

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04990

研究課題名（和文）多機能化金ナノ粒子を用いた地層処分バリア材性能評価手法の創成

研究課題名（英文）Development of performance assessment method for barrier materials in geological disposal of radioactive waste using multifunctionalized gold nanoparticles

研究代表者

小崎 完 (KOZAKI, Tamotsu)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：60234746

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：地層処分環境下におけるコロイド状の放射性核種の移行挙動に関する基礎的研究として、ポリエチレングリコール（PEG）で修飾した粒子サイズの異なる金ナノ粒子を用いた収着バッチ試験およびカラム試験を行い、ケイ砂およびNa型モンモリロナイト試料と金ナノ粒子との相互作用を調べた。粒子サイズの小さな金ナノ粒子ほど移行が早く、凝集に対する安定性が高いことが明らかになった。これは、ファンデルワールス力と電気二重層の相互作用とは別に、PEGの立体配置も含めた相互作用が移行に影響を及ぼしている可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、地下処分環境下にて多様な形態およびサイズを有するコロイド状放射性核種の移行挙動を把握することは重要な研究課題である。本研究では、異なるサイズの金ナノ粒子を用いた試験結果から、固相であるケイ砂やNa型モンモリロナイトとコロイドとの相互作用が、コロイド周りの配位子層の厚みや固相表面の不均一性などの影響を受け、コロイドの凝集につながる可能性を示すなど、コロイド状放射性核種の移行挙動の理解に資する結果を得た。

研究成果の概要（英文）：As a fundamental study on the migration behavior of colloidal radionuclides in a geological disposal environment, batch and column experiments were conducted using gold nanoparticles (AuNP) of different sizes coated with polyethylene glycol to study the interactions of AuNPs with silica sand and Na-type montmorillonite. The transport of AuNP was observed to be increased for the smaller nanoparticles, which exhibit increased stability against aggregation. These results suggest interactions other than electrostatic and vdW, including steric effects provided by the PEG coating can control the transport behavior in porous media such as silica sand.

研究分野：原子力工学

キーワード：高レベル放射性廃棄物 地層処分 多機能化金ナノ粒子 移行遅延 天然バリア 人工バリア コロイド

1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分(図1)では、処分後長期間が経過すると、ガラス固化体は直接地下水と接触して徐々に溶解し、それに伴って廃棄体中の放射性核種は溶存イオンあるいはコロイドの形態で、処分場外に移行するとされる。その際、粘土緩衝材(圧縮ベントナイト)が人工バリアとして、また周辺の母岩が天然バリアとして機能することで、放射性核種の移行が遅延され、超長期の安全性が確保される。

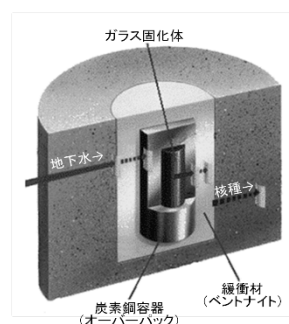


図1.高レベル放射性廃棄物地層処分の概念図

このため、地層処分の安全評価では、圧縮ベントナイトや岩試料などの多孔質媒体中の放射性核種の化学形態およびそれらの移行挙動を把握する必要があり、そのためにはそれらに影響を及ぼす多孔質媒体中の化学的雰囲気(空隙水のその場に於けるpH、酸化還元電位、イオン強度など)の正しい情報を得ることも不可欠である。しかし、圧縮ベントナイトのような高膨潤性媒体の場合、空隙水の抽出は不可能であり、従って化学的雰囲気もいまだ推測の域にある。

一方、コロイドの移行挙動については、地層処分環境においてコロイドが不安定であることから、十分な理解は進んでいない。地層処分環境における多孔質媒体中のコロイドの移行挙動の把握は、地層処分の安全評価において大きな研究課題と位置付けられている。

金ナノ粒子は、可視波長域で起こる局在表面プラズモン共鳴により、吸収、散乱などの分光法による視認性が非常に高いという特徴を持ち、容易に高感度での検出・測定が可能であるとともに、粒子サイズや形状によりユニークな光学的、電子的特徴を示すことが知られている。また、比表面積の大きい金ナノ粒子表面を特定の配位子で覆うことで、可溶化、安定化が図れるとともに、粒子サイズを任意に変えることができる。さらに、特定の分子を特異的に捕捉する機能をもつ特殊な配位子で修飾することで、その分子に対する高感度分析が可能となることなどから、近年、アッセイ、診断、ドラッグデリバリーなどの分野で注目を浴びている。

2. 研究の目的

地層処分研究においては、金コロイドの透過試験の報告例はあるものの、高機能化金ナノ粒子をトレーサおよび多孔質媒体中の空隙構造や空隙水化学に関する情報を得るためのセンサーとして用いた研究例は見当たらない。そこで、本研究では、サイズや表面特性を調製することが可能で検出が容易な金ナノ粒子をコロイド試料として用い、天然および人工バリア材中での移行挙動について、1)天然バリア材中のコロイドの移行に関する影響因子、2)バリア材とコロイド粒子、およびコロイド粒子同士の相互作用、3)人工バリア材であるベントナイト粒子とコロイド粒子の相互作用の3点に特に焦点を当て、その現象理解を深めるとともに、多機能化金ナノ粒子を取り巻く化学的雰囲気の推定を目的とした。

3. 研究の方法

高機能化金ナノ粒子として、約5kDaのポリエチレングリコール(PEG)によって覆われたサイズの異なる金ナノ粒子(NanoXact, Nanocomposix, USA)を用いた[1]。PEGで修飾した金ナノ粒子構造の概念図を図2に示す[2]。粒子のサイズは10nm(AuNP10)、50nm(AuNP50)、100nm(AuNP100)とした。これらの金ナノ粒子を含む溶液は冷暗所に保管し、使用前にイオン交換水で所定の濃度に希釈し、超音波による攪拌を行った。天然および人工バリアを模擬した材料としては、ケイ砂(99.8%SiO₂、平均粒子サイズ0.425μm)およびNa型モンモリロナイト(クニミネ工業製クニピアF)を用いた。金ナノ粒子は、あらかじめ透過型電子顕微鏡観察によって粒子サイズを確認した。また、液体中に分散したサブミクロン粒子の平均粒径を動的な光散乱法(Dynamic light scattering)および電気泳動光散乱法(Electrophoretic Light Scattering)によって決定した。一方、紫外可視分光光度計で局在表面プラズモン共鳴を利用した定量分析が可能であることを確認した。

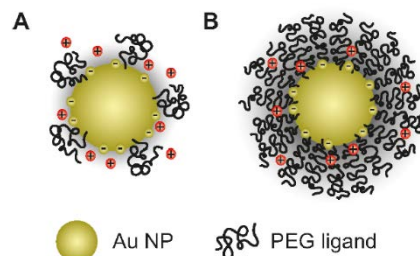


図2 PEGで修飾した金ナノ粒子構造の概念図[2]

バッチ試験は、固相としてケイ砂が共存する系における金ナノ粒子の安定性を確認するとともに、固相への沈着挙動を調べるために実施した。また、Na型モンモリロナイトとの相互作用を確認するために実施した。固相0.1gを入れた遠沈管に、サイズの異なる金ナノ粒子を含む溶液を入れ、暗所にて所定時間振とうした。固液比は1:100とした。その後、上澄み液をポアサイズ0.45μmのフィルターでろ過して、紫外可視分光光度計で液相の金ナノ粒子濃度を決定した。

カラム試験は、内径 2cm および長さ 10cm の円筒形カラムにケイ砂を充填し、そこに HPLC ポンプで溶液を下部から上部に向けて注入し、カラムからの透過液をフラクションコレクターで回収した。実験体系を図 3 に示す。試験は最初にイオン交換水を一定流量で流し、そこにトリチウム水 (HTO) をパルス状に投入した。さらに金ナノ粒子溶液をパルス状に投入したのち、再度トリチウム水 (HTO) を投入した。金ナノ粒子濃度は紫外可視分光光度計にて、また金の物質収支を確認するため、ICP-AES による定量も行った。HTO の放射能は液体シンチレーションカウンターにて定量した。

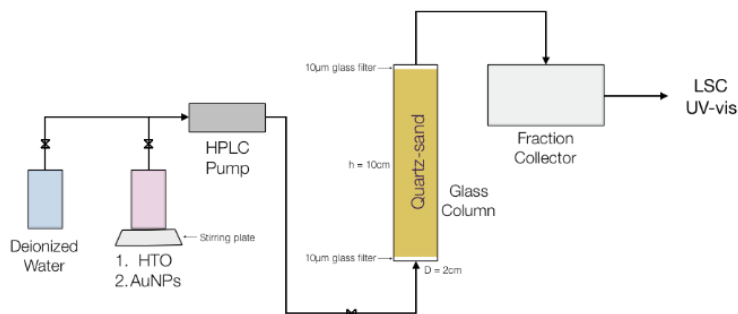


図 3 カラム試験実験体系概念図

バッチ試験およびカラム試験後の固相試料に対して、走査型電子顕微鏡を用いて、固相表面の金ナノ粒子の分布を観察した。

4. 研究成果

透過型電子顕微鏡観察及び光散乱法によって得られた金ナノ粒子はほぼ球状であり、AuNP10、AuNP50 および AuNP100 の平均粒径はそれぞれ 10 ± 1 、 51 ± 6 、 101 ± 16 nm であった。また、 ζ ポテンシャルは、いずれの粒径においても負の値であり、PEG が中性の配位子として、金粒子の負の電荷を緩和していることが示唆された。

AuNP 溶液の可視領域の吸光スペクトルを図 4 に示す。粒子サイズ毎に局在表面プラズモン共鳴が異なり、スペクトルのピーク位置がシフトしている。金ナノ粒子濃度を变化させた基礎試験により、それぞれのピーク位置において金ナノ粒子濃度と吸光度が良い比例関係にあることが確認できた。また、金ナノ粒子溶液のこのような吸光特性は、冷暗所で 2 週間程度、冷蔵庫中で数ヶ月間保管しても、変化しないことを確認した。一方、金ナノ粒子溶液に NaCl 溶液を加えた場合、AuNP50 と AuNP100 では吸収スペクトルのピークが広がり、ピーク値が低下し、さらにピーク位置がシフトした。これは、高いイオン強度では、金ナノ粒子間の静電的な斥力が減少して金ナノ粒子は不安定化して凝集すること、しかし、粒子サイズの小さい AuNP10 ではその影響が無視できるほど小さいことを示唆するものである。

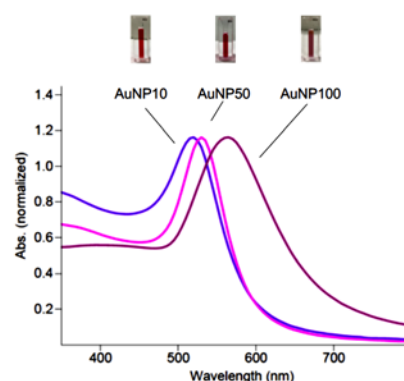


図 4 AuNP 溶液の可視領域における吸光スペクトル

バッチ試験において、固相 (ケイ砂) と接触することで、金ナノ粒子は、AuNP50 において約 3%、AuNP100 において約 15% が沈降したが、AuNP10 では 1% 程度と低い値であった。また、AuNP50 と AuNP100 の吸光スペクトルにおいてピークの広がり、ピーク値の低下、およびピーク位置のシフトが認められた。

カラム試験において得られた、トレーサ (HTO) および金ナノ粒子の破過曲線を図 5 に示す。

固相との相互作用がないと考えられるトレーサ (HTO) の破過曲線は、左右対称であり、また投入した HTO の放射能の 98% 以上が透過液から回収された。また、この破過曲線および回収率は、金ナノ粒子溶液を用いた試験後においても、試験前と同じであった。このことから、金ナノ粒子をカラムに投入した後においても、カラム中のケイ砂内の空隙構造には変化がなかったことが示唆された。しかし、金ナノ粒子の破過曲線では、HTO とほぼ同じ時間で金ナノ粒子濃度の増加が認められたにもかかわらず、その濃度の値は HTO の値に達しなかった。これは粒子サイズの大きな金ナノ粒子により顕著であった。また、金ナノ粒子の破過曲線は、HTO のものとは異なり、フラットなプラトー領域をもたず、左肩下がりとなった (図 5 中の約 12~17min の領

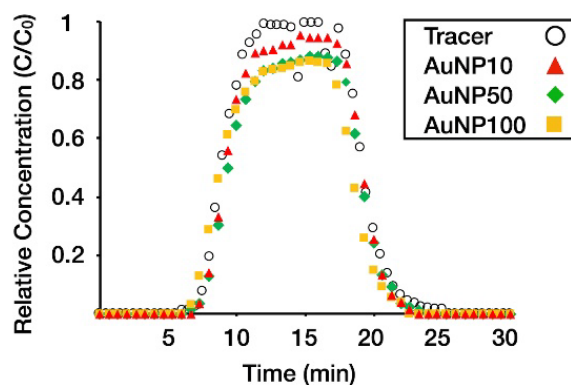


図 5 カラム試験 (HTO および AuNP) において得られた破過曲線

域)。ピークの最大値は、HTO の値に比べて、AuNP10 で約 96%、AuNP50 で約 89%、AuNP100 で約 87%となった。カラムを透過した金ナノ粒子溶液の吸光スペクトルは、バッチ試験で観察されたものと同じように、AuNP50 および AuNP100 でピークの広がり、ピーク値の低下、およびピーク位置のシフトが認められたが、AuNP10 ではスペクトルに変化が認められなかった。金ナノ粒子の回収率は、AuNP10 で約 95%、AuNP50 および AuNP100 で約 88%であった。

以上の実験結果から、金ナノ粒子の移行に影響を与える因子について検討を加えた。図 6 に、カラム試験の結果から導出した金ナノ粒子の固相に沈着する効率 (Attachment efficiency, α) を示す。 α は粒子サイズが大きくなるほど、大きな値となった。これは、ファンデルワールス力と電気二重層の相互作用を考慮する DLVO 理論の予測 [3-4] とは反対の結果となった。このことから、天然バリア材中のコロイドの移行挙動では、DLVO 理論では考慮されていないコロイドの持つ多様な特性が支配的因子となり得ることが明らかになった。

これは、例えば、固相表面の電荷の不均一性によって局所的に金ナノ粒子が濃集することなどに起因する可能性が考えられる。また、金ナノ粒子を覆う PEG 層が AuNP100 では薄く、AuNP10 は厚いことから、固相と相互作用する距離に影響を及ぼしている可能性もあり得る。一方、バッチ試験後の固相試料に対する走査型電子顕微鏡観察を行った結果、金ナノ粒子は珪砂表面の限られた表面のみに収着すること、また、サイズの大きな金ナノ粒子は珪砂表面の窪みやひび割れなどの表面の粗い部分に凝集して収着する傾向にあることが明らかになった (図 7)。これは、金ナノ粒子は、珪砂表面の不均一な電荷分布、または表面粗さに由来すると考えられるサイトに選択的に収着すること、またサイズの大きな粒子は水中で凝集体を形成し珪砂上のサイトに収着・脱離するか、またはサイト上で凝集し、凝集体として脱離する可能性を示唆している。

人工バリア材であるベントナイトの主成分であるナトリウム型モンモリロナイトと金ナノ粒子の相互作用について検討した。ケイ砂試料とは異なり、強い永久負電荷を持つモンモリロナイトは珪酸塩鉱物がシート状に積み重なった構造を持ち、基底面とエッジ表面では DLVO 理論による相互作用のポテンシャルエネルギーが大きく異なる。このため、金ナノ粒子はエッジ表面へ優先的に収着すると考えられたが、そのような選択的な収着は認められず、金ナノ粒子は基底面、エッジ表面の両方にランダムに分布することが明らかになった。また、ケイ砂への収着との比較より、金ナノ粒子の収着には、電荷の分布する面積の大きさや形状が寄与する可能性、または、DLVO 理論で考慮された相互作用以外の因子の寄与が支配的である可能性が示された。

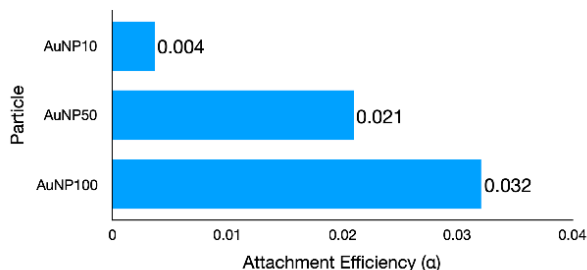


図 6 異なるサイズの金ナノ粒子のケイ砂への沈着効率

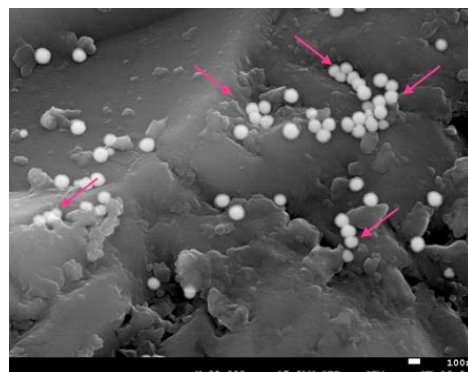


図 7 ケイ砂に沈着した AuNP100 の SEM 像

<引用文献>

- [1] MacLeod M, Johnson JA. PEGylated N-heterocyclic carbene anchors designed to stabilize gold nanoparticles in biologically relevant media. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137 7974:7977.
- [2] Tennyson D, Chi-Hung C, Reghan H, Clemens B. Nanoparticle ζ -Potentials. *Acc. Chem. Res.* 2011;45 317:326.
- [3] Derjaguin, BV, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the 247 adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS* 1941;14:248:633-662.
- [4] Verwey EJW, Overbeek JTG. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ordonez Carlos, Watanabe Naoko, Kozaki Tamotsu	4. 巻 57
2. 論文標題 Migration of polyethylene glycol coated gold nanoparticles in surrogate natural barriers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 813 ~ 824
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00223131.2020.1727371	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Carlos Ordonez, Shingo Tanaka, Naoko Watanabe and Tamotsu Kozaki
2. 発表標題 Role of Polymeric Coating of Gold Nanoparticles in their Transport through Natural Barriers
3. 学会等名 日本原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Carlos Ordonez, Shingo Tanaka, Naoko Watanabe and Tamotsu Kozaki
2. 発表標題 Migration of PEG-Functionalized Model Gold Nanoparticles in Natural Barriers
3. 学会等名 日本原子力学会バックエンド部会夏期セミナー
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究の成果の発表 (Carlos Ordonez, Shingo Tanaka, Naoko Watanabe and Tamotsu Kozaki, Role of Polymeric Coating of Gold Nanoparticles in their Transport through Natural Barriers, 日本原子力学会2018年秋の大会, 岡山大学, 2018年9月5日 - 7日) は、平成30年度日本原子力学会バックエンド部会の学生優秀講演賞を受賞した。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	渡辺 直子 (WATANABE Naoko) (20624711)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協 力 者	オルドニエス カルロス (ORDONEZ Carlos)	北海道大学・工学院・博士後期課程 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関