

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02644

研究課題名（和文）ソフト界面を反応場とする希土類元素およびマイナーアクチノイド分離の新機軸

研究課題名（英文）A New Approach for Separation of Rare Earth Elements and Minor Actinides Utilizing the Software Interface as a Reaction Field

研究代表者

山崎 信哉（Yamasaki, Shinya）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：70610301

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,000,000円

研究成果の概要（和文）：ランタノイドに選択性のあるジグリコール酸（DGA）型配位子をリポソームに封入することで新たな抽出系を構築した。DGAは疎水性のアルキル鎖と、ランタノイドと反応する親水性の部分からなる。実験の結果、DGA型配位子をリポソームに封入する際は、DGAの疎水基を長くするとリポソームに多く封入できることが分かった。また、配位子の長さを変えてもDGAの親水部の反応機構に影響はなかった。このDGA封入リポソームを用いることで、有機溶媒を用いずにランタノイドを回収することができた。これらの成果から、本法は環境負荷の少ない新規元素抽出法として有効であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、リポソームを反応場とする抽出法を構築し、リポソームに配位子を混ぜることでランタノイドイオンが回収できる事を示した。また、回収の際の吸着メカニズムや反応効率化に寄与する条件などを化学的手法により明らかにした。本法を基礎として、配位子の種類を変えることにより他の金属等も同様に回収できる可能性が高いと考えられる。

従来法である溶媒抽出法は、多段階かつ大規模分離に向いているため多くの金属元素の抽出に用いられているが、環境負荷の高い有機溶媒を大量に用いる点が改善点の一つである。一方、リポソームは界面活性剤からなる生体由来の分子集合体であり、有機層を用いずに水相のみで抽出できる。

研究成果の概要（英文）：A new extraction system was constructed by introducing a diglycolic acid (DGA)-type ligand, which is selective for lanthanides, in liposomes. Experimental results showed that when introducing DGA-type ligands into liposomes, the longer the hydrophobic group of DGA, the more DGA can be encapsulated into liposomes. Changing the length of the ligand did not affect the reaction mechanism of the hydrophilic part of DGA. Using these DGA-encapsulated liposomes, lanthanides could be recovered without the use of organic solvents. Based on these results, this method is considered to be effective as a new elemental extraction method with low environmental impact.

研究分野：分析化学

キーワード：リポソーム リン脂質 ベシクル 吸着 ジグリコールアミド ランタノイド 希土類元素 アクチノイド

## 1. 研究開始当初の背景

原子炉の稼働により生じる使用済み核燃料から、再処理工程によりウランおよびプルトニウムが除去される。この残渣は高レベル放射性廃液 (HRLW) と呼ばれ、分裂生成核種 (FP)、Am や Cm などのマイナーアクチノイド (MA) などが含まれる。そして、これらの核種を特徴に応じて分離する研究も多く行われている (群分離プロセス)。具体的には、MA、半減期の長い核種 (Tc-99 など)、ガラス固化体内で放射壊変に伴う熱を多量に生じる核種 (Cs-137 など) を分別することで効率的な処理に繋がるという考え方である。この過程において MA を分離する際、性質の似ているランタノイド (Ln) が同時に抽出される。この抽出液から Ln と MA を分離するための配位子開発も多くの研究者の興味となっている。また、工業的な需要の高まりから、工業廃液等から Ln に Sc および Y を加えた希土類元素 (REE) の回収技術および Ln 間の相互分離が重要視されている。これらの分離について、現在は溶媒抽出法が主流となっているが大量の可燃性有機溶媒を用いるため安全性や環境影響が問題となっており新しい技術が要求されている。例えば、溶媒抽出の効率を上げるためのエマルションフロー法 [1]、有機溶媒の使用量を減らすための液膜法 [2]、有機層の代わりにイオン液体を用いる抽出法 [3] や微生物を REE の吸着媒体とする方法 [4] などが提案されてきた。

本研究で対象とするのは、HLW を想定した Ln および MA の分離手法である。関連研究の主な動機の一つとして環境負荷の低減が挙げられている。配位子合成の観点では、以前はリン系の配位子 [1] が主流であったが、環境負荷の低い N ドナー系の配位子 (ジグリコールアミド (DGA)) が多く合成されている [5]。一般的に選択性や抽出能が優れている配位子ほど逆抽出の際の効率が落ちるため、これらを両立する配位子の開発が進んでいる。一方で有機溶媒を用いない系の提案も見られる [3,4,6]。しかし、イオン液体は高価であることや、微生物を用いた手法は膜表面への吸着が主であり効率性が悪いことが問題であり溶媒抽出法に代わるほどのシステムではない。つまり、環境負荷の低減を実現しつつ大容量で効率的な新規分離手法を提案する必要があると考えられた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は既存の溶媒抽出法の長所を活かしつつ、HLW の処理を想定した新たな REE および MA 抽出システムを提案し、実用化に向けた検討を行うこととした。先行研究で MA および REE に対して選択性が報告されている DGA 配位子をモデルとして実験を行う。リン脂質は疎水部と親水部からなり両親媒性を持つため (図 1 左) 水溶液中で二重膜構造 (リポソーム) を形成する。さらに今回用いるジオクチルジグリコール酸 (DODGAA) も同様の構造を持つため (図 1 左) 二重膜内に取り込ませることができる (図 1 中央、DGA リポソーム)。この DGA リポソームを、Ln を含む水相に添加することで、目的元素の回収システムを構築する (図 1 右)。

本システムの実用化するための基礎研究として、抽出効率を向上するための条件、反応メカニズムの解明を試みた。このために、3 つの要因 (DGA 配位子、リポソーム、Ln) の相互関係を理解することを目指した。

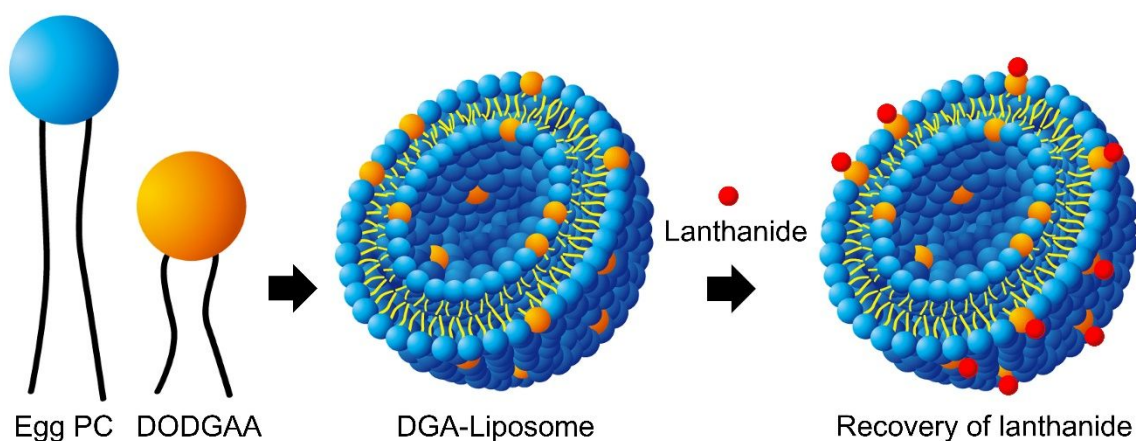


図 1 研究の概念図 (左図) リポソームの主成分ホスファチジルコリン (PC、卵黄由来) と Ln イオンを選択的に吸着する配位子 (DODGAA) 親水部を球、疎水部を線で表現している (中央) DODGAA を混合した PC リポソームの断面図、PC を水に懸濁させることで疎水部を内側、親水部を外側に向けた二重膜構造を取る (右図) Ln イオンを吸着した状態

### 3. 研究の方法

研究目的を達成するために、下記の ~ について検討を行った。

#### (1) DGA 配位子とリポソームとの関係

##### リポソームに添加する DGA 配位子の合成

回収効率を上げるために新たな DGA 配位子を合成し、リポソームへの封入量を調べた。既存の DGA 配位子 (DODGAA、炭素鎖 8) をベースとして炭素鎖を 10 から 16 まで変化させた。得られた DGA 配位子をリポソームに封入し、リポソームへの飽和封入率を決定した。この結果から、アルキル鎖の観点から最適な DGA 配位子について決定した。

##### リポソームにおける DGA の分布推定

保持率および反応性の高い DGA リポソームを調製するためには、配位子が二重膜の外側に多く分布すると有利と考えられる。このように DGA 配位子がリポソーム構造中にどのように分布しているかを調べることは効率を高めるために重要である。このため蛍光測定及び KEK-PF において X 線小角散乱 (SAXS) を行い、DGA が二重膜のどこに分布しているかを調べた。

#### (2) DGA 配位子と Ln との関係

##### DGA リポソームによる REE の抽出量評価

で合成した DGA 配位子を用いて Ln イオンの抽出について検討した。pH や共存イオン、攪拌時間を変化させて吸着量を調べた。Ln イオンを抽出したのち DGA リポソームをろ過し、ろ液中の REE 濃度を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により定量して固液分配係数 ( $K_d$ ) を決定した。また、の結果をもとに DGA と Ln イオンの反応量比を計算により求めた。

##### DGA リポソームと Ln の結合状態解明

KEK-PF において広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を行い、得られた結果から Ln と DGA 配位子の結合状態を調べた。

#### (3) DGA リポソームの評価

##### 低 pH における DGA リポソームの挙動と Ln イオンの吸着挙動の検討

HLW 処理の工程に耐えうる分離システムを構築するためには、低 pH 条件における DGA リポソームの挙動を把握するとともに回収法などについて目途を立てる必要がある。そこで、低 pH (pH < 1) におけるリポソームのゼータ電位測定及び粒度分布測定により、DGA リポソームの安定性について評価した。また、低 pH における Ln イオンの吸着量について調べた。

### 4. 研究成果

#### リポソームに添加する DGA 配位子の合成

DGA 型配位子 (ジオクチルジグリコール酸、DODGAA、炭素鎖数 8) の炭素鎖数がリポソームへの封入量に与える影響を調べるために新たに D10DGA、D12DGA、D16DGA の合成を行った (数字は 1 本のアルキル鎖の炭素数を示す)。D16DGA については水を加えた際に懸濁粒子を生じた。このことから、D16DGA のみで自己組織化分子を形成している可能性が示唆された。今回はリポソームへの封入を見ることが目的であったため、D10DGA 及び D12DGA について以降の実験に用いた。

Ln のひとつであるユウロピウム (Eu) を用いて DGA 配位子の飽和封入量を調べた。PC に混合する DGA 配位子 (DODGA、D10DGA、D12DGA) の量を変化させてリポソームを調製し、Eu 溶液に加えて反応させた。この時のろ液中の Eu 濃度を定量して、飽和封入量を決定した。この結果、PC に対する DGA の飽和封入量は  $DODGA < D10DGA < D12DGA$  となり、DODGA (PC に対して 4.5wt%) の 2 倍 D12DGA (同 9.0wt%) はリポソームに封入されることが分かった。モル数で比較すると D12DGA は DODGA の 1.5 倍となった。一般的に疎水性が増加すると水への溶解度は減少するが、リポソームが存在する場合は炭素鎖長が長い方がより効率的であることが分かった。

#### リポソームにおける DGA の分布推定

リポソームに対する DGA の分布を調べるために SAXS 及び蛍光実験を行った。DGA リポソームの SAXS により得られた結果を解析した結果、対称モデルで実験結果をフィッティングすることができた。この結果は外膜と内膜における親水基部分の電子密度がほぼ同じであることを示唆している。つまり、DGA はリポソームの外膜と内膜に均等に分配されていることが予想された。

次に DODGA リポソーム及び Eu を用いて蛍光実験を行った。DGA リポソームに Eu を加えて蛍光強度を測定した。Eu は錯体と結合すると蛍光強度が増加するため、DGA リポソームが存在すると Eu 由来の蛍光強度が増加した。その後さらに超音波ホモジナイザーで攪拌してリポソームを破砕した後、1 時間ほどおいてリポソームを再形成させて再度蛍光強度を測定したところ、蛍光強度が 1.3 倍程度に増加した。この結果から、Eu を混合する前の状態における DGA の分布について考察した。リポソームの二重膜は疎水性が高く Eu は透過できないため、最初に Eu と DGA リポソームを混合した状態では外膜に分布している DGA のみが反応し、超音波処理により内膜に分布していた DGA も反応したと考えられる。この蛍光強度の変化量から外膜と内膜の分布比を計算した結果、外膜:内膜=7:3 となり、外側に多く分布していることが分かった。この結果は SAXS の結果と矛盾しているが、DODGA は主成分の PC に対してわずか 4.5wt% しか存在していないこと、PC には P が含まれている一方 DODGA には含まれていないことから、外膜と内膜の散乱強度の違いが SAXS では検出できなかったためと考えた。また、PC に対して DODGA の分子サイズは

約半分程度であることから、今回調製したリポソーム（平均粒径 90nm）ではリポソームの曲率の関係から外側に分布しやすいのではないかと考えられる。

#### DGA リポソームによる REE の抽出量評価

でリポソームの二重膜における DODGA の分布が明らかとなったため、DODGA と Ln イオンの反応量比を決定した。DODGA を PC に対して飽和量加えて DODGA リポソームを作成し、Eu と反応させた。このとき、Eu の濃度を変化させて Eu の飽和吸着量を求めた。この実験では外膜の DGA のみが Eu と反応すると考えられるため、飽和吸着量と反応に参与する DODGA の量から Eu : DODGA = 1:2 という反応量比が得られた。溶媒抽出で報告されている反応量比は 1:3 であり、より効率的に Eu と反応していることが分かった。pH (2.0-5.0) の影響をみた結果、pH が増加するとともに吸着量も増えた。この結果は溶媒抽出とは逆の傾向であり、反応機構が異なることが示唆された。

次に、D12DGA を PC に対して飽和量加えて、D12DGA リポソームを作成した。このリポソームに対して、安定同位体を持たないプロメチウムを除いた 14 種類の Ln イオンを加えて抽出量を評価した。この結果、pH が大きくなるほど吸着量は大きくなった（図 2）。また、DGA が存在しない場合は重 Ln (Yb, Lu) の他、中 Ln (Sm, Eu) などが選択的に吸着されるが、D12DGA を加えることで強い重 Ln 選択性が見られた。この重 Ln 選択性は溶媒抽出における DODGA でも見られている傾向であり、D12DGA が水溶媒系においても有機溶媒中と類似の機能を示すことが明らかとなった。また、同 pH で D12DGA の有無を比べると D12DGA が PC に対して 9wt% 程度であるにもかかわらず吸着能力が著しく増加しており、リポソームへの導入効果が良く見られ、本法で提案する DGA リポソームの有効性が高いと考えられる。

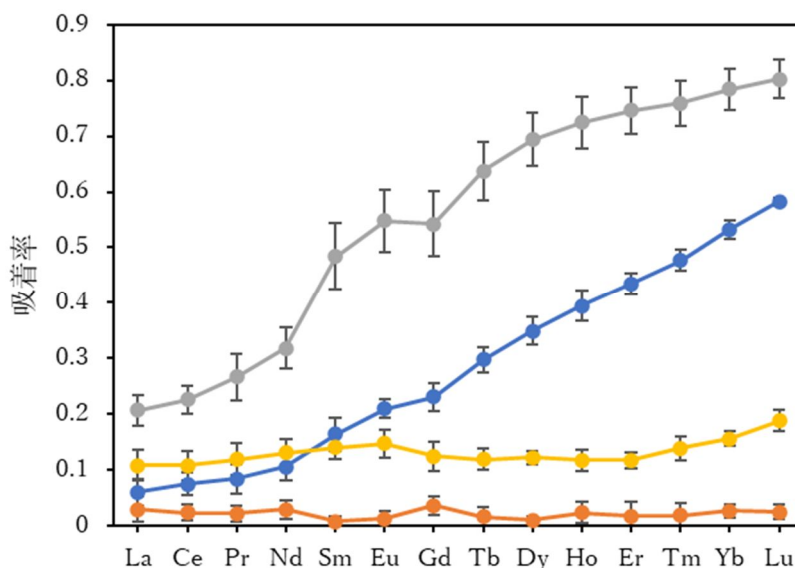


図 2 Ln14 元素共存条件下での吸着挙動に対する D12DGA 及び pH の影響 (灰色 : pH 3.0 D12DGA 有、青色 : pH 2.0 D12DGA 有、黄色 : pH3.0 D12DGA 無、橙色 : pH2.0 D12DGA 無)(各 Ln 0.42  $\mu$ M, リポソーム 50 ppm,  $\sigma(n=3)$ )

#### DGA リポソームと Ln の結合状態解明

の結果、リポソームに封入した DGA 配位子と Ln イオンの反応量比が 1:2 であることが分かったため、EXAFS 分析を行い DGA と Ln イオンの結合状態について調べた。D12DGA リポソームと Eu を反応させて測定した Eu の EXAFS スペクトルから、解析を行い k 空間及び R 空間のスペクトルを得た（図 3、水色）。D12DGA 封入リポソームのデータについて、有機溶媒中における DGA と Eu の錯体のフィッティングパラメータ[8]を用いて解析を行った。この結果、酸素の数はほぼ一致したが、第 2 配位圏の炭素の数が文献値(12)と比べ半分ほど(6)となった。本研究ではリポソームに封入できる DGA 量に限界があり、DGA の炭素に由来するシグナルが精度良く得られなかったと思われる。これは、第二配位圏の炭素の距離が 2 種類あり、先行研究では区別できていたが本研究の結果では二種類の炭素は区別できなかつた。これらのことから、第二配位圏の炭素の数については誤差が大きいと判断して解析を進めた。第一配位圏の酸素と第二配位圏の炭素の距離などをもとに、フィッティングで得られた結果から Eu-DGA 錯体の構造について図 4 のようになることが示唆された。有機溶媒系に比べると DGA はリポソームの二重膜構造中に埋め込まれていると考えられ、分子の動きに制約が大きいため反応に関わる DGA の数が有機溶媒よりも 1 分子少ないと考えられる。



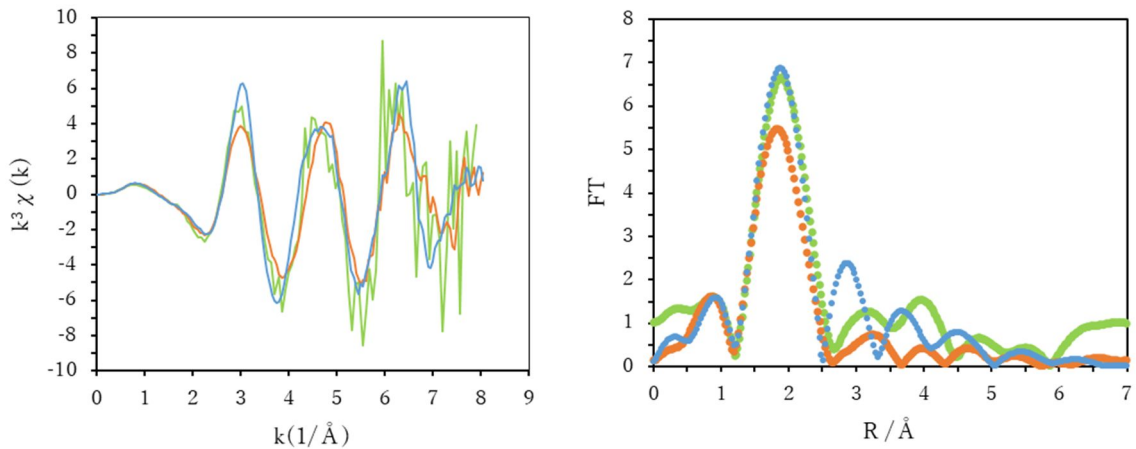


図3 Euのk空間のEXAFSスペクトル(左図)及びR空間のEXAFSスペクトル(右図)  
 緑色:硝酸ユウロピウム(水溶液)、橙色:PCリポソーム(水溶液)、水色:D12DGAリポソーム(水溶液)

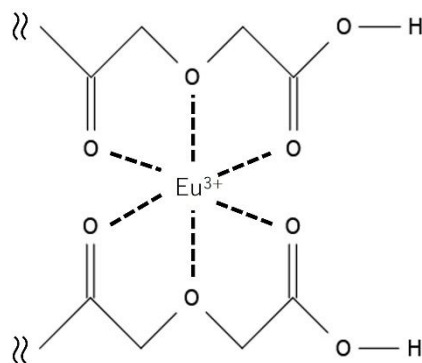


図4 本研究で推定したEu-D12DGA錯体の結合状態

#### 低 pH における DGA リポソームの挙動と Ln イオンの吸着挙動の検討

HRLW は硝酸処理されているため、pH が非常に低い。このため、DGA リポソームを吸着反応に用いる場合は酸性条件における挙動を知る必要がある。本研究では、低 pH におけるリポソームの挙動について検討を行った。この結果、pH が 2 以上であれば 1 週間程度粒径の変化は見られなかったが、pH が 1 よりも低くなると粒径 100 nm 程度のリポソームが数時間で凝集する ( $>1 \mu\text{m}$ ) ことが分かった。吸着反応自体は数分以内に完結するため、凝集が反応に与える影響はないと考えられる。さらに、リポソームの凝集は反応後に回収する際に優位に働くと考えられる。また、この時の吸着量の変化を Eu の蛍光測定で追跡した結果、吸着量は pH2 の時に比べると半分以下に低下することが分かった。この点を改善するために、強酸性条件で高い吸着力を示す親水部を用いることができれば、配位子封入リポソームの実現可能性が高くなると考えられる。具体的には、配位子封入リポソームを HRLW に投入して数十分後に凝集したリポソームを遠心分離またはろ過により除去するだけで目的元素の除去が可能になると考えられる。

#### まとめ

以上 ~ の結果をまとめると、本研究によりリポソームに疎水性のアルキル鎖と親水性の配位部を持つ DGA 配位子を封入させた DGA リポソームを Ln イオンの吸着媒体として調製した。この DGA リポソームを用いることで既存の溶媒抽出とは異なり、水系における Ln イオンの回収が可能になると考えられる。今後は親水性の配位部を他の構造に置き換えることで、Ln のみならず他の元素に選択性のある吸着媒体を作成することが可能になると期待される。

#### <引用文献>

- [1]長縄弘親, 分析化学, 66(11), pp. 797, 2017. [2] L. Boyadzhiev et al., Membrane Separations Technology: Principles and Applications, Elsevier Science B.V, pp. 283, 1995. [3] Wang et al., Green Chem., 19, pp. 4469, 2017. [4] Takahashi et al., GCA, 74, pp. 5443, 2010. [5] 佐々木祐二, ぶんせき, 1, pp. 34, 2014. [6] Ogata et al., Hydrometallurgy, 163, pp. 156, 2016. [7] Shimojo et al., Anal. Sci., 30, pp. 263, 2014. [8] Ross J. Ellis, Inorg. Chim. Acta, 460, pp. 159, 2017.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 S. Yamasaki, H. Saito, T. Nakamura, K. Morooka, K. Sueki, S. Utsunomiya	4. 巻 246
2. 論文標題 Gravitational separation of 137Cs contaminated soil in Fukushima environment: Density dependence of 137Cs activity and application to volume reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvrad.2022.106846	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 -
1. 著者名 S. Yamasaki, S. Utsunomiya	4. 巻 59
2. 論文標題 A review of efforts for volume reduction of contaminated soil in the ten years after the accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 135-147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00223131.2021.1974596	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 -
1. 著者名 T. Nankawa, Y. Sekine, T. Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Ion-selective adsorption of lead by a two-dimensional terbium oxalate framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 N. Kozai, J. Sato, T. Osugi, I. Shimoyama, Y. Sekine, F. Sakamoto, T. Ohnuki	4. 巻 416
2. 論文標題 Sewage sludge ash contaminated with radiocesium: Solidification with alkaline-reacted metakaolinite (geopolymer) and Portland cement	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2021.125965	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 S Yamasaki, S Kurita, A Ochiai, K Sueki, S Utsunomiya	4. 巻 48
2. 論文標題 Nano-scaled Calcium Molybdate Particle Formation on Egg Phosphatidylcholine Liposome Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1480-1483
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190651	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 -

1. 著者名 K. Tanaka, Y. Takahashi	4. 巻 53
2. 論文標題 Application of MV-edge XANES to determination of U oxidation state in zircon.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochemical Journal	6. 最初と最後の頁 329-331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0568	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 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 阿部充華・菱田真史・山村泰久・齋藤一弥
2. 発表標題 親水基に依存したリン脂質ミセル間相互作用
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mafumi Hishida
2. 発表標題 Involvement of Hydration Water on the Phase Transitions of Lipids and Surfactants
3. 学会等名 The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

論文リスト(YAMASAKI Shinya)  
<https://scholar.google.co.jp/citations?user=DofnadIAAAAJ&hl=ja>

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	関根 由莉奈  (Sekine Yurina)  (00636912)	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   (82110)	
研究分担者	田中 万也  (Tanaka Kazuya)  (60377992)	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 先端基礎研究センター・研究副主幹   (82110)	
研究分担者	菱田 真史  (Hishida Mafumi)  (70519058)	筑波大学・数理物質系・助教   (12102)	

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
---------	---------