

### 3. 研究の方法

化学量論アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , Ca/P = 1.67) (ST-HAP)とCa欠損型アパタイト( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ , Ca/P = 1.38) (DEF-HAP)を用いてその物性評価を行なった。粉末X線回折(PXRD)法、透過型電子顕微鏡(TEM)、ゼータ電位計を用いてキャラクタリゼーションを行なった。Sr<sup>2+</sup>に対する吸着評価については、Sr<sup>2+</sup>イオンを予め溶解させた水溶液中にアパタイト粉末を其々添加して一定時間攪拌した後、フィルターまたは遠心分離により溶液とアパタイトを分離した。溶液に含まれるSr<sup>2+</sup>イオン濃度をICP発光分光分析装置(ICP-OES)により測定してアパタイト材料の有する吸着性能の評価を行なった。Sr<sup>2+</sup>に対する選択性を評価するため、福島第一原発における地下水および海水に含まれるCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の濃度を含んだ混合溶液を調整して、それらを用いてSr<sup>2+</sup>の吸着実験を行なった。また、Sr<sup>2+</sup>の配位状態を調べるため、SPRING-8

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

においてエックス線吸収微細構造装置 (BL14B1) を用いて評価を行なった。

家畜骨を原料としたアパタイト吸着剤に関する研究方法を以下に示す。食品廃材の豚骨を高温高圧下で加熱した後に炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬させた。この試料を乾燥させたものについて粉末 X 線回折 (PXRD) 法、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ゼータ電位計を用いてキャラクタリゼーションを行なった。Sr<sup>2+</sup> に対する吸着評価は上記と同様の実験を実施した。また、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> についても吸着評価を行った。いくつかの異なる条件で合成した材料の構造と物性の相関を評価して、高い性能を有する材料を開発した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ca 欠損アパタイトの Sr<sup>2+</sup> 選択性

化学量論アパタイトと Ca 欠損型アパタイトの TEM 画像を Fig.2 に示す。図に見られるように、Ca/P 比に関わらずほぼ同じ形状の結晶子であることを確認した。それぞれについて PXRD、ゼータ電位測定を行なったところ、Table 1 に示すように化学量論アパタイトのゼータ電位が -5.46mV を示したのに対して Ca 欠損型アパタイトのゼータ電位は -20.1mV であった。

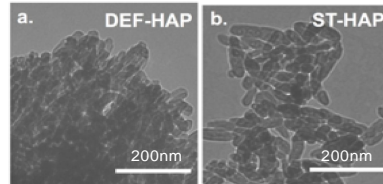


Fig.2 (a) Ca 欠損型アパタイトと (b) 化学量論アパタイトの TEM 像

競合イオンとなる Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> を含む混合溶液中における Sr<sup>2+</sup> に対する吸着性能を調べた結果を Fig.3 に示す。図に見られるように、競合イオン存在下では化学量論アパタイトは Sr<sup>2+</sup> に対する吸着性が低下したのに対して、Ca 欠損型アパタイトは福島第一原発地下水のイオン濃度条件下でも高い吸着性を保っていた (Fig.3)。また、原水における Sr<sup>2+</sup> 吸着評価により吸着容量を調べたところ、Ca 欠損型アパタイトの方が高い吸着容量を示した。

Table 1 Ca 欠損型アパタイトと化学量論アパタイトの物性評価まとめ

	Ca/P ratio	Crystal size (nm)		Zeta potential (mV) at pH 7
		L	W	
Ca欠損アパタイト	1.38	43 ± 5.7 nm	17 ± 2.8 nm	-20.1
通常アパタイト	1.68	89 ± 17 nm	17 ± 6.9 nm	-5.46

異なる濃度の Sr<sup>2+</sup> (10mM, 100mM) を吸着した化学量論アパタイトと Ca 欠損型アパタイトに対して、Sr の K 吸収端 XAFS 測定を行なった。κ<sup>2</sup> 重み付き EXAFS 振動をフーリエ変換して求めた強度データを Fig.4 に示す。結果、化学量論アパタイトでは高濃度の Sr 吸着に伴い第 2 配位ピークに変化が生じたのに対して、Ca 欠損型アパタイトは高濃度の Sr 吸着においてもスペクトルに変化は見られなかった。この結果は、Ca 欠損型アパタイトに多くの Sr<sup>2+</sup> 吸着サイトが存在することを示唆すると考えられる。

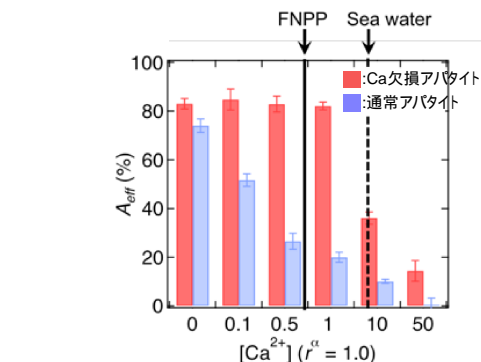


Fig.3 Ca イオン存在下におけるアパタイトによる Sr 吸着効率

以上の結果より、アパタイト中の Ca が欠損した材料において、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> (イオン半径: 0.6, 1.0) の存在下においても高い Sr<sup>2+</sup> (イオン半径: 1.2) 吸着性を示すことを明らかにした。これは、Ca が欠損することにより結晶構造に歪みが生じ、Ca<sup>2+</sup> よりも若干イオン半径が大きい Sr<sup>2+</sup> に適した吸着サイトが存在したことが寄与していると考えられる。

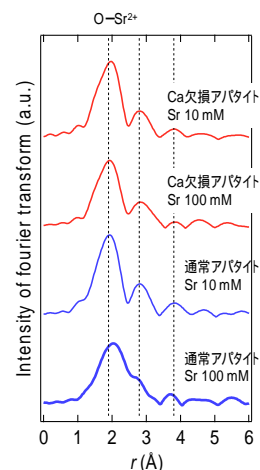


Fig.4 EXAFS 振動スペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## (2) 骨由来アパタイト吸着材料

本研究で開発した骨由来アパタイト材料の XRD パターンを Fig.5 に示す。図に見られるように、骨由来アパタイトは一般的なヒドロキシアパタイトに見られる六方晶の結晶形を有することを確認した。ブロードなピーク形状は小さい結晶子を持つことに由来する。炭酸水素ナトリウムに浸漬した骨由来アパタイトを IR により測定したところ、浸漬法によってヒドロキシアパタイトに炭酸基が導入されていることを確認した。その炭酸基量は浸漬する炭酸水素ナトリウムの濃度の増加に伴い増加した。ゼータ電位を測定したところ、炭酸基の増加に伴い電荷がマイナス側に変化し、最大で約-40mV を示した。この材料について  $\text{Sr}^{2+}$  の吸着実験を行った結果を Fig.6 に示す。結果、従来重金属吸着として用いられているクリノプチロライトやモルデナイトよりも極めて高い吸着性を示すことを明らかにした。 $\text{Cd}^{2+}$  や  $\text{Pb}^{2+}$  についても吸着特性を評価したところ、それらの重金属についても優れた吸着性を示した。以上の結果より、食品廃材となる家畜骨を利用して低コスト、供給性に優れた高い性能を有する吸着材料の作製法を確立した。

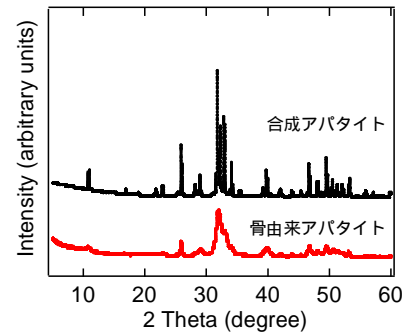


Fig.5 合成アパタイトと骨由来アパタイトの XRD パターン

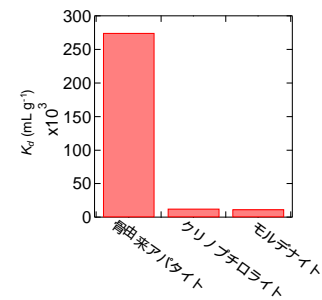


Fig.6  $\text{Sr}^{2+}$  に対する骨由来アパタイトの分配係数 ( $K_d$ )

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

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, 査読有, 7, 2017, 2064 (8 pages), DOI:10.1038/s41598-017-02269-z

Haruma TOSHIKATSU, Keiko YAMAJI, Kazuyoshi OGAWA, Hayato MASUYA, Yurina SEKINE, Naofumi KOZAI, Root-endophytic *Chaetomium cupreum* chemically enhances aluminium tolerance in *Miscanthus sinensis* via increasing the aluminium detoxicants, chlorogenic acid and oosporein, PLOS ONE, 査読有, 2017, 14 (16 pages), DOI:10.1371/journal.pone.0212644

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 8 件)

名称: 炭酸アパタイトの製造方法

発明者: 関根由莉奈、南川卓也、香西直文

権利者: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 2019-002111

出願年: 2019

国内外の別: 国内

名称: 炭酸アパタイトの製造方法

発明者: 関根由莉奈、南川卓也、香西直文

権利者: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 16/732396

出願年: 2020

国内外の別: 国外

名称: 炭酸アパタイトの製造方法

発明者: 関根由莉奈、南川卓也、香西直文

権利者: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 1915711

出願年: 2020

国内外の別: 国外

名称: 炭酸アパタイトの製造方法

発明者: 関根由莉奈、南川卓也、香西直文

権利者: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: 14202

出願年: 2020

国内外の別: 国外

名称: 炭酸基高含有炭酸アパタイト

発明者: 関根由莉奈、南川卓也、香西直文

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
種類：特許  
番号：2019-002040  
出願年：2019  
国内外の別：国内

名称：炭酸基高含有炭酸アパタイト  
発明者：関根由莉奈、南川卓也、香西直文  
権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
種類：特許  
番号：16/731234  
出願年：2020  
国内外の別：国外

名称：炭酸基高含有炭酸アパタイト  
発明者：関根由莉奈、南川卓也、香西直文  
権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
種類：特許  
番号：1915710  
出願年：2020  
国内外の別：国外

名称：炭酸基高含有炭酸アパタイト  
発明者：関根由莉奈、南川卓也、香西直文  
権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
種類：特許  
番号：202010019261.3  
出願年：2020  
国内外の別：国外

## 6. 研究組織

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：香西直文  
ローマ字氏名：Naofumi Kozai

研究協力者氏名：南川卓也  
ローマ字氏名：Takuya Nankawa

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。